



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

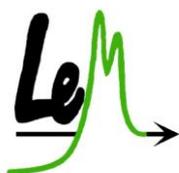
LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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



Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux
UMR CNRS 7555

Ecole Doctorale SESAMES



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 Sciences des Matériaux – Chimie, Spécialité Electrochimie)

par

Virginie RICHOUX

ELABORATION ELECTROCHIMIQUE EN MODE PULSE DE TELLURE DE BISMUTH Bi_2Te_3 ET DE L'ALLIAGE TERNAIRE $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$

Soutenu le 7 Novembre 2008 devant la commission d'examen

Membres du jury :

Rapporteurs :

C. GODART, Directeur de Recherches CNRS (ICMPE, équipe CMTR – Thiais)

O. VITTORI, Professeur Emérite (Université Claude Bernard – Lyon I)

Examineurs :

A. WALCARIUS, Directeur de Recherches CNRS (LCPME – Nancy)

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

Directrice de thèse :

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

Table des matières

<i>INTRODUCTION GENERALE</i>	7
<i>Chapitre 1 : PRESENTATION DU SUJET</i>	
I. La thermoélectricité	11
A. Principe.....	11
B. Domaines d'application de la thermoélectricité.....	14
C. Les matériaux thermoélectriques.....	16
II. Présentation du tellure de bismuth et du composé ternaire à base d'antimoine	19
A. Le tellure de bismuth.....	19
B. Variation à la stœchiométrie Bi_2Te_3	21
C. Le composé ternaire à base d'antimoine.....	22
III. Méthodes d'élaboration	24
A. Obtention de poudres et de monocristaux.....	24
B. Synthèse des couches minces.....	25
C. L'électrodéposition.....	27
IV. La synthèse électrochimique en mode pulsé	33
A. Principe.....	33
B. Avantages des régimes électriques pulsés.....	35
1. Les métaux.....	36

2.	<i>Les alliages métalliques</i>	37
3.	<i>Les semi-conducteurs</i>	38
4.	<i>Cas des composés de la famille de Bi_2Te_3</i>	38
V.	Conclusion	39

Chapitre 2 : METHODES EXPERIMENTALES

I.	Etudes et synthèses électrochimiques	41
A.	Electrolytes	41
1.	<i>Conditions imposées par la chimie du bismuth</i>	41
2.	<i>Conditions imposées par la chimie du tellure</i>	42
3.	<i>Conditions imposées par la chimie de l'antimoine</i>	43
4.	<i>Préparation des solutions</i>	44
5.	<i>Ajout de tensioactifs</i>	45
B.	Etudes analytiques	47
C.	Etude de la croissance électrochimique	48
1.	<i>Principe</i>	48
2.	<i>Accès à la masse</i>	49
3.	<i>Appareillage</i>	51
D.	Synthèses électrochimiques	52
II.	Méthodes de caractérisation	53
A.	Analyses cristallographiques	53
1.	<i>Diffraction des rayons X</i>	53
2.	<i>Paramètres de maille</i>	54
3.	<i>Taille des grains</i>	54

4.	<i>Etude de la texture</i>	55
B.	Etude de la morphologie	58
C.	Détermination de la stœchiométrie.....	59
D.	Mesures des propriétés thermoélectriques.....	60
1.	<i>Préparation des échantillons</i>	60
2.	<i>Mesure du coefficient Seebeck</i>	60
3.	<i>Mesure de résistivité et d'effet Hall</i>	61

Chapitre 3 : NUCLEATION ET CROISSANCE DE DEPOTS DE TELLURE DE BISMUTH

I.	Détermination du type de nucléation	65
A.	Définition de la nucléation	65
B.	Tracé des courbes chronoampérométriques	69
C.	Etude de la nucléation sur acier inoxydable.....	71
D.	Etude de la nucléation sur or.....	73
1.	<i>Electrolyte présentant un rapport Bi/Te de 1</i>	73
2.	<i>Changement du rapport Bi/Te dans l'électrolyte</i>	75
E.	Ajout de tensioactifs dans l'électrolyte	77
1.	<i>Sur acier inoxydable</i>	78
2.	<i>Sur or</i>	79
F.	Détermination de la densité de nucléi	83
G.	Bilan	85

II. Etude des phénomènes de transfert de charge et de matière	87
A. Etude de la charge de la double couche	88
1. Définition de la double couche électrochimique et de sa charge	88
2. Détermination du temps de charge de la double couche	91
B. Etude des phénomènes de transport de matière	97
1. Influence du transport de matière dans la cinétique d'électrode	97
2. Détermination du temps de transition.....	102
C. Bilan	105
III. Influence des paramètres électrochimiques et chimiques sur la morphologie et la composition des films.	107
A. Influence du temps d'impulsion t_{on}	107
1. Influence sur la morphologie et la stœchiométrie.....	108
2. Influence sur la croissance électrochimique.....	114
B. Influence de la densité de courant appliquée	117
1. Influence sur la morphologie et la stœchiométrie.....	118
2. Influence sur la croissance électrochimique.....	122
C. Influence du rapport Bi/Te dans la solution.....	124
D. Influence du temps de pause t_{off}	127
E. Bilan	129
IV. Conclusion	131

Chapitre 4 : SYNTHÈSE GALVANOSTATIQUE PULSÉE DE FILMS BINAIRES BISMUTH - TELLURE

I. Etude d'une solution de rapport Bi/Te = 1	133
A. Influence des paramètres t_{on} et J_c sur la composition.....	133
B. Influence du mode pulsé sur la morphologie.....	135
C. Influence du substrat.....	137
1. Etude de la stœchiométrie.....	137
2. Etude cristallographique.....	138
3. Mesures de rugosité.....	139
D. Ajout d'impulsions anodiques.....	140
E. Bilan.....	142
II. Etude de solutions de rapports Bi/Te = 2 et 3	143
A. Etude stœchiométrique et cristallographique.....	143
1. Influence des paramètres t_{on} et J_c	143
2. Influence du rapport Bi/Te.....	147
3. Discussion.....	150
4. Etude de la texture.....	153
B. Etude de la morphologie.....	158
C. Bilan.....	160
III. Mesure des propriétés thermoélectriques et de transport des films électrodéposés	162
A. Propriétés thermoélectriques.....	163
1. Mesures avant recuit.....	163

2.	<i>Mesures après recuit</i>	165
3.	<i>Comparaison des valeurs expérimentales avec la littérature</i>	167
B.	Autres propriétés électroniques	168
1.	<i>Mesures avant recuit</i>	168
2.	<i>Mesures après recuit</i>	169
3.	<i>Comparaison des valeurs expérimentales avec la littérature</i>	171
C.	Discussion	172
IV.	Conclusion	175
<i>Chapitre 5 : SYNTHÈSE GALVANOSTATIQUE PULSÉE DE FILMS TERNAIRES BISMUTH - ANTIMOÏNE - TELLURE</i>		
I.	Etude électrochimique de l'électrolyte	180
II.	Etude stœchiométrique et morphologique des composés	184
III.	Etude cristallographique	186
IV.	Mesure des propriétés thermoélectriques et de transport des films électrodéposés	188
V.	Conclusion	193
<i>CONCLUSION GÉNÉRALE</i>		195
<i>BIBLIOGRAPHIE</i>		197
<i>RESUMES</i>		205

INTRODUCTION

GENERALE

Le contexte actuel de développement d'énergies renouvelables répond à la nécessité impérieuse de la recherche de nouvelles sources d'énergies non polluantes pour limiter l'effet de serre mais aussi alternatives aux sources classiques basées sur le pétrole, le gaz ou le charbon dont la durée de vie des réserves mondiales au rythme de consommation actuel est respectivement de 40, 65 et 145 ans. Parmi les voies prometteuses, il peut être cité la génération d'énergie par pile à combustible, par effet photovoltaïque mais aussi thermoélectrique. Cette dernière voie correspond à la production d'électricité à partir de chaleur grâce à des modules thermoélectriques (application de l'effet Seebeck). Bien que les performances (rendement énergétique) des dispositifs thermoélectriques soient généralement faibles, ils sont irremplaçables pour certaines applications comme la production d'énergie électrique pour les sondes spatiales lointaines. Dans la perspective d'applications à plus grande échelle, ils sont intéressants pour :

- la climatisation ou la réfrigération, principalement le refroidissement local des équipements électroniques
- de nouvelles sources d'énergie. A ce titre, la thermoélectricité devrait émerger et jouer un rôle dans les années futures en valorisant les énormes quantités d'énergie perdue (automobile, chaudières, incinérateurs et désormais cellules photovoltaïques...) et contribuer au développement durable ou s'intégrer à d'autres technologies émergentes telles que le photovoltaïque ou la géothermie.

Pour ces domaines d'application, les systèmes thermoélectriques présentent des avantages significatifs comme leur simplicité et leur incomparable fiabilité (grâce notamment à l'absence de pièces mobiles entraînant moins de risque de rupture des systèmes), ainsi que le fait qu'ils ne génèrent aucune pollution. En effet, au contraire des systèmes classiques de réfrigération, ils n'impliquent pas de fluides toxiques pour l'environnement tels que les CFC (chlorofluorocarbons) ou les HCFCs (hydrochlorofluorocarbons). Ces avantages peuvent contrebalancer des coûts de fabrication actuels relativement élevés résultant de volumes de production trop bas et de rendement limité de ces matériaux. Le coût élevé des systèmes provient principalement du fait que les matériaux sont généralement synthétisés par des méthodes de cristallisation directionnelle, d'ailleurs non adaptée pour une production industrielle de micro-systèmes thermoélectriques qui puisse répondre à la demande actuelle de miniaturisation. L'utilisation de systèmes à base de films minces répond mieux à ce défi. L'électrochimie est une méthode de choix pour la synthèse de matériaux à basse

dimensionnalité tels que des films minces voire des nanofils. En effet, la synthèse par dépôt électrochimique est une méthode considérablement plus simple et plus économique que les méthodes classiques d'élaboration telles que l'épithaxie moléculaire, la pulvérisation cathodique, l'ablation laser ou la déposition chimique en phase vapeur impliquant des composés organométalliques, méthodes conduisant à des épaisseurs limitées et dans des conditions de synthèse contraignantes. L'électrodéposition permet la croissance, à température et atmosphère ambiantes, de films uniformes sur des épaisseurs allant de l'échelle nanométrique à quelques millimètres sur de grandes surfaces (régulières ou non).

Le Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux de l'Université Paul Verlaine - Metz possède une expérience acquise sur une quinzaine d'années dans l'élaboration électrochimique de films dans la famille de tellures de bismuth, notamment celle des composés binaires de type Bi_2Te_3 et plus récemment les ternaires à base de sélénium $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ présentant une conductivité de type n et ceux à base d'antimoine $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ possédant une conductivité de type p. Cependant les résultats obtenus sur les films de ternaires Bi-Sb-Te ont mis en évidence les avantages que pouvait procurer une synthèse électrochimique en mode pulsé sur leurs propriétés physiques et morphologiques.

L'objectif fixé pour ce travail de thèse réalisé au sein de ce laboratoire était d'entreprendre une étude plus systématique de l'électrodéposition en régime pulsé sur le système plus simple du binaire Bi_2Te_3 en vue d'une identification et d'une compréhension des différents phénomènes intervenant dans ce mode d'élaboration qui présente un grand nombre de paramètres expérimentaux.

Le premier chapitre de ce manuscrit concerne la présentation du sujet et des objectifs visés.

Les différentes techniques expérimentales utilisées ainsi que les méthodes de caractérisation des matériaux obtenus font l'objet d'un deuxième chapitre.

Dans le troisième chapitre, les différents phénomènes fondamentaux de l'électrochimie sont déterminés afin de mieux appréhender la synthèse en mode pulsé. L'identification du mode de nucléation ainsi que l'étude des phénomènes de transfert de charge et de matière sont ainsi présentés. L'influence des paramètres expérimentaux sur la morphologie et la stœchiométrie des films est également déterminée dans cette partie, permettant ainsi de définir les paramètres expérimentaux optimaux.

Le quatrième chapitre est consacré à l'application des différents phénomènes identifiés pour la synthèse en mode pulsée de composés binaires de type Bi_2Te_3 . Une détermination des différentes conditions expérimentales permettant d'obtenir des dépôts présentant différentes compositions est ainsi réalisée. La détermination des propriétés thermoélectriques des films est également abordée. Ces différents résultats sont comparés à des mesures effectuées sur des électrodépôts synthétisés en mode continu ainsi qu'à des valeurs bibliographiques, permettant de déterminer l'effet des régimes électriques pulsés.

Le dernier chapitre présente les résultats obtenus lors de la synthèse électrochimique en mode pulsé des composés ternaires à base d'antimoine. Les conditions optimales de synthèse pulsée obtenues pour les composés binaires sont appliqués à l'obtention de matériaux de type $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$. Des mesures thermoélectriques sont présentées et comparées aux valeurs obtenues en mode continu.

CHAPITRE 1

Présentation du sujet

Ces travaux de recherche ont consisté en l'élaboration par voie électrochimique de matériaux de la famille des chalcogénures $A_2^V - B_3^{VI}$, matériaux présentant des propriétés thermoélectriques et dont la principale application est la réalisation de modules pour le transfert de chaleur. La technique de synthèse utilisée, l'électrodéposition, permet l'élaboration à moindre coût de matériaux de faibles dimensions, pouvant ainsi être utilisés pour la miniaturisation de refroidisseurs à effet Peltier. Ces modules miniatures sont actuellement fabriqués par découpe de matériaux massifs [1, 2]. Cependant, cette méthode présente certains inconvénients (coût élevé, incompatibilité avec la production en série), ne permettant pas une utilisation dans l'industrie. Il semble donc nécessaire d'élaborer ces composés en utilisant une autre technique. Les matériaux visés sont des semi-conducteurs de la famille du tellure de bismuth $Bi_{2-x}Te_{2+x}$ (type n), $Bi_{2+x}Te_{2-x}$ (type p) ainsi que le composé ternaire à base d'antimoine $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ de type p. Différents travaux de recherche ont déjà été entrepris sur la synthèse électrochimique de ces composés. Cependant, les résultats obtenus ont montré que les films obtenus présentent des propriétés thermoélectriques moins performantes que celles de ces matériaux élaborés par des techniques différentes. Les travaux présentés dans ce manuscrit concernent la synthèse de ces différents composés par électrodéposition en utilisant les régimes électriques pulsés, méthode d'élaboration électrochimique plus poussée visant à améliorer la morphologie et les propriétés des matériaux.

I. La thermoélectricité

A. Principe

La thermoélectricité concerne les effets traduisant la conversion de l'énergie électrique en énergie thermique et inversement. Ces effets sont au nombre de trois : l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson.

L'effet Seebeck

Appelé encore pouvoir thermoélectrique, Il s'agit d'un phénomène relatant la création d'un champ électrique suite à l'application d'un gradient thermique entre deux matériaux thermoélectriques reliés entre eux, observé pour la première fois en 1821 par le physicien

allemand Thomas Johann Seebeck. Celui-ci avait constaté la déviation d'une aiguille placée entre deux conducteurs liés entre eux par une jonction et soumis à un gradient thermique. Son interprétation fut au début une apparition d'un champ magnétique mais ce n'est que plus tard que la thèse de l'apparition d'un champ électrique fut identifiée. Le principe est la mesure d'une différence de potentiel à la jonction des deux matériaux a et b suite à l'application d'une différence de température dans ces matériaux. Le coefficient Seebeck S_{ab} (ou α) du couple peut ainsi être calculé selon la formule suivante :

$$S_{ab} = \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

Avec : S_{ab} : coefficient Seebeck du couple de matériaux

ΔV : différence de potentiel mesurée

ΔT : différence de température appliquée

Le coefficient Seebeck est exprimé en V/K ou plus usuellement en $\mu\text{V/K}$ au vu des valeurs prises par les matériaux les plus fréquemment utilisés. Son signe caractérise le type de conductivité du matériau analysé. Ainsi, un coefficient α positif révèle la présence d'une conductivité de type p. A l'inverse, un pouvoir thermoélectrique inférieur à zéro résulte d'une conductivité de type n.

L'effet Peltier

Egalement nommé effet thermoélectrique, c'est un phénomène physique de déplacement de chaleur en présence d'un courant électrique qui fut découvert en 1834 par le physicien français Jean-Charles Athanase Peltier. Le principe consiste à imposer un courant électrique I à des matériaux thermoélectriques liés par deux jonctions, entraînant une libération de chaleur Q à une jonction et une absorption de chaleur à l'autre jonction. Le coefficient Peltier du couple de matériaux Π_{ab} peut alors être défini selon la relation suivante :

$$\Pi_{ab} = \frac{Q}{I}$$

Avec : Π_{ab} : coefficient Peltier du couple

Q : chaleur mesurée

I : courant électrique imposé

La théorie précise que l'effet Peltier est lié au transport d'entropie par les porteurs de charge (électrons ou trous) au sein du matériau. Ainsi, lorsqu'il y a libération de chaleur à une jonction a et absorption à l'autre jonction b, cela est dû au fait que les porteurs de charge gagnent de l'entropie en passant d'un matériau à l'autre par la jonction a (il y a donc absorption de chaleur), alors qu'ils perdent de l'entropie par la jonction b (il y a donc libération de chaleur).

L'effet Thomson

Cet effet fut découvert en 1851 par William Thomson, plus connu sous le nom de lord Kelvin, et décrit la relation existant entre le courant électrique et le flux de chaleur au sein d'un matériau thermoélectrique. Thomson montra ainsi que les effets Seebeck et Peltier sont liés : un matériau thermoélectrique soumis à un gradient thermique et parcouru par un courant électrique échange de la chaleur avec le milieu extérieur. Réciproquement, un courant électrique est généré par un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un flux de chaleur. L'effet Thomson est mis en évidence lorsqu'il existe simultanément un gradient de température T et un courant électrique I . Il y a alors émission ou absorption de chaleur Q dans chaque segment de matériau. Le gradient de flux thermique dû à l'effet Thomson au sein du matériau est donné par la relation suivante :

$$\Delta Q = I \tau \Delta T$$

Avec : ΔQ : gradient de flux thermique

I : courant électrique

τ : coefficient Thomson

ΔT : gradient de température

Les coefficients Seebeck et Peltier sont reliés au coefficient Thomson par les équations de Kelvin :

$$\Pi = S T$$

et

$$\tau = T \frac{\Delta S}{\Delta T}$$

Ces trois effets décrivent le comportement que prennent les différents matériaux possédant cette capacité à transformer une source de chaleur en électricité ou un courant en énergie thermique et peuvent être utilisés pour de nombreuses applications de la vie courante.

B. Domaines d'application de la thermoélectricité

Il existe deux principaux domaines d'applications des effets thermoélectriques : la fabrication d'une source de courant, régi par l'effet Seebeck, et l'obtention d'un gradient thermique, contrôlé par l'effet Peltier.

L'effet Seebeck, qui illustre la conversion de l'énergie thermique en énergie électrique, est utilisé pour la fabrication de thermopiles qui sont constituées de plusieurs thermocouples placés entre une source de chaleur et une source froide, produisant ainsi un courant électrique. Ces générateurs thermoélectriques peuvent être utilisés pour l'alimentation de satellites [3], de batteries de pacemakers ou pour l'éclairage de bouées [1].

L'effet inverse, l'effet Peltier, résulte quant à lui de la conversion d'un courant électrique en gradient thermique et permet la fabrication de pompes à chaleur qui sont utilisées dans différents domaines [4] :

- Electronique : refroidissement des transistors de puissance, détecteurs optoélectroniques, capteurs thermiques.
- Médecine : enceintes refroidies pour le transport du plasma, de platines de microscopes [5].
- Instrumentation : cellules détectrices d'infrarouge, lasers en télécommunication, thermostatation de submersibles.
- Applications dans le domaine militaire et aérospatial [6]

Ces refroidisseurs à effet Peltier sont constitués d'une association en parallèle de matériaux possédant des caractéristiques thermoélectriques. Un courant est ensuite imposé aux bornes de cette association, résultant en la création d'un côté du module, d'une zone chaude, et de l'autre côté d'une zone froide. La Figure 1 est une représentation schématique d'un module à effet Peltier, qui est plus précisément un assemblage en alternance de matériaux thermoélectriques possédant une conductivité de type n et de type p. Une partie de ce module, comprenant un matériau de type n (possédant un excès d'électrons) et un de type p

(possédant un défaut d'électrons) reliés entre eux par des jonctions électriques, est appelé unicouple (Figure 2).

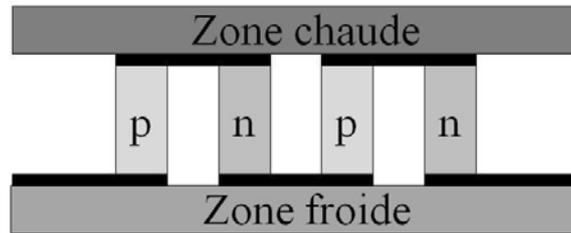


Figure 1 : Représentation d'un module Peltier.

Une meilleure compréhension de l'effet Peltier peut être acquise en observant la migration des porteurs de charge dans chacun des matériaux d'un unicouple lorsqu'un courant est imposé à ses bornes. Ainsi, les électrons migrent d'un niveau d'énergie faible à un niveau d'énergie élevé à la fois dans le matériau de type n et le matériau de type p, entraînant 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.

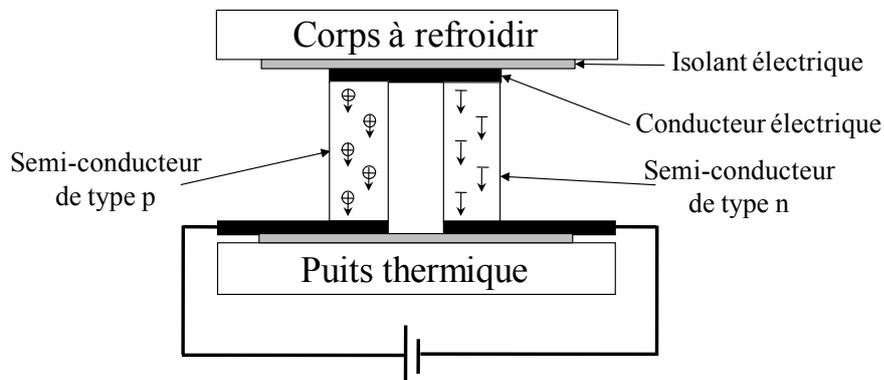


Figure 2 : Schéma d'un unicouple.

La thermoélectricité, en comparaison à d'autres techniques permettant la génération de froid (CFC) ou la production d'électricité à petite échelle, présente de nombreux avantages :

- Une grande longévité des matériaux (> 250 000 heures)

- Une faible maintenance
- Un niveau de fiabilité élevé
- Dispositifs de faibles dimensions et relativement légers
- Absence de nuisances sonores et de vibrations
- Absence d'émission de gaz à effet de serre

Un grand nombre de matériaux présentent des propriétés thermoélectriques et peuvent être utilisés pour ce type d'applications, mais tous ne sont pas égaux d'un point de vue de leurs performances. Il est donc important de les classer en quantifiant leur capacité de conversion thermoélectrique.

C. Les matériaux thermoélectriques

Certaines grandeurs permettent de caractériser et d'évaluer les capacités d'un matériau à transformer l'énergie électrique en énergie thermique et inversement. Parmi celles-ci, le facteur de mérite Z est le plus couramment utilisé et peut être défini selon la relation suivante :

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

Avec : Z : facteur de mérite (K^{-1})

α : coefficient Seebeck ou pouvoir thermoélectrique ($\mu V/K$)

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

λ : conductivité thermique ($W/m.K$)

La valeur de Z d'un matériau thermoélectrique doit être la plus élevée possible, résultant ainsi d'un pouvoir thermoélectrique élevé permettant de produire le voltage requis, d'une faible résistivité électrique pour minimiser l'effet Joule et d'une faible conductivité thermique maintenant un gradient de température important entre les zones chaude et froide.

Le facteur de puissance PF permet lui aussi de définir la capacité thermoélectrique des matériaux. PF est défini selon l'équation suivante :

$$PF = \frac{\alpha^2}{\rho}$$

Avec : PF : facteur de puissance ($\mu\text{W}/\text{K}^2.\text{m}$)

Tout comme le facteur de mérite, le facteur de puissance d'un composé thermoélectrique doit être le plus élevé possible. En réalité, il s'avère que le facteur de mérite et le facteur de puissance sont liés par la relation suivante :

$$Z = \frac{\text{PF}}{\lambda}$$

Il apparaît que ces grandeurs, et spécialement le facteur de mérite, sont liées à la concentration en porteurs de charges présente dans les matériaux, comme le montre la Figure 3.

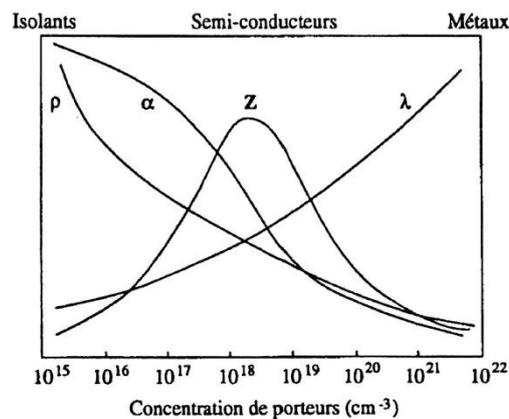


Figure 3 : Variation des propriétés thermoélectriques des solides suivant la concentration de porteurs à température ambiante [7].

Selon l'évolution de la valeur de Z observée en fonction de la concentration en porteurs de charge, les matériaux développant les meilleures propriétés thermoélectriques possèdent une concentration d'environ 10^{19} porteurs/ cm^3 qui correspond à la catégorie des semi-conducteurs.

Parmi les semi-conducteurs, il existe différentes catégories qui ont fait l'objet d'études et de caractérisations thermoélectriques depuis de nombreuses années. La création de nouveaux matériaux ces dernières années a permis d'obtenir des valeurs de Z de plus en plus élevées dans différents domaines de températures (Figure 4) [8].

Une évolution du facteur de mérite Z de différents semi-conducteurs, combiné à la température donnant ainsi un facteur adimensionnel ZT , (Figure 5) permet d'identifier la capacité de chaque matériau [9].

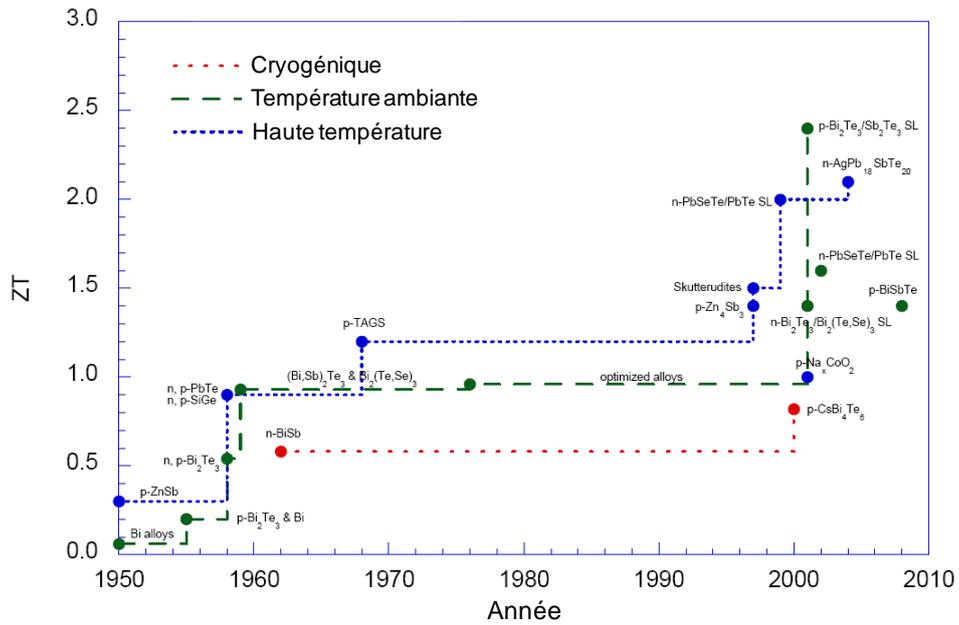


Figure 4 : Evolution du facteur de mérite adimensionnel ZT au cours des soixante dernières années dans différents domaines de température [8].

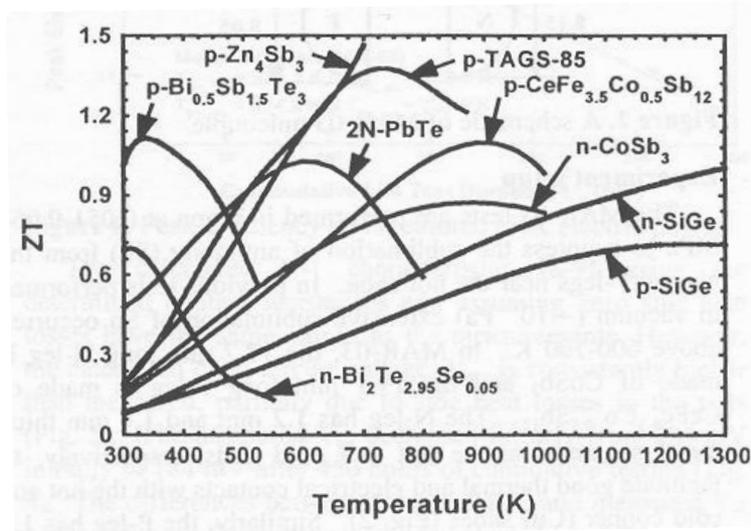


Figure 5 : Evolution du facteur de mérite adimensionnel ZT en fonction de la température de différents matériaux thermoélectriques de type n et p [9].

Il apparaît, d'après les résultats obtenus, que les matériaux possédant les meilleures propriétés thermoélectriques à température ambiante sont les matériaux de la famille du tellure de bismuth Bi_2Te_3 . Différentes études sur ces composés ont permis de mettre en évidence des propriétés thermoélectriques performantes, recensées dans le Tableau 1.

Composition	α ($\mu\text{V/K}$)	ρ ($\mu\Omega.\text{m}$)	λ (W/m.K)	α^2/ρ ($\mu\text{W/K}^2.\text{m}$)	$Z/10^{-3}$ (K^{-1})
Bi_2Se_3	-85	15	2,4	481,7	0,2
Sb_2Te_3	100	14	2	714,3	0,36
Bi_2Te_3	185 (type p)	10	1,9	3422,5	1,8
	-205 (type n)			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	3,2

Tableau 1 : Propriétés thermoélectriques à température ambiante de différents alliages de la famille du tellure de bismuth [10].

C'est donc vers l'élaboration de ces matériaux que portent ces travaux de recherche.

II. Présentation du tellure de bismuth et du composé ternaire à base d'antimoine

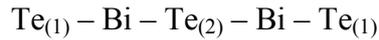
A. Le tellure de bismuth

Le tellure de bismuth Bi_2Te_3 possède une structure cristalline de type rhomboédrique simple appartenant au groupe d'espace D_{3d}^5 (classe R-3m) et possède un motif par maille. Les éléments de symétrie suivants peuvent être recensés :

- Un axe de rotation d'ordre 3.
- Trois plans de réflexion comprenant l'axe d'ordre 3 et disposés à 120° les uns des autres.

- Trois axes de rotation d'ordre 2 perpendiculaires à l'axe d'ordre 3 et situés à mi-chemin entre les plans de réflexion.
- Un centre d'inversion.

La structure rhomboédrique peut être intégrée dans une maille hexagonale qui permet de mettre en évidence l'empilement de couches atomiques suivant, correspondant au quintet de base de la structure :



L'environnement atomique des deux types de tellure est différent. En effet, les $\text{Te}_{(2)}$ ont six atomes de bismuth pour plus proches voisins à égale distance alors que les $\text{Te}_{(1)}$ possèdent trois atomes de bismuth pour plus proches voisins et trois atomes de tellure du quintet suivant. Il en résulte que la liaison $\text{Bi} - \text{Te}_{(2)}$ est plus faible que la liaison $\text{Bi} - \text{Te}_{(1)}$ et permet ainsi la substitution d'atomes dans le cas de dopages à l'antimoine ou au sélénium. Les liaisons $\text{Te}_{(1)} - \text{Te}_{(1)}$ sont de type Van der Waals [11, 12] tandis que les liaisons $\text{Te}_{(1)} - \text{Bi}$ et $\text{Bi} - \text{Te}_{(2)}$ sont de type covalent avec une faible ionicité dû au fait des électronégativités proches du bismuth (2,02) et du tellure (2,10).

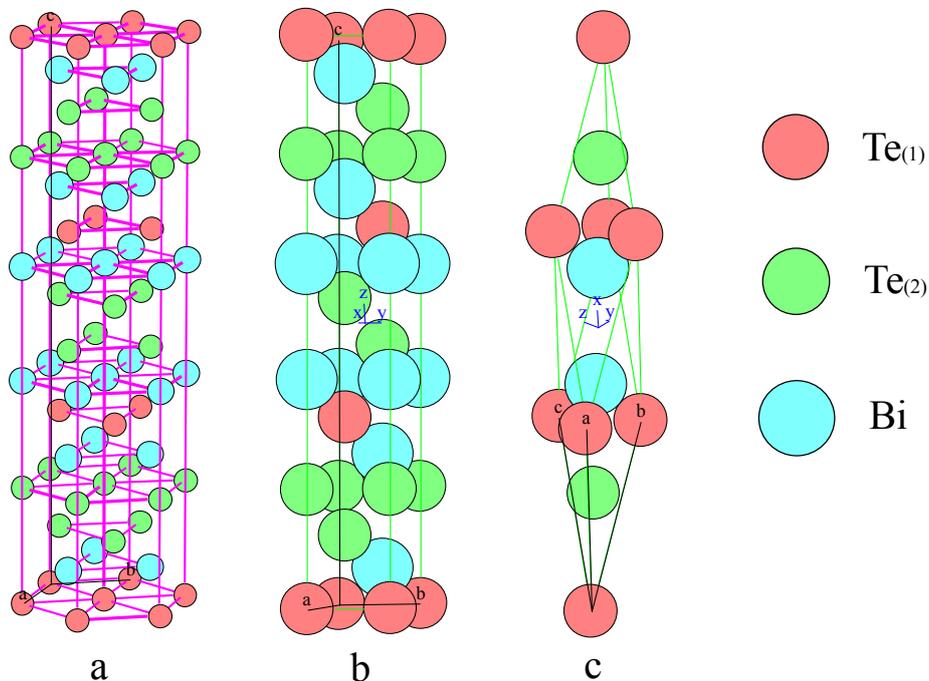


Figure 6 : Maille hexagonale (a, b) et rhomboédrique (c) du tellure de bismuth Bi_2Te_3 [13].

Les différentes couches atomiques de la séquence sont disposées perpendiculairement à l'axe ternaire de la maille rhomboédrique, qui est également l'axe c de la maille hexagonale (Figure 6). Cette maille hexagonale comporte trois quintets composés chacun de cinq plans alternés. Les valeurs des paramètres de la maille hexagonale sont $a_h = 0,43852$ nm et $c_h = 3,0483$ nm [14].

B. Variation à la stœchiométrie Bi_2Te_3

Le diagramme de phase du système Bi – Te (Figure 7) montre que Bi_2Te_3 existe sous forme de solution solide dans une gamme de composition étroite avec un écart à la stœchiométrie. Cette variation est due à l'apparition des défauts ponctuels, qui peuvent être [15] :

- une insertion dans les sites interstitiels
- la formation de lacunes sur les sites du réseau
- une liaison par défaut d'antistructure sur les sites du réseau

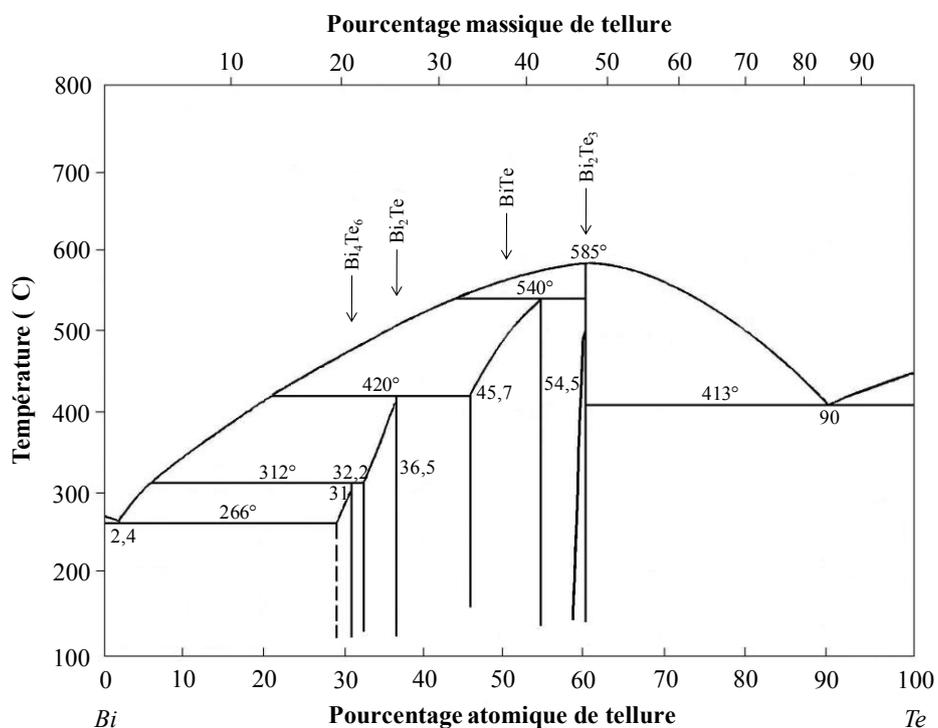


Figure 7 : Diagramme de phase du système binaire Bi-Te.

Cependant, seuls les deux derniers ont été mis en évidence lors des différentes études réalisées sur le tellure de bismuth. Ainsi, les travaux de Goldsmid [16] et Satterthwaite *et coll.* [17] ont montré que ces différences de stœchiométrie sont dues à la présence de lacunes sur les sites de tellure, induisant une forte concentration en trous ($2.10^{19} \text{ cm}^{-3}$). En revanche, Harman [18], Horak *et coll.* [19] et Kutasov *et coll.* [20] ont attribué cette variation à des défauts d'antistructure d'atomes de bismuth sur les sites de tellure.

Cette variation de la composition du tellure de bismuth est électriquement active et impose donc des fluctuations importantes des propriétés semi-conductrices des matériaux synthétisés. Ainsi, un composé est de type p lorsque le pourcentage atomique de bismuth contenu dans le composé est en excès par rapport à la stœchiométrie de Bi_2Te_3 et inversement il est de type n lorsque ce pourcentage est inférieur à cette stœchiométrie [21].

C. Le composé ternaire à base d'antimoine

Les composés ternaires à base d'antimoine possèdent la même structure cristalline que le tellure de bismuth [22, 23]. L'obtention de ces composés est due à une substitution des atomes de bismuth du réseau par des atomes d'antimoine. Ce ternaire peut être obtenu sous forme d'un solide cristallisé grâce à l'existence d'une solution solide à base de tellure de bismuth Bi_2Te_3 et de tellure d'antimoine Sb_2Te_3 , démontré par le diagramme de phase du système Bi – Sb – Te présenté dans la Figure 8.

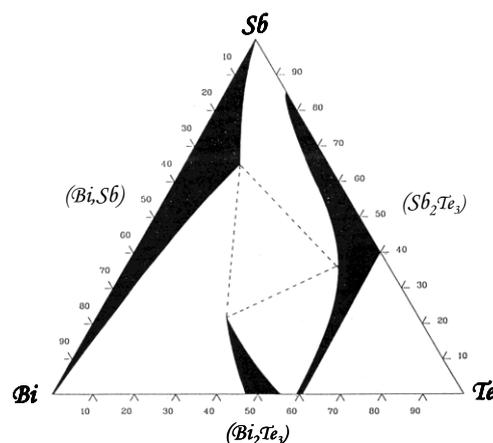


Figure 8 : Diagramme de phase du système ternaire Bi-Sb-Te [24].

Suite à cette substitution, une séquence d'empilement des atomes est obtenue et correspond à la suivante (M = Bi ou Sb) :



Tout comme le tellure de bismuth, le composé ternaire à base d'antimoine peut être représenté dans une maille hexagonale (Figure 9).

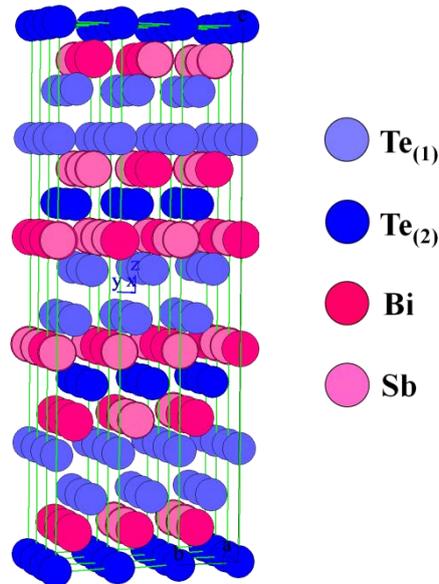


Figure 9 : Maille hexagonale de $(\text{Bi}_{0,2}\text{Sb}_{0,8})_2\text{Te}_3$.

	Valeur de x	a_h (nm)	c_h (nm)
Bi_2Te_3 [14]	0	0,43852	3,0483
$(\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5})_2\text{Te}_3$ [25]	0,5	0,433	3,04
$(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ [26]	0,75	0,42842	3,05239
$(\text{Bi}_{0,2}\text{Sb}_{0,8})_2\text{Te}_3$ [27]	0,8	0,43	3,028
Sb_2Te_3 [28]	1	0,4262	3,045

Tableau 2 : Données bibliographiques des paramètres de maille des alliages $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$.

La substitution des atomes de bismuth par les atomes d'antimoine va avoir un effet sur les paramètres de la maille hexagonale. Les différentes valeurs de a_h et c_h suivant la valeur de x sont présentées dans le Tableau 2, où x représente la proportion de substitution des atomes de bismuth par les atomes d'antimoine. La variation assez erratique des valeurs est due au fait que les valeurs présentées proviennent de différentes études portant sur des composés synthétisés sous différentes formes.

III. Méthodes d'élaboration

Un grand nombre de techniques existent pour élaborer les composés de la famille du tellure de bismuth. Le composé binaire et son ternaire à base d'antimoine présentant sensiblement les mêmes structures cristallines ainsi que des propriétés physiques et chimiques relativement proches, les méthodes utilisées pour leur synthèse sont identiques.

Différentes catégories de méthodes d'élaboration peuvent être identifiées, suivant la forme finale du composé visée. Une distinction peut ainsi être réalisée entre les méthodes permettant d'obtenir des poudres, des monocristaux et des couches minces.

A. Obtention de poudres et de monocristaux

L'élaboration de poudres est la première forme à avoir été entreprise, par l'intermédiaire d'une technique de mécanosynthèse mettant en jeu une réaction à l'état solide entre deux poudres mélangées entre elles puis chauffées à haute température [29]. Cette méthode présente l'avantage de limiter les phénomènes d'orientation préférentielle, conduisant à des matériaux d'une grande résistance mécanique. Cependant, certains inconvénients comme la lenteur des réactions et la grande quantité d'énergie requise pour la montée en température limitent l'intérêt de ce mode de synthèse. De plus, la forme de poudre des composés obtenus ne permet pas une utilisation en milieu industriel. Différents travaux portant sur la mécanosynthèse du tellure de bismuth [30, 31] et du composé ternaire à base d'antimoine [32, 33, 34] ont été réalisés durant ces dix dernières années.

Les monocristaux peuvent être obtenus par des méthodes de cristallisation directe telles que la méthode Bridgman [35, 36, 37, 38], la méthode Czochralski [39, 40, 41], le déplacement de la zone fondue (ou Travelling Heater Method) [42, 43, 44, 45]. Cet ensemble

de techniques conduit à l'obtention de matériaux possédant une forte orientation cristallographique compte tenu du caractère anisotrope des composés Bi-Te et Bi-Sb-Te.

Cependant, même si ces différentes méthodes permettent d'obtenir des matériaux de bonne qualité, les progrès réalisés dans le domaine de la microélectronique poussent les recherches vers l'obtention de matériaux de plus en plus résistants, présentant des performances élevées et surtout une taille réduite [46, 47]. C'est pourquoi de nombreuses études sont actuellement tournées vers l'obtention de matériaux sous forme de couches minces, permettant ainsi l'utilisation des composés élaborés pour des applications miniaturisées.

B. Synthèse des couches minces

Les couches minces peuvent être obtenues par de nombreuses techniques. Parmi celles-ci figurent :

- La méthode de **flash évaporation**, qui consiste à convertir le matériau à déposer en phase vapeur puis à le transporter sous vide sur le substrat. Des films de Bi_2Te_3 ont été obtenus en utilisant cette technique par Volklein *et coll.* [48] et par Dheepa *et coll.* [49, 50], tandis que différentes études portant sur la synthèse par cette méthode du composé ternaire à base d'antimoine ont été menées par Foucaran *et coll.* [51] et par Kiely *et coll.* [52]
- La méthode **MOCVD** (Metal Organic Chemical Vapor Deposition), qui 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. Giani *et coll.* [53, 54] ainsi que Boulouz *et coll.* [55, 56] se sont intéressés à la synthèse de Bi_2Te_3 et de son ternaire à base d'antimoine par MOCVD.
- 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. Cette technique a été utilisée par Charles *et coll.* [57] pour la synthèse de Bi_2Te_3 .

- L'**ablation laser** PLD (pulsed laser deposition) est une technique consistant 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. Dauscher *et coll.* [58] ont synthétisé Bi_2Te_3 par cette méthode d'élaboration tandis que Makala *et coll.* [59] se sont intéressés à la synthèse par PLD des composés $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$.
- 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. Des films de tellure de bismuth ont été élaborés par pulvérisation cathodique par Shing *et coll.* [60]. Les composés ternaires, quant à eux, ont été synthétisés en utilisant cette méthode par Noro *et coll.* [61].
- La **synthèse par voie chimique**, ou précipitation contrôlée, consiste à faire réagir chimiquement à basse température des réactifs, contenus dans une solution sous forme d'ions, avec un précurseur disposé sur le substrat à recouvrir. Le précurseur est choisi de telle façon qu'une réaction spontanée se produise au moment du contact entre l'électrolyte et le précurseur. Peu d'études ont été réalisées sur la déposition chimique du tellure de bismuth. Ainsi, L. Scidone est le seul à avoir utilisé cette technique pour la synthèse de Bi_2Te_3 [62].

Toutes ces méthodes de synthèse permettent d'obtenir des films possédant de bonnes propriétés thermoélectriques dont les valeurs sont reportées dans le Tableau 3.

Toutes ces méthodes donnent de bonnes valeurs de résistivité électrique et de coefficient Seebeck. Cependant, leur mise en œuvre s'avère relativement compliquée et représente un coût non négligeable, qui rend difficile leur utilisation dans l'industrie. La synthèse par voie électrochimique peut être une alternative à ces différentes techniques.

Technique de synthèse	Films binaires Bi ₂ Te ₃		Films ternaires (Bi, Sb) ₂ Te ₃	
	ρ (μΩ.m)	α (μV/K)	ρ (μΩ.m)	α (μV/K)
Flash évaporation [48, 52]	12,9	-200	12	240
MOCVD [54, 56]	/	-200	15	235
Epitaxie [57]	/	-180	/	/
Pulvérisation cathodique [61]	/	/	20	150
Déposition chimique [62]	14,01	-48	/	/

Tableau 3 : Propriétés thermoélectriques de films minces de tellure de bismuth et d'alliages bismuth-tellure-antimoine.

C. L'électrodéposition

L'utilisation de l'électrochimie pour la synthèse de films minces présente de nombreux avantages par rapport aux autres techniques d'élaboration :

- L'utilisation d'équipements relativement simples
- Un faible coût permettant des applications à l'échelle industrielle
- Une adaptabilité à la taille souhaitée, allant du micromètre à plusieurs m² de surface.
- Un contrôle facile des différents paramètres comme l'épaisseur et la stœchiométrie des films grâce aux nombreuses variables chimiques (électrolyte) et électrochimiques (potentiel ou densité de courant appliqués).

Cependant, l'électrodéposition présente un inconvénient dû au principe même de l'électrochimie qui impose de travailler sur un support conducteur support pouvant être gênant pour certaines caractérisations.

Les premières études portant sur l'électrodéposition de composés de la famille du tellure de bismuth ont été publiées en 1964 par A.J. Panson [63]. Cet auteur a montré qu'il est possible d'obtenir par voie électrochimique des composés de type Bi₂Te₃ sous forme de poudre en faisant réagir une cathode en tellure élémentaire avec les ions Bi^{III} contenus dans l'électrolyte.

En 1993, une équipe japonaise [64] a montré, en partant d'une solution contenant du nitrate de bismuth à différentes concentrations et de l'oxyde de tellure à 1,5 mM en milieu nitrique, la possibilité d'obtenir un film correspondant à un mélange de produits de couleur noire contenant un composé Bi-Te et du tellure métal suivant un phénomène de codéposition par voie potentiostatique.

En 1994, ces mêmes auteurs [65] ont montré que la composition de l'électrolyte joue un rôle primordial sur la composition des films à un potentiel fixe (-0,25 V/Ag/AgCl). En effet, une analyse par diffraction des rayons X a mis en évidence la possibilité d'obtenir des composés intermétalliques de Bi_2Te_3 ou de sa solution solide $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$ en contrôlant la concentration de bismuth dans la solution.

De 1994 à 1996, Magri *et coll.* [66, 67, 68] 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 Bi^{3+} et Te^{IV} . Les films minces de Bi_2Te_3 de type n sont obtenus en partant d'une solution stœchiométrique de rapport Bi/Te = 2/3, 1 et 4/3 en milieu nitrique. Tous les films possèdent un excès de tellure par rapport à la stœchiométrie Bi_2Te_3 et sont monophasiques avec une structure identique à celle du Bi_2Te_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 est cathodique, plus le pourcentage atomique de tellure dans le film diminue.

En 1998, Mamedov *et coll.* [69] ont repris l'idée de codéposition lors de l'étude des courbes de polarisations de solutions à base de bismuth et de tellure dans un milieu HCl-NH₄F. Les composés obtenus, par variation de potentiel sont tous amorphes et conduisent dans tous les cas à un composé biphasé contenant du Bi_2Te_3 avec soit une phase correspondante à du tellure lorsque le composé est déposé à de faibles potentiels cathodiques ou soit avec du bismuth quand le potentiel appliqué est plus cathodique. La détermination du type de conductivité par la méthode de la sonde thermique montre que dans le premier cas les composés sont des semi-conducteurs de type n et que dans le deuxième cas ils sont de type p.

En 1999, Fleurial *et coll.* [47, 70, 71] ont montré la possibilité d'électrodéposer des plots de semi-conducteurs de type n de Bi_2Te_3 de 6 et 60 μm de diamètre. La synthèse électrochimique du tellure de bismuth 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 $\mu\text{m/h}$ tandis que la rugosité est inférieure à 1 μm . Les composés obtenus possèdent une orientation préférentielle suivant le plan (11.0) et un coefficient Seebeck de l'ordre de $-60 \mu\text{V.K}^{-1}$ à température ambiante.

En 2001 des études effectuées par Miyazaki *et coll.* [72] sur une solution de rapport Bi/Te = 2 en milieu nitrique à un pH de 0,5 ont montré qu'il est possible en contrôlant le potentiel de déposition d'obtenir à partir d'une seule solution soit un composé de type p soit un composé de type n de Bi_2Te_3 avec une valeur de coefficient Seebeck de $-63 \mu\text{V/K}$ à 300 K pour le composé de type n. Ainsi, ces recherches ont démontré que plus le potentiel imposé est cathodique, 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 coll.* [73] réalisée sur l'électrodéposition de tellure de bismuth à 2°C à pH 0, sur électrode de platine, à partir d'une solution de rapport Bi/Te = 3/4, affirme que la déposition peut s'effectuer suivant deux réactions dépendantes du potentiel appliqué. La première est la réduction de HTeO_2^+ en Te° suivi d'une réduction de Te° avec les ions Bi^{3+} qui permet de former Bi_2Te_3 à des potentiels moins cathodiques que $-0,5$ V/Ag/AgCl. La deuxième réaction à des potentiels plus cathodiques ou égaux à $-0,5$ V/Ag/AgCl est la réduction d' HTeO_2^+ en H_2Te suivie d'une réaction chimique avec Bi^{3+} . L'obtention de tellure de bismuth s'effectue entre des potentiels compris entre $-0,12$ et $-0,52$ V/Ag/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 (110).

Les études menées par S. Michel [74] 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 Bi_xTe_y , et plus particulièrement Bi_2Te_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/dm² 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 $\mu\text{V/K}$ alors que pour des composés de type $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$, les valeurs obtenues sont proches de -20 $\mu\text{V/K}$.

Les travaux de Takahashi *et coll.* [75] réalisés en 2004 à partir d'une solution contenant 1 mM de TeO_2 et 0.86 mM de Bi complexé par l'EDTA, ont montré que les films élaborés à des potentiels plus cathodiques que -0.27 V/Ag/AgCl sont des films de type n possédant un excès de tellure et que la concentration de porteurs augmente avec le potentiel. Les mesures de pouvoir thermoélectrique effectués sur ces films ont montré que le α maximum est de -70 $\mu\text{V/K}$.

En 2005, Yoo *et coll.* [76] ont réalisé la synthèse de films Bi-Te de type n en milieu acide nitrique. Les films, dont la composition varie de 57 à 63 % de tellure ont été caractérisés d'un point de vue de leurs propriétés thermoélectriques avant et après traitement thermique. Ainsi, ces auteurs ont montré qu'un recuit à 250°C pendant 2 heures améliore le pouvoir thermoélectrique de films, un maximum de -188,5 $\mu\text{V/K}$ étant ainsi atteint.

Les travaux de Heo *et coll.* [77] ont montré que les films de tellure de bismuth électrodéposés à des potentiels moins cathodiques que -100 mV/Ag/AgCl présentent une surface plus dense et plus lisse avec une meilleure cristallinité. Les mesures de coefficient Seebeck s'étendent entre -70 et -125 $\mu\text{V/K}$ suivant le pourcentage de tellure contenu dans le film.

Les conditions de synthèse étant bien établies, les travaux réalisés ces dernières années se sont intéressés à l'optimisation de la morphologie des films électrodéposés ainsi que de leurs propriétés thermoélectriques. Une recherche des conditions de déposition optimale a donc été entreprise. Les différentes synthèses réalisées par A. Zimmer [78] ont permis de

démontrer que l'ajout d'un tensioactif dans l'électrolyte peut améliorer la rugosité, donnant des dépôts possédant un aspect miroir. En outre, cet auteur a montré que de meilleures propriétés sont obtenues, donnant des films possédant une résistivité électrique d'environ $15 \mu\Omega.m$ et un coefficient Seebeck pouvant aller jusqu'à $-170 \mu V/K$. Wen *et coll.* [79] ont montré qu'un courant cathodique faible permet d'obtenir des dépôts présentant une rugosité de surface plus faible. Ces auteurs ont ainsi défini une densité de courant limite pour la synthèse du tellure de bismuth, s'élevant à -2 mA/cm^2 . De plus, il a été démontré que l'agitation de la solution permet une amélioration de la morphologie de surface. De même, les travaux de Wang *et coll.* [80] ont permis de mettre en évidence un changement de la morphologie pour des films synthétisés au même potentiel mais dans des électrolytes présentant différents rapports de concentration Bi/Te, une augmentation de la concentration en bismuth ayant pour conséquence de diminuer la rugosité. Ces auteurs ont ainsi obtenu des valeurs de pouvoir thermoélectrique allant jusqu'à $-110 \mu V/K$.

Une autre technique d'élaboration par voie électrochimique envisagée pour l'obtention de films est la méthode ECALE (Electrochemical Atomic Layer Epitaxy). Ce type de déposition consiste à déposer les deux éléments constituant le composé l'un après l'autre en utilisant deux électrolytes distincts contenant chacun un seul élément. Cette technique a été utilisée pour la synthèse du tellure de bismuth par Yang *et coll.* [81] qui ont montré que l'obtention de composés de type Bi_2Te_3 est possible entre -4 et -6 mV . Cependant, les films obtenus sont inhomogènes et présentent des particules possédant une taille de l'ordre du micron.

Ces matériaux sont actuellement synthétisés sous de nouvelles formes, comme par exemple les nanofils, utilisés pour des applications différentes.

Trahey *et coll.* [82] ont ainsi élaboré des nanofils de tellure de bismuth dans une matrice d'alumine poreuse. Les fils obtenus remplissent 93% de la matrice, avec une croissance très uniforme donnant une longueur allant de 62 à $68 \mu\text{m}$. Une analyse de la texture montre en outre une forte orientation selon la direction du plan (110), direction optimale pour des applications thermoélectriques.

Les recherches portant sur la synthèse électrochimique du composé ternaire à base d'antimoine sont beaucoup plus récentes. Différentes études portant sur l'électrodéposition de films de type $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ ont été menées par Fleurial *et coll.* en 1999 [47], par Nedelcu *et*

coll. en 2001 [83] ou encore par Tittes et *coll.* en 2007 [84]. Des nanofils de ce même composé ont été synthétisés par Martin-Gonzales *et coll.* [85] en 2003. La principale difficulté rencontrée lors de ces études a été l'obtention de solutions d'antimoine à de fortes concentrations en milieu aqueux. En outre, ces études ont montré que les films électrodéposés présentent une morphologie extrêmement poreuse avec une croissance de grains dendritique et ce, dès que le potentiel de déposition est plus négatif que -0,12V/ECS ou pour de trop faibles concentrations en antimoine. Les problèmes liés à la solubilité de l'antimoine ont été résolus par D. Del Frari [86] qui a montré que l'antimoine peut être solubilisé à forte concentration dans un milieu complexant. Cet auteur a réalisé différentes synthèses, montrant que des films de stœchiométrie $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ sont obtenus pour une large gamme de potentiels situés entre -0,15 et -0,3 V/ECS et avec un électrolyte présentant les caractéristiques suivantes : $[\text{Te}] = 10^{-2} \text{ M}$, $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}] = 1$, $[\text{Sb}]/[\text{Bi}] = 3$. Concernant les propriétés thermoélectriques de ces films, il a été montré que leur composition détermine la conductivité. Les composés riches en antimoine sont de type p, présentant un coefficient Seebeck de 25 $\mu\text{V/K}$ alors que les composés pauvres en antimoine sont de type n, présentant un pouvoir thermoélectrique de l'ordre de -75 $\mu\text{V/K}$. Un traitement thermique de ces dépôts a permis une amélioration des propriétés thermoélectriques. En effet, pour un film présentant une stœchiométrie $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$, le coefficient Seebeck passe d'une valeur de -55 $\mu\text{V/K}$ avant recuit à une valeur de 155 $\mu\text{V/K}$ après un recuit à 200°C pendant une heure. La résistivité, quant à elle, passe de 6378 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ avant recuit à 1128 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ après recuit. Un changement de substrat, passant de l'acier inoxydable à l'or, a permis d'observer une légère amélioration de la morphologie des films, confirmée par un calcul de la taille des grains passant de 163 nm sur un substrat acier inoxydable à 234 nm sur un substrat or.

Des travaux réalisés par Huang *et coll.* [87] portant sur la synthèse de composés de type $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ont mis en évidence qu'un potentiel plus fort donne des dépôts d'aspect dendritique. Les résultats obtenus ont montré qu'un film synthétisé à -0,5V possède une composition de type $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ avec un coefficient Seebeck égal à 213 $\mu\text{V/K}$, mettant en évidence un composé de type p.

Plus récemment, en 2007, Tittes *et coll.* [84] ont obtenu des films ternaires Bi – Sb – Te à partir d'une solution alcaline. Ces auteurs ont mis en évidence la nécessité de travailler sous conditions potentiostatiques pour l'obtention de composés ternaires. En outre, la température de l'électrolyte ne doit pas dépasser 20°C. La présence d'une agitation de la

solution pendant la synthèse a permis d'obtenir des composés de meilleure qualité, possédant une rugosité plus faible.

IV. La synthèse électrochimique en mode pulsé

A. Principe

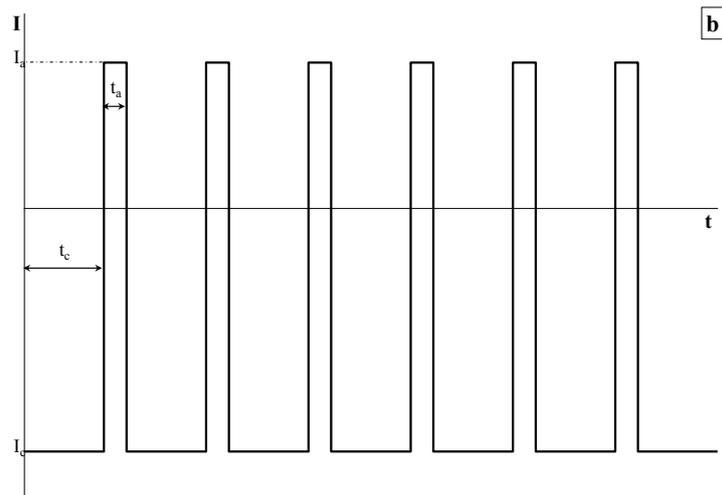
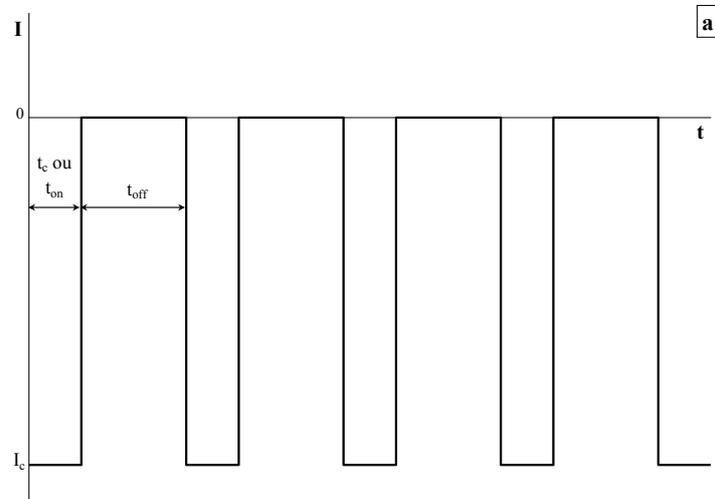
L'électrodéposition en mode pulsé est une technique souvent signalée dans la littérature comme susceptible d'améliorer la qualité des dépôts et les propriétés mécaniques et physiques des films ainsi que d'augmenter la vitesse de déposition [88]. Pratiquement, tous les métaux et alliages sont cités comme pouvant tirer bénéfice de cette technique au niveau de propriétés aussi variées que l'aspect, la structure, la répartition de l'épaisseur, la dureté, la composition ou la pureté des dépôts.

Contrairement à la synthèse en mode continu où seul le potentiel ou la densité de courant appliquée lors de la synthèse est modulable, l'électrodéposition en mode pulsé offre un plus grand nombre de paramètres à étudier et donc à optimiser.

Cette technique de synthèse consiste à faire varier le courant ou le potentiel au cours du temps, fournissant ainsi des paramètres supplémentaires comme la forme, la fréquence ou l'amplitude du signal. Les régimes électriques modulés préconisés dans la littérature relèvent généralement de formes simples. Les plus usuels sont représentés dans la Figure 10.

- Le régime de courant pulsé **simple** (Figure 10a) : un courant cathodique I_c est imposé pendant un temps t_c et le circuit est ouvert pendant un temps t_{off} , représentant une pause à courant nul. Dans ce type de régime, le temps cathodique t_c est plus couramment appelé dans la littérature t_{on} .
- Le régime de courant pulsé **avec inversion périodique du courant** (Figure 10b) est défini par un courant cathodique I_c imposé pendant un temps t_c et un courant anodique I_a , de signe opposé, imposé pendant un temps t_a .
- Le régime de courant pulsé **avec inversion puis interruption du courant** (Figure 10c) : ce régime est une combinaison des deux premiers. En effet, ce régime se caractérise par un courant cathodique I_c imposé pendant un temps t_c , puis par un

courant anodique I_a imposé pendant un temps t_a et finalement une pause à courant nul pendant un temps t_{off} .



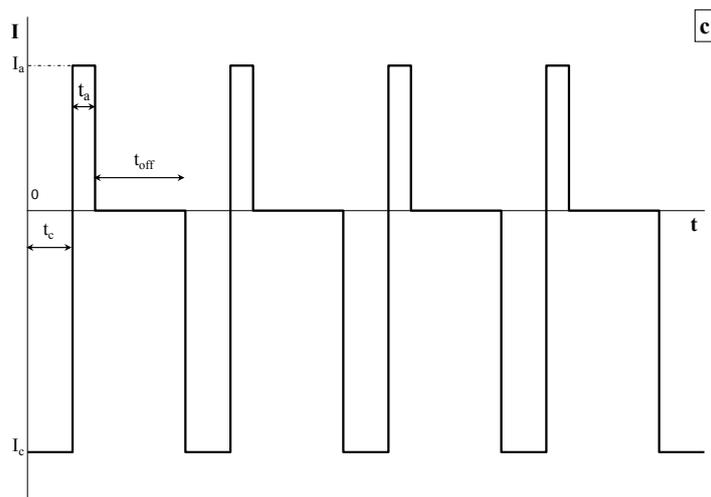


Figure 10 : Régimes de courant pulsé les plus usuels : régime simple (a), régime avec inversion du courant (b), régime avec inversion puis interruption du courant (c).

Ces différents régimes sont utilisés selon le but recherché. En effet, les différentes performances que peuvent apporter la synthèse en mode pulsé ne relèvent pas des mêmes caractéristiques du régime électrique. Ainsi, les caractéristiques électriques optimales permettant d'améliorer l'aspect et la répartition de l'épaisseur ne seront pas les mêmes selon qu'il s'agit de remédier à une mauvaise répartition des lignes de courant ou à un renouvellement insuffisant de l'interface électrode-électrolyte. Il convient donc, en premier lieu, de rechercher les raisons pour lesquelles le régime continu est insuffisant et d'identifier l'influence de chaque paramètre du régime choisi sur les différentes propriétés des dépôts étudiés.

B. Avantages des régimes électriques pulsés

L'usage de l'électrodéposition pulsée est relativement récent puisque les premiers travaux de recherche sur ce mode d'élaboration qui ont été publiés datent de la fin des années 1970 [89, 90] alors que les premières traces faisant mention de l'usage de l'électrodéposition en mode continu datent du début du XX^{ème} siècle [91]. Les premiers chercheurs qui ont utilisé les régimes électriques pulsés ont immédiatement décelé leur intérêt pour améliorer la surface des dépôts [89]. Cependant, un de leurs problèmes était, pour l'époque, l'avancée limitée des technologies dans ce domaine, ne fournissant alors des appareils pas suffisamment puissants

pour imposer un régime pulsé. Le développement des appareillages d'électrochimie ces trente dernières années a engendré une forte augmentation des recherches portant sur la synthèse en mode pulsé. Différents travaux ont été réalisés, aussi bien sur des alliages métalliques [92, 93, 94, 95, 96] que sur des métaux [97, 98, 99, 100, 101, 102] mais aussi sur des semi-conducteurs [103, 104, 105, 106, 107, 108] et sur des matériaux composites [109, 110, 111, 112].

De nombreuses comparaisons ont été réalisées entre les films synthétisés en mode pulsé et ceux réalisés par électrodéposition en régime continu. Il est donc intéressant d'étudier plus précisément les travaux se rapportant à ces comparaisons.

1. Les métaux

Un grand nombre de métaux sont élaborés à l'état de couche mince par électrodéposition, et notamment en mode pulsé. Parmi ces métaux, le chrome, souvent utilisé en revêtement anticorrosion, a fait l'objet de plusieurs études. Ainsi, Huang *et coll.* [113] ont pu voir que l'utilisation des courants pulsés permet d'obtenir une résistance à la corrosion accrue des films de chrome formés. Ces mêmes auteurs ont constaté que les films de chrome élaborés en utilisant les régimes pulsés avaient une tendance plus facile à se passiver que les films élaborés en mode continu, augmentant ainsi la protection anticorrosion. De même, les travaux de Chang *et coll.* [114] portant sur l'élaboration en modes pulsé et continu de films de chrome électrodéposés sur une électrode tournante ont montré que ce mode pulsé permet d'obtenir des films présentant une forte orientation cristalline avec des grains plus petits que ceux obtenus en synthèse continue.

Le chrome n'est pas le seul métal élaboré en mode pulsé. Ainsi, l'étude de la synthèse électrochimique de nanofils de cuivre dans une matrice d'alumine réalisée par Gerein et Haber [115] a montré l'intérêt de la méthode pulsée pour l'élaboration de ce type de matériau. Les résultats obtenus révèlent une grande uniformité dans l'électrodéposition des nanofils, que ce soit en mode pulsé ou en mode continu. L'avantage offert par les régimes pulsés dans l'élaboration de ces nanofils est la non-détérioration de la matrice d'alumine, détérioration observée en synthèse continue quand la déposition est prolongée et qu'un film de cuivre se dépose à la surface de la matrice. Les auteurs attribuent ces dommages à l'effet Joule causant une augmentation de la température pendant la déposition. L'utilisation des courants pulsés a

également un impact positif sur la taille et l'uniformité des nanofils. Ben Hassen *et coll.* [116] ont également vu leur films de magnésium améliorés en utilisant les régimes électriques pulsés. Ces films de magnésium sont essentiellement utilisés pour la protection contre la corrosion des tôles d'acier et se doivent donc d'être le plus uniforme possible. Ainsi, les dépôts obtenus en mode continu présentent des fissures et une surface irrégulière alors que ceux obtenus en mode pulsé présentent des grains plus fins et une morphologie plus compacte, empêchant ainsi une pénétration des liquides. Ce changement de morphologie a permis aux auteurs de mettre en évidence une augmentation du pouvoir protecteur de ces films de magnésium contre la corrosion de l'acier.

2. Les alliages métalliques

Le composé alliant le zinc et le nickel, alliage qui offre une protection contre la corrosion des tôles d'acier utilisées dans l'industrie automobile, a été étudié par Pagotto Jr. *et coll.* [117] ont montré que les alliages Zn-Ni synthétisés en mode continu à une densité de -50 mA/cm^2 présentent la même composition que les films pulsés synthétisés à la même densité de courant moyenne. Ces films pulsés présentent cependant de meilleures caractéristiques physiques et une protection anticorrosion accrue. Une autre étude concernant la synthèse pulsée de ce même composé Zn-Ni réalisée par Ashassi-Sorkhabi *et coll.* [118] a mis en évidence une action du mode pulsé sur l'aspect des films obtenus ainsi que sur la composition. Ainsi, les dépôts pulsés sont plus brillants et présentent une proportion plus importante de nickel par rapport aux films continus. Ces mêmes auteurs ont pu remarquer que la synthèse en régime pulsé diminue la formation d'oxyde de zinc sur la cathode, induisant ainsi une augmentation du rendement de synthèse.

D'autres alliages métalliques ont été étudiés en utilisant les régimes électriques pulsés comme par exemple l'alliage cobalt-molybdène, alliage aussi utilisé en revêtement anticorrosion mais pour des cellules électriques dans le cadre de synthèses en milieu alcalin. Cette étude, menée par Pellicer *et coll.* [119], a montré que les films de Co-Mo synthétisés en mode pulsé présentent une morphologie nanocristalline avec une tension de surface beaucoup moins importante que les films continus. En outre, les films obtenus par synthèse pulsée présentent la même composition que des films continus obtenus à des potentiels allant de -1200 à -1300 mV . Cette étude a aussi montré que les dépôts pulsés sont plus compacts et

moins fragiles que les films synthétisés en mode continu. La synthèse pulsée de l'alliage cobalt-argent a elle été étudiée par Gomez *et coll.* [120]. Ainsi, ces auteurs ont pu observer une meilleure adhérence des films ainsi que la baisse de la rugosité en utilisant les courants pulsés.

3. Les semi-conducteurs

La littérature fait mention de nombreuses études concernant les semi-conducteurs. En effet, ces matériaux présentent de nombreuses propriétés pouvant s'appliquer à la réalisation de cellules solaires ou de modules thermoélectriques. L'électrodéposition est une voie de synthèse très utilisée pour l'élaboration de ces composés car elle permet de contrôler les propriétés des semi-conducteurs tels que la stœchiométrie, le taux de dopage, le type de conductivité ou encore la valeur du gap. Un grand nombre de travaux ont été réalisés sur l'électrodéposition des semi-conducteurs de type CdTe [121, 122, 123] ou encore ZnO [124, 125]. Certaines de ces études ont cependant montré que les films présentaient parfois un aspect dendritique, donnant ainsi des propriétés de qualité moyenne. De nouvelles recherches ont donc été lancées en utilisant les régimes pulsés, dans le but d'améliorer la morphologie des films. Takeuchi *et coll.* [126] ont montré que l'utilisation des courants pulsés dans la synthèse électrochimique de films de SnS a pour conséquence d'augmenter la densité des films et de diminuer leur rugosité. De même, Sharma *et coll.* [103] ont observé l'influence d'une électrodéposition par courants pulsés de films minces de CdTe sur différents paramètres et ont ainsi obtenu des propriétés optiques plus élevées que pour des films élaborés en mode continu. Ces résultats ont été confirmés par Morris *et coll.* [127] qui ont observé des films de CdTe présentant une meilleure cristallisation, une plus grande densité ainsi qu'une meilleure adhérence au substrat. Des alliages de $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ [128] ont également été obtenus par courants pulsés et ont vu leurs caractéristiques s'améliorer en utilisant cette méthode de synthèse.

4. Cas des composés de la famille de Bi_2Te_3

Il existe très peu d'études montrant les avantages des régimes électriques pulsés sur les propriétés thermoélectriques des composés de la famille du tellure de bismuth.

Une étude menée par Trahey *et coll.* [82] portant sur l'électrodéposition pulsée de nanofils de Bi_2Te_3 dans une matrice d'alumine a été réalisée. Ces auteurs ont synthétisé par voie potentiostatique pulsée des fils d'un diamètre de 35 nm et d'une longueur allant de 62 à 68 μm . L'observation des fils obtenus au microscope électronique à balayage a mis en évidence une très grande densité de fils formés dans la matrice. De plus, l'analyse cristallographique a montré que les fils obtenus présentent une forte orientation cristalline selon le plan (110), orientation optimale pour des applications thermoélectriques.

Une équipe suisse dirigée par W. Glatz a récemment réalisé la synthèse électrochimique pulsée de films de Bi_2Te_3 [129]. Les travaux, réalisés à potentiel imposé sur un substrat de platine, ont montré l'influence de l'électrolyte, du potentiel imposé et de la durée de l'impulsion sur la morphologie et la stœchiométrie des composés. Ces auteurs ont notamment montré qu'il est possible, en faisant varier les paramètres chimiques et électrochimiques, d'obtenir des composés Bi-Te de type n et de type p, type de conductivité confirmée par des mesures Seebeck. Des valeurs allant de 55 $\mu\text{V/K}$ pour les composés de type p à -40 $\mu\text{V/K}$ pour les composés de type n ont ainsi été obtenues.

Concernant le composé ternaire à base d'antimoine, la seule étude portant sur la synthèse électrochimique en mode pulsé de $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ a été menée par Del Frari *et coll.* [130, 86]. Ces auteurs ont identifié l'influence des différents paramètres d'impulsion sur la stœchiométrie des films. Les dépôts pulsés, synthétisés sur acier inoxydable, ont vu leur taille de grains affinée et leur rugosité diminuée par rapport aux films synthétisés en mode continu. Les propriétés thermoélectriques, à savoir la résistivité électrique et le coefficient Seebeck, ont été nettement améliorées, donnant un facteur de puissance passant de 52 $\mu\text{W/K}^2\cdot\text{m}$ dans le cas d'un film continu à 100 $\mu\text{W/K}^2\cdot\text{m}$ dans le cas d'un film pulsé.

V. Conclusion

La thermoélectricité, qui explique la capacité d'un matériau à transformer l'énergie thermique en énergie électrique ou inversement, présente un grand nombre d'avantages et peut être utilisée pour la fabrication de thermopiles ou de modules à effet Peltier. Tous les matériaux présentant des propriétés thermoélectriques n'ont pas les mêmes performances. Parmi ceux qui possèdent le meilleur facteur de mérite, les composés de la famille du tellure

de bismuth sont ceux ayant le Z le plus élevé à température ambiante. C'est vers cette famille de matériaux que se sont orienté les travaux entrepris.

De nombreuses techniques permettent d'obtenir ces composés sous des formes diverses. La tendance actuelle à la miniaturisation a conduit les recherches à s'orienter vers la synthèse de films minces, pouvant être incorporés dans des montages de petite taille. L'électrodéposition est un mode d'élaboration des couches minces qui présente certains avantages, comme un faible coût ou une facilité de mise en œuvre, d'où son choix.

Dernièrement, de nouvelles méthodes d'élaboration par voie électrochimique ont fait leur apparition. Parmi elles, l'électrodéposition en mode pulsé qui est souvent citée dans la littérature comme susceptible d'améliorer la morphologie et les propriétés physiques des films. Ce mode de fabrication, qui est une forme avancée de la synthèse électrochimique, permet un contrôle des différents paramètres des films par un grand nombre de variables.

Ces travaux ont donc été axés sur la synthèse en mode pulsé de composés de la famille du tellure de bismuth. Une première étape a tout d'abord consisté à identifier les différents phénomènes intervenant dans les régimes électriques pulsés ainsi que l'influence des paramètres chimiques et électrochimiques.

Les résultats obtenus ont ensuite été appliqués à la synthèse de films épais (5 μm) pour en mesurer les propriétés physiques. Ces synthèses ont été réalisées sur des films de tellure de bismuth Bi_2Te_3 et le composé ternaire à base d'antimoine $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$.

CHAPITRE 2

Méthodes expérimentales

I. Etudes et synthèses électrochimiques

A. Electrolytes

Le choix d'une voie électrochimique pour la synthèse du tellure de bismuth et de son alliage 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 différents éléments.

1. Conditions imposées par la chimie du bismuth

Le bismuth est un élément du groupe V possédant une configuration s^2p^3 . Il peut donc être présent en solution sous la forme d'espèces au degré +III et +V. Cependant, seul l'état +III permet l'obtention de solutions concentrées de cet élément.

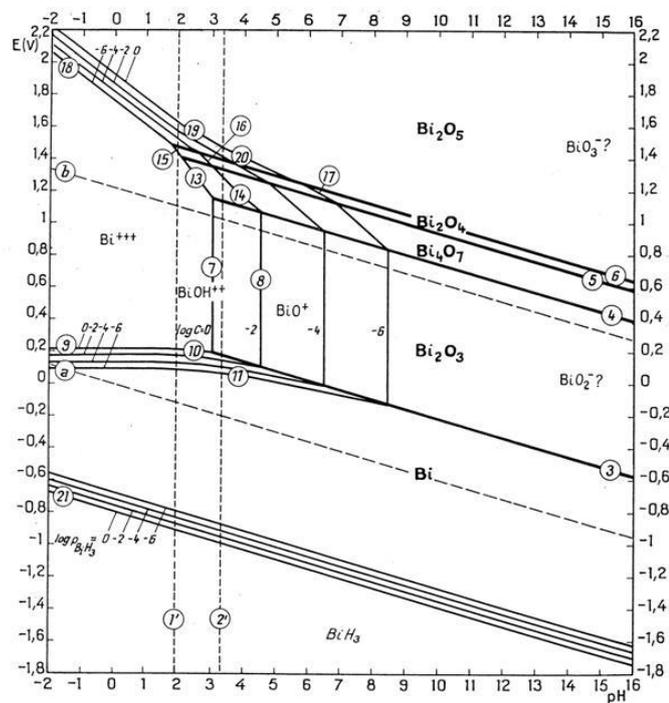


Figure 11 : Diagramme d'équilibres potentiel-pH du bismuth à 25°C d'après Pourbaix [131].

Compte tenu de sa taille et de sa charge, le cation Bi^{3+} développe un caractère acide marqué en solution aqueuse (Figure 11) se caractérisant par les couples suivants :



Le domaine de stabilité du Bi^{III} sur le diagramme d'équilibre le désigne comme un élément stable en milieu aqueux acide avec formation d'ions Bi^{3+} , BiOH^{2+} et BiO^+ . De plus, pour une bonne stabilité des solutions et afin d'éviter la précipitation du bismuth, la présence d'halogénures tel que Cl^- , Br^- et I^- doit être évitée.

2. Conditions imposées par la chimie du tellure

Les états de valence du tellure –II, +IV et +VI sont les plus couramment rencontrés dans la chimie de cet élément présentant une configuration s^2p^4 .

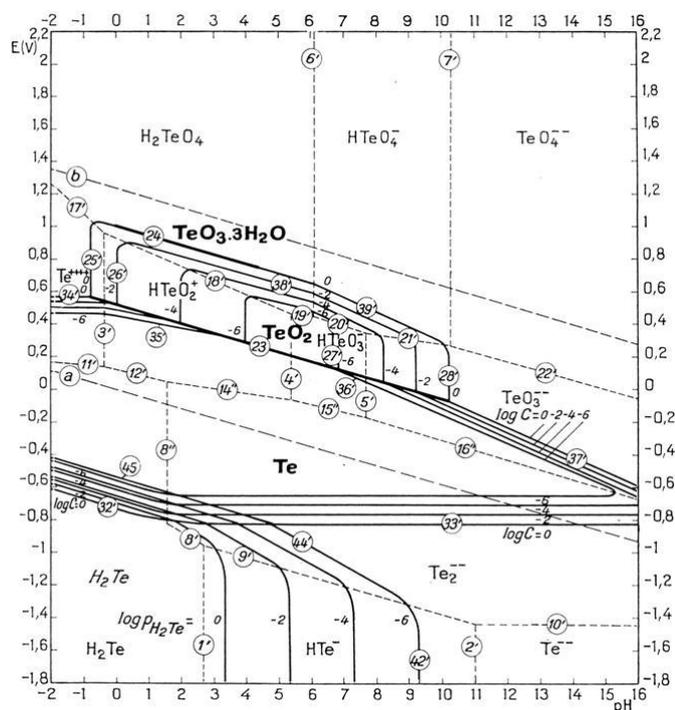


Figure 12 : Diagramme d'équilibres potentiel-pH du tellure à 25°C d'après Pourbaix [131].

Le diagramme potentiel-pH (Figure 12) témoigne de leur stabilité. Le tellure apparaît sur ce diagramme comme un élément relativement noble, stable en solution aqueuse, exempté d'oxydants. Toutefois, des espèces solubles compatibles avec le domaine de l'eau existent pour le degré +IV présentant un caractère acide très prononcé :



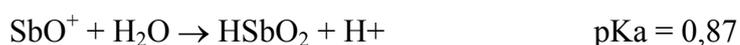
De plus, TeO_2 se présente comme un oxyde amphotère en se dissolvant en milieu basique sous la forme HTeO_3^{2-} et TeO_3^- .

Il est donc nécessaire, pour la préparation de solutions à base de tellure, d'utiliser un milieu acide oxydant pour stabiliser une forme soluble.

3. Conditions imposées par la chimie de l'antimoine

L'antimoine présente selon le diagramme potentiel-pH des états de valence +III et +V (Figure 13).

Un caractère acide marqué se présente pour le degré +III selon les équations suivantes :



L'antimoine peut être oxydable à l'état trivalent en cation antimonyle SbO^+ , en anhydride antimonieux Sb_2O_3 soluble sous forme d'acide antimonieux HSbO_2 et en antimonite SbO_2^- . Le diagramme d'équilibres présente ces éléments comme stables en milieu aqueux.

La réduction électrochimique des ions Sb^{III} peut être réalisée en milieu acide, basique mais aussi complexant. En effet, l'antimoine forme, à cet état de valence, de nombreux complexes en milieu chlorhydrique, sulfurique, tartrique, fluorhydrique, sulfhydrique, augmentant ainsi la stabilité des cations.

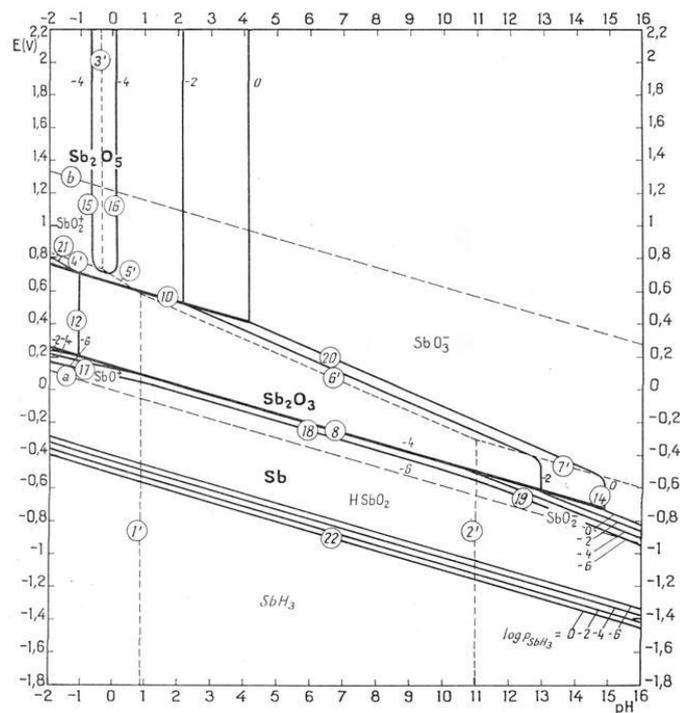


Figure 13 : Diagramme d'équilibres potentiel-pH de l'antimoine à 25°C d'après Pourbaix [131].

Il est donc nécessaire d'utiliser un milieu complexant pour obtenir une forme soluble et stable de l'antimoine +III en solution.

4. Préparation des solutions

a. Solutions binaires Bi-Te

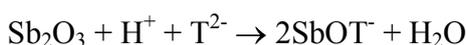
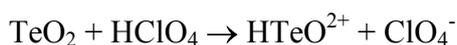
Les solutions contenant du bismuth et du tellure ont été préparées par dissolution de nitrate de bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et de tellure élémentaire Te^0 dans de l'acide nitrique 7N.

Après dissolution totale, la solution est diluée dans de l'eau osmosée jusqu'à obtenir une concentration en acide de 1N. Toutes les solutions présentent une concentration en Te^{IV} de $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$, concentration choisie par rapport aux études précédentes [132]. La concentration en Bi^{III} est adaptée selon le rapport de concentrations Bi/Te envisagé.

b. Solutions ternaires Bi-Sb-Te

Les solutions ternaires ont été préparées par dissolution d'oxyde de bismuth Bi_2O_3 , d'oxyde de tellure TeO_2 et d'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 en milieu acide perchlorique HClO_4 , acide tartrique $(\text{CHOHCOOH})_2$ (noté H_2T , T^{2-} représentant les ions tartrate). Un milieu acide étant indispensable à la stabilité des ions Bi^{III} et Te^{IV} , le choix s'est porté sur l'acide perchlorique, l'ion ClO_4^- étant non électroactif. La présence d'un milieu complexant étant nécessaire à la dissolution totale de l'antimoine, l'acide tartrique a été retenu pour la dissolution de Sb_2O_3 .

Plus précisément, Bi_2O_3 et TeO_2 sont dissous ensemble en milieu acide perchlorique concentré à chaud, tandis que Sb_2O_3 est dissout, séparément, par de l'acide tartrique à chaud, selon les équations suivantes :



Une fois les deux solutions limpides, elles sont mélangées et ajustées au volume souhaité par ajout d'eau osmosée. La concentration en Te^{IV} est fixée à 10^{-2}M , conformément aux études réalisées auparavant [133] et les concentrations en Bi^{III} et Sb^{III} varient suivant les rapports $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}]$ et $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$ souhaités.

5. Ajout de tensioactifs

Certaines études ont été réalisées en présence d'un agent tensioactif dans l'électrolyte. Les tensioactifs (ou surfactants) sont des molécules le plus souvent allongées, comportant une extrémité hydrophile et une extrémité hydrophobe. En solution aqueuse, ces composés généralement électrochimiquement inactifs peuvent influencer la croissance des cristaux et permettent d'obtenir des dépôts de tellure de bismuth de faible rugosité et d'éclat métallique [68].

La plupart des tensioactifs sont des additifs organiques qui agissent en augmentant la polarisation cathodique et la surtension d'hydrogène sur l'électrode pouvant éliminer ainsi tous les effets de pointe qui provoquent localement des accroissements de la densité de

courant par abaissement de la tension superficielle des solutions. C'est cette régularité de la densité de courant qui amène à des dépôts réguliers et uniformes.

Deux agents surfactants ont été utilisés : la gomme arabique et le dodécyl sulfate de sodium.

Le dodécyl sulfate de sodium ou laurylsulfate de sodium (noté SDS) est une molécule organique de formule $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$, se présentant sous la forme d'une poudre blanche. La structure de cette molécule est présentée dans la Figure 14.

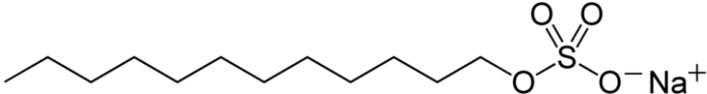


Figure 14 : Structure moléculaire du dodécyl sulfate de sodium [134].

La gomme arabique est un exsudat extrait de l'arbre Acacia Sénégal se présentant sous la forme d'une poudre blanche. Elle est composée de chaînes protéinées sur lesquelles sont ramifiés des polysaccharides.

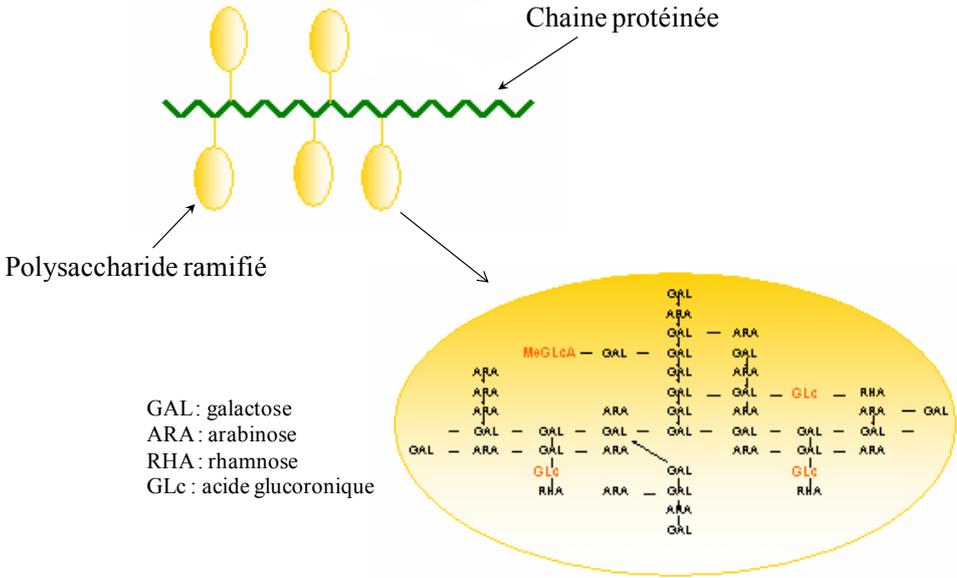


Figure 15 : Structure moléculaire de la gomme arabique [135].

Il s'agit d'un sel complexe d'acide proteoglycanique (surtout de sels de sodium, potassium, magnésium et calcium) possédant un poids moléculaire élevé (environ 4.10^5 uma = unité de masse atomique) et composé de D-galactose, L-arabinose, L-rhamnose, acide D-glucuronique et son 4-O-méthyléther (Figure 15). Des études précédentes ont montré l'efficacité de ce composé à améliorer la qualité des dépôts [68, 136].

Les tensioactifs ont été ajoutés aux électrolytes à hauteur de 0,02% en masse, quantité basée sur des études menées par P. Bommersbach [136].

B. Etudes analytiques

L'analyse du comportement électrochimique ainsi que l'étude des différents phénomènes intervenant dans l'électrodéposition en mode pulsé ont été réalisées en utilisant un montage classique à trois électrodes (Figure 16).

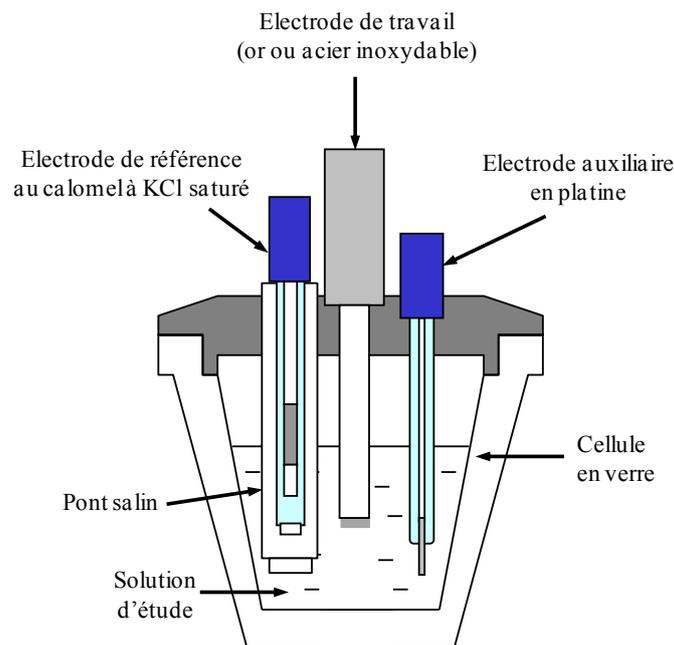


Figure 16 : Cellule utilisée pour les études analytiques.

Dans le cas du tracé des courbes voltampérométriques, l'électrode est une plaque d'acier inoxydable de 2 mm^2 ou une plaque d'or de 1 mm^2 . Pour les autres études, il s'agit,

selon les cas, soit d'une plaque d'acier inoxydable de surface 1,24 cm², soit d'une plaque d'or de surface 1 cm². 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 KNO₃ 1M, limitant ainsi la diffusion des ions chlorure de l'électrode vers l'électrolyte et donc la précipitation du bismuth III avec les ions chlorure (BiOCl). L'électrode auxiliaire est un fil de platine (XM 100, Radiometer). Toutes les études ont été réalisées en régime stationnaire (sans agitation) afin de se trouver dans des conditions identiques à celles utilisées lors des synthèses.

L'appareil utilisé pour ces études est un potentiostat/galvanostat PGSTAT 302 de la marque Autolab piloté par ordinateur à l'aide du logiciel GPES.

C. Etude de la croissance électrochimique

L'étude de la croissance électrochimique ainsi que la détermination de la vitesse de croissance des films de tellure de bismuth suivant les paramètres d'impulsion a été réalisée à l'aide d'une microbalance à cristal de quartz.

1. Principe

La microbalance à cristal de quartz ou Quartz Crystal Microbalance (QCM) est composée d'un capteur constitué d'un disque fin de quartz dont les deux faces sont couvertes par des électrodes métalliques. Le cristal de quartz étant piézoélectrique, l'application d'une tension aux bornes des deux électrodes provoque un déplacement en cisaillement du disque. Ainsi, l'application d'une tension alternative aux bornes des électrodes du quartz provoque la mise en résonance de celui-ci. La fréquence de résonance f des cristaux de quartz se situe dans le domaine du mégahertz. Le cristal de quartz se comporte donc comme un oscillateur harmonique. Cette oscillation est extrêmement sensible à tout changement se produisant à la surface du cristal. En 1959, G. Sauerbrey a démontré que la fréquence de résonance varie linéairement lorsque l'on dépose une masse sur la surface [137].

Les microbalances à cristal de quartz peuvent être incorporées dans divers systèmes de production de couches minces comme par exemple l'évaporation sous vide. En milieu liquide,

on parle de microbalance à cristal de quartz électrochimique (MCQE) ou Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM).

2. Accès à la masse

Considérons une plaque étendue constituée d'un milieu isotrope (Figure 17).

Soit un champ électrique \mathcal{F} appliqué qui engendre un déplacement en cisaillement provoquant un décalage ξ ($d/2$) des couches les unes contre les autres de manière parallèle, sans que des déformations n'apparaissent dans ces couches. Le déplacement en cisaillement du disque peut être représenté par une onde transversale plane.

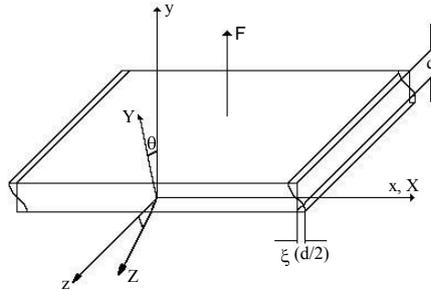


Figure 17 : Vibration en cisaillement d'épaisseur d d'une plaque de quartz. (y : normale à la plaque, x et z dans le plan de la plaque), X : axe électrique, Y : axe mécanique et Z : axe optique du cristal de quartz). Le champ électrique \mathcal{F} appliqué est parallèle à l'axe y .

Avec les notations de la Figure 17, l'amplitude ξ du cisaillement ne dépend alors que des coordonnées spatio-temporelles y et t :

$$\xi = \xi\left(\frac{d}{2}, t\right) \times \sin\left(\frac{\pi y}{d}\right)$$

Avec : d : épaisseur du quartz dans la direction de propagation de l'onde

La fréquence de résonance propre du quartz f est reliée à la vitesse v de l'onde acoustique et à la longueur d'onde λ par la relation :

$$f = \frac{v}{\lambda} = \frac{1}{2d} \sqrt{\frac{C}{\rho}} = \frac{N}{d}$$

Avec : C : module d'élasticité du mode de vibration ($2,947.10^{10}$ kg/m.s²)

ρ_c : masse volumique du quartz ($2,648.10^3$ kg/m³)

N : constante de fréquence caractéristique de la coupe ($= v/2$). Pour un quartz de coupe AT (notre cas), $N = 1670$ kHz.mm

Les couches proches de la surface du quartz influencent la fréquence propre par leur masse et non pas par leurs propriétés élastiques. Par conséquent, une couche suffisamment mince ($\Delta f < 2\%$ de la fréquence initiale) sur la plaque influence la fréquence propre de la même façon qu'une couche de plaque de même masse.

Loi de Sauerbrey

Le quartz avant dépôt est en résonance à sa fréquence propre donc égale à $f = N/d$. En supposant qu'une couche mince d'épaisseur Δd suffisamment faible pour négliger la différence entre ses propriétés élastiques et celles du quartz soit déposée à la surface du quartz (surfaces identiques), la variation de fréquence peut être estimée à partir de la relation :

$$\frac{\Delta f}{f} = -\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta m}{\rho_c S d}$$

Avec : ρ_c : masse volumique de la couche mince

S : surface de la couche mince déposée et du quartz

Δm : variation de masse reliée à la variation d'épaisseur par $\Delta m = \rho_c S \Delta d$

Ainsi, la variation de fréquence est proportionnelle à la variation de masse selon la formule suivante :

$$\Delta f = -K \Delta m$$

Avec : K : constante appelée constante de calibrage. $K = f^2/\rho_c S N$

Cette loi n'est valable que sous certaines conditions : impédance acoustique du matériau assimilé à celui du quartz, film déposé supposé homogène et couvrant la totalité de la surface active de l'électrode de quartz, variation de fréquence inférieure à 2% de la fréquence initiale du cristal de quartz. Ces conditions correspondent au cas étudié.

Dans ce cas, K est connue quel que soit le matériau déposé :

$$K = \frac{2f^2}{S\sqrt{\rho_c C}}$$

La constante K ne dépend que des propriétés du cristal de quartz. De ce fait, aucun calibrage ne devrait être nécessaire. Cependant, la différence de fréquence de résonance fondamentale, les matériaux ainsi que le module d'élasticité peuvent varier d'un quartz à l'autre. Il est donc nécessaire de déterminer la valeur expérimentale de la constante de calibrage. Ce calibrage, mis en place par R. Beck [138], est réalisé par déposition de cuivre métal en milieu acide sulfurique. Ce système, fiable et répétable, permet de déterminer une constante de calibrage avec une incertitude relative moyenne de 1,5%.

3. Appareillage

La cellule utilisée (Figure 18) est constituée d'un matériau (Poly Ethylene Ethyl Ketone, PEEK) suffisamment inerte chimiquement et possédant de bonnes qualités mécaniques. Sa conception intègre un logement pour quartz de microbalance électrochimique.

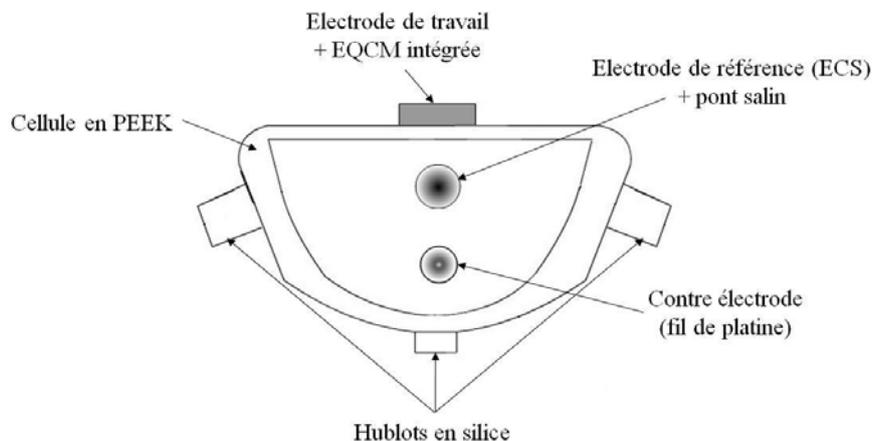


Figure 18 : Schéma de la cellule pour les mesures EQCM (vue du dessus).

Le quartz (Maxtek, Inc.) fait office d'électrode de travail. La surface en contact avec l'électrolyte est de 1,37 cm². La contre électrode est un fil de platine et l'électrode de référence une électrode au calomel à KCl saturé munie d'un pont salin. Les quartz utilisés présentent des surfaces polies miroir d'or. Toutes les études ont été menées à température ambiante et sans agitation afin d'être dans les mêmes conditions que lors des synthèses.

Les dépôts ont été réalisés avec un potentiostat/galvanostat PGSTAT 302 de la marque Autolab piloté par ordinateur avec le logiciel GPES. Les mesures de fréquences ont été effectuées grâce au logiciel FRA de la marque GPES.

D. Synthèses électrochimiques

L'élaboration électrochimique à courant imposé de films minces de Bi_2Te_3 a été réalisée à température ambiante et en régime stationnaire (sans agitation).

Le montage utilisé est un montage classique à trois électrodes (Figure 19). La cellule, réalisée au sein du laboratoire, permet la réalisation de dépôts d'une surface de $\pi \text{ cm}^2$ avec comme électrode de travail soit une plaque d'acier inoxydable soit une plaque de verre recouverte d'une couche d'or de 35 nm. Cette épaisseur d'or a été choisie car elle correspond à la couche minimale pour avoir un contact électrique. L'électrode de référence utilisée dans le montage est une électrode au calomel à KCl saturé munie d'un pont salin rempli de KNO_3 1M et l'électrode auxiliaire un disque de platine de $0,8 \text{ cm}^2$ (XM 150, Radiometer) placé au dessus de l'électrode de travail.

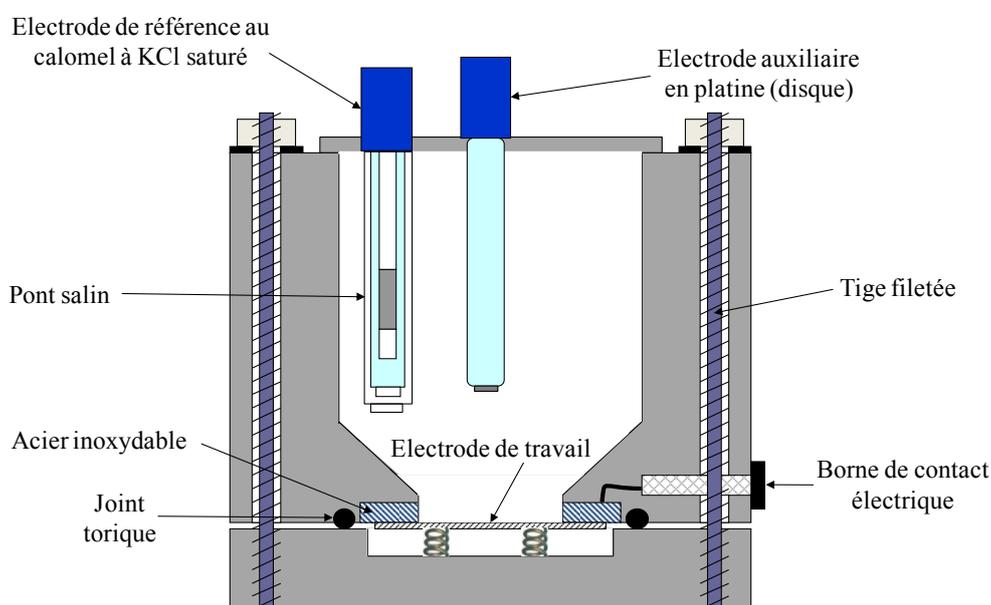


Figure 19 : Cellule d'étude pour l'électrodéposition sur des surfaces de $\pi \text{ cm}^2$.

Les synthèses ont été réalisées avec un potentiostat/galvanostat PGSTAT 302 de la marque Autolab piloté par ordinateur avec le logiciel NOVA.

Les plaques de verre ont nécessité un prétraitement afin d'obtenir une meilleure adhérence de l'or. En effet, l'or a une adhérence limitée sur le verre et se décolle par simple contact avec l'électrolyte. Ce prétraitement consiste en la déposition d'une monocouche de molécules organiques, comme un silane organofonctionnel [139] et comprend plusieurs étapes :

- En premier lieu, un nettoyage chimique est réalisé par immersion des plaques pendant 20 minutes dans un mélange comprenant un volume d'eau oxygénée à 30% et quatre volumes d'acide sulfurique à 96%. Les plaques sont ensuite rincées avec de l'eau osmosée puis séchées à l'étuve à 105°C pendant 10 minutes.
- Les plaques sont alors plongées pendant 10 minutes dans un mélange contenant 10 g de (3-Mercaptopropyl) triméthoxysilane, 10 g d'eau et 400 g de 2-propanol. Ce mélange est porté à reflux pendant toute la durée de la manipulation. Le verre est ensuite placé à l'étuve à 105°C pendant 8 minutes après un rinçage au 2-propanol. Ces deux dernières étapes (reflux dans le mélange et séchage à l'étuve) sont répétées deux fois.

Les plaques de verre traitées ont ensuite été recouvertes d'or (35 nm) par pulvérisation cathodique à l'aide d'un métalliseur SC 7620 de la marque Polaron.

II. Méthodes de caractérisation

Après synthèse, les matériaux électrodéposés ont été caractérisés d'un point de vue cristallographique, morphologique et stœchiométrique. Les propriétés thermoélectriques ont également été déterminées.

A. Analyses cristallographiques

1. Diffraction des rayons X

Les échantillons obtenus ont été analysés par diffraction des rayons X avec un appareil INEL XRG 2500 équipé d'un détecteur courbe CPS 120 et utilisant comme source la

radiation $K_{\alpha 1}$ du cuivre (0,15405 nm) ou $K_{\alpha 1}$ du cobalt (0,17889 nm). Suite à l'acquisition par le laboratoire d'un nouvel appareil, certaines analyses ont été réalisées sur un appareil BRUKER D8 Advance équipé d'un détecteur Lynxeyes (système θ - θ) et utilisant la radiation $K_{\alpha 1}$ du cuivre (0,15405 nm).

Les films minces électrodéposés sont placés directement avec leur substrat (or ou acier inoxydable) sur le porte échantillon. L'analyse peut ainsi être faite sur le matériau non broyé pour observer les effets de texture. Les erreurs sur les valeurs des angles de Bragg sont corrigées par l'emploi du silicium comme étalon.

2. Paramètres de maille

A partir des réflexions observées sur les diagrammes de diffraction de rayons X et de leurs indexation (h, k, l), la détermination précise des paramètres de la maille hexagonale a été entreprise à l'aide du programme TOPAS (BRUKER) qui utilise la méthode des moindres carrés. L'erreur sur les différentes mesures est d'environ 1 %.

3. Taille des grains

La taille des grains a été déterminée grâce au logiciel EVA (BRUKER) qui utilise l'équation de Scherrer. Cette formule utilise la largeur des pics de diffraction à mi hauteur et se définit de la manière suivante :

$$D = \frac{k \times \lambda}{f_{\text{whm}} \times \cos \theta}$$

Avec : D : diamètre des grains (nm)

f_{whm} : largeur à mi-hauteur de la raie correspondant au plan (hkl)
(radian)

θ : position sur le diagramme de la raie correspondant au plan (hkl)
(radian)

λ : longueur d'onde de travail (nm)

k : facteur de forme (k = 0,9)

L'erreur sur la mesure est d'environ 5 %.

4. Etude de la texture

L'étude de la texture des échantillons a été réalisée au Laboratoire d'Etude des Textures et Applications aux Matériaux (LETAM) à l'université Paul Verlaine-Metz

a. Principe

La texture représente les orientations cristallographiques que prennent les grains d'un métal dans des conditions données. La position des grains étant généralement repérée par rapport à un repère lié à l'échantillon (X, Y ou Z) où Z est la direction normale et X et Y sont deux directions du plan de l'échantillon (Figure 20).

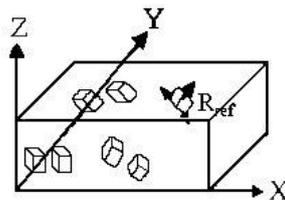


Figure 20 : Repère de référence des cristallites de l'échantillon

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

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

On matérialise alors l'intersection d'une direction $n_{(hkl)}$ considérée ($n_{(hkl)}$ étant la normale au plan (hkl) qui diffracte) avec une surface sphérique de rayon égal à 1, appelée sphère de pôles, par un point P, appelé pôle du plan (hkl) (Figure 21). Une droite reliant le

point P au pôle sud (S) de la sphère des pôles traverse le plan équatorial (π) en P'. P' est appelé projection stéréographique de P sur π . Ainsi on appelle figures de pôles la projection stéréographique de l'ensemble des normales à une famille donnée de plans réticulaires $\{hkl\}$ provenant de tous les grains de l'échantillon projetés dans un plan de référence π .

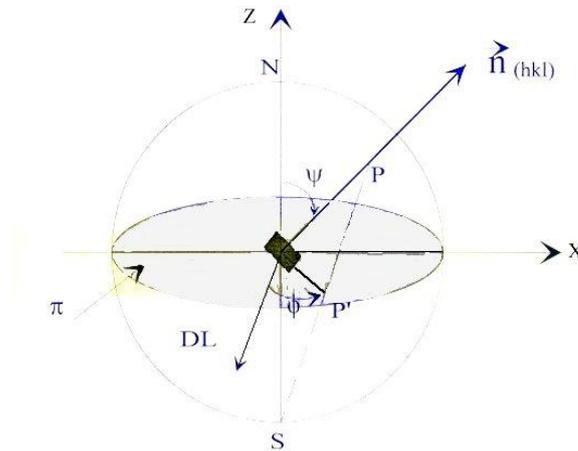


Figure 21 : Sphère de pôles

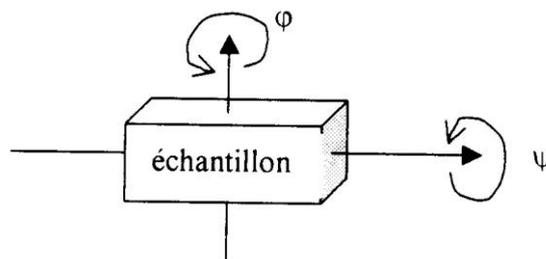


Figure 22 : Axes de rotation des échantillons

Une figure de pôle comporte des lignes de niveaux qui relient les points possédant une même intensité, c'est-à-dire des orientations suivant lesquelles la densité des plans (hkl) est identique. Pour balayer la sphère de pôles, l'échantillon effectue deux rotations simultanées autour de deux axes perpendiculaires (Figure 22) :

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

La position de chaque normale est alors définie par les coordonnées (ψ , φ). Dans le but de définir, pour un même échantillon, son orientation cristallographique avec précision, il est nécessaire d'utiliser plusieurs figures de pôles [140, 141]. L'orientation préférentielle est généralement décrite par le plan (hkl) parallèle à la surface de l'échantillon. La plupart des mesures cristallographiques sont faites à partir de la diffraction des rayons X à partir d'un goniomètre de texture [142, 143].

b. Appareillage

Le goniomètre de texture conçu au Laboratoire d'Etude des Textures et Application aux Matériaux (LETAM) possède 4 axes de rotation (Figure 23) :

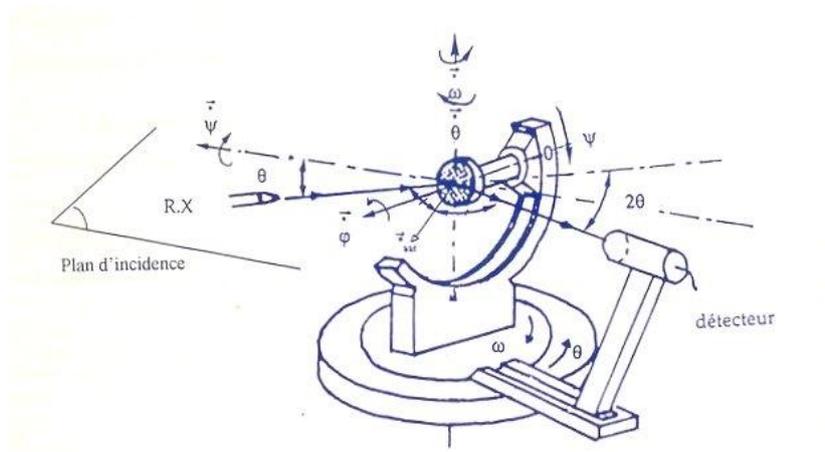


Figure 23 : Goniomètre de texture

- un axe ψ appartenant au plan d'incidence donc au plan de l'échantillon.
- un axe φ perpendiculaire à la surface de l'échantillon.

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

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

La source de rayons X est un tube à anticathode de fer K_α ($\lambda = 0,19373$ nm), les rayons diffractés par l'échantillon sont captés par un détecteur courbe (INEL CPS 120). Cet appareil permet d'enregistrer plusieurs figures de pôles simultanément et d'obtenir les diagrammes de diffraction en 2θ .

Cette étude a été réalisée sur des films électrodéposés sur une plaque de verre métallisée à l'or, l'analyse pouvant se faire sans décollement de l'échantillon de son substrat.

c. Calcul des coefficients de texture

Les coefficients de texture C_i des différentes raies observées ont également été déterminés à partir des diagrammes de diffraction réalisés au LEM, permettant ainsi d'identifier l'orientation préférentielle des grains. Ces coefficients sont calculés selon la relation suivante [144] :

$$C_i = \frac{I_i/I_{0i}}{(1/N) \sum_{i=1}^N I_i/I_{0i}}$$

Avec : I_i : intensité du pic étudié à une orientation i

I_{0i} : intensité du pic du composé de référence

N : nombre de réflexions considéré pour l'analyse du cliché de diffraction

B. Etude de la morphologie

L'étude de la morphologie permet de mettre en évidence l'état de surface des échantillons. Différentes analyses ont été mises en œuvre afin de déterminer l'état morphologique des films synthétisés.

Les observations de surface ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage PHILIPS XL 30 au Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses (SCMEM) de l'Université Henri Poincaré (Nancy I). A partir des images obtenues, la taille des agrégats de grains ainsi que le pourcentage de recouvrement ont été déterminés. La taille des agrégats de grains a été déterminée par mesure à la règle suivant l'échelle de l'image considérée, une moyenne étant effectuée sur une quinzaine de résultats. Le pourcentage de recouvrement a, quant à lui, été calculé en utilisant le logiciel PAINT SHOP PRO suivant un histogramme de nuance de gris, un fort contraste étant observé entre le composé électrodéposé et le substrat non recouvert.

La rugosité des échantillons a été déterminée à l'aide d'un microscope interférométrique à balayage WYCO NT1100 Optical Profiler au Laboratoire de Physique et Mécanique des Matériaux (LPMM) de l'Université Paul Verlaine-Metz. La rugosité de certains échantillons a été étudiée par Microscopie à Force Atomique (Pacific Nanotechnology Nano-R2) au Laboratoire de Physique des Milieux Denses de l'Université Paul Verlaine-Metz.

Toutes ces caractéristiques, que ce soit état de surface ou rugosité, ont été étudiées sur des échantillons non décollés du substrat (acier inoxydable ou or) sur la surface du film en contact avec l'électrolyte.

C. Détermination de la stœchiométrie

La stœchiométrie des composés obtenus a été déterminée par analyse par microsonde de Castaing (CAMECA SX50 et SX100), analyses réalisées au Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses de l'Université Henri Poincaré (Nancy I).

Les composés à soumettre à l'étude sont, après nettoyage, retirés du support puis enrobés sur la tranche dans une résine Epoxy puis polis avec du papier SiC de granulométrie décroissante (800, 1200, 2400) suivi d'un polissage fin avec des pâtes diamantées de 3 et 1 μm . Les échantillons polis sont métallisés au carbone avant d'être analysés.

La stœchiométrie des composés (représentée dans l'ensemble du document par le pourcentage atomique de tellure) est calculée en faisant la moyenne de cinq points réalisés sur chaque échantillon. L'erreur du pourcentage atomique de chaque élément est de 1%.

D. Mesures des propriétés thermoélectriques

1. Préparation des échantillons

Les mesures thermoélectriques ont été réalisées exclusivement sur des dépôts obtenus sur un substrat or. Pour la réalisation des mesures, les dépôts obtenus ont été mis en résine Epoxy puis, une fois la résine durcie, décollés du substrat. L'or situé en dessous de l'échantillon est éliminé par dissolution avec du mercure. Les résidus de mercure restés sur le dépôt sont retirés à l'aide d'un pinceau puis le film est nettoyé avec de l'alcool. Cette préparation des échantillons peut cependant s'avérer délicate pour les dépôts, des défauts structuraux pouvant être créés lors de la phase de décollement.

2. Mesure du coefficient Seebeck

Le coefficient Seebeck ou pouvoir thermoélectrique noté α correspond à la capacité d'un matériau thermoélectrique à transformer une différence de température en différence de potentiel. Il se définit de la manière suivante :

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

où ΔV représente la différence de potentiel aux bornes de l'échantillon et ΔT la différence de température entre ces deux points.

La mesure est réalisée parallèlement au film, à température ambiante, sur un montage conçu au laboratoire représenté schématiquement sur la Figure 24.

La différence de température ΔT est établie en plaçant l'échantillon entre une source chaude et une source froide dont les températures respectives sont mesurées à l'aide de thermocouples de type K. La différence de potentiel est mesurée entre deux points de l'échantillon, au niveau des sources froide et chaude, par contact avec de la laque d'argent.

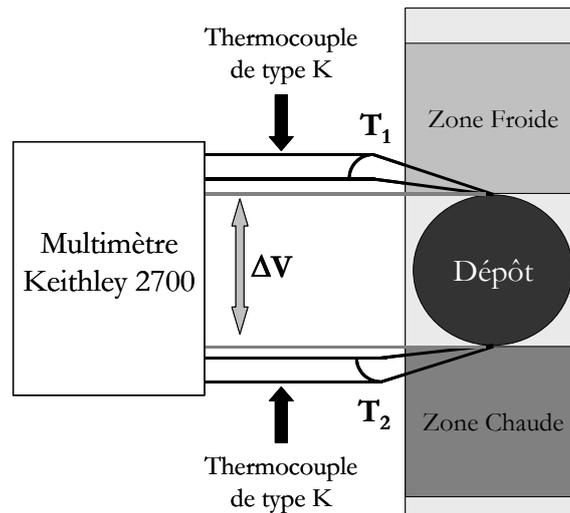


Figure 24 : Schéma du montage de mesure du coefficient Seebeck.

3. Mesure de résistivité et d'effet Hall

Les mesures de résistivité, de concentration de porteurs et de mobilité des porteurs ont été réalisées avec un appareil automatisé HEM (Hall Effect Measurement) 2000 de la marque EGK.

La technique employée, dite des "4 contacts" ou technique de Van der Pauw, permet d'obtenir la conductivité (σ) du matériau étudié (échantillons plats et compacts).

En présence d'un champ magnétique supplémentaire orthogonal au courant, les porteurs subissent une déviation sous l'effet de la force de Lorentz conduisant à la formation d'un champ électrique dans le semi-conducteur : c'est l'effet Hall. La tension mesurable obtenue dite tension de Hall (V_H en Volts) est liée aux paramètres expérimentaux de la façon suivante :

$$V_H = \pm \frac{R_H B_i}{L}$$

Avec : L : dimension de l'échantillon dans la direction du champ magnétique

B_i : valeur du champ magnétique

R_H : constante de Hall

La constante de Hall peut être définie comme suit :

$$\frac{1}{R_H} = Ne$$

Avec : N : nombre de porteurs
e : charge des porteurs

Cette constante est négative dans le cas où la conductivité est assurée par les électrons et positive dans le cas où elle est assurée par les trous. Ainsi, le signe de la tension de Hall (et également celui de la constante de Hall) permet de connaître celui de la charge des particules en mouvements. C'est ainsi que l'on définit le type n ou p de conduction de l'échantillon semi-conducteur.

Expérimentalement, la mesure de R_H permet de déterminer la valeur de N. Il est également possible de déterminer la valeur de la mobilité (μ) à partir de la mesure d'effet Hall et de la résistivité ($\rho = 1/\sigma$) :

$$\mu = \frac{1}{\rho Ne}$$

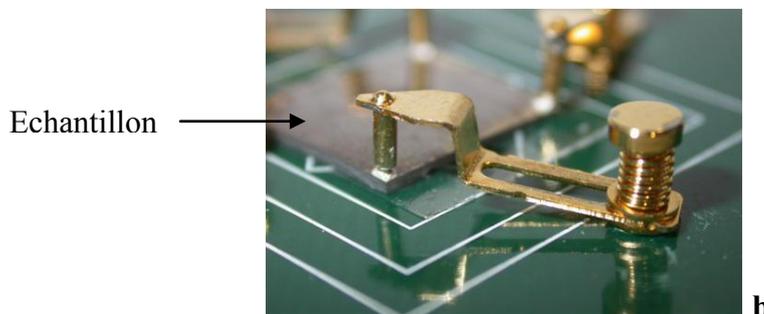
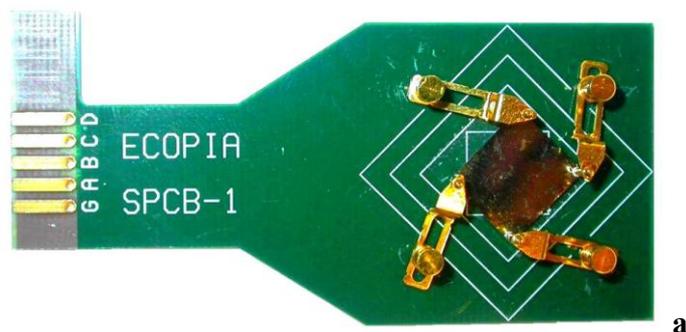


Figure 25 : Porte échantillon utilisé pour les mesures d'effet hall (a). Détail d'une pointe de contact (b).

Le porte échantillon (Figure 25 a) consiste en une plaque de bakélite dont les dimensions sont établies pour pouvoir être insérée sans difficulté dans la cellule de mesure. Ce porte échantillon possède un circuit imprimé comportant 4 points de contact. L'échantillon, placé au centre de la plaque, est relié aux circuits imprimés par l'intermédiaire de pointes permettant de s'affranchir de la soudure de fils sur l'échantillon. Le dispositif prend ainsi en sandwich l'échantillon (Figure 25 b). Le contact entre le film et les pointes est assuré par des petites gouttes de laque d'argent. Les mesures sont effectuées à température ambiante sous un champ magnétique perpendiculaire à la surface des films, généré par un aimant bipolaire de 0,51T.

CHAPITRE 3

*Nucléation et croissance de
dépôts de tellure de bismuth*

La synthèse par voie électrochimique fait intervenir de nombreux phénomènes dépendant des paramètres choisis : densité de courant, électrolyte. En mode pulsé, les paramètres sont plus nombreux puisque les temps d'impulsion et de pause viennent s'ajouter aux autres variables. Cette augmentation du nombre de paramètres rend les processus plus complexes dans leur compréhension. Ce sont ces différents éléments qui ont été étudiés dans ce chapitre.

La première partie est consacrée à l'étude des phénomènes de nucléation et de croissance, processus en compétition et influençant la morphologie des dépôts. La détermination du type de nucléation intervenant dans la croissance des grains de tellure de bismuth a donc été étudiée.

Les processus de transfert de charge et de transport de matière, influençant le temps de déposition ont été étudiés dans une deuxième partie. La charge de la double couche, traduisant les phénomènes de transfert de charge ainsi que la détermination des temps de transition suivant les paramètres d'impulsion imposés ont été développés.

Enfin, l'influence des paramètres intervenant dans l'électrodéposition pulsée (temps d'impulsion et de pause, densité de courant imposée, rapport $\text{Bi}^{+III}/\text{Te}^{+IV}$) sur la morphologie des films (recouvrement, taille des grains) ainsi que sur leur stœchiométrie ont fait l'objet d'une troisième partie.

Ces différentes étapes ont permis de définir les paramètres permettant d'obtenir des films possédant les propriétés morphologiques (rugosité, recouvrement, taille des grains) optimales ainsi que la stœchiométrie souhaitée.

I. Détermination du type de nucléation

A. Définition de la nucléation

Dans un processus d'électrodéposition, les ions sont transférés jusqu'au substrat par migration, convection et diffusion. Ils croisent l'interface électrique lorsque la réaction de transfert de charge a lieu et sont finalement incorporés à la structure cristalline, l'étape finale étant la cristallisation. Cette cristallisation s'opère soit par la croissance de grains existants soit par la nucléation de nouveaux grains. Ces deux processus sont en compétition, dépendant

des paramètres chimiques et électrochimiques, et influant essentiellement sur la taille des grains, la morphologie et la rugosité des dépôts. Afin de pouvoir contrôler l'aspect morphologique des films électrodéposés, il est donc nécessaire d'identifier les mécanismes de nucléation intervenant dans une synthèse électrochimique ainsi que l'influence des différents paramètres, chimiques ou électrochimiques, sur cette nucléation.

La première interprétation de la croissance électrochimique en termes de modèle atomique considérait le substrat comme un monocristal exempt d'imperfections. Cette surface parfaite n'a pas de sites de croissance et la nucléation est la première étape du processus de déposition. Les premiers modèles de nucléation ont été décrits en 1930 par Erder-Gruz et Volmer [145, 146]. En 1949, Frank mit en évidence que le substrat, décrit jusqu'alors comme une surface parfaite, a en réalité une multitude d'imperfections et de sites de croissance [147]. Cette considération a introduit un changement majeur dans l'interprétation théorique des processus de déposition et a induit la création de nouveaux modèles de nucléation.

Dans le cas de la croissance d'une multicouche polynucléaire, cas concernant l'électrodéposition de couches minces, il existe deux modèles de nucléation : la nucléation bidimensionnelle (2D) et la nucléation tridimensionnelle (3D). Pour chaque modèle de nucléation, deux types de nucléation peuvent être distingués :

- La nucléation instantanée : dans ce type de nucléation, tous les sites de réaction à la surface du substrat sont activés simultanément et le nombre de nucléi est saturé dans les premiers instants de déposition.
- La nucléation progressive : pour ce type de nucléation, le nombre de nucléi formés à la surface n'est pas à saturation et de nouveaux nucléi apparaissent progressivement tout au long de la déposition.

Bewick, Fleischmann et Thirsk ont montré qu'il est possible de déterminer le type de nucléation intervenant dans une électrodéposition multicouche polynucléaire grâce aux courbes chronoampérométriques, dans le cas d'un modèle de nucléation bidimensionnelle [148]. La relation théorique entre le courant et le temps pour la nucléation 2D est donnée par les équations suivantes :

Dans le cas d'une nucléation instantanée :

$$\frac{i}{i_{\max}} = \frac{t}{t_{\max}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\left(\frac{t}{t_{\max}} \right)^2 - 1 \right) \right]$$

Dans le cas d'une nucléation progressive :

$$\frac{i}{i_{\max}} = \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^2 \exp\left[-\frac{2}{3}\left(\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^3 - 1\right)\right]$$

Avec : i_{\max} : courant maximum relevé sur la courbe $i = f(t)$

t_{\max} : temps auquel est relevé i_{\max} sur la courbe $i = f(t)$

La représentation graphique des courbes théoriques est illustrée dans la Figure 26.

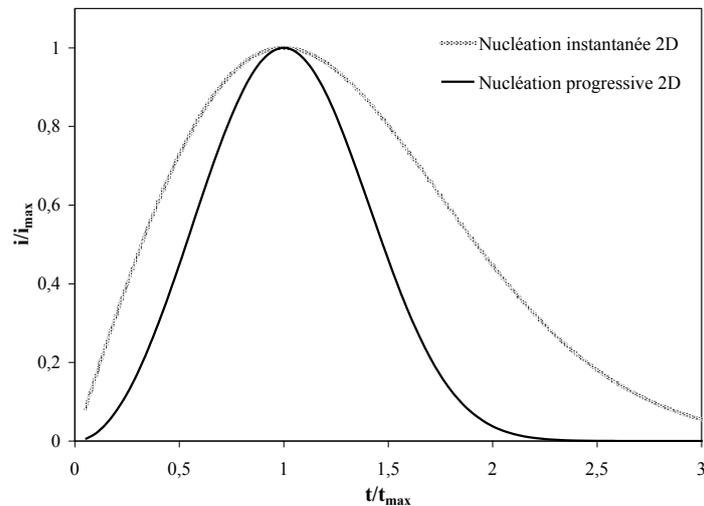


Figure 26 : Courbes théoriques de nucléation 2D selon les modèles définis par Bewick, Fleischmann et Thirsk [148].

Scharifker et Hills ont par la suite développé, selon les travaux de Bewick *et coll.*, la théorie des courbes chronoampérométriques appliquée à la nucléation tridimensionnelle [149]. Selon cette théorie, les relations existant entre le courant et le temps sont données par les formules suivantes :

Pour la nucléation instantanée :

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = \frac{1,9542}{t/t_{\max}} \left(1 - \exp\left[-1,2564\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)\right]\right)^2$$

Et pour la nucléation progressive :

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = \frac{1,2254}{t/t_{\max}} \left(1 - \exp\left[-2,3367 \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^2\right]\right)^2$$

L'allure des courbes théoriques de nucléation 3D est présentée dans la Figure 27.

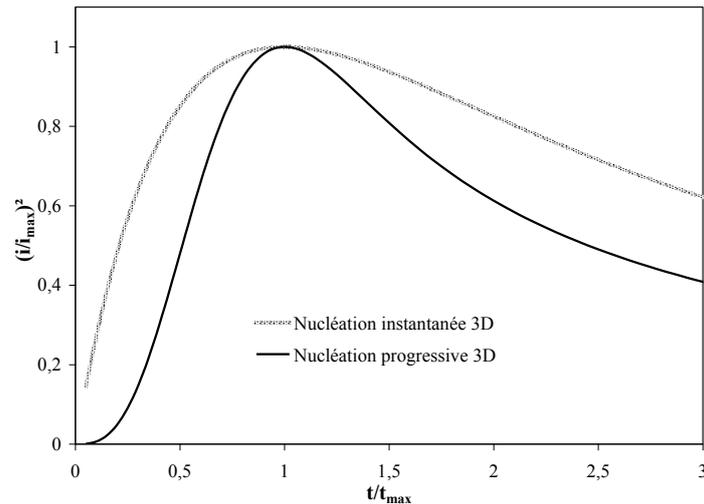


Figure 27 : Courbes théoriques de nucléation 3D selon les modèles définis par Scharifker et Hills [149].

A partir des valeurs i_{\max} et t_{\max} relevées sur les courbes chronoampérométriques, Allongue et Souteyrand ont défini la relation permettant de calculer la densité de nucléi créés [150] :

$$N_0 = 0,0652 \frac{1}{(8\pi CM/\rho)^{1/2}} \frac{(zFC)^2}{i_{\max}^2 t_{\max}^2}$$

Avec : N_0 : nombre de nucléi créés

z : nombre d'électrons entrant en jeu dans la demi-équation électrochimique (18 dans le cas de Bi_2Te_3)

F : nombre de Faraday (96500 C)

C : somme des concentrations de tous les ions électroactifs utilisés pour la formation du composé (ions Bi^{III} et Te^{IV} dans le cas de Bi_2Te_3)

M : masse molaire du composé (800,76 g/mol dans le cas de Bi_2Te_3)

ρ : densité du composé (7,86 g/cm³ dans le cas de Bi_2Te_3)

Afin de définir quel type de nucléation intervient dans la synthèse du tellure de bismuth, ces modèles ont été comparés aux courbes chronoampérométriques tracées dans différentes conditions expérimentales (électrolyte, potentiel, substrat).

B. Tracé des courbes chronoampérométriques

Les courbes $i = f(t)$ ont été tracées à plusieurs valeurs de potentiels (-170, -250 et -400 mV/ECS) choisis selon la courbe voltampérométrique obtenue pour un électrolyte contenant du bismuth et du tellure (Figure 28) dans le but d'observer le comportement de l'électrolyte et d'étudier la nucléation à des valeurs de potentiel significatives dans la synthèse du tellure de bismuth. Ainsi, un potentiel de -170 mV/ECS correspond au potentiel optimal pour l'obtention de Bi_2Te_3 en mode continu, selon les précédentes études réalisées par S. Michel [74]. Un potentiel de -250 mV/ECS correspond, quant à lui, au palier de diffusion de la formation de Bi_2Te_3 . Finalement, un potentiel de -400 mV/ECS se situe dans le mur de réduction de l'eau.

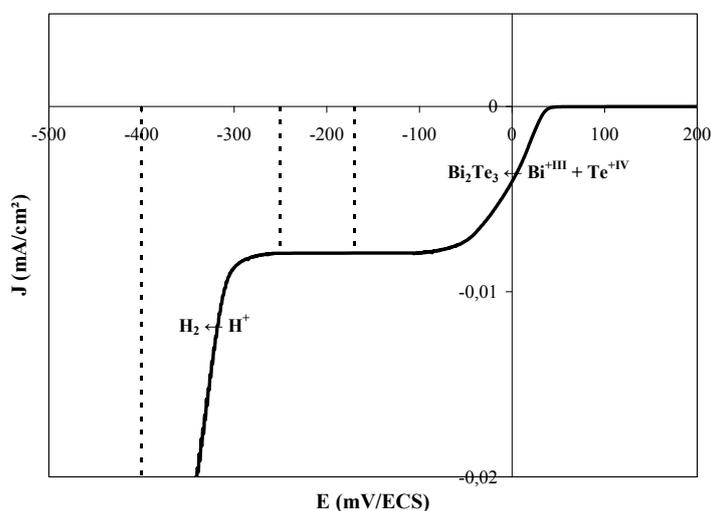


Figure 28 : Comportement électrochimique d'un électrolyte Bi-Te, $[\text{Te}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{M}$, $\text{Bi/Te} = 1$ en milieu HNO_3 1M. Electrode de travail : acier inoxydable, $S = 0,02 \text{ cm}^2$. $v_{\text{agitation}} = 625 \text{ tours/min}$, $v_{\text{balayage}} = 1 \text{ mV/s}$.

Différents électrolytes ont été utilisés, présentant tous une concentration en ions Te^{IV} de 2.10^{-2}M et un rapport Bi/Te variant de 1 à 3. Ces électrolytes ont été choisis suivant des études réalisées auparavant par S. Michel [74]. Cet auteur a en effet montré qu'il est nécessaire d'enrichir l'électrolyte en bismuth pour obtenir un composé de type Bi_2Te_3 et ce afin de compenser la différence de réapprovisionnement de la surface de l'électrode en ions Bi^{III} et Te^{IV} , le bismuth ayant un coefficient de diffusion plus faible que celui du tellure. Les tracés chronoampérométriques ont été réalisés sur deux substrats différents : l'or et l'acier inoxydable. Enfin, les courbes ont été tracées en présence de tensioactifs, ces molécules étant signalées dans la littérature comme susceptible d'influencer la croissance des grains et de jouer sur la morphologie des dépôts [68].

Les différentes courbes obtenues montrent que, quelles que soient les conditions expérimentales choisies, l'allure des tracés est sensiblement la même (Figure 29).

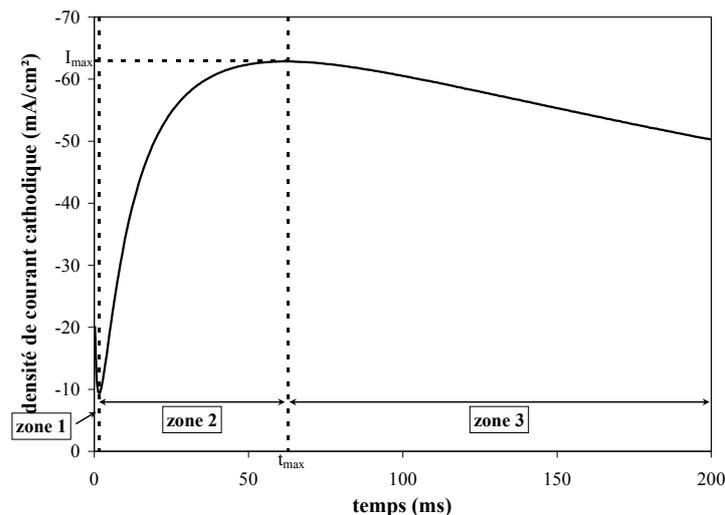


Figure 29 : Courbe chronoampérométrique caractéristique obtenue dans un électrolyte contenant des ions Bi^{III} et Te^{IV} ($[\text{Te}] = 2.10^{-2}\text{M}$, Bi/Te = 1, 2 ou 3, dans HNO_3 1M). Substrat : acier inoxydable ($S = 0,02 \text{ cm}^2$) ou or ($S = 0,01 \text{ cm}^2$).

Le tracé caractéristique peut être divisé en trois intervalles de temps [153] :

- Au début, dans le premier intervalle (zone 1), le courant augmente brusquement avant de chuter. Ce courant correspond à celui de la charge de la double couche.

- Dans le second intervalle (zone 2), une augmentation du courant est observée. Cet accroissement est dû à la croissance des nucléi indépendants auquel vient s'ajouter le développement de nouveaux nucléi.
- Le troisième intervalle (zone 3) se traduit par une baisse du courant qui est observée lorsque les zones de diffusion autour des nucléi se chevauchent et lorsque les centres de croissance empiètent les uns sur les autres. Cette diminution du courant est due à une baisse de la surface effective de l'électrode de travail mais également à une baisse de la concentration en espèces électroactives à la surface de l'électrode.

Si l'allure des courbes est identique, certaines différences apparaissent au niveau de la durée des différents intervalles de temps et des intensités obtenues. Une comparaison plus approfondie a donc été mise en œuvre afin d'identifier ces variations pouvant apparaître suivant les différents paramètres envisagés (électrolyte, potentiel, substrat).

C. Etude de la nucléation sur acier inoxydable

Les courbes chronoampérométriques obtenues sur acier inoxydable ont été tracées avec un électrolyte présentant un rapport de concentration Bi/Te de 1.

Les courbes chronoampérométriques obtenues ont tout d'abord été comparées aux modèles théoriques de nucléation 2D (Figure 30).

Les tracés expérimentaux s'éloignent fortement des modèles théoriques, révélant que le tellure de bismuth ne fait pas intervenir une nucléation de type 2D. Une comparaison des courbes chronoampérométriques avec les modèles de nucléation 3D a donc été réalisée (Figure 31).

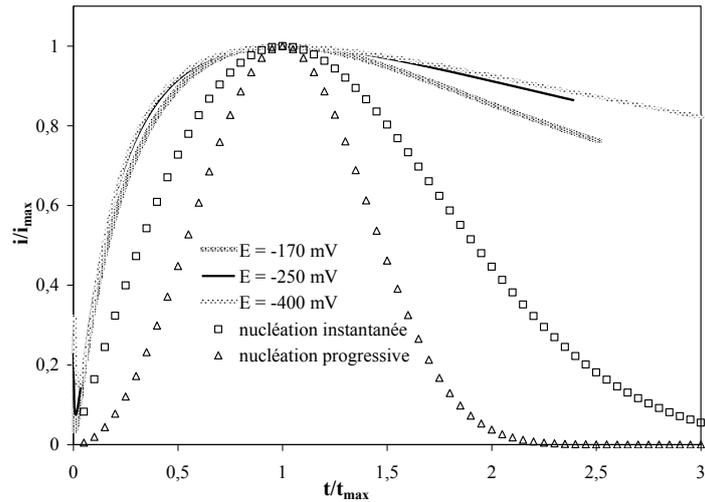


Figure 30 : Courbes de nucléation 2D $i/i_{\max} = f(t/t_{\max})$ obtenues à partir des courbes chronoampérométriques réalisées sur substrat acier inoxydable ($S = 0,02 \text{ cm}^2$) à différentes valeurs de potentiel. Electrolyte : $[\text{Te}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $\text{Bi/Te} = 1$ en milieu HNO_3 1M.

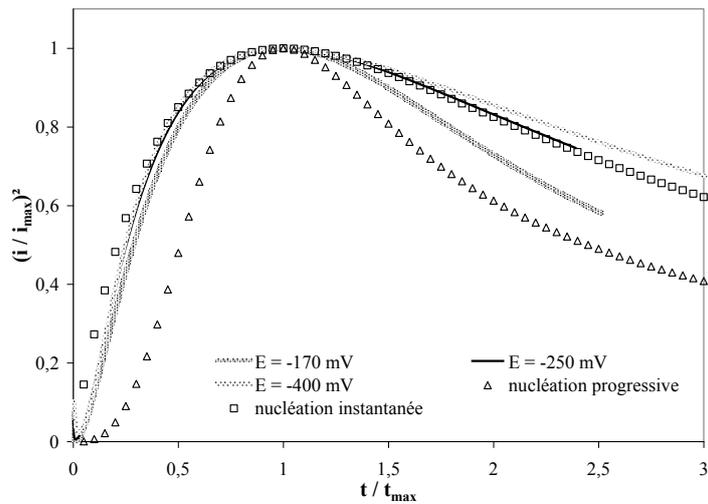


Figure 31 : Courbes de nucléation 3D $(i/i_{\max})^2 = f(t/t_{\max})$ obtenues à partir des courbes chronoampérométriques réalisées sur substrat acier inoxydable ($S = 0,02 \text{ cm}^2$) à différentes valeurs de potentiel. Electrolyte : $[\text{Te}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $\text{Bi/Te} = 1$ en milieu HNO_3 1M.

Ces courbes montrent que l'électrodéposition du tellure de bismuth fait intervenir une nucléation de type instantanée 3D. En particulier, celle correspondant à un potentiel de -250 mV/ECS concorde parfaitement avec le modèle théorique. En revanche, les tracés obtenus aux autres valeurs de potentiel présentent des écarts par rapport au modèle. Dans le

cas d'un potentiel égal à -170 mV/ECS, la courbe expérimentale suit le modèle de nucléation instantanée au début mais quand le rapport t/t_{\max} augmente, celle-ci se rapproche du modèle de nucléation progressive, suggérant que des temps trop longs ne peuvent conduire à des dépôts denses et uniformes. Pour la courbe correspondant à un potentiel de -400 mV/ECS, une légère dérive entre la courbe expérimentale et le modèle théorique de nucléation instantanée est observée. Une concordance peut être réalisée avec la courbe voltampérométrique obtenue sur un substrat acier inoxydable en utilisant le même électrolyte (Figure 28). Selon ce tracé, les potentiels de -170 et -250 mV/ECS correspondent au palier de diffusion de la vague de réduction des ions $\text{Bi}^{+\text{III}}$ et $\text{Te}^{+\text{IV}}$ en Bi_2Te_3 . En revanche, dans le cas d'un potentiel égal à -400 mV/ECS, la courbe $i = f(E)$ montre la réduction du proton. Cette réaction annexe vient s'ajouter à la formation de Bi_2Te_3 et peut ainsi expliquer la dérive de la courbe de nucléation observée à ce potentiel.

D. Etude de la nucléation sur or

1. Electrolyte présentant un rapport Bi/Te de 1

Dans le but d'étudier une éventuelle influence du substrat sur le type de nucléation, les courbes chronoampérométriques ont été réalisées sur de l'or en utilisant le même électrolyte que celui utilisé sur un substrat acier inoxydable ($[\text{Te}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{M}$, $\text{Bi/Te} = 1$).

Les courbes expérimentales, présentées dans la Figure 32, montrent que la nucléation intervenant dans l'électrodéposition de Bi_2Te_3 sur un substrat or est de même nature que sur acier inoxydable, c'est-à-dire de type instantané 3D. Pour une même valeur de potentiel, les courbes obtenues sur or et sur acier inoxydable sont très proches l'une de l'autre. La très légère différence observée peut être expliquée en comparant les courbes voltampérométriques obtenues sur les deux substrats (Figure 33).

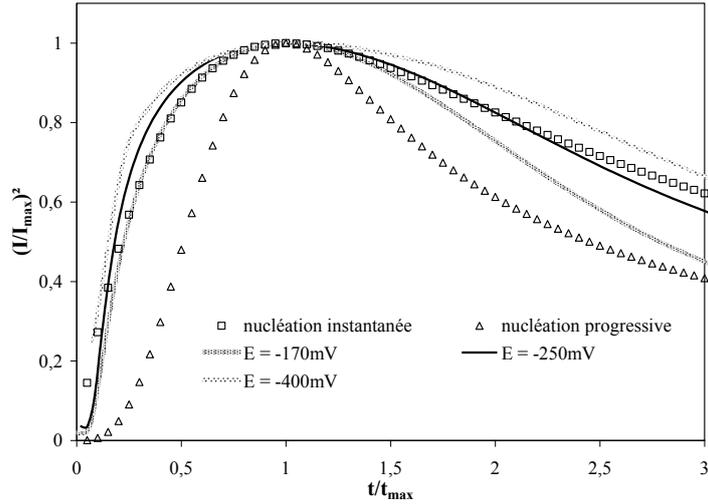


Figure 32 : Courbes de nucléation 3D $(i/i_{\max})^2 = f(t/t_{\max})$ obtenues à partir des courbes chronoampérométriques réalisées sur substrat or ($S = 0,01 \text{ cm}^2$) à différentes valeurs de potentiel. Electrolyte : $[\text{Te}] = 2.10^{-2}\text{M}$, $\text{Bi}/\text{Te} = 1$ en milieu HNO_3 1M.

Ainsi, à un potentiel de -250 mV , la réaction observée sur acier inoxydable est la formation du tellure de bismuth, cette valeur de E correspondant au palier de diffusion de la réduction des ions Bi^{III} et Te^{IV} , d'après la courbe $i = f(E)$ obtenue sur ce substrat.

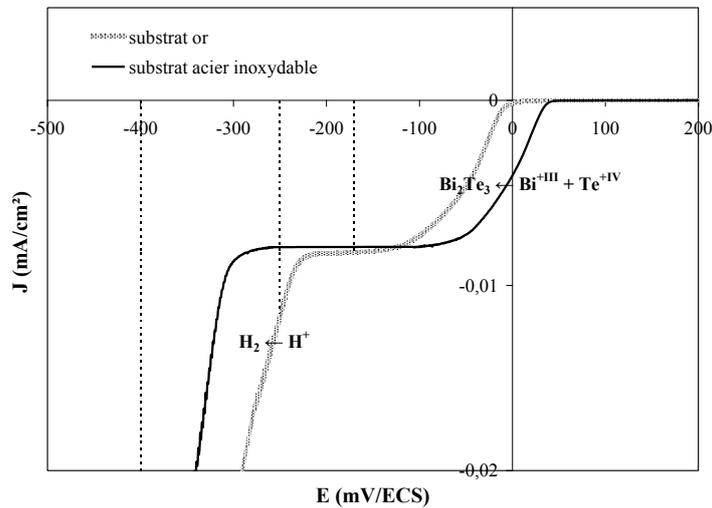


Figure 33 : Comportement électrochimique d'un électrolyte Bi-Te, $[\text{Te}] = 2.10^{-2}\text{M}$, $\text{Bi}/\text{Te} = 1$ en milieu HNO_3 1M sur deux substrats différents. Electrodes de travail : acier inoxydable ($S = 0,02 \text{ cm}^2$) ou or ($S = 0,01 \text{ cm}^2$). $v_{\text{agitation}} = 625 \text{ tours/min}$, $v_{\text{balayage}} = 1 \text{ mV/s}$.

En revanche, sur or, la réduction du proton peut être observée à ce potentiel, le mur de réduction apparaissant vers -220 mV/ECS. Deux réactions différentes ont donc lieu pour un même potentiel appliqué suivant le substrat utilisé. Ceci pourrait ainsi expliquer les différences observées sur les courbes de nucléation obtenues à ce potentiel de -250 mV/ECS. La même explication peut être envisagée pour un potentiel de -400 mV/ECS pour lequel la réduction du proton est observée, à savoir que pour cette valeur de E, la réaction est plus rapide sur or que sur acier inoxydable.

Un potentiel de -170 mV/ECS correspond quant à lui à la formation de Bi_2Te_3 et ce quel que soit le substrat envisagé. La différence observée entre les courbes de nucléation obtenues sur les deux substrats peut correspondre à une différence de cinétique de réduction suivant la surface de déposition envisagée, la réaction étant plus rapide sur acier inoxydable que sur or.

2. Changement du rapport Bi/Te dans l'électrolyte

Afin d'identifier l'éventuel effet de l'augmentation de la concentration en ions Bi^{+III} dans l'électrolyte sur la nucléation, différentes expérimentations ont également été réalisées avec des rapports Bi/Te dans la solution de 2 et 3.

La comparaison des courbes expérimentales obtenues pour chaque rapport de concentration à un potentiel de -170 mV (Figure 34) montre des différences suivant le rapport Bi/Te envisagé. En effet, pour un rapport Bi/Te de 1, la courbe expérimentale de nucléation suit au départ le modèle de nucléation instantanée mais quand la valeur de t/t_{max} augmente, celle-ci se rapproche plutôt du modèle de nucléation progressive. En revanche, pour les rapports Bi/Te de 2 et 3, les courbes expérimentales sont, dès le départ assez éloignées du modèle instantané et s'en écartent de plus en plus quand la valeur t/t_{max} augmente.

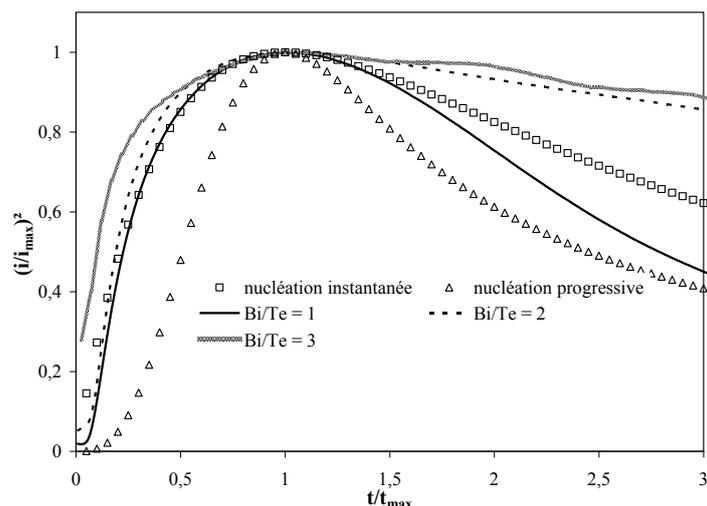


Figure 34 : Courbes de nucléation 3D $(i/i_{\max})^2 = f(t/t_{\max})$ obtenues à partir des courbes chronoampérométriques réalisées sur substrat or ($S = 0,01 \text{ cm}^2$) pour un potentiel de -170 mV/ECS .
Electrolytes : $[\text{Te}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $\text{Bi/Te} = 1, 2$ ou 3 en milieu HNO_3 1 M .

Ces différences ne sont pas dues à des systèmes électrochimiques différents. En effet, les courbes voltampérométriques réalisées pour les trois électrolytes analysés (Figure 35) montrent que, quel que soit le rapport Bi/Te dans la solution, la réaction observée à -170 mV/ECS correspond à la formation de Bi_2Te_3 . Après le t_{\max} , les courbes présentent un fort courant qui décroît très faiblement. De plus, la décroissance ne suit pas une loi en $t^{-1/2}$, excluant ainsi la présence d'un contrôle diffusionnel unique, selon l'équation de Cottrell. L'allure observée pourrait dans ce cas trouver son origine dans deux phénomènes :

- Un contrôle de la croissance par la cinétique en plus du phénomène diffusionnel.
- Une croissance multicouche polynucléaire.

Sur ce dernier point, Armstrong et Harrison ont montré que pour ce type de croissance, la courbe de nucléation possède une phase décroissante composée de plusieurs oscillations amorties suivi d'une stabilisation [151], ce qui correspond aux courbes expérimentales obtenues.

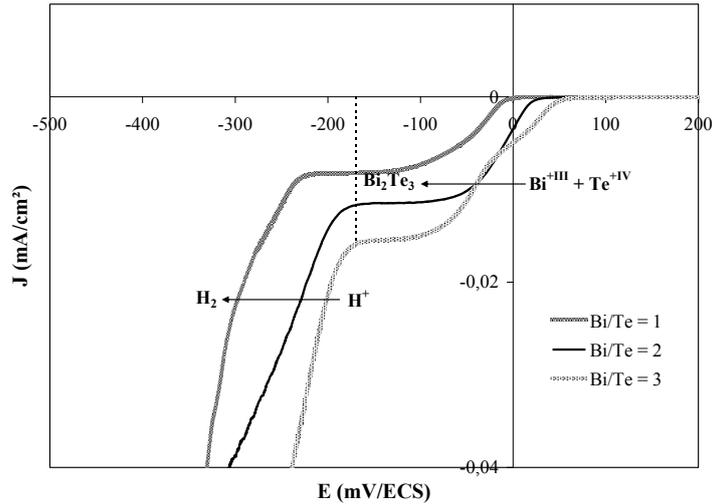


Figure 35 : Comportement électrochimique d'électrolytes Bi-Te, $[Te] = 2.10^{-2}M$, $Bi/Te = 1, 2$ ou 3 en milieu HNO_3 1M. Electrode de travail : or, $S = 0,01\text{ cm}^2$. $v_{agitation} = 625$ tours/min, $v_{balayage} = 1\text{ mV/s}$.

E. Ajout de tensioactifs dans l'électrolyte

Les agents tensioactifs sont cités dans la littérature comme susceptibles d'influencer la croissance des cristaux, permettant ainsi d'obtenir des dépôts de faible rugosité et possédant un éclat métallique [68].

La nucléation a donc été étudiée avec des électrolytes dans lesquels ont été rajoutés des tensioactifs, afin d'observer si ces agents ont une influence sur le mode de croissance des films.

Il existe de nombreuses molécules connues pour leurs propriétés d'agents tensioactifs. Cependant, l'étude s'est limitée à deux surfactants : la gomme arabique (ou gomme du Sénégal) et le dodécylsulfate de sodium (SDS). Ces composés ont été choisis suivant des études précédentes qui ont montré leur efficacité à améliorer la morphologie de surface des films électrodéposés [68, 136, 152]. Ces deux molécules présentent en outre des structures différentes, le SDS possédant une chaîne carbonée allongée reliée à un groupement sulfate, alors que la gomme arabique se présente sous la forme d'un polysaccharide acide fortement ramifié, qui peut ainsi leur donner une action différente.

1. Sur acier inoxydable

La nucléation sur acier inoxydable en présence de tensioactifs a été étudiée pour un rapport de concentrations Bi/Te dans l'électrolyte égal à 1 et contenant l'un ou l'autre des deux surfactants et ce afin de pouvoir comparer les courbes obtenues avec celles réalisées sans tensioactif dans l'électrolyte.

La comparaison des courbes expérimentales obtenues pour un potentiel de -250 mV/ECS (Electrode à Calomel Saturé) aux modèles théoriques de nucléation (Figure 36) montre une différence de nucléation suivant le surfactant envisagé.

Dans le cas de la gomme arabique, la courbe expérimentale concorde avec le modèle de nucléation instantanée 3D. La comparaison avec la courbe expérimentale obtenue sans tensioactif au même potentiel montre très peu de différences. L'ajout de gomme arabique dans l'électrolyte semble donc avoir un effet relativement limité sur la nucléation du tellure de bismuth.

En revanche, dans le cas du SDS, la courbe expérimentale obtenue se superpose à la courbe d'un modèle de nucléation progressive 3D. Cette différence de nucléation montre que le SDS a une action sur la formation des grains dans les premiers instants de croissance. La littérature précise que les tensioactifs ont la propriété de modifier le processus de déposition et de croissance des cristallites en s'adsorbant à la surface du substrat [153]. Il existe deux catégories de facteurs qui déterminent l'adsorption : la nature du substrat et les facteurs d'adsorption. En présence d'un additif, la quantité d'ions électroactifs adsorbés à la surface de l'électrode est diminuée, les molécules de tensioactifs s'adsorbant à leur place. Cette baisse de la quantité d'ions adsorbés peut s'apparenter à une baisse du coefficient de diffusion et entraîne une modification de la quantité et de la répartition des sites actifs à la surface de l'électrode. La nucléation instantanée pour laquelle tous les nucléi se développent dans les premiers instants de synthèse n'est ainsi plus valable. Les sites actifs vont ensuite être libérés au fur et à mesure de la synthèse, les molécules de tensioactifs se désorbant au cours du temps. Cette disponibilité croissante des sites explique ainsi l'obtention d'une nucléation de type progressif, nucléation pour laquelle de nouveaux nucléi se forment tout au long de la synthèse.

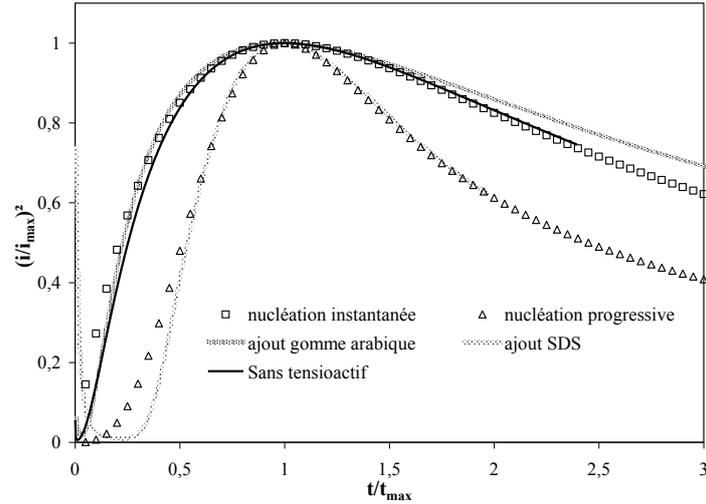


Figure 36 : Courbes de nucléation 3D $(i/i_{\max})^2 = f(t/t_{\max})$ obtenues à partir des courbes chronoampérométriques réalisées sur substrat acier inoxydable ($S = 0,02 \text{ cm}^2$) à un potentiel de -250 mV/ECS en présence ou non de gomme arabique ou de SDS. Electrolyte : $[\text{Te}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $\text{Bi/Te} = 1$ en milieu HNO_3 1 M . Tensioactifs : présents dans l'électrolyte à $0,02\%$ en masse.

2. Sur or

a. Electrolyte présentant un rapport Bi/Te de 1

L'efficacité d'un tensioactif et de son adsorption à la surface de l'électrode dépendant du substrat utilisé, la nucléation de Bi_2Te_3 en présence de tensioactifs a été étudiée sur un substrat or. Différentes expérimentations ont été réalisées à un potentiel de -250 mV/ECS avec un électrolyte présentant un rapport Bi/Te de 1 et contenant soit de la gomme arabique soit du SDS.

La comparaison des courbes expérimentales obtenues pour les différents agents surfactants (Figure 37) avec les modèles de nucléation révèle que, quel que soit le tensioactif utilisé, la nucléation est de type instantanée 3D. Très peu de différences sont observées avec la courbe réalisée avec un électrolyte ne contenant pas de tensioactif. La présence de tensioactifs semble donc n'avoir que peu d'effet sur la formation des cristallites sur l'or. Il a en revanche été montré que ces molécules agissent sur la rugosité des films, des valeurs de R_{RMS} (Rugosité Root Mean Square) plus faibles étant obtenues pour des dépôts synthétisés en présence de surfactant [78].

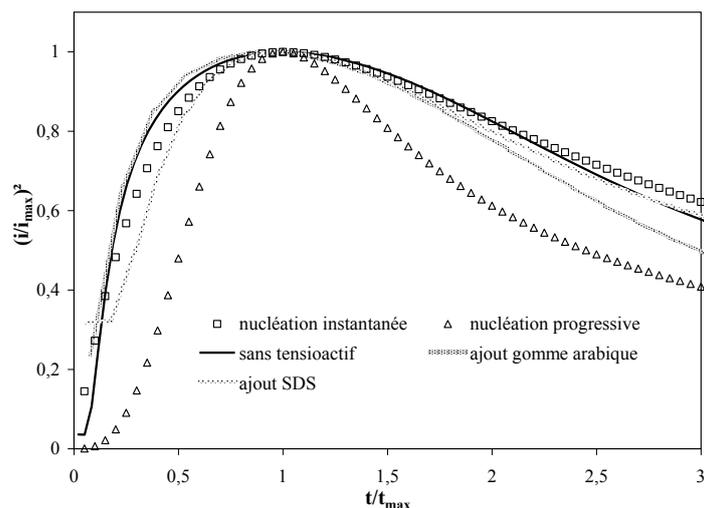


Figure 37 : Courbes de nucléation 3D $(i/i_{\max})^2 = f(t/t_{\max})$ obtenues à partir des courbes chronoampérométriques réalisées sur substrat or ($S = 0,01 \text{ cm}^2$) à un potentiel de -250 mV/ECS en présence ou non de gomme arabique ou de SDS. Electrolyte : $[\text{Te}] = 2.10^{-2} \text{ M}$, $\text{Bi/Te} = 1$ en milieu HNO_3 1M. Tensioactifs : présents dans l'électrolyte à 0,02% en masse.

b. Changement du rapport Bi/Te

Les résultats obtenus sans tensioactifs ayant montré qu'un changement d'électrolyte a pour conséquence de modifier l'allure des courbes de nucléation, la même étude a donc été réalisée en présence de surfactants. Ainsi, les courbes de nucléation ont été tracées à un potentiel de -250 mV/ECS dans des électrolytes contenant de la gomme arabique ou de SDS et présentant un rapport Bi/Te de 2 ou 3. Les tracés obtenus avec les différentes solutions (Figure 38) présentent, suivant le tensioactif envisagé, des disparités.

Dans le cas de la gomme arabique (Figure 38 a), les courbes de nucléation sont très proches de celles obtenues sans tensioactifs (Figure 34), confirmant ainsi que ce tensioactif a très peu d'effet sur la nucléation du tellure de bismuth. En revanche, dans le cas du SDS (Figure 38 b), la comparaison des courbes de nucléation obtenues pour les différents rapports présente une parfaite similitude, montrant ainsi une action de ce surfactant sur le processus de nucléation de Bi_2Te_3 . Une différence de comportement entre les deux molécules peut ainsi être mise en évidence.

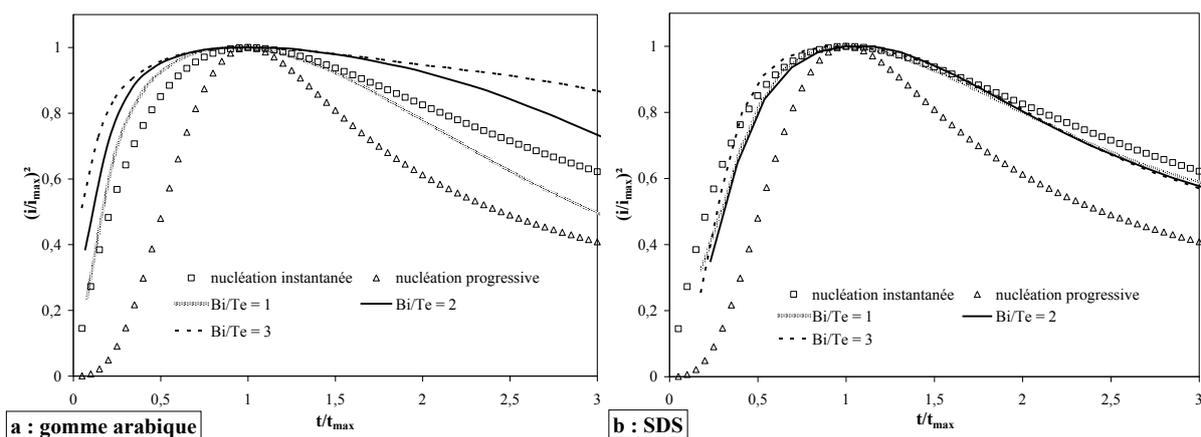
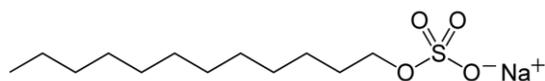


Figure 38 : Courbes de nucléation 3D $(i/i_{\max})^2 = f(t/t_{\max})$ obtenues à partir des courbes chronoampérométriques réalisées sur substrat or ($S = 0,01 \text{ cm}^2$) à un potentiel de -250 mV/ECS pour différents rapports Bi/Te dans l'électrolyte en présence de gomme arabique (a) ou de SDS (b). Electrolytes : $[\text{Te}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, Bi/Te = 1, 2 ou 3 en milieu HNO_3 1M. Tensioactifs : présents dans les électrolytes à 0,02% en masse.

Une hypothèse peut être émise par rapport à l'action différente des deux tensioactifs. Celle-ci s'appuie sur la structure moléculaire du SDS et de la gomme arabique et leur capacité à s'adsorber à la surface de l'électrode de travail. Il convient pour cela de rappeler cette structure moléculaire, présentée dans la Figure 39.

Cette figure révèle que le SDS est une molécule amphiphile linéaire avec une extrémité hydrophobe (chaîne carbonée) et une autre hydrophile (groupement sulfate). Ce caractère lui procure un fort pouvoir surfactant et va donc lui permettre de s'adsorber à la surface du substrat en créant une liaison relativement forte entre les chaînes carbonées et l'or. Il y a ainsi création d'hémi-micelles (Figure 40) qui vont bloquer les sites de déposition [152]. Sur la partie hydrophile (ions sulfates), la présence de charges négatives va induire la création de liaisons avec les cations Bi^{III} et Te^{IV} présents dans l'électrolyte, diminuant ainsi la quantité d'ions disponibles pour la réaction électrochimique et donc ralentir la déposition.

SDS



Gomme arabique

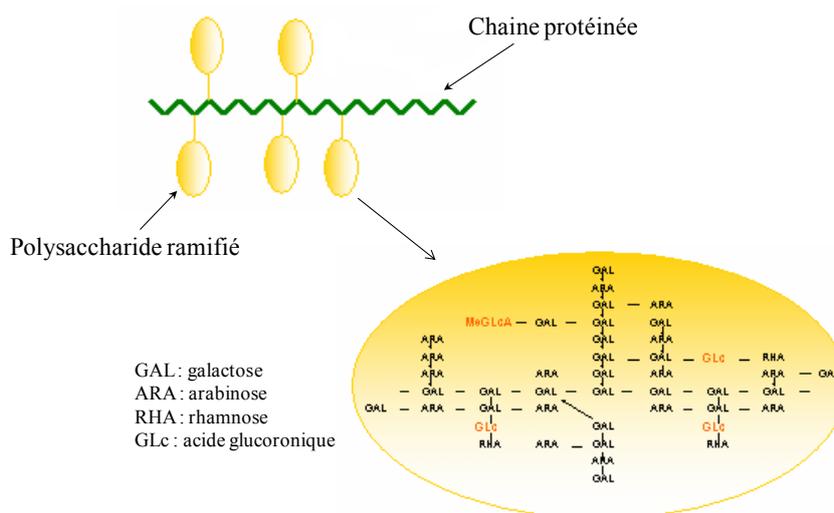


Figure 39 : Structures moléculaires du SDS et de la gomme arabique.

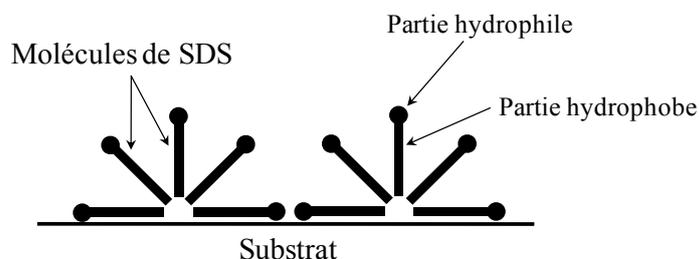


Figure 40 : Adsorption héli-micellaire des molécules de SDS sur l'or.

Ces différentes caractéristiques ne sont pas aussi marquées pour la gomme arabique. En effet, cette molécule est un polymère fortement ramifié qui possède donc une certaine taille et va par conséquent s'adsorber difficilement au substrat. De plus, un caractère beaucoup moins amphiphile que le SDS est observé pour ce composé qui possède un grand nombre de fonction OH (sur les sucres), donnant ainsi une action essentiellement hydrophile.

Cette molécule possède également un nombre limité de charge qui va réduire la quantité de cations de l'électrolyte piégée par des liaisons. Ces différents points limitent ainsi l'action de la gomme arabique en tant que surfactant.

F. Détermination de la densité de nucléi

Les courbes chronoampérométriques tracées pour la détermination du type de nucléation ont permis de calculer la densité de nucléi formés lors des premiers instants de croissance. Les résultats obtenus sur les substrats or et acier inoxydable pour un rapport de concentration Bi/Te de 1 (Tableau 4) révèlent des densités de nucléi plus élevées pour les potentiels plus cathodiques. Cette observation s'explique par le fait qu'un potentiel plus cathodique induit une quantité de grains formée plus importante.

E (mV/ECS)	-170	-250	-400
N₀ (nucléi/cm²) sur acier inoxydable	$1,4967 \cdot 10^6$	$1,2376 \cdot 10^7$	$6,5283 \cdot 10^7$
N₀ (nucléi/cm²) sur or	$3,9944 \cdot 10^8$	$1,2022 \cdot 10^9$	$4,4741 \cdot 10^9$

Tableau 4 : Densités de nucléi N₀ calculées à partir des valeurs i_{max} et t_{max} obtenues sur les courbes chronoampérométriques tracées à différents valeurs de potentiels sur substrat acier inoxydable (S = 0,02 cm²) ou or (S = 0,01 cm²). Electrolyte : [Te] = 2.10⁻²M, Bi/Te = 1 en milieu HNO₃ 1M.

De même, à un potentiel donné, la densité de nucléi observée pour le substrat or est nettement plus élevée que celle calculée pour le substrat acier inoxydable. Cette observation pourrait s'expliquer par la présence d'oxyde protecteur à la surface de l'acier, limitant ainsi le nombre de nucléi par rapport à l'or.

Les densités de nucléi ont également été calculées pour différents rapports Bi/Te sur substrat or (Figure 41).

Les valeurs obtenues indiquent que, à un potentiel donné, une augmentation du rapport Bi/Te induit une densité de nucléi plus importante. Ceci est dû à une présence d'espèces électroactives plus grande à la surface de l'électrode lorsque le rapport Bi/Te augmente et va donc permettre la création d'un nombre plus important de nucléi.

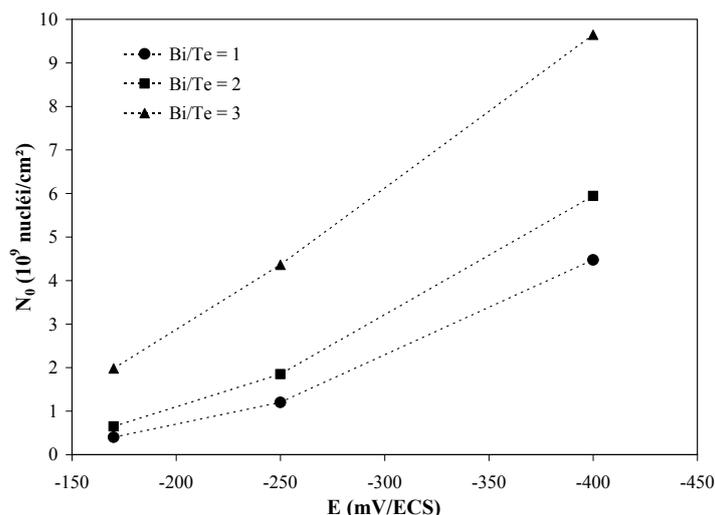


Figure 41 : Densités de nucléi N_0 calculées à partir des valeurs i_{\max} et t_{\max} obtenues sur les courbes chronoampérométriques tracées à différents valeurs de potentiels sur substrat or ($S = 0,01 \text{ cm}^2$) pour différents rapports Bi/Te. Electrolytes : $[\text{Te}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, Bi/Te = 1, 2 ou 3 en milieu HNO_3 1M.

Les valeurs de N_0 ont également été déterminées pour les courbes de nucléation obtenues en présence de gomme arabique ou de SDS dans l'électrolyte. La comparaison des valeurs calculées pour chaque tensioactif avec les résultats obtenus sans surfactant pour un rapport Bi/Te de 1 (Figure 42) montrent des valeurs assez proches pour les potentiels de -170 et -250 mV/ECS. En revanche, dans le cas d'un potentiel égal à -400 mV/ECS, ces quantités sont différentes selon le tensioactif envisagé. En effet, la densité de nucléi obtenue avec la présence de SDS est presque deux fois moins importante que celle relevée sans tensioactif alors que pour la gomme arabique, cette quantité est équivalente. Cela confirme que la gomme arabique a peu d'effet sur le développement des nucléi. En revanche, le SDS semble limiter la création des cristallites, confirmant ainsi la capacité de ce tensioactif à bloquer certains sites actifs de l'électrode de travail pour les conditions les plus cathodiques.

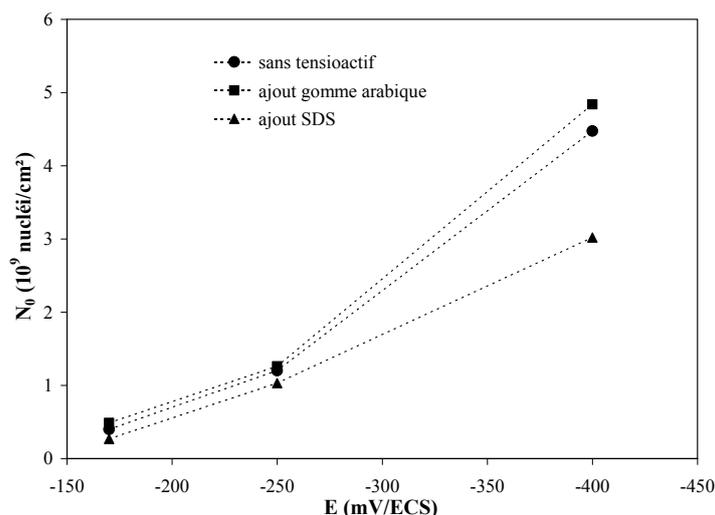


Figure 42 : Densités de nucléi N_0 calculées à partir des valeurs i_{\max} et t_{\max} obtenues sur les courbes chronoampérométriques tracées à différents valeurs de potentiels sur substrat or ($S = 0,01 \text{ cm}^2$) en présence ou non de gomme arabique ou de SDS. Electrolyte : $[\text{Te}] = 2.10^{-2}\text{M}$, $\text{Bi/Te} = 1$ en milieu HNO_3 1M. Tensioactifs : présents dans l'électrolyte à 0,02% en masse.

G. Bilan

Cette étude de la nucléation a permis de déterminer les processus de croissance électrochimique intervenant dans les premiers instants de synthèse du tellure de bismuth. L'étude de la nucléation sur substrat acier inoxydable a montré que les cristallites de tellure de bismuth se développent selon une nucléation de type instantané 3D. Certaines disparités ont pu être remarquées entre les courbes obtenues à différents potentiels, disparités dues à la présence de réactions auxiliaires comme la réduction de l'eau. L'étude réalisée sur substrat or a également permis de mettre en évidence une nucléation de type instantané 3D. Les différences observées entre les courbes obtenues sur or et sur acier inoxydable pour un même potentiel sont liées à une différence de cinétique de réaction suivant le substrat envisagé ou à l'apparition de la réduction de l'eau. Le changement du rapport Bi/Te dans l'électrolyte a permis d'observer certains écarts selon la concentration de bismuth. Ceux-ci peuvent être attribués à l'apparition d'une croissance multicouche polynucléaire ou à un contrôle cinétique. L'ajout de tensioactif dans les électrolytes a montré que la gomme arabique a très peu d'effet sur la nucléation des grains. En revanche, l'ajout de SDS semble avoir un effet sur le développement des cristallites : un changement du type de nucléation a été observé sur acier inoxydable, nucléation passant du type instantané au type progressif 3D. Le changement du

rapport Bi/Te dans la solution a confirmé l'effet limité de la gomme arabique dans la nucléation des grains mais a montré que le SDS limite le développement des cristallites en s'adsorbant à la surface de l'électrode de travail, bloquant ainsi certains sites actifs.

Le calcul de la densité de nucléi a permis de mettre en évidence différentes tendances. L'étude à différentes valeurs de E a montré que N_0 augmente quand le potentiel devient plus cathodique. De plus, une comparaison des résultats obtenus sur substrat or et acier inoxydable a révélé que, pour un même potentiel, une plus grande densité de nucléi est obtenue sur or. Une étude portant sur la variation du rapport Bi/Te dans l'électrolyte a démontré qu'une augmentation de la densité de cristallites est observée quand le rapport Bi/Te devient plus important. Le calcul de N_0 en présence de tensioactifs a montré que la densité de nucléi se développant en présence de gomme arabique est identique à celle calculée sans agent surfactant, permettant de confirmer que ce tensioactif n'influence pas le développement des nucléi. En revanche, les résultats obtenus avec le SDS ont renforcé l'affirmation d'un blocage des sites de nucléation par cette molécule.

A partir de ces études, il est possible de définir une tendance quant à la détermination des paramètres d'impulsion optimaux. La nucléation de type instantané se caractérise par un développement de toutes les cristallites dans les premiers instants de synthèse puis par une croissance et donc un grossissement de ces nucléi. Afin de favoriser des petits grains qui donneront ainsi une rugosité plus faible, il est donc nécessaire d'imposer un temps d'impulsion relativement bref. De plus, la densité de nucléi augmentant quand la valeur de E est plus cathodique, le choix d'un potentiel et donc d'une densité de courant élevée semble le plus judicieux afin d'obtenir un recouvrement maximal. Ces conditions optimales sont cependant à confirmer en étudiant l'influence des paramètres d'impulsion sur la taille des grains et le recouvrement.

La suite de l'étude va concerner l'identification des phénomènes interfaciaux de transfert de charge et de transport de matière qui contrôlent les réactions électrochimiques tout au long de la synthèse.

II. Etude des phénomènes de transfert de charge et de matière

L'électrodéposition est contrôlée par des phénomènes de transfert de charge et de transport de matière. Ceux-ci limitent les temps de déposition, imposant ainsi une durée minimale contrôlée par le transfert de charge et une durée maximale contrôlée par le transport de matière.

Ces temps limites ont pu être déterminés en exploitant les courbes chronopotentiométriques obtenues pour différentes valeurs de densité de courant (-20 à -100 mA/cm²) et correspondant à une impulsion.

Les courbes expérimentales obtenues ont sensiblement toutes la même allure (Figure 43).

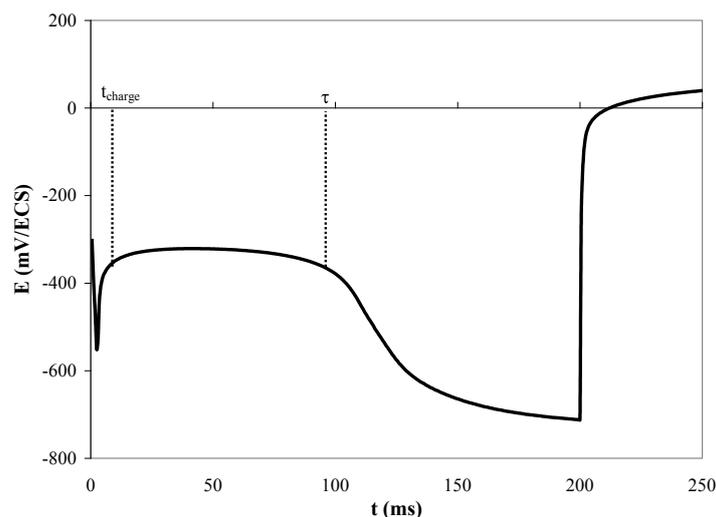


Figure 43 : Courbe chronopotentiométrique typique obtenue dans un électrolyte contenant des ions Bi^{+III} et Te^{+IV} ([Te] = 2.10⁻²M, Bi/Te = 1, dans HNO₃ 1M). Conditions expérimentales : t_{on} = 20 ms, J_c = -80 mA/cm², t_{off} = 1 s. Substrat : acier inoxydable (S = 1,24 cm²).

Dans les premiers temps de déposition, une chute brutale du potentiel est observée. Cette chute correspond à la charge de la double couche à l'interface électrode-électrolyte, mettant en évidence le transfert de charge s'opérant au début de l'électrodéposition. Puis le potentiel remonte pour atteindre un palier au temps t_{charge}, temps correspondant à la fin de la charge de cette double couche. Le palier observé correspond à la formation d'un composé de

type Bi_xTe_y . Finalement, une chute du potentiel est observée au temps τ , chute correspondant à la réduction du proton. Ce temps τ met en évidence les limites de transport de matière à l'interface électrode-électrolyte.

L'étude des courbes $E = f(t)$ à différentes valeurs de densité de courant et de temps de pause t_{off} ont permis de déterminer ces temps t_{charge} et τ dans le but d'optimiser le temps de déposition pendant une impulsion (t_{on}).

A. Etude de la charge de la double couche

1. Définition de la double couche électrochimique et de sa charge

Le transfert de charge entre une électrode et un électrolyte a lieu lorsque les électrons, obtenus grâce au courant imposé dans l'électrode, traversent une interface de très petite dimension (quelques nanomètres) située entre la surface de travail et l'électrolyte. Le modèle le plus simple et le premier établi pour décrire la structure de l'interface électrode-électrolyte est le modèle de double couche compact de Helmholtz [154]. Selon celui-ci, l'interface consiste en deux couches de charges, égales et de signes opposés, situées sur le métal (q_m) et dans la solution (q_s), qui sont parallèles l'une à l'autre. Cette paire de couches chargées, appelée double couche, est schématiquement comparée à un condensateur plan (Figure 44).

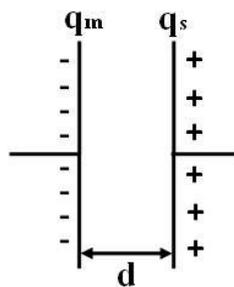


Figure 44 : Equivalent électrique de la double couche de Helmholtz : un condensateur plan.

Ce condensateur possède une capacité C qui peut être calculée selon l'équation suivante :

$$C = \frac{\varepsilon}{4\pi d}$$

Avec : ε = constante diélectrique du matériau

d = distance séparant les deux couches

Cette théorie suppose donc que la capacité C ne dépend pas du potentiel relevé ou appliqué lors d'une synthèse électrochimique. L'expérimentation a cependant montré que cette affirmation est fautive et que la capacité de double couche est fonction de la valeur de E . L'interface n'est donc pas composée uniquement d'une simple double couche.

Le modèle établi par Helmholtz a été complété successivement par Gouy [155] et Chapman [156] qui prévoyaient non pas une couche compacte formée par l'électrolyte mais une couche de diffusion avec une variation du potentiel dans l'électrolyte suivant sa distance à l'électrode. Ces auteurs ont également supposé que l'électrode est une surface chargée non plus négativement mais positivement et attire ainsi les anions de l'électrolyte. Stern a ensuite combiné les modèles de Helmholtz et de Gouy-Chapman pour définir sa théorie en 1924 [157], prévoyant ainsi l'existence dans l'électrolyte d'une couche compacte, la plus proche de l'électrode, selon le modèle de Helmholtz et d'une couche de diffusion selon le modèle de Gouy-Chapman et peut ainsi se schématiser par deux condensateurs plan (Figure 45).

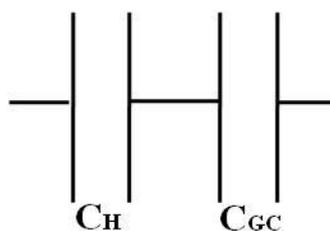


Figure 45 : Schéma représentant le modèle de Stern : deux condensateurs plan.

Une comparaison entre la théorie de Stern et l'expérience a été entreprise par Grahame [158] qui a mis en évidence une grande ressemblance entre les capacités théoriques et expérimentales. Cependant, cette théorie concorde pour un électrolyte donné mais pas quand

différentes solutions sont comparées. Grahame a donc introduit un nouveau modèle, celui de la triple couche [158]. Ce modèle, très proche de celui de Stern, diffère par le fait qu'il prend en compte le comportement de chaque ion attiré à la surface de l'électrode, comportement dépendant de sa taille, de son hydratation. Grahame a pour cela introduit au modèle de Stern une modification dans la couche compacte. Cette couche compacte est, selon Grahame, constituée de deux sous-couches. La première, la plus proche de l'électrode, est constituée d'ions adsorbés à la surface de l'électrode et partiellement ou complètement déshydratés : il s'agit de la couche interne de Helmholtz (IHL = inner Helmholtz layer). La seconde couche, plus éloignée de l'électrode, est constituée d'ions hydratés et représente la couche externe de Helmholtz (outer Helmholtz layer). Le modèle de triple couche énoncé par Grahame peut être représenté schématiquement comme le montre la Figure 46.

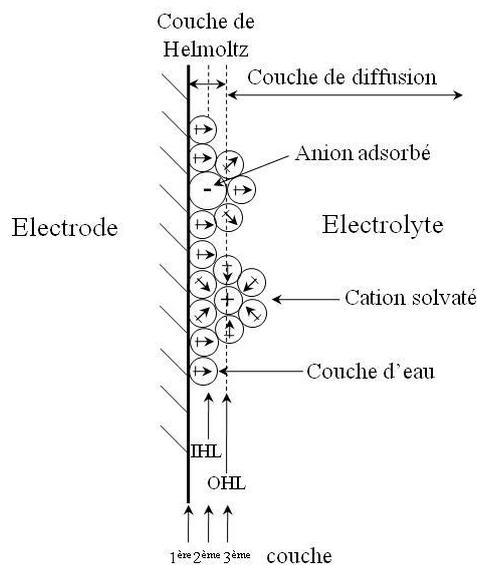


Figure 46 : Modèle de Grahame représentant la triple couche électrochimique.

Une charge doit être apportée à cette double couche afin d'augmenter son potentiel pour qu'il atteigne la valeur correspondant à la densité de courant appliquée lors de la synthèse. Cette charge nécessite un certain temps qui dépend de la densité de courant appliquée et des autres paramètres physico-chimiques du système. Dans une électrodéposition en mode continu, la double couche se charge au début de la déposition et le reste durant toute la synthèse. En revanche, dans une électrodéposition en mode pulsé, le phénomène de

charge-décharge de la double couche est observé à chaque cycle, la charge s'opérant au début du cycle pendant l'impulsion et la décharge pendant le temps de pause. Les temps de charge t_{charge} et de décharge $t_{\text{décharge}}$ doivent respectivement être plus courts que la durée d'une impulsion t_{on} et le temps de pause t_{off} . Quand les temps de charge t_{charge} et de décharge $t_{\text{décharge}}$ sont plus longs que le temps d'impulsion t_{on} et le temps de pause t_{off} , le courant pulsé est proche d'un courant continu et l'appellation "déposition pulsée" n'est plus correcte. En effet, dans ce cas, la double couche n'est pas totalement chargée pendant le temps d'impulsion et pas complètement déchargée pendant le temps de pause, donnant ainsi un courant moyen qui est à peine modulé. Les dépôts obtenus dans ce cas possèdent pratiquement les mêmes caractéristiques qu'un film synthétisé en mode continu. Il est donc nécessaire, pour éviter d'obtenir ce cas extrême, de déterminer les temps de charge et de décharge de la double couche afin de pouvoir estimer les temps d'impulsion et de pause minimum à imposer.

Il est possible de mesurer le temps de charge de la double couche par exploitation des courbes chronopotentiométriques, une chute brutale du potentiel étant observée lors de la charge puis une stabilisation de la valeur du potentiel au temps t_{charge} . En revanche, la décharge n'est pas décelable sur les courbes $E = f(t)$, rendant difficile la détermination de sa valeur. Différents travaux réalisés en mode pulsé ont cependant montré qu'une estimation du temps de décharge $t_{\text{décharge}}$ de la double couche est réalisable [159]. Ainsi, il existe une relation entre les temps de charge t_{charge} , de décharge $t_{\text{décharge}}$ et le rapport J_c/J_0 où J_c représente la densité de courant appliquée durant la synthèse et J_0 le courant d'échange du système électrochimique envisagé. Suivant cette relation, l'écart entre t_{charge} et $t_{\text{décharge}}$ sera différent suivant la valeur de J_c/J_0 . Deux cas particuliers sont à distinguer :

- Lorsque $J_c/J_0 = 1$, t_{charge} et $t_{\text{décharge}}$ ont la même durée
- Lorsque $J_c/J_0 \geq 100$, $t_{\text{décharge}}$ est sept fois plus grand que t_{charge} : $t_{\text{décharge}} = 7t_{\text{charge}}$.

Ainsi, le temps de décharge sera au maximum sept fois plus grand que le temps de charge.

2. Détermination du temps de charge de la double couche

La capacité de la double couche du tellure de bismuth a été déterminée en exploitant les courbes chronopotentiométriques réalisées en mode pulsée tracées à différentes valeurs de

densité de courant. La comparaison du premier cycle obtenu pour chaque valeur de J_c (Figure 47) montre des différences de temps de charge.

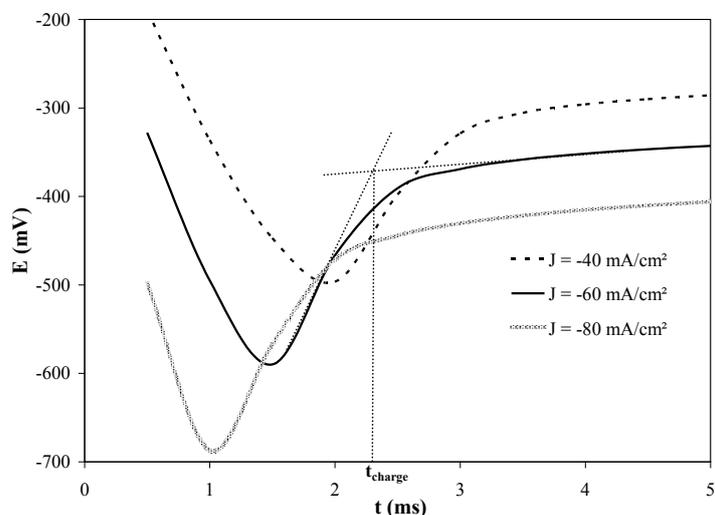


Figure 47 : Comparaison des premiers cycles de courbes chronopotentiométriques obtenues à différentes valeurs de densité de courant. Electrolyte : $[Te] = 2.10^{-2}M$, $Bi/Te = 1$ en milieu HNO_3 1M. Electrode de travail : acier inoxydable, $S = 1,24$ cm^2 .

Ainsi, il peut être constaté que le temps de charge de la double couche diminue avec la densité de courant. Des potentiels de charge plus cathodiques sont également obtenus lorsqu'une densité de courant plus forte est imposée. Les différentes valeurs de temps de charge de la double couche t_{charge} obtenues suivant la densité de courant appliquée ont été déterminées à partir de ces courbes. Pour cela, les tangentes ont été tracées, l'intersection de celles-ci correspondant à t_{charge} . Un exemple de détermination du temps de charge pour une densité de courant de -60 mA/cm^2 est présenté dans la Figure 47.

A partir des valeurs de charge de double couche relevées sur les courbes chronopotentiométriques, il est possible de tracer l'évolution du temps de charge en fonction de la densité de courant imposée. L'allure de la courbe obtenue est présentée dans la Figure 48.

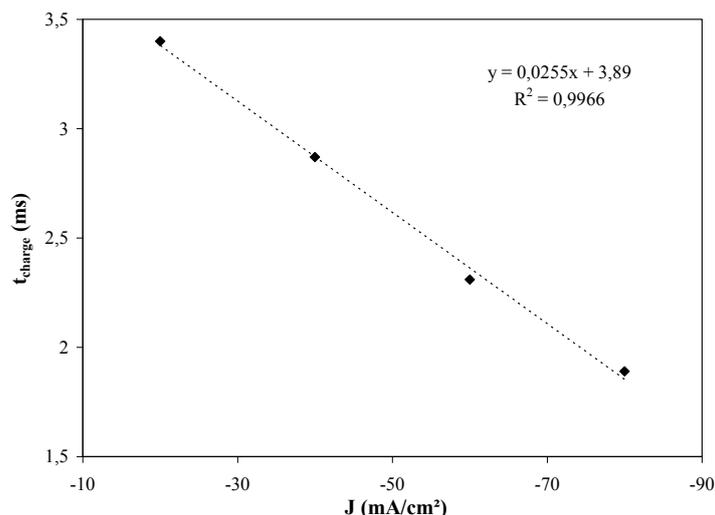


Figure 48 : Evolution du temps de charge de la double couche sur substrat acier inoxydable observée lors du premier cycle de synthèses réalisées à différentes densités de courant.

Electrolyte : [Te] = $2 \cdot 10^{-2}$ M, Bi/Te = 1 en milieu HNO₃ 1M. Electrode de travail : acier inoxydable, S = 1,24 cm².

Les résultats montrent que le temps de charge de la double couche est inversement proportionnel à la densité de courant imposée lors de la synthèse. Les résultats peuvent être modélisés grâce au principe des condensateurs. En effet, la double couche est assimilée à un condensateur qui possède une capacité C. Ce condensateur se charge de façon exponentielle comme le montre la Figure 49. Cette charge asymptotique est supposée être infinie. Cependant, à un temps correspondant à 5RC, la charge du condensateur est complètement terminée. Le temps de charge de la double couche t_{charge} peut donc être défini selon l'équation suivante :

$$t_{\text{charge}} = 5RC$$

Avec : R : résistance du condensateur

C : capacité du condensateur

En appliquant ensuite la loi d'Ohm, il est possible de relier le temps de charge à la densité de courant.

La loi d'Ohm se définissant de la manière suivante :

$$E = R \times I$$

Avec : E : potentiel

I : courant

Le temps de charge de la double couche est donc égal à :

$$t_{\text{charge}} = \frac{5EC}{I}$$

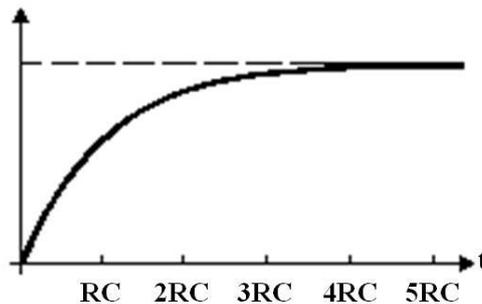


Figure 49 : Evolution de la charge d'un condensateur en fonction du temps.

La littérature [159] confirme cette relation et définit le temps de charge de la double couche selon la relation suivante :

$$t_{\text{charge}} = \frac{C\eta}{J}$$

Avec : η : surtension à l'électrode = différence entre le potentiel d'équilibre (potentiel à atteindre) et le potentiel effectif

J : densité de courant imposée

C : capacité de la double couche

Le temps de charge de la double couche étant proportionnel à la densité de courant imposée pendant la synthèse électrochimique, il est donc possible de calculer, suivant la densité de courant imposée, le temps de charge de la double couche.

L'estimation du temps de décharge est possible à partir des valeurs de t_{charge} calculées, correspondant en réalité à un temps de décharge maximal. Les données bibliographiques ont en effet montré que $t_{\text{décharge}}$ est toujours au maximum égal à sept fois le temps de charge.

Suivant les différents t_{charge} obtenus pour plusieurs valeurs de densité de courant, les $t_{\text{décharge max}}$ ont été déterminés et sont présentés dans le Tableau 5.

Densité de courant appliquée (mA/cm ²)	-20	-40	-60	-80
Temps de charge t_{charge} (ms)	3,4	2,9	2,3	1,9
Temps de décharge maximal $t_{\text{décharge max}}$ (ms)	23,8	20,3	16,1	13,3

Tableau 5 : Valeurs de temps de décharge maximal de la double couche calculées à partir des temps de charge obtenus pour différentes densités de courant. Electrolyte : [Te] = $2 \cdot 10^{-2}$ M, Bi/Te = 1 en milieu HNO₃ 1M. Electrode de travail : acier inoxydable, S = 1,24 cm².

L'estimation de ces temps permet donc de définir les temps d'impulsion (t_{on}) et de pause (t_{off}) minimum à imposer pour éviter le cas extrême pour lequel la double couche ne se charge pas (t_{on} trop court) ou ne se décharge pas (t_{off} trop court).

Afin d'observer l'évolution de la charge au cours de la synthèse, les premiers cycles obtenus pour une même synthèse ont été comparés entre eux. En effet, dans les régimes électriques pulsés, la charge de la double couche est observée à chaque début de cycle pendant le temps d'impulsion et se décharge à chaque temps de pause. Les premiers cycles obtenus sont présentés dans la Figure 50 et montrent que le phénomène de charge de double couche s'atténue au fur et à mesure des cycles jusqu'à disparaître au cycle 10.

A partir de ces observations, deux hypothèses peuvent être émises. La première prévoit la conservation de la charge de la double couche au cours des cycles, la durée du temps de pause t_{off} n'étant pas assez importante pour une décharge totale. Le calcul des temps de décharge maximaux obtenus à partir des temps de charge (Tableau 5) permet cependant de rejeter cette hypothèse. En effet, les valeurs de temps de décharge maximaux $t_{\text{décharge max}}$ sont relativement faibles, de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes. Le cas le plus extrême est obtenu pour une densité de courant de -20 mA/cm² pour lequel un temps de décharge maximal de 23,8 ms est obtenu. Dans ces conditions, le temps de pause appliqué (1 s) est environ 40 fois supérieur à $t_{\text{décharge max}}$. Il est donc largement suffisant à la double couche pour se décharger.

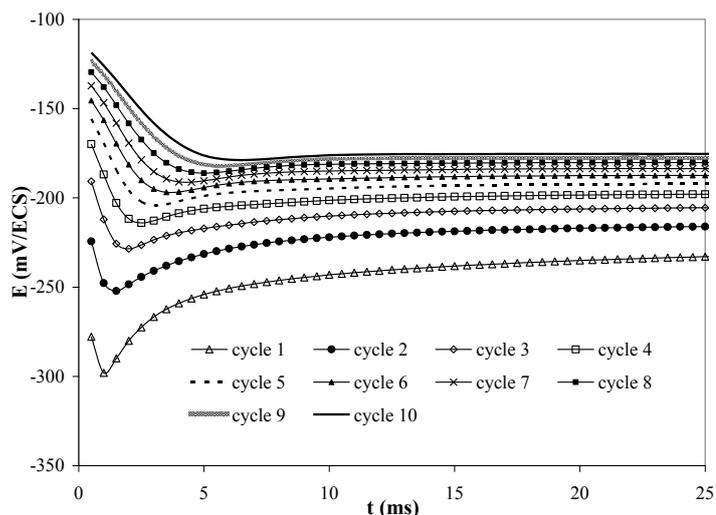


Figure 50 : Premiers cycles du tracé chronopotentiométrique en méthode pulsée. Conditions expérimentales : $t_{on} = 150$ ms, $J_c = -20$ mA/cm², $t_{off} = 1$ s. Electrolyte : [Te] = $2 \cdot 10^{-2}$ M, Bi/Te = 1 en milieu HNO₃ 1M. Electrode de travail : acier inoxydable, S = 1,24 cm²

Un changement de la surface en contact avec l'électrolyte, prévoyant une modification du temps de charge de la double couche au cours de la déposition, au fur et à mesure que le substrat se recouvre du film électrodéposé peut également être envisagé. La charge de la double couche consistant à atteindre un équilibre de potentiel entre l'électrode et l'électrolyte, cette hypothèse suppose que le potentiel d'équilibre entre l'acier inoxydable et l'électrolyte est plus long à atteindre que le potentiel d'équilibre entre le film de Bi₂Te₃ et l'électrolyte. L'absence du signal de charge de la double couche dans les derniers cycles est simplement un problème d'échelle, le temps de charge étant trop rapide. Cette hypothèse semble plus probable que la précédente. En effet, le signal correspondant à la double couche disparaît progressivement, laissant penser à un recouvrement progressif de l'acier inoxydable par le film de Bi₂Te₃.

B. Etude des phénomènes de transport de matière

1. Influence du transport de matière dans la cinétique d'électrode

Les procédés électrochimiques ne sont pas uniquement contrôlés par le transfert de charge. D'autres phénomènes influencent et modifient les différentes réactions ayant lieu à l'électrode. Parmi ces phénomènes, celui ayant le plus d'influence est le transport de matière puisqu'il limite la vitesse de déposition, influence la structure et donc les propriétés des dépôts. En mode continu, le transport de matière est contrôlé par la vitesse de diffusion des ions de l'électrolyte jusqu'à la surface de l'électrode, mais en mode pulsé vient s'ajouter l'influence des paramètres d'impulsion appliqués.

Pour comprendre les phénomènes de transport de matière régissant à la surface de l'électrode dans le cas d'une synthèse électrochimique sans agitation, il faut regarder l'évolution de la concentration en ions électroactifs à l'interface électrode-électrolyte. Lors d'une synthèse électrochimique, au temps t_0 correspondant au temps initial de l'électrodéposition, la concentration de la solution est homogène à toutes les distances x de l'électrode. Lorsqu'un courant est appliqué, une réaction est observée à l'électrode de travail (cathode). Une consommation des espèces électroactives a donc lieu et leur concentration à l'interface diminue. Au fur et à mesure que la synthèse électrochimique progresse, une baisse progressive de ces composés est observée à l'interface électrode-électrolyte. La concentration en ions est donc fonction du temps et de la distance x de l'électrode. Weber [160] et Sand [161] ont résolu l'équation différentielle donnée par la loi de diffusion de Fick et ont obtenu une fonction permettant de calculer la variation de la concentration en espèces électroactives suivant la distance à l'électrode et en fonction du temps de synthèse. La Figure 51 illustre cette variation.

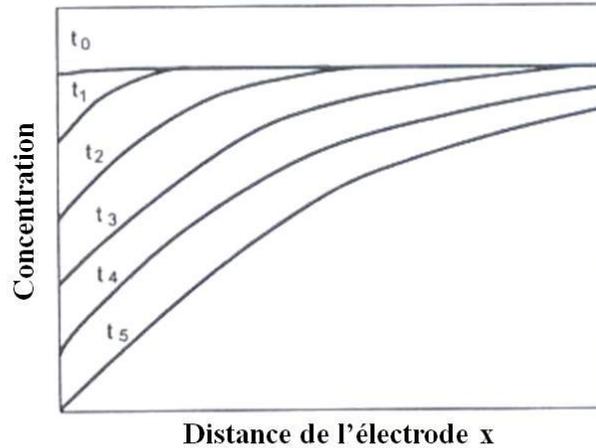


Figure 51 : Variation de la concentration en espèces électroactives suivant la distance de l'électrode et le temps au cours d'une synthèse électrochimique.

La variation de la concentration des espèces électroactives à l'électrode ($x = 0$) est donnée par l'équation suivante :

$$c_{(0, t)} = c^0 - \frac{2J\sqrt{t}}{nF\sqrt{\pi}\sqrt{D}}$$

Avec : c^0 : concentration initiale dans la solution

t : temps

J : densité de courant imposée

n : nombre d'électrons engagés dans l'équation électrochimique (18 dans le cas de Bi_2Te_3)

D : coefficient de diffusion des espèces électroactives

La synthèse par voie électrochimique induit donc le développement d'un gradient de concentration dans la couche de la solution proche de l'électrode.

Un modèle simplifié représentant la concentration en ions suivant la distance de l'électrode a été développé par Nernst. Cette théorie considère que celle-ci est fixe et égale à la concentration du cœur de la solution (c_b) jusqu'à une distance δ puis, à partir de cette distance, décroît linéairement jusqu'à atteindre une valeur de zéro à la surface de l'électrode. Ce modèle, appelé modèle de la couche de diffusion de Nernst, est illustré dans la Figure 52.

Selon celui-ci, le gradient de concentration au niveau de l'électrode est donné par la relation suivante :

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} \approx \frac{c_b - c_{x=0}}{\delta}$$

Avec : c_b : concentration au cœur de la solution

$c_{x=0}$: concentration à l'électrode

δ : épaisseur de la couche de diffusion

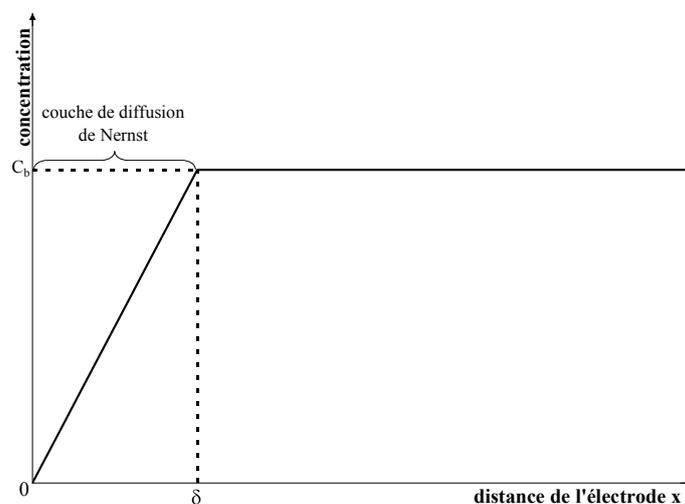


Figure 52 : Variation de la concentration en espèces électroactives suivant la distance de l'électrode, selon le modèle de la couche de diffusion de Nernst.

L'épaisseur de la couche de diffusion varie avec le temps et peut être calculée selon la relation suivante :

$$\delta = 2\sqrt{D} \sqrt{\frac{t}{\pi}}$$

La densité de courant, qui correspond dans ce cas à la vitesse d'échange des électrons, est définie par la relation suivante :

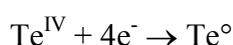
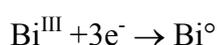
$$J = -nFD \left(\frac{c_b - c_{x=0}}{\delta}\right)$$

Avec : F : nombre de Faraday (96500 C)

Selon cette équation, la densité de courant J est fonction du gradient de concentration. La valeur maximale du gradient de concentration est observée pour $c_{x=0}=0$ et donc pour une valeur égale à c_b/δ . La valeur de densité de courant calculée pour ce gradient maximum est appelée densité de courant limite J_L et correspond à la valeur de J appliquée pour laquelle les ions sont réduits dès qu'ils approchent l'électrode. Dans ces conditions, la concentration en espèces électroactives est de zéro et la vitesse de réaction est contrôlée par la vitesse de transfert des ions à l'électrode. La densité de courant limite est définie selon la relation suivante :

$$J_L = -\frac{nFDc_b}{\delta}$$

Les coefficients de diffusion du tellure D_{Te} et du bismuth D_{Bi} ont été déterminés par S. Michel [74] qui a montré que ceux-ci varient en fonction de la concentration. Cet auteur a également prouvé que le rapport entre le coefficient de diffusion D et l'épaisseur de la couche de diffusion δ pour un élément est fixe et ne dépend pas de la concentration dans l'électrolyte. Pour le bismuth, ce rapport D_{Bi}/δ_{Bi} est égal à $3,4 \cdot 10^{-4}$ cm/s et pour le tellure, le rapport D_{Te}/δ_{Te} est de $3,9 \cdot 10^{-4}$ cm/s. La densité de courant limite est donc calculable pour les deux éléments suivant la concentration de l'élément dans l'électrolyte. Le Tableau 6 présente les valeurs de densités de courant limites déterminées suivant la concentration de l'élément dans l'électrolyte. Les concentrations choisies sont fonction des études réalisées. Ces valeurs de densité de courant limite ont été calculées en considérant les équations électrochimiques des éléments seuls, à savoir :



Concentration (mol/L)	$J_{L\ Bi}$ (mA/cm²)	$J_{L\ Te}$ (mA/cm²)
$2 \cdot 10^{-2}$	-1,97	-3,01
$4 \cdot 10^{-2}$	-3,94	-6,02
$6 \cdot 10^{-2}$	-5,9	-9,03

Tableau 6 : Valeurs de densités de courant limite calculées pour différentes concentrations en ions bismuth ou tellure contenues dans l'électrolyte.

Dans les méthodes pulsées, il existe une relation entre cette densité de courant limite et la densité de courant moyenne calculée pendant un cycle. En effet, Cheh [162] et Ibl [163, 164] ont démontré que la densité de courant moyenne J_m calculée pendant un cycle d'une synthèse en courant pulsé d'un composé ne doit pas excéder la densité de courant limite calculée pour une synthèse du même composé en mode continu :

$$J_m \leq J_L$$

La densité de courant moyenne d'une synthèse en mode pulsé peut être calculée selon la relation suivante :

$$J_m = J_c \times \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}}$$

Avec : J_c : densité de courant appliquée

t_{on} : temps de l'impulsion

t_{off} : temps de pause

Cette relation permet donc de déterminer les paramètres d'impulsion à imposer pour réaliser des synthèses non limitées par le transport de matière à l'électrode.

Il est également possible de déterminer mathématiquement le temps limite imposable suivant la densité de courant et le temps de pause appliqués. Selon la Figure 51, le temps t_5 est le temps précis auquel la concentration en espèces électroactives à la surface de l'électrode atteint une valeur de zéro. A ce moment précis, une autre réaction va se produire. Dans le cas d'une synthèse électrochimique, il s'agit le plus souvent de la réduction de l'eau, engendrant la formation de bulles de dihydrogène. Ce temps t_5 peut être calculé suivant la relation précédemment définie.

A t_5 , $c_{(0,t_5)} = 0$,

Donc :

$$c^0 - \frac{2J\sqrt{t_5}}{nF\sqrt{\pi}\sqrt{D}} = 0$$

Ainsi :

$$c^0 = \frac{2J\sqrt{t_5}}{nF\sqrt{\pi}\sqrt{D}}$$

La valeur du temps t_5 peut ainsi être trouvée :

$$\sqrt{t_5} = \frac{c^0 n F \sqrt{\pi} \sqrt{D}}{2J}$$

Et donc :

$$t_5 = \left(\frac{c^0 n F}{2J} \right)^2 \pi D$$

Ce temps t_5 , appelé temps de transition (noté τ), dépend de la densité de courant imposée durant la synthèse. Il dépend aussi de la concentration initiale de l'électrolyte ainsi que des coefficients de diffusion des différentes espèces.

Dans les méthodes pulsées, ce temps de transition dépend de la densité de courant appliquée mais aussi du temps de pause imposé entre chaque impulsion. En effet, ce temps de pause permet à l'interface électrode-électrolyte de se réapprovisionner en espèces électroactives. Si ce temps de pause est suffisamment long, la concentration sera identique à toutes les distances x de l'électrode à chaque début d'impulsion. En revanche, si ce temps de pause n'est pas assez long, l'électrode ne sera pas complètement réapprovisionnée et le temps de transition sera donc plus court. Il est donc nécessaire de déterminer le temps de transition suivant la valeur de la densité de courant appliquée et suivant le temps de pause imposé durant la synthèse.

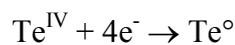
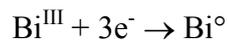
2. Détermination du temps de transition

Pour déterminer le temps de transition, différentes courbes chronopotentiométriques ont été tracées suivant différentes valeurs de densité de courant J et de temps de pause t_{off} . L'électrolyte choisi présente une concentration en ions Te^{IV} de $2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ et un rapport de concentrations Bi/Te de 1. L'évolution du temps de transition suivant la densité de courant imposée et pour différentes valeurs de temps t_{off} est présentée dans la Figure 53.

Les résultats obtenus montrent deux évolutions. Tout d'abord, à un t_{off} donné, une augmentation de la densité de courant induit une baisse du temps de transition. Cette observation concorde avec l'équation obtenue précédemment qui fait apparaître que le temps de transition est inversement proportionnel au carré de la densité de courant imposée. Ensuite,

pour une même densité de courant, un temps de transition plus long est observé lorsque le temps de pause t_{off} augmente. Cette dernière observation montre bien que le temps de transition dépend du temps de pause et que dans certains cas, ce temps de pause n'est pas assez long pour réapprovisionner totalement l'interface électrode-électrolyte.

Afin de confirmer l'influence du temps de pause sur le temps de transition, les valeurs obtenues ont été comparées aux temps de transition théoriques. Ces temps de transition ont été calculés suivant la densité de courant imposée en considérant les réactions électrochimiques des éléments seuls, à savoir :



Les coefficients de diffusion, déterminés par S. Michel [74], sont égaux à $5,34 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour le bismuth et à $6,33 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour le tellure, à une concentration en élément de $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ dans l'électrolyte.

La Figure 53, présentant la comparaison des valeurs théoriques et expérimentales, montre que pour des temps de pause de 200 ou 500 ms les valeurs de τ_d trouvées expérimentalement sont très inférieures aux valeurs théoriques. Cela révèle que, dans ce cas, le temps de pause n'est pas assez long pour réapprovisionner l'interface et donc que la concentration en éléments n'est pas réinitialisée à chaque début de cycle.

En revanche, dans le cas d'un temps de pause égal à 1000 ms, les valeurs expérimentales sont très proches des valeurs théoriques trouvées pour le tellure. Cette observation laisse penser qu'un temps de pause de 1000 ms est suffisant pour réapprovisionner l'électrode avant le début de chaque cycle. Dans ce cas, le temps de transition est uniquement fonction de la densité de courant imposée. Cependant, dans le cas du bismuth, les valeurs de temps de transition expérimentales sont très inférieures aux valeurs théoriques, montrant ainsi qu'un temps de pause de 1000 ms n'est pas suffisant pour réapprovisionner l'électrode en ions Bi^{III} .

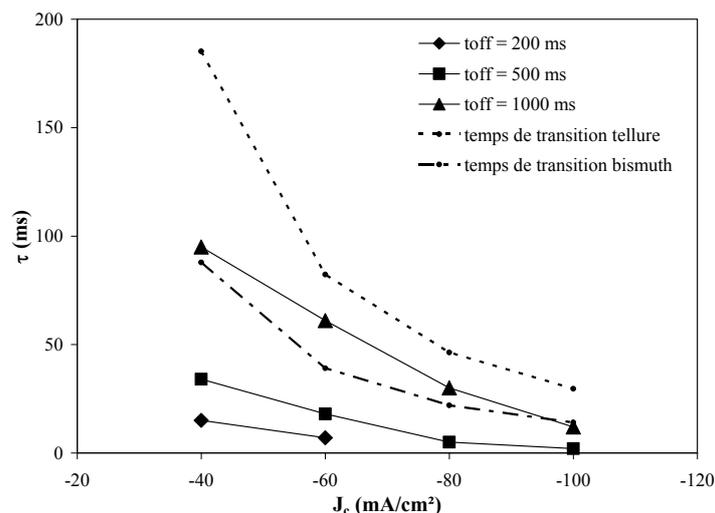


Figure 53 : Temps de transition τ relevés sur les courbes chronopotentiométriques tracées pour différentes densités de courant et pour différents temps de pause t_{off} . Comparaison avec les temps de transition théoriques des éléments bismuth et tellure calculés suivant la densité de courant.

Conditions expérimentales : $J_c = -40, -60, -80$ ou -100 mA/cm², $t_{off} = 200, 500$ ou 1000 ms.

Electrolyte : $[Te] = 2.10^{-2}M$, Bi/Te = 1, dans HNO₃ 1M. Electrode de travail : acier inoxydable, $S = 1,24$ cm².

Afin de vérifier la relation établie par Cheh et Ibl, les différentes valeurs de densités de courant moyennes déterminées suivant les conditions expérimentales imposées ont été comparées aux densités de courant limites. Ces valeurs de J_L ont été calculées pour chaque élément suivant l'électrolyte utilisé, qui présente une concentration en ions Te^{IV} de $2.10^{-2} M$ et un rapport de concentration Bi/Te de 1. Dans ce cas, comme il a été indiqué dans le Tableau 6, le tellure a un J_L de $-3,01$ mA/cm² et le bismuth a un J_L de $-1,97$ mA/cm². Ces valeurs théoriques sont comparées aux J_m calculées d'après les conditions expérimentales dans la Figure 54.

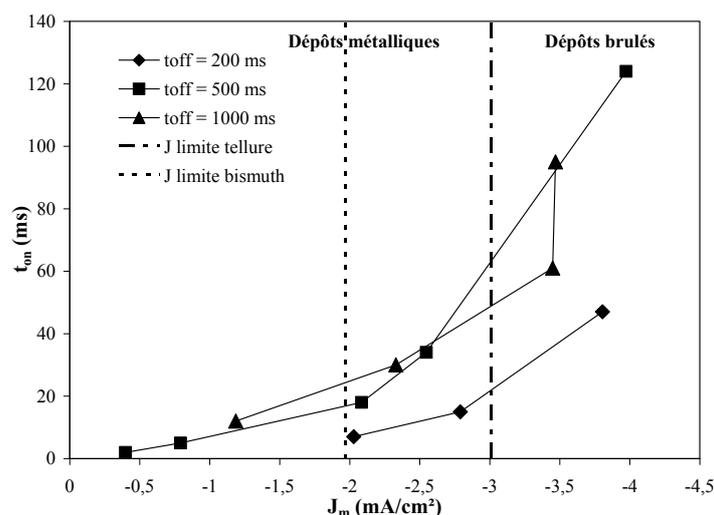


Figure 54 : Comparaison des densités de courant moyennes, suivant la valeur du temps d'impulsion, calculées pour les différentes conditions expérimentales avec les densités de courant limites calculées pour chaque élément. Conditions expérimentales : $J_c = -20, -40, -60, -80$ ou -100 mA/cm², $t_{off} = 200, 500$ ou 1000 ms. Electrolyte : $[Te] = 2.10^{-2}M$, $Bi/Te = 1$, dans HNO_3 1M. Electrode de travail : acier inoxydable, $S = 1,24$ cm².

Cependant, ceci n'est qu'une approximation, la formation de Bi_2Te_3 faisant intervenir les deux éléments simultanément. Une corrélation peut être réalisée avec les résultats obtenus en mode continu. En effet, des travaux réalisés par S. Michel portant sur la synthèse de Bi_2Te_3 en mode continu [74] avaient montré que, lorsque la densité de courant imposée lors d'une synthèse dépasse une valeur de -3 mA/cm², les dépôts obtenus ont un aspect brûlé. L'analyse des différents dépôts obtenus en mode pulsé a mis en évidence que, lorsque la densité de courant moyenne dépasse -3 mA/cm², les films obtenus sont de mauvaise qualité avec un aspect brûlé. Cela laisse penser que la densité de courant limite dans le cas de la formation du tellure de bismuth est égale à -3 mA/cm².

C. Bilan

L'étude de la charge de la double couche électrochimique a permis de mettre en évidence les phénomènes de transfert de charge ayant lieu à l'interface électrode-électrolyte. Cette charge est observée pendant le temps d'impulsion quand une densité de courant cathodique est imposée puis une décharge de la double couche s'opère pendant le temps de

pause à courant nul. Ainsi, le phénomène de transfert de charge a lieu à chaque début de cycle. Il est important d'imposer des temps d'impulsion et de pause plus longs que les temps de charge et de décharge afin d'éviter des transferts de charge partiels nivelant le courant, transformant ainsi les phénomènes pulsés en phénomènes continus. La durée de la charge a été calculée à partir des courbes chronopotentiométriques tracées et il a été montré qu'elle est proportionnelle à la densité de courant imposée. Un temps de décharge maximal a également été déterminé à partir des valeurs de temps de charge t_{charge} , montrant ainsi qu'un temps de pause de 1 s suffit à décharger totalement la double couche entre chaque cycle. La prise en compte des phénomènes de transport de matière a mis en évidence l'existence d'un temps de transition, temps auquel la concentration en espèces électroactives à la surface de l'électrode atteint une valeur de zéro et pour lequel une réaction secondaire, la réduction de l'eau, est observée. Une détermination de ce temps de transition suivant la densité de courant imposée ainsi que suivant la valeur du temps de pause a montré que ce temps τ_d est inversement proportionnel à la densité de courant et augmente avec la durée du temps de pause t_{off} . La comparaison avec les temps de transition théoriques calculés a montré que, suivant la valeur du t_{off} envisagé, le temps de transition expérimental est inférieur au temps théorique, révélant ainsi l'importance d'un temps de pause suffisamment long pour réapprovisionner la surface de l'électrode entre chaque impulsion.

Cette étude des phénomènes électrochimiques a permis de déterminer des temps minimum et maximum de déposition suivant les paramètres chimiques et électrochimiques choisis et certains liens entre les paramètres ont pu ainsi être identifiés. Il est cependant nécessaire de connaître l'influence de chaque paramètre électrochimique et chimique sur les différentes propriétés, morphologiques et stœchiométriques, afin d'obtenir un film possédant les meilleures propriétés thermoélectriques, celles-ci étant liées à l'aspect et la composition des dépôts.

Aussi, la suite de l'étude va s'intéresser à la détermination des conditions expérimentales optimales donnant des films possédant une faible taille de grains, un bon recouvrement du substrat et la stœchiométrie recherchée.

III. Influence des paramètres électrochimiques et chimiques sur la morphologie et la composition des films.

Les paramètres électrochimiques ont un rôle essentiel. Ils influencent le développement des cristallites et ont un effet sur les propriétés morphologiques ainsi que sur la composition des dépôts obtenus. Il est important d'identifier la tendance suivie par la taille des agrégats de grains, le pourcentage de recouvrement ainsi que la stœchiométrie suivant l'évolution des paramètres électrochimiques comme le temps d'impulsion t_{on} , la densité de courant imposée J_c et le temps de pause t_{off} ou encore les paramètres chimiques comme la composition de la solution. Une étude a donc été menée, portant sur l'étude de ces paramètres morphologiques dans les premiers instants de croissance électrochimique des films.

A. Influence du temps d'impulsion t_{on}

L'effet de la variation du temps d'impulsion t_{on} le plus souvent cité dans la bibliographie est observé sur la taille des grains. Puippe et Leaman ont en effet montré que l'augmentation du temps d'impulsion lors de la synthèse du cadmium avait pour effet une augmentation de la taille des grains [159]. La même évolution a été observée par Xuetao *et coll.* [102] sur des dépôts de nickel. L'explication de cette observation est attribuée à l'intervention du temps de pause t_{off} . A chaque début de cycle, de nouveaux processus de nucléation sont observés, induisant la création de nouveaux nucléi. Ces nucléi créés vont ensuite croître mais cette croissance est inhibée quand le temps de pause débute. Ainsi, un temps d'impulsion t_{on} plus long laissera plus de temps aux grains pour grossir. D'autres influences sont attribuées au temps d'impulsion. Ainsi, Sharma *et coll.* ont montré que le temps d'impulsion influe sur la vitesse de déposition ainsi que sur la morphologie des cristallites [105]. D'autres études menées par les mêmes auteurs portant également sur la déposition de CdTe ont permis de mettre en évidence un changement de la structure cristalline suivant la valeur du temps d'impulsion [103]. L'orientation cristalline peut également être modifiée suivant la valeur du temps t_{on} imposée, changement observé par Xuetao *et coll.* sur l'étude de dépôts de nickel [105].

Une autre grandeur appelée temps effectif (appelé plus souvent "duty cycle") est souvent utilisé pour caractériser les grandeurs temporelles. Ce temps effectif D_c exprimé en pourcentage, est calculé selon la relation suivante :

$$D_c = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \times 100$$

Différentes études ont montré que D_c influe sur la composition des films. Ainsi, Thiemig *et coll.* ont montré qu'une baisse de D_c a pour conséquence une augmentation du pourcentage d'alumine formé lors de la codéposition de matrices métalliques [111]. De même, Sharma *et coll.* ont démontré que le pourcentage de cadmium contenu dans des films électrodéposés de CdTe augmente avec D_c [103]. Ce temps effectif, tout comme le temps d'impulsion, agit sur la morphologie de surface et sur la taille des grains, influence observée par Thiemig *et coll.* [111].

1. Influence sur la morphologie et la stœchiométrie

Afin de mettre en évidence l'influence du temps d'impulsion sur les paramètres morphologiques et sur la composition des films de tellure de bismuth, plusieurs dépôts ont été réalisés à différentes valeurs de temps d'impulsion et avec des conditions de temps de pause (1 s), de densité de courant (-20 mA/cm²), d'électrolyte ([Te] = 2.10⁻² M, Bi/Te = 1) et de charge totale (0,423 C : $e_{théorique} = 200$ nm) identiques. L'évolution du pourcentage de recouvrement, de la taille des grains et de la composition des films ont ainsi été étudiés suivant la valeur du temps d'impulsion imposée. Les images MEB obtenues pour les différentes valeurs de temps d'impulsion sont présentées dans la Figure 55.

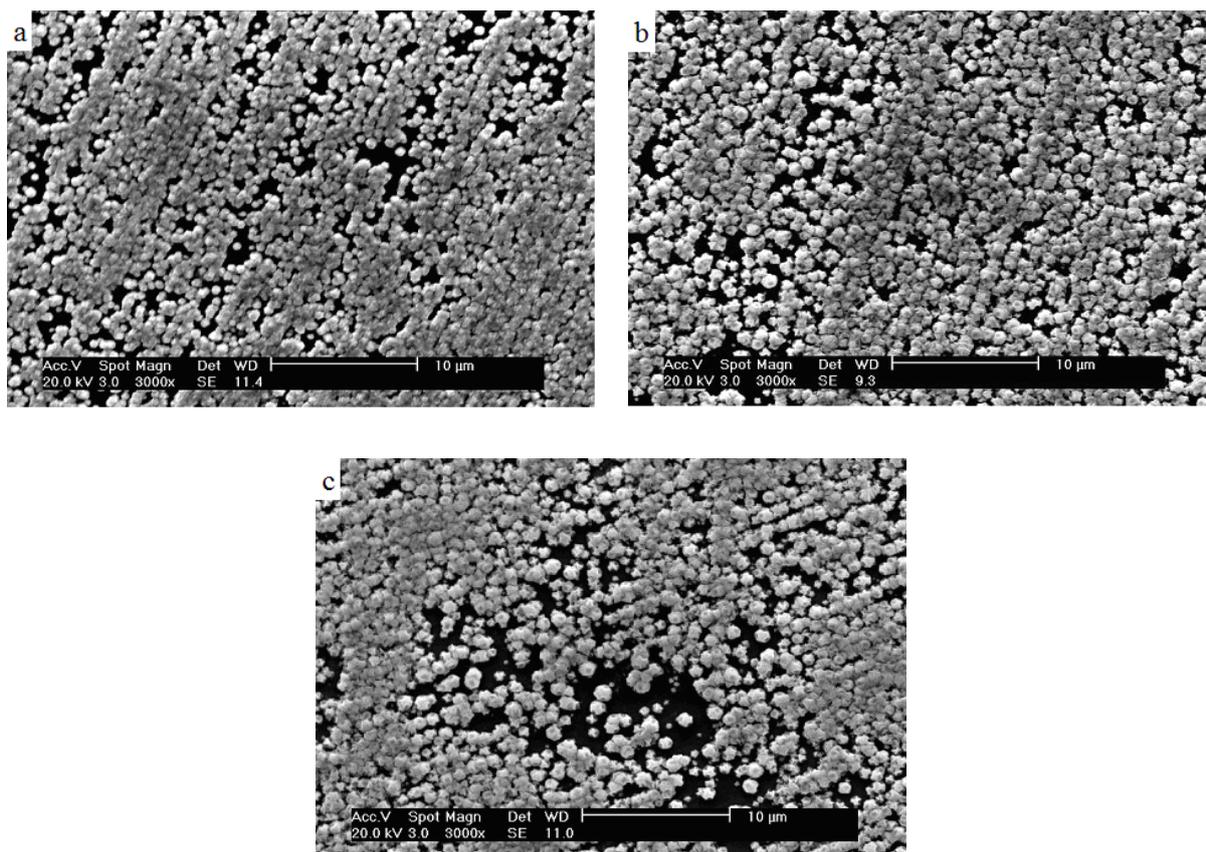


Figure 55 : Images MEB de films électrodéposés en mode pulsé synthétisés avec une densité de courant $J_c = -20 \text{ mA/cm}^2$, $t_{\text{off}} = 1 \text{ s}$ et pour trois valeurs de t_{on} : 10 ms (a), 50 ms (b) et 100 ms (c), $q_{\text{totale}} = 0,423 \text{ C}$. Electrolyte : $[\text{Te}] = 2.10^{-2} \text{ M}$, $\text{Bi/Te} = 1$ dans $\text{HNO}_3 \text{ 1 M}$.
 Electrode de travail : acier inoxydable, $S = 1,24 \text{ cm}^2$.

Ces images mettent en évidence la présence d'agrégats de grains de tailles différentes suivant les conditions de synthèse recouvrant plus ou moins le substrat. Pour mieux visualiser les agrégats, un grossissement des images a été réalisé (Figure 56), les montrant ainsi constitués de grains de forme plate regroupés les uns aux autres.

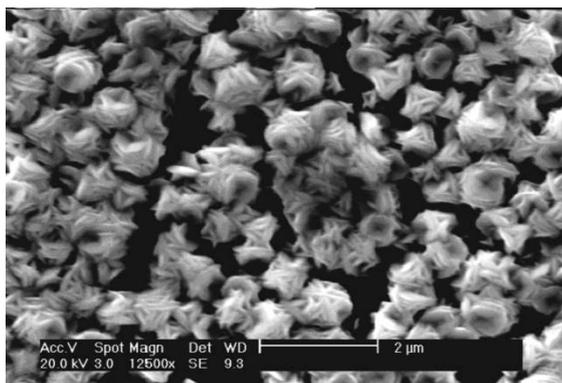


Figure 56 : Grossissement d'une image MEB d'un film électrodéposé en mode pulsé. Conditions expérimentales : $t_{on} = 50$ ms, $J_c = -20$ mA/cm², $t_{off} = 1$ s, $q_{totale} = 0,423$ C. Electrolyte : [Te] = 2.10^{-2} M, Bi/Te = 1 dans HNO₃ 1 M. Electrode de travail : acier inoxydable, S = 1,24 cm².

Suivant ces images, les différents paramètres morphologiques, à savoir la taille des grains et le pourcentage de recouvrement, ont pu être calculés. L'évolution de la taille des grains suivant la durée du temps d'impulsion est présentée dans la Figure 57.

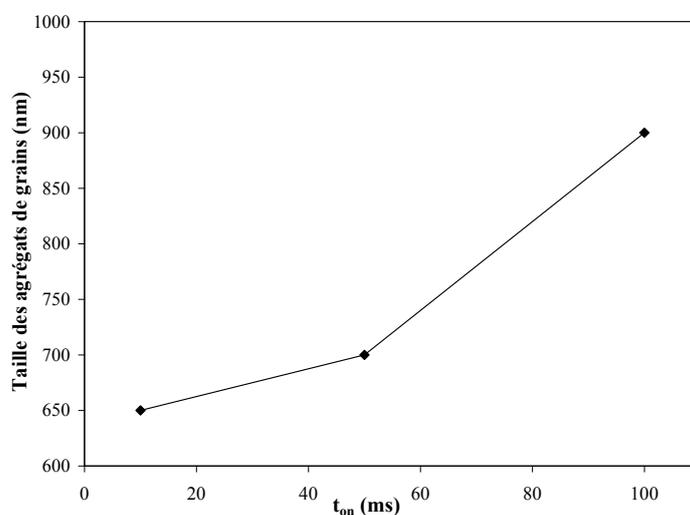


Figure 57 : Evolution de la taille des agrégats de grains de films électrodéposés suivant la valeur du t_{on} imposé. Conditions expérimentales : $t_{on} = 10, 50$ ou 100 ms, $J_c = -20$ mA/cm², $t_{off} = 1$ s, $q_{totale} = 0,423$ C. Electrolyte : [Te] = 2.10^{-2} M, Bi/Te = 1, dans HNO₃ 1M. Substrat : acier inoxydable, S = 1,24 cm².

Les résultats obtenus font apparaître logiquement une augmentation de la taille des agrégats de grains quand le temps d'impulsion devient plus long.

De même, la variation du pourcentage de recouvrement, qui correspond à la quantité de substrat recouvert par rapport à la surface totale considérée, a été déterminée et est illustrée dans la Figure 58.

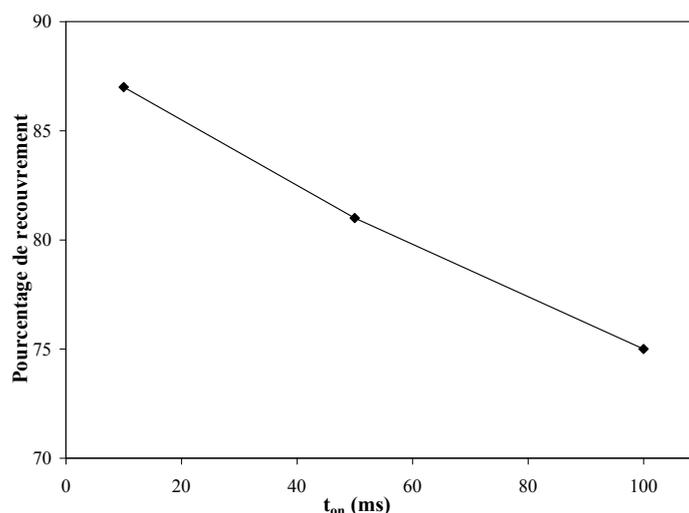


Figure 58 : Evolution du pourcentage de recouvrement de films électrodéposés suivant la valeur du t_{on} imposé. Conditions expérimentales : $t_{on} = 10, 50$ ou 100 ms, $J_c = -20$ mA/cm², $t_{off} = 1$ s, $q_{totale} = 0,423$ C. Electrolyte : $[Te] = 2.10^{-2}$ M, Bi/Te = 1, dans HNO₃ 1M.
Substrat : acier inoxydable, S = 1,24 cm².

Les valeurs obtenues révèlent une baisse du pourcentage de recouvrement quand la durée du temps d'impulsion augmente.

Les films ont également été étudiés d'un point de vue de leur composition. L'évolution du pourcentage de tellure suivant la valeur du temps d'impulsion est présentée dans la Figure 59. Les résultats font état de films contenant tous un excès de tellure par rapport à la stœchiométrie Bi₂Te₃. Cependant, il peut être remarqué que ce pourcentage de tellure diminue pour se rapprocher de la stœchiométrie quand le temps d'impulsion augmente. La comparaison des valeurs obtenues pour les mêmes conditions expérimentales mais pour une charge totale différente montre une baisse du pourcentage de tellure dans les films quand la valeur de charge est plus importante.

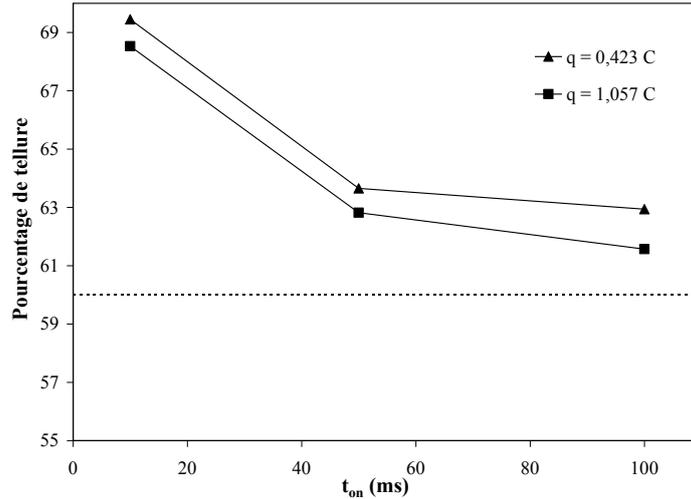
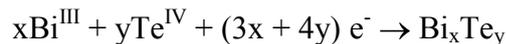


Figure 59 : Evolution du pourcentage de tellure contenu dans des films électrodéposés suivant la valeur de t_{on} et la charge totale appliquée. Conditions expérimentales : $t_{on} = 10, 50$ ou 100 ms, $J_c = -20$ mA/cm², $t_{off} = 1$ s, $q_{totale} = 0,423$ ou $1,057$ C. Electrolyte : $[Te] = 2.10^{-2}$ M, $Bi/Te = 1$, dans HNO_3 1M. Substrat : acier inoxydable, $S = 1,24$ cm².

L'évolution de la stœchiométrie suivant la charge appliquée pour la déposition a été confirmée par une étude de la composition en fonction du temps réalisée à l'aide d'une microbalance à quartz. En effet, la stœchiométrie des composés peut être obtenue à partir de la masse calculée. Pour accéder à la composition des films, il est tout d'abord nécessaire de rappeler l'hypothèse du mécanisme de formation du tellure de bismuth, soit :



Avec : x : nombre de moles de bismuth engagées dans la réaction

y : nombre de moles de tellure engagées dans la réaction

En prenant comme hypothèse la co-réduction des ions tellurites et bismuth (III) et en considérant un rendement faradique de 100%, la relation suivante peut être déduite :

$$q = 3Fx + 4Fy$$

Avec : F : constante de Faraday = 96500 C

q : quantité de coulombs

chiffres 3 et 4 : nombres d'électrons échangés lors des réactions de passage des cations Bi^{III} et Te^{IV} en Bi^0 et Te^0 , respectivement

D'autre part, la masse m de dépôt formé au temps t , supposée monophasique, peut être estimée à partir de la relation suivante :

$$m = xM_{\text{Bi}} + yM_{\text{Te}}$$

Avec : M_{Bi} : masse molaire du bismuth = 208,98 g/mol

M_{Te} : masse molaire du tellure = 127,6 g/mol

Un système de deux équations à deux inconnues (x et y) est alors obtenu :

$$\begin{cases} q = 3Fx + 4Fy \\ m = xM_{\text{Bi}} + yM_{\text{Te}} \end{cases}$$

Ce système peut être résolu à partir de deux données expérimentales : la masse m de dépôt formé et la quantité de coulombs. Les valeurs x et y correspondant au nombre de moles de chaque élément présent dans l'alliage sont alors obtenues. Il est alors possible d'accéder à la stœchiométrie de Bi_xTe_y où x et y représentent les coefficients stœchiométriques.

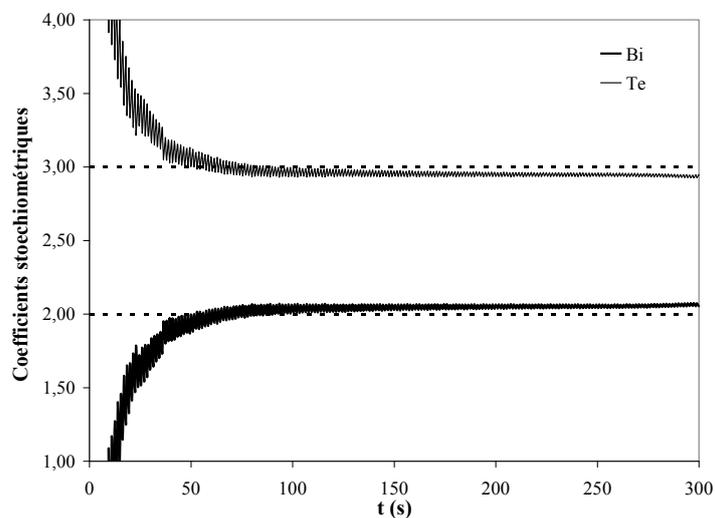


Figure 60 : Evolution des coefficients stœchiométriques d'un film de tellurure de bismuth suivant le temps de synthèse. Conditions expérimentales : $t_{\text{on}} = 500$ ms, $J_c = -8,34$ mA/cm², $t_{\text{off}} = 1$ s. Electrolyte : $[\text{Te}] = 2.10^{-2}$ M, $\text{Bi/Te} = 1$ dans HNO_3 1M. Substrat : cristal de quartz recouvert d'or, $S = 1,37$ cm².

Cette composition suivant le temps a été calculée pour un film électrodéposé dans les conditions suivantes : $t_{on} = 500$ ms, $J_c = -8,34$ mA/cm², $t_{off} = 1$ s. L'évolution des coefficients stœchiométriques (Figure 60) montre que dans les premiers instants de synthèse, le film présente une forte proportion de tellure. Cette quantité de tellure diminue au cours de la déposition et finit par se stabiliser. Ces résultats confirment donc bien ceux obtenus auparavant qui montraient que l'augmentation de la durée de synthèse a pour conséquence de diminuer la quantité de tellure dans les films.

Sur la base de ces résultats, il est possible de déterminer la durée optimale du temps d'impulsion. Tout d'abord, la morphologie optimale est obtenue avec un t_{on} court, de l'ordre de 10 ms, donnant le meilleur recouvrement mais également les agrégats de grains les plus petits, induisant ainsi une rugosité moindre. Concernant la composition des films, il semblerait qu'un temps d'impulsion t_{on} faible augmente le pourcentage de tellure s'éloignant ainsi de la composition recherchée. Le pourcentage de tellure peut cependant être diminué en jouant sur d'autres paramètres comme par exemple la composition de la solution.

2. Influence sur la croissance électrochimique

Une étude de la croissance électrochimique dans les premiers instants de synthèse a également été réalisée à l'aide d'une microbalance à quartz, permettant ainsi de déterminer le mode de croissance des films de Bi₂Te₃ mais également de calculer la vitesse et le rendement de déposition suivant les paramètres envisagés.

L'allure des courbes présentant la masse de dépôt formé en fonction du temps (Figure 61) montre que la croissance est linéaire quelle que soit la valeur du temps t_{on} . Ces courbes ont été utilisées afin de calculer les différentes vitesses moyennes de croissance. La Figure 62 donne les résultats obtenus qui révèlent que la vitesse de croissance augmente avec la valeur du temps d'impulsion. Ainsi, pour une synthèse réalisée en imposant un temps d'impulsion t_{on} de 10 ms, la vitesse de croissance obtenue est de 0,1 µg/cm².s et passe à 0,8 µg/cm².s pour un temps d'impulsion de 50 ms.

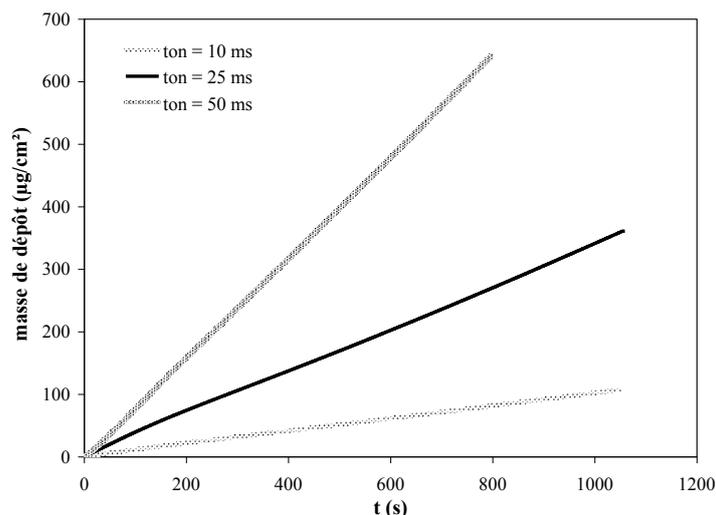


Figure 61 : Evolution de la masse calculée suivant la variation de fréquence enregistrée lors de la synthèse électrochimique de films de tellure de bismuth à différentes valeurs de t_{on} .

Conditions expérimentales : $t_{on} = 10, 25$ ou 50 ms, $J_c = -40$ mA/cm², $t_{off} = 1$ s.

Electrolyte : $[Te] = 2.10^{-2}$ M, Bi/Te = 1, dans HNO₃ 1M. Substrat : cristal de quartz recouvert d'or, $S = 1,37$ cm².

Un rapport de proportionnalité a pu être établi entre la vitesse de croissance et le temps d'impulsion.

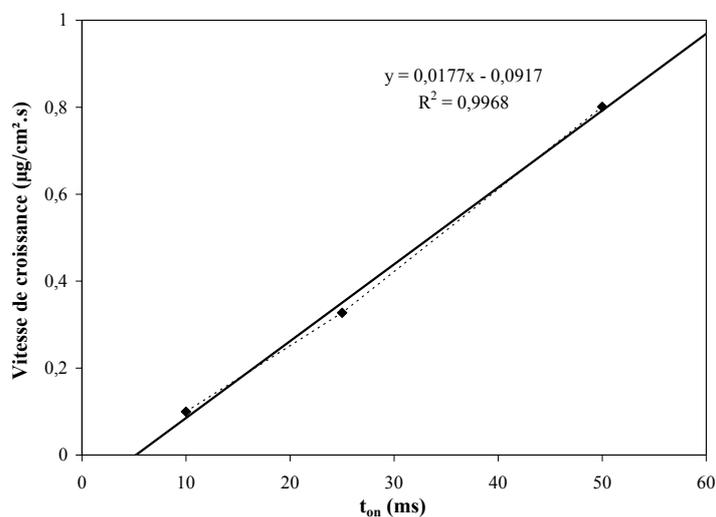


Figure 62 : Evolution de la vitesse de croissance de films de tellure de bismuth suivant le temps d'impulsion imposé. Conditions expérimentales : $t_{on} = 10, 25$ ou 50 ms, $J_c = -40$ mA/cm², $t_{off} = 1$ s.

Electrolyte : $[Te] = 2.10^{-2}$ M, Bi/Te = 1, dans HNO₃ 1M. Substrat : cristal de quartz recouvert d'or, $S = 1,37$ cm².

Les courbes ont permis de déterminer le rendement de déposition suivant la valeur du temps d'impulsion. Pour cela, la masse théorique formée a été déterminée, par l'intermédiaire de la loi de Faraday, selon la relation suivante :

$$m_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} = \frac{JtM}{18F}$$

Avec : $m_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}$: masse théorique de tellure de bismuth formée en g

J : densité de courant imposée pendant la synthèse en A/m²

t : temps de déposition en s. Dans le cas d'une synthèse en mode pulsé, il s'agit du temps cathodique, c'est-à-dire la somme des temps d'impulsion des différents cycles. Le temps de pause n'est donc pas pris en compte

M : masse molaire du tellure de bismuth = 800,76 g/mol

F : nombre de Faraday = 96500 C

L'évolution du rendement de déposition suivant la durée du t_{on} (Figure 63) montre qu'un temps d'impulsion plus important permet d'avoir un meilleur rendement. La modélisation de la courbe donne une évolution quasi linéaire.

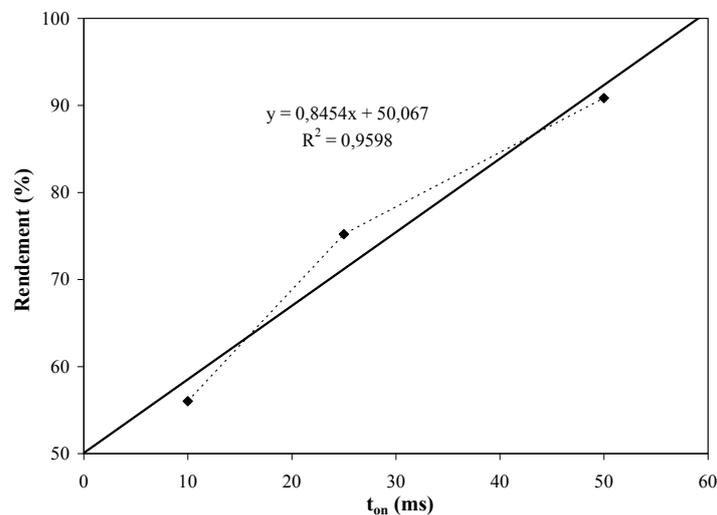


Figure 63 : Evolution du rendement de déposition suivant le temps d'impulsion t_{on} imposé.

Conditions expérimentales : $t_{\text{on}} = 10, 25$ ou 50 ms, $J_c = -40$ mA/cm², $t_{\text{off}} = 1$ s.

Electrolyte : $[\text{Te}] = 2.10^{-2}\text{M}$, Bi/Te = 1, dans HNO₃ 1M. Substrat : cristal de quartz recouvert d'or, S = 1,37 cm².

Cette augmentation du rendement avec le temps d'impulsion t_{on} peut être expliquée en étudiant le rapport entre le temps d'impulsion et le temps de charge de la double couche. En effet, il a été mis en évidence précédemment que pour des synthèses réalisées à une densité de courant de -40 mA/cm^2 , le temps de charge de la double couche t_{charge} est d'environ 2.9 ms.

Temps d'impulsion t_{on} (ms)	10	25	50
Rapport t_{charge}/t_{on}	0,29	0,116	0,058
Rapport (%)	29%	11.6%	5.8%

Tableau 7 : Rapport entre le temps de charge de la double couche t_{charge} pour une densité de courant de -40 mA/cm^2 et le temps d'impulsion t_{on} .

Les rapports t_{charge}/t_{on} calculés sont présentés dans le Tableau 7. Ainsi, dans le cas d'un t_{on} de 10 ms, le temps de charge de la double couche correspond à environ 30 % du temps d'impulsion d'où un rendement de déposition de environ 60 %. En revanche, dans le cas d'un t_{on} de 50 ms, le temps de charge de la double couche correspond à moins de 10 % du temps total, d'où un rendement de près de 90 %.

B. Influence de la densité de courant appliquée

La densité de courant est un paramètre essentiel dans l'électrodéposition en mode continu ou en mode pulsé. Elle influe sur les paramètres morphologiques mais aussi sur la composition des films électrodéposés. Son effet majeur est cependant, comme pour le temps d'impulsion, observé sur la taille des grains. Ainsi, Baskaran *et coll.*, qui ont étudié la croissance électrochimique d'alliages Cu-Ni, ont montré que l'augmentation de la densité de courant appliquée durant un cycle a pour effet de diminuer la taille des grains [94]. Xuetao *et coll.* ont constaté la même évolution sur la synthèse de films de nickel [102]. Cet effet peut être expliqué par le fait qu'une densité de courant plus forte induit une vitesse de nucléation plus importante, favorisant ainsi la formation de nouvelles cristallites plutôt que la croissance des grains déjà formés. Cette augmentation de la vitesse de nucléation avec la densité de courant a été constatée par Sharma *et coll.* dans leur étude portant sur l'électrodéposition de films de CdTe [105]. La composition des films formés dépend

également beaucoup de la valeur de la densité de courant J_c imposée. Différentes études portant sur la synthèse électrochimique d'alliages Cu-Ni [94], d'alliages Ni-Co [165], de matrices métalliques [111] ou de films de CdTe [103] ont confirmé cette affirmation.

La variation de la composition ainsi que de la taille des grains sont les facteurs majeurs sur lesquels peut jouer la densité de courant. Cependant, d'autres effets peuvent être notés. Ainsi, Xuetao *et coll.* ont identifié un changement de l'orientation cristalline de films de nickel électrodéposés suivant la densité de courant imposée, passant d'une direction selon le plan (111) pour les faibles densités de courant à une direction selon le plan (200) pour des densités de courant élevées [102]. Certains changements de la structure cristalline peuvent s'opérer quand la densité de courant appliquée est modifiée. Ce changement a été observé par Sharma *et coll.* lors de la synthèse de films de CdTe [105, 103], les dépôts passant ainsi d'une phase cubique (faibles densités de courant) à une phase hexagonale (fortes densités de courant).

1. Influence sur la morphologie et la stœchiométrie

Afin d'identifier l'effet de la densité de courant sur les paramètres morphologiques et sur la composition des films de type Bi-Te, des dépôts ont été réalisés à différentes valeurs de densités de courant, avec un temps de pause de 1 s et un temps d'impulsion de 10 ms, temps choisi car il permet d'obtenir le meilleur recouvrement et la plus petite taille d'agrégats de grains. L'électrolyte choisi présente une concentration en ions Te^{IV} de $2 \cdot 10^{-2}$ M et un rapport de concentration Bi/Te de 1. La charge totale qui a été appliquée durant ces synthèses est de 0,212 C ($e_{\text{théorique}} = 100$ nm). Le choix d'un t_{on} de 10 ms est basé sur l'étude précédente, qui montrait qu'un temps d'impulsion court conduit au meilleur recouvrement ainsi qu'à la taille de grains la plus petite. Les images MEB des films électrodéposés sont présentées dans la Figure 64.

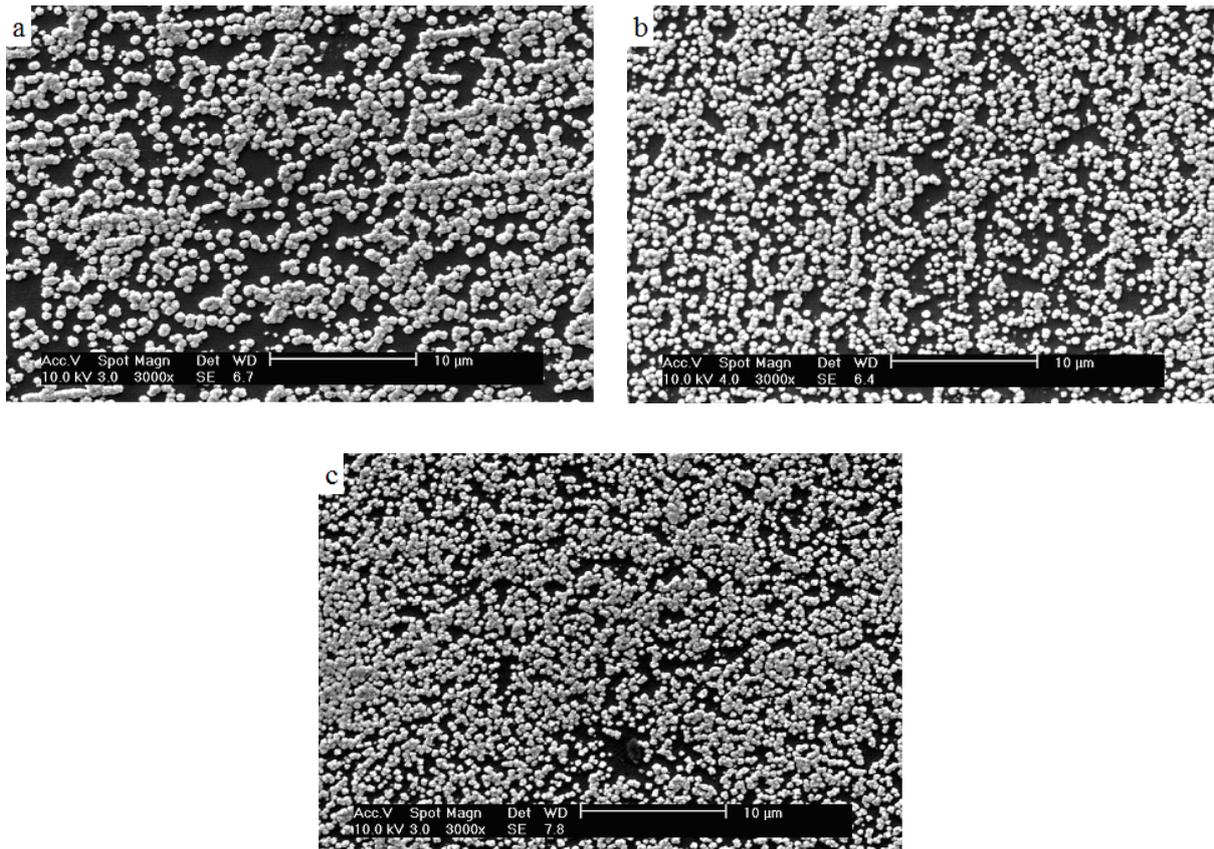


Figure 64 : Images MEB de films électrodéposés en mode pulsé synthétisés avec $t_{on} = 10$ ms, $t_{off} = 1$ s et pour trois valeurs de J_c : -20 mA/cm² (a), -60 mA/cm² (b) et -100 mA/cm² (c), $q_{totale} = 0,212$ C. Electrolyte : [Te] = $2 \cdot 10^{-2}$ M, Bi/Te = 1 dans HNO₃ 1 M.
Electrode de travail : acier inoxydable, S = 1,24 cm².

L'évolution de la taille des agrégats de grains, calculée à partir des images, suivant la densité de courant imposée est présentée dans la Figure 65.

Ces résultats révèlent une baisse de la taille des agrégats quand la densité de courant appliquée devient plus importante.

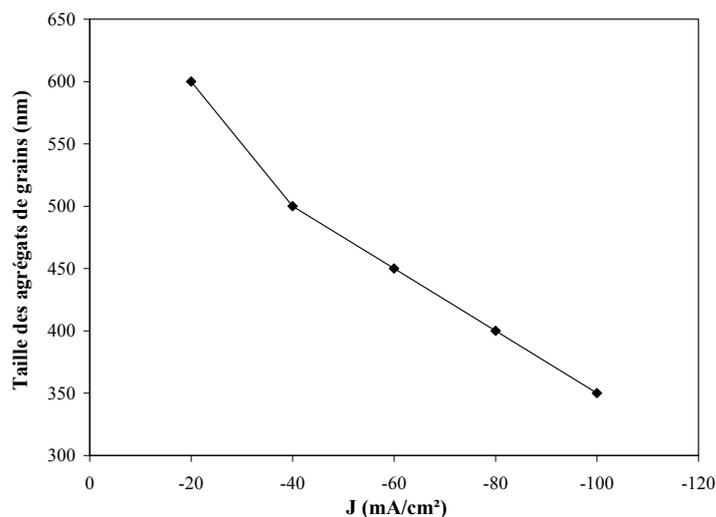


Figure 65 : Evolution de la taille des agrégats de grains de films électrodéposés suivant la valeur de J_c imposée. Conditions expérimentales : $t_{on} = 10$ ms, $J_c = -20, -40, -60, -80$ ou -100 mA/cm², $t_{off} = 1$ s, $q_{totale} = 0,212$ C. Electrolyte : $[Te] = 2 \cdot 10^{-2}$ M, Bi/Te = 1 dans HNO₃ 1M. Substrat : acier inoxydable, S = 1,24 cm².

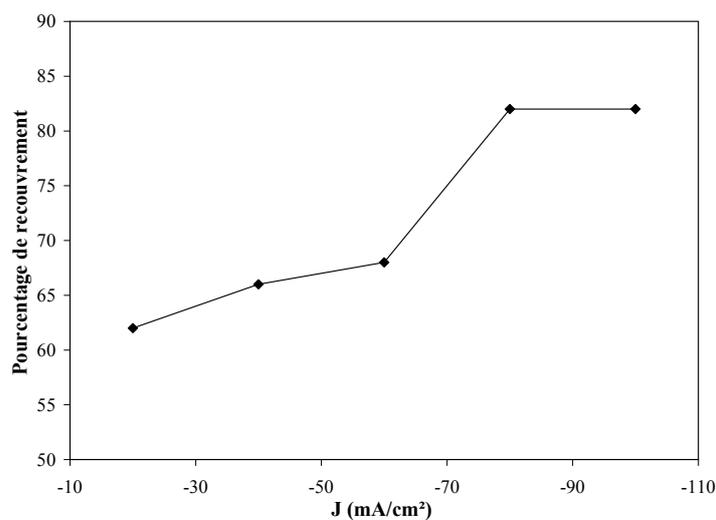


Figure 66 : Evolution du pourcentage de recouvrement de films électrodéposés suivant la valeur de J_c imposée. Conditions expérimentales : $t_{on} = 10$ ms, $J_c = -20, -40, -60, -80, -100$ mA/cm², $t_{off} = 1$ s, $q_{totale} = 0,212$ C. Electrolyte : $[Te] = 2 \cdot 10^{-2}$ M, Bi/Te = 1 dans HNO₃ 1M. Substrat : acier inoxydable, S = 1,24 cm².

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage ont également permis de déterminer le pourcentage de recouvrement des différents films électrodéposés. La variation de ce paramètre suivant la densité de courant imposée est présentée dans la Figure 66.

Les valeurs font état d'une augmentation du pourcentage de recouvrement avec la densité de courant imposée. Cette observation peut être expliquée par l'augmentation de la vitesse de nucléation avec la valeur de la densité de courant, induisant ainsi la formation d'un plus grand nombre de grains et donc un meilleur recouvrement.

La stœchiométrie des films obtenus a également été déterminée. La variation du pourcentage de tellure contenu dans les dépôts en fonction du J imposée est présentée dans la Figure 67.

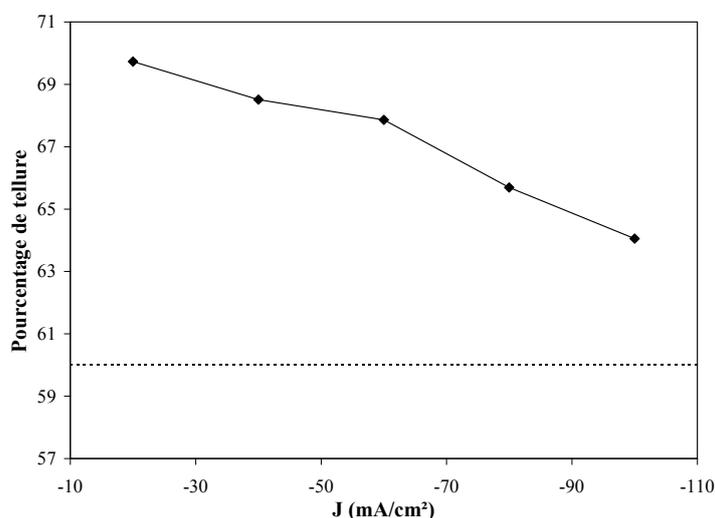


Figure 67 : Evolution du pourcentage de tellure contenu dans des films électrodéposés suivant la valeur de J_c imposée. Conditions expérimentales : $t_{on} = 10$ ms, $J_c = -20, -40, -60, -80$ ou -100 mA/cm², $t_{off} = 1$ s, $q_{totale} = 0,212$ C. Electrolyte : $[Te] = 2 \cdot 10^{-2}$ M, Bi/Te = 1 dans HNO₃ 1M. Substrat : acier inoxydable, S = 1,24 cm².

Les valeurs de stœchiométrie indiquent que le pourcentage de tellure diminue quand la densité de courant augmente. Cependant, tous les films possèdent un excès de tellure par rapport à la stœchiométrie Bi₂Te₃. Pour obtenir des dépôts présentant un excès de bismuth, d'autres paramètres doivent donc être modifiés comme par exemple la concentration en ions Bi^{III} dans l'électrolyte.

Ces différents résultats permettent de déterminer la densité de courant optimale, conduisant au meilleur recouvrement et à la plus petite taille de grains et par conséquent à un film homogène et de faible rugosité. Cette densité de courant optimale semble être une densité de courant plutôt élevée, de l'ordre de -100 mA/cm^2 . Cette densité de courant permet d'avoir des films présentant une plus faible proportion de tellure que pour les autres densités de courant. Cependant, tous les films présentent un excès de tellure.

2. Influence sur la croissance électrochimique

L'étude de la croissance par microbalance à quartz a révélé que les films de tellure de bismuth se développent de façon constante et ce, quelle que soit la densité de courant imposée, comme le montre la Figure 68. Le calcul des vitesses moyennes de croissance à partir de ces courbes montre que les dépôts se développent plus rapidement quand une densité de courant plus importante est imposée, les valeurs passant de $0,327 \mu\text{g/cm}^2.\text{s}$ pour un J_c de -40 mA/cm^2 à $0,544 \mu\text{g/cm}^2.\text{s}$ pour une synthèse réalisée à -80 mA/cm^2 . De plus, cette vitesse est proportionnelle à la densité de courant, comme le montre la Figure 69.

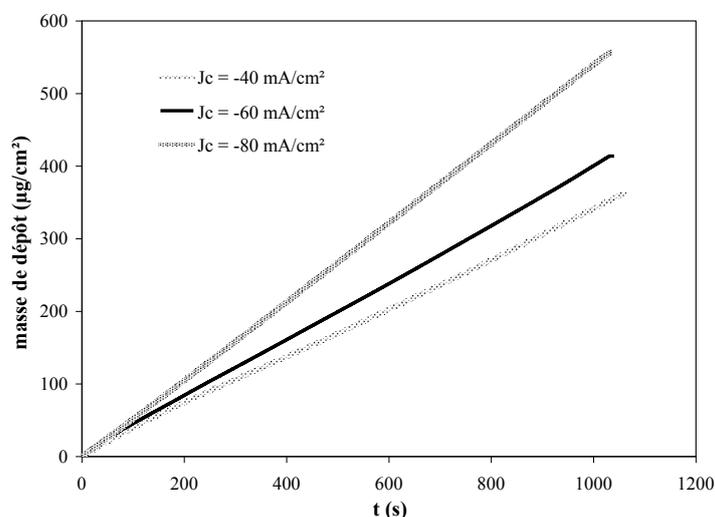


Figure 68 : Evolution de la masse calculée suivant la variation de fréquence enregistrée lors de la synthèse électrochimique de films de tellure de bismuth à différentes valeurs de J_c .

Conditions expérimentales : $t_{\text{on}} = 25 \text{ ms}$, $J_c = -40, -60 \text{ ou } -80 \text{ mA/cm}^2$, $t_{\text{off}} = 1 \text{ s}$.

Electrolyte : $[\text{Te}] = 2.10^{-2}\text{M}$, $\text{Bi/Te} = 1$, dans $\text{HNO}_3 \text{ 1M}$. Substrat : cristal de quartz recouvert d'or,
 $S = 1,37 \text{ cm}^2$.

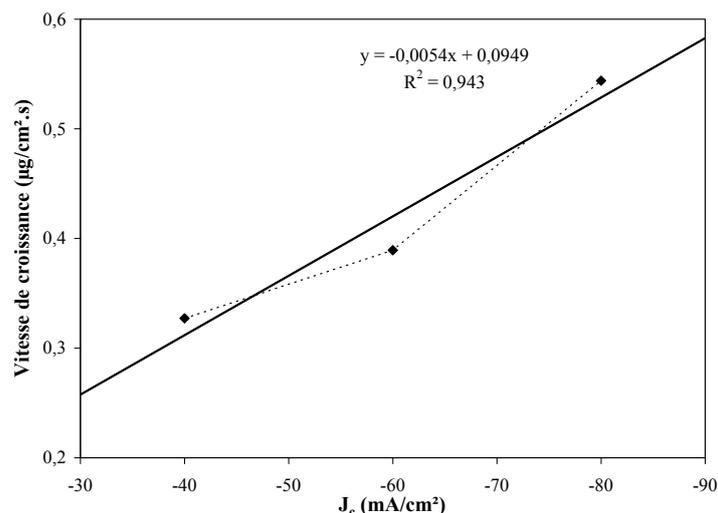


Figure 69 : Evolution de la vitesse de croissance de films de tellure de bismuth suivant la densité de courant imposée. Conditions expérimentales : $t_{on} = 25$ ms, $J_c = -40, -60$ ou -80 mA/cm², $t_{off} = 1$ s. Electrolyte : $[Te] = 2.10^{-2}$ M, Bi/Te = 1, dans HNO₃ 1M. Substrat : cristal de quartz recouvert d'or, $S = 1,37$ cm².

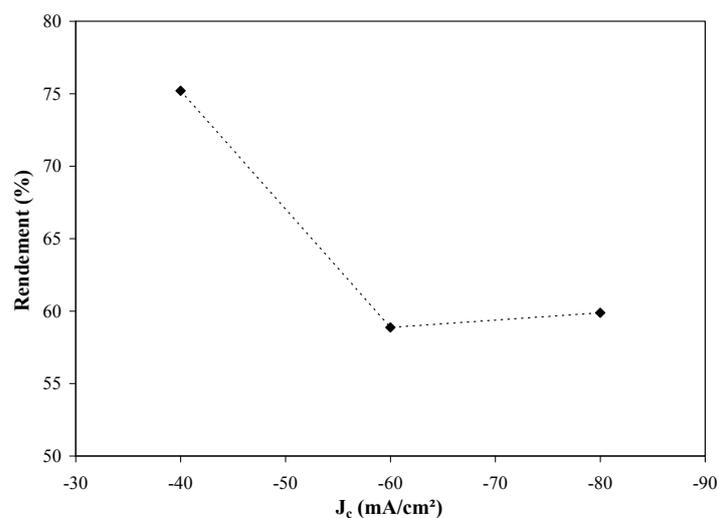


Figure 70 : Evolution du rendement de déposition de films de tellure de bismuth suivant la densité de courant imposée. Conditions expérimentales : $t_{on} = 25$ ms, $J_c = -40, -60$ ou -80 mA/cm², $t_{off} = 1$ s. Electrolyte : $[Te] = 2.10^{-2}$ M, Bi/Te = 1, dans HNO₃ 1M. Substrat : cristal de quartz recouvert d'or, $S = 1,37$ cm².

Les rendements de déposition ont été déterminés pour les différentes expérimentations réalisées. Les résultats indiquent qu'une faible densité de courant permet d'obtenir un

meilleur rendement (Figure 70). Cependant, aucun lien de proportionnalité ne peut être établi avec la densité de courant imposée.

Ainsi, une synthèse réalisée à -40 mA/cm^2 fournit un rendement de 75 %. En revanche, des densités de courant de -60 ou -80 mA/cm^2 donnent des rendements avoisinant les 60 %. Ces valeurs basses sont certainement dues à l'apparition d'une réaction secondaire se produisant à la surface de l'électrode, comme par exemple la réduction de l'eau.

C. Influence du rapport Bi/Te dans la solution

Les films synthétisés dans un électrolyte présentant un rapport Bi/Te de 1 possédant tous un excès de tellure, d'autres dépôts ont été synthétisés en modifiant ce rapport dans les solutions. En effet, des études précédentes portant sur l'électrodéposition de tellure de bismuth [74, 132] et son alliage à base d'antimoine [86, 133] ont montré que le rapport Bi/Te a une influence sur la composition des films, une augmentation du rapport Bi/Te favorisant l'incorporation de bismuth dans les films.

L'influence du rapport Bi/Te dans la solution a donc été étudiée pour des valeurs de Bi/Te égales à 1, 2 et 3 avec une concentration en tellure égale à $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ quelle que soit la solution. Cette étude a été réalisée avec un temps d'impulsion de 10 ms, un temps de pause de 1 s et différentes densités de courant : -60 , -80 et -100 mA/cm^2 . La stœchiométrie des films, la taille des agrégats de grains ainsi que le pourcentage de recouvrement ont été déterminés pour des films synthétisés avec une charge totale de 1,057 C.

L'évolution du pourcentage de tellure dans les films suivant la densité de courant imposée pour les différents rapports est présentée dans la Figure 71.

La même évolution peut être observée pour chaque rapport, c'est-à-dire une baisse du pourcentage de tellure quand la densité de courant devient plus forte. A une densité de courant donnée, il peut être remarqué que l'augmentation de la concentration de bismuth dans la solution conduit à une diminution de la proportion de tellure dans les films. Dans le cas de films obtenus à -80 et -100 mA/cm^2 pour les rapports Bi/Te de 2 et 3, les dépôts présentent un excès de bismuth par rapport à la stœchiométrie Bi_2Te_3 . Il est donc possible, en jouant sur la composition de l'électrolyte, de faire varier la composition des films.

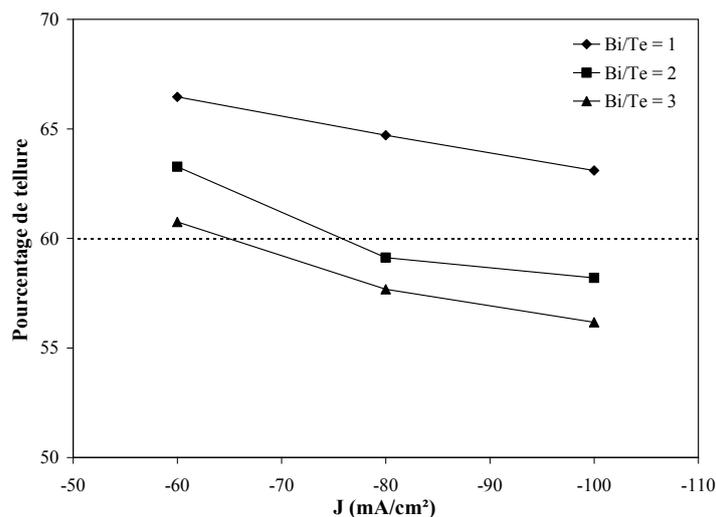


Figure 71 : Evolution du pourcentage de tellure contenu dans des films électrodéposés dans des électrolytes présentant différents rapports Bi/Te. Conditions expérimentales : $t_{on} = 10$ ms, $t_{off} = 1$ s, $J_c = -60, -80$ ou -100 mA/cm², $q_{totale} = 1,057$ C. Electrolyte : [Te] = $2 \cdot 10^{-2}$ M, Bi/Te = 1, 2 ou 3, dans HNO₃ 1M. Substrat : acier inoxydable, S = 1,24 cm².

La taille des agrégats de grains a été déterminée pour les différents rapports de concentrations (Figure 72).

L'évolution de la taille des agrégats suivant la densité de courant suit la même tendance quel que soit le rapport de concentrations dans l'électrolyte. En effet, une baisse de ce paramètre est observée quand la valeur de la densité de courant augmente. En outre, à une densité de courant donnée, une concentration en bismuth, dans la solution, plus importante donne des agrégats plus gros.

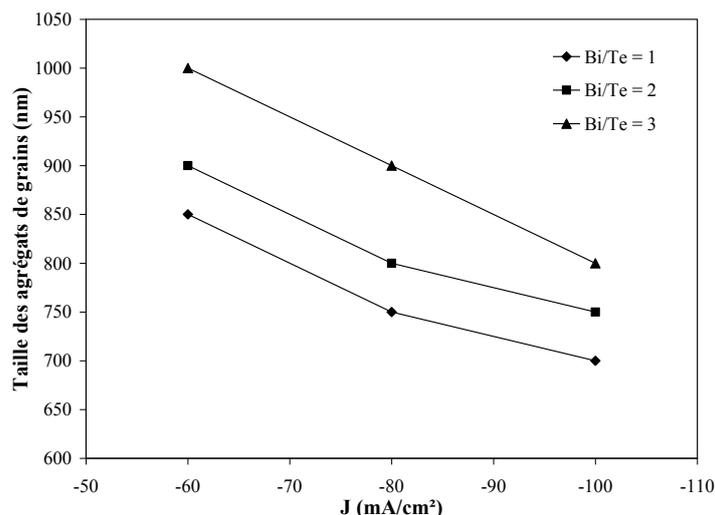


Figure 72 : Evolution de la taille des agrégats de grains de films électrodéposés dans des électrolytes présentant différents rapports Bi/Te. Conditions expérimentales : $t_{on} = 10$ ms, $t_{off} = 1$ s, $J_c = -60, -80$ ou -100 mA/cm², $q_{totale} = 1,057$ C. Electrolyte : $[Te] = 2 \cdot 10^{-2}$ M, Bi/Te = 1, 2 ou 3, dans HNO₃ 1M. Substrat : acier inoxydable, S = 1,24 cm².

Le pourcentage de recouvrement a également été déterminé pour différentes valeurs du rapport Bi/Te. La Figure 73 illustre les résultats obtenus.

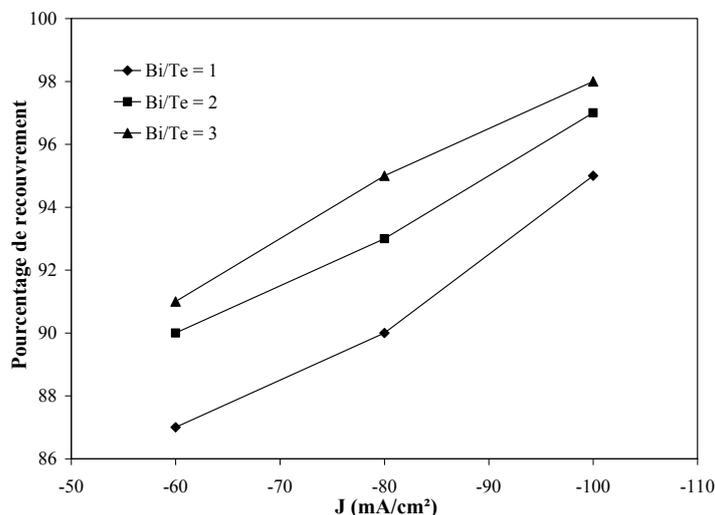


Figure 73 : Evolution du pourcentage de recouvrement de films électrodéposés dans des électrolytes présentant différents rapports Bi/Te. Conditions expérimentales : $t_{on} = 10$ ms, $t_{off} = 1$ s, $J_c = -60, -80$ ou -100 mA/cm², $q_{totale} = 1,057$ C. Electrolyte : $[Te] = 2 \cdot 10^{-2}$ M, Bi/Te = 1, 2 ou 3, dans HNO₃ 1M. Substrat : acier inoxydable, S = 1,24 cm².

L'évolution, suivant la densité de courant, établit une augmentation du pourcentage de recouvrement avec la valeur de la densité de courant, tendance remarquée pour tous les rapports Bi/Te. Quand une densité de courant J est imposée, une augmentation de la concentration en bismuth dans la solution induit un pourcentage de recouvrement plus élevé. Cette évolution peut être reliée à celle de la taille des agrégats de grains qui augmente également avec le rapport Bi/Te. La formation d'agrégats plus gros va donc induire un recouvrement plus rapide.

Ces observations indiquent que l'augmentation du rapport Bi/Te dans l'électrolyte permet d'augmenter le pourcentage de bismuth dans les films, conduisant selon les cas à des films présentant soit un excès de tellure soit un excès de bismuth. Cependant, cette augmentation a également une incidence sur les agrégats de grains qui voient leur taille s'accroître pour des films plus riches en bismuth. Ce phénomène a déjà été souligné pour des films élaborés en mode continu [74, 132]. Le pourcentage de recouvrement est également accru quand le rapport Bi/Te est plus important.

D. Influence du temps de pause t_{off}

Le temps de pause t_{off} correspond au temps situé entre deux impulsions pendant lequel un courant nul est imposé. Ce temps de pause permet la relaxation des phénomènes hors d'équilibre apparus lors du passage du courant. Ces phénomènes concernent surtout les variations de concentration à l'interface électrode-électrolyte se reflétant notamment par un appauvrissement en espèces électroactives [88]. Le temps de pause t_{off} va permettre à ces espèces de diffuser à la surface de l'électrode, assurant ainsi un réapprovisionnement de l'interface.

Le paramètre de temps t_{off} a de nombreux effets sur la morphologie des films. Sharma *et coll.* ont notamment mis en évidence qu'un changement du temps de pause avait pour conséquence la modification de la structure cristalline de dépôts de CdTe [103]. Ces mêmes auteurs ont également montré que le temps de pause avait une influence sur la vitesse de croissance des grains [105]. La taille des grains obtenus induisant ainsi un changement de la rugosité est également fonction de la valeur du temps de pause, tendance observée par Tury *et coll.* [165]. Outre la morphologie des dépôts, le temps de pause a également un effet sur la composition

des films électrodéposés. Une étude de la croissance électrochimique de films de CdTe a confirmé cette affirmation [103].

Cependant, le temps de pause a très peu d'influence sur la morphologie et la composition des films s'il est assez long pour réapprovisionner l'électrode. Pour confirmer cela, différentes expérimentations ont été réalisées afin de déterminer la densité de courant limite, densité pour laquelle le potentiel augmente brusquement, passant ainsi d'un potentiel correspondant à la formation de Bi_2Te_3 à un potentiel correspondant à la réduction de l'eau. Pour cela, un suivi de potentiel a été effectué suivant une séquence d'impulsions représentée dans la Figure 74 (courbe noire). La valeur de la densité de courant imposée pendant le t_{off} est de 0 mA/cm^2 . La densité de courant imposée durant le temps d'impulsion est quant à elle diminuée d'un incrément de 2 mA/cm^2 à chaque impulsion.

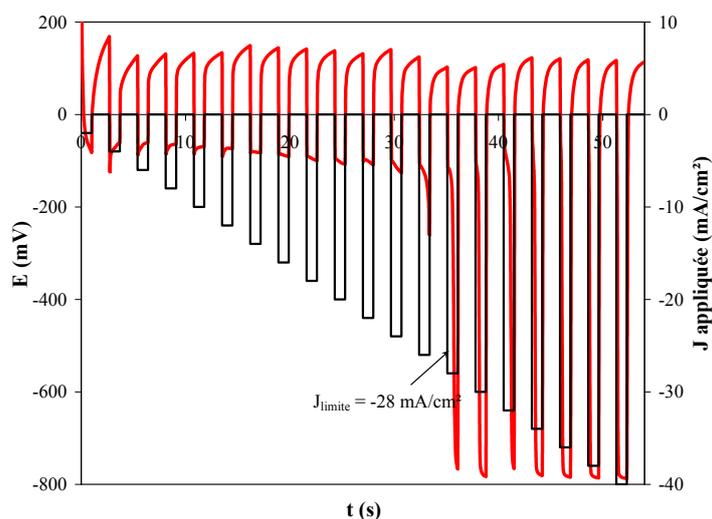


Figure 74 : Séquence d'impulsion imposée pour la détermination de la densité de courant limite (courbe noire). Tracé chronopotentiométrique (courbe rouge) obtenu suivant les conditions expérimentales suivantes : $t_{\text{on}} = 1 \text{ s}$, $t_{\text{off}} = 1,7 \text{ s}$. Electrolyte : $[\text{Te}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $\text{Bi/Te} = 1$, dans $\text{HNO}_3 \text{ 1M}$. Substrat : acier inoxydable, $S = 1,24 \text{ cm}^2$.

Le tracé $E = f(t)$ caractéristique présenté dans la Figure 74 (courbe rouge), fait apparaître une chute brutale du potentiel lors de la quatorzième impulsion. La correspondance avec la séquence d'impulsion révèle que cette chute du potentiel intervient à une densité de courant de -28 mA/cm^2 , valeur de la densité de courant qui correspond à la densité de courant

limite pour ces conditions expérimentales. La densité de courant limite a ainsi été déterminée pour différentes valeurs de temps de pause et de temps d'impulsion.

Les résultats, présentés dans la Figure 75, et établissent que, à un temps d'impulsion donné, les valeurs de densité de courant limite sont relativement stables lorsque le temps de pause varie. Cela démontre qu'un temps de pause élevé n'a plus d'influence sur la densité de courant limite, révélant ainsi un temps de pause suffisamment long pour réapprovisionner l'interface électrode-électrolyte. En revanche, pour les faibles valeurs de temps de pause, la variation observée est certainement due à un manque progressif des espèces électroactives à la surface de l'électrode de travail suite à un mauvais réapprovisionnement.

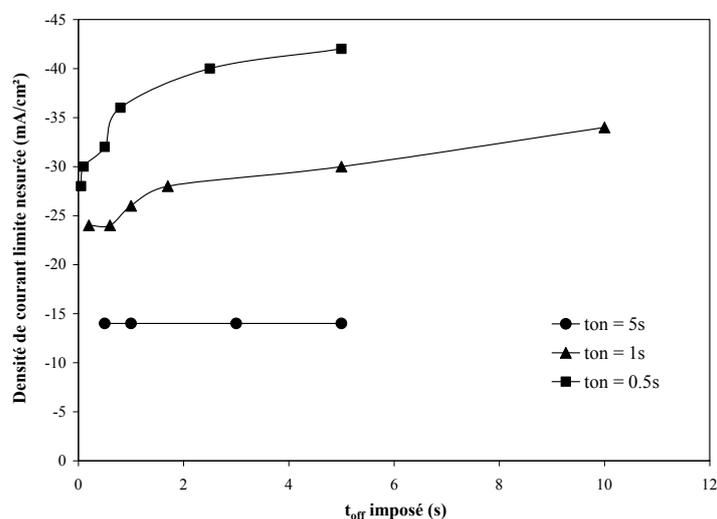


Figure 75 : Evolution de la densité de courant limite obtenue d'après les courbes chronopotentiométriques, suivant le temps de pause t_{off} pour différentes valeurs de temps d'impulsion t_{on} . Electrolyte : $[Te] = 2 \cdot 10^{-2} M$, $Bi/Te = 1$, dans HNO_3 1M. Substrat : acier inoxydable, $S = 1,24 \text{ cm}^2$.

E. Bilan

L'influence du temps d'impulsion t_{on} , du temps de pause t_{off} , de la densité de courant appliquée J_c et du rapport Bi/Te dans l'électrolyte, sur la morphologie et la composition des films a été déterminée.

L'étude du temps d'impulsion t_{on} et de la densité de courant dans un électrolyte présentant un rapport de concentration Bi/Te de 1 a prouvé, d'une part, que la baisse du temps d'impulsion induit des agrégats de grains de taille plus faible, une augmentation du pourcentage de recouvrement ainsi que du pourcentage de tellure. D'autre part, l'augmentation de la densité de courant a pour conséquence de diminuer la taille des agrégats de grains ainsi que la teneur en tellure dans les dépôts et d'augmenter le pourcentage de recouvrement. Les conditions expérimentales pour obtenir une morphologie optimale sont donc un faible temps d'impulsion, de l'ordre de 10 ms, et une forte densité de courant, soit environ -100 mA/cm^2 . Néanmoins, ce temps d'impulsion court et cette densité de courant élevée donnent en contre partie un rendement de déposition et une vitesse de croissance moyenne. Cependant, le but premier de l'utilisation des régimes électriques pulsés étant d'améliorer la morphologie des films, ce sont ces paramètres ($t_{on} \approx 10 \text{ ms}$, $J_c \approx -100 \text{ mA/cm}^2$) qui ont été choisis pour réaliser des synthèses. En outre, il est à noter que tous les films élaborés dans cet électrolyte présentent un excès de tellure par rapport à la stœchiométrie Bi_2Te_3 .

Dans le but d'augmenter la teneur en bismuth des films pour ainsi obtenir des composés présentant un excès de bismuth, l'influence du rapport Bi/Te sur la stœchiométrie a été appréhendé. Ainsi, il a été montré que l'enrichissement de la solution en bismuth permet l'obtention de films possédant une plus grande quantité de bismuth. Cette étude a en outre révélé que l'augmentation du rapport Bi/Te offre des agrégats de grains plus gros ainsi qu'un meilleur pourcentage de recouvrement.

En jouant sur ces différents paramètres, il est donc possible d'élaborer des films présentant soit un excès de tellure, devant amener à une conductivité de type n, soit un excès de bismuth, devant permettre l'obtention d'une conductivité de type p.

L'influence du temps de pause t_{off} a également été identifiée. Les résultats ont mis en évidence que le temps de pause n'exerce aucune influence sur les différents paramètres morphologiques ou stœchiométriques si celui-ci est important. En effet, un long temps de pause permet le réapprovisionnement total de l'interface électrode-électrolyte et n'influe donc pas sur la morphologie ou la composition des films.

IV. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude des différents phénomènes électrochimiques intervenant dans la synthèse en mode pulsé du tellure de bismuth.

Dans une première partie, le mode de nucléation intervenant dans l'électrodéposition de ce composé a été déterminé. Ainsi, il apparaît que les cristallites se développent selon une nucléation de type instantané 3D. Il a été établi que le changement de substrat ou d'électrolyte n'influe pas sur cette nucléation. En revanche, l'ajout de tensioactif dans la solution, et plus particulièrement de SDS modifie la nucléation qui devient alors de type progressif 3D. Ces différentes observations ont permis d'appréhender le type de séquence d'impulsion à appliquer pour obtenir la morphologie optimale. Un t_{on} relativement court semble le plus judicieux. La détermination de la densité de nucléi formés a mis en évidence qu'un potentiel plus cathodique induit une plus grande quantité de nucléi. Une influence du substrat et du rapport Bi/Te a également pu être établie.

L'étude des phénomènes de transfert de charge et de matière a été réalisée dans la seconde partie de ce chapitre, attestant qu'il existe des temps d'impulsion limites à ne pas dépasser, aussi bien un temps inférieur qu'un temps supérieur. Le temps inférieur, correspondant à la charge de la double couche traduisant les phénomènes de transfert de charge, est fonction de la densité de courant appliquée et atteint une valeur de l'ordre de 5 ms. Le temps supérieur, quant à lui, correspond au temps de transition avant l'apparition de la réduction de l'eau et dépend de la densité de courant imposée mais aussi du temps de pause t_{off} . Certains liens entre les différents paramètres d'impulsion ont ainsi pu être identifiés.

La dernière partie de ce chapitre s'est intéressée à l'influence des différents paramètres expérimentaux sur la morphologie et la stœchiométrie des composés électrodéposés. L'étude du temps d'impulsion t_{on} et de la densité de courant dans un électrolyte possédant un rapport Bi/Te de 1 a indiqué que la morphologie optimale est obtenue avec un faible temps d'impulsion (≈ 10 ms) et une forte densité de courant (≈ -100 mA/cm²). Cependant, il s'est avéré nécessaire d'augmenter la concentration en ions Bi^{III} dans les solutions pour élaborer des films possédant un excès de bismuth. L'étude de l'influence du temps de pause a quant à elle indiqué que le t_{off} n'exerçait aucun effet quand il est assez long pour réapprovisionner la

surface de l'électrode. Un résumé de l'influence des différents facteurs (t_{on} , J_c , Bi/Te) sur les paramètres morphologiques (taille des agrégats de grains, pourcentage de recouvrement) et sur la composition des films est présenté dans le Tableau 8.

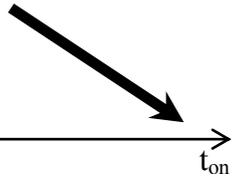
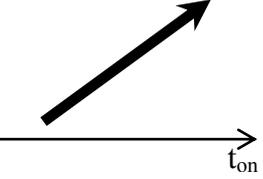
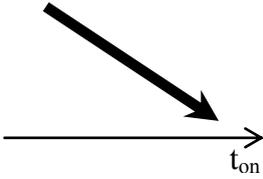
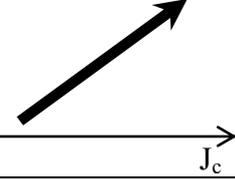
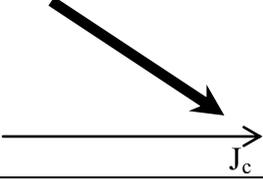
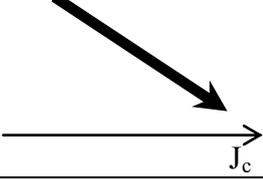
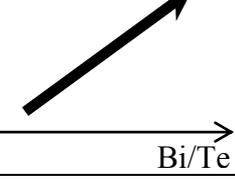
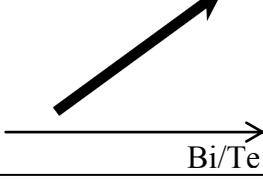
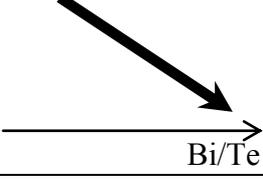
Paramètres mesurés / Paramètres imposés	Pourcentage de recouvrement	Taille des agrégats de grains	Pourcentage de tellure dans les films
Temps d'impulsion t_{on}			
Densité de courant imposée J_c			
Rapport de concentration Bi/Te			

Tableau 8 : Résumé concernant l'influence des différents facteurs électrochimiques et chimiques sur les paramètres morphologiques et la composition des films de tellure de bismuth élaborés en mode pulsé.

Ces différentes observations ont permis de mieux cibler chaque paramètre intervenant dans les régimes électriques pulsés. La suite de l'étude va donc s'intéresser à l'application de ces différents résultats à la synthèse de films épais pour en mesurer les propriétés physiques.

CHAPITRE 4

*Synthèse galvanostatique
pulsée de films binaires
bismuth – tellure*

Ce chapitre est consacré à l'étude et à la caractérisation de films binaires Bi – Te élaborés suivant les conditions expérimentales optimales définies dans le chapitre précédent.

La première partie est consacrée à l'étude d'un électrolyte présentant un rapport Bi/Te de 1, des études précédentes en mode continu menées par S. Michel ayant montré que ce rapport permet d'obtenir des films possédant une stœchiométrie proche de Bi_2Te_3 [74]. La morphologie, la composition et la cristallographie des films a ainsi été étudiée.

Un changement de l'électrolyte, en augmentant la valeur du rapport Bi/Te, a été effectué dans le but d'enrichir les dépôts en bismuth. La synthèse et l'étude de films avec différentes solutions constitue la seconde partie de ce chapitre.

Enfin, les films ont été caractérisés d'un point de vue de leurs propriétés thermoélectriques et de transport, caractérisations faisant l'objet d'une troisième partie.

I. Etude d'une solution de rapport Bi/Te = 1

Des films ont été synthétisés suivant différentes conditions expérimentales dans une solution présentant un rapport de concentration Bi/Te de 1 avec une épaisseur de 5 μm (épaisseur théorique calculée selon la loi de Faraday correspondant à $q = 26,77 \text{ C}$). Deux substrats ont été envisagés : l'acier inoxydable et l'or, afin d'observer une éventuelle variation de la composition et de la morphologie suivant la surface de déposition considérée.

A. Influence des paramètres t_{on} et J_{c} sur la composition

La composition a été déterminée pour des films synthétisés sur acier inoxydable à différentes valeurs de temps d'impulsion t_{on} et de densités de courant J_{c} . Le premier paramètre envisagé a été le temps d'impulsion t_{on} . La densité de courant a été fixée à -100 mA/cm^2 , en référence aux résultats obtenus dans le précédent chapitre qui montraient que les dépôts optimaux, présentant un recouvrement maximal et une faible taille d'agrégats de grains, sont obtenus avec une densité de courant élevée. Le temps de pause t_{off} a, quant à lui, été fixé à 1 s, temps nécessaire au réapprovisionnement de la surface de l'électrode en espèces électroactives. La Figure 76 représente l'évolution de la stœchiométrie suivant le t_{on} appliqué.

Pour la gamme étudiée variant de 10 à 30 ms, la courbe montre que la teneur en tellure dans les films diminue au fur et à mesure que le temps d'impulsion augmente. La stœchiométrie passe ainsi de $\text{Bi}_{1,86}\text{Te}_{3,14}$ pour un temps d'impulsion de 10 ms à $\text{Bi}_{1,98}\text{Te}_{3,02}$ pour un temps d'impulsion de 30 ms.

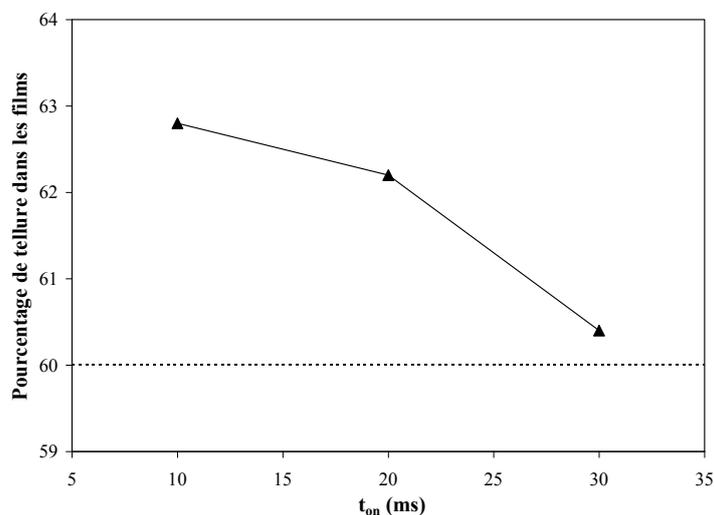


Figure 76 : Evolution de la stœchiométrie de composés Bi_xTe_y suivant le temps d'impulsion imposé.

Conditions expérimentales : $t_{on} = 10, 20$ ou 30 ms, $J_c = -100$ mA/cm², $t_{off} = 1$ s.

Electrolyte : $[\text{Te}] = 2.10^{-2}$ M, $\text{Bi/Te} = 1$ dans HNO_3 1M. Substrat : acier inoxydable ($S = \pi$ cm²).

Le deuxième paramètre envisagé a été la densité de courant cathodique. L'évolution de la stœchiométrie a été étudiée sur des films synthétisés à différentes valeurs de densités de courant sur acier inoxydable avec un temps d'impulsion de 10 ms et un temps de pause de 1s. Le temps d'impulsion a été choisi en fonction de l'évolution de la morphologie suivant ce paramètre, étudiée dans le chapitre précédent, qui montrait qu'un faible temps d'impulsion donne le meilleur recouvrement et les plus petits agrégats de grains. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 77.

Il apparaît que la teneur en bismuth dans les films augmente quand la valeur de la densité de courant augmente. La stœchiométrie s'étend ainsi de $\text{Bi}_{1,68}\text{Te}_{3,32}$ pour une densité de courant de -60 mA/cm² à $\text{Bi}_{1,86}\text{Te}_{3,14}$ pour une valeur de J_c de -100 mA/cm².

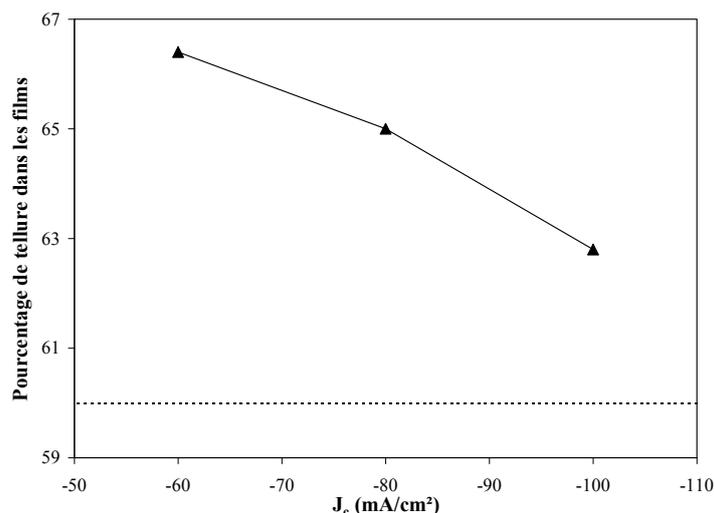


Figure 77 : Evolution de la stœchiométrie de composés Bi_xTe_y suivant la densité de courant imposée. Conditions expérimentales : $t_{on} = 10$ ms, $J_c = -60, -80$ ou 100 mA/cm², $t_{off} = 1$ s. Electrolyte : $[Te] = 2.10^{-2}M$, $Bi/Te = 1$ dans HNO_3 1M. Substrat : acier inoxydable ($S = \pi$ cm²).

Cependant, quelles que soient les conditions expérimentales appliquées sur la gamme étudiée (t_{on} variant de 10 à 30 ms et J_c variant de -60 à -100 mA/cm²), les films présentent toujours un excès de tellure par rapport à la stœchiométrie Bi_2Te_3 (pourcentage de tellure supérieur à 60 %). Il a donc paru nécessaire d'augmenter la quantité de bismuth dans l'électrolyte afin d'enrichir les dépôts de cet élément.

B. Influence du mode pulsé sur la morphologie

Des observations de la surface des films synthétisés en mode pulsé et en mode continu sur substrat acier inoxydable ont été réalisées par microscopie électronique à balayage. La morphologie de deux films de composition équivalente est visualisée Figure 78 à différents grossissements.

Le film obtenu en mode pulsé est constitué d'aiguilles allongées de 2 μm de longueur alors que celui obtenu en mode continu possède des grains plus circulaires et de dimensions plus faibles. Une légère amélioration de la rugosité semble cependant se révéler pour le film pulsé. Cette baisse de la rugosité a été confirmée par des mesures effectuées à l'aide d'un microscope interférométrique. Ainsi, les valeurs de R_{RMS} passent de 280 nm pour un dépôt

élaboré en mode continu à 165 nm pour un film électrodéposé en régime pulsé, les deux composés présentant la même composition.

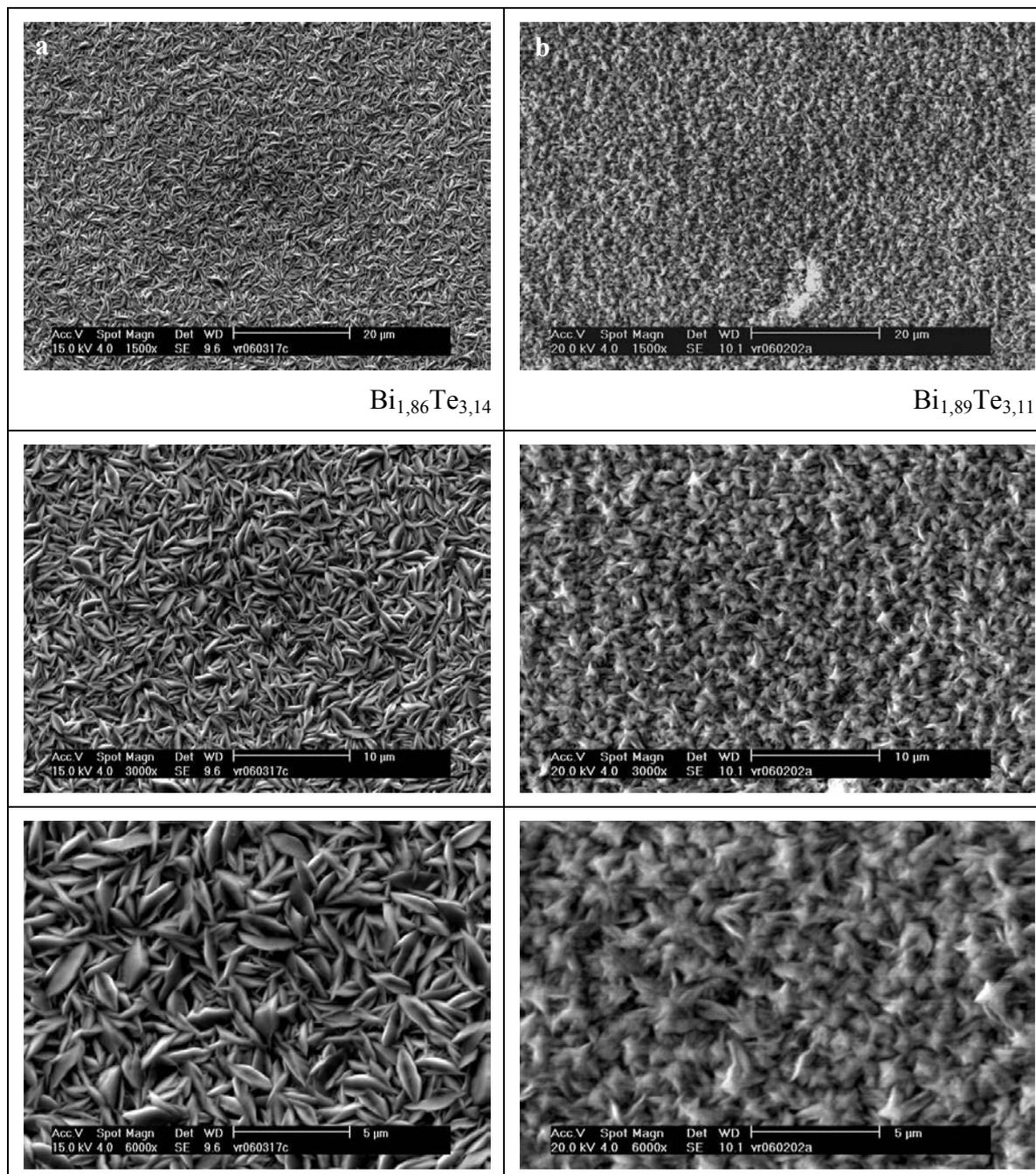


Figure 78 : Images MEB obtenues à différents grossissements de films électrodéposés en mode pulsé et en mode continu. Electrolyte : $[\text{Te}] = 2.10^{-2}\text{M}$, $\text{Bi}/\text{Te} = 1$ dans HNO_3 1M.

Substrat : acier inoxydable ($S = \pi \text{ cm}^2$). a : mode pulsé : $t_{\text{on}} = 10 \text{ ms}$, $J_c = -100 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $t_{\text{off}} = 1 \text{ s}$.

b : mode continu : $J_c = -3 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

La synthèse en mode pulsé permet donc d'améliorer la morphologie des films, faisant baisser la rugosité d'un facteur 2.

C. Influence du substrat

1. Etude de la stœchiométrie

Une étude précédente menée par D. Del Frari a montré que le changement de substrat a pour conséquence de modifier la composition de films de type $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ [86]. Différentes synthèses ont donc été réalisées sur or et comparées aux résultats obtenus sur acier inoxydable. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 79.

Les résultats confirment la tendance observée pour les films ternaires [86] qui montrait que, pour des conditions expérimentales identiques, le film synthétisé sur or possède une plus grande quantité de tellure que celui élaboré sur acier inoxydable. Ainsi, avec un t_{on} de 20 ms et un J_c de -100 mA/cm^2 , la stœchiométrie du film synthétisé sur or est $\text{Bi}_{1,82}\text{Te}_{3,18}$ alors que celle du dépôt élaboré sur acier inoxydable est $\text{Bi}_{1,75}\text{Te}_{3,25}$. Un réajustement des conditions expérimentales lors du changement de substrat est donc indispensable afin d'obtenir la composition souhaitée.

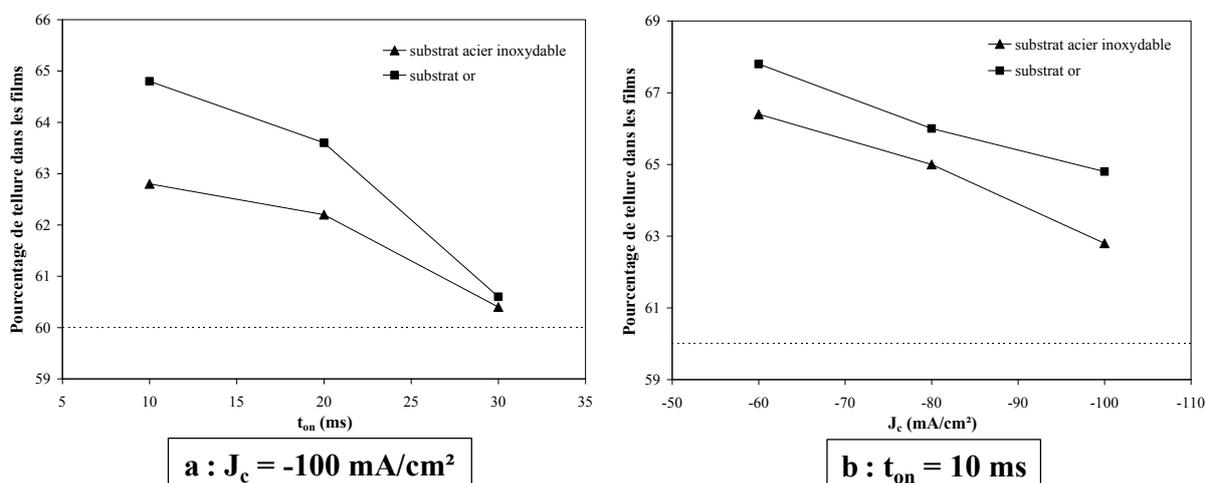


Figure 79 : Evolution de la stœchiométrie de composés Bi_xTe_y suivant le temps d'impulsion (a) ou la densité de courant (b) imposée. Comparaison entre les valeurs obtenues sur acier inoxydable et sur or. Conditions expérimentales : $t_{\text{on}} = 10, 20$ ou 30 ms , $J_c = -60, -80$ ou -100 mA/cm^2 , $t_{\text{off}} = 1 \text{ s}$. Electrolyte : $[\text{Te}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $\text{Bi/Te} = 1$ dans HNO_3 1M. Substrats : acier inoxydable ou or ($S = \pi \text{ cm}^2$).

2. Etude cristallographique

Une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée sur des films synthétisés dans les mêmes conditions expérimentales mais sur deux substrats différents : l'acier inoxydable et l'or. Les diagrammes de diffraction obtenus sont présentés dans la Figure 80. Ces diffractogrammes sont caractéristiques de tous les films analysés et mettent en évidence des films bien cristallisés avec une seule phase correspondant au tellure de bismuth Bi_2Te_3 . La comparaison avec les différentes fiches ASTM a montré que les dépôts ne contiennent pas de tellure élémentaire Te° , de bismuth élémentaire Bi° ou d'autres composés contenant du tellure et du bismuth tel que BiTe ou Bi_3Te_4 .

Une allure similaire peut être observée pour les deux diffractogrammes avec un pic majoritaire correspondant à la raie du plan (110) qui est différent du pic majoritaire théorique (plan (205)). Cela peut témoigner la présence d'une orientation préférentielle. En outre, le rapport des intensités relatives diffèrent, à savoir que l'intensité du pic correspondant au plan (110) est moins importante pour le film synthétisé sur or, pouvant correspondre à une orientation préférentielle moins prononcée pour ce dépôt.

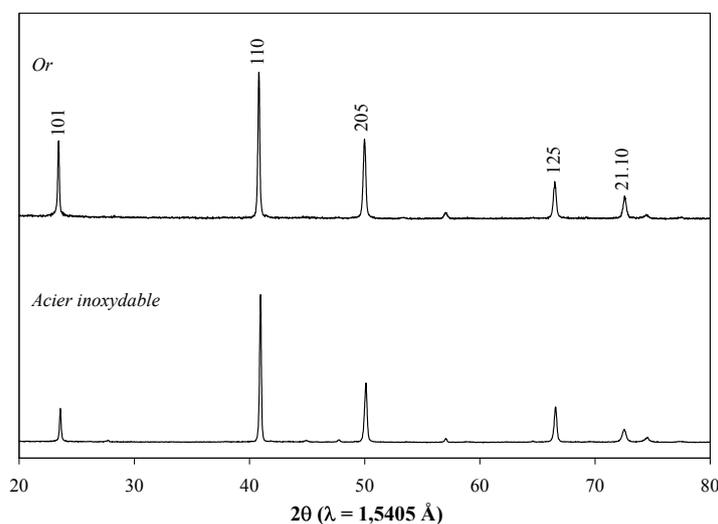


Figure 80 : Diagrammes de diffraction de composés Bi_xTe_y synthétisés en mode pulsé dans les mêmes conditions expérimentales sur des substrats différents.

Conditions expérimentales : $t_{\text{on}} = 10$ ms, $J_c = -100$ mA/cm², $t_{\text{off}} = 1$ s. Electrolyte : $[\text{Te}] = 2 \cdot 10^{-2}$ M, $\text{Bi/Te} = 1$ dans HNO_3 1M. Substrats : acier inoxydable ou or ($S = \pi$ cm²).

La taille des grains ainsi que les paramètres de maille des composés obtenus ont été calculés à partir des raies de diffraction. Les résultats, présentés dans le Tableau 9, montrent que la taille des grains obtenue pour le film synthétisé sur acier inoxydable est légèrement supérieure à celle mesurée sur or.

	Acier inoxydable	Or
Taille des grains (nm)	47,6	43,6
Paramètre a_h (nm)	0,439	0,439
Paramètre c_h (nm)	3,02	3,015

Tableau 9 : Evolution de la taille des grains et des paramètres de maille de composés Bi_xTe_y synthétisés dans les mêmes conditions expérimentales sur des substrats différents.

Conditions expérimentales : $t_{on} = 10$ ms, $J_c = -100$ mA/cm², $t_{off} = 1$ s. Electrolyte : $[Te] = 2 \cdot 10^{-2}$ M, Bi/Te = 1 dans HNO₃ 1M. Substrats : acier inoxydable ou or ($S = \pi$ cm²).

Concernant les paramètres de maille, les résultats obtenus sur les deux substrats révèlent un paramètre a_h identique pour les deux substrats. En revanche, le paramètre c_h possède une valeur légèrement plus faible sur or. En comparaison aux valeurs théoriques de Bi_2Te_3 ($a_h = 0,438$ nm, $c_h = 3,048$ nm [14]), le paramètre a_h présente des valeurs très légèrement supérieures. En revanche, les valeurs expérimentales de c_h sont inférieures à la valeur bibliographique.

3. Mesures de rugosité

Des mesures de rugosité ont été réalisées sur des films présentant le même pourcentage atomique de tellure de 62,8% synthétisés sur deux substrats différents.

Les mesures, présentées dans le Tableau 10, montrent qu'une rugosité plus faible est obtenue pour les films élaborés en mode pulsé et ce, quel que soit le substrat envisagé. Cette évolution a déjà été constatée précédemment lors de l'étude de l'influence des régimes électriques pulsés sur la morphologie des films. En outre, l'utilisation de l'or comme électrode de travail permet d'obtenir un film moins rugueux que sur acier inoxydable. Ainsi,

pour les films pulsés, la valeur de R_{RMS} passe de 166 nm sur acier inoxydable à 34 nm sur or, réduisant ainsi la rugosité d'un facteur 5. La même tendance est observée pour les dépôts synthétisés en mode continu. Cette différence peut être due à la qualité du substrat, qui peut présenter des défauts et une certaine rugosité. En effet, l'acier inoxydable a été préparé par polissage jusqu'au micron alors que l'or a été déposé par pulvérisation cathodique sur une plaque de verre. Ce dernier doit donc posséder une rugosité plus faible, permettant ainsi la croissance de grains plus petits.

	Mode pulsé	Mode continu
Acier inoxydable	166 nm	281 nm
Or	34 nm	110 nm

Tableau 10 : Valeurs de rugosité de films possédant un pourcentage de tellure de 62,8%, élaborés en mode continu ou en mode pulsé sur substrat acier inoxydable ou or.

D. Ajout d'impulsions anodiques

Afin de tenter de diminuer le pourcentage de tellure dans les films, des synthèses ont été réalisées en rajoutant, entre la phase de réduction et le temps de pause, une impulsion anodique. En effet, cette inversion du courant permet, selon la littérature [88], une dissolution des espèces qui a pour conséquence de réduire les irrégularités formées (surépaisseurs, nodules), diminuant ainsi la rugosité. Mais cela peut également permettre, dans certains cas, de modifier la stœchiométrie des films de tellure de bismuth par dissolution préférentielle d'un des éléments [81, 129, 166].

Les dépôts, d'une épaisseur de 5 μm , ont été synthétisés sur un substrat acier inoxydable avec un temps d'impulsion cathodique t_c de 10 ms et une densité de courant cathodique J_c de -100 mA/cm^2 . Ces conditions expérimentales sont, d'après les études réalisées dans le chapitre précédent, celles permettant d'obtenir les meilleurs films d'un point de vue morphologique. Plusieurs conditions anodiques ont été étudiées, par variation du temps anodique t_a et de la densité de courant anodique J_a , permettant ainsi d'obtenir différents pourcentages de réoxydation. Il existe cependant différentes combinaisons de J_a et t_a permettant d'obtenir le même pourcentage de réoxydation. Ainsi, la combinaison d'un temps

anodique de 5 ms avec une densité de courant de 20 mA/cm² donnera un pourcentage de réoxydation de 10% (% = q_a/q_c) équivalent à la combinaison d'un t_a de 10 ms avec un J_a de 10 mA/cm². La comparaison des stœchiométries obtenues pour ces deux films (Tableau 11) montre que la variation des paramètres n'influe pas sur la composition.

Conditions anodiques	Stœchiométrie
5 ms, 20 mA/cm ²	Bi _{1,83} Te _{3,17}
10 ms, 10 mA/cm ²	Bi _{1,82} Te _{3,16}

Tableau 11 : Stœchiométrie de films obtenus dans les mêmes conditions cathodiques avec des conditions anodiques différentes mais présentant le même pourcentage de réoxydation (10 %). Conditions cathodiques : $t_c = 10$ ms, $J_c = -100$ mA/cm², $t_{off} = 1$ s. Electrolyte : [Te] = $2 \cdot 10^{-2}$ M, Bi/Te = 1 dans HNO₃ 1M. Substrat : acier inoxydable ($S = \pi$ cm²).

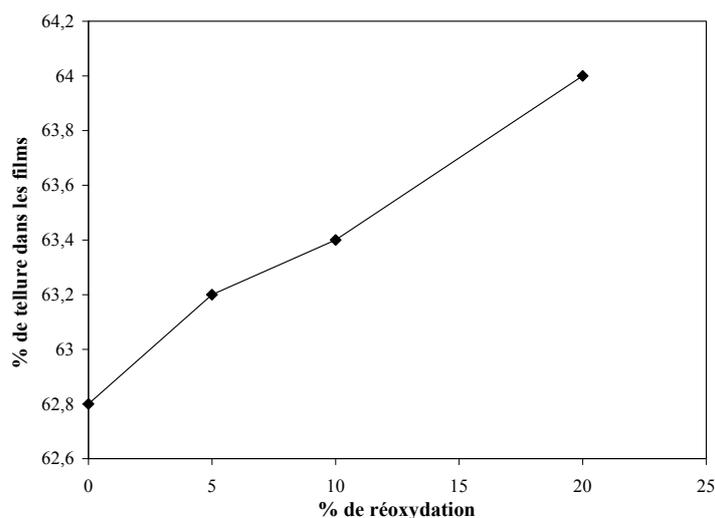


Figure 81 : Evolution du pourcentage de tellure suivant le pourcentage de réoxydation dans des films synthétisés dans les mêmes conditions cathodiques ($t_c = 10$ ms, $J_c = -100$ mA/cm², $t_{off} = 1$ s), avec un temps anodique de 5 ms et différentes densités de courant anodiques (10, 20, 40 mA/cm²). Electrolyte : [Te] = $2 \cdot 10^{-2}$ M, Bi/Te = 1. Substrat : acier inoxydable.

L'évolution de la stœchiométrie de films obtenue avec le même temps anodique de 5 ms mais avec différentes densités de courant J_a , conduisant à différents pourcentages de réoxydation (Figure 81) montre que la proportion de tellure dans les films augmente quand ce

pourcentage de réoxydation devient plus important, donnant des films présentant tous un excès de tellure par rapport à Bi_2Te_3 .

En outre, les résultats montrent une évolution proportionnelle de la composition des films suivant le pourcentage de réoxydation envisagé lors de la synthèse.

L'ajout d'impulsions anodiques a donc pour conséquence de modifier la stœchiométrie des films de tellure de bismuth. L'effet souhaité ne s'avère cependant pas probant, la réoxydation agissant sur le pourcentage de bismuth en oxydant préférentiellement cet élément.

La rugosité des films obtenus par ajout d'impulsions anodique a été déterminée par microscopie interférométrique. Ainsi, pour un film synthétisé dans les mêmes conditions cathodiques ($t_c = 10$ ms, $J_c = -100$ mA/cm², $t_{\text{off}} = 1$ s), l'absence d'impulsion anodique permet d'obtenir une rugosité de 165 nm alors qu'avec un pourcentage de réoxydation de 20%, la rugosité est de 160 nm. Les impulsions anodiques n'ont donc pas d'effet notable sur les valeurs de R_{RMS} .

E. Bilan

L'étude de la composition des films de type Bi_xTe_y ainsi que leur morphologie et leur structure cristallographique a été envisagée pour une solution présentant un rapport Bi/Te de 1.

Les résultats obtenus ont montré que la composition des films est modifiée suivant la valeur des paramètres d'impulsion imposée, à savoir qu'une augmentation de la teneur en tellure est observée quand la densité de courant devient plus faible ou que le t_{on} diminue.

L'étude de l'influence du substrat a permis d'identifier une variation de la stœchiométrie des composés, les dépôts synthétisés sur or étant plus riches en tellure que ceux élaborés sur acier inoxydable, pour les mêmes conditions expérimentales. L'étude cristallographique a révélé une taille de grains plus petite pour les films électrodéposés sur or. Une légère variation du paramètre de maille c_h a également pu être observée.

L'étude morphologique des composés a montré que le mode pulsé permet une amélioration de la rugosité des films, sa valeur étant divisée par deux.

L'ajout d'impulsions anodiques a permis d'identifier un effet sur la stœchiométrie, une augmentation du pourcentage de réoxydation ayant pour conséquence d'enrichir les films en tellure. La phase anodique a cependant montré très peu d'intérêt dans l'amélioration de la morphologie des dépôts. Son étude n'a donc pas été prolongée.

Cependant, quels que soient les paramètres d'impulsion choisis, les films obtenus présentent tous un excès de tellure par rapport à la stœchiométrie Bi_2Te_3 .

Dans le but d'obtenir des films possédant un excès de bismuth devant ainsi présenter une conductivité de type p, le rapport Bi/Te dans la solution a été changé en augmentant la concentration en ions bismuth dans l'électrolyte.

II. Etude de solutions de rapports Bi/Te = 2 et 3

L'optimisation de la stœchiométrie des films électrodéposés en mode pulsé a été envisagée en choisissant des électrolytes présentant des rapports de concentration Bi/Te de 2 et 3, dans le but d'augmenter la proportion de cet élément dans les films. Les dépôts ont été synthétisés sur un substrat or avec une épaisseur de 5 μm (épaisseur théorique correspondant à $q = 26,77 \text{ C}$).

A. Etude stœchiométrique et cristallographique

1. Influence des paramètres t_{on} et J_c

La composition des films élaborés suivant différentes conditions expérimentales a été déterminée. Ces dépôts ont été synthétisés sur un substrat or dans un électrolyte présentant un rapport Bi/Te de 2. L'évolution de la stœchiométrie suivant le temps d'impulsion et la densité de courant appliquée est présentée dans la Figure 82.

Comme pour le rapport Bi/Te de 1, l'évolution de la stœchiométrie montre que les films s'appauvrissent en tellure lorsque le temps d'impulsion est plus long ou que la densité de courant est plus forte.

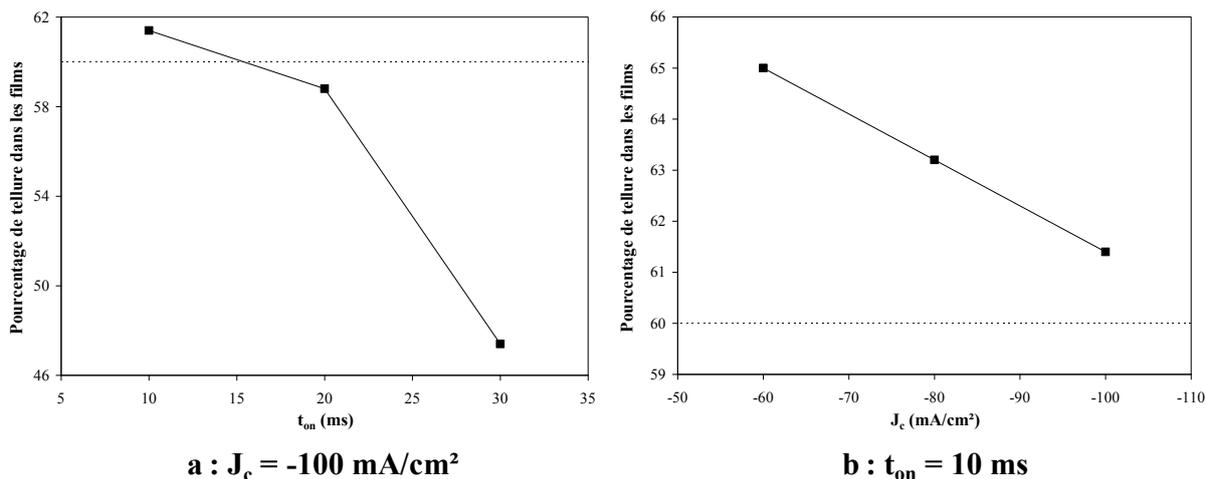


Figure 82 : Evolution de la stœchiométrie de composés Bi_xTe_y suivant le temps d'impulsion (a) ou la densité de courant (b) imposée. Conditions expérimentales : $t_{on} = 10, 20$ ou 30 ms , $J_c = -60, -80$ ou -100 mA/cm^2 , $t_{off} = 1 \text{ s}$. Electrolyte : $[\text{Te}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $\text{Bi/Te} = 2$ dans $\text{HNO}_3 \text{ 1M}$.
Substrat : or ($S = \pi \text{ cm}^2$).

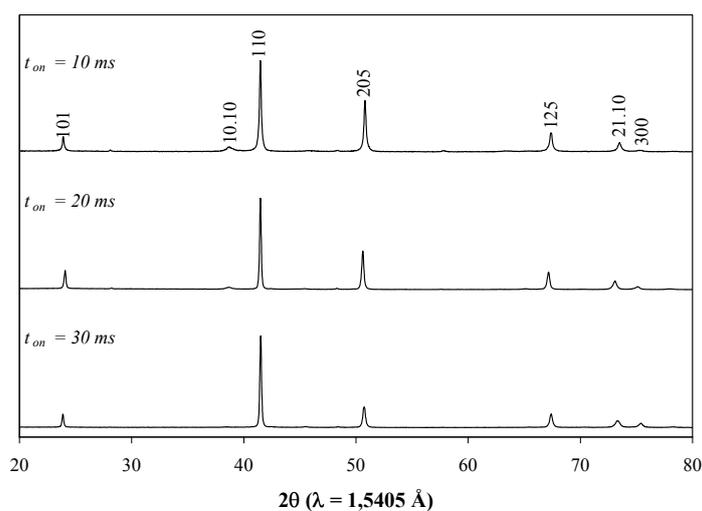


Figure 83 : Clichés de diffraction de composés Bi_xTe_y électrodéposés dans les mêmes conditions expérimentales pour différentes valeurs de t_{on} . Conditions expérimentales : $t_{on} = 10, 20$ ou 30 ms , $J_c = -60 \text{ mA/cm}^2$, $t_{off} = 1 \text{ s}$. Electrolyte : $[\text{Te}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $\text{Bi/Te} = 2$ dans $\text{HNO}_3 \text{ 1M}$.
Substrat : or ($S = \pi \text{ cm}^2$).

L'analyse structurale menée par diffraction des rayons X sur des films électrodéposés dans des conditions expérimentales identiques ($J_c = -60 \text{ mA/cm}^2$, $t_{off} = 1 \text{ s}$) pour différents

temps d'impulsion montrent des diagrammes de diffraction (Figure 83) d'allure similaire avec un pic majoritaire correspondant à la raie du plan (110).

La taille des grains ainsi que les paramètres de maille ont été déterminés pour ces différents composés. Le Tableau 12 présente les résultats obtenus qui montrent une très légère baisse de la taille des grains quand le temps d'impulsion est plus important.

	$t_{on} = 10 \text{ ms}$	$t_{on} = 20 \text{ ms}$	$t_{on} = 30 \text{ ms}$
Taille des grains (nm)	42,4	42,6	41,8
Paramètre a_h (nm)	0,439	0,438	0,437
Paramètre c_h (nm)	2,99	2,995	3,047

Tableau 12 : Evolution de la taille des grains et des paramètres de maille de composés Bi_xTe_y synthétisés dans les mêmes conditions expérimentales pour différentes valeurs de t_{on} .

Conditions expérimentales : $t_{on} = 10, 20$ ou 30 ms , $J_c = -60 \text{ mA/cm}^2$, $t_{off} = 1 \text{ s}$.

Electrolyte : $[Te] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $Bi/Te = 2$ dans $HNO_3 \text{ 1M}$. Substrat : or ($S = \pi \text{ cm}^2$)

De même, le paramètre a_h tend à diminuer quand le temps d'impulsion augmente alors que l'effet inverse est observé pour le paramètre c_h . Les écarts relevés entre les différentes valeurs sont cependant très faibles. La comparaison de ces paramètres avec les données bibliographiques de la maille de tellure de bismuth ($a_h = 0,438 \text{ nm}$ et $c_h = 3,048 \text{ nm}$ selon la fiche ASTM n°15-863 [14]) montre des valeurs de a_h expérimentales inférieures à la valeur théorique. Concernant le paramètre c_h , des valeurs expérimentales plus faibles sont également observées sauf dans le cas d'un t_{on} de 30 ms où théorie et pratique sont relativement proches.

Les diffractogrammes obtenus pour des films synthétisés suivant les mêmes paramètres de temps t_{on} de 10 ms et t_{off} de 1 s avec différentes valeurs de densités de courant imposée présentent également la même allure, avec un pic majoritaire correspondant au plan (110), semblant révéler une orientation préférentielle (Figure 84). En outre, une augmentation de l'intensité relative des autres pics, ceux correspondant aux plans (101) (205) et (125), est observée quand la densité de courant appliquée est plus forte. Ceci peut correspondre à une baisse de l'orientation préférentielle des grains.

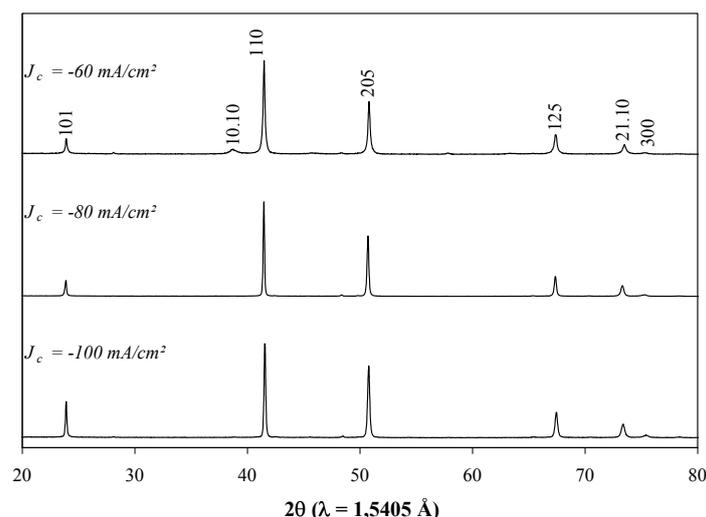


Figure 84 : Clichés de diffraction de composés Bi_xTe_y électrodéposés dans les mêmes conditions expérimentales pour différentes valeurs de densité de courant J_c .

Conditions expérimentales : $t_{\text{on}} = 10$ ms, $J_c = -60, -80$ ou -100 mA/cm², $t_{\text{off}} = 1$ s.

Electrolyte : $[\text{Te}] = 2 \cdot 10^{-2}$ M, $\text{Bi/Te} = 2$ dans HNO_3 1M. Substrat : or ($S = \pi$ cm²).

Un calcul de la taille des grains et des paramètres de maille réalisé à partir de ces diffractogrammes (Tableau 13) révèle une baisse de la taille des grains quand la densité de courant imposée est plus élevée. Le paramètre a_h , quant à lui, voit sa valeur diminuer quand le J_c augmente alors que c_h devient plus important pour des densités de courant plus cathodiques. La comparaison avec les données théoriques ($a_h = 0,483$ nm, $c_h = 3,048$ nm) révèle que les valeurs expérimentales sont inférieures à la théorie. Une très grande différence est observée pour le paramètre a_h alors que l'écart observé pour le paramètre c_h est plus faible.

	$J_c = -60$ mA/cm ²	$J_c = -80$ mA/cm ²	$J_c = -100$ mA/cm ²
Taille des grains (nm)	42,4	41,5	41,0
Paramètre a_h (nm)	0,439	0,438	0,437
Paramètre c_h (nm)	2,99	3,017	3,035

Tableau 13 : Evolution de la taille des grains et des paramètres de maille de composés Bi_xTe_y synthétisés dans les mêmes conditions expérimentales pour différentes valeurs de J_c .

Conditions expérimentales : $t_{\text{on}} = 10$ ms, $J_c = -60, -80$ ou -100 mA/cm², $t_{\text{off}} = 1$ s.

Electrolyte : $[\text{Te}] = 2 \cdot 10^{-2}$ M, $\text{Bi/Te} = 2$ dans HNO_3 1M. Substrat : or ($S = \pi$ cm²).

2. Influence du rapport Bi/Te

Des dépôts ont été réalisés suivant les mêmes conditions expérimentales mais dans des électrolytes présentant un rapport Bi/Te différent.

La Figure 85 représente la variation de la stœchiométrie suivant la densité de courant cathodique appliquée pour un temps d'impulsion de 10 ms.

Les résultats obtenus pour les différents rapports Bi/Te montrent la même évolution suivant la densité de courant, à savoir une baisse de la teneur en tellure pour des J_c plus forts. La comparaison des différents rapports révèle que l'augmentation du rapport Bi/Te a pour conséquence d'enrichir les films en bismuth. Cependant, un excès de tellure est observé pour tous les électrodépôts obtenus.

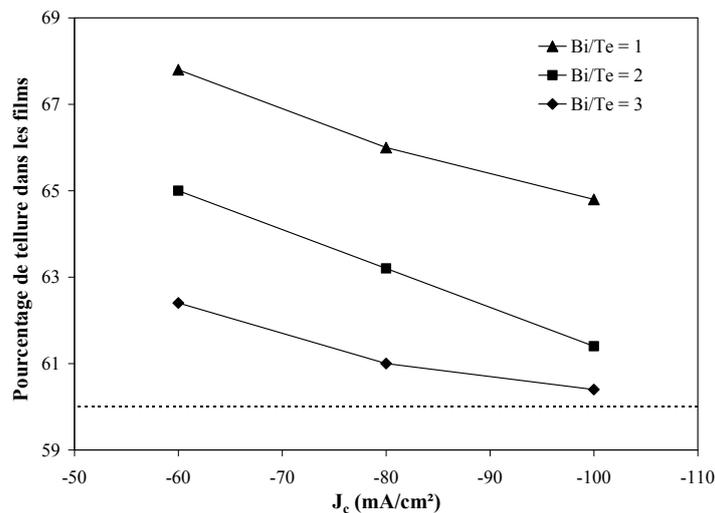


Figure 85 : Evolution du pourcentage de tellure de composés Bi_xTe_y suivant la densité de courant imposée pour différents rapports de concentration Bi/Te.

Conditions expérimentales : $t_{on} = 10$ ms, $J_c = -60, -80$ ou -100 mA/cm², $t_{off} = 1$ s,
Electrolyte : $[Te] = 2 \cdot 10^{-2}$ M, Bi/Te = 1, 2 ou 3 dans HNO_3 1M. Substrat : or ($S = \pi$ cm²).

Pour enrichir encore les films en bismuth, la valeur du temps d'impulsion a donc été augmentée. En effet, l'étude de la composition suivant la valeur du temps d'impulsion imposée a montré qu'un t_{on} plus important induit une baisse du pourcentage de tellure dans les dépôts. Des films ont donc été synthétisés pour différentes valeurs de temps d'impulsion avec

une densité de courant fixée à -100 mA/cm^2 , valeur de J_c qui permet d'obtenir les pourcentages de bismuth les plus élevés. L'évolution de la stœchiométrie des films suivant le temps d'impulsion appliqué et pour différents rapports est présentée dans la Figure 86.

Il apparaît que l'évolution du pourcentage de bismuth est la même pour tous les rapports Bi/Te, c'est-à-dire une augmentation de la teneur en bismuth quand le temps d'impulsion devient plus long. Si les films élaborés avec un électrolyte de rapport Bi/Te = 1 ne présentent pas un excès de bismuth, en revanche, les rapports Bi/Te de 2 et 3 permettent d'obtenir des films dont la composition est excédentaire en bismuth par rapport à la stœchiométrie Bi_2Te_3 .

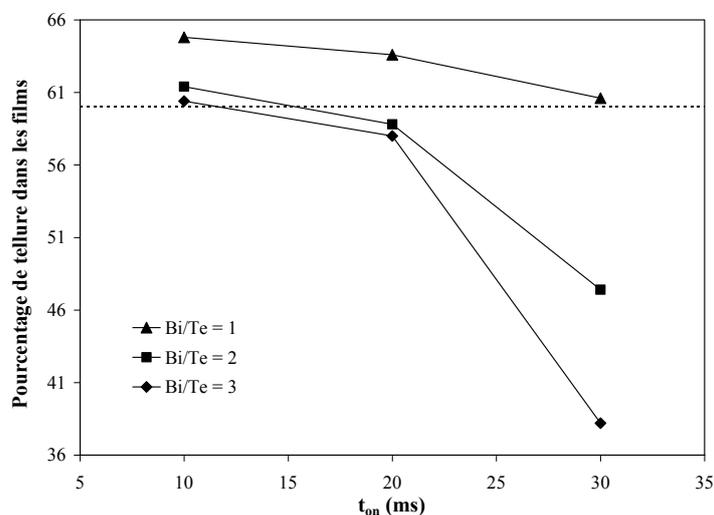


Figure 86 : Evolution de la stœchiométrie de films de type Bi_xTe_y suivant le temps d'impulsion imposé pour différents rapports de concentration Bi/Te.

Conditions expérimentales : $t_{on} = 10, 20$ ou 30 ms , $J_c = -100 \text{ mA/cm}^2$, $t_{off} = 1 \text{ s}$.

Electrolyte : $[\text{Te}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, Bi/Te = 1, 2 ou 3 dans HNO_3 1M. Substrat : or ($S = \pi \text{ cm}^2$).

Un cas particulier peut être mis à part, celui des films électrodéposés avec un t_{on} de 30 ms dans des électrolytes présentant des rapports de 2 et 3. En effet, ces dépôts présentent une stœchiométrie $\text{Bi}_{3,09}\text{Te}_{1,91}$ qui se situe en dehors de la gamme de composition de la solution solide du tellurure de bismuth [167]. Deux hypothèses peuvent expliquer ce large excès de bismuth. La première fait état de la présence d'une deuxième phase composée de soit bismuth métal Bi^0 soit d'un composé Bi-Te plus riche en bismuth que Bi_2Te_3 . Cependant,

l'analyse des diffractogrammes ne permet pas de mettre en évidence la présence de ces composés. La seconde hypothèse est la possibilité, par l'intermédiaire de la synthèse électrochimique, de s'écarter du domaine de composition de la solution solide de Bi_2Te_3 . Ce mode de synthèse permettrait donc d'obtenir un composé métastable impossible à réaliser par la voie d'une synthèse thermique.

L'augmentation du rapport Bi/Te permet donc de modifier la composition des films en faveur de la proportion de bismuth. Des composés présentant un excès de bismuth par rapport à la stœchiométrie Bi_2Te_3 peuvent ainsi être obtenus.

Une comparaison des diagrammes de diffraction obtenus pour des films synthétisés dans les mêmes conditions expérimentales avec différents électrolytes possédant des rapports de concentration Bi/Te variant de 1 à 3 est présentée dans la Figure 87.

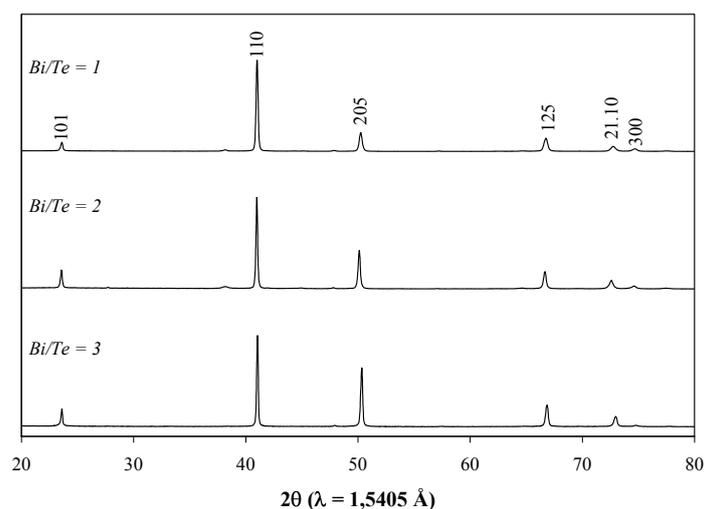


Figure 87 : Clichés de diffraction de composés Bi_xTe_y électrodéposés dans les mêmes conditions expérimentales dans des électrolytes présentant différents rapports Bi/Te.

Conditions expérimentales : $t_{\text{on}} = 20$ ms, $J_c = -60$ mA/cm², $t_{\text{off}} = 1$ s.

Electrolyte : $[\text{Te}] = 2.10^{-2}\text{M}$, Bi/Te = 1, 2 ou 3 dans HNO_3 1M. Substrat : or ($S = \pi$ cm²).

Les diffractogrammes obtenus révèlent que la variation du rapport Bi/Te ne change pas la structure cristalline des composés électrodéposés. En effet, les clichés présentent tous une allure semblable avec le même pic majoritaire (plan 110). Dans tous les cas, une orientation préférentielle est observée. Cependant, une augmentation de l'intensité du pic

correspondant au plan (205) se produit quand la concentration en bismuth devient plus importante.

	Bi/Te = 1	Bi/Te = 2	Bi/Te = 3
Taille des grains (nm)	48,7	44,6	41,7
Paramètre a_h (nm)	0,439	0,438	0,438
Paramètre c_h (nm)	2,984	2,995	3,025

Tableau 14 : Evolution de la taille des grains et des paramètres de maille de composés Bi_xTe_y synthétisés dans les mêmes conditions expérimentales dans des électrolytes présentant différents rapports Bi/Te. Conditions expérimentales : $t_{on} = 20$ ms, $J_c = -60$ mA/cm², $t_{off} = 1$ s. Electrolyte : [Te] = $2 \cdot 10^{-2}$ M, Bi/Te = 1, 2 ou 3 dans HNO₃ 1M. Substrat : or ($S = \pi$ cm²).

Les valeurs de taille de grains ainsi que des paramètres de maille, calculées selon les raies de diffraction des clichés, sont présentées dans le Tableau 14 et montrent que la taille des grains diminue quand la concentration en bismuth dans l'électrolyte est plus importante. Les paramètres de maille c_h voit sa valeur évoluer suivant la concentration de bismuth présente dans l'électrolyte, à savoir qu'un rapport Bi/Te plus important induit un paramètre c_h plus élevé. En revanche le paramètre a_h est relativement stable suivant les différents électrolytes utilisés.

3. Discussion

L'analyse cristallographique ainsi que l'étude de la composition des films suivant les paramètres expérimentaux (t_{on} , J_c) et le rapport Bi/Te dans l'électrolyte a montré que la taille des grains, les paramètres de maille et la stœchiométrie des dépôts dépendent de ces différents facteurs. Leur évolution suivant les paramètres imposés est présentée dans le Tableau 15.

Paramètres mesurés / Paramètres imposés	Pourcentage de tellure	Paramètre a_h	Paramètre c_h	Taille des grains
Temps d'impulsion t_{on}				
Densité de courant J_c				
Rapport de concentration Bi/Te				

Tableau 15 : Influence des différents facteurs électrochimiques et chimiques sur les paramètres cristallographiques et la composition de films de tellure de bismuth élaborés en mode pulsé.

Une corrélation entre les différents paramètres cristallographiques et la composition des films révèle que la taille des grains et les paramètres de maille semblent dépendre de la stoechiométrie des composés.

Afin de confirmer cette hypothèse, la taille des grains ainsi que les paramètres de maille des différents films ont été confrontées à leur composition.

L'évolution de la taille des cristallites suivant le pourcentage de tellure contenu dans les films, présentée dans la Figure 88, montre que les grains ont une tendance à être plus gros pour des films plus riches en tellure. Ces résultats sont en contradiction avec ceux obtenus par S. Michel sur des films élaborés en mode continu [74]. Cet auteur a en effet constaté qu'une augmentation de la proportion de bismuth donne des grains de taille plus importante.

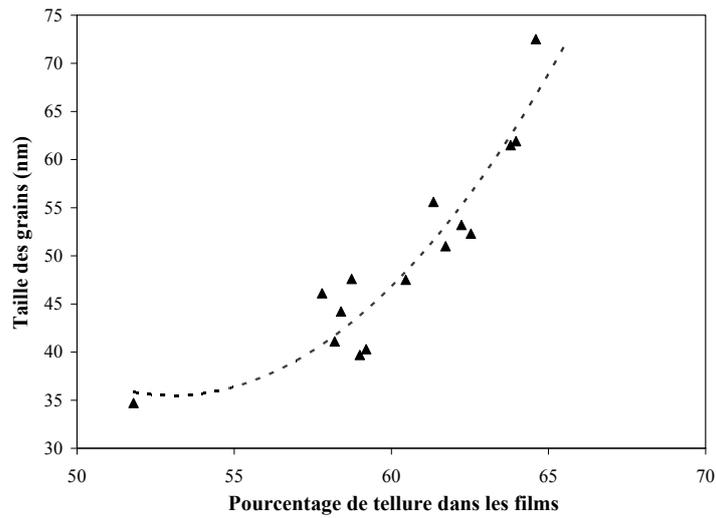


Figure 88 : Evolution de la taille des grains de films suivant leur composition en tellure.
Substrat : or ($S = \pi \text{ cm}^2$).

Concernant les paramètres de maille, les résultats montrent que le paramètre a_h augmente quand les films s'enrichissent en tellure (Figure 89).

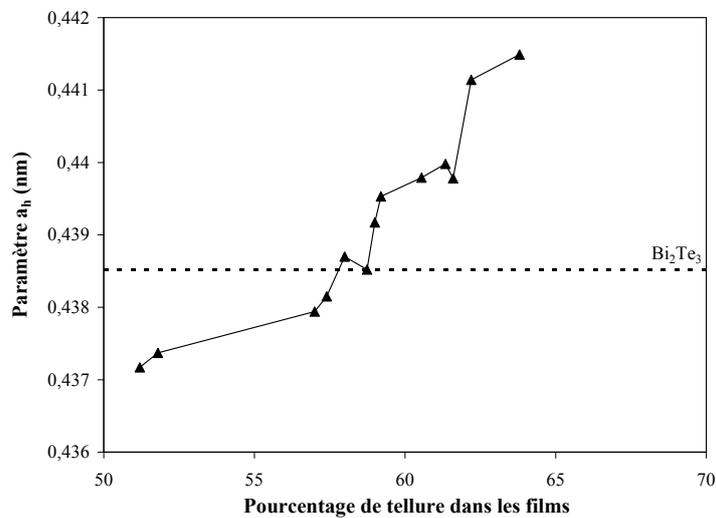


Figure 89 : Evolution du paramètre de maille a_h de composés Bi_xTe_y en fonction du pourcentage de tellure contenu dans ces composés. Substrat : or ($S = \pi \text{ cm}^2$).

Une comparaison avec la valeur bibliographique de ce paramètre, soit 0,43852 nm [14], révèle que les films pauvres en tellure ont des valeurs inférieures à cette référence. En

revanche, des valeurs supérieures à cette donnée sont relevées pour les films possédant un fort pourcentage de tellure. Il est à noter que cette valeur est égale pour un film contenant 58,8 % de tellure.

Le paramètre c_h , quant à lui, révèle une tendance à diminuer quand les films s'enrichissent en tellure, comme le montre la Figure 90.

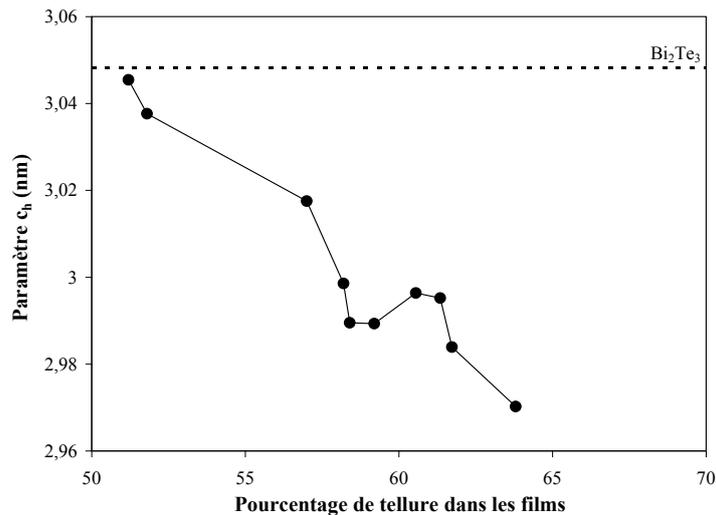


Figure 90 : Evolution du paramètre de maille c_h de composés Bi_xTe_y en fonction du pourcentage de tellure contenu dans ces composés. Substrat : or.

Ces valeurs présentent des différences par rapport à la valeur théorique de 3,0483 nm [14]. En effet, quel que soit le pourcentage de tellure contenu dans le film, la valeur expérimentale est inférieure à celle de la littérature.

Cette corrélation entre les différentes données cristallographiques et la composition des films confirme donc que la taille des grains et les paramètres de maille dépendent essentiellement de la stœchiométrie des dépôts.

4. Etude de la texture

Les études radiocristallographiques réalisées sur les films électrodéposés ont montré que les intensités expérimentales des pics de diffraction ne sont pas conformes aux intensités théoriques, laissant supposer la présence d'une croissance du dépôt selon une direction

préférentielle. La Figure 91 présente les diffractogrammes de films possédant différents pourcentages de tellure. La comparaison de ces diagrammes de diffraction révèle un changement du pic majoritaire quand la composition évolue. En effet, pour les films présentant les plus faibles teneurs en tellure, le pic majoritaire est la raie correspondant au plan (110). Puis, quand le pourcentage de tellure augmente, l'intensité de cette raie diminue progressivement et la raie du plan (205) devient alors le pic majoritaire.

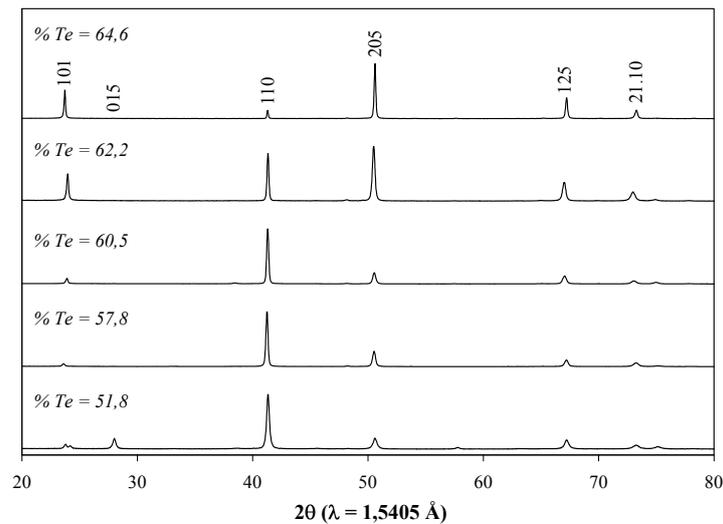


Figure 91 : Clichés de diffraction de films présentant différents pourcentages de tellure.

Substrat : or ($S = \pi \text{ cm}^2$).

Un calcul des coefficients de texture C de différentes raies de diffraction a également été effectué à partir des diagrammes de diffraction présentés dans la Figure 91. Le calcul a été réalisé sur un total de six raies correspondant aux pics majoritairement visibles sur les diffractogrammes (plans (101), (110), (205), (125) et (21.10)) ainsi que sur le pic majoritaire théorique (plan (015) selon la fiche ASTM 15-863 [14]). L'évolution des coefficients des différentes raies suivant le pourcentage de tellure contenu dans les films est présenté dans la Figure 92.

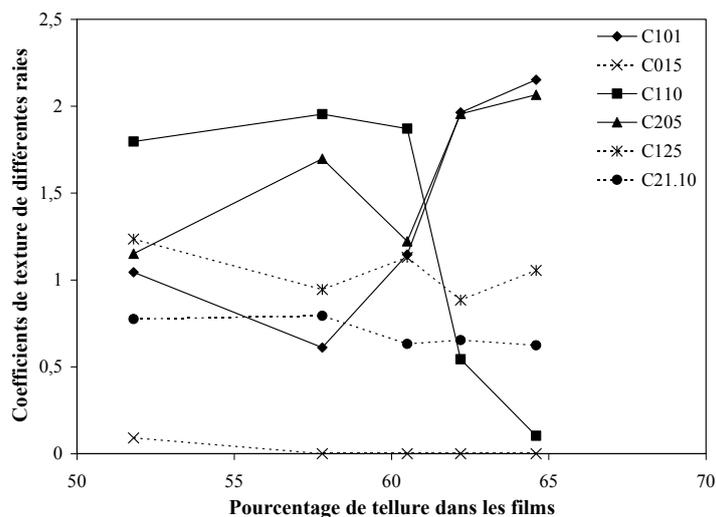


Figure 92 : Evolution des coefficients de texture de différentes raies de diffraction de films de tellure de bismuth suivant le pourcentage de tellure contenu dans les dépôts.

Les résultats montrent que pour les faibles teneurs en tellure, des valeurs élevées sont obtenues pour le coefficient de la raie du plan (110). En revanche, quand la proportion de tellure augmente et dépasse 62%, les coefficients des raies (101) et (205) deviennent majoritaires. Ceci laisse supposer que la croissance des dépôts se fait selon des directions préférentielles qui varient suivant la composition des films.

La Figure 93 et la Figure 94 présentent les figures de pôles obtenues sur des films contenant des pourcentages atomiques de tellure de 60,6 % et de 65 % respectivement en considérant les plans (10.10), (110), (015) et (205). Les figures obtenues présentent des couronnes continues autour de la normale à l'échantillon, caractéristiques d'axes de fibres perpendiculaires à la surface du support. La Figure 93 met en évidence une orientation préférentielle selon le plan (110), qui peut également être observée sur les films ayant des pourcentages atomiques de tellure inférieurs à 62 %. La Figure 94, montre que dans le cas de films ayant une teneur en tellure supérieure à 62%, un déplacement des couronnes est observé, dû à un changement d'orientation selon le plan (100).

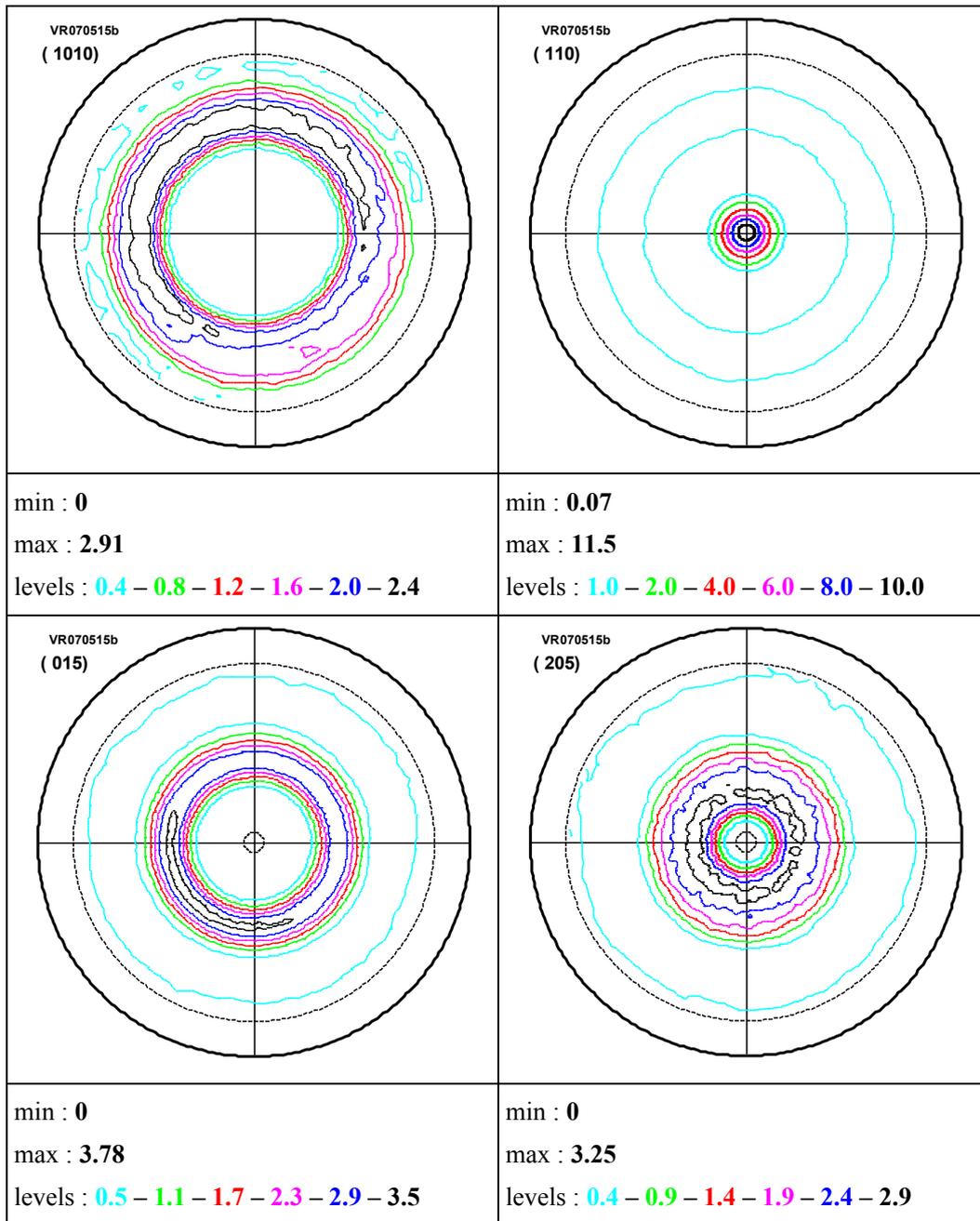


Figure 93 : Figures de pôles obtenues à partir d'un film présentant un pourcentage atomique de tellure de 60,6 %.

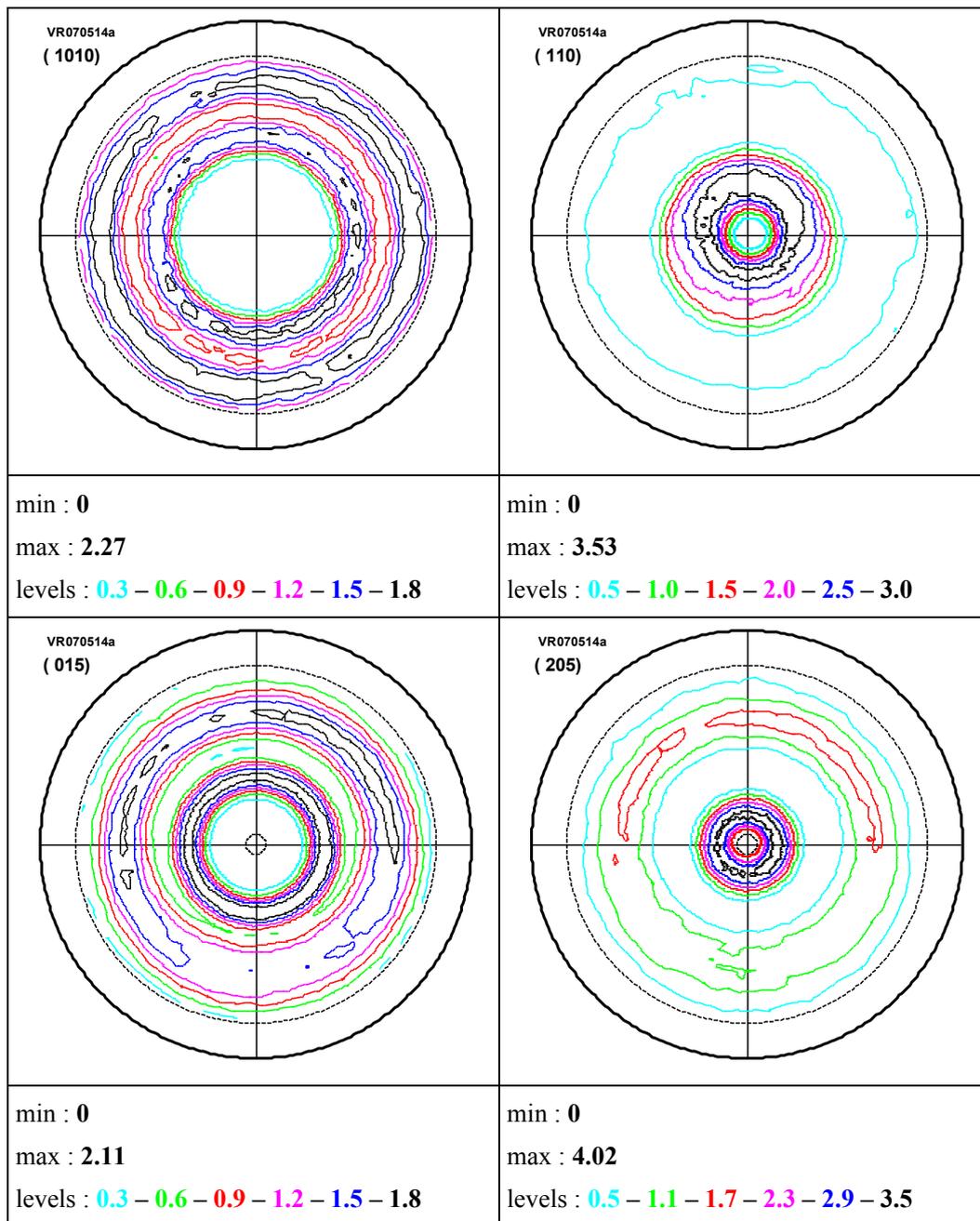


Figure 94 : Figures de pôles obtenues à partir d'un film présentant un pourcentage atomique de tellure de 65%.

Dans les deux cas, l'axe c de la maille hexagonale de tellure de bismuth est parallèle à la surface de l'électrode, comme le montre les représentations schématiques de la Figure 95. Dans le cas de l'orientation (100), la maille hexagonale "repose" sur une face alors que dans

le cas d'une orientation (110), la maille hexagonale repose sur une arête. Il est à noter que ce changement d'orientation est identique à celui observé par S. Michel sur des films synthétisés en mode galvanostatique continu sur acier inoxydable [74]. Toutefois, le changement d'orientation était observé pour une teneur en tellure de 65%.

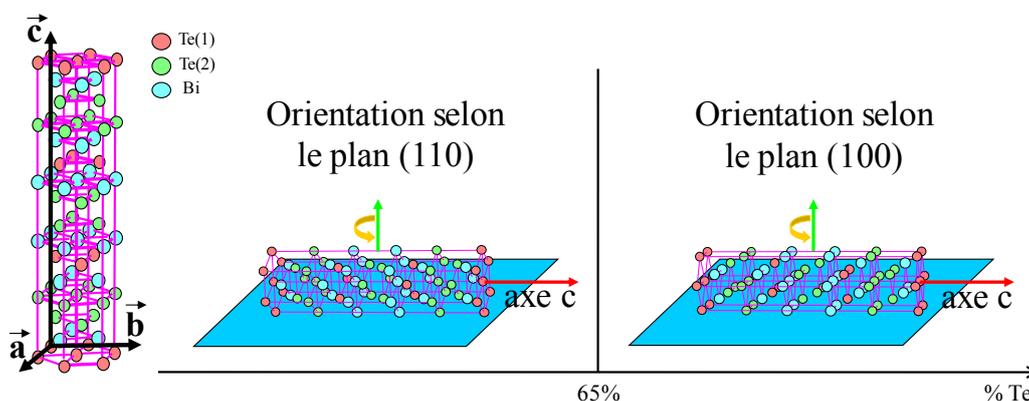


Figure 95 : Evolution de la texture suivant le pourcentage de tellure contenu dans les films.

B. Etude de la morphologie

L'influence de l'épaisseur ainsi que de la stœchiométrie, qui dépend des paramètres électrochimiques, sur la rugosité ont été étudiées sur des films synthétisés avec un électrolyte présentant un rapport Bi/Te de 2 sur un substrat or.

L'évolution des valeurs de R_{RMS} suivant le pourcentage de tellure contenu dans les dépôts, présentée dans la Figure 96, montre qu'une baisse du pourcentage de tellure a pour conséquence d'augmenter la rugosité des films.

Cette évolution peut être attribuée à la durée du temps d'impulsion imposé durant les synthèses électrochimiques. Il a en effet été montré, lors de l'étude de l'influence de ce paramètre sur la stœchiométrie des composés, qu'une augmentation du t_{on} a pour conséquence un enrichissement des films en tellure. Des valeurs de R_{RMS} plus grandes sont donc une conséquence de l'augmentation du temps d'impulsion. De plus, l'étude de la nucléation a révélé que les grains de tellure de bismuth se développent selon un type instantané, mode de nucléation induisant la création de la totalité des nucléi dans les premiers instants de l'impulsion suivi de la croissance. Un temps d'impulsion plus important permet donc une

croissance plus longue et donc des grains de taille plus importante qui vont par conséquent augmenter la rugosité.

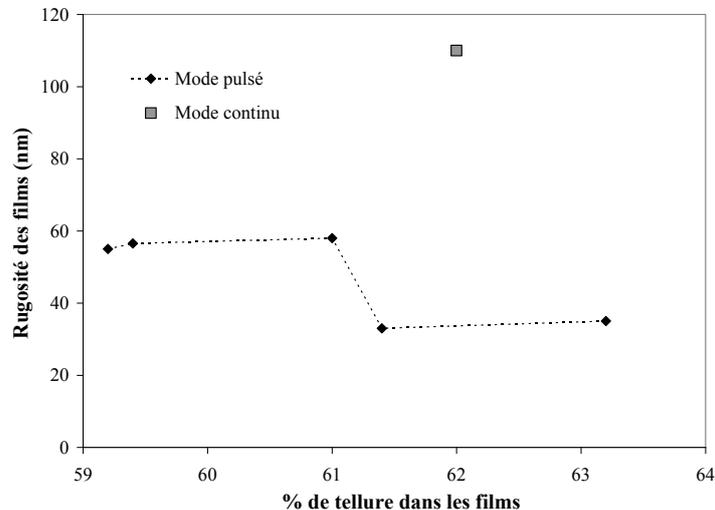


Figure 96 : Evolution de la rugosité de films électrodéposés en mode pulsé suivant le pourcentage de tellure. Comparaison avec le mode continu. Substrat : or.

En outre, la comparaison avec un film synthétisé en mode continu montre que, à une stoechiométrie équivalente, la rugosité du film continu est plus élevée que la rugosité d'un film élaboré en mode pulsé, la différence étant d'un facteur 3.

Le mode pulsé permet donc d'améliorer la rugosité des films, cette baisse pouvant être expliquée par le fait que les régimes électriques pulsés ont pour conséquence d'augmenter le nombre de nucléi, produisant ainsi un dépôt plus compact et une structure de grains mieux définie.

L'influence de l'épaisseur sur la rugosité a été déterminée pour des films synthétisés sur substrat or avec une densité de courant de -60 mA/cm^2 , un temps d'impulsion de 20 ms et un temps de pause de 1 s dans un électrolyte présentant un rapport de concentration Bi/Te de 2. L'évolution des valeurs de R_{RMS} suivant l'épaisseur du film est présentée dans la Figure 97.

Les résultats mettent en évidence une augmentation de la rugosité quand les films sont plus épais. En effet, pour un film de $2,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur, la rugosité mesurée par microscopie interférométrique n'est que de 26 nm tandis que pour un dépôt de $7,5 \mu\text{m}$, sa rugosité atteint

la valeur de 84 nm. Cet accroissement des valeurs de R_{RMS} avec l'épaisseur du film, entraînant une augmentation de la rugosité, est dû à une croissance de plus en plus inhomogène. Cependant, l'amélioration de la rugosité grâce à la synthèse en mode pulsé est évidente, étant donnée la valeur de 110 nm observée en mode continu pour une même épaisseur de 5 μm .

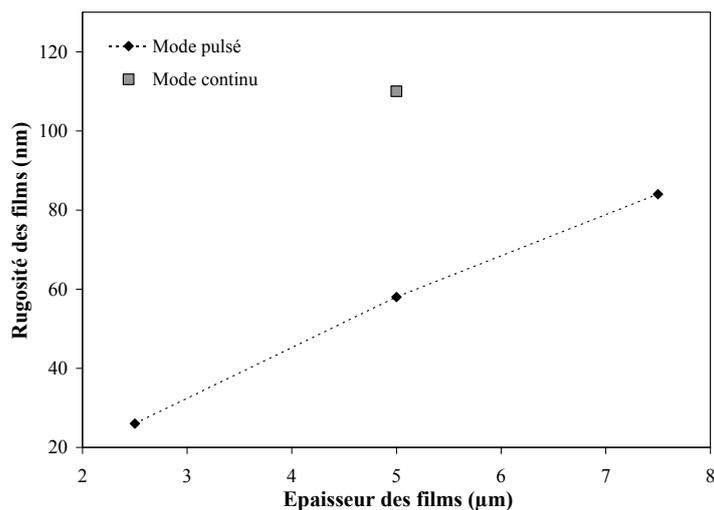


Figure 97 : Evolution de la rugosité de composés Bi_xTe_y élaborés dans les mêmes conditions expérimentales suivant l'épaisseur du film. Conditions expérimentales : $t_{\text{on}} = 20$ ms, $J_c = -60$ mA/cm², $t_{\text{off}} = 1$ s. Electrolyte : $[\text{Te}] = 2 \cdot 10^{-2}$ M, Bi/Te = 2 dans HNO_3 1M. Substrat : or ($S = \pi$ cm²).

C. Bilan

La synthèse électrochimique concernant les solutions présentant un rapport de concentration Bi/Te de 2 et 3 a été réalisée en mode pulsé.

L'étude de la composition des films suivant les paramètres d'impulsion imposés a confirmé les résultats obtenus pour un rapport de concentration de 1, à savoir que le pourcentage de tellure dans les films diminue quand le temps d'impulsion et la densité de courant augmentent. L'analyse structurale a permis d'identifier la présence d'une orientation préférentielle des films. En outre, un calcul des différents paramètres cristallographiques a montré que l'augmentation du temps d'impulsion t_{on} permet d'obtenir une taille de grains plus

petite ainsi qu'une augmentation du paramètre de maille c_h et une baisse du paramètre a_h . Les mêmes observations ont été réalisées lorsque la densité de courant imposée est plus forte.

L'étude de la stœchiométrie suivant le rapport Bi/Te dans les solutions électrolytiques a mis en évidence que l'augmentation de la concentration de bismuth dans l'électrolyte a pour conséquence d'augmenter le pourcentage de bismuth dans les films. Il est donc possible d'obtenir, en faisant varier les paramètres chimiques et électrochimiques, d'obtenir des dépôts présentant soit un excès de tellure soit un excès de bismuth. L'étude cristallographique suivant la valeur de Bi/Te a révélé une baisse de la taille des grains lorsque la solution est enrichie en bismuth. Cette même évolution du rapport Bi/Te conduit à un paramètre a_h plus bas et un paramètre c_h plus élevé.

Une corrélation entre les paramètres cristallographiques et la stœchiométrie mesurée a permis de mettre en évidence que les paramètres de maille et la taille des grains dépendent de la composition des films. Cependant, l'évolution de ces paramètres suivant la composition des films est en désaccord avec celle relevée dans la littérature. En effet, des travaux précédents portant sur l'électrodéposition du tellure de bismuth en mode continu, réalisés par S. Michel, avaient montré que des films plus riches en tellure possèdent un paramètre de maille a_h plus faible et des valeurs de c_h plus élevées [74].

Une étude de la texture a été réalisée et a montré que la direction des grains varie suivant la composition des films, passant d'une orientation selon le plan (110) pour des dépôts présentant un pourcentage de tellure inférieur à 65 %, à une orientation selon le plan (100) pour les composés riches en bismuth ($Te > 65 \%$). Le calcul des coefficients de texture a confirmé ce changement d'orientation suivant la teneur en tellure contenue dans les films.

La rugosité des films obtenus a été mesurée. L'évolution des valeurs de R_{RMS} suivant le pourcentage de tellure contenu dans les films a mis en évidence une augmentation de la rugosité avec la baisse de la teneur en tellure. L'étude de la rugosité suivant l'épaisseur des films a montré qu'un dépôt plus épais est plus rugueux qu'un dépôt fin. La comparaison des valeurs obtenues en mode pulsé avec des rugosités de films continus a montré que les courants pulsés améliorent la morphologie de surface des dépôts, la rugosité voyant sa valeur diminuée d'un facteur 3 à stœchiométrie équivalente.

III. Mesure des propriétés thermoélectriques et de transport des films électrodéposés

Des mesures thermoélectriques ont été effectuées sur des films de 5 μm d'épaisseur de tellure de bismuth électrodéposés en mode pulsé. Ces différentes mesures ont permis de déterminer le type de conductivité de ces composés ainsi que les valeurs de coefficient Seebeck α et de résistivité électrique ρ . Les propriétés de transport, à savoir la concentration en porteurs majoritaires N ainsi que leur mobilité μ , ont également été mesurées. Les résultats obtenus ont été comparés à des mesures réalisées sur des films élaborés en mode continu ainsi qu'à des valeurs tirées de la littérature.

Les films ont été synthétisés à courant imposé sur un substrat or. Ce support conducteur pouvant perturber et ainsi fausser les mesures, les dépôts ont été enrobés dans une résine époxy puis décollés de leur support en verre et ce afin d'éliminer l'or situé en dessous du film. Cette technique de préparation peut cependant s'avérer délicate pour les dépôts, des défauts structuraux pouvant être créés lors de la phase de décollement. Un traitement thermique a été réalisé sur les composés élaborés afin d'en améliorer les propriétés physiques. En effet, cette étape peut avoir pour conséquence d'augmenter la cristallinité et donc avoir un effet sur les dépôts et ces différentes grandeurs.

Ce recuit a été réalisé sous atmosphère inerte afin d'éviter toute oxydation à haute température. Pour cela, un vide a été créé dans l'enceinte du four utilisé puis celle-ci a été rempli avec de l'argon. Le traitement s'est déroulé en deux étapes : la première a consisté à laisser les dépôts pendant 15h à 150°C puis la deuxième à 300°C pendant 3h. Ces deux étapes ont pour but d'éviter une montée en température trop brutale qui induirait un choc thermique pouvant endommager les films. Lors du traitement thermique des films, la couche d'or diffuse à l'intérieur du composé électrodéposé. Un calcul du pourcentage massique d'or (épaisseur de 35 nm) contenu dans le film de tellure de bismuth (épaisseur de 5 μm) indique que la quantité d'or représente environ 1,75 % en masse de la masse totale de Bi_2Te_3 électrodéposé. Les modifications éventuelles, dues à la présence de cet or dans le dépôt, des propriétés mesurées sont considérées comme négligeables. Les propriétés thermoélectriques ont été mesurées sur les films recuits puis comparées à celles obtenues avant le traitement thermique.

A. Propriétés thermoélectriques

1. Mesures avant recuit

L'influence de la composition des films sur l'évolution de la résistivité électrique ρ et du coefficient Seebeck α est reportée dans la Figure 98. Il apparaît que, lorsque les dépôts s'enrichissent en tellure, une réelle amélioration du coefficient α . En effet, à partir d'un pourcentage de tellure de 62 %, les valeurs obtenues sont de l'ordre de $-100 \mu\text{V/K}$ et vont même jusqu'à $-110 \mu\text{V/K}$. En revanche, les valeurs de résistivité sont constantes, quelle que soit la composition des films. Ainsi, pour des films présentant une composition en tellure allant de 50 à 67 %, la résistivité électrique atteint des valeurs se situant entre 10 et 20 $\mu\Omega\cdot\text{m}$.

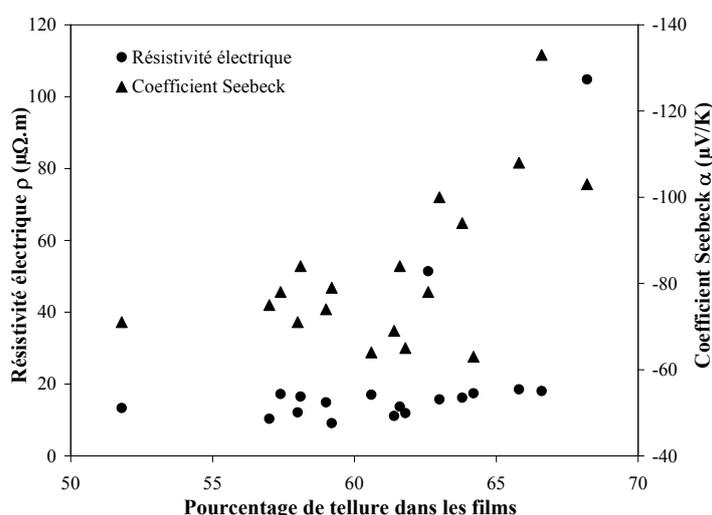


Figure 98 : Evolution de la résistivité électrique ρ et du coefficient Seebeck α de composés Bi_xTe_y électrodéposés en mode pulsé en fonction du pourcentage de tellure dans les films. Substrat : or.

Cependant, quelle que soit la composition en tellure, tous les films présentent une conductivité de type n, caractérisé par un coefficient α négatif. Cette observation ne s'accorde pas avec les données théoriques qui avancent qu'un film de tellure de bismuth présentant un excès de tellure par rapport à la stœchiométrie Bi_2Te_3 présente une conductivité de type p [10].

Les différents résultats obtenus ont été comparés à des mesures effectuées sur des films synthétisés en mode continu. Les conditions de synthèse ont été choisies suivant les résultats de S. Michel [74] en modifiant la densité de courant imposée ainsi que la concentration des ions dans l'électrolyte. Ces modifications ont permis d'obtenir des dépôts possédant différents pourcentages de tellure. La Figure 99 donne l'évolution de la résistivité électrique (a) ainsi que du coefficient Seebeck (b), suivant le pourcentage de tellure, de films non recuits synthétisés en mode continu et en mode pulsé.

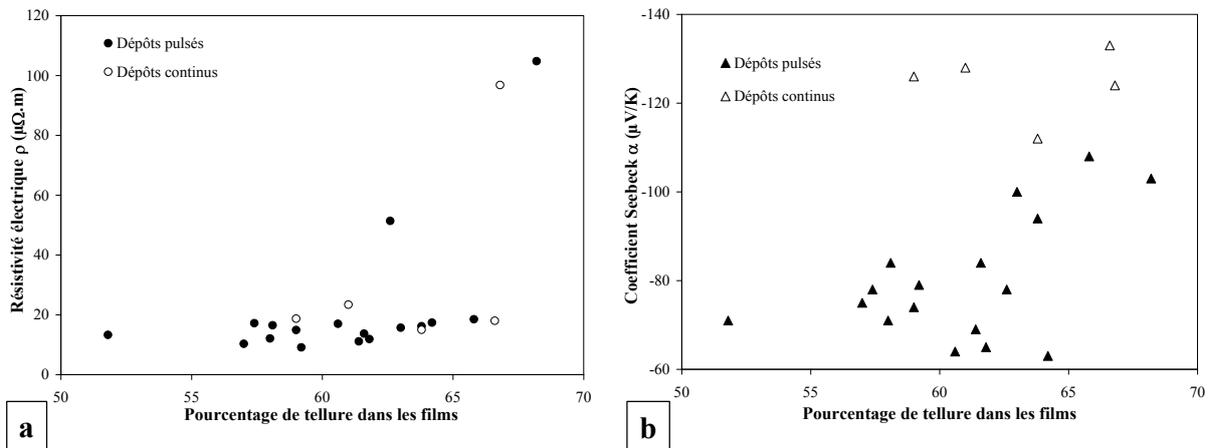


Figure 99 : Comparaison de la résistivité électrique ρ (a) et du pouvoir thermoélectrique α (b) de films non recuits synthétisés en mode pulsé et en mode continu, évolution présentée suivant la composition des films. Substrat : or.

Cette comparaison montre que, pour deux films possédant le même pourcentage de tellure, les valeurs de ρ obtenues sur le film pulsé et sur le film continu sont similaires. Le mode pulsé n'améliore donc pas la résistivité électrique des films de tellure de bismuth.

De même, l'évolution du coefficient Seebeck, en fonction du pourcentage de tellure, de dépôts pulsés et continus met en évidence un pouvoir thermoélectrique moins bon pour les films synthétisés en régime pulsé. En effet, les résultats montrent que pour les dépôts pulsés, le coefficient α est compris entre -63 et -108 $\mu V/K$ alors que pour les dépôts continus, il s'étend de -112 à -133 $\mu V/K$. Il est à noter que les films continus possédant un excès de bismuth, révèlent aussi une conductivité de type n.

Ainsi, les propriétés thermoélectriques ne semblent pas améliorées en utilisant la synthèse en mode pulsé. Un traitement thermique a donc été envisagé.

2. Mesures après recuit

Les valeurs de résistivité électrique et de coefficient Seebeck ont été déterminées sur des films ayant subi un traitement thermique. La comparaison des valeurs de ρ (Figure 100 a) et de α (Figure 100 b) obtenues avec celles de films non recuits permet l'observation de différentes évolutions suite au traitement thermique.

Ainsi, les résultats obtenus montrent que le recuit n'améliore pas la résistivité et a plutôt tendance à la dégrader. Cette augmentation des valeurs de ρ après le recuit peut être due à une dégradation des films lors de la montée en température. Cette dégradation peut être remarquée par l'apparition notamment de fissures dans les films.

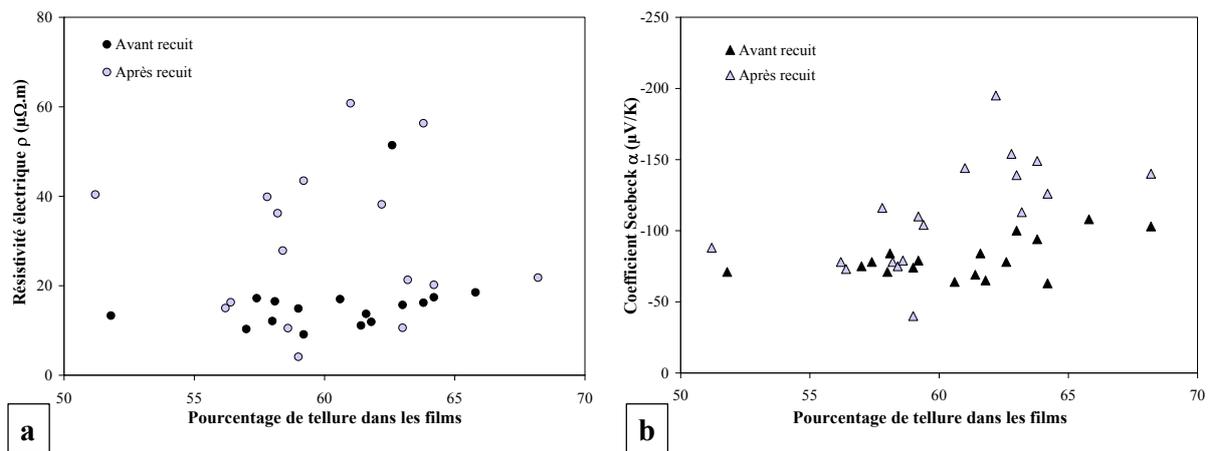


Figure 100 : Comparaison des valeurs de résistivité électrique ρ (a) et de coefficient Seebeck α (b) obtenues sur des dépôts non recuits et recuits suivant la composition des films. Substrat : or.

Contrairement à la résistivité, le recuit améliore le pouvoir thermoélectrique des films. Ainsi, pour un film présentant un pourcentage atomique de tellure de 59,2 %, le coefficient α passe de $-79 \mu V/K$ avant recuit à $-110 \mu V/K$ après recuit. Cette amélioration est cependant la plus visible pour des films très riches en tellure qui présentent des valeurs de coefficient

Seebeck de l'ordre de $-110 \mu\text{V/K}$ pour des films non recuits alors que les dépôts recuits ont un coefficient α environ égal à $-160 \mu\text{V/K}$ mais pouvant aller jusqu'à $-200 \mu\text{V/K}$.

Cependant, même après recuit, tous les films présentent encore une conductivité de type n. Cette conservation de la conductivité n peut être due entre autres à des conditions de traitement thermique mal adaptées.

Les valeurs obtenues ont également été confrontées à des mesures réalisées sur des films élaborées en mode continu et ayant subi un traitement thermique. Cette comparaison est présentée dans la Figure 101.

L'évolution de la résistivité électrique (Figure 101 a) révèle que les valeurs de ρ obtenues après recuit sont meilleures pour les films synthétisés en mode pulsé. Ainsi, pour les dépôts pulsés, les valeurs se situent entre 4 et $56 \mu\Omega\cdot\text{m}$ alors que les films synthétisés en mode continu présentent des résistivités allant de 60 à $134 \mu\Omega\cdot\text{m}$.

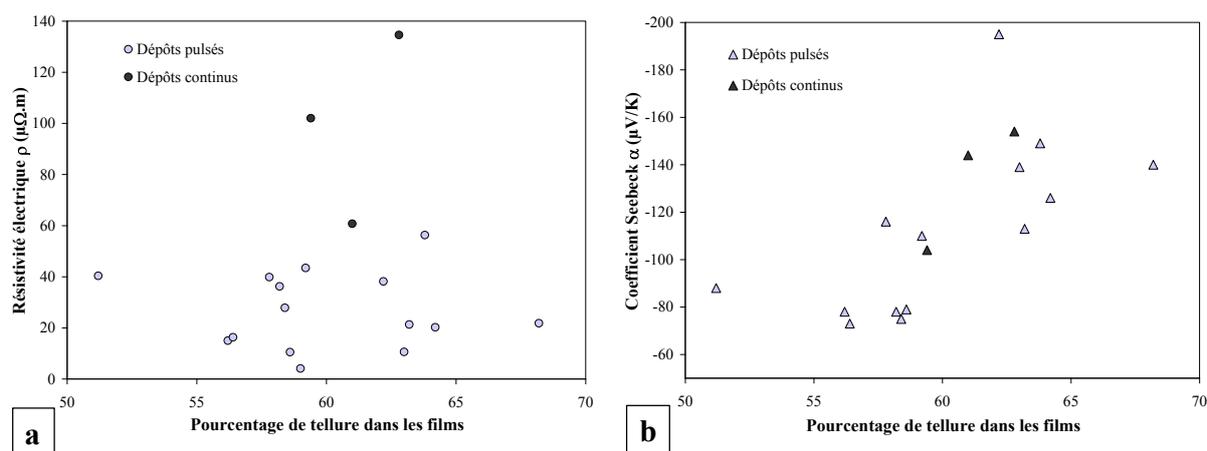


Figure 101 : Comparaison de la résistivité électrique ρ (a) et de pouvoir thermoélectrique α (b) de films recuits synthétisés en mode pulsé et en mode continu, évolution présentée suivant la composition des films. Substrat : or.

La comparaison des valeurs de coefficient Seebeck (Figure 101 b) montre, quant à elle, une similitude entre les valeurs obtenues pour les dépôts continus et pulsés.

Cela montre que le traitement thermique améliore le pouvoir thermoélectrique des films synthétisés en mode pulsé mais pas celui de films continus. En effet, il a été vu

précédemment que pour des dépôts non recuits, les valeurs de coefficient α des dépôts synthétisés en mode continu sont supérieures à celles relevées pour les dépôts synthétisés en mode pulsé.

3. Comparaison des valeurs expérimentales avec la littérature

Différentes méthodes de synthèses permettent de synthétiser du tellure de bismuth sous des formes diverses (lingots, films). Les valeurs de résistivité électrique, de coefficient Seebeck relevées dans la littérature ont été comparées aux mesures effectuées sur les films synthétisés en mode pulsé afin d'identifier les performances de cette technique de synthèse.

Les valeurs de résistivité électrique, présentées dans la Figure 102, montrent que l'utilisation des régimes électriques pulsés permet d'obtenir des dépôts présentant des valeurs de ρ équivalentes aux autres méthodes, tel que la co-évaporation [168] ou l'électrodéposition en mode continu [68, 78]. Il est à noter que le tellure de bismuth synthétisé sous forme de lingots par Fleurial *et coll.* [167] donne des résultats similaires à ceux mesurés sur des films.

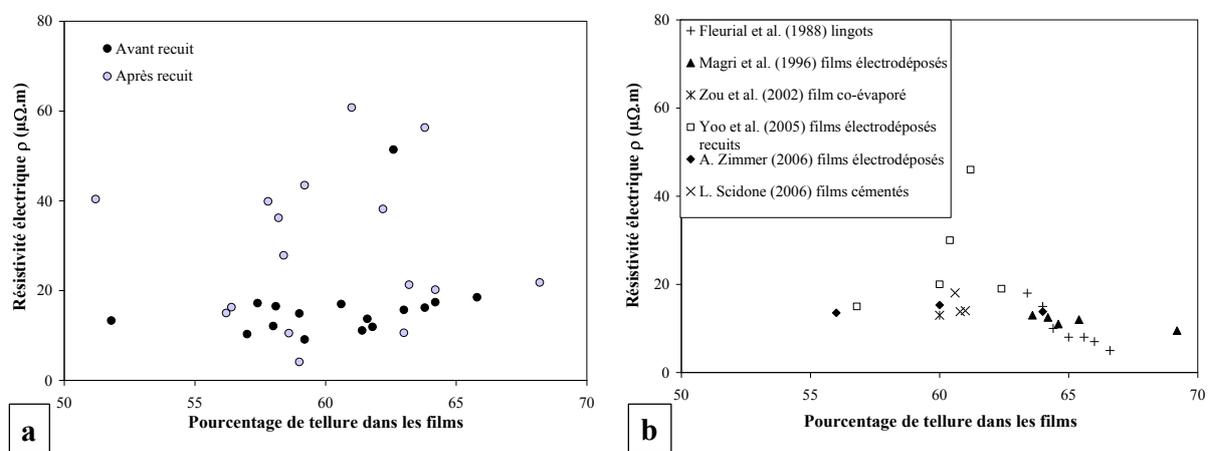


Figure 102 : Comparaison des valeurs de résistivité électrique ρ expérimentales (a) avec des valeurs de la littérature (b), comparaison réalisée selon le pourcentage de tellure. Substrat : or.

Dans la Figure 103, qui présente l'évolution du coefficient Seebeck suivant la stoechiométrie des composés, il peut être mis en évidence que les dépôts pulsés présentent des

valeurs proches de celles obtenues par électrodéposition en mode continu, résultats obtenus par Miyazaki *et coll.* [72] ou S. Michel [74]. Ces valeurs s'avèrent cependant relativement faibles en comparaison à celle mesurées pour des films co-évaporés [168] ou des lingots [167]. Si le mode recuit permet d'améliorer le pouvoir thermoélectrique, les valeurs sont inférieures à celles obtenues par Fleurial *et coll.* pour les lingots et par Zou *et coll.* pour les films co-évaporés.

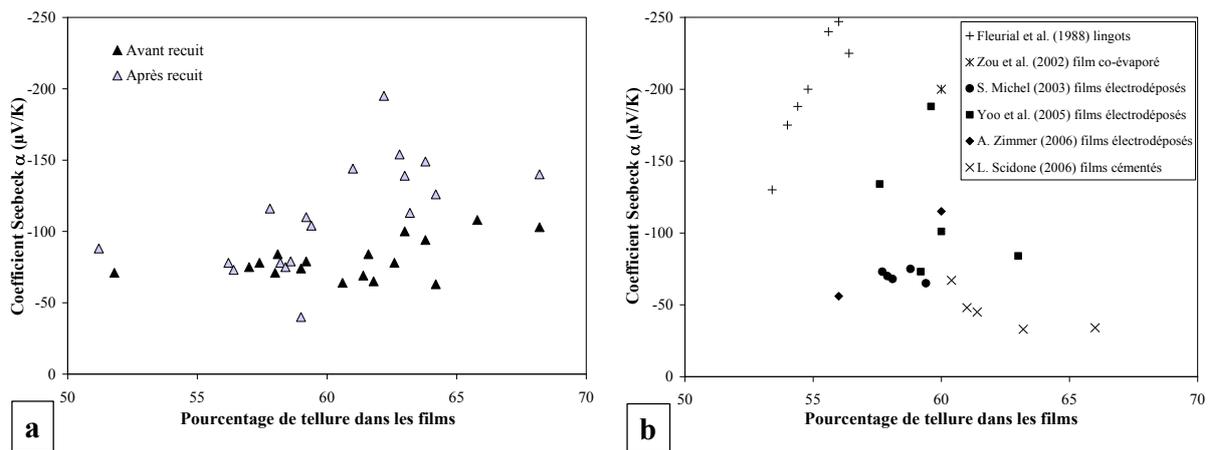


Figure 103 : Comparaison des valeurs de coefficient Seebeck α expérimentales (a) avec des valeurs de la littérature (b), comparaison réalisée selon le pourcentage de tellure. Substrat : or.

B. Autres propriétés électroniques

1. Mesures avant recuit

La concentration et la mobilité des porteurs de charges ont été déterminées pour les films électrodéposés. Les résultats obtenus indiquent des valeurs de concentrations comprises entre 1 et $6 \cdot 10^{20}$ porteurs/ cm^3 et des valeurs de mobilité allant de 3 à 20 $\text{cm}^2/\text{V.s}$. Ces grandeurs ne semblent cependant pas liées à la teneur en tellure des films.

Les valeurs expérimentales obtenues ont été comparées à des mesures effectuées sur des films élaborés en mode continu.

La concentration des porteurs de charges des différents films pulsés et continus révèle des résultats similaires, les films continus possédant une concentration en porteurs allant de 1,6 à $5,2 \cdot 10^{20}$ porteurs/ cm^3 . La comparaison de la mobilité de ces porteurs de charges obtenue

pour les dépôts pulsés et continus met également en évidence des valeurs du même ordre de grandeur, la mobilité des porteurs pour les films continus s'étalant de 8 à 19 $\text{cm}^2/\text{V.s}$.

2. Mesures après recuit

La concentration et la mobilité des porteurs de charges, ont également été déterminées pour les films ayant subi un recuit. La comparaison des valeurs obtenues avant et après traitement thermique suivant le pourcentage de tellure contenu dans les dépôts est présentée dans la Figure 104.

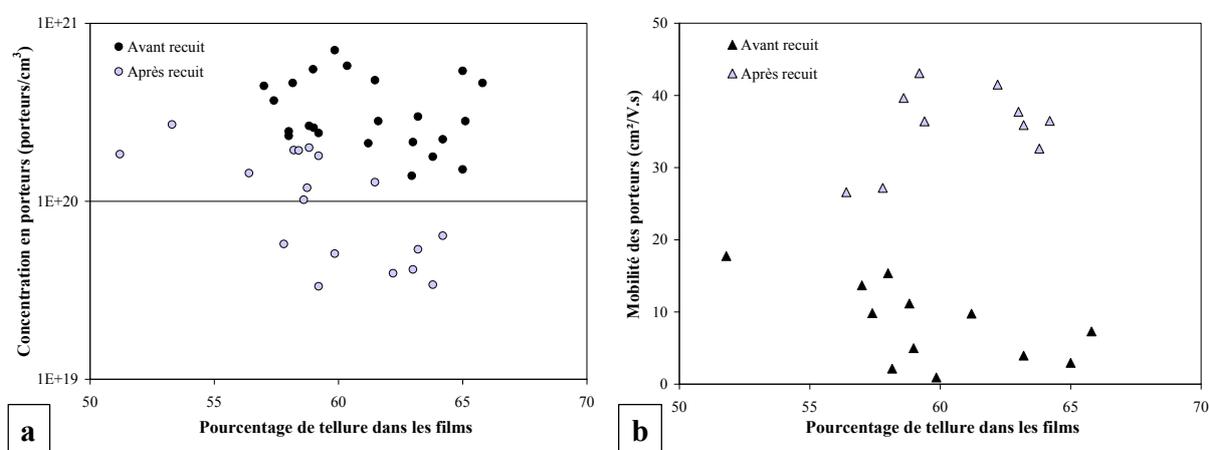


Figure 104 : Comparaison de la concentration (a) et de la mobilité (b) des porteurs de charges de dépôts pulsés non recuits et recuits, évolution présentée suivant la composition des films.

Substrat : or.

Cette comparaison montre que la concentration de porteurs (Figure 104 a) diminue lorsque les films subissent un traitement thermique. Ainsi, pour un dépôt présentant un pourcentage de tellure de 61,5 %, la concentration passe de $4,79 \cdot 10^{20}$ porteurs/cm³ avant recuit à $1,28 \cdot 10^{20}$ porteurs/cm³ après recuit. Cette baisse de la concentration après recuit est en accord avec les résultats de Yoo *et coll.* qui ont montré qu'un traitement thermique à 250°C pendant 2h de films électrodéposés induit une baisse de la concentration en porteurs de charge [76].

L'évolution de la mobilité des porteurs de charges (Figure 104 b) révèle quant à elle une augmentation suite à un recuit des films. En effet, les résultats obtenus après recuit sont

environ deux fois supérieurs à ceux mesurés avant le traitement thermique. Ainsi, un film présentant un pourcentage de tellure de 58,7 % voit sa valeur de mobilité passer de 11,1 cm²/V.s pour un film non recuit à 39,6 cm²/V.s pour un dépôt recuit.

Les valeurs de concentration et de mobilité de porteurs obtenues sur les films pulsés ayant subi un traitement thermique ont été comparées à des mesures effectuées sur des films recuits synthétisés en mode continu. Cette comparaison, illustrée dans la Figure 105, montre que les dépôts pulsés présentant un fort pourcentage de tellure et ayant subi un traitement thermique ont des valeurs de concentration de porteurs plus faibles que les dépôts continus recuits, se rapprochant ainsi de la valeur optimale ($\approx 10^{19}$ porteurs/cm³). Il est à noter que la tendance inverse avait été observée pour les films non recuits.

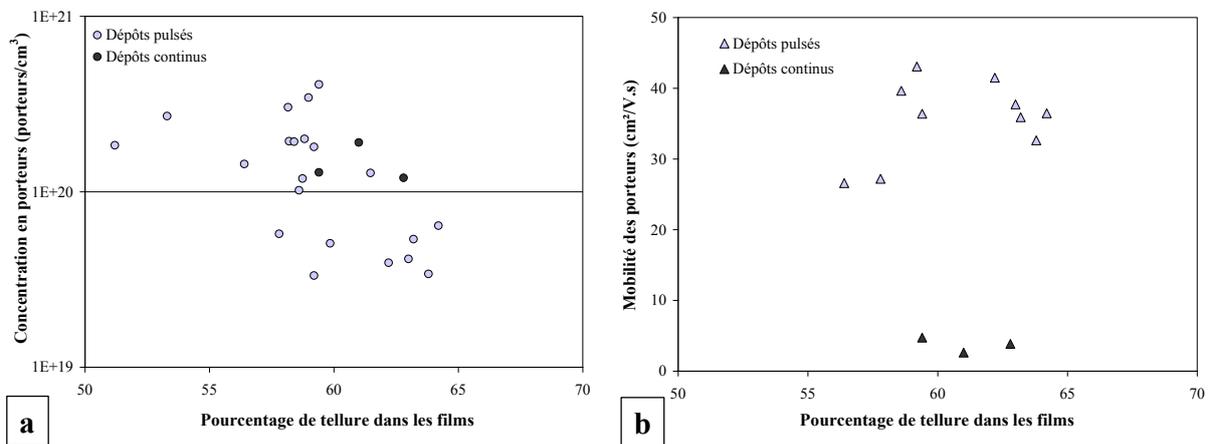


Figure 105 : Comparaison de la concentration (a) et de la mobilité (b) des porteurs de charges de dépôts recuits élaborés en mode pulsé et en mode continu, évolution présentée suivant la composition des films. Substrat : or.

La comparaison des valeurs de mobilité (Figure 105 b) montre quant à elle que les électrons sont plus mobiles dans des dépôts pulsés.

3. Comparaison des valeurs expérimentales avec la littérature

La Figure 106 a présente les différentes valeurs de concentration de porteurs obtenus sur les films pulsés avec ou sans traitement thermique. La comparaison des ces résultats avec ceux relevés dans la littérature (Figure 106 b) montre des valeurs relativement proches qui sont de l'ordre de 10^{20} porteurs/cm³.

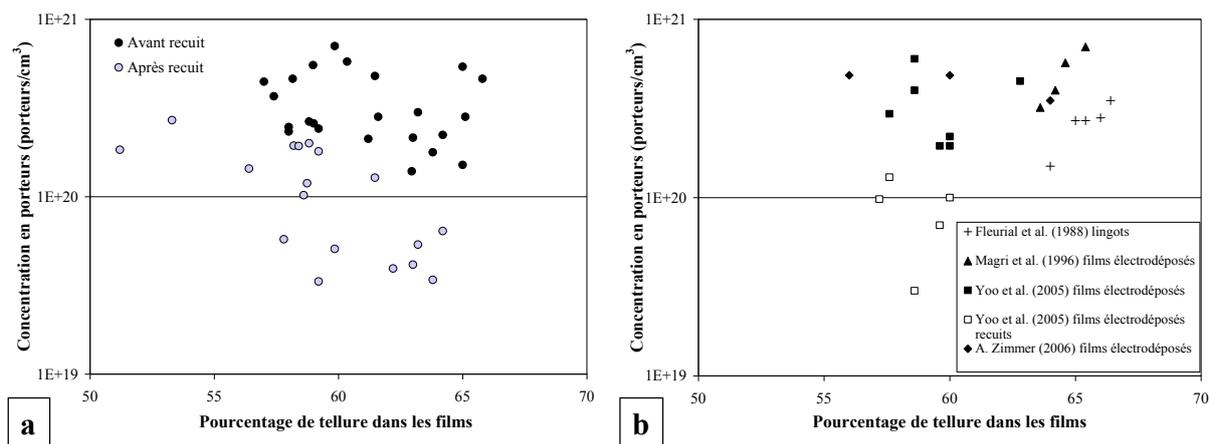


Figure 106 : Comparaison des valeurs de concentration en porteurs de charges expérimentales (a) avec des valeurs de la littérature (b), comparaison réalisée selon le pourcentage de tellure.

Substrat : or.

Les valeurs de mobilité des porteurs sont présentées dans la Figure 107 et mettent en évidence que les électrodépôts pulsés possèdent une mobilité équivalente aux dépôts synthétisés par électrodéposition par Magri *et coll.* [68] ou par A. Zimmer [78]. En revanche, les valeurs obtenues pour des composés de tellure de bismuth élaborés sous forme de lingots par Fleurial *et coll.* [167] sont nettement supérieures. Cette meilleure mobilité est due au fait que les lingots possèdent peu de défauts et de joints de grains, qui ne perturbent donc pas la circulation des électrons dans le matériau.

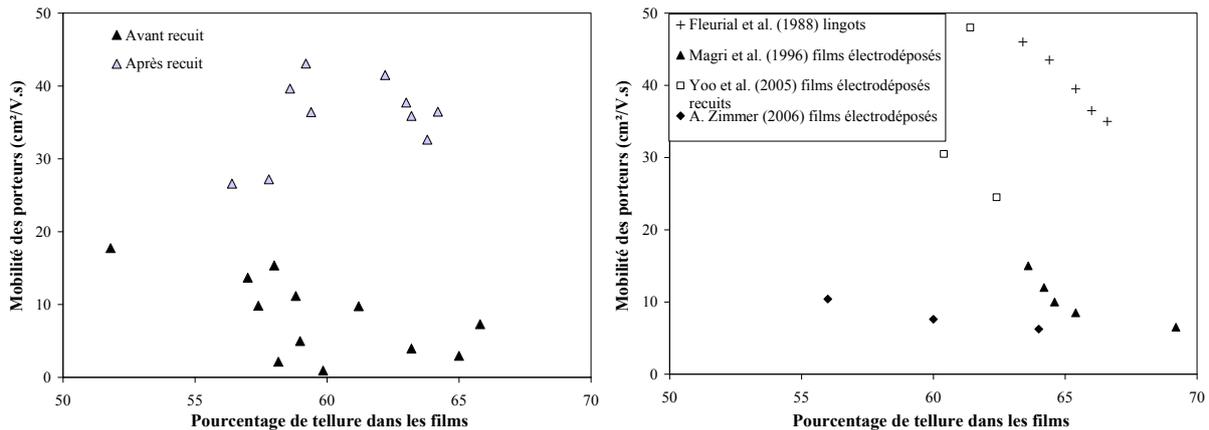


Figure 107 : Comparaison des valeurs de mobilité des porteurs de charges expérimentales (a) avec des valeurs de la littérature (b), comparaison réalisée selon le pourcentage de tellure. Substrat : or.

Il est cependant à noter que le traitement thermique des dépôts synthétisés en mode pulsé permet d'obtenir des valeurs de mobilité égalant celles obtenues sur les lingots ou des films électrodéposés en mode continu ayant également subi un recuit [76].

C. Discussion

Les mesures systématiques des propriétés thermoélectriques et de transport des échantillons avant et après recuit ainsi que la comparaison des résultats avec la littérature font apparaître différents points de réflexion.

Tout d'abord, il ressort qu'il n'existe pas de relation claire entre la concentration en porteurs de charge et la composition des films, les valeurs présentant une forte dispersion (Figure 104 a). Un commentaire similaire peut s'appliquer à la résistivité électrique (Figure 100 a). Ces évolutions sont probablement liées au fait que la résistivité et la concentration en porteurs de charges sont sensibles aux défauts surfaciques (porosité, fissures) présents dans les échantillons. Il est également important de souligner que ces grandeurs dépendent de la morphologie des dépôts (taille et forme des cristallites, compacité) [76, 80] qui peuvent varier d'une composition à l'autre. Cet aspect devra faire l'objet d'études complémentaires par microscopie électronique à balayage.

Le traitement thermique semble accentuer ces imperfections structurales. Ainsi, la résistivité électrique augmente sensiblement après recuit avec une plus forte dispersion (Figure 100 a). Le traitement thermique permet malgré tout de diminuer la concentration en

porteurs de charges vers des valeurs aux alentours de 10^{19} porteurs/cm³, valeurs optimales pour des composés thermoélectriques [10].

La Figure 108 fait mieux apparaître les effets contradictoires du traitement thermique sur les performances thermoélectriques des films.

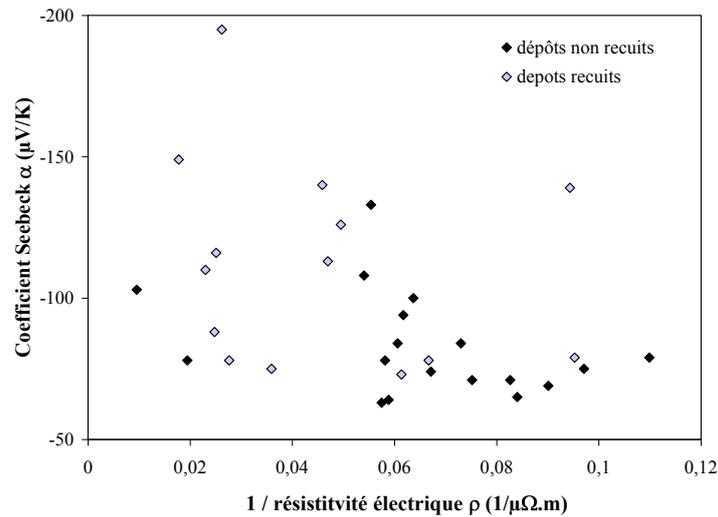


Figure 108 : Evolution du coefficient Seebeck α suivant l'inverse de la résistivité électrique $1/\rho$ pour des films de tellure de bismuth non recuits et recuits.

En effet, même s'il apparaît une forte dispersion dans les mesures, une tendance générale se dégage, à savoir que le recuit permet d'améliorer le coefficient Seebeck et de diminuer la valeur de $1/\rho$. Cette évolution peut être liée tout d'abord à l'évolution de la cristallinité des films lors du recuit. Une analyse cristallographique d'un dépôt avant et après recuit montre ainsi une augmentation de la taille des cristallites durant le traitement thermique. Ainsi, pour un film électrodéposé dans les conditions expérimentales suivantes : $t_{on} = 20$ ms, $J_c = -100$ mA/cm², $t_{off} = 1$ s, $[Te] = 2.10^{-2}M$, $Bi/Te = 3$, la taille des grains mesurée passe de 36,6 nm à 46,1 nm après traitement thermique. La conséquence de cette évolution est une augmentation de la taille des grains induisant une diminution du nombre de joints de grains, favorable à l'augmentation de coefficient Seebeck. Ce comportement a été récemment relevé par Wang *et coll.* [80] sur des films de tellure de bismuth obtenus en mode continu sur une électrode tournante. En revanche, la diminution de joints de grains serait favorable également à une diminution de la résistivité, ce qui est à l'inverse de nos

observations. Ainsi nous pouvons proposer que, dans notre cas, l'augmentation de la résistivité suite au traitement thermique soit majoritairement due à l'apparition de défauts structuraux et non à la diminution de la densité de joints de grains. Ce dernier aspect reste à améliorer.

Outre les défauts structuraux, il est à noter que, dans de rares cas vraiment isolés, des phases supplémentaires sont apparues lors du traitement thermique. Ainsi, comme le montre la Figure 109, un film recuit présentant un pourcentage de tellure de 63,8 %, c'est-à-dire un pourcentage excédentaire à la stœchiométrie Bi_2Te_3 , contient du tellure élémentaire ainsi qu'un alliage tellure-or, formé par association du tellure élémentaire avec l'or du substrat. La présence de ces différentes phases peut également perturber la circulation des porteurs de charges, ce qui pourrait expliquer la dégradation de la résistivité électrique suite au traitement thermique.

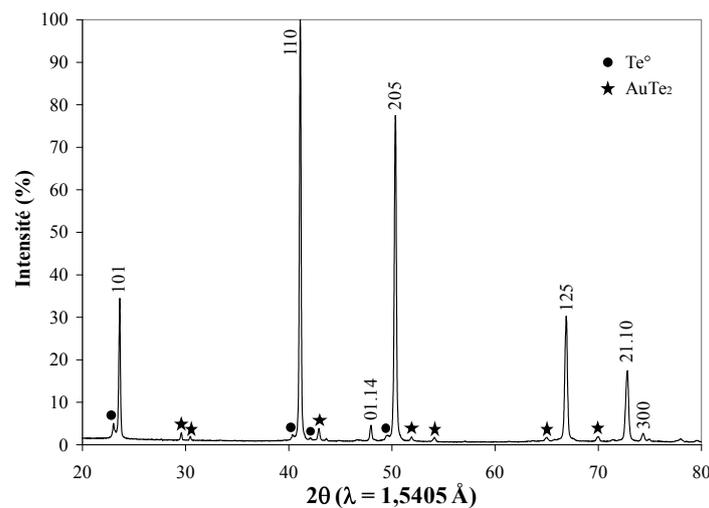


Figure 109 : Cliché de diffraction d'un film présentant un excès de tellure par rapport à la stœchiométrie Bi_2Te_3 (63,8%) ayant subi un traitement thermique. Conditions expérimentales : $t_{\text{on}} = 20$ ms, $J_c = -60$ mA/cm², $t_{\text{off}} = 1$ s. Electrolyte : $[\text{Te}] = 2 \cdot 10^{-2}$ M, $\text{Bi}/\text{Te} = 4$. Substrat : or.

Enfin, la mise en relation de la mobilité avec la concentration en porteurs de charges (Figure 110) montre bien l'effet bénéfique du recuit, puisque la mobilité augmente pour les plus faibles valeurs de concentration de porteurs. Une tendance linéaire a déjà été relevée par Wang [80] et Yoo [76]. Les valeurs obtenues ici sont nettement plus dispersées que celles de

Wang. Ceci peut s'expliquer par le fait que leurs films ont été synthétisés en mode continu sur une électrode tournante, entraînant une morphologie plus régulière quelle que soit la composition. Ainsi, la relative dispersion observée dans la Figure 110 est probablement liée aux défauts structuraux et à la variation de morphologie suivant la composition des films.

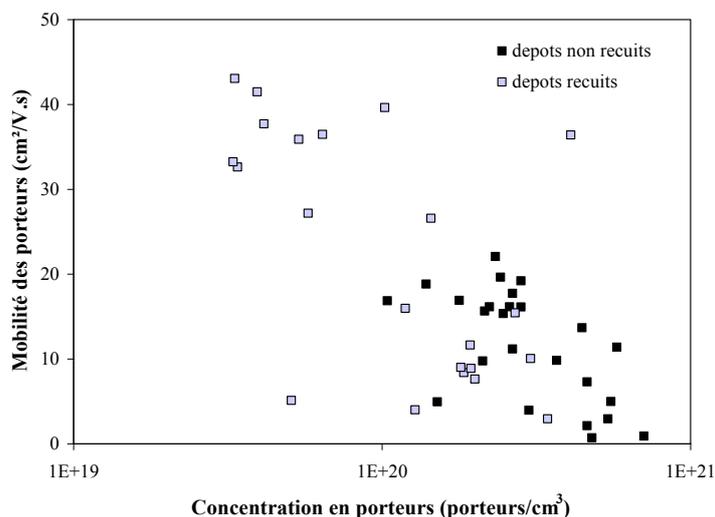


Figure 110 : Evolution de la mobilité des porteurs de charges suivant leur concentration dans des films de tellure de bismuth non recuits et recuits.

IV. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la synthèse électrochimique en régime pulsé de composés Bi_xTe_y .

Dans une première partie, différentes études ont été menées sur des films synthétisés dans un électrolyte présentant un rapport Bi/Te de 1.

L'étude des paramètres d'impulsion a montré que l'augmentation du temps d'impulsion t_{on} et de la densité de courant J_c permet de diminuer le pourcentage de tellure contenu dans les films. Concernant la morphologie, il a été mis en évidence que le mode pulsé permet de diminuer la rugosité des films d'un facteur 2. Un changement de substrat a révélé que, pour des conditions expérimentales identiques, les dépôts élaborés sur or présentent une plus grande quantité de tellure que ceux synthétisés sur acier inoxydable. Une rugosité plus faible est également obtenue sur or. Il a également été montré que ce changement de substrat a

pour effet de diminuer la taille des grains et de modifier la valeur du paramètre c_h . Une étude avec l'ajout d'impulsions anodiques a révélé que cette phase anodique a pour conséquence d'augmenter la proportion de tellure dans les dépôts. En outre, les mesures de rugosité ont montré que ces impulsions anodiques ne permettent pas d'améliorer la morphologie de surface des films. Leur utilisation n'a donc pas été prolongée.

Cependant, l'utilisation d'un rapport Bi/Te de 1 ne permettant pas d'obtenir des films avec un excès de tellure et ce, quels que soient les paramètres d'impulsions, la concentration en bismuth dans l'électrolyte a donc été augmentée. L'étude de films synthétisés dans des électrolytes présentant un rapport Bi/Te de 2 et 3 a été menée et a constitué la seconde partie de ce chapitre.

La définition de l'influence des paramètres expérimentaux sur la composition et les paramètres cristallographiques de films élaborés dans une solution présentant un rapport Bi/Te de 2 a confirmé la tendance observé pour un rapport de 1. La variation du rapport Bi/Te a mis en évidence que l'enrichissement des solutions en bismuth permet d'obtenir, suivant la valeur du temps t_{on} et de la densité de courant imposées, des films présentant un excès de bismuth. Une baisse de la taille des grains ainsi qu'une augmentation du paramètre c_h a également été constatée.

Une corrélation entre les paramètres cristallographiques et la composition des films a permis de mettre en évidence que la taille des grains et les paramètres de maille dépendent de la stœchiométrie des composés, un enrichissement en tellure ayant pour conséquence d'augmenter la taille des grains et le paramètre a_h mais de diminuer le paramètre c_h . Une étude de la texture a également été menée et a mis en évidence une orientation préférentielle variant du plan (110) au plan (100) selon le pourcentage de tellure contenu dans les films.

L'influence de la composition et de l'épaisseur des films sur l'état de surface a révélé une augmentation de la rugosité lorsque les dépôts s'appauvrissent en tellure ou sont plus épais.

La troisième partie de ce chapitre s'est intéressée aux mesures des propriétés thermoélectriques et de transport des composés électrodéposés. L'évolution des différentes propriétés suivant le pourcentage de tellure contenu dans les films a montré qu'une augmentation de la teneur en tellure a pour conséquence de diminuer la résistivité électrique

mais d'augmenter le pouvoir thermoélectrique des films. Concernant les propriétés de transport, leur étude a montré des valeurs de concentration et de mobilité de porteurs de charges dispersées, dues à des défauts structuraux et des variations de morphologie. Une étude de l'influence du recuit a montré que toutes les propriétés, à l'exception de la résistivité, voient leurs valeurs améliorées suite au traitement thermique. Cependant, quelle que soit la composition des films, leur conductivité est de type n alors que des dépôts présentant un excès de bismuth devraient être de type p. L'étude du facteur de puissance n'a, quant à elle, révélé aucune tendance particulière suivant la composition des films ou même après le traitement thermique.

Une comparaison des valeurs expérimentales avec celles de dépôts continus et de la littérature a montré qu'une association du mode pulsé et d'un traitement thermique permet d'obtenir des films possédant de meilleures propriétés que les films synthétisés en mode continu et égalant celles obtenues sur des lingots ou des films co-évaporés.

Les régimes électriques pulsés s'étant révélés efficaces pour l'amélioration de la morphologie ainsi que des propriétés physiques des films binaires de tellure de bismuth, la suite de notre étude s'est intéressée à l'application de ce mode de synthèse dans l'élaboration du ternaire à base d'antimoine $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$. Des études préliminaires sur l'électrodéposition de ce composé en mode pulsé, réalisées par D. Del Frari [86], avaient en effet montré son efficacité dans l'optimisation des différents facteurs. De nouvelles expérimentations ont donc été réalisées afin de confirmer les résultats obtenus.

CHAPITRE 5

*Synthèse galvanostatique
pulsée de films ternaires
bismuth – antimoine – tellure*

Les composés ternaires à base d'antimoine de la famille du tellure de bismuth sont signalés dans la littérature comme étant parmi les plus performants pour des applications thermoélectriques à température ambiante [10]. Des études précédemment réalisées par D. Del Frari [86] ont cependant montré que l'obtention de films de type $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ par voie électrochimique présente un grand nombre de difficultés, donnant le plus souvent des dépôts avec un aspect dendritique et par conséquent des propriétés thermoélectriques moins performantes.

Dans le but d'améliorer les propriétés morphologiques et physiques de ces composés, les régimes électriques pulsés ont donc été utilisés. Les premières études, par l'intermédiaire de synthèses avec des temps d'impulsion de l'ordre de la seconde, ont permis d'obtenir des résultats très prometteurs, montrant une réelle amélioration de la morphologie ainsi que des propriétés thermoélectriques [86, 130].

Ce chapitre a donc été consacré à la synthèse de ces composés ternaires en mode pulsé en appliquant les conditions expérimentales optimales identifiées lors de l'étude des composés binaires.

La première partie concerne l'étude électrochimique de l'électrolyte utilisé ainsi que celle des phénomènes de nucléation intervenant dans la synthèse électrochimique des films de tellure de bismuth et d'antimoine.

L'étude de la stœchiométrie des films électrodéposés fait l'objet d'une seconde partie. Une évolution de la composition des films suivant les paramètres expérimentaux appliqués a ainsi été évaluée.

Dans une troisième partie, les électrodépôts sont caractérisés d'un point de vue cristallographique. Un calcul de la taille des grains et des paramètres de maille a été réalisé et une confrontation avec les différents paramètres d'impulsion a été étudiée.

La quatrième partie de ce chapitre présente l'étude morphologique des dépôts, avec une détermination de leur rugosité. Une comparaison avec la morphologie des films continus a été effectuée.

La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la détermination des propriétés thermoélectriques et de transport des composés avec une comparaison entre les données

expérimentales et des valeurs obtenues sur des dépôts synthétisés en mode continu ainsi que des valeurs bibliographiques.

I. Etude électrochimique de l'électrolyte

Selon les premières études réalisées par D. Del Frari [86, 130] portant sur la synthèse de films de type $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ en mode pulsé, l'électrolyte permettant d'obtenir une stoechiométrie proche de $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ présente une concentration en ions Te^{IV} de 10^{-2}M avec un rapport $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}]$ de 1 et un rapport $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$ de 8, dans un milieu acide perchlorique 1M, acide tartrique 0.1M. Cette solution a donc été choisie pour réaliser la synthèse des films. Son comportement électrochimique a donc été étudié.

Le tracé voltampérométrique de cet électrolyte sur un substrat or est présenté dans la Figure 111.

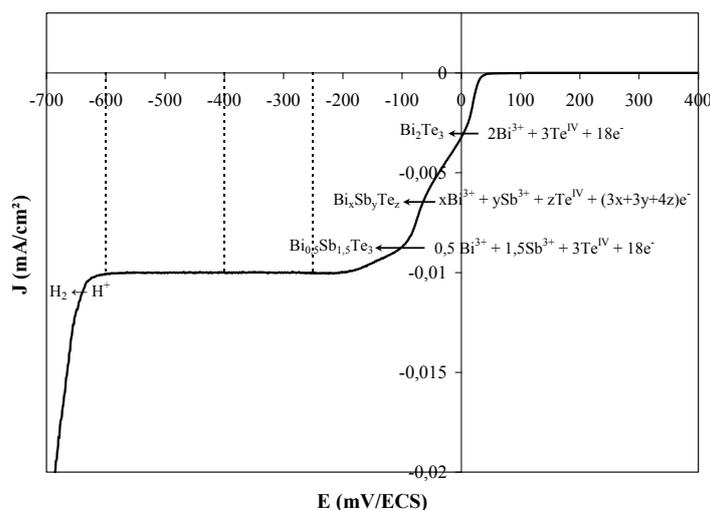


Figure 111 : Comportement électrochimique d'une solution Bi-Sb-Te, $[\text{Te}] = 10^{-2}\text{M}$, $\text{Bi}+\text{Sb}/\text{Te} = 1$, $\text{Sb}/\text{Bi} = 8$ en milieu acide perchlorique 1M, acide tartrique 0,1M. Electrode de travail : or, $S = 0,01 \text{ cm}^2$. $v_{\text{agitation}} : 625 \text{ tours/min}$, $v_{\text{balayage}} = 1 \text{ mV/s}$.

Il apparaît sur cette courbe trois vagues de réduction successives qui ont été identifiées suivant les travaux de D. Del Frari [86, 133]. La première (a) présente un potentiel de demi-vague de 15 mV/ECS et correspond, en comparaison avec les courbes obtenues dans un

électrolyte contenant uniquement du tellure et du bismuth, à la formation d'un composé de type Bi_2Te_3 . La deuxième vague, centrée à -60 mV/ECS , est liée à la formation d'un composé comportant du tellure et de l'antimoine. Une troisième vague de réduction (c), suivi d'un palier de diffusion, peut également être observé. Cette vague de réduction possède un potentiel de demi-vague de -150 mV/ECS et se rapporte à la formation du composé ternaire. Enfin, le mur de réduction de l'eau est observé aux alentours de -620 mV/ECS .

Le type de nucléation intervenant dans l'électrodéposition des composés ternaires a été déterminé en utilisant le même électrolyte. Les courbes $i = f(t)$ ont pour cela été tracées à différentes valeurs de potentiels qui ont été choisis suivant le comportement électrochimique de la solution. Les différents potentiels retenus, à savoir -250 , -400 et -600 mV/ECS correspondent à des valeurs de E se trouvant, d'après la courbe $i = f(t)$, sur le palier de diffusion de la vague de formation du composé ternaire à base d'antimoine. Ces potentiels ont été choisis de manière à obtenir uniquement des composés ternaires Bi-Sb-Te et ainsi éviter de synthétiser les formes binaires (vagues à 15 et -60 mV/ECS). Un potentiel de -600 mV/ECS , relativement proche du mur de réduction, a été choisi afin d'observer l'éventuelle incidence de la formation de l'hydrogène sur la nucléation. Les tracés obtenus ont ensuite été comparés aux modèles théoriques de nucléation 2D et 3D.

Il convient pour cela de rappeler les différents modèles de nucléation définis par Bewick, Fleischmann et Thirsk pour la nucléation de type 2D [148] et par Scharifker et Hills pour la nucléation 3D [149] dont les équations sont présentées ci-dessous :

- Nucléation 2D

Type instantané :

$$\frac{i}{i_{\max}} = \frac{t}{t_{\max}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\left(\frac{t}{t_{\max}} \right)^2 - 1 \right) \right]$$

Type progressif :

$$\frac{i}{i_{\max}} = \left(\frac{t}{t_{\max}} \right)^2 \exp \left[-\frac{2}{3} \left(\left(\frac{t}{t_{\max}} \right)^3 - 1 \right) \right]$$

- Nucléation 3D

Type instantané :
$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = \frac{1,9542}{t/t_{\max}} \left(1 - \exp\left[-1,2564 \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)\right]\right)^2$$

Type progressif :
$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = \frac{1,2254}{t/t_{\max}} \left(1 - \exp\left[-2,3367 \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^2\right]\right)^2$$

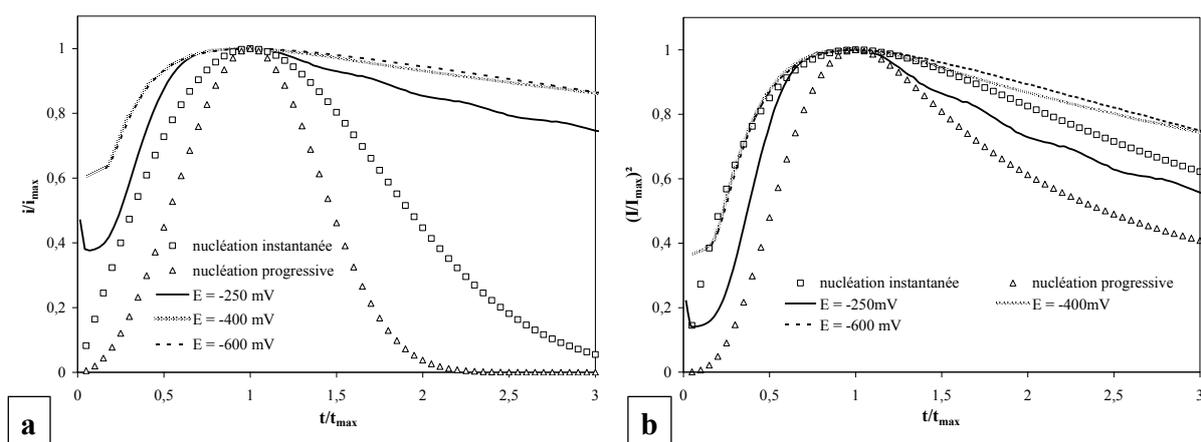


Figure 112 : Courbes de nucléation 2D $i/i_{\max} = f(t/t_{\max})$ (a) et 3D $(i/i_{\max})^2 = f(t/t_{\max})$ (b) obtenues à partir des courbes chronoampérométriques réalisées sur substrat or ($S = 0,01 \text{ cm}^2$) à différentes valeurs de E . Electrolyte : $[\text{Te}] = 10^{-2}\text{M}$, $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}] = 1$, $[\text{Sb}]/[\text{Bi}] = 8$ en milieu acide perchlorique 1M, acide tartrique 0,1M.

La comparaison des courbes expérimentales obtenues avec les modèles de nucléation 2D (Figure 112 a) montre que, quel que soit le potentiel envisagé, les tracés théoriques s'éloignent des modèles théoriques, révélant ainsi que l'électrodéposition du tellure de bismuth et d'antimoine ne fait pas intervenir une nucléation de type 2D. En revanche, les courbes expérimentales se rapprochent beaucoup plus des modèles de nucléation 3D, comme le montre la Figure 112 b. En effet, pour un potentiel de -400 ou -600 mV/ECS, les tracés expérimentaux concordent parfaitement avec le modèle de nucléation instantanée 3D aux premiers instants. Ceci semble révéler que l'électrodéposition de composés de type $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ fait intervenir une nucléation de type instantanée 3D. Une dérive est cependant observée pour des valeurs de t/t_{\max} supérieures à 1,5, traduisant un contrôle cinétique de la croissance accompagné d'une déposition multicouche polynucléaire, comme pour les

composés binaires précédemment étudiés. En revanche, pour un potentiel égal à -250 mV/ECS, la courbe expérimentale se situe de manière intermédiaire entre les deux modèles. Une modification de la modélisation s'avère donc nécessaire.

A partir des valeurs i_{\max} et t_{\max} relevées sur les courbes $i = f(t)$, la densité de nucléi formés a été calculée suivant la formule suivante, définie par Allongue et Souteyrand [150] en supposant qu'il y a formation du composé $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$:

$$N_0 = 0,0652 \frac{1}{(8\pi CM/\rho)^{1/2}} \frac{(zFC)^2}{i_{\max}^2 t_{\max}^2}$$

Avec : N_0 : nombre de nucléi créés

z : nombre d'électrons entrant en jeu dans la demi-équation électrochimique (18 dans le cas de $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$)

F : nombre de Faraday (96500 C)

C : somme des concentrations de tous les ions électroactifs présents dans l'électrolyte (ions Bi^{III} , Sb^{III} et Te^{IV} dans le cas de $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$)

M : masse molaire du composé (669,93 g/mol dans le cas de $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$)

ρ : densité du composé (6,88 g/cm³ dans le cas de $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$)

Les résultats obtenus, présentés dans la Figure 113, montrent une augmentation des valeurs de N_0 avec le potentiel. Cette évolution est en outre quasi linéaire, comme le montre le coefficient de détermination R^2 qui est très proche de 1.

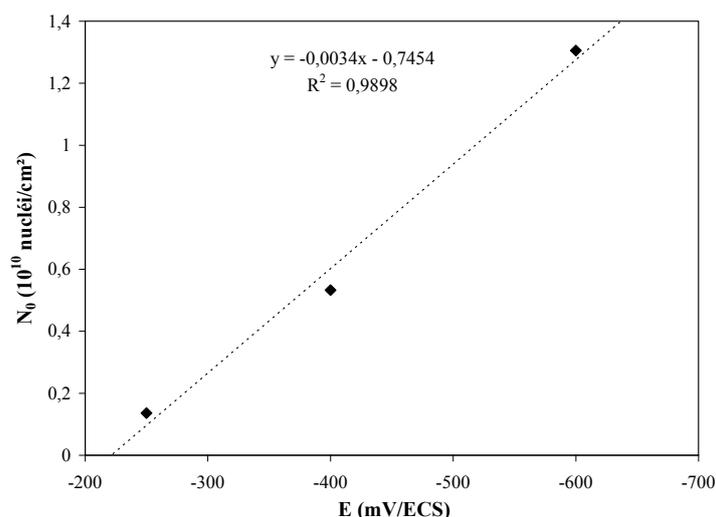


Figure 113 : Evolution de la densité de nucléi N_0 calculée à partir des valeurs i_{\max} et t_{\max} obtenues sur les courbes chronoampérométriques tracées pour différentes valeurs de potentiels sur substrat or ($S = 0,01 \text{ cm}^2$). Solution : $[\text{Te}] = 10^{-2}\text{M}$, $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}] = 1$, $[\text{Sb}]/[\text{Bi}] = 8$ en milieu acide perchlorique 1M, acide tartrique 0,1M.

II. Etude stœchiométrique et morphologique des composés

Des films de tellurure de bismuth et d'antimoine de $5 \mu\text{m}$ d'épaisseur ont été synthétisés en mode pulsé sur un substrat or afin d'en étudier la stœchiométrie et la morphologie. Les travaux précédents de D. Del Frari [86, 130] ont montré qu'un composé présentant la composition la plus proche de $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ est obtenu en synthèse pulsée suivant les conditions suivantes : $t_{\text{on}} = 5 \text{ s}$, $J_c = -4,15 \text{ mA/cm}^2$, $t_{\text{off}} = 5 \text{ s}$. Dans ces conditions, la densité de courant moyenne J_m calculée ($J_m = J_c \times t_{\text{on}} / (t_{\text{on}} + t_{\text{off}})$) est de $2,075 \text{ mA/cm}^2$. Différentes synthèses ont donc été réalisées en conservant cette valeur de J_m mais en réduisant la durée du temps d'impulsion et du temps de pause et en augmentant la densité de courant. Les films ont été synthétisés avec un électrolyte présentant une concentration en ions Te^{IV} de 10^{-2}M et des rapports Bi+Sb/Te de 1 et Sb/Bi de 8.

La stœchiométrie des films, mesurée par microsonde de Castaing, ainsi que les valeurs de rugosité, déterminées par microscopie à force atomique, sont reportées dans le Tableau 16.

Conditions expérimentales	J_m (mA/cm ²)	Stœchiométrie	Rugosité (nm)
$t_{on} = 5$ s, $J_c = -4,15$ mA/cm ² , $t_{off} = 5$ s	-2,075	Bi _{0,38} Sb _{1,43} Te _{3,19}	11
$t_{on} = 1$ s, $J_c = -12,5$ mA/cm ² , $t_{off} = 5$ s	-2,083	Bi _{0,36} Sb _{1,35} Te _{3,29}	23
$t_{on} = 100$ ms, $J_c = -44$ mA/cm ² , $t_{off} = 2$ s	-2,095	Bi _{0,35} Sb _{1,16} Te _{3,49}	229
$t_{on} = 50$ ms, $J_c = -85$ mA/cm ² , $t_{off} = 2$ s	-2,073	Bi _{0,34} Sb _{1,14} Te _{3,52}	238
$t_{on} = 20$ ms, $J_c = -106$ mA/cm ² , $t_{off} = 1$ s	-2,078	Bi _{0,33} Sb _{1,07} Te _{3,6}	357

Tableau 16 : Stœchiométries de composés Bi_xSb_yTe_z obtenus en mode pulsé suivant les conditions expérimentales présentant toutes une densité de courant moyenne J_m de environ -2,075 mA/cm². Electrolyte : [Te] = 10⁻²M, ([Bi]+[Sb])/[Te] = 1, [Sb]/[Bi] = 8 en milieu acide perchlorique 1M, acide tartrique 0,1M. Substrat : or (S = π cm²).

Les valeurs de stœchiométries font état d'une baisse progressive de la teneur en bismuth et en antimoine au fur et à mesure que le temps d'impulsion diminue et que la densité de courant augmente. En contre partie, une augmentation du pourcentage de tellure est observée. Cette évolution peut être comparée avec les premiers résultats obtenus en mode pulsé [86, 130]. En effet, il avait été établi que la baisse du temps t_{on} pour une densité de courant donnée a pour conséquence d'appauvrir les films en antimoine mais de les enrichir en tellure et en bismuth. En revanche, une augmentation du J_c à un t_{on} fixe induit une baisse de la teneur en bismuth et en tellure, favorisant ainsi l'enrichissement des films en antimoine. L'évolution de la stœchiométrie en modifiant ces deux paramètres simultanément semble donc conforme aux observations précédemment faites par D. Del Frari [86, 130]. Cet auteur avait également montré que le choix d'une synthèse en mode pulsé tend à faire diminuer la teneur en antimoine des dépôts [86]. Pour obtenir un film présentant une stœchiométrie proche de Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te₃ dans les conditions de synthèse énoncées ci-dessus, c'est-à-dire un temps d'impulsion court et une densité de courant élevée, il serait donc nécessaire d'enrichir l'électrolyte en bismuth et en antimoine, c'est-à-dire d'augmenter le rapport Bi+Sb/Te.

Les mesures de rugosité des films par AFM ont permis d'obtenir différentes images dont un exemple est présenté dans la Figure 114.

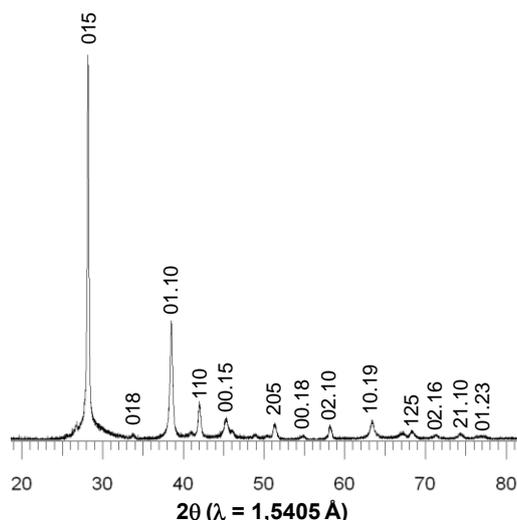


Figure 115 : Cliché de diffraction caractéristique obtenu pour des composés $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ électrodéposés en mode pulsé. Conditions expérimentales : $t_{\text{on}} = 100 \text{ ms}$, $J_c = -44 \text{ mA/cm}^2$, $t_{\text{off}} = 2 \text{ s}$, épaisseur = $5 \text{ }\mu\text{m}$. Electrolyte : $[\text{Te}] = 10^{-2}\text{M}$, $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}] = 1$, $[\text{Sb}]/[\text{Bi}] = 8$. Substrat : or ($S = \pi \text{ cm}^2$).

Les paramètres de maille hexagonale a_h et c_h ont été calculés pour les différents dépôts obtenus. Les résultats, présentés dans le Tableau 17, peuvent être comparés aux valeurs théoriques du composé $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ (fiche ASTM n°49-1713 [26]).

Conditions expérimentales	Stœchiométrie	Paramètre a_h (nm)	Paramètre c_h (nm)
$t_{\text{on}} = 5 \text{ s}$, $J_c = -4,15 \text{ mA/cm}^2$, $t_{\text{off}} = 5 \text{ s}$	$\text{Bi}_{0,38}\text{Sb}_{1,43}\text{Te}_{3,19}$	0,429	3,026
$t_{\text{on}} = 1 \text{ s}$, $J_c = -12,5 \text{ mA/cm}^2$, $t_{\text{off}} = 5 \text{ s}$	$\text{Bi}_{0,36}\text{Sb}_{1,35}\text{Te}_{3,29}$	0,427	2,991
$t_{\text{on}} = 100 \text{ ms}$, $J_c = -44 \text{ mA/cm}^2$, $t_{\text{off}} = 2 \text{ s}$	$\text{Bi}_{0,35}\text{Sb}_{1,16}\text{Te}_{3,49}$	0,428	3,009
$t_{\text{on}} = 50 \text{ ms}$, $J_c = -85 \text{ mA/cm}^2$, $t_{\text{off}} = 2 \text{ s}$	$\text{Bi}_{0,34}\text{Sb}_{1,14}\text{Te}_{3,52}$	0,429	3,011
$t_{\text{on}} = 20 \text{ ms}$, $J_c = -106 \text{ mA/cm}^2$, $t_{\text{off}} = 1 \text{ s}$	$\text{Bi}_{0,33}\text{Sb}_{1,07}\text{Te}_{3,6}$	0,429	3,021
<i>Valeurs théoriques de $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$</i>	<i>$\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$</i>	<i>0,428</i>	<i>3,052</i>

Tableau 17 : Comparaison entre les paramètres de maille théoriques de $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ [26] et ceux de composés électrodéposés dans différentes conditions expérimentales. Electrolyte : $[\text{Te}] = 10^{-2}\text{M}$, $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}] = 1$, $[\text{Sb}]/[\text{Bi}] = 8$. Substrat : or ($S = \pi \text{ cm}^2$).

Les résultats obtenus montrent que le paramètre a_h est constant avec des valeurs se rapprochant de la théorie. En revanche, le paramètre c_h est relativement variable et toujours inférieur à la valeur bibliographique.

La détermination de la taille des grains a été effectuée à partir des diffractogrammes obtenus par l'intermédiaire de la formule de Scherrer. Les résultats montrent des valeurs comprises entre 9,5 et 35 nm suivant les conditions de synthèse (Figure 116). Une augmentation de la taille des cristallites peut être observée quand les films s'enrichissent en bismuth. Il semble que l'évolution des paramètres de maille et de la taille des grains soit liée, la baisse de la taille des cristallites étant mise en évidence lorsque la valeur de c_h augmente.

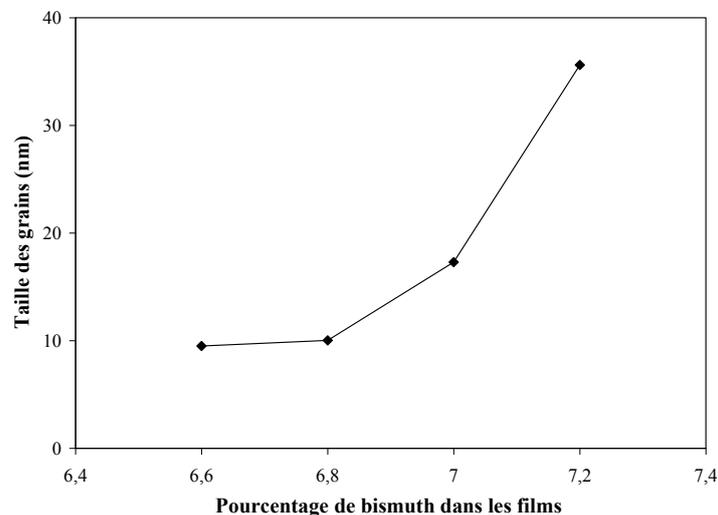


Figure 116 : Evolution de la taille des grains de composés $Bi_xSb_yTe_z$ en fonction du pourcentage de bismuth contenu dans ces composés. Electrolyte : $[Te] = 10^{-2}M$, $([Bi]+[Sb])/[Te] = 1$, $[Sb]/[Bi] = 8$. Substrat : or ($S = \pi \text{ cm}^2$).

IV. Mesure des propriétés thermoélectriques et de transport des films électrodéposés

Les films synthétisés ont été caractérisés d'un point de vue de leurs propriétés thermoélectriques et de transport. Les différentes mesures effectuées, à savoir le coefficient Seebeck α , la résistivité électrique ρ , la concentration en porteurs de charges N et la mobilité de ces porteurs μ , sont reportées dans le Tableau 18.

Les résultats démontrent que tous les films sont de type p, caractérisés par un coefficient Seebeck α positif. Ces valeurs de pouvoir thermoélectrique sont relativement élevées, de l'ordre de 200 $\mu\text{V/K}$. Une baisse de ce coefficient α peut cependant être observée lorsque le temps d'impulsion imposé est plus faible et que la densité de courant est plus forte. Cette baisse est certainement due à un éloignement de la composition des films à la stoechiométrie idéale, soit $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$. La résistivité ρ est elle aussi assez forte avec des valeurs allant de 184 à 542 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ suivant les conditions de synthèse. Les concentrations en porteurs de charges N sont de l'ordre de 10^{19} porteurs/ cm^3 et sont relativement stables suivant les conditions expérimentales. La mobilité μ est quant à elle relativement variable et possède des valeurs se situant entre 7 et 16 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

Conditions expérimentales	α ($\mu\text{V/K}$)	ρ ($\mu\Omega\cdot\text{m}$)	N (porteurs/ cm^3)	μ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
$t_{\text{on}} = 5 \text{ s}$, $J_c = -4,15 \text{ mA/cm}^2$, $t_{\text{off}} = 5 \text{ s}$	230	184,2	$1,03 \cdot 10^{19}$	14,5
$t_{\text{on}} = 1 \text{ s}$, $J_c = -12,5 \text{ mA/cm}^2$, $t_{\text{off}} = 5 \text{ s}$	210	233,1	$2,02 \cdot 10^{19}$	7,3
$t_{\text{on}} = 100 \text{ ms}$, $J_c = -44 \text{ mA/cm}^2$, $t_{\text{off}} = 2 \text{ s}$	220	449,1	$9,41 \cdot 10^{18}$	14,7
$t_{\text{on}} = 50 \text{ ms}$, $J_c = -85 \text{ mA/cm}^2$, $t_{\text{off}} = 2 \text{ s}$	220	482,9	$8,29 \cdot 10^{18}$	15,6
$t_{\text{on}} = 20 \text{ ms}$, $J_c = -106 \text{ mA/cm}^2$, $t_{\text{off}} = 1 \text{ s}$	188	542	$1,28 \cdot 10^{19}$	8,9

Tableau 18 : Propriétés thermoélectriques et de transports obtenus pour des films $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ électrodéposés suivant différentes conditions expérimentales. Electrolyte : $[\text{Te}] = 10^{-2}\text{M}$, $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}] = 1$, $[\text{Sb}]/[\text{Bi}] = 8$ en milieu acide perchlorique 1M, acide tartrique 0,1M. Substrat : or ($S = \pi \text{ cm}^2$).

L'évolution du pouvoir thermoélectrique suivant le pourcentage de bismuth contenu dans les dépôts est présentée dans la Figure 117 et met en évidence une augmentation du coefficient Seebeck lorsque la concentration en bismuth dans les films augmente.

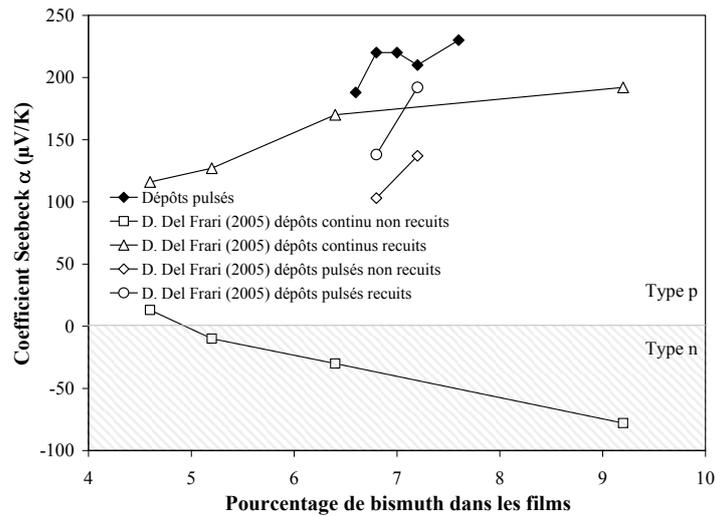


Figure 117 : Evolution du coefficient Seebeck α suivant le pourcentage atomique de bismuth contenu dans les films. Comparaison avec des valeurs obtenues sur des dépôts synthétisés en mode continu et en mode pulsé [86, 130, 133].

La comparaison avec des valeurs obtenues par D. Del Frari sur des films non recuits et recuits synthétisés en mode continu [86, 133] montrent d'une part que les films pulsés sont de type p directement après la synthèse sans nécessiter de traitement thermique, contrairement à des films continus. D'autre part, si le recuit permet une transformation du pouvoir thermoélectrique des dépôts continus, les valeurs obtenues sur les films pulsés sont plus élevées. D'autres mesures réalisées sur des films synthétisés en mode pulsé [86, 130] présentent un pouvoir thermoélectrique inférieur à celui obtenu avec les conditions expérimentales présentées dans le Tableau 18.

L'évolution de la résistivité électrique suivant la composition des films est présentée dans la Figure 118.

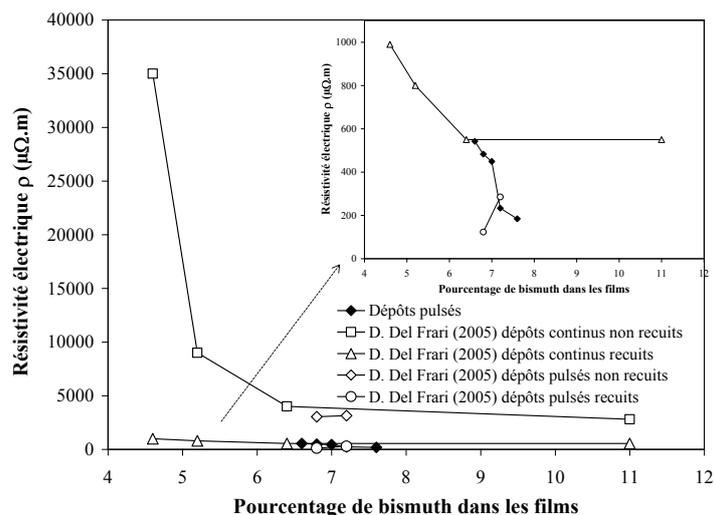


Figure 118 : Evolution de la résistivité électrique ρ suivant le pourcentage atomique de bismuth contenu dans les films. Comparaison avec des valeurs obtenues sur des dépôts synthétisés en mode continu et en mode pulsé [86, 130, 133].

Les résultats montrent une baisse des valeurs de ρ quand les films s'enrichissent en bismuth. La comparaison des mesures expérimentales avec des valeurs tirées de la bibliographie, obtenues sur des films non recuits élaborés en mode continu [86, 133], révèle que le mode pulsé améliore fortement la résistivité des films. En effet, à composition équivalente (% Bi = 6,5%), le dépôt continu possède une résistivité de 4000 $\mu\Omega.m$ alors que le film élaboré en mode pulsé présente une valeur de ρ de 542 $\mu\Omega.m$. Les mêmes observations peuvent être réalisées pour des valeurs de résistivité bibliographiques obtenus sur des films synthétisés en mode pulsé par D. Del Frari [86, 130]. La confrontation des mesures expérimentales avec des valeurs de la littérature obtenues sur des films continus et pulsés ayant subi un traitement thermique [86, 130, 133] montre des résultats équivalents, prouvant ainsi que le traitement thermique permet l'amélioration très nette de la résistivité électrique.

Les propriétés de transport présentent quant à elles des valeurs variables suivant la composition des films (Tableau 19).

Pourcentage de bismuth contenu dans les films	Concentration en porteurs de charges (porteurs/cm ³)	Mobilité des porteurs (cm ² /V.s)	Type de conductivité
6,6 (<i>Bi_{0,33}Sb_{1,07}Te_{3,6}</i>)	1,28.10 ¹⁹	8,9	p
6,8 (<i>Bi_{0,34}Sb_{1,14}Te_{3,52}</i>)	0,82.10 ¹⁹	15,6	p
7,0 (<i>Bi_{0,35}Sb_{1,16}Te_{3,49}</i>)	0,94.10 ¹⁹	14,7	p
7,2 (<i>Bi_{0,36}Sb_{1,35}Te_{3,29}</i>)	2,02.10 ¹⁹	7,3	p
7,6 (<i>Bi_{0,38}Sb_{1,43}Te_{3,19}</i>)	1,03.10 ¹⁹	14,5	p
Film continu non recuit [86] (10,8 % de bismuth)	6,1.10 ¹⁹	4,0	n
Film continu recuit 1h à 200°C [86] (10,8 % de bismuth)	1,9.10 ¹⁹	16,9	p

Tableau 19 : Evolution de la concentration en porteurs de charge et de leur mobilité suivant le pourcentage de bismuth contenu dans les films. Comparaison avec des valeurs obtenues sur des dépôts élaborés en mode continu.

Ainsi, la concentration en porteurs de charge est comprise 0,8 et 2.10¹⁹ porteurs/cm³. La mobilité des porteurs, quant à elle, présente des valeurs se situant entre 7,3 et 15,5 cm²/V.s. Il peut être remarqué qu'une baisse de la concentration en porteurs induit en retour une augmentation de leur mobilité. La comparaison des différentes mesures avec celle du dépôt continu recuit révèle que les dépôts pulsés possèdent dans l'ensemble une moins grande quantité de porteurs de charges mais les résultats sont relativement proches. Les valeurs expérimentales de mobilité de porteurs sont quant à elles équivalentes à celle du film continu recuit [86, 133].

Le mode pulsé permet donc une amélioration des propriétés de transport en comparaison des valeurs obtenues sur des films continus non recuits. En revanche, les résultats de mobilité et de concentration de porteurs du mode pulsé avoisinent celles d'un dépôt continu ayant subi un traitement thermique.

V. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la synthèse électrochimique de matériaux de type $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ en mode pulsé. Des études préliminaires avaient en effet montré que ce mode d'élaboration peut améliorer la morphologie et donc les propriétés physiques des films.

Différentes expérimentations ont permis de mettre en évidence que les phénomènes de germination et de croissance suivent une nucléation de type instantané 3D. Selon la littérature, le mode de nucléation instantané induit un développement de la totalité des nucléi dans les premiers instants de synthèse. Afin d'obtenir des grains de petite taille, il est donc nécessaire d'imposer un temps d'impulsion de faible durée dans le but de favoriser la formation des germes.

La détermination de la stœchiométrie des composés électrodéposés a montré qu'une synthèse avec un t_{on} plus court et une densité de courant plus importante induit une baisse du pourcentage de bismuth et d'antimoine dans les films, donnant ainsi des composés possédant environ 70% de tellure. L'étude morphologique des dépôts obtenus a quant à elle montré une augmentation de la rugosité quand les films s'enrichissent en tellure.

L'analyse cristallographique des films a révélé l'obtention de composés monophasés possédant une structure proche de celle de $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$. Le calcul des paramètres de maille a révélé un paramètre a_h constant et proche de la valeur bibliographique. Le paramètre c_h , quant à lui, possède des valeurs variables inférieures à la bibliographie. Une baisse de la taille des grains a également pu être observée lorsque le film s'appauvrit en antimoine et en bismuth.

La mesure des différentes propriétés thermoélectriques a permis d'établir qu'une baisse du pourcentage de bismuth dans les films a pour conséquence de diminuer le coefficient Seebeck et d'augmenter la résistivité électrique. Les valeurs de pouvoir thermoélectrique obtenues permettent en outre d'affirmer que les dépôts obtenus possèdent une conductivité de type p. La comparaison des résultats obtenus avec des mesures effectuées sur des films synthétisés en mode continu a montré que les régimes électriques pulsés permettent une nette amélioration de ρ et de α . De plus, les films continus présentent juste après synthèse une conductivité de type n avec un recuit nécessaire pour l'obtention d'une conductivité de type p, ce qui n'est pas le cas des dépôts pulsés. Concernant les propriétés de

transport, des valeurs variables ont été obtenues qui se rapprochent des celles de films élaborés en mode continu.

CONCLUSION

GENERALE

Ce présent travail a porté sur l'application des régimes électriques pulsés dans la synthèse par voie électrochimique de composés de la famille du tellure de bismuth, utilisés pour les propriétés de transport qu'ils peuvent développer induisant un effet thermoélectrique exploitable pour le transfert de chaleur. Le choix s'est porté sur l'élaboration électrochimique pulsée qui permet, selon les données bibliographiques, d'améliorer les propriétés morphologiques et physiques des films élaborés.

Un premier développement a été consacré à l'étude des différents phénomènes fondamentaux de l'électrodéposition en mode pulsé. Le type de nucléation intervenant dans la synthèse du tellure de bismuth a été déterminé et il a été montré que les nucléi se développent selon une nucléation de type instantané 3D. L'exploitation des courbes chronopotentiométriques a permis une identification des phénomènes de transfert de charge et de matière et une définition de la gamme de temps de déposition. Enfin, l'influence des différents paramètres expérimentaux, aussi bien les paramètres d'impulsion (t_{on} , J_c) que la composition de l'électrolyte, sur la morphologie et la stœchiométrie des films a été déterminée. Il a ainsi été montré que les paramètres optimaux, c'est-à-dire ceux permettant d'obtenir la taille de grains la plus petite et le meilleur recouvrement, sont un faible temps d'impulsion (≈ 10 ms) et une forte densité de courant (≈ -100 mA/cm²). Cette étude a permis de démontrer que, suivant la valeur des différents paramètres appliqués, il est possible d'obtenir des films possédant un excès de tellure ou un excès de bismuth.

Des films de 5 μ m d'épaisseur obtenus avec un électrolyte présentant un rapport de concentration Bi/Te de 1 ont été étudiés d'un point de vue de leur composition et de leur état de surface. Les résultats ont montré que cet électrolyte ne permet d'obtenir que des films possédant un excès de tellure et ce, quels que soient les paramètres d'impulsion imposés. La comparaison de la morphologie des films obtenus avec celle d'un dépôt élaboré en mode continu a mis en évidence une baisse de la rugosité lors de l'utilisation des régimes électriques pulsés.

L'obtention de films possédant un excès de bismuth a été possible en augmentant le rapport Bi/Te dans l'électrolyte. Ainsi, il a été montré que des solutions présentant des rapports de concentration Bi/Te de 2 et 3 permettent d'élaborer des films présentant soit un excès de bismuth soit un excès de tellure par simple modification de la densité de courant ou

du temps d'impulsion imposé. Les mesures de rugosité ont révélé que l'augmentation du pourcentage de tellure s'accompagne d'une baisse sensible des valeurs de R_{RMS} . De plus, à composition égale, un film élaboré en mode pulsé possède une rugosité diminuée d'un facteur 2 par rapport à un dépôt synthétisé en mode continu.

L'étude cristallographique a montré que les films synthétisés sont monophasés et correspondent au tellure de bismuth Bi_2Te_3 avec toutefois des évolutions des paramètres de maille a_h et c_h lorsque la composition des films change. De plus, une orientation préférentielle a été observée. Ainsi, la direction préférentielle est selon le plan (110) pour des teneurs en tellure inférieures à 62 % et selon le plan (100) pour des pourcentages de tellure supérieurs à 62 %. La diffraction des rayons X a également permis de mettre en évidence une augmentation de la taille des cristallites lorsque les films s'enrichissent en tellure.

La détermination des propriétés thermoélectriques et de transport a montré que, quelle que soit leur composition, les films présentent une conductivité de type n. La synthèse en mode pulsé suivie d'un traitement thermique adapté permet d'améliorer sensiblement les propriétés thermoélectriques et d'obtenir des films plus performants que ceux obtenus en synthèse continue.

Enfin, la synthèse en mode galvanostatique pulsé a été appliquée avec succès à l'élaboration du composé ternaire Bi – Sb – Te. L'étude a montré que la diminution du temps d'impulsion et l'augmentation de la densité de courant appliquée améliore la rugosité mais augmente la proportion de tellure dans les films. Le rapport Bi + Sb / Te dans l'électrolyte doit donc être augmenté pour obtenir un film de stœchiométrie $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$. La mesure des grandeurs thermoélectriques a montré que les films présentent tous une conductivité de type p directement après synthèse électrochimique, contrairement à une synthèse en mode continu, qui requiert un traitement thermique.

BIBLIOGRAPHIE

-
- [1] I.H. Kim, *Mat. Lett.* Te43 (2000) 221
- [2] W. Qu, M. Plottner, W.J. Fischer, *J. Micromech. Microeng.* 11 (2001) 146
- [3] D.M. Rowe, 8th International Conference On Thermoelectric Energy Conversion, Nancy (1989) 133
- [4] J.F. Marucco, EDP Sciences, *Chimie des solides*, Bonchamps-les-Laval (2004)
- [5] L. Huang, W. Wang, M.C. Murphy, SPIE Conference on Materials and Device Characterization in Micromachining, September 1998, Santa Clara, California, 3512
- [6] D.J. Yao, G. Chen, C.J. Kim, Proceedings of 2001 AMSE International Mechanical Engineering, Congress and Exposition, November 11-16, New-York (2001)
- [7] A.F. Ioffe, "Semiconductors Thermoelements and Thermoelectrics Colling, Info Search, London (1957)
- [8] "Introduction à la thermoélectricité", 1^{ère} école thématique "Thermoélectricité", 5-9 mai 2008, B. Lenoir, Laboratoire de Physique des Matériaux, Ecole des mines, Nancy
- [9] Proceedings of the 22th International Conference on Thermoelectrics ICT03, La Grande Motte, August 2003, Editeur IEEE, Piscataway NJ (USA), catalog n° 03TH8726, ISBN 0-7803-8301-X, p 417
- [10] G.S. Nolas, J. Sharp, H.J. Goldsmid, "Thermoelectrics : Basic principles and new materials development", Springer Verlag, New York (2001)
- [11] J.R. Drabble, C.L Goodman, *J. Phys. Chem. Solids* 5 (1958) 142
- [12] J.O. Jenkins, J.A. Rayne, R.W. Ure, *Phys. Rev.* B5 (1972) 3171
- [13] W.B. Pearson, "A Handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys", Pergamon Press, New York (1958)
- [14] X-Ray Powder Data, International Centre for Diffraction Data, n°15-863 (1995)
- [15] Kröger, *J. Phys. Chem. Solids* 24 (1958) 276
- [16] H.J Goldsmid, "Thermoelectric Refrigeration", Plenum Press, New York (1964)
- [17] C.D. Satterthwaite, W.R. Ure, *Phys. Rev.* 108 (1957) 1164
- [18] J. Harman, *J. Phys. Chem. Solids* 2 (1957) 181
- [19] J. Horak, P. Lostak, A. Montaner, *Phys. Stat. Sol. (b)* (1983) 119
- [20] U.A. Kutasow, I.A. Smirnov, *Phys. Stat. Sol.* 18 (1966) 479
- [21] J.P. Fleurial, L. Gailliard, R. Triboulet, H. Scherrer, S. Scherrer, *J. Phys. Chem. Solids* 49 (1988) 1237

-
- [22] P.W. Lange, *Naturwissenschaften* 27 (1939) 133
- [23] J.R. Wiese, L. Muldower, *J. Phys. Chem. Solids* 15 (1960) 13
- [24] P. Villars, A. Prince, H. Okamoto, "Handbook of ternary alloy phase diagrams", Materials Park, OH ASM International (1995)
- [25] X-Ray Powder Data, International Centre for Diffraction Data, n°1-072-1835 (1995)
- [26] X-Ray Powder Data, International Centre for Diffraction Data, n°49-1713 (1995)
- [27] X-Ray Powder Data, International Centre for Diffraction Data, n°1-072-1836 (1995)
- [28] X-Ray Powder Data, International Centre for Diffraction Data, n°15-874 (1995)
- [29] Donges, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* (1951) 56
- [30] T. Ohta, T. Uesugi, T. Tokiai, N. Nosaka, T. Kajikawa, *Trans. IEEE of Japan* 111-B (1991) 670
- [31] S. Suano, I. Mizuhiro, K. Yuki, *Proceedings of the 13th Int. Conf. On Thermoelectrics*, Kansas City (1994)
- [32] J. Navratil, Z. Stary, T. Plechacek, *Mater. Res. Bull.* 31 (1996) 1559
- [33] J. Seo, K. Park, D. Lee, C. Lee, *Mater. Letters* 35 (1998) 4
- [34] J. Yang, T. Aizawa, A. Yamamoto, T. Ohta, *Mater. Chem. Phys.* 701 (2001) 90
- [35] W.M. Yim, F.D. Rosi, *Solid. Stat. Electron.* 15 (1972) 1121
- [36] M.C.C Custódio, A.C. Hernandez, *J. Cryst. Growth* 205 (1999) 523
- [37] K. Ebisumori, H. Tauchi, Y. Shinohara, I.A. Nishida, *17th International Conference on Thermoelectrics*, Nagoya (1998) 155
- [38] N.K. Abrikosov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR* 15 (1979) 1381
- [39] N.C. Abrikosov, T.E. Svechnikova, S. Chizhevskaya, *Neorg. Mat.* 14 (1978) 43
- [40] R.A. Laudise, W.A. Sunder, R.L. Barns, R.J. Cava, T.Y. Kometani, *J. Cryst. Growth* 94 (1989) 53
- [41] N.K. Abrikosov, L.D. Ivanova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR* 18 (1982) 560
- [42] T. Caillat, *Thèse de l'INPL, Nancy* (1991)
- [43] J. Jiang, L. Chen, S. Bai, Q. Yao, Q. Wang, *J. Cryst. Growth* 277 (2005) 258
- [44] E. Koukharenko, N. Fréty, G. Nabias, V.G. Shepelevich, J.C. Tedenac, *J. Cryst. Growth* 209 (2000) 773
- [45] E. Koukharenko, N. Fréty, G. Nabias, V.G. Shepelevich, J.C. Tedenac, *J. Alloys Comp.* 327 (2001) 1

-
- [46] L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 12727
- [47] J.P. Fleurial, A. Borshchevsky, M. A. Ryan, W.M. Philipps, J.G.Snyder, T. Caillat, E.A. Kolawa, J.A.Herman, P. Mueller, M. Nicolet, *Mater. Res. Soc.* 545 (1999) 493
- [48] F. Volklein, V. Baier, U. Dillner, E. Kesslem, *Thin Solid Films* 187 (1990) 253
- [49] J. Dheepa, R. Sathyamoorthy, S. Velumani, A. Subbaryan, K. Natarajan, P.J. Sebastian, *Solar En. Mat. Solar Cells* 81 (2004) 305
- [50] J. Dheepa, R. Sathyamoorthy, S. Velumani, *Mater. Character.* 58 (2007) 782
- [51] A. Foucaran, A. Sackda, A. Giani, F. Pascal-Delannoy, A. Boyer, *Mater. Sci. Eng. B* 52 (1998) 154
- [52] J.H. Kiely, D.H. Lee, *Meas. Sci. Technol.* 8 (1997) 661
- [53] A. Giani, F. Pascal-Delannoy, A. Boyer, A. Foucaran, M. Gschwind, P. Ancey, *Thin Solid Films* 303 (1997) 1
- [54] A. Giani, A. Boulouz, B. Aboulfarah, F. Pascal-Delannoy, A. Fouracan, A. Boyer, A. Mzerd, *J. Cryst. Growth* 204 (1999) 91
- [55] A. Boulouz, A. Giani, F. Pascal-Delannoy, M. Boulouz, A. Foucaran, A. Boyer, *J. Cryst. Growth* 194 (1998) 336
- [56] A. Boulouz, S. Chakraborty, A. Giani, F. Pascal-Delannoy, A. Boyer, J. Schumann, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 5009
- [57] E. Charles, E. Groubert, A. Boyer, *J. Mat. Sci. Lett.* 7 (1988) 575
- [58] A. Dauscher, A. Thomy, H. Scherrer, *Thin Solid Films* 280 (1996) 61
- [59] R.S. Makala, K. Jagannadham, B.C. Sales, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 3907
- [60] Y. Shing, Y. Chang, A. Mirshaffi, L. Hayashi, S. Roberts, J. Josefouriez, N. Tran, *J. Vac. Sci. Technol., A* (1983) 503
- [61] H. Noro, K. Sato, H. Kagechika, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 3907
- [62] L. Scidone, Thèse de l'Université Paul Verlaine-Metz (2006)
- [63] A.J. Panson, *Inorganic Chem.* 3 (1964) 940
- [64] M. Takahashi, Y. Oda, O. Takayuki, S. Furuta, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2550
- [65] M. Takahashi, Y. Katou, K. Nagata, S. Furuta, *Thin Solid Films* 240 (1994) 70
- [66] P. Magri, C. Boulanger, J.M. Lecuire, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 773
- [67] P. Magri, C. Boulanger, J.M. Lecuire, 13th International Conference on Thermoelectrics, Kansas City (1994) 277

-
- [68] P. Magri, Thèse de l'Université de Metz (1995)
- [69] M.N. Mamedov, S.A. Kuliev, A.G. Alieva, A.M. Skundin, *Russian Journal of Electrochemistry* 34 (1998) 1212
- [70] J.P. Fleurial, G.J. Snyder, J. Patel, J.A. Herman, T. Caillat, B. Nesmith, E.A. Kolawa, 34th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Vancouver (1999)
- [71] J.P. Fleurial, G.J. Snyder, J.A. Herman, M. Smart, P. Shakkottai, P.H. Giauque, M.A. Nicolet, Society of Automotive Engineers (1999)
- [72] Y. Miyazaki, T. Kajitani, *J. Cryst. Growth* 229 (2001) 542
- [73] M.S. Martin-Gonzalez, A.L. Prieto, R. Gronsky, T. Sands, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2001) C546
- [74] S. Michel, Thèse de l'Université de Metz (2003)
- [75] M. Takahashi, M. Kojima, S. Sato, N. Ohnishi, A. Nishiwaki, K. Wakita, T. Myyuki, S. Ikeda, Y. Muramatsu, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 5582
- [76] B.Y. Yoo, C.K. Huang, J.R. Lim, J. Herman, M.A. Ryan, J.P. Fleurial, N.V. Myung, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 4371
- [77] P. Heo, K. Hagiwara, R. Ichino, M. Okido, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) C213
- [78] A. Zimmer, Thèse de l'université Paul Verlaine-Metz (2006)
- [79] S. Wen, R.R. Corderman, F. Seker, A.P. Zhang, L. Denault, M.L. Blohm, *J. electrochem. Soc.* 153 (2006) C595
- [80] W.L. Wang, C.C. Wan, Y.Y. Wang, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6502
- [81] J. Yang, W. Zhu, X. Gao, S. Bao, X. Fan, *J. Electroana. Chem.* 577 (2005) 117
- [82] L. Trahey, C.R. Becker, A.M. Stacy, *Nano Letters* 7 (2007) 2535
- [83] M. Nedelcu, M. Sima, T. Visan, T. Pascu, I. Franga, F. Craciunoiu, 20th International Conference on Thermoelectrics (2001)
- [84] K. Tittes, W. Plieth, *J. Solid State Electrochem.* 11 (2007) 155
- [85] M. Martin-Gonzales, A. Prieto, R. Gronsky, T. Sands, A.M. Stacy, *Adv. Mater.* 15 (2003) 1003
- [86] D. Del Frari, Thèse de l'université Paul Verlaine-Metz (2005)
- [87] Q. Huang, W. Wang, F. Jia, Z. Zhang, *J. Univ. Sci. Tech. Beijing* 13 (2006) 277
- [88] B. Nguyen, *Electrodéposition par courants pulsés, Techniques de l'ingénieur M1627*
- [89] M. Viswanathan, C.J. Raub, *Surf. Tech.* 4 (1976) 339

-
- [90] M. Chrenková-Paučířová, P. Fellner, A. Silný, K. Matiašovský, *Surf. Tech.* 16 (1982) 15
- [91] W.D. Bancroft, *J. Franklin Inst.* 160 (1905) 139
- [92] Y. Liu, M. Pritzker, *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003) 1143
- [93] D.J. Kim, Y.M. Roh, M.H. Seo, J.S. Kim, *Surf. Coat. Tech.* 192 (2005) 88
- [94] I. Baskaran, T.S.N. Sankara Narayanan, A. Stephen, *Mat. Lett.* 60 (2006) 1990
- [95] L. Chen, L. Wang, Z. Zeng, T. Xu, *Surf. Coat. Tech.* 201 (2006) 599
- [96] B. Tury, M. Lakatos-Varsányi, S. Roy, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 3103
- [97] N.S. Qu, D. Zhu, K.C. Chan, W.N. Lei, *Surf. Coat. Tech.* 168 (2003) 123
- [98] K.C. Yung, K.C. Chan, T.M. Yue, K.F. Yeung, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 23 (2004) 245
- [99] K.H. Kim, J.D. Lee, B.Y. Ahn, H.S. Kim, Y.W. Shin, *Thin Solid Films* 483 (2005) 74
- [100] A. Gomes, M.I. da Silva Pereira, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 1342
- [101] D. Vasilakopoulos, M. Bouroushian, N. Spyrellis, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 2869
- [102] Y. Xuetao, W. Yu, S. Dongbai, Y. Hongying, *Surf. Coat. Tech.* 202 (2008) 1895
- [103] R.K. Sharma, G. Singh, A.C. Rastogi, *Solar Ener. Mat. Solar Cells* 82 (2004) 201
- [104] V. Saaminathan, K.R. Murali, *J. Cryst. Growth* 279 (2005) 229
- [105] R.K. Sharma, A.C. Rastogi, K. Jain, G. Singh, *Phys. B* 366 (2005) 80
- [106] K.R. Murali, D.C. Trivedi, *J. Phys. Chem. Solids* 67 (2006) 1432
- [107] M. Bouroushian, T. Kosanovic, N. Spyrellis, *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006) 821
- [108] K.R. Murali, M. Balasubramanian, *Mat. Sci. Engi. A* 431 (2006) 118
- [109] N.R. de Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, T. Pauporté, D. Lincot, *Electrochem. Comm.* 5 (2003) 220
- [110] W. Wang, F-Y. Hou, H. Wang, H-T. Guo, *Script. Mater.* 53 (2005) 613
- [111] D. Thiemig, R. Lange, A. Bund, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 7362
- [112] P. Gyftou, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 5910
- [113] C.A. Huang, W. Lin, M.J. Liao, *Corrosion Science* 48 (2006) 460
- [114] J.H. Chang, F.Y. Hsu, M.J. Liao, C.A. Huang, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 6829
- [115] N.J. Gerein, J.A. Haber, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 17372
- [116] S. Ben Hassen, L. Bouselmi, E.M. Rezrazi, P. Berçot, E. Triki, *Surf. Coat. Tech.* 202 (2008) 3579

-
- [117] S. O. Pagotto Jr., C.M. de Alvarenga Freire, M. Ballester, Surf. Coat. Tech. 122 (1999) 10
- [118] H. Ashassi-Sorkhabi, A. Hagrah, N. Parvini-Ahmadi, J. Manzoori, Surf. Coat. Tech. 140 (2001) 278
- [119] E. Pellicer, E. Gómez, E. Vallés, Surf. Coat. Tech. 201 (2006) 2351
- [120] E. Gomez, J. Garcia-Torres, E. Valles, J. Electroana. Chem. 615 (2008) 213
- [121] M.P.H. Panicker, M. Knaster, F.A. Kroger, J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 566
- [122] J. Llabres, J. Electrochem. Soc. 131 (1984) 464
- [123] K. Murase, H. Uchida, T. Hirato, Y. Awakura, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 531
- [124] T. Yoshida, D. Komatsu, N. Shimokawa, H. Minoura, Thin Solid Films 451 (2004) 166
- [125] T. Yoshida, K. Miyamoto, N. Hibi, T. Siguira, H. Minoura, D. Schlettwein, T. Oekermann, G. Schneider, D. wohrle, Chem. Lett. (1998) 599
- [126] K. Takeuchi, M. Ichimura, E. Arai, Y. Yamazaki, Solar En. Mat. Solar Cells 75 (2003) 427
- [127] C.G. Morris, R.J.Vanderveen, Appl. Surf. Sci. 92 (1996) 630
- [128] K.R. Murali, V. Swaminathan, J. Appl. Electrochem. 32 (2002) 1151
- [129] W. Glatz, L. Durrer, E. Schwyter, C. Hierold, Electrochim. Acta 54 (2008) 755
- [130] D. Del Frari, S. Diliberto, N. Stein, C. Boulanger, J.M. Lecuire, J. Appl. Electrochem. 36 (2006) 449
- [131] Pourbaix. M, Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C, Gauthier-Villard & Cie Editeur, Paris, 1963
- [132] S. Michel, S. Diliberto, C. Boulanger, N. Stein, J.M. Lecuire, J. Cryst. Growth 277 (2005) 274
- [133] D. Del Frari, S. Diliberto, N. Stein, C. Boulanger, J.M. Lecuire, Thin Solid Films 483 (2005) 44
- [134] http://fr.wikipedia.org/wiki/Laurylsulfate_de_sodium
- [135] S. Connolly, J.C. Fenyo, M.C. Vandeveld, CR Soc. Biol. 181 (1987) 683
- [136] P. Bommersbach, mémoire de DEA, université de Metz (2002)
- [137] G. Sauerbrey, Z. Phys.155 (1959) 206
- [138] R. Beck, mémoire CNAM, Metz (2006)
- [139] C.A. Goss, D.H. Charych, M. Majda, Ancoll. Chem 63 (1991) 85

-
- [140] D. Ruer, R. Baro, *J. Appl. Cryst.* 4 (1971) 321
- [141] A. Vadon, D. Ruer, R. Baro, *J. Texture* 1 (1974) 195
- [142] L.G. Schulz, *J. Appl. Phys.* 20 (1949) 1030
- [143] Field, Merchant, *J. Appl. Phys.* 20 (1949) 741
- [144] H.R. Moutinho, M.M. Al-Jassim, D.H. Levi, P.C. Dippo, L.L. Kazmerski, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16 (1998) 1251
- [145] T. Erdey-Gruz, M. Volmer, *Z. Physik Chem.* 150A (1930) 201
- [146] T. Erdey-Gruz, M. Volmer, *Z. Physik Chem.* 157A (1931) 165
- [147] F.C. Frank, *Disc. Faraday Soc.* 5 (1949) 48
- [148] A. Bewick, Fleischmann, H.R. Thirsk, *Trans. Faraday Soc.* 58 (1962) 2200
- [149] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 879
- [150] P. Allongue, E. Souteyrand, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 5
- [151] R.D. Armstrong, J.A. Harrison, *J. Electrochem. Soc.* 119 (1972) 822
- [152] M. Petri, D.M. Kolb, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 1211
- [153] M. Paunovic, M. Schlesinger, "Fundamentals of electrochemical deposition", Wiley Interscience publication, New York (1998)
- [154] H.L. Von Helmholtz, *Wied. Ann.* 7 (1879) 337
- [155] G. Gouy, *J. Chim. Phys.* 9 (1910) 457
- [156] D.L. Chapman, *Philos. Mag.* 25 (1913) 475
- [157] O. Stern, *Z. Elektrochem.* 30 (1924) 508
- [158] D.C. Grahame, *Chem. Rev.* 41 (1947) 441
- [159] J.C. Puipe, F. Leaman, "Theory and practice of pulse plating", American Electroplaters and Surface Finishers Society, Orlando, FL (1986)
- [160] H.F. Weber, *Wied. Ann.* 7 (1879) 536
- [161] H.J. Sand, *Phil. Mag.* 1 (1901) 45
- [162] H.Y. Cheh, *J. Electrochem. Soc.* 118-4 (1971) 551
- [163] N. Ibl, *Metalloberfläche* 33 (1979) 51
- [164] N. Ibl, *Surf. Tech.* 10 (1980) 81
- [165] B. Tury, M. Lakatos-Varsányi, S. Roy, *Surf. Coat. Tech.* 200 (2006) 6713
- [166] W.J. Li, K.L. Hsueh, *Thin Solid Films* 515 (2007) 7847
- [167] J.P. Fleurial, Thèse de l'INPL, Nancy (1988)

[168] H. Zou, D. M. Rowe, S.G.K. Williams, *Thin Solid Films* 408 (2002) 270