



**HAL**  
open science

# Contributions à la synthèse par voie de films de type **Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>**

Lionel Scidone

► **To cite this version:**

Lionel Scidone. Contributions à la synthèse par voie de films de type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Autre [cond-mat.other].  
Université Paul Verlaine - Metz, 2006. Français. NNT : 2006METZ026S . tel-01752464

**HAL Id: tel-01752464**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752464>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

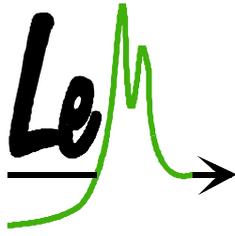
## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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



Laboratoire  
d'Electrochimie  
des Matériaux



UMR 7555



*Ecole Doctorale SESAMES*

## **THESE**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PAUL VERLAINE - METZ**

Discipline : **Sciences des Matériaux - Chimie**

Par

**Lionel SCIDONE**

# **CONTRIBUTIONS A LA SYNTHÈSE PAR VOIE CHIMIQUE DE FILMS DE TYPE $\text{Bi}_2\text{Te}_3$**

Soutenance publique prévue le 27 octobre 2006

## **MEMBRES DE JURY**

Rapporteurs :

**Eric MILLON**, Professeur,  
Université d'Orléans

**Jacques DOUGLADE**, Professeur,  
Université de Reims Champagne-Ardenne

Examineurs :

**Michel VILASI**, Professeur,  
Université Henry Poincaré-Nancy

**Jean Marie LECUIRE**, Professeur Emérite,  
Université Paul Verlaine-Metz

Directrice de thèse :

**Clotilde BOULANGER**, Professeur,  
Université Paul Verlaine - Metz



A mes parents,  
A mes frères

# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier ma directrice de thèse, le professeur Clotilde BOULANGER pour m'avoir fait confiance durant ses trois années de doctorat. Elle a toujours accordé l'attention nécessaire au bon déroulement de cette thèse, en m'apportant ses conseils avisés, tant d'un point de vue scientifique qu'administratif ou humain.

Je tiens également à remercier Jean Marie LECUIRE, Professeur émérite au laboratoire d'Electrochimie des matériaux pour le suivi quotidien de mes travaux, sa patience et ses conseils.

C'est un honneur que m'a fait monsieur Michel VILASI, Professeur à l'Université Henri Poincaré de Nancy, en acceptant de présider ce jury. Je le remercie pour l'intérêt qu'il a porté à mon sujet de thèse.

Mes remerciements vont également à messieurs Jacques DOUGLADE, Professeur à l'Université de Reims Champagne-Ardenne, et Eric MILLON, Professeur à l'Université d'Orléans, pour avoir consacré de leur temps à l'examen de ce travail et à la rédaction des rapports de thèse.

J'adresse également mes remerciements à Philippe THEVENIN, Maître de conférences à SUPELEC (Metz), pour sa disponibilité et ses conseils lors des évaporations de nickel au sein du laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (MOPS).

Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à Nathalie LECLERC et Eric MEUX, Nicolas STEIN Maîtres de conférences et Sébastien DILIBERTO Ingénieur de recherche pour leurs aides à divers degrés et leur témoignages d'amitiés durant ces années.

Un grand merci à mon complice Alexandre «Ter» Zimmer, notre collaboration m'a énormément apportée.

Je remercie également tous les autres membres du laboratoire, les anciens : Pino, StephMi, Doriane, Franz, Raphaël mais aussi les plus jeunes comme Steph, Pascaline Virginie, et les nouveaux Sakina et Vincent pour tous les bons moments passés ensemble.

Enfin, je conclurai ces remerciements en me tournant vers l'essentiel, ma famille, qui a toujours été présente pour moi, c'est-à-dire mes parents et mes frères Sébastien et Michaël.

# SOMMAIRE

Introduction générale .....	10
CHAPITRE I : PRESENTATION DU SUJET ET ASPECT BIBLIOGRAPHIQUE.....	12
I – Objectif de développement de la thèse .....	12
A - SITUATION DU SUJET .....	12
B - PRESENTATION DU SUJET DE DEVELOPPEMENT.....	14
C - PRINCIPE DU PROTOCOLE RECHERCHE .....	15
II – La déposition chimique .....	16
A - UTILISATION D’UN REDUCTEUR EN SOLUTION. REDUCTION CHIMIQUE .....	16
B - EXPLOITATION DES PROPRIETES REDUCTRICES DU SUPPORT. DEPLACEMENT.....	17
C - LES CONSTITUANTS DU BAIN DE CEMENTATION ET LEURS ROLES RESPECTIFS .....	18
III – Présentation du matériau $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .....	22
A – INTRODUCTION.....	22
1 - Conditions imposées par la chimie du bismuth .....	22
2 - Conditions imposées par la chimie du tellure.....	23
3 - Description du tellure de bismuth .....	24
B – CRISTALLOGRAPHIE.....	25
C - PROPRIETES THERMOELECTRIQUES .....	27
1 – l’effet Seebeck ou pouvoir thermoélectrique.....	27
2 – l’effet Peltier.....	28
3 – L’effet Thomson.....	30
4 – Caractéristiques physiques du tellure de bismuth.....	30
D – METHODES D’ELABORATION DU TELLURE DE BISMUTH .....	31
1 – Techniques conventionnelles.....	31
2 – Synthèse par électrodéposition.....	32
3- Dépôt chimique .....	35
CHAPITRE II :TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....	36
I – Préparation des solutions : .....	36
II – Préparation des réducteurs : .....	37
A – REDUCTEURS SOLUBLES.....	37

B – REDUCTEURS METALLIQUES .....	37
<b>III – Schéma de montage pour la déposition chimique .....</b>	<b>38</b>
A – SCHEMA DE MONTAGE DU REDUCTEUR EN CONTACT DIRECT AVEC LA SOLUTION DE CEMENTATION .....	38
B – SCHEMA DE MONTAGE POUR L'UTILISATION DU REDUCTEUR EN COUPLAGE GALVANIQUE AVEC LA SOLUTION DE CEMENTATION .....	39
C – TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES DE CONTROLE.....	40
1 - Chrono-potentiométrie.....	40
2 - Chrono-ampérométrie.....	41
3 – Réactivité de l'interface .....	42
a – Résistance de polarisation .....	42
b – Courbes de Tafel .....	42
4 - Mesure de variation de masse du substrat au cours de la cémentation .....	42
<b>IV – Techniques d'analyses .....</b>	<b>43</b>
A – ANALYSES CRISTALLOGRAPHIQUES.....	43
B – MESURES DE STÉCHIOMETRIES .....	43
C – ANALYSE MORPHOLOGIQUE ET DE RUGOSITE .....	44
D – TAILLE DES GRAINS .....	44
E – ANALYSE PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE.....	45
<b>V – Mesures des propriétés thermoélectriques .....</b>	<b>45</b>
A – PREPARATION DES ECHANTILLONS .....	45
B - MESURE DU COEFFICIENT SEEBECK.....	45
C - MESURE DE LA RESISTIVITE.....	47
<b>CHAPITRE III : APPROCHE EXPERIMENTALE SUR LE SYSTEME <math>\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}</math> POUR LA FORMATION D'UN BINAIRE DE TYPE <math>\text{Bi}_x\text{Te}_y</math> PAR VOIE CHIMIQUE .....</b>	<b>48</b>
<b>I – Réducteurs en solution .....</b>	<b>49</b>
A – APPROCHE THEORIQUE .....	49
1 – Approche thermodynamique .....	49
2 – Considération de l'aspect cinétique .....	50
B – EXPERIMENTATIONS .....	51
1 – Protocole des tests.....	51

2 - Résultats de l'étude de la voie directe .....	52
3 - Discussion .....	54
4 - Extension au couplage galvanique ou voie indirecte .....	54
a - Développement expérimental.....	55
b - Résultats .....	55
<b>II – Réducteurs métalliques.....</b>	<b>57</b>
A - APPROCHE THEORIQUE.....	57
1 – Considérations thermodynamiques .....	57
2 - Considérations sur le paramètre cinétique.....	58
B - DEVELOPPEMENT EXPERIMENTAL .....	59
1 - Protocole des tests .....	59
2 – Résultats .....	59
a - Développement des réactions.....	59
b - Suivi potentiométriques .....	61
C - CARACTERISATION DES PRODUITS FORMES .....	62
D - ETUDE DES COUPLAGES GALVANIQUES .....	73
1 - Présentation et protocoles expérimentaux.....	73
2 – Résultats .....	75
a - Analyse radiocristallographique.....	75
b - Suivis potentiométriques.....	79
c - Corrélation stœchiométrie-potentiel d'équilibre .....	82
3 – cristallographie .....	84
4 - Potentiel des couples $Bi^{III}, Te^{IV}/Bi_xTe_y$ en fonction de $x$ et de $y$ .....	85
a- pour un composé excédentaire en bismuth de stœchiométrie $Bi_{2,2}Te_{2,8}$ .....	86
b- pour un composé excédentaire en tellure de stœchiométrie $Bi_{1,8}Te_{3,2}$ .....	86
5 - Rendement des réactions de synthèse par couplage galvanique .....	88
6 - Analyse électrochimique des systèmes redox engagés dans le couplage galvanique. ....	90
a- Influence de la concentration .....	93
b- Influence de la convection pour le transport de matière et du rapport des surfaces actives.....	94
<b>III – Conclusion.....</b>	<b>95</b>
<b>CHAPITRE IV : ETUDE DE LA REACTION DE CEMENTATION DE <math>Bi_2Te_3</math> PAR LE NICKEL .....</b>	<b>97</b>
<b>I – Présentation.....</b>	<b>97</b>
<b>II – Formes de nickel métallique retenus pour l'étude .....</b>	<b>97</b>
A - ETAT MASSIF.....	97
B - FILMS ET REVETEMENTS DE NICKEL METAL.....	98
1 – Electrodepôts.....	98

2 - Dépôts chimiques .....	99
3 - Métallisation de support verre par voie sèche.....	100

### III - Etude de la réactivité du nickel massif et des produits formés ..... 101

A - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ET PROTOCOLES .....	101
B - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN $Te^{IV}$ ET DU RAPPORT $Bi^{III}/Te^{IV}$ DES SOLUTIONS SOURCES.....	102
1 - Résultats de l'étude de la composition chimique des films cémentés en fonction de la concentration et du rapport $Bi^{III}/Te^{IV}$ .....	102
2 - Contrôles radiocristallographiques.....	106
3 - Suivis potentiométriques de la réaction de cémentation sur nickel massif.....	108
4 - Discussion.....	110
C - ETUDE DE LA CINETIQUE ET DU RENDEMENT DE LA REACTION DE CEMENTATION.....	116
1 - Etude de la formation du film .....	116
2 - Contrôle de la stœchiométrie au cours de la croissance .....	118
3 - Etude des rendements .....	120
4 - Mesure de la réactivité de l'interface .....	122
a - vitesse de croissance en fonction de temps .....	124
b - influence de la concentration.....	126
c - Influence du rapport $Bi^{III}/Te^{IV}$ .....	127
5 - Vitesse de transport de matière, rôle de l'agitation au niveau de l'interface.....	129

### IV – Extension aux ternaires séléniés ..... 132

A – OBJECTIF .....	132
1- Intérêt du matériau visé .....	132
2 - Caractéristiques du composé sélénié.....	133
B – CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	135
C – CONTROLE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE .....	135
D – CONTROLE DES STœCHIOMETRIES OBTENUES .....	136

### V – Cimentation sur films de nickel élémentaire ..... 138

A – OBJECTIFS .....	138
B – DEVELOPPEMENT EXPERIMENTAL.....	138
1 – Contrôle des stœchiométries des composés formés.....	138
2 – Contrôle radiocristallographique .....	139
C – SUIVI CINETIQUE DE LA REACTION .....	140
1 – Suivi de la variation de masse du substrat par étude sur microbalance à quartz ...	140
2 – Suivi de la résistance de polarisation sur différentes épaisseurs de $Ni^{\circ}$ électrodéposé .....	144
3 – Suivi des épaisseurs de $Bi_2Te_3$ cémentés et de nickel restant par réaction de 100 nm de nickel évaporé sur substrats de verre.....	145
4 – Suivi des rendements de réaction de cémentation de $Bi_2Te_3$ sur 100 nm de nickel évaporé.....	147
5 – Influence de l'oxygène dissous en solution sur le rendement de réaction. ....	148

D – ETUDE DE LA RUGOSITE DU CEMENT SUR FILMS EVAPORES. ....	149
VI – Conclusion de l'étude de la cémentation sur nickel .....	151
CHAPITRE V : CONTROLE DES PARAMETRES THERMOELECTRIQUES .....	153
I – Croissance des films thermoélectriques ...	153
A – CROISSANCE ELECTROCHIMIQUE .....	155
B – CROISSANCE PAR COUPLAGE .....	157
II – Caractérisations thermoélectriques.....	159
A – COEFFICIENT SEEBECK .....	159
1 - <i>Matériau cimenté épais</i> .....	159
a - Influence de la nature du support .....	159
b - Influence du rapport $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$ de la solution source des films cimentés sur $\text{Ni}^{\circ}$ épais.....	161
2 - <i>Matériau cimenté et croissance</i> .....	162
B – RESISTIVITE ELECTRIQUE.....	165
III – Module expérimental .....	167
IV – Conclusion.....	173
CONCLUSION GENERALE .....	176

# **INTRODUCTION GENERALE**

Ce mémoire de thèse présente les résultats obtenus lors de la recherche d'un protocole de synthèse par voie chimique d'un matériau thermoélectrique : le tellure de bismuth.

Ce sujet s'est développé à l'Université Paul Verlaine – Metz au sein du laboratoire d'Electrochimie des matériaux, qui a acquis de l'expérience dans le domaine de l'élaboration des matériaux à propriétés thermoélectriques, notamment les binaires  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  mais également les ternaires  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  et  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  par électrochimie et dans leurs caractérisations.

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

C'est pourquoi, une nouvelle méthode de synthèse : la déposition chimique est développée afin de passer outre le support conducteur et de ce fait permettre la déposition d'un film mince de ce matériau sur un support non conducteur.

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

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à une présentation de la technique envisagée, une présentation du matériau visé ainsi que la bibliographie se rapportant à ce matériau et à la déposition chimique.

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

Le troisième chapitre constitue une approche exploratoire concernant les différents réducteurs envisageables. Ce volet est divisé en deux parties définies par la nature des réducteurs (solubles en solution ou métalliques). Les propriétés des réducteurs sont testés en contact direct avec la solution de déposition ou même par couplage galvanique. Le nickel étant le substrat réducteur le plus adapté et donnant les résultats les plus positifs, la poursuite de l'étude est axée sur ce réducteur.

Le quatrième chapitre traite de l'élaboration de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  par déposition chimique. Les cinétiques de réaction ont été étudiées dans le but d'un contrôle de la réaction. La fin de ce chapitre présente une extension au matériau ternaire  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  selon le principe de déposition chimique mis au point.

Le dernier chapitre développe les mesures des propriétés thermoélectriques des matériaux synthétisés selon la technique développée au cours de ce travail. et de la mise en place d'un module à effet Peltier suivi de sa caractérisation thermoélectrique.

# **CHAPITRE I : PRESENTATION DU SUJET ET ASPECT BIBLIOGRAPHIQUE**

## **I – OBJECTIF DE DEVELOPPEMENT DE LA THESE**

L'objectif de cette étude est de développer la synthèse de films minces de matériaux thermoélectriques de type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  dans des conditions de chimie douce (à température ambiante en solution aqueuse par voie chimique).

L'objectif à tenir est multiple, puisqu'il s'agit de :

- Former le composé thermoélectrique
- Localiser la synthèse du matériau sur un support défini et contrôlé
- Caractériser le matériau chimiquement et physiquement

### **A - Situation du sujet**

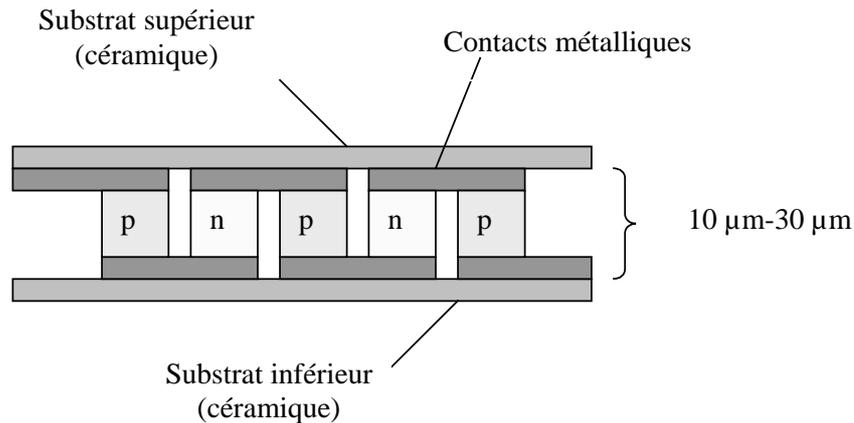
La mise en forme de matériaux à propriétés valorisables est un enjeu industriel important. Si différentes techniques conduisent par voie sèche à l'élaboration de films engagés dans des dispositifs relatifs à la haute technologie, cette mise en forme reste encore très compliquée et coûteuse. La voie électrochimique maîtrisée depuis longtemps dans l'industrie du traitement de surface a offert une première alternative en mettant à profit sa capacité à contrôler très finement les nombreux paramètres nécessaires à la qualité et à la fiabilité de ce type de procédés. Depuis quelques années, le Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux a travaillé dans ce sens.

Le but de la recherche entreprise est donc la réalisation de matériaux semi-conducteurs pouvant être impliqués dans des dispositifs statiques de transfert de chaleur (réfrigération), de thermo-générateurs électriques, de capteurs thermiques ou de dispositifs photoélectriques. De plus, le développement est particulièrement orienté vers la miniaturisation de refroidisseurs à effet Peltier avec application aux sources lasers utilisées en communication.

Concernant le travail de thèse, le concept de fabrication se réfère à une technologie à faible coût avec pour principe l'obtention de films et mise en forme effectuées par voie

chimique et électrochimique. Les matériaux visés sont les semi-conducteurs dans la famille des composés du tellure de bismuth :  $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$  (type n),  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}$  (type p), et le ternaire plus performant  $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$  (type n).

Les technologies sont définies pour conduire à des modules de réfrigération Peltier selon la présentation suivante :



*Figure I.1 : Principe de fonctionnement d'un module à effet Peltier, module connecté en série électriquement et en parallèle thermiquement.*

Nous pouvons noter que dans l'exploitation de la voie électrochimique, développée au Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux, un impératif technique important est la répartition régulière des lignes de champ pour une homogénéité parfaite et une composition maîtrisée de l'électrodépôt. C'est une implication technologique contraignante qui pourrait être évitée en mettant au point un procédé chimique de formation du matériau, c'est à dire sans intervention de courant dans un protocole dénommé « déposition chimique ». Le travail de thèse concerne cette alternative supplémentaire dans la voie de la chimie douce pour l'élaboration de films minces. Il constitue une recherche exploratoire originale pour la réalisation de dépôts chimiques de matériaux thermoélectriques dans la famille des tellures de bismuth.

## **B - Présentation du sujet de développement**

La technique dite de « déposition chimique » (c'est à dire sans mise en place d'un dispositif électrochimique) correspond à la déposition, sur un support conducteur ou non, d'un matériau ou d'un alliage à partir d'une solution contenant un ou des cations métalliques et un réducteur.

La technique de dépôt sans courant est couramment dénommée déposition chimique ou encore « electroless » c'est à dire sans intervention d'une source de courant externe.

Son développement a particulièrement porté sur la formation de films métalliques dans des opérations de traitement de surface. C'est en 1911 que le premier dépôt brillant Ni-P a été obtenu par le français Breteau [1].

Cette technique conduit à la réalisation d'un dépôt uniforme indépendant de la forme et de la surface à couvrir. La croissance du dépôt est régulière sur toute sa surface; à la différence du dépôt électrolytique où l'épaisseur dépend de la distribution de courant.

Actuellement, le dépôt de nickel est la technique de déposition chimique la plus utilisée mais il existe de nombreux protocoles permettant le recouvrement par déposition chimique de différents métaux tels que le cuivre, le chrome, l'étain, l'antimoine, l'argent, l'or ou le platine. Une revue particulièrement exhaustive et détaillée (539 pages) a été faite par Mallory et Hadju en 1990 [2].

Le principe de la formation du dépôt est le développement de la réaction localisée des espèces en solution selon :



La localisation du dépôt sur un support est due à la mise en place d'un effet catalytique soit du support soit du dépôt lui-même à l'interface.

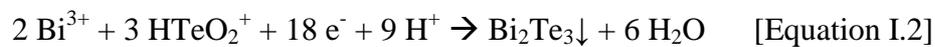
Après recouvrement, la croissance peut potentiellement se poursuivre dans la mesure où le dépôt formé joue également le rôle de catalyseur. Le dépôt est dans ce cas dit autocatalytique.

Sinon, cette réaction de cémentation peut également cesser si le substrat réducteur est totalement recouvert par le ciment. En effet si le ciment forme une couche protectrice, au bout d'un certain temps celle-ci masquera entièrement le substrat réducteur ce qui le rend « invisible » pour les cations à réduire de la solution de cémentation. Ce qui provoquera donc un arrêt de la croissance du ciment sur le substrat réducteur.

De plus, la croissance peut s'arrêter lorsque la totalité du réducteur est consommée lorsqu'il s'agit de réducteur soluble dans la solution de cémentation. Cette alternative est moins envisageable parce que les quantités de réducteurs introduites sont en général supérieures aux quantités de cations métalliques à réduire en considérant les stœchiométries à respecter.

### **C - Principe du protocole recherché**

Le processus électrochimique mis au point par les travaux développés au Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux repose sur la réduction électrochimique de l'ion  $\text{Te}^{\text{IV}}$  en présence de  $\text{Bi}^{\text{III}}$  en milieu acide nitrique qui assure la solubilité des espèces engagées. La réaction chimique est relative au fonctionnement du couple redox :



Dans son développement et pour des conditions thermodynamiques et cinétiques définies, les électrons sont apportés directement à la cathode. La formation du matériau est donc réalisée à l'interface avec développement sous forme d'un film d'épaisseur contrôlable. L'alternative concerne donc l'apport d'électrons par l'intermédiaire d'un réducteur dans le fonctionnement du couple Redox selon la réaction générale :



## II – LA DEPOSITION CHIMIQUE

La technique de dépôt et la technique de cémentation sont présentées figure I.2.

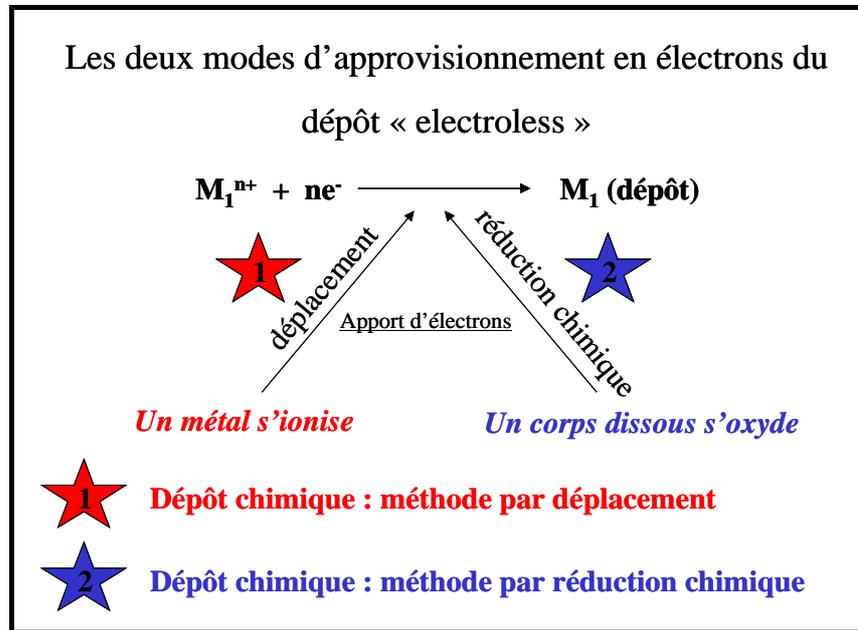


Figure I.2 : Schéma de principe des deux modes d'approvisionnement en électrons de la réaction de dépôt.

### A - Utilisation d'un réducteur en solution. Réduction chimique

Cette technique permet la déposition d'espèces métalliques à partir d'une solution contenant des cations métalliques et un réducteur. Celui-ci présent dans la solution apporte les électrons nécessaires à la réaction chimique. Le mécanisme de cette technique de synthèse est schématisé par la Figure I.3.

Le dépôt se forme à l'interface solution/support où se produit la réaction d'oxydoréduction

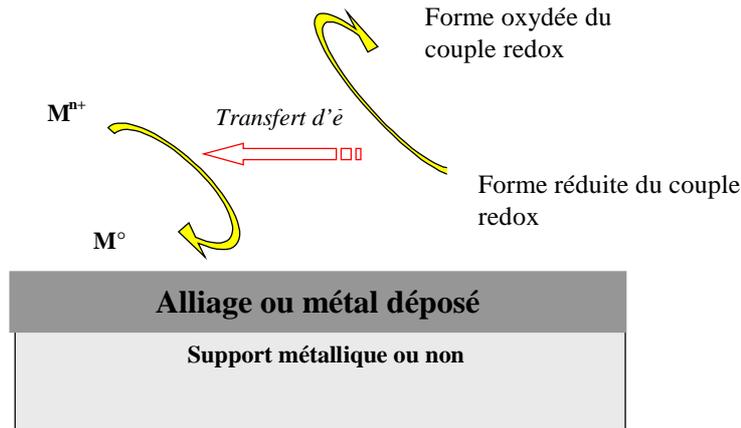


Figure I.3 : Schéma du mécanisme de dépôt chimique

### **B - Exploitation des propriétés réductrices du support. Déplacement**

Dans le cas où un métal  $M_2$  est immergé dans une solution contenant des ions  $M_1^{n+}$  du métal  $M_1$ , et si  $M_1$  est plus noble que  $M_2$ , il y a retour aux formes thermodynamiquement stables.

Cette technique est semblable au dépôt chimique hormis le fait que le réducteur normalement utilisé pour fournir les électrons nécessaire à la réduction du cation métallique est, dans ce cas, le support lui-même. Il joue le rôle de donneur d'électrons permettant la réduction du cation métallique à l'interface (cf. Figure I.4).

Le processus de déposition est un mécanisme d'oxydoréduction chimique se situant à l'interface impliquant un transfert d'électrons entre le support réducteur et l'ion métallique.

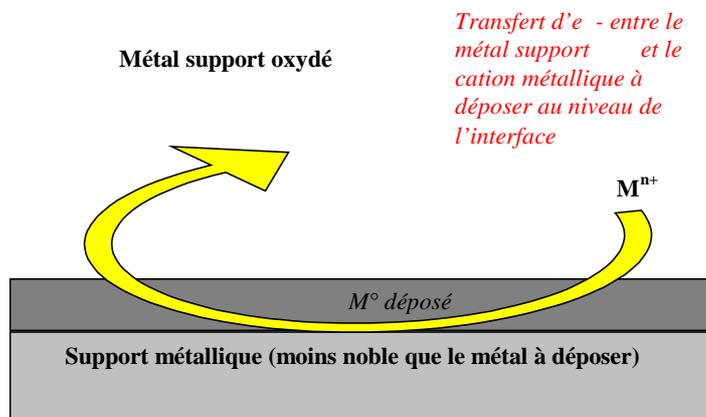
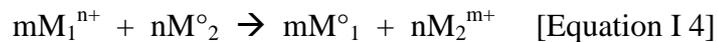


Figure I.4 : Schéma du mécanisme de dépôt par déplacement

La réaction d'oxydoréduction ainsi produite est basée sur le mécanisme suivant :



Dans ce cas, l'épaisseur du métal déposé est autolimitée. En effet, la réaction par déplacement nécessite une surface de métal de substrat exposé libre de manière à procéder à la réaction d'échange décrite précédemment. Par l'ajout de complexants, il est possible de modifier la position des systèmes les uns par rapport aux autres et donc de rendre possible un phénomène de déposition par déplacement.

Le principe identique de réaction par déplacement est à la base de la déposition par immersion, de la déposition galvanique, de la conversion ou de la cémentation. Ce dernier terme est plus utilisé dans le domaine de la valorisation d'effluents industriels, les réactions de cémentation permettent de récupérer certains métaux contenus dans les bains d'électrolyses.

### **C - Les constituants du bain de cémentation et leurs rôles respectifs**

Les solutions employées pour effectuer des dépôts electroless sont constituées de :

- de source d'ions métalliques
- d'agent réducteur
- d'agents complexants
- de stabilisateurs / inhibiteurs

#### ➤ Source d'ions métalliques

Il est nécessaire d'avoir des ions métalliques en solution ; le sel utilisé sera fonction d'un certain nombre de paramètres (concentration, pH, présence de complexant). Dans le cas du dépôt de nickel qui est la technique electroless la plus développée industriellement avec pour application principale la finition de surface, la source de cation la plus fréquente est le sulfate de nickel. D'autres sels tels que l'acétate ou le chlorure peuvent être également employés. Il est signalé dans la littérature que l'emploi de l'ion chlorure pouvait être limité compte tenu de son caractère inductif de piqûres et celui de l'ion acétate pour son prix plus élevé. De manière idéale, la source devrait être le sel de l'espèce réductrice ce qui permettrait d'éviter l'ajout d'un contre ion pouvant polluer le dépôt.

Il est également reconnu que la concentration en ion métallique peut avoir une influence sur la vitesse de déposition selon le type de bain employé.

➤ Agents réducteurs

Pour que la réaction globale puisse avoir lieu (c'est à dire le réducteur puisse fonctionner en donneur d'électrons et  $M^{n+}$  en accepteur d'électrons), le potentiel d'équilibre du système Red/Ox doit être inférieur à celui du système  $M^{n+}/M$ . Le choix du réducteur sera ainsi fonction du métal que l'on cherche à déposer.

Les réducteurs les plus communément utilisés dans l'industrie du traitement de surface (nickelage) sont l'hypophosphite de sodium, le borohydrure de sodium, le diméthylamine borane et l'hydrazine (tableau I.1). De plus, les dépôts contiennent de façon plus ou moins importante par du Bore ou du Phosphore lorsque le réducteur est constitué de ces éléments.

De manière générale, la vitesse de déposition croît avec la concentration en réducteur jusqu'à une vitesse limite dépendant de la composition de la solution et du pH.

Composé		Masse molaire	Gamme de pH d'utilisation	$E^\circ$ (V/ENH)
Hypophosphite de sodium	$NaH_2PO_2$ $Na^+ \left[ \begin{array}{c} H \\ H \dots P \dots O \\ O \end{array} \right]^-$	106	4-6 7-10	- 0.499 - 1.57
Borohydrure de sodium	$NaBH_4$ $Na^+ \left[ \begin{array}{c} H \\ H - B - H \\ H \end{array} \right]^-$	38	12- 14	-1.24
Diméthylamine borane (DMAB)	$(CH_3)_2NHBH_3$ $\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ N - B \\ / \quad \diagup \\ CH_3 \quad H \quad H \end{array}$	59	6-10	—
Hydrazine	$N_2H_4$ $\begin{array}{c} H \quad \quad H \\ \diagdown \quad \diagup \\ N - N \\ / \quad \quad \diagdown \\ H \quad \quad H \end{array}$	32	8-11	-1.16

Tableau I.1 : Caractéristiques des agents réducteurs principaux utilisés pour les dépôts électroless

Il existe d'autres réducteurs potentiels plus doux tels que l'acide formique (HCOOH  $E^\circ = -0.199$  V) et le formaldéhyde ( $E^\circ = 0.25$  V).

➤ Agents complexants

Des agents complexants peuvent être ajoutés à la solution pour éviter la décomposition spontanée de la solution de déposition chimique et pour contrôler la réaction de manière à ce qu'elle se déroule uniquement à la surface catalytique du substrat.

Il s'agit essentiellement d'acides organiques ou de leurs sels (tableau I.2). Les agents complexants empêchent la précipitation, diminuent et stabilisent la concentration en ions libres. Ils peuvent de plus exercer une action tampon qui empêche le pH de la solution de décroître ou de croître à la suite de la production ou de la consommation d' $H^+$  par la réaction de réduction.

Anion	Structure (acid)	No. of chelate rings	Ring size	pK <sup>a</sup>
<i>Monodentate</i>				
Acetate	CH <sub>3</sub> COOH	0	—	1.5
Propionate	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	0	—	—
Succinate	HOOCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	0	—	2.2
<i>Bidentate</i>				
Hydroxyacetate	HOCH <sub>2</sub> COOH	1	5	—
$\alpha$ -Hydroxypropionate	CH <sub>3</sub> CH(OH)COOH	1	5	2.5
Aminoacetate	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	1	5	6.1
Ethylenediamine	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1	5	13.5
$\beta$ -Aminopropionate	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	1	6	5.6
Malonate	HOOCCH <sub>2</sub> COOH	1	6	4.2
Pyrophosphate	H <sub>2</sub> O <sub>3</sub> POPO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	1	6	5.3
<i>Tridentate</i>				
Malate	HOOCCH <sub>2</sub> CH(OH)COOH	2	5,6	3.4
<i>Quadridentate</i>				
Citrate	HOOCCH <sub>2</sub> (OH)C(COOH)COOH	2 <sup>b</sup>	5,6	6.9

<sup>a</sup>pK = -log K, where K is the stability constant for the nickel-ligand complex.

Tableau I.2 : Caractéristiques des agents complexants principaux utilisés pour les dépôts électroless d'après référence [2]

En général, il n'existe pas de relation simple entre la vitesse de réduction et la concentration en complexe car pour un même ligand, plusieurs formes complexées peuvent exister et présenter une aptitude variable à la décomposition selon la température et le pH. La vitesse de décomposition du complexe peut même être l'étape limitant la cinétique de déposition.

L'agent complexant influence également la réaction de déposition et donc la quantité de métal déposé. Toute modification de l'énergie libre du système, comme celle créée par la formation d'un complexe stable, entraîne inévitablement une modification du potentiel d'équilibre et de la vitesse de réaction.

#### ➤ Stabilisants

Une solution electroless peut travailler normalement sans ajout de stabilisant mais elle peut se décomposer à tout moment. La décomposition de la solution consiste en une réaction rapide intervenant dans tout le volume de la solution et menant à la décomposition de tout le réducteur présent. Cette réaction est accompagnée de dégagement de dihydrogène et de l'apparition de particules métalliques finement divisées. Des composés chimiques peuvent néanmoins inhiber cette réaction homogène. Ce sont des composés qui ont par ailleurs un effet inhibant dans les phénomènes de catalyse d'hydrogénation ou déhydrogénation.

Les stabilisants peuvent être classés en quatre classes :

1- composés contenant des éléments du groupe IV : S, Se, Te

2- composés contenant de l'oxygène :  $\text{AsO}_2^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$

3- cations de métaux lourds :  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Sb}^{3+}$

4- acides organiques insaturés

Il existe une concentration critique en agent stabilisant qui dépend de la classe. La gamme s'étend de 2 ppm pour les produits des classes 1 et 2, à  $10^{-5} - 10^{-3}$  M pour ceux de la classe 3 et  $10^{-3} - 10^{-1}$  M pour ceux de la classe 4.

Leur principe d'action repose soit sur une adsorption à la surface catalytique (composés des classes 1 et 2) soit sur leur diffusion dans la double couche adjacente à la surface catalytique (composés des classes 3 et 4)

➤ Une source d'énergie

Une certaine énergie d'activation doit être fournie pour que la réaction puisse se produire. Celle-ci est fournie dans le cas de la déposition chimique principalement sous forme de chaleur. La température est une mesure de l'énergie disponible et est donc un facteur permettant le contrôle de la vitesse de déposition.

### III – PRESENTATION DU MATERIAU $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

#### A – Introduction

##### 1 - Conditions imposées par la chimie du bismuth

Le bismuth est un semi métal du groupe V qui possède la configuration  $s^2p^3$ . Il est présent en solution, selon le pH et la concentration, (figure I.5) sous la forme d'espèces au degré +III ( $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{BiOH}^{2+}$ ,  $\text{BiO}^+$ ) et éventuellement au degré +V ( $\text{BiO}_3^-$ ).

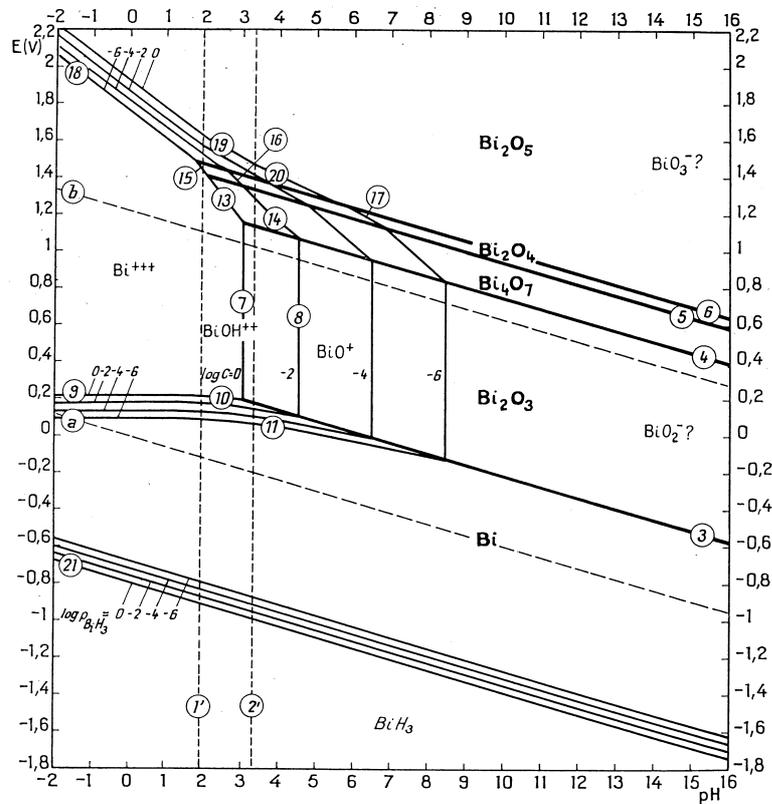


Figure I.5 : Diagramme potentiel - pH du bismuth [3]

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



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

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

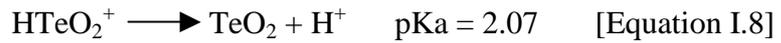
Les solutions utilisées au cours de ce travail de thèse ont donc été préparées par dissolution en milieu acide d'oxyde de bismuth  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  de pureté analytique. Il est à noter que la dissolution en milieu acide de nitrate de bismuth  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$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

## 2 - Conditions imposées par la chimie du tellure

Les états de valence les plus couramment rencontrés dans la chimie en solution du tellure sont : -II, +IV, et +VI, de manière analogue aux éléments de la même famille, celles des chalcogènes de configuration  $s^2p^4$ . Le diagramme potentiel -pH (figure I.6) témoigne de leur stabilité. Le tellure apparaît comme un élément relativement noble, stable en présence d'eau et de solutions aqueuses exemptes d'oxydants.

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





La disposition du domaine de stabilité relative à l'anhydride tellureux  $\text{TeO}_2$  dans le diagramme d'équilibre le caractérise comme un produit très stable et insoluble dans l'eau.

Il est réductible en tellure, oxydable en anhydride tellurique  $\text{TeO}_3$  ou en ses formes dissoutes, et se présente comme un oxyde amphotère se dissolvant dans les solutions acides sous forme d'ions  $\text{HTeO}_2^+$  ou  $\text{Te}^{4+}$  et dans les solutions neutres ou alcalines sous les formes  $\text{HTeO}_3^{2+}$  et  $\text{TeO}_3^{2-}$ .

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

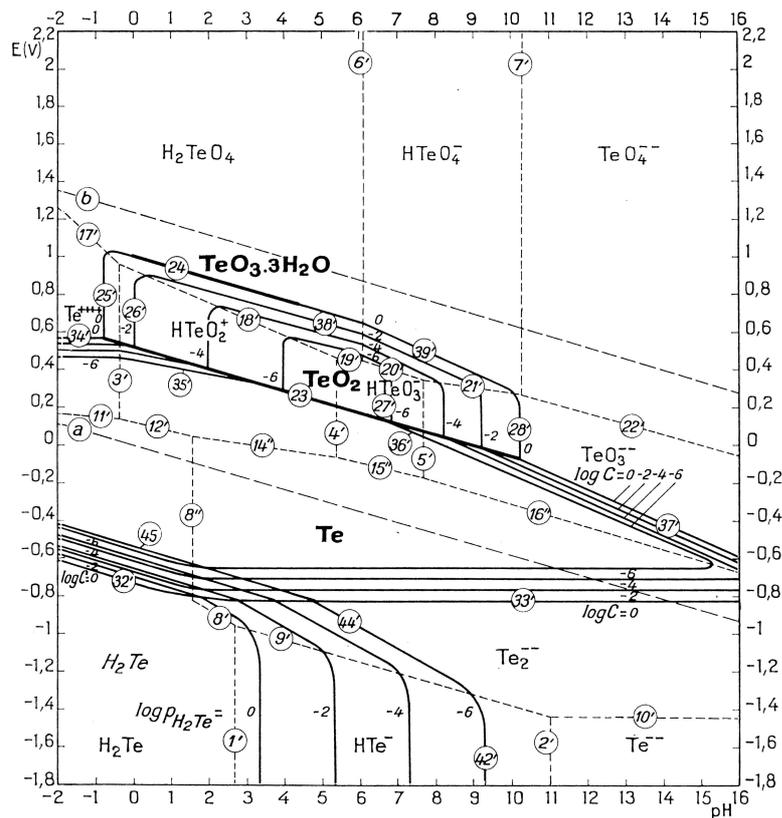


Figure I.6 : Diagramme potentiel – pH du tellure [3]

### 3 - Description du tellure de bismuth

La combinaison du bismuth et du tellure, éléments proches dans la classification périodique, peut être considérée comme une formation d'alliage dans un aspect métallurgique.

Mais, au regard des électronégativités ayant pour des valeurs selon Pauling de 1,9 pour le bismuth et 2,1 pour le tellure, le minéraliste la considère comme un solide iono-covalent sous la formulation de tellure de bismuth lorsque la combinaison repose sur les proportions correspondant à la stœchiométrie de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

L'étude générale des combinaisons entre le bismuth et le tellure aboutit à la définition d'un diagramme de phase dont une présentation est donnée figure I.7. Le composé  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  existe dans une gamme de composition étroite avec un écart à la composition stœchiométrique due à l'apparition de défauts ponctuels. Ces défauts liés aux écarts de stœchiométrie sont électriquement actifs et imposent donc des fluctuations importantes des propriétés semi-conductrices du matériau correspondant.

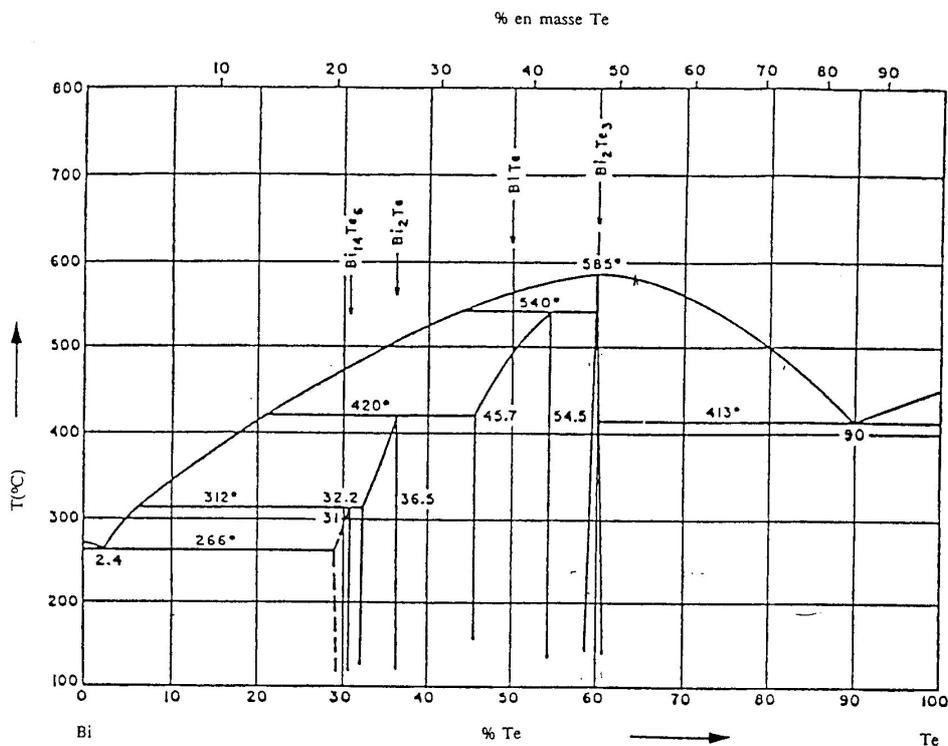


Figure I.7 : Diagramme de phase du tellure de bismuth

## **B – Cristallographie**

Le tellure de bismuth possède une structure rhomboédrique simple correspondant au groupe  $R\text{-}3m$  avec un motif par maille. Cependant, on préfère généralement le décrire dans une maille hexagonale représenté ici par la figure I.8.

Les paramètres de maille [4] sont alors :

$$a = 4.3835 \text{ \AA}$$

$$c = 30.360 \text{ \AA}$$

et la séquence d'empilement des couches est alors :

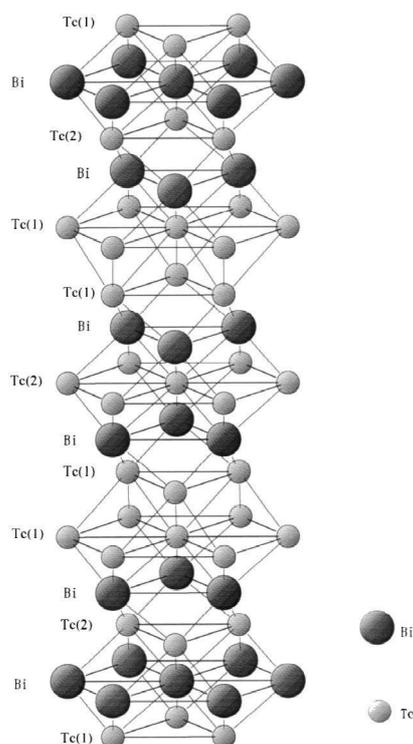


Figure I.8 : Maille hexagonale du tellurure de bismuth

Ces différentes couches sont disposées perpendiculairement à l'axe c de la maille hexagonale, ce qui correspond à l'axe ternaire de la maille rhomboédrique. Les distances inter-couches et inter-atomiques calculées sont données en fonction des différents types de liaison :

Liaisons	Distances entre atomes (Å)	Distances intercouches (Å)
$\text{Te}^1 - \text{Te}^1$	3.627	2.598
$\text{Te}^1 - \text{Bi}$	3.065	1.729
$\text{Bi} - \text{Te}^2$	3.246	2.032

Tableau I.3 : Distances inter atomiques au sein de la maille hexagonale du tellurure de bismuth [5]

Les liaisons  $\text{Te}^1 - \text{Te}^1$  sont de type Van der Waals, tandis que celles entre les  $\text{Te}^1 - \text{Bi}$  et  $\text{Bi} - \text{Te}^2$  sont de type covalent avec une faible ionicité due à la faible différence d'électronégativité du bismuth et du tellure. La structure lamellaire de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  lui confère donc une grande facilité de clivage suivant les plans (001). Ceci est attribué à la faiblesse des liaisons  $\text{Te}^1 - \text{Te}^1$ . De plus, l'environnement atomique des deux types de tellure est différent :

- Les  $\text{Te}^2$  ont 6 atomes de bismuth pour plus proches voisins à égale distance
- Les  $\text{Te}^1$  ont 3 atomes de bismuth pour plus proches voisins et trois atomes de  $\text{Te}^1$  du quintet suivant.

Il en résulte que la liaison  $\text{Bi} - \text{Te}^2$  est plus faible que la liaison  $\text{Bi} - \text{Te}^1$ . Cette structure lamellaire a pour conséquence l'apparition d'une grande anisotropie pour la plupart des propriétés physiques du matériau. Il pourrait s'avérer important de connaître parfaitement l'axe de croissance des matériaux obtenus par déposition chimique pour définir un sens aux mesures effectuées et pouvoir les comparer avec la littérature.

### **C - Propriétés thermoélectriques**

La principale propriété du Tellure de Bismuth est sa nature de matériau thermoélectrique. Nous pouvons rappeler les définitions caractéristiques thermoélectriques que peuvent posséder un matériau.

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

#### **1 – l'effet Seebeck ou pouvoir thermoélectrique**

Si on soumet un matériau à un gradient de température, on observe l'apparition d'un champ électrique. On peut atteindre le pouvoir thermoélectrique  $\alpha$  à partir de la différence de potentiel aux bornes du matériau.

Si  $\alpha_A$  correspond au pouvoir thermoélectrique du matériau A et  $\alpha_B$  celui du matériau B, on peut alors mesurer la différence de potentiel électrique  $\Delta V$  [Equation I.9] du thermocouple proportionnel à l'écart  $T_2 - T_1$  :

$$\Delta V = (\alpha_A - \alpha_B) / (T_2 - T_1) \quad [\text{Equation I.9}]$$

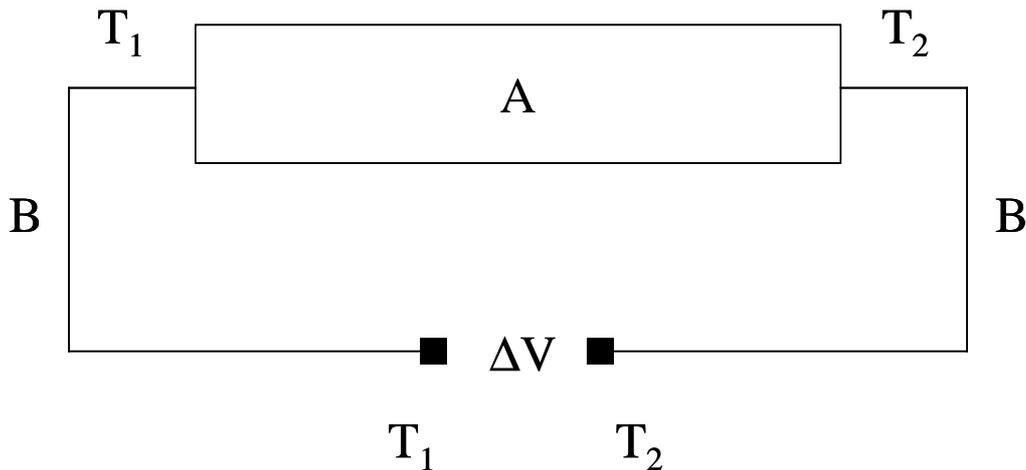


Figure I.9 : Schéma de principe de l'effet Seebeck : Une différence de température entre les deux extrémités d'un conducteur A s'accompagne d'une différence de potentiel  $\Delta V$ .

La mesure absolue de l'effet Seebeck [Equation I.10] pour le couple de matériau A,B donne le pouvoir thermoélectrique mesuré comme une différence de potentiel établie par une différence de température de 1 degré lorsque le circuit est ouvert :

$$\alpha_{A,B} = \Delta V / \Delta T \quad (\text{en } \mu\text{V/K}^{-1}) \quad [\text{Equation I.10}]$$

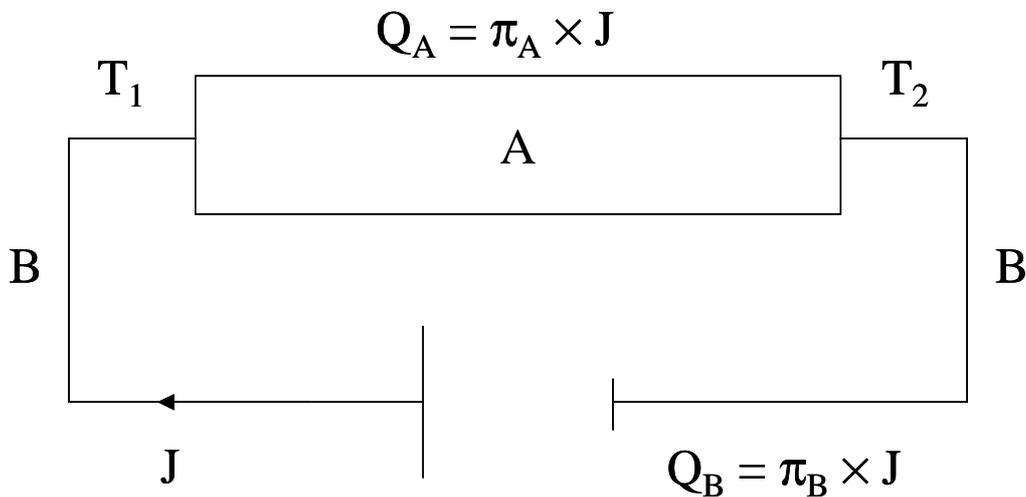
## 2 – l'effet Peltier

L'effet Peltier est l'effet complémentaire de l'effet Seebeck : un flux de chaleur ( $Q$ ) [Equation I.11] est associé à la circulation de courant électrique par la relation suivante :

$$Q = \pi \times J \quad [\text{Equation I.11}]$$

Où  $\pi$  représente le coefficient Peltier du matériau.

Ainsi, si un courant électrique circule dans un matériau A par l'intermédiaire d'un autre matériau B, le transport de charges électriques est accompagné d'un flux de chaleur Q. Comme la densité de courant est constante dans toute la section du matériau, et qu'il y a conservation de la chaleur en tout point du circuit, de la chaleur est absorbée ou dégagée aux extrémités. Cette chaleur dite de Peltier se superpose à l'effet Joule, cependant elle change de signe si on inverse le sens du courant.



*Figure I.10 : Schéma de principe de l'effet Peltier : Le passage d'une intensité dans un conducteur s'accompagne d'une quantité de chaleur émise ou absorbée aux extrémités de ce conducteur. (si  $\pi_B > \pi_A$  alors  $T_2 > T_1$ )*

La mesure absolue pour le couple A,B est définie par l'Equation I.12 :

$$\pi_{A,B} = Q_{A,B} / J \quad [\text{Equation I.12}]$$

De plus, les coefficients Seebeck et Peltier sont reliés par l'Equation I.13 :

$$\pi_{A,B} = \alpha_{A,B} \times \Delta T \quad [\text{Equation I.13}]$$

### 3 – L'effet Thomson

Cet effet consiste en un dégagement ou une absorption de chaleur  $Q$  lorsqu'un courant électrique traverse un conducteur homogène soumis à un gradient de température.

On définit alors le coefficient Thomson par l'Equation I.14:

$$Q = \beta * J * \Delta T \quad [\text{Equation I.14}]$$

### 4 – Caractéristiques physiques du tellure de bismuth

De nombreux travaux ont été effectués afin de déterminer le facteur de mérite en constituant des alliages bismuth-tellure. Ainsi, les valeurs des coefficients obtenus à titre indicatif, pour des films minces de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  de type n, par différentes méthodes de synthèse, varient de  $-60$  à  $-200 \mu\text{V.K}^{-1}$  sont présentés Tableau I.4.

Référence	composition	synthèse	type	$\rho$ ( $\mu\Omega.m$ )	$\alpha$ ( $\mu\text{V.K}^{-1}$ )	$Z$ ( $10^{-3} \text{K}^{-1}$ )
Zou [6]	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	Coévaporation	n	12,9	-200	
Giani [7]	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	MOCVD	n		- 200	
Miyasaki [8]	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	électrochimie	n p		-63 /	
Magri [9]	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	électrochimie	n	10	- 60	
Fleurial [10]	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	électrochimie	n		- 60 - 200	2

*Tableau I.4 : Propriétés physiques de films minces d'alliage bismuth - tellure de type n ou p.*

Remarque : Le facteur de mérite des matériaux est calculé de la manière suivante :  
(Equation I.15)

$$Z = \alpha^2/(\rho \times \lambda) \quad [\text{Equation I.15}]$$

Où :

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

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

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

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

## **D – Méthodes d'élaboration du tellure de bismuth**

De part l'enjeu technologique du tellure de bismuth, un très grand nombre de méthodes de synthèses ont été développées pour préparer ce composé. Elles peuvent ainsi être classées selon la forme finale visée (monocristaux, poudres ou couches minces).

### **1 – Techniques conventionnelles**

Tout d'abord, l'obtention de monocristaux peut se faire au moyen des techniques conventionnelles métallurgiques de cristallisation directe telles que le déplacement de zone fondue (méthode Bridgman [11,12]) ou la méthode Czochralski [13,14]. Cet ensemble de techniques conduit à l'obtention de matériaux possédant une forte orientation cristallographique compte tenu de l'anisotropie de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

La seconde catégorie repose sur les procédés de métallurgie des poudres avec broyage et mélange des éléments constitutifs du composé suivi d'un chauffage réactionnel en atmosphère inerte et d'opérations de frittage et de pastillage sous presse [15,16].

Enfin, la troisième catégorie est due principalement aux progrès réalisés dans le domaine de la microélectronique qui pousse les recherches vers l'obtention de matériaux plus performants et de très petite dimension [17,18]. Des couches minces de tellure de bismuth peuvent être obtenues au moyen d'autres techniques telles que les techniques d'évaporation [19, 6], de flash évaporation [20, 21], de pulvérisation cathodique [22], de jets moléculaires [23], d'ablation laser [24], par Chemical Vapor Deposition (CVD) [25], par Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) [26,27], par trempage à chaud [28] ou encore par

électrodéposition [8, 10, 29, 30]. C'est cette dernière méthode d'élaboration se rapprochant le plus de la déposition chimique qui constituera les références de comportements du matériau visé.

Toutes ces trois catégories sont utilisées afin d'améliorer le rendement de conversion thermoélectrique qui est lié d'une part à la performance du matériau (rendement de Carnot) et d'autre part à la performance du matériau (rendement du matériau thermoélectrique fonction de son facteur de mérite).

Des résultats théoriques [17, 18] et expérimentaux [31, 32] montrent que ce rendement des matériaux thermoélectriques peut encore être augmenté par rapport à sa valeur massive grâce aux effets de confinement quantique des matériaux nanostructurés (nanofils, nanotiges) ou aux super-réseaux.

Ainsi, les très récentes recherches mettent le point sur de nouvelles méthodes de synthèse du tellure de bismuth à l'échelle nanoscopique comme par exemple des flocons hexagonaux obtenus par la « méthode polyol » assistée par micro-onde [33]. Signalons à titre d'exemple le dopage de nano-poudres au moyen d'ajouts maîtrisés de terres rares (cérium, samarium et erbium) qui permet également d'améliorer le facteur de mérite [34].

## 2 – Synthèse par électrodéposition

Parmi les techniques de synthèse évoquées au paragraphe précédent, c'est l'électrodéposition qui se rapproche le plus de la méthode développée dans ce travail de thèse. La partie suivante expose une chronologie de l'élaboration du tellure de bismuth par voie électrochimique qui pour nous constituera une référence au niveau du comportement physique de ce matériau.

L'électrodéposition d'alliages à base de bismuth et de tellure par une équipe japonaise en 1993 qui, en partant d'une solution contenant du nitrate de bismuth à différentes concentrations et de l'oxyde de tellure à 1,5 mM en milieu nitrique à un pH compris entre 0,7 et 1 sur une feuille de titane, a montré la possibilité d'obtenir un mélange de produit de couleur noire contenant du Bi-Te et du tellure métal suivant un phénomène de codéposition par voie potentiostatique [35].

En 1994, cette même équipe [36] a montré que la composition de l'électrolyte joue un rôle primordial sur la composition des films à potentiel fixe (-250mV/ Ag, AgCl). En effet, une analyse par diffraction des rayons X a mis en évidence la possibilité d'obtenir des composés intermétalliques de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ou de sa solution solide  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$  en prenant des concentrations en tellure et en bismuth identiques.

De 1994 à 1996, Magri & al. [9, 37, 38] montrent la possibilité d'une synthèse électrochimique, de semi conducteurs de composé bismuth-tellure développant des propriétés thermoélectriques. Ces auteurs décrivent la synthèse comme une électroformation directe à partir d'une solution contenant des ions  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Te}^{\text{IV}}$ . Les films minces de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  de type n sont obtenus en partant d'une solution stœchiométrique de rapport Bi/Te=2/3, 1 et 4/3 en milieu nitrique. Tous les films possèdent un excès de tellure et sont monophasiques avec une structure identique à celle de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . De plus ces auteurs mettent 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 [39] reprend l'idée de codéposition lors de l'étude de courbes de polarisations de solutions à base de bismuth et tellure dans un milieu HCl-NH<sub>4</sub>F. Les composés obtenus, par variation de potentiel sont tous amorphes et conduisent dans tous les cas à un composé biphasé contenant du  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  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 diminue. 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.

De plus, en 1999, Fleurial & al [10, 40] montrent la possibilité d'électrodéposer des plots de semi-conducteurs de type n de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et de type p de  $(\text{BiSb})_2\text{Te}_3$  de 6 et 60  $\mu\text{m}$  de diamètre et réalisant ainsi, par voie électrochimique la fabrication de modules à effet Peltier [41]. La synthèse électrochimique du tellurure de bismuth dont la stœchiométrie est  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  est réalisée en milieu nitrique à pH = 0, avec des solutions dont Bi/Te est compris entre 0,7 et 0,8 et dont le potentiel de déposition cathodique est compris entre -5 et -75 mV/ECS. Les vitesses de déposition sont comprises entre 4 et 15  $\mu\text{m}/\text{h}$  tandis que la rugosité est inférieure à

1  $\mu\text{m}$ . Les composés obtenus possèdent un coefficient Seebeck de l'ordre de  $-60 \mu\text{V.K}^{-1}$  à température ambiante.

Plus récemment, en 2001, les études effectuées par Miyazaki & al. [8] sur une solution de rapport 2 en milieu nitrique à un pH de 0,5 montrent qu'il est possible en contrôlant le potentiel de déposition d'obtenir à partir d'une seule solution soit un composé de type p soit un composé de type n de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  avec une valeur de coefficient Seebeck de  $-63 \mu\text{V.K}^{-1}$  à  $300^\circ\text{K}$  pour un composé de type n. Ainsi, ses recherches ont démontré que plus le potentiel est cathodique, plus le pourcentage atomique de bismuth dans le composé électroformé 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  $a_n$  augmente quand le composé présente un excès de bismuth par rapport à la stoechiométrie) 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 al. [42], réalisée sur l'électrodéposition du tellure de bismuth à  $2^\circ\text{C}$  et pH égal à 0, sur électrode de platine à partir d'une solution  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}} = 3/4$ , affirme que la déposition peut s'effectuer suivant deux réactions dépendantes du potentiel appliqué. La première serait la réduction de  $\text{HTeO}_2^+$  en  $\text{Te}^\circ$  suivie d'une réaction de  $\text{Te}^\circ$  avec les ions  $\text{Bi}^{3+}$  qui permettrait de former  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  à des potentiels inférieurs à  $-0,5\text{V}/\text{Ag,AgCl}$ . La deuxième réaction à des potentiels supérieurs ou égaux à  $-0,5\text{V}/\text{Ag,AgCl}$  est la réduction d' $\text{HTeO}_2^+$  en  $\text{H}_2\text{Te}$  suivi d'une réaction chimique avec  $\text{Bi}^{3+}$ . L'obtention de tellure de bismuth s'effectue à des potentiels compris entre  $-0,12\text{V}/\text{Ag,AgCl}$  et  $-0,52\text{V}/\text{Ag,AgCl}$ . 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

Un autre article publié par Golia & al. [29] relate la déposition électrochimique de films minces de tellure de bismuth à  $70^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes sur un substrat de  $\text{SnO}_2$ . Ces auteurs montrent que, en partant d'une solution dont les quantités des deux espèces sont identiques, les composés obtenus présentent un excès de tellure. Par contre, dès que la quantité de bismuth augmente, la formation d'un composé proche de la stoechiométrie du  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  est obtenue.

### 3- Dépôt chimique

Il est à noter qu'aucune méthode de synthèse par voie électroless pour des composés de type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  n'a pour le moment été proposée, la suite de l'étude bibliographique porte sur quelques composés chalcogénés élaborés sous le principe de la déposition chimique.

La déposition par bain chimique, également dénommée précipitation contrôlée ou simplement déposition chimique permet l'obtention de films minces. La réaction a lieu à basse température (30 – 80°C) à partir de précurseurs dissous généralement en solution aqueuse. Les précurseurs sont choisis de telle façon qu'une réaction spontanée se réalise dans la solution. Un grand nombre de chalcogénures métalliques peuvent être synthétisés selon ce procédé comme en témoigne la revue bibliographique détaillée de Mane et Lokhande [43]. Sur la base de cette revue et d'une étude bibliographique complémentaire, il ressort que des composés binaires  $\text{A}_2\text{X}_3$  (avec  $\text{A} = \text{Bi}$  [44, 45, 46, 47, 48, 49] ou  $\text{Sb}$  [50] et  $\text{X} = \text{S}$  ou  $\text{Se}$ ) ou ternaires  $\text{Bi}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  [51, 52] ont été réalisés. Il faut noter l'absence de travaux portant sur des composés à base de bismuth et de tellure.

Les travaux portant sur les sulfures et séléniures de Bismuth sont réalisés avec un agent soit de sulfuration (la thiourée ou la thioacétamide) soit de séléniuration (le sélénosulfate). Les opérations sont effectuées en milieu alcalin pH 10-11 (soude ou ammoniac) ce qui a pour effet une décomposition des agents de sulfuration ou de séléniuration conduisant à la formation d'espèces  $\text{S}^{2-}$  ou  $\text{Se}^{2-}$ .

Ces ions  $\text{X}^{2-}$  réagissent avec les sels métalliques de Bismuth ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  ou  $\text{BiCl}_3$ ) ou d'Antimoine ( $\text{Sb}_2\text{Cl}_3$ ) en présence d'agent complexant du cation  $\text{A}^{3+}$  (respectivement la triéthanolamine ou l'E.D.T.A. pour le Bismuth et l'acide tartrique pour l'Antimoine). L'apport de ces agents complexants a pour conséquence d'une part de stabiliser les solutions des sels métalliques mais également d'améliorer l'adhérence des dépôts obtenus sur les substrats (verre, ITO ou acier inoxydable).

Un mode opératoire en milieu chlorhydrique a été également proposé [53]. L'agent sulfurant dans ce cas est le thiosulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

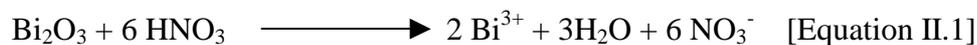
## CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### I – PREPARATION DES SOLUTIONS :

Les différentes solutions sources étudiées ont été préparées par dissolution des oxydes  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{TeO}_2$  dans un milieu nitrique concentré en volume suffisant en vue de l'obtention d'une solution nitrique molaire.

- Oxyde de bismuth : ACROS ORGANICS (20807 1000) – oxyde de bismuth(III), 99,9% -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  – M : 465,95 g/mol
- Oxyde de tellure : : ACROS ORGANICS (22258 0500) – oxyde de tellure(IV), 99+% -  $\text{TeO}_2$  – M : 159,6 g/mol
- Acide nitrique : ACROS ORGANICS (124660010) – Nitric acid, 66+% -  $\text{HNO}_3$  – d=1,4; MW : 63,01 g/mol

En pratique,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{TeO}_2$  sont dissous ensemble en milieu nitrique concentré à chaud selon les équations de réaction suivantes :



Une fois la solution limpide, elle est ajustée au volume correspondant à la concentration souhaitée par ajout d'eau distillée Millipore (10 M $\Omega$ .cm).

Toutes les solutions préparées ont des concentrations en tellurites allant de  $5 \cdot 10^{-4}$  à  $2 \cdot 10^{-2}$  M et la concentration de l'autre ion est ajustée en fonction des différents rapports  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  envisagés.

Les volumes de travail des solutions utilisés sont fixés à 50 ml et lorsque les températures de dépôt ne sont pas précisées, celles-ci ont pour valeur l'ambiante.

## II – PREPARATION DES REDUCTEURS :

### A – Réducteurs solubles

Les différents réducteurs solubles utilisés sont tous des solides sous forme de poudre hormis l'acide thioglycolique et l'hydrazine hydraté qui à température ambiante se présentent sous forme liquide.

- Acide thioglycolique (mercaptoacétique) : ACROS ORGANICS (200-677-4) Mercaptoacetic acid 98%- $C_2H_4O_2S$ -d = 1,32, MW = 92,11g/mol
- Thiosulfate de sodium : PROLABO (27 910.291) Sodium thiosulfate pentahydrate 99,5%min- $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ , MW = 248,17g/mol
- Hydrazine hydrate°: ALDRICH (22,581-9) Hydrazine Hydrate-FG = 32,05 g/mol, d = 1,029
- Sulfite de sodium : RHONE-POULENC (28126) Sodium sulfite-purifié anhydre- $Na_2SO_3$ , MW = 126,07g/mol
- Acide oxalique : FISCHER CHEMICALS (2056343) Oxalic acid >99%-( $COOH$ )<sub>2</sub>, $2H_2O$ , MW = 126,07g/mol
- Chlorure d'hydroxylamine : PROLABO (24 708.235) Hydroxylammonium chlorure >99%- $NH_2OH \cdot HCl$ , MW = 69,49g/mol
- Hypophosphite de sodium : PROLABO (27 898.297) Sodium hypophosphite >98% monohydrate  $NaPO_2H_2 \cdot H_2O$ , MW = 105,99g/mol

### B – Réducteurs métalliques

Les différents réducteurs métalliques utilisés sont tous des métaux sous forme massive. Il s'agit du cuivre, du bismuth, de l'étain du plomb, du nickel, du fer, du zinc du titane et de l'aluminium tous de pureté supérieure à 96%.

Tous ces réducteurs ont été conditionnés par polissage manuel pour atteindre un poli miroir en finissant à la suspension diamantée de 3 et 1  $\mu m$  (postérieurement aux draps Si-C grains, 320, 800, 1200, 2400). Puis, les substrats métalliques ont été nettoyés d'abord dans une cuve à ultrason remplie d'eau permutée puis rincée à l'eau distillée et enfin à l'éthanol.

Tous les réducteurs étudiés présentent des surfaces actives de 1  $cm^2$ , ces surfaces étant définies en masquant le surplus de surface par du ruban téflon.

### III – SCHEMA DE MONTAGE POUR LA DEPOSITION CHIMIQUE

#### A – Schéma de montage du réducteur en contact direct avec la solution de cémentation

L'étude portant sur les produits de déposition en fonction des différents réducteurs a été effectuée dans une cellule en verre.

Lorsque les mesures de potentiel ont été possibles (dans le cas des réducteurs métalliques), l'électrode de référence est une électrode au calomel saturée en KCl (XR 140, Radiometer), séparée de la solution par un pont salin rempli d'une solution de  $\text{KNO}_3$  (1M).

Les tracés de relevés de potentiel ont été effectués avec un appareil Radiometer (Potentiostat/Galvanostat PGP 201) avec un logiciel Voltmaster 1 à l'aide du montage présenté figure II.1:

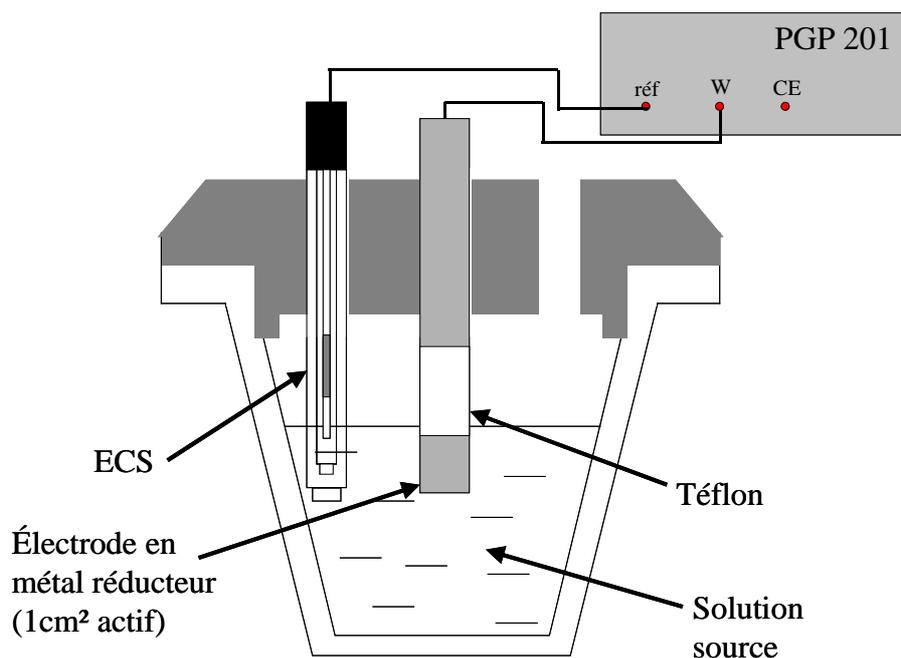
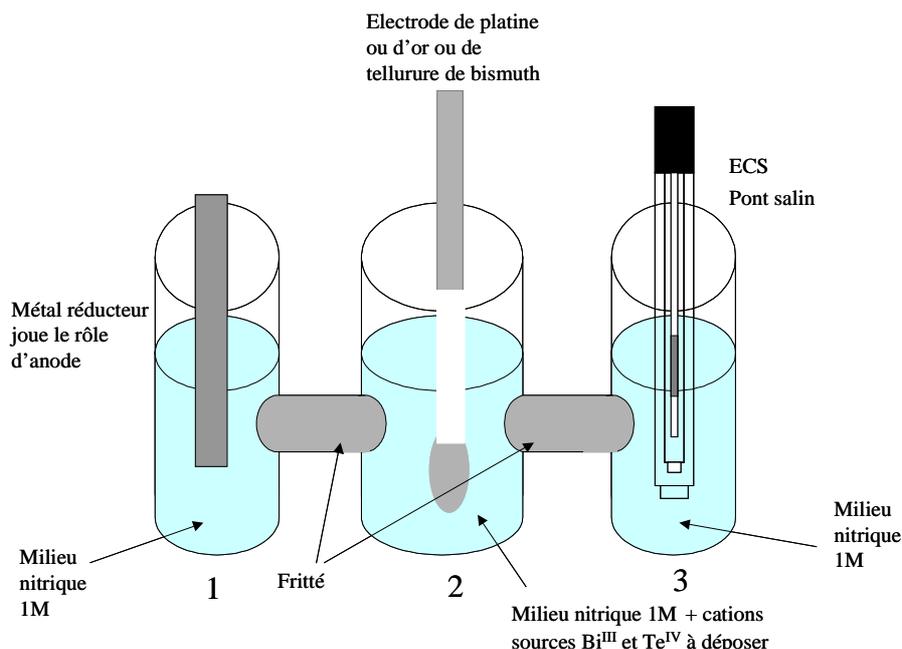


Figure II.1 : Schéma de montage de suivis chrono-potentiométriques lors des réductions par contact du métal réducteur avec la solution source.

## *B – Schéma de montage pour l'utilisation du réducteur en couplage galvanique avec la solution de cémentation*

L'étude portant sur les produits de déposition en fonction des différents réducteurs par couplage du métal réducteur avec un métal plus noble et inerte a été effectuée dans une cellule en verre selon le schéma présenté figure II.2 :



*Figure II.2 : Cellule utilisée lors de la déposition chimique lorsque les réducteurs ne sont pas en contact avec la solution soluble ou métalliques. Cellule à triple compartiments séparés par des frittés.*

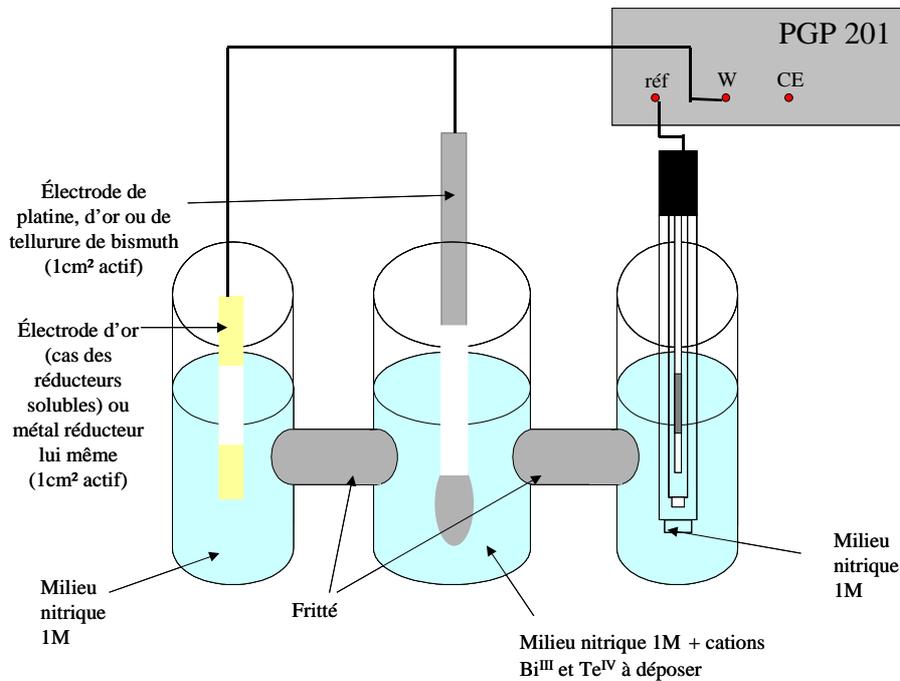
Lorsque les mesures de potentiel ont été possibles (dans le cas des réducteurs métalliques), l'électrode de référence est une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium (XR 140, Radiometer), séparée de la solution par un pont salin rempli d'une solution de KNO<sub>3</sub> (1M) se trouvant dans le compartiment 1.

## C – Techniques électrochimiques de contrôle

### 1 - Chrono-potentiométrie

Les tracés de relevés de potentiel ont été effectués avec un appareil Radiometer (Potentiostat/Galvanostat PGP 201) muni d'un logiciel Voltmaster 1.

La borne référence du potentiostat est reliée à l'électrode de référence du montage, les deux autres électrodes platine (compartiment 2) et or (compartiment 1) sont couplées ensemble et reliées à la borne de travail du potentiostat présenté figure II.3. Ainsi le relevé de potentiel était effectué entre l'ensemble des deux électrodes platine et or par rapport à l'électrode de référence. La figure ci dessous représente le schéma de montage :

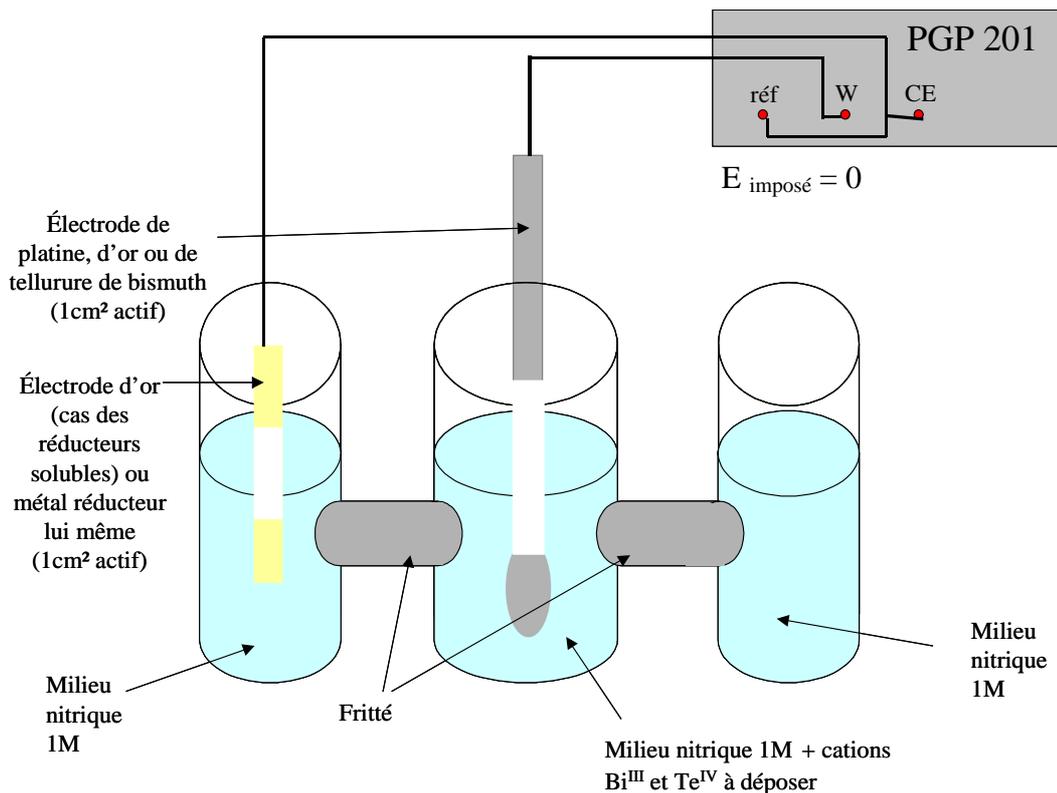


*Figure II.3 : Cellule à trois compartiments utilisée pour l'étude en couplage galvanique. Montage correspondant au suivi chronopotentiométrique*

Le potentiostat travaille dans ce cas en millivoltmètre.

## 2 - Chrono-ampérométrie

L'électrode réductrice (compartiment 1) est reliée à la borne référence du potentiostat mais également à la borne constituant la contre électrode de ce même potentiostat. L'électrode de platine (compartiment 2) est reliée à la borne travail du potentiostat, ainsi on peut mesurer en imposant la consigne zéro pour le potentiel, le courant circulant entre l'électrode de travail et la contre électrode. La figure ci dessous représente le schéma de montage figure II.4 :



*Figure II.4 : Cellule à trois compartiments utilisée pour l'étude en couplage galvanique. Suivi chronoampérométrique*

### 3 – Réactivité de l'interface

#### *a – Résistance de polarisation*

Des suivis de résistance de polarisation de la réaction de cémentation ont été effectués au cours du temps.

Ils correspondent en pratique à de très brefs balayages en potentiel autour du potentiel mixte d'équilibre des systèmes engagés. Les balayages effectués autour du potentiel libre étaient de +/- 10mV à une vitesse de 5 mV/sec.

La résistance de polarisation exprimée en  $\Omega.cm^2$  nous permet d'estimer la cinétique de réaction, c'est à dire la vitesse de déposition du matériau et la vitesse d'oxydation du support réducteur.

Le schéma de montage utilisé est un schéma traditionnel à trois électrodes avec pour référence une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium, pour l'électrode de travail la surface active où le ciment (surface active de 2,24 cm<sup>2</sup>) se forme et, enfin pour contre électrode un disque de platine de 1 cm de diamètre.

#### *b – Courbes de Tafel*

Des tracés  $\log(i) = f(E)$  ont été menés afin d'étudier la réactivité de l'interface, par balayage en potentiel autour du potentiel d'équilibre de corrosion, nous effectuons le relevé du courant correspondant. Le balayage est de 100 mV autour du  $E_{corr}$ .

La représentation de Tafel en  $\log(i) = f(E)$  permet l'obtention directe du courant et du potentiel de corrosion.

Le schéma de montage utilisé est identique aux mesures de résistance de polarisation.

### 4 - Mesure de variation de masse du substrat au cours de la cémentation

Des relevés gravimétriques ont été effectués sur les échantillons de réducteur massif afin de déterminer une cinétique mais également un rendement de réaction de cémentation.

La variation de masse mesurée correspond à une perte de masse du métal par oxydation, ajoutée à un gain de masse dû à la déposition du ciment sur ce même substrat.

Par dosage en spectroscopie d'absorption atomique, il est envisageable de déterminer la quantité de réducteur solubilisé, et connaissant la réaction de déposition du ciment, il est possible de déterminer la part de réducteur oxydé ayant permis le déplacement chimique. Ceci nous donne donc le rendement de la réaction de cémentation mais également une vitesse de déposition en fonction du temps.

## **IV – TECHNIQUES D'ANALYSES**

### **A – Analyses cristallographiques**

Les matériaux obtenus sont analysés par diffraction des rayons X à l'aide d'un appareil INEL XRG 2500 muni d'un détecteur courbe CPS 120 avec comme source la radiation  $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) du cuivre ou  $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$ ) du cobalt.

Les films sont déposés sur un porte échantillon tournant à une vitesse de rotation constante. Les morceaux grattés des dépôts obtenus sur les différents supports sont placés sur du scotch double face tandis que ceux obtenus sur plaque de verre sont passés directement sur leur support. Donc l'analyse est effectuée directement sur les dépôts non broyés afin de mettre en évidence une éventuelle orientation cristallographique du dépôt. Enfin, les clichés de diffraction sont calibrés en utilisant le silicium comme étalon.

Les paramètres  $a_h$  et  $c_h$  de la maille hexagonale du tellure de bismuth ont été calculés à partir des pics observés sur les diffractogrammes de rayons X et de leur indexation (h, k, l). La détermination des paramètres de maille est effectuée par le programme WIN CELL 1.1.

### **B – Mesures de stœchiométries**

Les stœchiométries sont déterminées par microsonde Castaing (CAMECA SX50 et SX100). Ces analyses ont été effectuées au service commun de microanalyse de l'université Henry Poincaré de Nancy I. L'échantillon standard obtenu par cristallisation directionnelle (THM) a été fournie par le Pr H. Scherrer (LPM, Ecole des Mines de Nancy). Il a une stœchiométrie égale à  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Les composés après déposition chimique sont nettoyés suivant trois étapes, la première consiste en un rinçage avec une solution nitrique molaire suivi d'un rinçage à l'eau permutée et enfin à l'éthanol.

Les stœchiométries de chaque élément de l'échantillon sont déterminées avec une erreur sur le pourcentage atomique égale à 1%. Pour chaque échantillon, 6 points de mesure sont effectués et les valeurs données correspondent à la moyenne de ces valeurs avec le pourcentage d'erreur à considérer.

Pour exemple, considérons un composé de composition  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , en pourcentage atomique, cette composition équivaut à un composé de type  $\text{Bi}_{40}\text{Te}_{60}$ . 1% sur le pourcentage atomique des éléments qui composent ce matériau induit en ce cas une erreur sur la mesure et le composé considéré peut avoir une composition allant de  $\text{Bi}_{39,6}\text{Te}_{60,6}$  jusqu'à  $\text{Bi}_{40,4}\text{Te}_{59,6}$  correspondant respectivement à des composés  $\text{Bi}_{1,98}\text{Te}_{3,02}$  et  $\text{Bi}_{2,02}\text{Te}_{2,98}$ .

### **C – Analyse morphologique et de rugosité**

Des observations de surface ont été effectuées par Microscopie électronique à balayage (HITACHI S2500LB ou PHILIPS XL30) au service commun de microanalyse de l'université Henri Poincaré de Nancy I.

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

### **D – Taille des grains**

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

$$D = K \times \lambda / (\text{fwhm} \times \cos\theta) \quad [\text{Equation II.3}]$$

Avec:        D: taille des grains (Å)

fwhm : largeur à mi hauteur de la raie correspondant au plan (hkl) (radian)

q : position de la raie correspondante au plan (hkl) (radian)

$\lambda$  : longueur d'onde de r=travail ( $\lambda_{Co} = 1.7889 \text{ \AA}$ )

K : facteur de forme (K = 0.9)

### **E – Analyse par Spectrométrie d’Absorption Atomique**

Les analyses de la quantité de nickel oxydé ont été réalisées par spectrométrie d’absorption atomique. L’appareil utilisé est un spectromètre UNICAM 969 AA.

Les conditions de dosage étaient :

- Longueur d’onde  $\lambda = 232 \text{ nm}$
- Type de flamme Air/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>
- Débit de gaz 1 L/min
- Gamme de dosage 0-50 mg/L
- Nombre de mesure égal à 3

## **V – MESURES DE PROPRIETES THERMOELECTRIQUES**

### **A – Préparation des échantillons**

Les mesures thermoélectriques des composés synthétisés doivent se faire sur des supports non conducteurs. Ainsi, les films synthétisés sur des substrats conducteurs sont désolidarisés du support par enrobage puis décollage de l’ensemble résine plus film.

### **B - Mesure du coefficient Seebeck**

La détermination du coefficient Seebeck se définit de la manière suivante :

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

avec  $\Delta V$  = différence de potentiel aux bornes de l’échantillon

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

La mesure du coefficient Seebeck se fait parallèlement au film, à température ambiante.

Une différence de température  $\Delta T$  est établie entre une source froide et une source chaude dont les températures respectives sont mesurées à l'aide de thermocouple standard de type K (composé de chromel-alumel) de 0,13 mm de diamètre. Cette mesure correspond à une mesure globale intégrant l'échantillon et les contacts.

La différence de potentiel est mesurée entre deux points de l'échantillon, au niveau des sources froides et chaudes. Les contacts ont été réalisés avec de la laque de graphite.

Les différents signaux sont mesurés par l'intermédiaire de l'interface d'un multimètre Keithley 2700 interfacé.

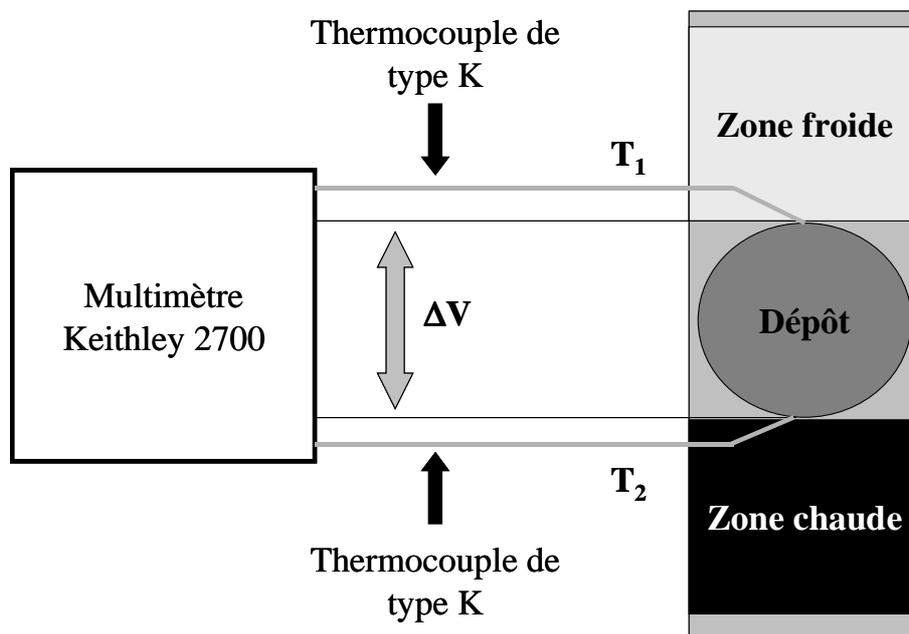


Figure II.5 : Schéma de montage de mesure du coefficient Seebeck

### C - Mesure de la résistivité

Les mesures de résistivité sont effectuées avec un appareil entièrement automatisé : HEM2000 (Hall Effect Measurement System) de la société EGK.

Le porte échantillon (Figure II.6) consiste en de petites plaques en bakélite de dimensions préétablies de manière à pouvoir être insérées sans difficulté dans la cellule de mesure.

Sur ce porte échantillon est gravé un circuit imprimé faisant apparaître les 4 points de contact A, B, C et D. L'échantillon à étudier est placé au centre de la plaquette, puis relié aux circuits imprimés par des fils d'aluminium soudés à la laque d'argent. Les mesures sont effectuées sous un champ magnétique perpendiculaire à la surface du film, généré par un dipôle de 0,51 T.

La température de travail est l'ambiante.

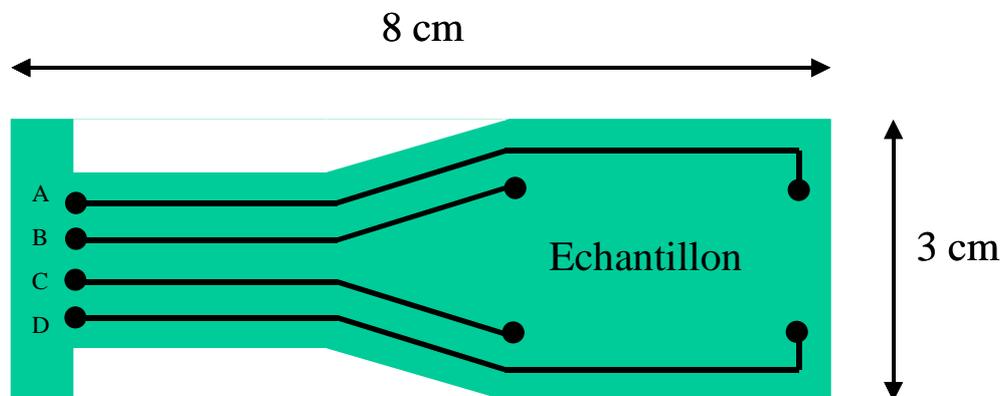


Figure II.6 : Schéma du porte échantillon utilisé pour l'effet Hall

# **CHAPITRE III : APPROCHE EXPERIMENTALE SUR LE**

## **SYSTEME $Bi^{III}/Te^{IV}$ POUR LA FORMATION D'UN**

### **BINAIRE DE TYPE $Bi_xTe_y$ PAR VOIE CHIMIQUE**

La première démarche expérimentale mise en place a pour but de vérifier la réalité d'un fonctionnement de la réaction de synthèse de  $Bi_2Te_3$  par la voie chimique de l'oxydoréduction en milieux aqueux.

Ce développement s'est d'abord engagé sur des tests qualitatifs et sous deux formes distinctes :

- Une première investigation est pratiquée en engageant l'espèce réductrice dans un contact direct avec la solution source de bismuth et de tellure. Il s'agit de la voie directe.
- Une autre voie, indirecte, est celle d'un dispositif de couplage galvanique entre la solution source et un compartiment séparé pour le travail du système de réduction. Cette forme d'action du réducteur par l'intermédiaire de deux électrodes est un moyen de localisation de la réaction de synthèse à l'interface électrode-électrolyte.

La présentation de ce chapitre repose sur deux parties correspondant aux deux modes d'approvisionnement en électrons :

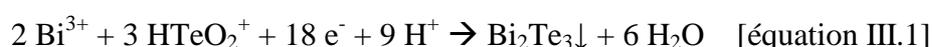
- Une première est relative à l'engagement d'un réducteur soluble pour ce premier mode de réduction.
- Un deuxième mode concerne l'oxydation d'un métal jouant, pour une opération de dépôt chimique, le rôle de substrat réducteur et donc provoquer un phénomène de cémentation.

# I – REDUCTEURS EN SOLUTION

## A – Approche théorique

### 1 – Approche thermodynamique

Les études précédentes sur la synthèse de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  par voie électrochimique [21] ont démontré que la réaction repose sur le fonctionnement du couple redox :



La valeur de potentiel normal de ce couple a été donnée par P. Magri [9] comme une valeur proche de 0,54 V par rapport à l'électrode normal à dihydrogène, proche de celle de  $\text{Te}^{\text{IV}}/\text{Te}^\circ$  et légèrement variable cependant avec la stœchiométrie du composé.

En conséquence, le fonctionnement possible en voie chimique impose sur le plan thermodynamique, l'intervention d'espèces réductrices engagées dans des couples redox ayant un potentiel normal nettement inférieur à + 0,54 V/ENH.

Il est donc ainsi possible de retenir un certain nombre de réducteurs à partir des tables de potentiels et pour les conditions opératoires adaptées pour la solution source qui est maintenue à un niveau d'acidité élevé.

En effet, nous avons gardé pour notre étude les paramètres d'élaboration et de travail des solutions sources en  $\text{Bi}^{\text{III}}$  et  $\text{Te}^{\text{IV}}$  définis pour les protocoles électrochimiques.

Pour la totalité des développements, les expérimentations s'effectueront en milieu nitrique non complexant et de concentration 1 M.

En accord avec les valeurs de potentiels normaux  $E^\circ$  de différents couples redox, nous avons retenu les différents réducteurs solubles présentés et classés par le potentiel du couple à  $\text{pH}=0$  dans le tableau suivant :

Nom	Couple redox	E° (V/ENH <sub>2</sub> )
Thiosulfate de sodium	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> /S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,09
Sulfate d'hydrazine	N <sub>2</sub> ↑/N <sub>2</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	-0,23
Acide oxalique	2CO <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-0,49
Hypophosphite de sodium	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> /NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	-0,5
Sulfite de sodium	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	-0,93
Chlorure d'hydroxylamine	N <sub>2</sub> ↑/2(NH <sub>2</sub> OH),H <sup>+</sup>	-1,87
Acide thioglycolique	(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> SH	

*Tableau III.1 : Liste des réducteurs retenus pour les tests qualitatifs*

Remarque : Malgré l'absence de données bibliographiques, nous avons également engagé une molécule pour ces propriétés réductrices :

- L'acide thioglycolique : C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>SH qui développe des réductions douces utilisées pour couper les ponts S-S des cheveux pour leur remise en forme par réoxydation en coiffure.

## 2 – Considération de l'aspect cinétique

Même si les conditions thermodynamiques sont rassemblées, une réaction n'existe que si elle se caractérise par une vitesse appréciable.

A ce stade de l'investigation, aucune donnée sur ce point n'est prévisible. Il faut remarquer cependant et par analogie avec les réactions de dépôts chimiques de divers métaux que les processus se développent :

- Lorsque la température de travail augmente
- Lorsque la concentration est élevée

- Lorsque l'acidité est maintenue à des valeurs basses ce qui est le cas des réducteurs azotés (hydroxylamine, hydrazine ou encore le borohydrure etc....)
- Lorsqu'une surface développe des propriétés catalytiques comme dans le cas du nickelage chimique et dont l'action de l'hypophosphite est catalysée par le dépôt formé.

L'enjeu est particulièrement difficile puisque la cinétique de la réaction recherchée doit être élevée et surtout localisée sur un support pour qu'un film à propriétés thermoélectriques se forme.

## **B – Expérimentations**

### 1 – Protocole des tests

Les essais ont été réalisés en bécher de 100 ml avec des volumes de solution de 50 ml ( $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}} = 2/3$ ,  $[\text{Te}^{\text{IV}}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ ,  $\text{pH}=0$ ).

Le réducteur est ajouté sous forme solide (ou concentré pour les liquides) après pesée de la quantité nécessaire pour traiter la solution dans un rapport stœchiométrique. C'est à dire en introduisant le nombre de mole de réducteur susceptible de fournir le nombre d'électrons nécessaire au développement total de la réaction dans le milieu réactionnel.

Par exemple : Pour 50 ml de la solution correspondant à  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}} = 2/3$  et  $[\text{Te}^{\text{IV}}]=2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ . La réduction totale conduirait à

$$2 \cdot 10^{-2} \times 50 / 10^3 \times 1/3 = 33,3 \cdot 10^{-5} \text{ moles de Bi}_2\text{Te}_3$$

Si le réducteur est l'hydrazine en milieu acide donc sous sa forme soluble  $\text{NH}_3\text{-NH}_3^{2+}$  dans le système



pour les

$$18 \times 33,3 \cdot 10^{-5} / 4$$

moles de sulfate d'hydrazine  $\text{NH}_3\text{-NH}_3\text{SO}_4$  soit une masse de

$$130 \times 18 \times 33,3 \cdot 10^{-5} / 4 = 0,195 \text{ g}$$

dans les 50 ml de la solution source contenant les espèces bismuth et tellure.

Sur le même principe de calculs, il a été engagé 0,377 g d'acide oxalique, 0,317 g d'hypophosphite de sodium, 0,377 g de sulfite de sodium, 70 mg de chlorure d'hydroxylamine, 0,372 g de thiosulfate de sodium, 126 µl d'acide thioglycolique.

Les milieux réactionnels sont maintenus à température ambiante et à 40 °C par une régulation adaptée durant 30 et 60 minutes.

## 2 - Résultats de l'étude de la voie directe

Le tableau III.2 regroupe les résultats visuels des expérimentations qualitatives et pour les différents réducteurs considérés :

Réducteur	Aspect visuel après 30 minutes à température ambiante	Aspect visuel après 60 minutes à température ambiante	Aspect visuel après 30 minutes à 40°C	Aspect visuel après 60 minutes à 40°C
Acide thioglycolique	Solution de couleur jaune	Précipité noir en solution	Précipité noir en solution	Précipité noir en solution
Acide oxalique	Précipité blanc	Précipité blanc	Décantation du précipité, solution limpide	Décantation du précipité, solution limpide
Hypophosphite de sodium	Solution limpide	Solution limpide	Solution limpide	Solution limpide
Sulfate d'hydrazine	Solution limpide	Solution limpide	Solution limpide	Solution limpide
Sulfite de sodium	Solution grise claire	Solution grise claire	Solution grise claire	Solution grise claire
Chlorure d'hydroxylamine	Solution limpide	Solution limpide	Solution limpide	Solution limpide
Thiosulfate de sodium	Solution de couleur jaune	Solution de couleur jaune	Précipité noir en solution	Précipité noir en solution

*Tableau III.2 : Résultats visuels obtenus pour chaque réducteur.*

Seuls l'acide thioglycolique et l'ion thiosulfate provoquent la formation d'une poudre noire, très fine, laissant supposer un résultat positif. Cependant les produits filtrés, lavés et séchés donnent des clichés de diffraction des rayons X (figure III.1) de matériaux mal cristallisés mais identifiables à celui du tellure élémentaire. Un traitement thermique de ces poudres (400°C, 2h, sous argon) a permis d'obtenir et de confirmer l'obtention du tellure élémentaire parfaitement cristallisé (figure IV.2). Il est à remarquer que le tellure élémentaire formé ne donne aucune réaction avec les ions  $\text{Bi}^{3+}$  présents contrairement à la proposition formulée par Gonzales [43] rappelée au chapitre I.

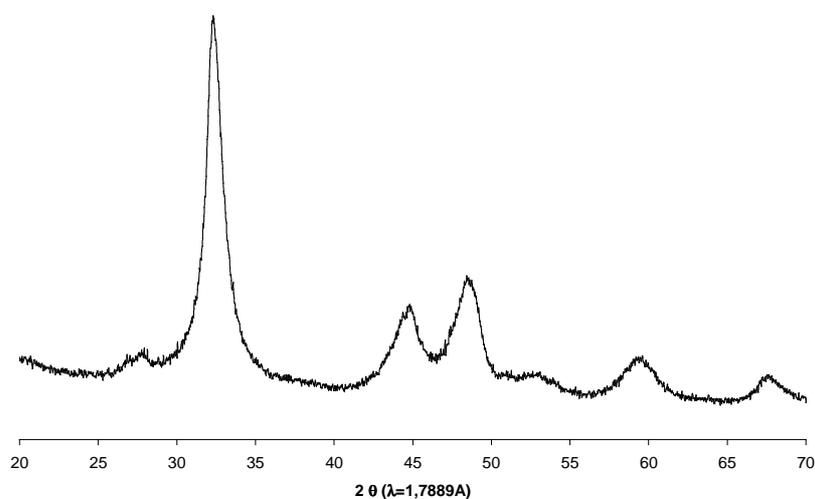


Figure III.1 : Diffractogramme du produit de réaction de l'acide thioglycolique et du thiosulfate de sodium avec la solution source après synthèse.

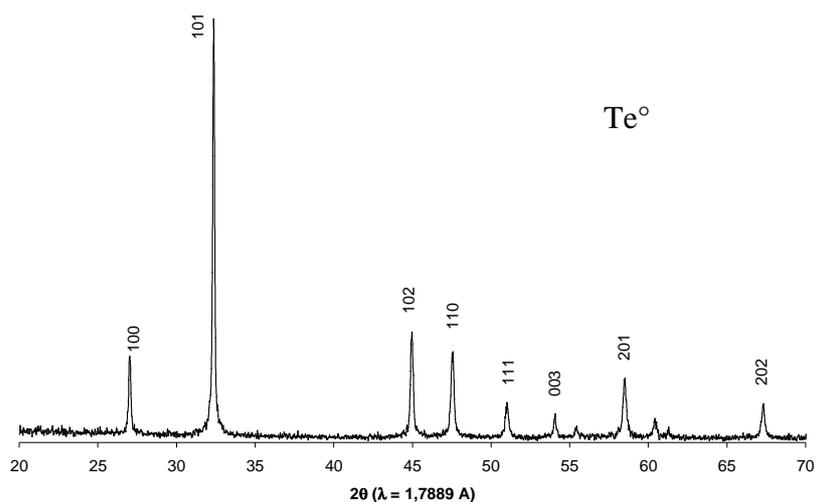


Figure III.2 : Diffractogramme du produit de réaction de l'acide thioglycolique et du thiosulfate de sodium avec la solution source après traitement thermique (400°C, 2h, sous argon)

Dans le cas de l'acide oxalique, on relève la formation d'oxalate de bismuth mais aucune réduction de cémentation.

Des tests menés avec un large excès (2 fois stœchiométrique) de réducteur confirment les précédents résultats.

### 3 – Discussion

Les tests effectués démontrent qu'aucun des réducteurs solubles envisagés ne provoque le fonctionnement du couple redox dans le sens d'un processus de synthèse de tellure de bismuth même dispersé au cœur du milieu réactionnel et ceci bien que les conditions thermodynamiques aient été réunies.

De ce constat, nous pouvons souligner les points suivants :

- En premier lieu et sur le plan thermodynamique, on peut envisager l'intervention de phénomènes de complexation ou de précipitation du bismuth (oxalate de bismuth) conduisant à une évolution du système  $\text{Bi}^{\text{III}}, \text{Te}^{\text{IV}}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$  vers les bas potentiels.
- En deuxième lieu, il est vraisemblable de penser que la cinétique d'action des réducteurs reste nulle pour le milieu acide nécessaire à la stabilité de la solution source.
- Enfin il serait certainement nécessaire d'effectuer une recherche empirique de surfaces permettant la catalyse des réactions, phénomènes nécessaires pour localiser la déposition par voie chimique d'un film du matériau recherché.

### 4 - Extension au couplage galvanique ou voie indirecte

Pour corriger l'interaction possible du bismuth (voir de l'ion tellurite) avec les capacités complexantes du réducteur, un prolongement expérimental a été effectué. Il concerne un travail en couplage galvanique dans une cellule permettant la séparation de la

solution source contenant les cations bismuth et tellure et du milieu nitrique contenant le réducteur.

Le couplage électrique entre deux électrodes chimiquement inactives (exemple le platine, l'or, ou encore le tellure de bismuth lui-même etc....) permet en principe le développement de l'oxydation du réducteur à l'interface de l'électrode et d'engager des électrons libérés dans une réduction à l'interface de la deuxième électrode dans la solution source.

### *a - Développement expérimental*

Les tests ont essentiellement porté sur les réducteurs reconnus comme actifs dans l'étude préliminaire, c'est à dire le thiosulfate de sodium et l'acide thioglycolique.

Les montages n°1 (Figure II.3) et n°2 (Figure II.4) présentés dans le chapitre précédent permettent de suivre à partir d'un potentiostat :

- Soit le potentiel pris par l'ensemble des deux électrodes court circuitées par rapport à une électrode de référence.
- Soit le courant galvanique qui s'établit indiquant ainsi une vitesse de dépôt éventuelle.

Le compartiment 1 contient le réducteur dans 50 ml de solution nitrique 1 M, l'électrode est une lame d'or de 1 cm<sup>2</sup> de surface active.

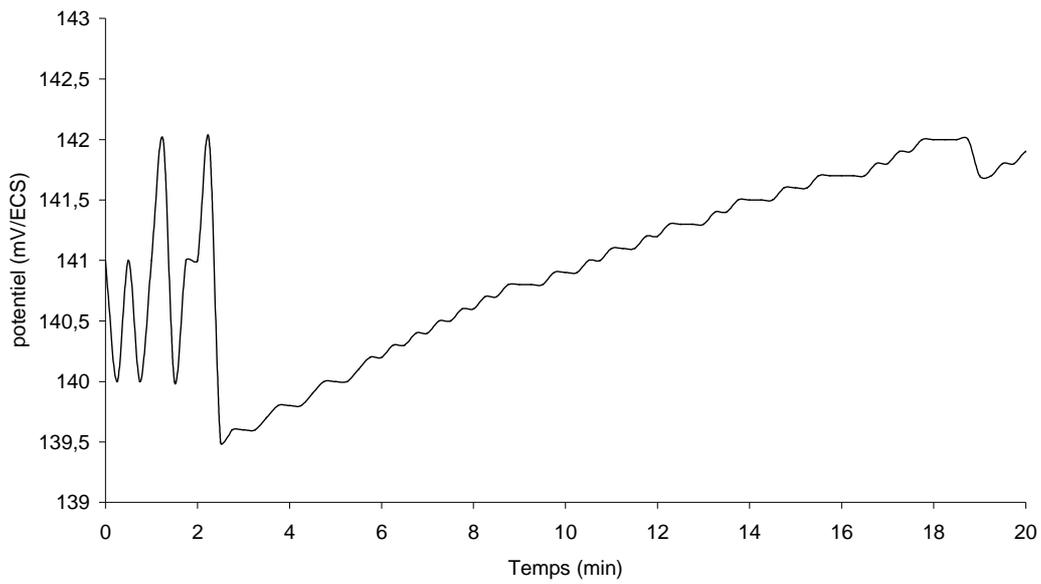
Le compartiment 2 contient 50 ml de solution source avec  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}} = 2$  et  $[\text{Te}^{\text{IV}}] = 5 \cdot 10^{-3}$  M. L'électrode support est une lame de platine de 1 cm<sup>2</sup> de surface active.

Enfin le compartiment 3 contient de l'acide nitrique molaire et reçoit l'électrode de référence au calomel saturée en chlorure de potassium pour le contrôle des potentiels.

### *b - Résultats*

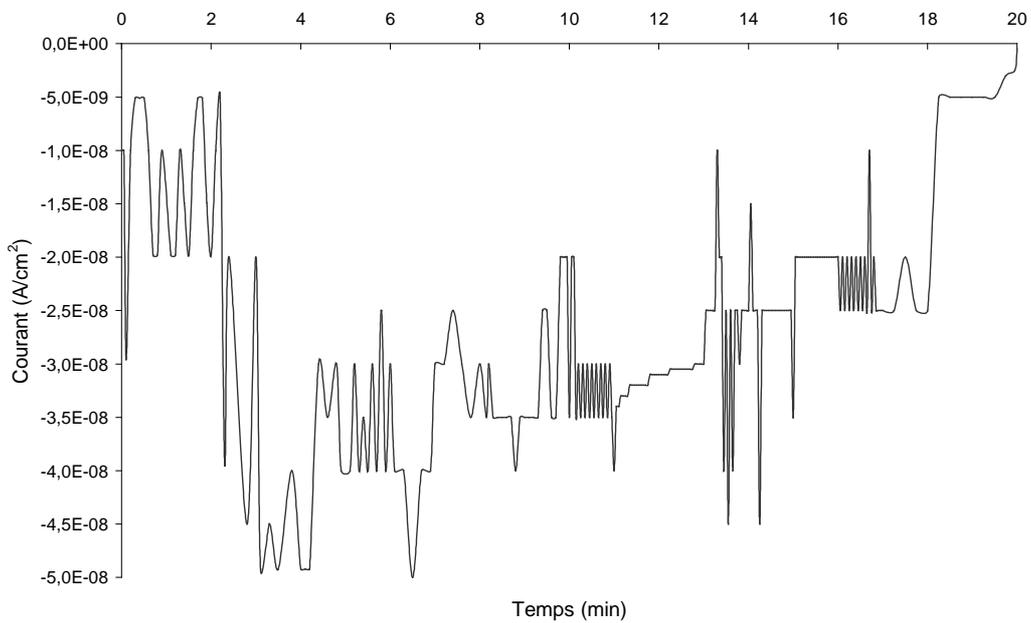
Aucun dépôt n'a pu être produit dans ces tests même lorsque le réducteur a été utilisé dans une proportion de deux fois la quantité nécessaire à la consommation totale des éléments sources du compartiment central.

Ci-dessous sont représentés un suivi potentiométrique et un suivi de courant d'échange au cours du couplage galvanique avec action des réducteurs solubles :



*Figure III.3 : Suivi potentiométrique lors du couplage galvanique avec comme réducteur soluble l'acide thioglycolique en quantité deux fois stœchiométrique.*

Le relevé potentiométrique (figure III.3) pour le réducteur présenté (acide thioglycolique) ne fait pas état de mesure stable, il en est de même pour l'ion thiosulfate.



*Figure III.4 : Suivi du courant lors du couplage galvanique avec comme réducteur l'acide thioglycolique en quantité deux fois stœchiométrique.*

Le suivi des courants lors du couplage galvanique en présence d'acide thioglycolique fait état de relevés de valeurs très faibles et attribuables à des courants résiduels et donc marquant l'absence de courant d'échange et donc de déposition du matériau thermoélectrique visé.

### Conclusion :

Il résulte de cette étude, volontairement conduite en milieu acide, que le recours à une voie chimique pour la synthèse de tellure de bismuth n'est pas envisageable à partir de réducteurs solubles pour le traitement de la solution source.

Il semble que le niveau d'acidité du milieu retenu ne permette pas la cinétique de réduction et la localisation de formation du matériau. Nous n'avons pas prolongé outre mesure cette recherche sur d'autres milieux.

Les investigations suivantes se sont donc portées vers l'étude de la réactivité de réducteurs métalliques.

## **II – REDUCTEURS METALLIQUES**

Ce développement est relatif à l'exploitation du pouvoir réducteur de nombreux métaux comme source d'électrons pour la réaction de synthèse de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Un élément important ici est, pour un contact direct, la localisation de la réaction à l'interface métal/solution source de  $\text{Bi}^{\text{III}}$ ,  $\text{Te}^{\text{IV}}$  et le développement du matériau sous la forme d'une réaction de cémentation.

### **A - Approche théorique**

#### 1 – Considérations thermodynamiques

De manière analogue à la démarche effectuée pour les réducteurs solubles, le choix des supports métalliques est donné par la valeur des potentiels normaux des systèmes :



Sur le plan thermodynamique, ces potentiels normaux doivent être inférieurs à 0,54 V / ENH potentiel d'oxydo-réduction du système  $\text{Bi}^{\text{III}}, \text{Te}^{\text{IV}}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

La figure III.5 permet de répertorier les différents métaux envisageables.

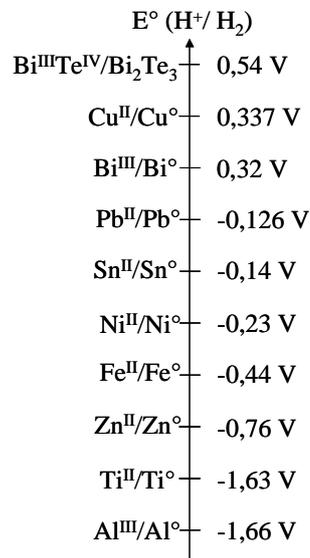


Figure III.5 : Echelle de potentiels normaux des réducteurs métalliques envisagés et du matériau thermoélectrique visé.

## 2 - Considérations sur le paramètre cinétique

Les réactions de cémentation sont, en chimie des matériaux métalliques, relativement répandues.

On constate que la croissance des couches cimentées est de l'ordre de plusieurs microns à l'heure. Il est à remarquer cependant et en relation avec la structure du film obtenu qui peut être très compacte et couvrant que la cinétique de cémentation peut être affectée dans ce cas d'un phénomène assimilé à de la passivation.

Au contraire pour des dépôts non couvrants, il peut se mettre en place un processus de couplage galvanique conduisant à des couches épaisses mais avec le défaut d'être imparfaitement structurées.

## **B - Développement expérimental**

### 1 - Protocole des tests

Les investigations préliminaires ont été effectuées dans des béchers de 100 ml dans lesquels sont placés 50 ml de solution de synthèse ( $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}} = 2/3$ ,  $[\text{Te}^{\text{IV}}] = 2.10^{-2}\text{mol/l}$ ). L'étude consiste à plonger dans cette solution source, le réducteur métallique sous forme d'un barreau ou d'une plaque en limitant à  $1\text{ cm}^2$  la surface de contact. La réaction de cémentation est prolongée durant une heure à température ambiante.

Un suivi de la réaction en fonction du temps peut être effectué en relevant le potentiel du métal par rapport à une électrode de référence au calomel saturée en KCl munie d'un pont salin.

Les produits formés sont rincés, séchés et détachés de leurs supports puis soumis aux études de caractérisations de stœchiométrie et de structure cristalline.

### 2 – Résultats

#### *a - Développement des réactions*

Le tableau III.4 présente les résultats visuels obtenus sur les différents réducteurs métalliques testés :

<b>Support 1 cm<sup>2</sup></b>	<b>Aspect visuel après 20 min</b>	<b>Aspect visuel après 40 min</b>	<b>Aspect visuel après 60 min</b>
Cuivre	Aspect noir bleuté adhérent	Aspect noir adhérent	Aspect noir adhérent
Bismuth	Dépôt noir	Dépôt noir	Dépôt noir uniforme
Plomb	Aspect noir pulvérulent dégageant gazeux faible	Aspect noir pulvérulent dégageant gazeux faible	Aspect noir pulvérulent dégageant gazeux faible
Etain	Aspect noir dégageant gazeux	Aspect noir dégageant gazeux	Aspect noir dégageant gazeux
Nickel	Dépôt gris, adhérent	Dépôt gris, adhérent, couvrant	Dépôt gris, adhérent, couvrant
Fer	Aspect noir pulvérulent, dégageant gazeux important	Aspect noir pulvérulent, dégageant gazeux important	Aspect noir pulvérulent, dégageant gazeux important
Zinc	Aspect noir pulvérulent, dégageant gazeux important	Aspect noir pulvérulent, dégageant gazeux important	Aspect noir pulvérulent, dégageant gazeux important
Titane	Aucun changement observé	Corrosion du titane sans formation de dépôt	Corrosion du titane sans formation de dépôt
Aluminium	Dépôt blanc très fin couvrant	Dépôt blanc très fin couvrant	Dépôt blanc très fin couvrant

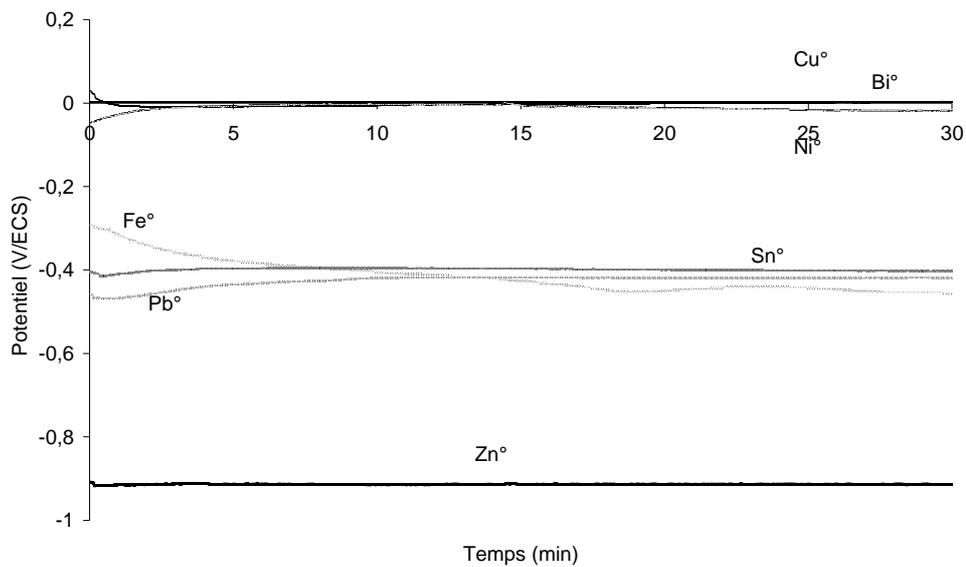
*Tableau III.4 : Observations visuelles des réactions sur les différents métaux à différents instants de réaction*

On constate donc que la totalité des métaux constituent des supports réducteurs conduisant à une réaction de cémentation de matériaux sous forme de films adhérents (cas du cuivre, du nickel, de l'étain, et du bismuth) ou de matériaux pulvérulents (cas du zinc, du plomb et du fer).

Pour les substrats comme l'aluminium et le titane, la réactivité ne développe pas de manière sensible une réaction de synthèse. Le phénomène de passivation bien connu pour ces métaux à cations très acides, bloque quasi instantanément leur pouvoir réducteur vis à vis de la réaction cherchée.

### *b - Suivi potentiométriques*

L'ensemble des relevés potentiométriques de l'électrode permettant la réduction des cations en fonction du temps est rassemblé figure III.6 :



*Figure III.6 : Suivi potentiométrique des métaux directement plongés dans la solution ( $Bi^{III}/Te^{IV} = 2$ ,  $[Te^{IV}] = 5.10^{-3} M$ ), relevés du potentiel pendant la réaction de cémentation sur les différents réducteurs métalliques (métaux massifs surface de  $1 cm^2$ )*

Les relevés potentiométriques correspondant à un potentiel mixte d'équilibre du dépôt avec les ions en solution montrent qu'un potentiel de corrosion se stabilise rapidement pour les différents métaux pour atteindre des valeurs de l'ordre de :

- $E^\circ = 0 \text{ mV/ECS}$  pour le cuivre, le nickel et le bismuth
- $E^\circ = -400 \text{ mV/ECS}$  pour l'étain le plomb et le fer
- $E^\circ = -900 \text{ mV/ECS}$  pour le zinc

Aucune valeur stable n'a pu être relevée pour les métaux passivables comme le titane et l'aluminium.

## C - Caractérisation des produits formés

### ➤ Cas du cuivre

La formation d'un film adhérent de couleur noire est obtenue. Le diffractogramme (Figure III.7) du produit décollé correspond à un matériau bien cristallisé et dont toutes les raies du cliché de diffraction correspondent à celles du composé  $\text{Cu}_2\text{Te}$  (fichier JCPDS 070106).

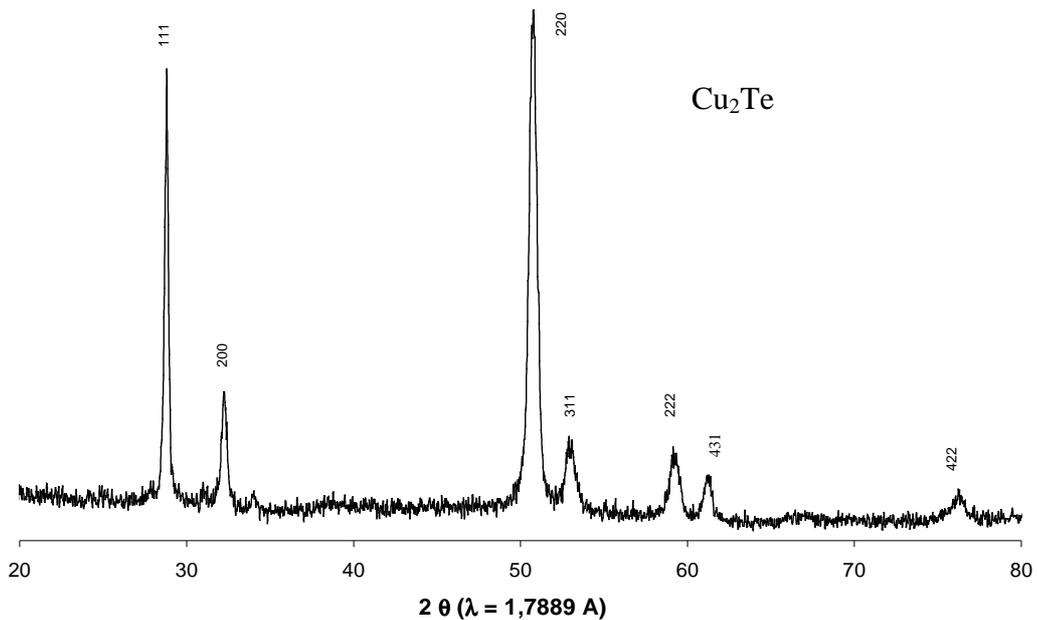


Figure III.7 : Diffractogramme du produit de réaction sur  $\text{Cu}^\circ$  dans une solution  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}} = 2/3 [\text{Te}^{\text{IV}}] = 2.10^{-2} \text{ M}$  en l'absence de traitement thermique.

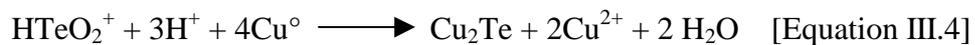
d(hkl) théorique	d(hkl) expérimentaux	I théorique	I expérimentaux	raie		
				h	k	l
3,51	3,6	100	80	1	1	1
3,04	3,07	10	13	2	0	0
2,16	2,175	100	100	2	2	0
1,84	1,86	70	20	3	1	1
1,77	1,78	40	18	2	2	2
1,53	non détecté	20	0	4	0	0
1,41	1,42	40	10	3	3	1
1,37	non détecté	20	0	4	2	0
1,25	1,254	60	50	4	2	2
1,035	non détecté	20	0	5	3	1

Tableau III.5 : Récapitulatif du diffractogramme obtenu sur cuivre en comparaison avec le diffractogramme de  $\text{Cu}_2\text{Te}$  théorique.

Le tableau III.5 permet une comparaison du diffractogramme obtenu par analyse du cément obtenu sur cuivre, il est notable que les pics obtenus correspondent à la formation de  $\text{Cu}_2\text{Te}$ .

La formation de tellure cuivreux est confirmée par l'analyse de composition effectuée par microsonde de Castaing, l'analyse quantitative du composé donne en effet des pourcentages atomiques de 66,7 % en cuivre et 33,3 % en tellure soit la forme  $\text{Cu}_2\text{Te}$ .

La réaction de cémentation est donc :



Il est à remarquer que dans ce cas, la présence de  $\text{Bi}^{3+}$  n'a aucun effet, et que la formation du tellure cuivreux résulte du fonctionnement en réduction d'un système redox :



Provoqué par le système :



En effet, la forme  $\text{Cu}^{\text{I}}$  normalement instable en milieu aqueux est ici stabilisée du fait de l'engagement de cette espèce dans le composé  $\text{Cu}_2\text{Te}$ .

Le cuivre métal est le réducteur mais aussi la source des ions cuivreux.

Ce système qui se développe en présence de  $\text{Bi}^{3+}$  doit donc avoir un potentiel normal supérieur à 0,54 V/ENH et se situer sur le plan thermodynamique dans une hiérarchie de potentiels normaux selon la figure III.8 :

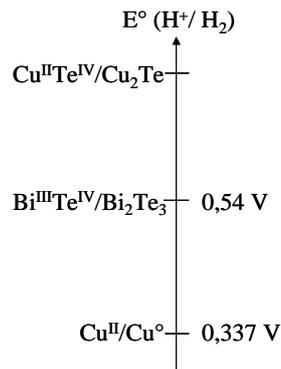


Figure III.8 : Echelle de potentiels normaux des systèmes engageant le cuivre et les cations bismuth et tellure.

Une image obtenue par microscopie électronique à balayage est représentée figure III.9

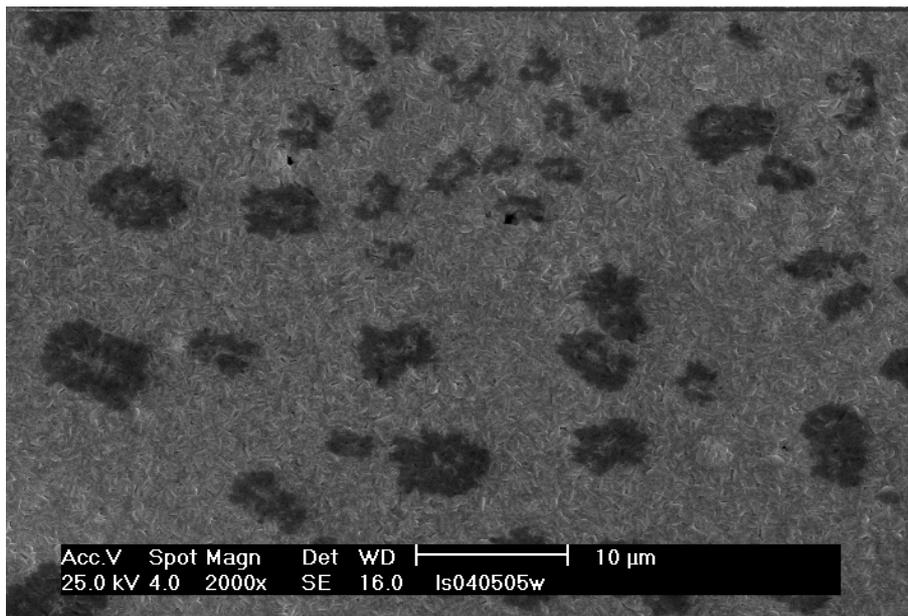


Figure III.9 : Image par microscopie électronique à balayage du produit de synthèse obtenu sur  $\text{Cu}^\circ$  après cémentation

L'image obtenue par microscopie électronique à balayage du film cimenté sur cuivre directement après déposition montre que dans ce cas, la déposition se fait de manière éparse sur toute la surface du cuivre. Nous pouvons remarquer que les taches noires de corrosion d'environ  $5 \mu\text{m}$  de diamètre sont assez dispersées de manière assez homogène.

➤ Cas du nickel :

Dès les premiers instants, la surface du nickel se ternit et le revêtement gris noir se formant à la surface peut être étudié directement par diffraction des rayons X : (Figure III.10)

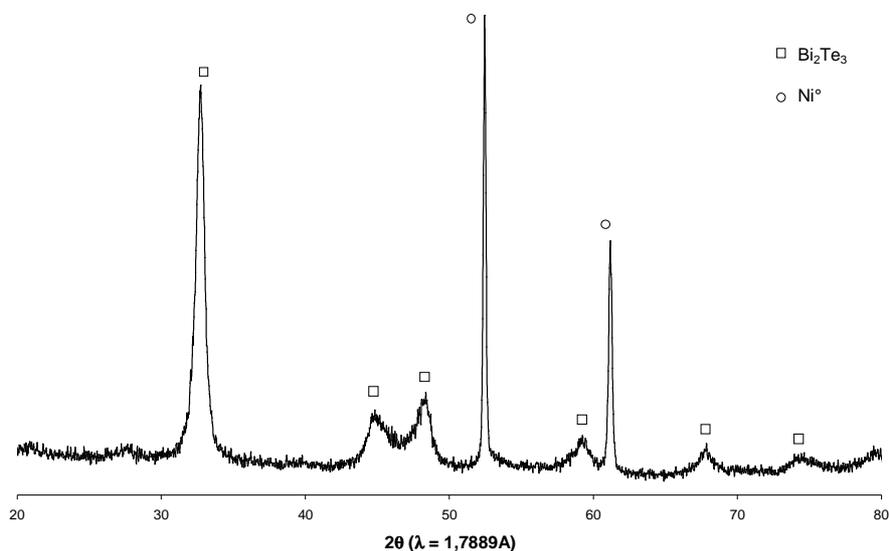


Figure III.10 : Diffractogramme du produit de réaction sur  $Ni^{\circ}$  dans une solution  $Bi^{III}/Te^{IV} = 2/3$ ,  $[Te^{IV}] = 2 \cdot 10^{-2} M$  en l'absence de traitement thermique.

Le diffractogramme dénote un produit relativement bien cristallisé et dont le relevé des  $d(h,k,l)$  implique une structure rhomboédrique de type  $Bi_2Te_3$ .

d(hkl) théorique	d(hkl) expérimentaux	I théorique	I expérimentaux	raie		
				h	k	l
5,078	non détecté	8	0	0	0	6
3,222	3,220	100	100	0	1	5
2,376	2,367	25	30	1	0	10
2,192	2,184	25	32	1	1	0
2,031	non détecté	6	0	0	0	15
1,812	1,808	8	10	2	0	5
1,611	1,603	6	8	0	2	10
1,490	1,485	8	10	1	1	15
1,397	1,404	6	8	1	2	5
1,298	non détecté	4	0	2	1	10

Tableau III.6 : Récapitulatif du diffractogramme obtenu sur nickel en comparaison avec le diffractogramme de  $Bi_2Te_3$  théorique.

Le diffractogramme du produit obtenu sur nickel permet d'identifier sans ambiguïté la formation de tellure de bismuth de type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

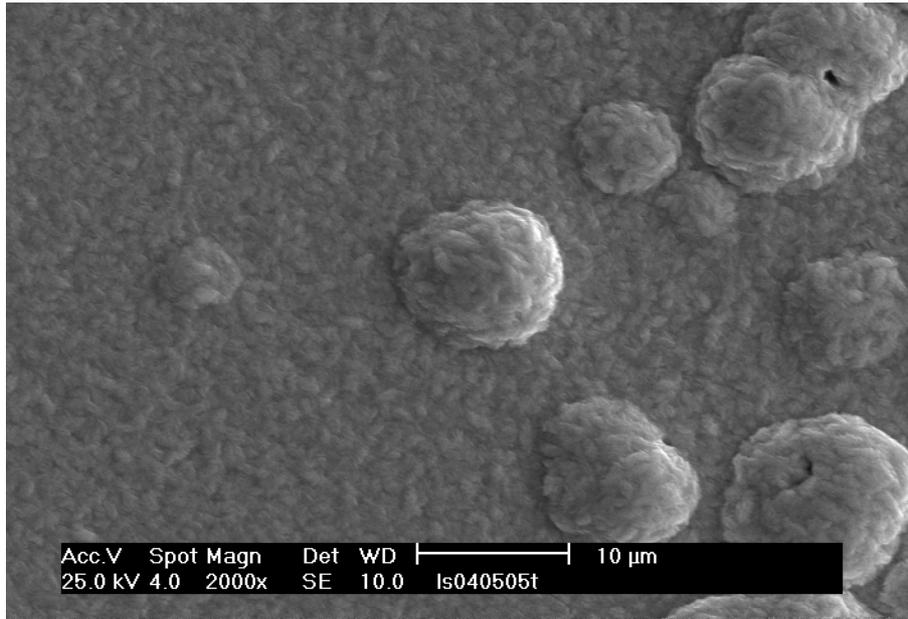
D'une manière générale, il se révèle aussi des raies de diffraction du nickel métal sous-jacent bien marquées pour les temps de cémentation courts.

Dans cette configuration de contrôle, il faut noter que les intensités relevées pour le film n'indiquent pas un développement orienté du ciment selon les axes de croissance privilégiés contrairement aux électrodépôts.[30]

De plus, l'analyse élémentaire par microsonde de Castaing du produit décollé du support donne des pourcentages atomiques de 35,2 % de bismuth, 64,8 % de tellure et 0 % de nickel ce qui se traduit par un tellure de bismuth de stœchiométrie  $\text{Bi}_{1,76}\text{Te}_{3,24}$ .

Il est également à noter que le potentiel de corrosion qui se stabilise assez rapidement au cours de la réaction de cémentation a une valeur moyenne de  $-40$  mV/ECS, c'est à dire dans un domaine où les électrodépôts pour ces conditions ont également des stœchiométries marquées par des valeurs de x dans  $\text{Bi}_x\text{Te}_y$  nettement inférieures à 2.

Une image du ciment obtenu sur nickel massif obtenue par microscopie électronique à balayage est représentée figure III.11 :



*Figure III.11 : Image par microscopie électronique à balayage du produit de synthèse obtenu sur Ni° après cémentation.*

L'examen de la morphologie du ciment (Figure III.11) par microscopie à balayage montre un matériau constitué d'un ensemble de cristallites en « grain de riz » de taille de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ .

Cette image très proche de celles obtenues via les électrodépôts est marquée cependant ici par la formation d'agrégats dont la formation doit être attribuée à une croissance hors contact avec la surface du nickel et donc vraisemblablement dans un processus de couplage galvanique interne.

➤ Cas de l'étain :

Dès la mise en contact avec la solution source, la surface de l'étain se ternit avec formation d'un dépôt noir accompagné d'un léger dégagement gazeux. Le ciment reste adhérent mais peut être aisément détaché du métal.

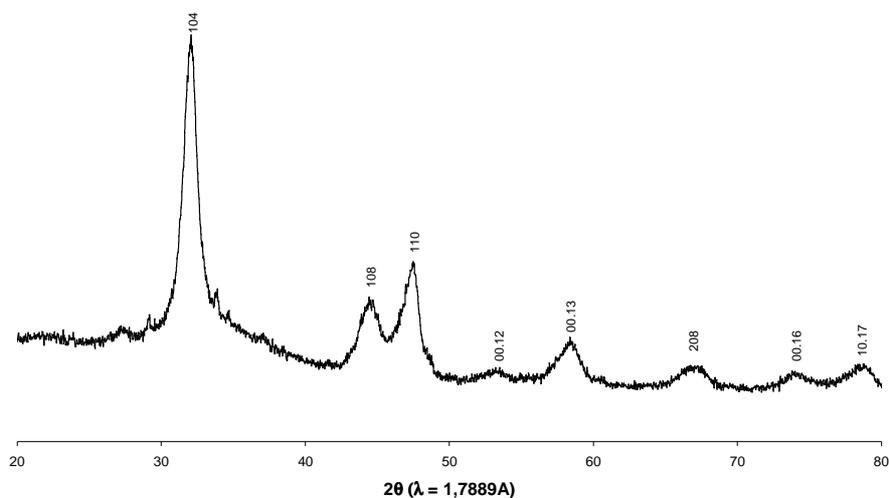


Figure III.12 : Diffractogramme du produit de réaction sur  $\text{Sn}^\circ$  dans une solution  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}} = 2/3$ ,  $[\text{Te}^{\text{IV}}] = 2.10^{-2} \text{ M}$  en l'absence de traitement thermique.

Le produit démontre une cristallisation peu satisfaisante, les pics de diffraction sont en effet relativement étalés (Figure III.12) et peuvent être confrontés à ceux de la fiche ASTM n° 190176 répertoriée à la composition  $\text{Bi}_5\text{Te}_3$ .

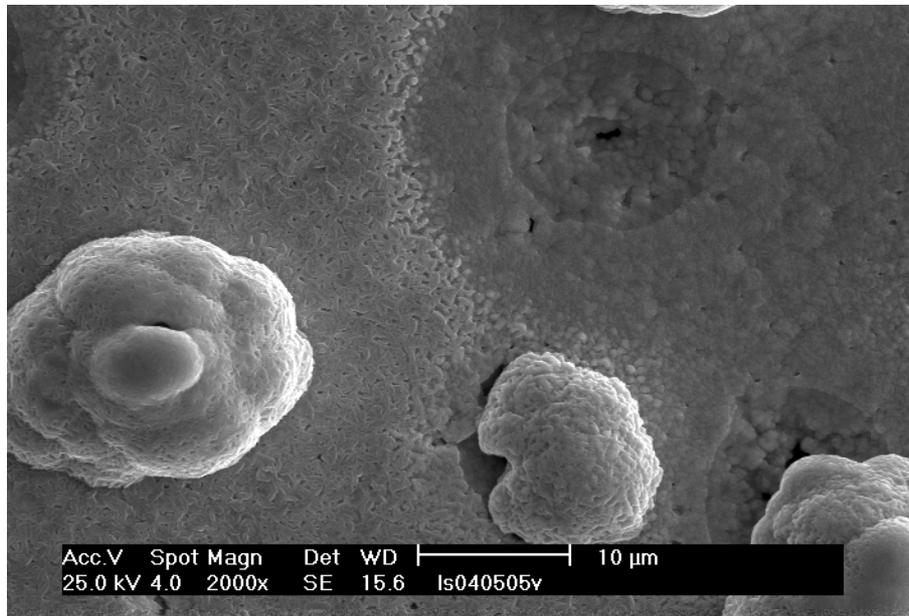
d(hkl) théorique	d(hkl) expérimentaux	I théorique	I expérimentaux	raie		
				h	k	l
3,880	3,890	10	10	1	0	1
3,260	3,265	100	100	0	1	20
2,370	2,367	70	33	1	0	4
2,240	2,236	60	45	1	1	0
2,000	1,980	50	15	0	0	6
1,844	1,837	50	26	2	0	20
1,621	1,617	50	18	0	2	40
1,493	1,487	60	16	1	1	60
1,426	1,424	40	19	1	2	20
1,398	1,397	40	18	0	1	80
1,316	1,312	30	15	2	1	40

Tableau III.7 : Récapitulatif du diffractogramme obtenu sur étain en comparaison avec le diffractogramme de  $\text{Bi}_5\text{Te}_3$  théorique.

L'analyse élémentaire confirme l'obtention d'un composé  $\text{Bi}_x\text{Te}_y$  avec des pourcentages atomiques de 60,8 % pour le bismuth et 39,2 % pour le tellure.

On a donc pour une formulation de type  $\text{Bi}_5\text{Te}_3$  un composé  $\text{Bi}_{4,86}\text{Te}_{3,13}$  ou pour une formulation de type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  un ciment de stœchiométrie  $\text{Bi}_{3,04}\text{Te}_{1,96}$ .

Il y a donc formation d'un composé binaire très fortement excédentaire en bismuth par rapport au matériau visé de stœchiométrie  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .



*Figure III.13 : Image obtenue par microscopie électronique à balayage du ciment obtenu sur  $\text{Sn}^\circ$ .*

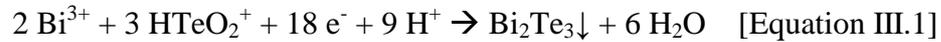
De plus l'examen du dépôt par microscopie électronique à balayage fait état d'une surface très perturbée et où là encore, on distingue de nombreux amas issus vraisemblablement d'un processus de couplage galvanique interne.

➤ Cas du fer, du plomb et du zinc :

Lors de la cémentation sur les substrats de fer, plomb et zinc ; la formation d'un composé pulvérulent est accompagnée d'un fort dégagement gazeux. Cette observation fait état de la réduction du proton en  $\text{H}_2$ . De plus, aucun dépôt sur le substrat n'a été obtenu, le manque d'adhérence, la taille très petite des particules ne permettent pas la caractérisation du ciment.

➤ Cas spécifique du bismuth métal :

Pour l'interprétation de fonctionnement du système redox :



Il est possible de s'adresser à différents modèles reposant sur des processus d'oxydoréduction bien distincts :

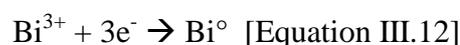
1. Un premier correspond à une « vision » ionique du tellure de bismuth en impliquant pour sa synthèse une réduction directe de la forme IV ( $\text{HTeO}_2^+$ ) en forme  $\text{Te}^{\text{II}}$  en présence du cation  $\text{Bi}^{3+}$ . La formation d'un composé stable et insoluble  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  rend possible la transformation directe de  $\text{Te}^{\text{IV}}$  en  $\text{Te}^{\text{II}}$  et ceci à des potentiels plus élevés que ceux prévus pour la formation de  $\text{Te}^\circ$ .

Ce modèle limite qui constitue le support de notre interprétation de la formation des électrodépôts possède l'avantage de rendre compte correctement des synthèses électrochimiques et de l'influence des paramètres chimiques et électrochimiques qui y interviennent.

2. A l'opposé, un modèle fondé sur la formation d'alliage est préconisé par certains auteurs [29] pour interpréter le processus de formation des composés. Pour ceux-ci, la formation de l'électrodépôt serait la réduction à l'état élémentaire de  $\text{Bi}^\circ$  et  $\text{Te}^\circ$  à partir de la réduction propre de  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{HTeO}_2^+$ . La formation concomitante de ces deux éléments conduisant alors à un alliage.

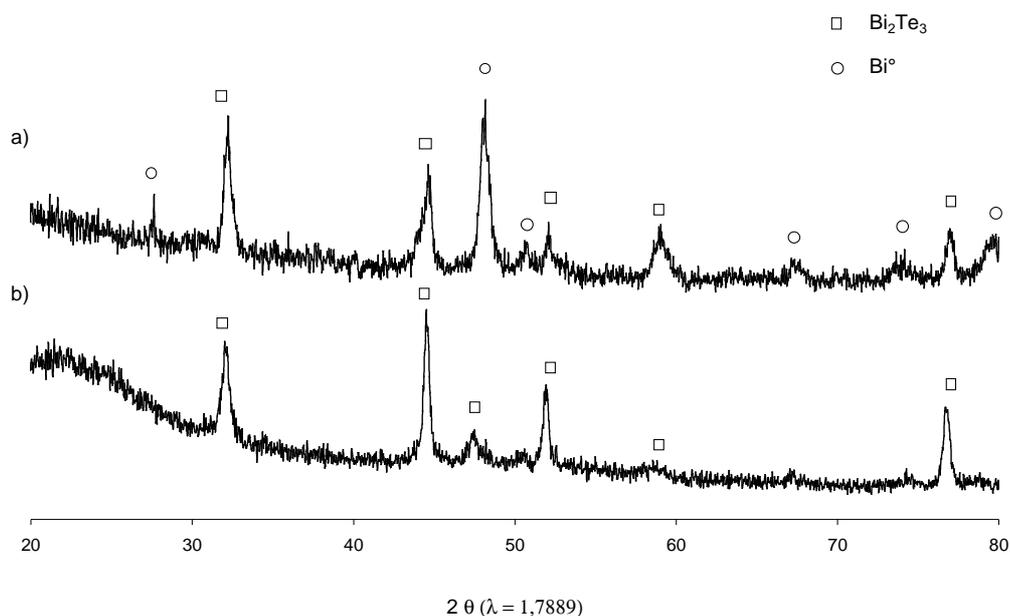
Devant ces deux modèles extrêmes sur le plan des phénomènes d'oxydoréduction, nous avons mené une étude spécifique sur l'action du bismuth métal sur la solution  $\text{Bi}^{\text{III}}$ ,  $\text{Te}^{\text{IV}}$ .

En effet, le système :



est caractérisé à pH=0 par un  $E^\circ = 0,32\text{V}/\text{ENH}_2$  (très proche de celui du cuivre). Le pouvoir réducteur du bismuth est donc théoriquement candidat à provoquer le fonctionnement du système redox de synthèse de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  avec un  $E^\circ = 0,54\text{V}/\text{ENH}_2$ .

Dans le cas où un barreau de bismuth est plongé dans la solution source ( $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}} = 2$ ,  $[\text{Te}^{\text{IV}}] = 2.10^{-2}\text{M}$ ,  $\text{HNO}_3$  1M), une réaction de cémentation se produit. Le ciment obtenu est facilement isolé de la surface métallique.



*Figure III.14 : Diffractogrammes obtenus par dépôt chimique sur du bismuth métal dans deux solutions différentes, a) dans une solution contenant uniquement des cations tellurites, b) dans une solution de dépôt chimique contenant les deux cations bismuth et tellure dans un rapport de deux et dans les deux cas, une concentration en  $\text{Te}^{\text{IV}}$  égale à  $2.10^{-2}$  M.*

L'analyse radiocristallographique est donnée par la figure IV.14, le cliché obtenu est conforme à la formation d'un composé  $\text{Bi}_x\text{Te}_y$  de structure  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

La réaction permettant la réduction des cations et donc la formation du matériau visé est la suivante :



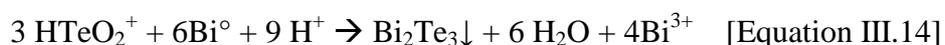
L'analyse de la stœchiométrie donne un pourcentage atomique de 33% en bismuth et de 67% en tellure conduisant à la formation de  $\text{Bi}_{1,63}\text{Te}_{3,37}$  en accord avec la zone de potentiel pour le développement de cette stœchiométrie.

Dans le cas où le barreau de bismuth est plongé dans une solution nitrique molaire ne contenant que du tellure au degré IV à la concentration identique de  $2 \cdot 10^{-2}$  M, on constate une nouvelle fois la formation d'un composé gris foncé mais de manière plus lente. Sa récupération en était que plus difficile et a nécessité un grattage vigoureux. Le produit formé est caractérisé.

Le cliché de diffraction des rayons X (Figure III.14) fait état de la présence de tellure de bismuth mais également de  $\text{Bi}^\circ$  vraisemblablement entraîné par la récupération mécanique du produit. Il faut noter qu'il n'y a pas de formation de tellure élémentaire ce qui aurait dû être le cas si on se réfère au modèle impliquant la co-déposition au préalable du  $\text{Te}^\circ$  et du  $\text{Bi}^\circ$ .

Le barreau de bismuth ne peut provoquer la formation de bismuth élémentaire et la co-déposition ne peut être réalisée. On peut remarquer que la cémentation du cuivre par le zinc n'a jamais conduit à la formation d'un laiton.

Ces expérimentations épaulent donc le modèle « ionique » et pour la formation de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  à partir de bismuth métal et une solution de  $\text{Te}^{\text{IV}}$  seul, on a donc la réaction :



Le bismuth métal est alors comme dans le cas du cuivre, le réducteur du  $\text{Te}^{\text{IV}}$  et la source d'ions  $\text{Bi}^{3+}$  nécessaire au développement de la réaction redox.

Ce développement confirme que le mode de la seule réduction de  $\text{Te}^{\text{IV}}$  pour la synthèse de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  permet une interprétation de tous les phénomènes chimiques et électrochimiques constatés.

## D - Etude des couplages galvaniques

### 1 - Présentation et protocoles expérimentaux

Fondé sur la même application thermodynamique, une extension des éléments d'investigation expérimentale a été menée en cellule à trois compartiments, séparés par un fritté. Deux compartiments constituent les éléments actifs de la pile constituée selon le schéma présenté figure III.15.

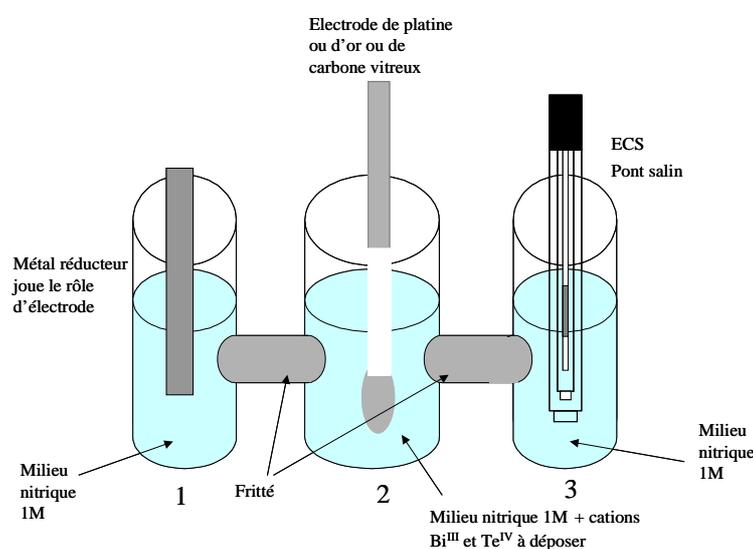
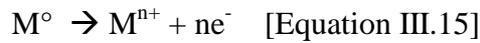


Figure III.15 : Schéma de montage pour l'étude en couplage galvanique

Un premier compartiment reçoit l'électrode métallique (les métaux envisagés pour la réduction) en milieu  $\text{HNO}_3$  1M. Un deuxième compartiment au centre du dispositif reçoit les solutions sources de  $\text{Bi}^{\text{III}}$ ,  $\text{Te}^{\text{IV}}$ ,  $\text{HNO}_3$  1M dans lesquelles plongent des électrodes inattaquables (Pt, Au, Carbone Vitreux). Le troisième compartiment reçoit une électrode de référence, qui est en réalité un pont salin pour l'intervention d'un contrôle potentiostatique du couplage galvanique réalisé sur le principe d'un court circuit entre les deux électrodes où se situent les réactions d'oxydoréduction.

Le couplage galvanique conduit à provoquer l'oxydation de la surface du métal réducteur et le développement dans les sens de la réduction de la réaction électrochimique conduisant à la synthèse de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  selon les réactions aux électrodes suivantes :

- Compartiment 1 :



- Compartiment 2 :



Les électrodes supports des dépôts sont des lames de métaux inactifs dans le processus de réduction exploité. Il s'agit d'électrodes de platine et d'or de 1 cm<sup>2</sup> de surface. Un troisième type d'électrode a également été mis en place. Il s'agit d'un barreau de tellurure de bismuth massif muni d'un contact permettant sa mise en électrode. Ce développement particulier avait pour objectif de s'assurer que les dépôts se développent de manière identique sur le matériau lui même.

En remarquant que le couplage galvanique procède en réalité d'une synthèse électrochimique, nous avons donc été conduit à adopter; concernant cette étude; la composition reconnue comme optimale [30] pour la formation d'électrodépôts à stoechiométrie adaptée dans le développement des propriétés de transport optimales des tellurures de bismuth qui correspond à un semi-conducteur de type n pour approximativement  $x/y < 2/3$  et p pour  $x/y > 2/3$ . Les conditions de composition de la solution source sont donc  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}} = 2$ ,  $[\text{Te}^{\text{IV}}] = 5.10^{-3} \text{ M}$ .

Le suivi des réactions est effectué en relevant :

- Le potentiel de l'ensemble des électrodes M<sup>o</sup>-Pt. Ce potentiel correspond au potentiel mixte pris par les systèmes électrochimiques.
- Le courant électrique qui correspond donc au débit d'électrons dans le court circuit en fonction du temps ; c'est donc une possibilité de mesure de la quantité d'électrons engagés dans la réaction de synthèse.

Les schémas de branchement des dispositifs de contrôle en potentiel ou en intensité ont été donnés dans le chapitre des techniques expérimentales Figure II.4 et Figure II.5.

Le bilan des réactions est également effectué à partir des déterminations gravimétriques sur les supports de platine et d'or.

## 2 – Résultats

La totalité des métaux non passivables (cuivre, nickel, bismuth, étain, plomb, fer et zinc) provoquent la formation d'un dépôt sur l'électrode noble du compartiment 2.

### *a - Analyse radiocristallographique*

Les composés formés ont été analysés par diffraction des rayons X. L'étude a été pratiquée en premier lieu sur les composés grattés et donc pulvérulents.

L'ensemble des composés obtenus avec les différents métaux réducteurs confirme la synthèse d'un matériau monophasé, exempt de tellure et de bismuth élémentaire, cristallisé dans la structure rhomboédrique du tellure de bismuth.

Pour une étude plus approfondie, les examens radio cristallographiques ont concerné une étude par réflexion des films décollés des supports métalliques nobles.

Les diffractogrammes sont réunis figure III.16, III.17, III.18 et leurs caractéristiques sont données dans les tableaux III.8 sur platine, III.9 sur or et III.10 sur tellure de bismuth.

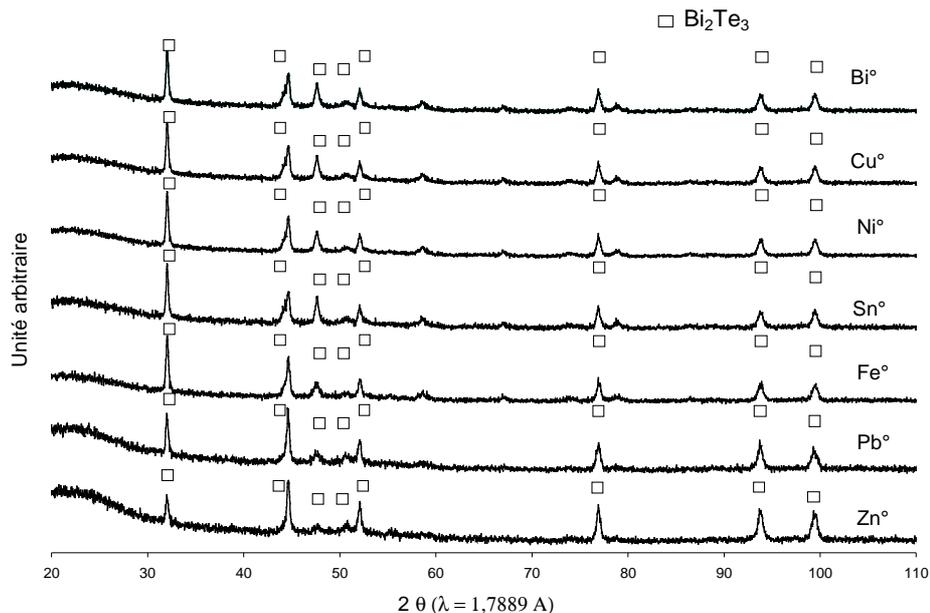


Figure III.16 : Diffractogrammes obtenus par couplage de différents métaux réducteurs avec du platine pour cathode présent dans la solution source.

d(hkl) théorique	d(hkl) expérimentaux part couplage de Pt° aux différents métaux						
	Bi°	Cu°	Ni°	Sn°	Fe°	Pb°	Zn°
5,078	non détecté	non détecté	non détecté	non détecté	non détecté	non détecté	non détecté
3,222	3,224	3,222	3,223	3,23	3,217	3,22	3,221
2,376	2,371	2,365	2,359	2,358	2,381	2,371	2,374
2,192	2,188	2,195	1,296	2,197	2,188	2,194	2,191
2,031	2,028	2,017	2,011	1,998	2,042	2,024	2,028
1,812	1,814	1,813	1,813	1,815	1,807	1,813	1,812
1,611	1,608	1,607	1,606	1,608	1,614	1,607	1,607
1,49	1,483	1,482	1,48	1,481	1,492	1,485	1,488
1,397	1,395	1,391	1,39	1,39	1,401	1,393	1,396
1,298	1,294	1,292	1,29	1,292	1,299	1,296	1,297

Tableau III.8 : d(hkl) théoriques du tellurure de bismuth et expérimentaux obtenus par couplage des différents métaux avec le platine

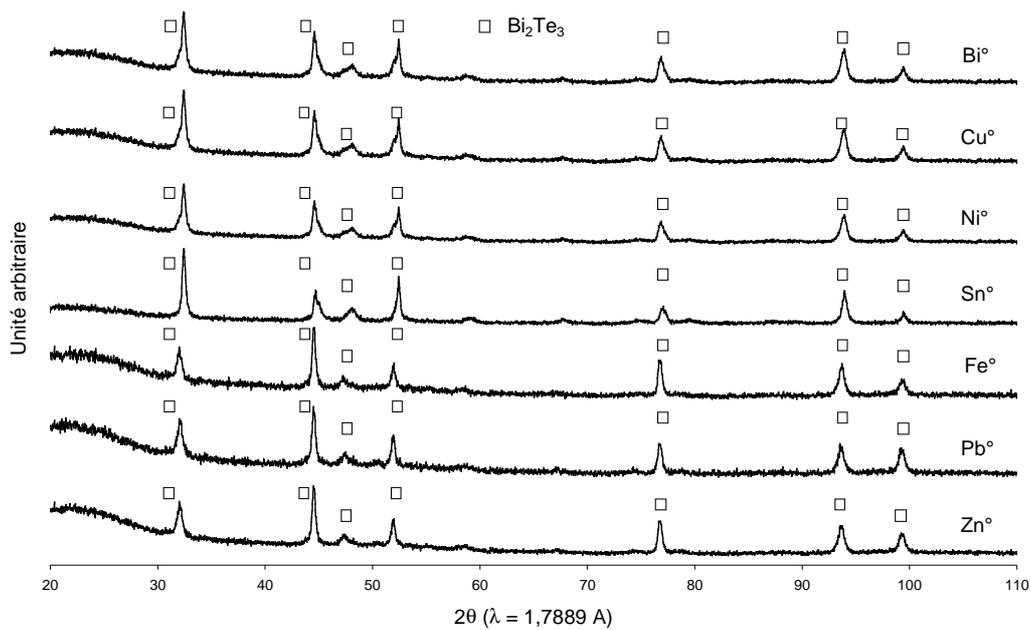


Figure III.17: Diffractogrammes obtenus par couplage de différents métaux réducteurs avec de l'or pour cathode présent dans la solution source.

d(hkl) théorique	d(hkl) expérimentaux part couplage de Au° aux différents métaux						
	Bi°	Cu°	Ni°	Sn°	Fe°	Pb°	Zn°
5,078	non détecté	non détecté	non détecté	non détecté	non détecté	non détecté	non détecté
3,222	3,226	3,223	3,224	3,242	3,209	3,218	3,214
2,376	2,362	2,36	2,361	2,358	2,388	2,382	2,385
2,192	2,21	2,201	2,19	2,212	2,187	2,189	2,188
2,031	2,004	2,007	2,016	1,997	2,044	2,041	2,043
1,812	1,82	1,818	1,814	1,822	1,802	1,806	1,804
1,611	1,606	1,613	1,612	1,6132	1,603	1,608	1,605
1,49	1,482	1,481	1,481	1,48	1,495	1,493	1,494
1,397	1,393	1,4	1,398	1,401	1,405	1,402	1,404
1,298	1,292	1,294	1,294	1,293	1,301	1,3	1,301

Tableau III.9 : d(hkl) théoriques du tellure de bismuth et expérimentaux obtenus par couplage des différents métaux avec l'or

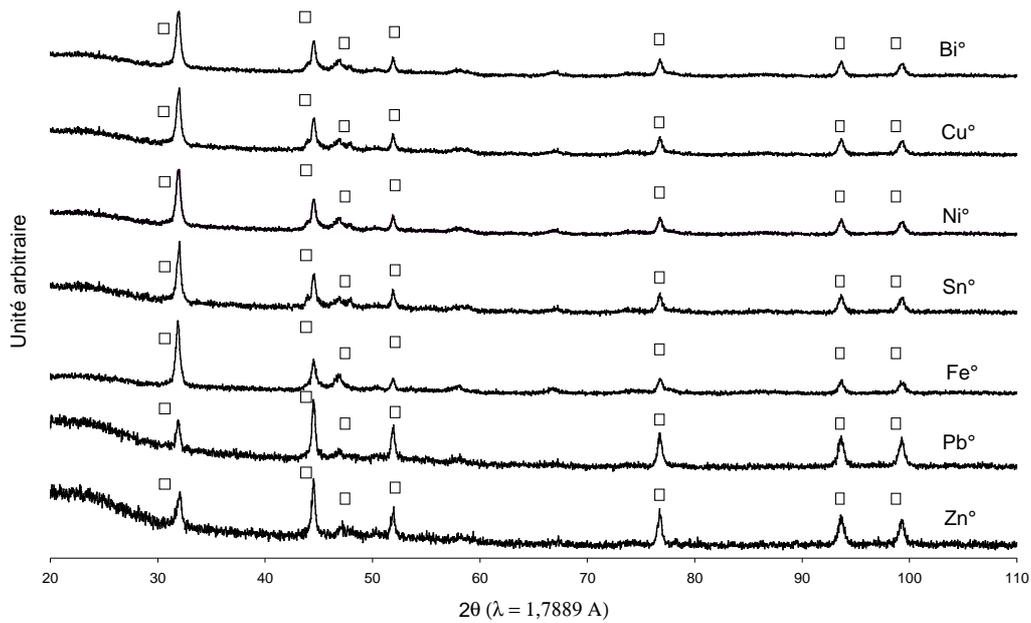


Figure III.18 : Diffractogrammes obtenus par couplage de différents métaux réducteurs avec du tellurure de bismuth pour cathode présent dans la solution source.

d(hkl) théorique	d(hkl) expérimentaux par couplage de $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ et des différents métaux						
	$\text{Bi}^\circ$	$\text{Cu}^\circ$	$\text{Ni}^\circ$	$\text{Sn}^\circ$	$\text{Fe}^\circ$	$\text{Pb}^\circ$	$\text{Zn}^\circ$
5,078	non détecté	non détecté	non détecté	non détecté	non détecté	non détecté	non détecté
3,222	3,228	3,231	3,223	3,236	3,214	3,217	3,22
2,376	2,362	2,359	2,37	2,358	2,384	2,381	2,373
2,192	2,194	2,198	2,191	2,205	2,186	2,188	2,19
2,031	2,011	1,999	2,024	1,998	2,045	2,042	2,027
1,812	1,817	1,815	1,813	1,819	1,804	1,807	1,81
1,611	1,604	1,607	1,611	1,611	1,617	1,614	1,605
1,49	1,479	1,482	1,484	1,481	1,494	1,492	1,487
1,397	1,393	1,391	1,397	1,396	1,403	1,401	1,395
1,298	1,29	1,291	1,296	1,293	1,3	1,299	1,297

Tableau III.10 : d(hkl) théoriques du tellurure de bismuth et expérimentaux obtenus par couplage des différents métaux avec du tellurure de bismuth

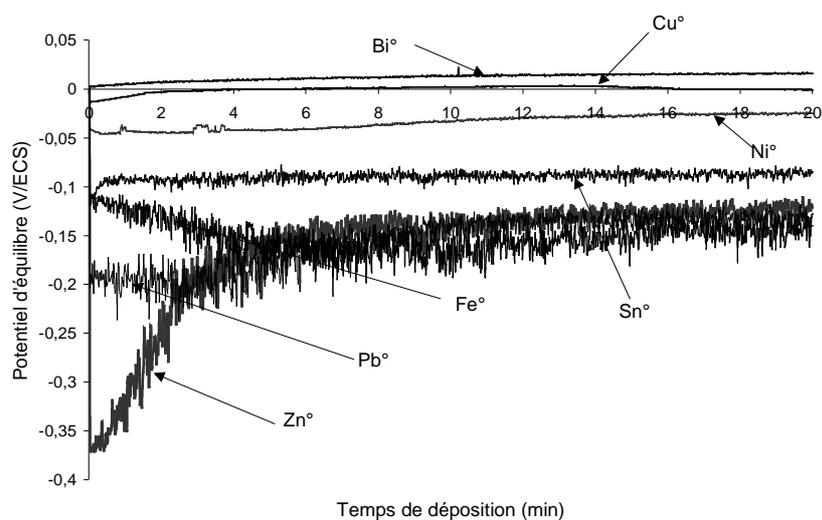
On peut relever :

- une évolution dans les valeurs des distances interréticulaires avec la nature du métal, en effet, les d(hkl) se rapprochent des valeurs théoriques, cette évolution

observée des  $d(hkl)$  des composés cimentés est en bon accord avec les évolutions déjà observées lors différents travaux présentés précédemment par S. Michel lors de ses travaux de thèse [30].

### *b - Suivis potentiométriques*

Les figures III.19, III.20 et III.21 rassemblent les relevés en fonction du temps d'une surface active de 1 cm<sup>2</sup> de platine, d'or et de tellure de bismuth respectivement (compartiment 2) mis en court circuit avec les différents métaux réducteurs (compartiment 1) muni d'une surface active égale à 1 cm<sup>2</sup>.



*Figure III.19 : Potentiel d'équilibre obtenu par couplage d'une électrode de Pt en milieu bismuth et tellure avec d'autres métaux.*

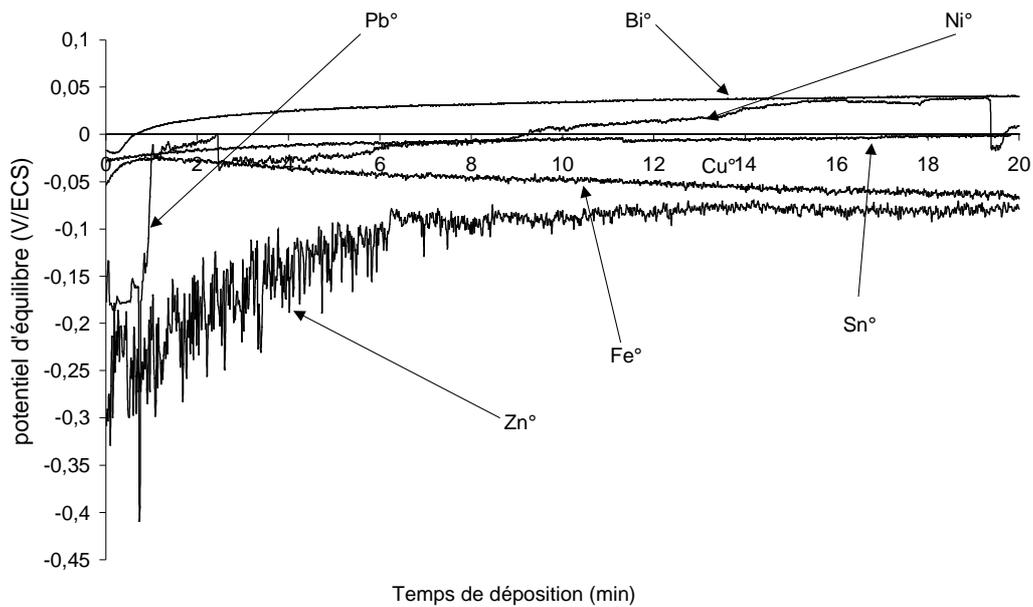


Figure III.20 : Potentiel d'équilibre obtenu par couplage d'une électrode d'Au° en milieu bismuth et tellure avec d'autres métaux.

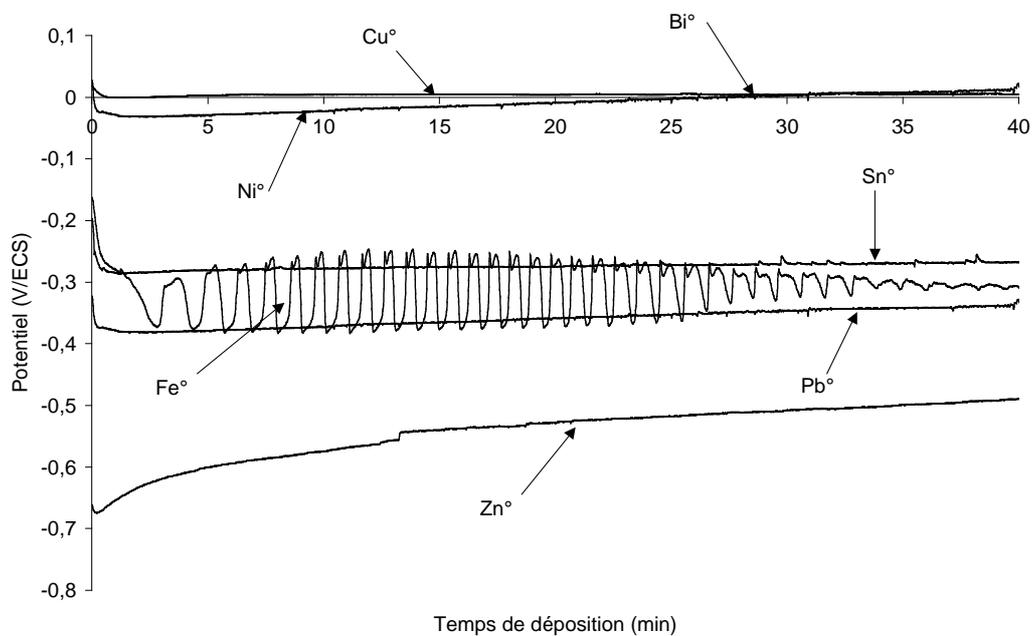


Figure III.21 : Potentiel d'équilibre obtenu par couplage d'une électrode de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> en milieu bismuth et tellure avec d'autres métaux.

Il est à remarquer que les potentiels d'équilibre sont rapidement stables et bien définis notamment pour le cuivre, le nickel et le bismuth.

Les métaux plus réducteurs comme l'étain, le plomb, le fer et le zinc portent plus lentement le système à des potentiels plus faibles et sont nettement « bruités ». Pour ces 3 métaux, on remarque un dégagement gazeux plus ou moins abondant de fines bulles d'hydrogène à leurs surfaces pouvant expliquer vraisemblablement la stabilité très médiocre du signal enregistré. (*nota : En ce qui concerne le fer, les oscillations observées doivent correspondre à un phénomène formation – dissolution successive*).

Pour cette étude, l'aluminium et le titane n'ont pas été considérés. L'aluminium parce qu'il se passive en milieu acide en alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ce qui rend toute réaction d'oxydation impossible. Et le titane parce qu'il ne réagit pas outre mesure dans le milieu considéré, la cinétique de déposition est beaucoup trop faible pour envisager une application éventuelle.

Désormais, si on compare, en fonction de la nature des métaux, les potentiels d'équilibre après 30 min de travail entre les mesures en contact direct et celles en couplage galvanique, on peut constater que les valeurs données par l'utilisation en couplage galvanique sont en accord avec les mesures directes.

Cette remarque montre que les études en couplage galvanique apportent un complément important à l'interprétation des réactions de cémentation obtenues par voie directe. De plus et comme pour les synthèses par voie électrochimique, la stœchiométrie des dépôts pourra être étendue à la mesure du potentiel d'équilibre donc aux caractéristiques non seulement de thermodynamique mais aussi de cinétique d'oxydation électrochimique des différents métaux.

	Bi	Cu	Ni	Sn	Pb	Fe	Zn
E sans couplage (mV/ECS)	20	0	-40	-400	-400	-400	-900
E couplé Pt° (mV/ECS)	0	0	-40	-100	-150	-150	-150
E couplé Au° (mV/ECS)	25	0	-20	-100	-100	-100	-100
E couplé Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> (mV/ECS)	5	0	0	-300	-400	-350	-450

Tableau III.11 : Potentiels mixtes à l'équilibre en fonction des différents métaux couplés à différentes cathodes (platine, or et tellurure de bismuth)

*c - Corrélation stœchiométrie-potentiel d'équilibre*

Le contrôle de phase par radiocristallographie confirme la seule formation d'un composé de type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> traduit sur le plan de la stœchiométrie par Bi<sub>x</sub>Te<sub>y</sub> avec  $x + y = 5$ .

La mesure des pourcentages atomiques en bismuth et en tellure dans les dépôts donne alors directement la formulation des tellures de bismuth.

Pour les couplages galvaniques réalisés avec les différents métaux et pour les conditions chimiques de la solution source correspondant à  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}} = 2$ ,  $[\text{Te}^{\text{IV}}] = 5.10^{-3} \text{ M}$  ; nous pouvons, par les valeurs de x et de y, confronter les stœchiométries obtenues en fonction des métaux et donc des potentiels d'équilibre dans chaque couplage.

La figure III.22 rassemble les éléments de cette confrontation pour le support platine :

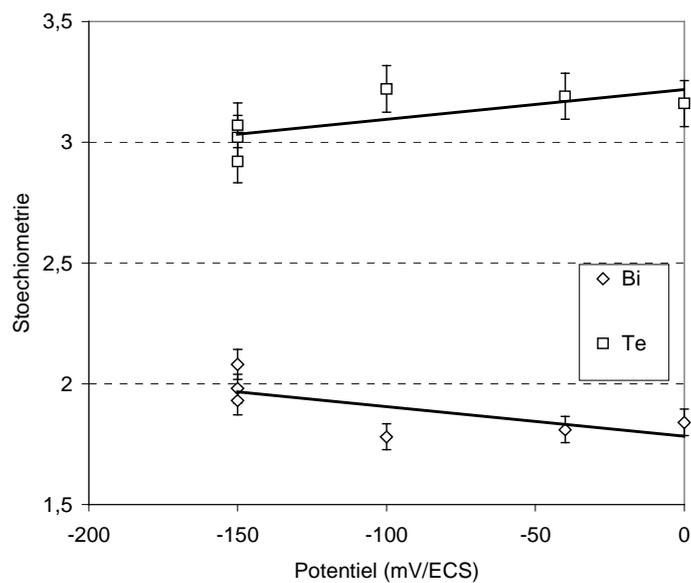


Figure III.22 : Couplage galvanique entre le platine et différents métaux  
 Stœchiométrie =  $f(\text{potentiel})$ .

La figure III.23 pour le support en or :

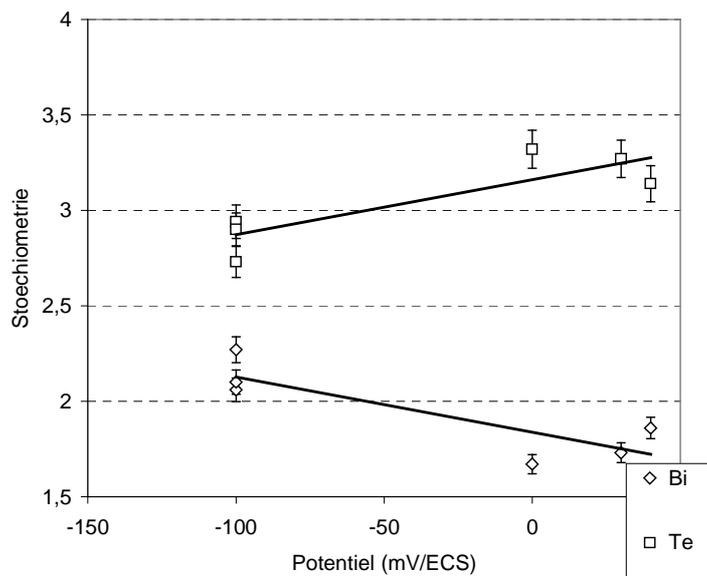


Figure III.23 : Couplage galvanique entre l'or et différents métaux  
 Stœchiométrie =  $f(\text{potentiel})$ .

Et la figure III.24 pour le support en  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  :

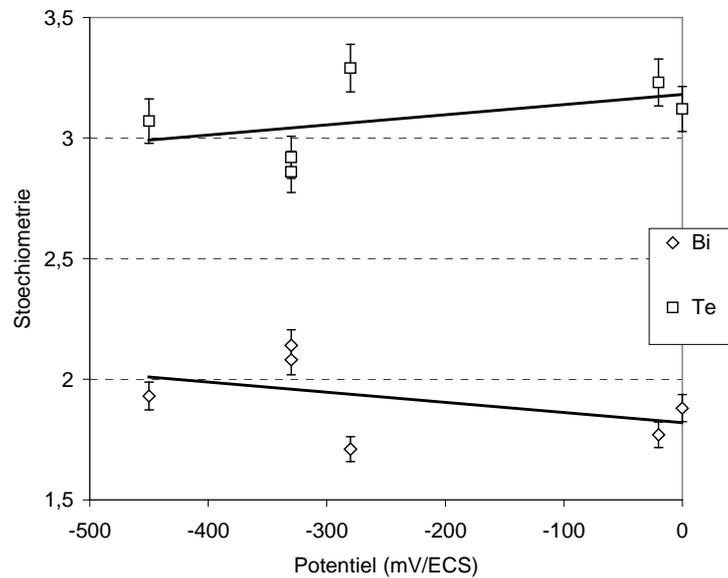


Figure III.24 : Couplage galvanique entre le tellure de bismuth et différents métaux  
*Stœchiométrie = f(potentiel).*

On constate que indépendamment du support, la stœchiométrie du dépôt passe de valeurs de x et y donnant un rapport inférieur à 2/3 lorsque les potentiels d'équilibres sont inférieurs à -100 mV comme dans le cas du cuivre, du nickel et du bismuth à des valeurs supérieures à 2/3 pour le fer.

Concernant les substrats de zinc et de plomb, nous constatons que des potentiels très bas engendrent la formation de composés excédentaires en bismuth en concordance avec l'étude de Stéphanie Michel pour une déposition électrochimique [30].

### 3 – cristallographie

De manière systématique sur les trois supports platine, or et tellure de bismuth, les diffractogrammes réalisés sur les films (figure III.17, III.18, III.19) obtenus par couplage des différents métaux mettent en évidence une variation des intensités des pics ceci de manière

indépendante de la nature du support mais tout à fait reproductible avec le pouvoir réducteur des différents métaux ; les clichés étaient très proches sur chaque support pour chaque métal.

Pour les métaux plus réducteurs comme le zinc, le plomb et le fer, la stœchiométrie est globalement représentée par un rapport  $x/y > 2/3$ , une orientation préférentielle selon les plans (10.10) perpendiculaire à la surface d'électrode est constatée. Il est à noter que ce constat est également effectué sur le tellure de bismuth comme support.

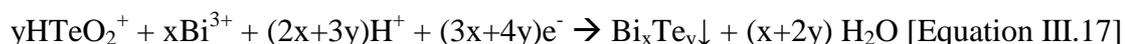
Il en ressort que l'étude radiocristallographique des dépôts révèle l'analogie des processus de couplage galvanique avec ceux des synthèses électrochimiques par la voie potentiostatique : en particulier la stœchiométrie des composés  $\text{Bi}_x\text{Te}_y$  passe par des valeurs de  $x$  inférieures à 2 pour les mêmes domaines de potentiel. C'est à dire pour des potentiels supérieurs à  $-150 \text{ mV/ECS}$ . Dans ce cas, on retrouve en couplage galvanostatique les mêmes orientations privilégiées déterminées par étude spécifique des électrodépôts formés dans ce même domaine de potentiel.

Pour les métaux imposant des potentiels de couplage plus négatifs, ( $E_{\text{cor}} < -150 \text{ mV/ECS}$ ), on retrouve comme en électrochimie des stœchiométries supérieures à 2 pour le bismuth et des axes de croissance identiques à ceux des électrodépôts.

#### 4 - Potentiel des couples $\text{Bi}^{\text{III}}, \text{Te}^{\text{IV}}/\text{Bi}_x\text{Te}_y$ en fonction de $x$ et de $y$

Pour compléter l'étude concernant le couple redox des matériaux  $\text{Bi}_x\text{Te}_y$ , nous avons entrepris d'accéder expérimentalement à la valeur des  $E^\circ$  de ces différents couples selon  $x$  et  $y$ .

On a de manière générale pour un couple reposant sur  $\text{Bi}_x\text{Te}_y$  et en n'attribuant aucune charge aux éléments bismuth et tellure dans le composé :



Dans ce cas :

$$E = E^\circ(\text{Bi}_x\text{Te}_y) + 0,06/(3x+4y) \log\left(\frac{[\text{Bi}^{3+}]^x [\text{HTeO}_2^+]^y [\text{H}^+]^{(2x+3y)}}{[\text{Bi}_x\text{Te}_y] [\text{H}_2\text{O}]^{(x+2y)}}\right)$$

Pour la mesure de E à l'équilibre d'un film de  $\text{Bi}_x\text{Te}_y$  avec x et y connu et pour des concentrations fixées en  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{HTeO}_2^+$  dans un milieu 1 M en  $\text{H}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  ;

On a dans la loi de Nernst ci dessus :

- activité  $\text{H}^+ = 1$
- activité de  $\text{Bi}_x\text{Te}_y$  solide = 1
- activité de  $\text{H}_2\text{O} = 1$

Faisons désormais une remarque sur le modèle « ionique » avec un composé engageant des charges dans sa structure :

*a- pour un composé excédentaire en bismuth de stœchiométrie  $\text{Bi}_{2,2}\text{Te}_{2,8}$*

Dans ce cas de composition, on a 2,8  $\text{Te}^{\text{II}}$  soit 5,6 charges négatives ; on ne peut donc avoir que 5,6 charges positives pour les équilibrer. Le réseau du bismuth doit donc sur x atomes porter une moyenne de  $5,6/2,2 = 2,54$  charges positives correspondant à la somme de  $n\text{Bi}^{3+}$  et  $m\text{Bi}^\circ$ .

$$\text{D'où } n = 5,6/3 = 1,86 \text{ Bi}^{\text{III}} \text{ et } m = 2,2 - 1,86 = 0,34 \text{ Bi}^\circ$$

La formule du composé dans ce cas est donc  $(\text{Bi}^{3+}_{1,86}\text{Bi}^\circ_{0,34})\text{Te}^{\text{II}}_{2,8}$

Ce qui correspond à l'apport de  $0,34 \times 3 + 2,8 \times 6 = 17,82 e^-$

En comparant avec les  $3 \times 2,2 + 4 \times 2,8 = 17,8 e^-$

Le modèle proposé est en bon accord avec l'ensemble des électrons engagés en ce cas.

*b- pour un composé excédentaire en tellure de stœchiométrie  $\text{Bi}_{1,8}\text{Te}_{3,2}$*

Dans ce cas de composition, on a 3,2  $\text{Te}^{\text{II}}$  soit 6,4 charges négatives ; il n'y a donc pas suffisamment de charges positives assurées par la totalité du bismuth au degré +III. Le nombre de charges négatives est donc diminué de nouveau de manière à compenser le défaut de charges positives. Le nombre de charges positives au maximum est donc de  $1,8 \times 3 = 5,4$  charges positives.

En ce cas il doit donc y avoir  $5,4/2 = 2,7$  Tellure au degré  $-II$  ainsi que  $3,2 - 2,7 = 0,5$  Tellure au degré d'oxydation 0.

La formule du composé dans ce cas est donc  $Bi^{3+}_{1,8}(Te^{-II}_{2,7}Te^0_{0,5})$

Ce qui correspond à l'apport de  $2,7 \times 6 + 0,5 \times 4 = 18,2 e^-$

En comparant avec  $1,8 \times 3 + 3,2 \times 4 = 18,2 e^-$

Le modèle proposé est également en bon accord avec l'ensemble des électrons engagés pour ce second cas.

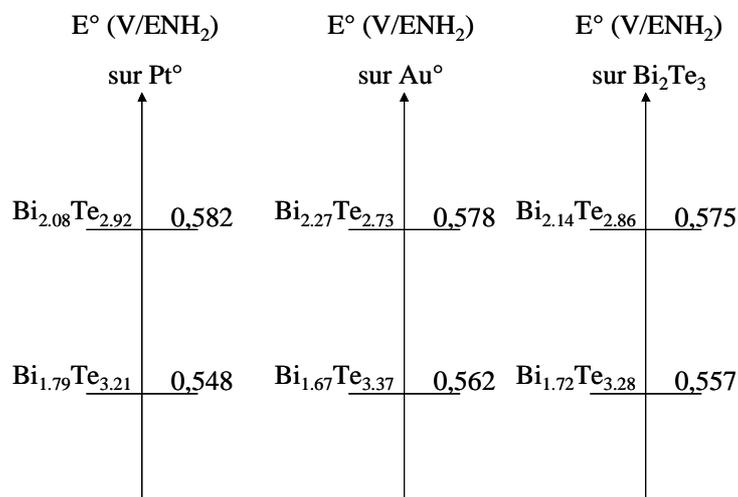
De ce fait, les contrôles de potentiels libres des dépôts sont directement effectués dans la cellule à trois compartiments. Le couplage avec le métal réducteur est supprimé. Le potentiel de l'électrode recouverte de  $Bi_xTe_y$  dans la solution source est relevé par rapport à l'électrode de référence utilisée dans la compartiment 3.

Le tableau III.14 rassemble les potentiels relevés pour les différents supports et les différents métaux réducteurs engagés et les stœchiométries déterminées pour la suite.

M° couplé	E libre (mV/ECS)	Pt°	E libre (mV/ECS)	Au°	E libre (mV/ECS)	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
Cu°	+296	Bi <sub>1,84</sub> Te <sub>3,16</sub>	+350	Bi <sub>1,74</sub> Te <sub>3,26</sub>	+308	Bi <sub>1,77</sub> Te <sub>3,23</sub>
Bi°	+328	Bi <sub>1,88</sub> Te <sub>3,12</sub>	+356	Bi <sub>1,80</sub> Te <sub>3,20</sub>	+300	Bi <sub>1,82</sub> Te <sub>3,18</sub>
Pb°	+304	Bi <sub>1,93</sub> Te <sub>3,07</sub>	+375	Bi <sub>2,06</sub> Te <sub>2,94</sub>	+323	Bi <sub>2,08</sub> Te <sub>2,92</sub>
Sn°	+301	Bi <sub>1,79</sub> Te <sub>3,21</sub>	+345	Bi <sub>1,67</sub> Te <sub>3,37</sub>	+310	Bi <sub>1,72</sub> Te <sub>3,28</sub>
Ni°	+310	Bi <sub>1,81</sub> Te <sub>3,19</sub>	+358	Bi <sub>1,86</sub> Te <sub>3,14</sub>	+315	Bi <sub>1,88</sub> Te <sub>3,12</sub>
Fe°	+335	Bi <sub>2,08</sub> Te <sub>2,92</sub>	+376	Bi <sub>2,27</sub> Te <sub>2,73</sub>	+328	Bi <sub>2,14</sub> Te <sub>2,86</sub>
Zn°	+342	Bi <sub>1,98</sub> Te <sub>3,02</sub>	+384	Bi <sub>2,10</sub> Te <sub>2,90</sub>	+320	Bi <sub>1,94</sub> Te <sub>3,06</sub>

Tableau III.14: Potentiels d'équilibres et stœchiométries obtenus par couplage galvanique avec les trois types d'anodes et les réducteurs envisagés

L'introduction de ces valeurs dans la loi de Nernst équation III.17, la correction d'échelle pour revenir à l'échelle  $H^+/H_2$  et la prise en compte des valeurs de x et de y donne la distribution des  $E^\circ$  suivante :



*Figure III.25 : Potentiels redox de  $Bi_xTe_y$  et stœchiométries associées sur les différents supports de platine, d'or et de  $Bi_2Te_3$  massifs*

Il apparaît que le passage d'un composé  $Bi_{2-x}Te_{3+x}$  à un composé  $Bi_{2+x}Te_{3-x}$  entraîne une augmentation du potentiel normal  $E^\circ(Bi^{III}, Te^{IV}/Bi_2Te_3)$  de quelques dizaines de millivolts. Ce constat est obtenu sur les trois différents supports cathodiques que ce soit dans le cas du platine de l'or ou du tellurure de bismuth massif.

### 5 - Rendement des réactions de synthèse par couplage galvanique

Afin de quantifier la performance de la formation des dépôts par couplage galvanique avec les différents métaux, les masses de dépôts formés ont été corrélées aux quantités d'électricité engagées dans la pile en relevant le courant d'échange pour les temps de couplages réalisés.

En complément de ce rendement faradique, la quantité de cations formés a été dosée par oxydation du métal dans le compartiment 1. Il peut donc être établi, avec la pesée du dépôt, un rendement « matière » par rapport à la consommation globale du réducteur métallique dans le compartiment anodique.

Le tableau suivant III.15 rassemble les rendements expérimentaux en fonction des différents métaux :

Métal réducteur utilisé	Stœchiométrie du cément obtenu	Rendement par rapport au courant	Rendement par rapport au réducteur
Cu°	Bi <sub>1.84</sub> Te <sub>3.16</sub>	100 %	100 %
Ni°	Bi <sub>1.81</sub> Te <sub>3.19</sub>	100%	100%
Sn°	Bi <sub>1.79</sub> Te <sub>3.21</sub>	100%	81%
Pb°	Bi <sub>1.93</sub> Te <sub>3.07</sub>	42 %	40 %
Fe°	Bi <sub>2.08</sub> Te <sub>2.92</sub>	28 %	23.5 %
Zn°	Bi <sub>1.98</sub> Te <sub>3.02</sub>	2,5 %	1 %

*Tableau III.15 : Rendements de réaction par couplage en fonction du courant d'échange et en fonction de la corrosion du métal réducteur sur les différents métaux testés avec déposition sur platine.*

Des rendements de l'ordre de 100 % sont obtenus pour les métaux peu corrodables dans le milieu nitrique 1M. Le courant de court circuit concerne, en ce cas, la réaction d'oxydoréduction exploitée.

Pour les métaux plus corrodables comme le fer, le plomb et le zinc; une corrosion supplémentaire de ces métaux impliquant un courant global d'échange beaucoup plus important, un dégagement d'hydrogène sur le dépôt et sur le support. De ce fait, le dépôt n'est plus adhérent ce qui ne permet pas la détermination exacte de sa masse.

Les données obtenues pour le rendement « matière » suivent l'évolution des courants galvaniques. Les bilans très faibles notamment pour le fer et le zinc soulignent que ces métaux très peu nobles ne sont pas compatibles avec le développement de la réaction recherchée dans les conditions d'acidité retenues pour l'étude.

## 6 - Analyse électrochimique des systèmes redox engagés dans le couplage

### galvanique

Pour une connaissance plus approfondie du comportement des systèmes redox mis en œuvre dans le dispositif de couplage, les relations  $i=f(E)$  ont été relevées pour chacun de ces couples soit :

- Le système  $\text{Bi}^{\text{III}}, \text{Te}^{\text{IV}}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$  en milieu  $\text{HNO}_3$  1M systématiquement placés dans le compartiment 2.
- Les systèmes  $\text{M}^{\text{n+}}/\text{M}^{\circ}$  en milieu également nitrique 1 M.

Chaque tracé a été effectué dans une cellule classique à 3 électrodes et soumise à un dégazage par barbotage d'argon. Les électrodes étudiées sont toutes de surfaces égales à 1  $\text{cm}^2$  et sont immobiles dans les milieux d'études :

- $\text{HNO}_3$  1M pour les différents métaux
- $\text{HNO}_3$  1M  $[\text{Te}^{\text{IV}}] = 5.10^{-3}\text{M}$ ,  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}} = 2$

pour l'étude de la solution source sur l'électrode immobile de platine.

Les voltampérogrammes comportant essentiellement les branches anodiques pour le comportement des métaux et le développement cathodique de la solution  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  sont rassemblés sur la figure III.26 :

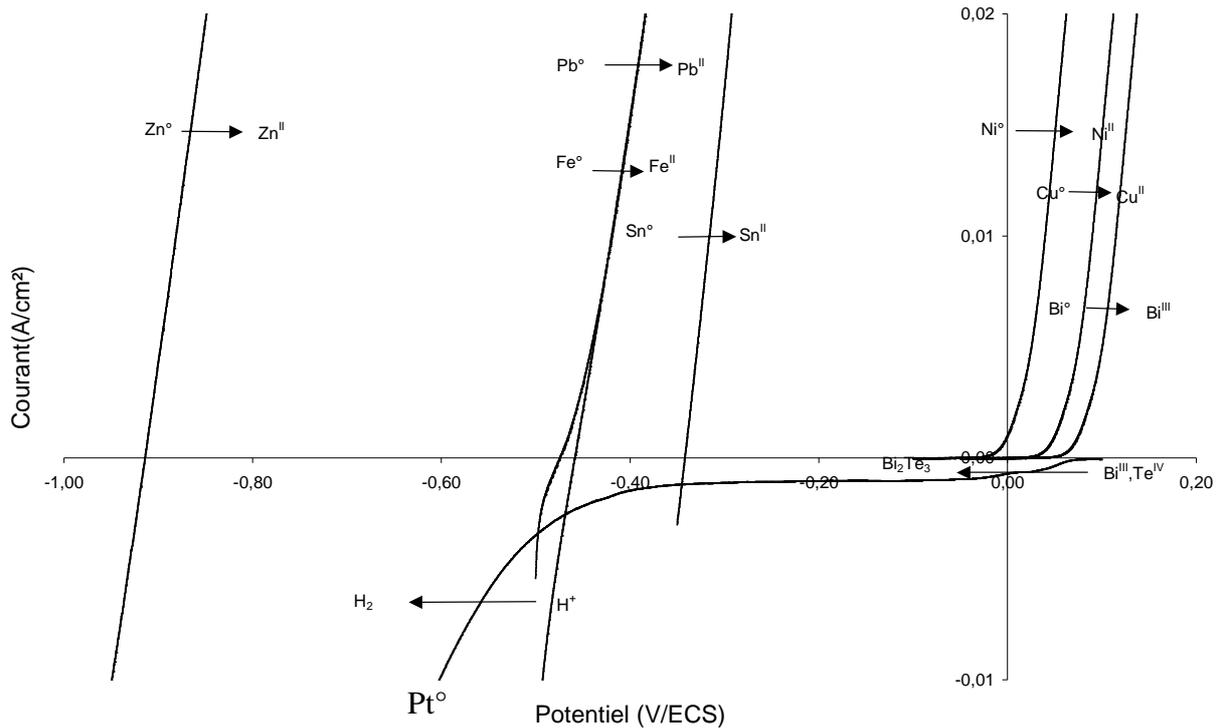


Figure III.26 : Courbes  $i=f(E)$ , déterminant le comportement électrochimique des différents métaux réducteurs sur des surfaces identiques de  $1 \text{ cm}^2$  en milieu nitrique molaire.

On remarque Figure III.26 que la réaction d'électrodéposition sur platine de composés  $\text{Bi}_x\text{Te}_y$  se développe spécifiquement dans la gamme de potentiel allant de +50 mV à -300mV/ECS. Pour des potentiels plus négatifs, il se superpose la réduction du proton.

Les branches anodiques pour les différents métaux sont marquées par la thermodynamique de chacun des systèmes  $\text{M}^{n+}/\text{M}^0$  mais leur développement est affecté également par la cinétique de transfert de charge. Il sera confirmé ci-après que cette cinétique est lente pour le système engageant le nickel.

Pour l'exploitation de ces relevés, on peut définir la courbe résultante qui s'établit lors de la mise en court circuit. Elle est accessible et donc exploitable selon le schéma de la figure III.27 qui donne une valeur du courant d'échange ainsi que la position du potentiel mixte d'équilibre appelé également potentiel de corrosion.

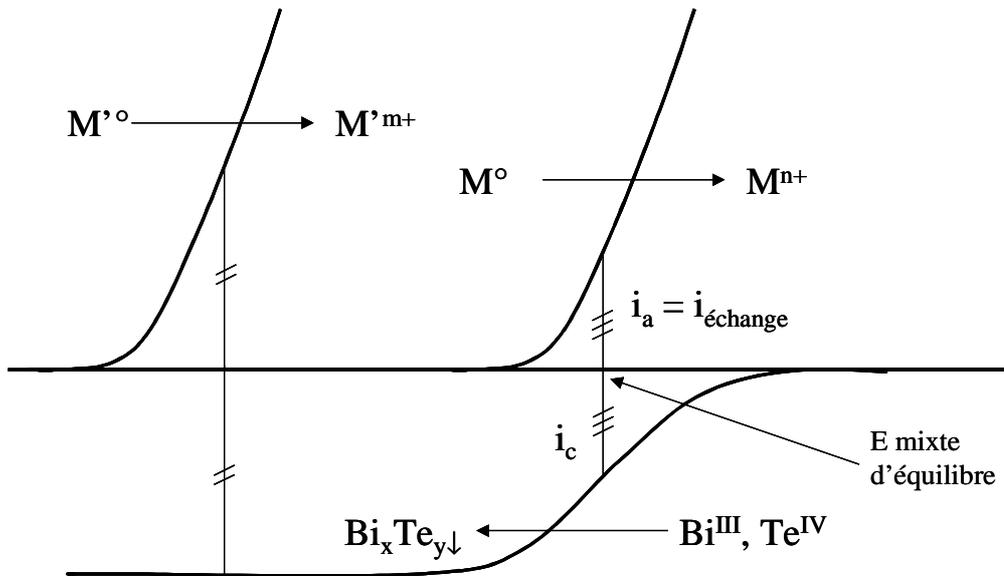


Figure III.27 : Visualisation du courant d'échange et du potentiel mixte lors des couplages Métal réducteur/solution  $Bi^{III}-Te^{IV}$ .

Remarque :

Dans ce type d'approche, on constate sur les tracés expérimentaux que la position des différents systèmes dans l'échelle de potentiel confirme que les potentiels mixtes expérimentaux obtenus pour  $Cu^\circ$ ,  $Ni^\circ$ ,  $Bi^\circ$  et  $Sn^\circ$  se rassemblent dans le domaine relevé dans les suivis potentiométriques (cf figure III.27) avec comme caractéristique un courant d'échange calé en réduction sur la seule réaction d'électrodéposition induisant alors :

- des rendements logiquement proches de 100 %.
- des vitesses essentiellement liées au transport de matière des espèces  $Bi^{III}$  et  $Te^{IV}$  donc à leur concentration d'une part et à l'intensité correspondante des branches anodiques éventuellement dépendantes des surfaces métalliques engagées.

Pour le fer et le plomb, les courants d'échanges prennent en compte l'interférence de la réduction d' $H^+$  concomitante à la formation du dépôt qui de ce fait devient brûlé et n'a plus une adhérence parfaite.

Le zinc candidat à des conditions de réactions « extrêmes » se marque par un courant d'échange très élevé (graphe  $i = f(t)$  sur les métaux) dû à la prépondérance de la réduction du proton. Le rendement pour ce dernier métal est donc particulièrement bas.

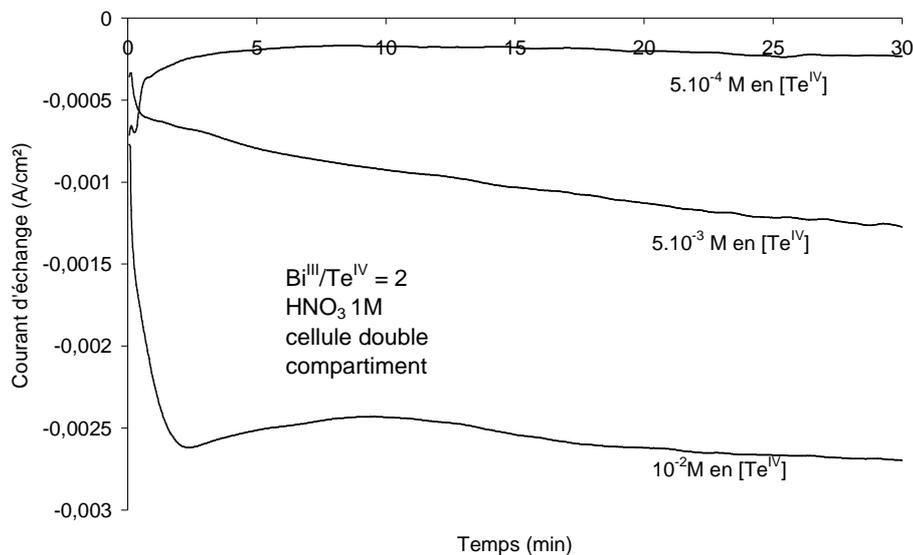
En appui de ces résultats, nous avons contrôlé, dans le cas du nickel élément réducteur, le rôle des paramètres concentration et agitation de la solution source.

#### *a- Influence de la concentration*

Dans la cellule à trois compartiments et en couplage, nous avons relevé la valeur des courants d'échange pour 3 concentrations des solutions source du compartiment 2 égales en  $[\text{Te}^{\text{IV}}]$  à  $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ,  $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$  et  $10^{-2} \text{M}$  et des rapports  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  égaux à 2.

Les surfaces des électrodes de platine (compartiment 2) et de nickel (compartiment 1) sont égales et équivalentes à  $1 \text{ cm}^2$  de surface active.

La figure III.28 confirme dans ce cas la quasi proportionnalité de la vitesse de dépôt avec la concentration des espèces électroactives.

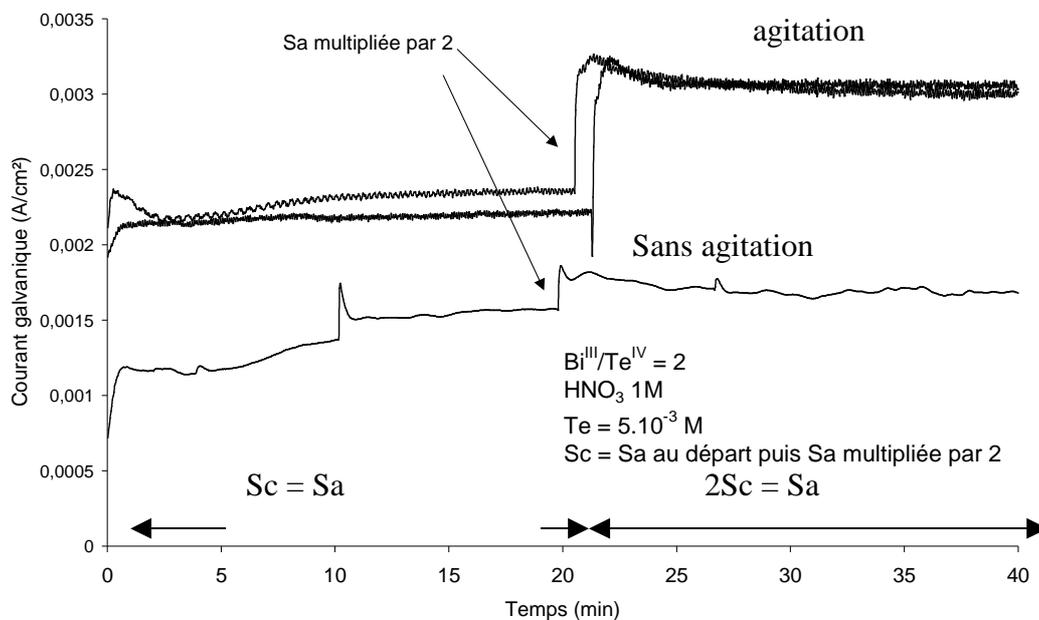


*Figure III.28 : Suivi du courant d'échange en fonction de la concentration en cations dans le compartiment où la réduction se produit en l'absence d'agitation.*

*b- Influence de la convection pour le transport de matière et du rapport des surfaces actives*

Dans le montage de couplage galvanique avec  $\text{Ni}^0$ , nous avons placé dans le compartiment 2 un dispositif d'agitation mécanique de manière à agir sur la cinétique de transfert de matière sur l'électrode immobile de platine.

Le figure III.29 reporte l'ensemble des résultats de suivi d'intensité en confrontant durant les 20 premières minutes l'influence de l'agitation pour les 20 minutes suivantes les conséquences d'une surface double de l'électrode de nickel.



*Figure III.29 : Graphe de l'influence de la diffusion des cations à l'interface, de l'agitation et de la surface de contact de l'électrode*

On constate que sans agitation c'est le transfert de matière qui est l'élément limitatif de la vitesse même lorsque la surface d'anode est augmentée.

Par contre, lorsque l'approvisionnement en espèces électro-actives est accentué par convection, la vitesse est plus importante et l'augmentation de surface de l'anode se marque de manière beaucoup plus favorable. En effet, dans le cas du nickel, la réaction d'électrodéposition (figure III.30) ne travaille pas directement sur le palier de diffusion. Il y a

donc les deux facteurs ; vitesse de transfert de matière et vitesse de corrosion du nickel qui sont liés.

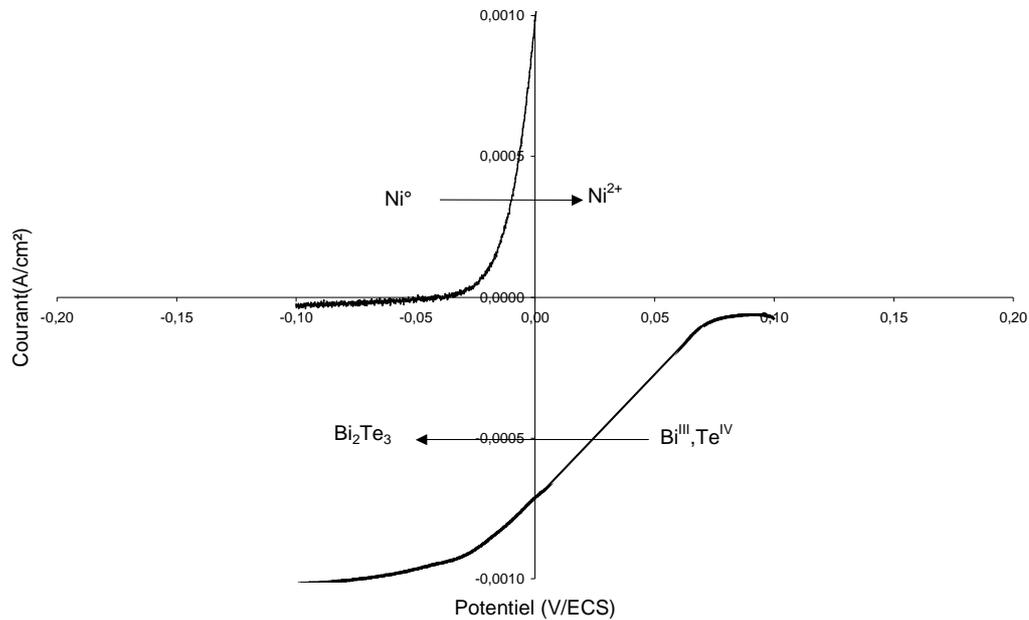


Figure III.30 : Zoom du tracé  $i=f(E)$  pour le nickel

### III – CONCLUSION

Le dépôt chimique en phase homogène supposant la réactivité d'un réducteur soluble n'a pas été obtenu. Le défi d'aboutir sur support non conducteur n'a pu être relevé. Parmi les raisons de cet échec, il faut supposer que les réducteurs envisagés n'ont jamais été reconnus comme efficaces en milieu acide. Une recherche spécifique sur la stabilisation de la solution source en milieu alcalin aurait pu être tenté sans toutefois confirmer la localisation nécessaire du dépôt sur un support.

Nous avons jugé cette voie relativement trop risquée pour le moment pour son succès et nous avons donc reporté la totalité de l'effort sur les réactions de déplacement exposée dans la deuxième partie de l'étude exploratoire.

Supporté par une approche théorique préparatoire, le fonctionnement du couple redox  $\text{Bi}^{\text{III}}, \text{Te}^{\text{IV}} / \text{Bi}_2\text{Te}_3$  peut être provoqué par les propriétés réductrices de différents métaux.

Le développement expérimental confirme des réactions de déplacement avec le cuivre, le nickel, le bismuth, l'étain, le plomb, le fer et le zinc. Ce point établi, et les premiers paramètres chimiques optimisés; un travail complémentaire sur l'action du nickel constitue la poursuite du travail de recherche. Son développement est présenté dans le chapitre suivant.

# **CHAPITRE IV : ETUDE DE LA REACTION DE CEMENTATION DE $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ PAR LE NICKEL**

## **I – PRESENTATION**

Le développement spécifique de ce chapitre fait état de la réactivité du nickel, pour la réalisation de film de composé de type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . En effet, l'approche expérimentale développée précédemment a démontré que parmi les différents métaux réducteurs testés, le nickel se présente comme un très bon candidat pour l'obtention directe du matériau visé sous forme de films cohérents, monophasés, homogènes dans une composition proche de la stœchiométrie recherchée et donc adaptés au développement de propriétés thermoélectriques.

L'objectif de l'expérimentation est de préciser les meilleures conditions de développement de la réaction de cémentation. L'analyse et l'optimisation des processus passent par l'étude de l'influence de différents paramètres :

- Paramètres chimiques de la solution source
- Paramètres responsables des caractéristiques du support : état massif, films.
- Le contrôle des facteurs affectant la cinétique de la réaction de cémentation et de son rendement.

## **II - FORMES DE NICKEL METALLIQUE RETENUES POUR L'ETUDE**

### **A - Etat massif**

Une première mise en forme est issue d'un barreau cylindrique de nickel métal découpé en disques de 2,5 cm de diamètre et de 7 mm d'épaisseur.

Sa composition a été déterminée par fluorescence X, cette analyse est donnée dans le tableau IV.1:

<i>élément</i>	Ni	O	Na	Cl	K	Si	Mn	Fe	Mg	Co	Ti
<i>% massique</i>	96,10	1,76	1,07	0,31	0,43	0,07	0,21	0,21	0,01	0,07	0,06

*Tableau IV.1 : Analyse par fluorescence X du nickel métal sous forme de disques.*

Les surfaces brutes de découpage sont soumises à un polissage manuel tout d'abord par un drap au carbure de silicium au grade 800 jusqu'au grade 2400, puis le polissage se poursuit à l'aide de suspension diamantée avec des tailles de particules de 9, 3 et enfin 1  $\mu\text{m}$ . Elles sont alors lavées à l'eau puis séchées après rinçage à l'alcool.

Une deuxième forme consiste en des plaques découpées dans une tôle de nickel d'1 mm d'épaisseur. Comme pour les rondelles, la composition a été déterminée par fluorescence X et cette analyse est donnée dans le tableau suivant (Tableau IV .2):

<i>élément</i>	Ni	O	Al	Cl	Si	Mn	Fe	Mg	Co	Ti
<i>% massique</i>	97,70	1,16	0,04	0,1	0,08	0,24	0,18	0,05	0,39	0,04

*Tableau IV.2 : Analyse par fluorescence X du nickel métal sous forme de plaques.*

## **B - Films et revêtements de nickel métal**

### 1 – Electroépôts

Des électroépôts de nickel ont été réalisés sur des disques en inox poli. Les dispositifs de travail leur donnent une surface active de 2,24  $\text{cm}^2$ . Ces revêtements sont obtenus à partir d'un bain de Watts ( $\text{NiSO}_4$ , 6 $\text{H}_2\text{O}$  260 g/l;  $\text{NiCl}_2$ ,6 $\text{H}_2\text{O}$  50 g/l;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  40 g/l ; coumarine 0,1g/l ; pH = 3-5) avec une densité de courant de 10  $\text{mA/cm}^2$  à une température de 80°C.

Dans ce type de bain, le rendement faradique est très proche de 100% et nous pouvons donc facilement contrôler l'épaisseur du film de nickel. De plus, ces épaisseurs ont été

contrôlées par gravimétrie en exploitant la variation de masse du support avant et après électrodéposition. Les épaisseurs engagées dans l'étude ont varié de 1 à 10  $\mu\text{m}$ .

Remarque : Dans cette technique, les films de nickel sont donc obtenus uniquement sur support conducteur. Le même mode opératoire a été appliqué aux surfaces actives d'or sur les capteurs d'une microbalance à quartz (EQCM).

## 2 - Dépôts chimiques

Pour tenter d'obtenir des films réactifs de nickel sur support non conducteur, condition favorable à la caractérisation des propriétés de transport des matériaux formés, nous avons utilisés des substrats de polyéthylène sensibilisés par immersion dans une solution de chlorure de palladium. Cette opération correspond à l'étape initiale d'activation de la surface avant développement d'une opération de déposition de nickel en voie chimique. La composition du bain de nickelage chimique est la suivante :

- Sulfate de nickel heptahydraté  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  15 g/l
- Hypophosphite de sodium  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  16 g/l
- Tampon  $\text{pH} = 5$ , assuré par un milieu acétique

Un tel bain assure une vitesse de déposition de 0,2  $\mu\text{m}/\text{min}$ . L'échantillon de polyéthylène sensibilisé et plongé dans ce bain durant 10 minutes développe un film de nickel contaminé par du phosphore.

Remarque : Après expérimentation, il est immédiatement nécessaire de signaler que le dépôt chimique de phosphure de nickel ne développe pas de propriétés réductrices permettant une réaction de cémentation d'un composé  $\text{Bi}_x\text{Te}_y$ . La tentative de formation par voie chimique d'un film de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sur support inerte n'a pas pu être menée à son terme à partir d'un « dépôt chimique de nickel ».

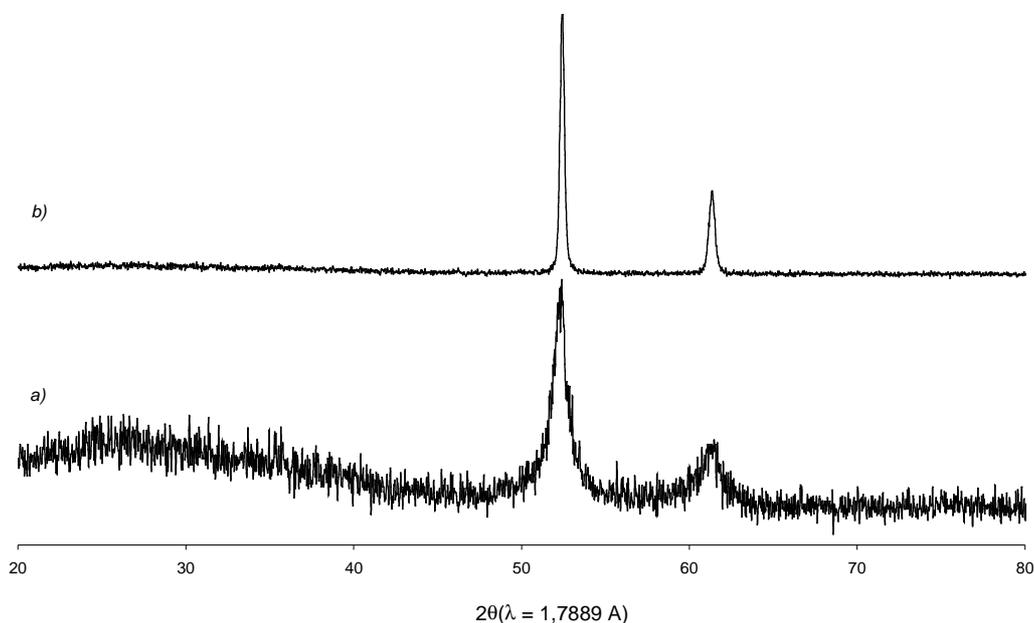
### 3 - Métallisation de support verre par voie sèche

Les substrats utilisés sont des lames de microscope en verre de 25 mm par 25 mm de côté. Ces lames sont lavées par immersion durant 5 minutes dans une cuve à ultrason, rincées à l'eau permutée, puis séchées à l'éthanol et enfin déposées sur un porte échantillon métallique. La métallisation par voie sèche a été effectuée par évaporation sous vide à l'aide d'un métalliseur EDWARDS au LMOPS de Metz.

Cette métallisation a été effectuée en chauffant par effet joule (courant = 100 A) du nickel de qualité analytique dans une nacelle en tungstène recouverte d'alumine. Le vide de l'enceinte est de l'ordre de  $10^{-5}$  atm. La métallisation se fait alors sur des échantillons placés en vis à vis de la nacelle inerte contenant le nickel à 11 cm de celle-ci.

De plus, le métalliseur est équipé d'une microbalance à quartz permettant de contrôler en temps réel l'épaisseur de nickel évaporé sur les substrats. Ces épaisseurs déposées varient de 50 à 500 nm avec une vitesse de déposition de l'ordre de 1 à 2 nm.s<sup>-1</sup>.

Les diffractogrammes des couches de nickel évaporé avant et après traitement thermique (350°C, 2h, sous atmosphère contrôlée d'argon) sont représentés figure IV.1.



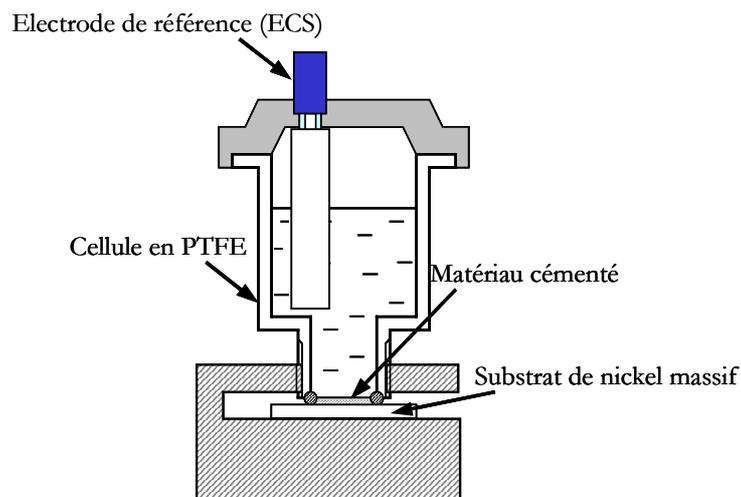
*Figure IV.1 : Diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X sur 100 nm de nickel évaporé avant (a) et après (b) traitement thermique (350°C, 2h, sous atmosphère contrôlée d'argon).*

Ce traitement thermique a pour but d'augmenter la cristallinité du nickel évaporé, de diminuer les tensions dans le film afin d'améliorer sa cohésion et son adhérence sur le substrat.

### III - ETUDE DE LA REACTIVITE DU NICKEL MASSIF ET DES PRODUITS FORMES

#### A - Dispositifs expérimentaux et protocoles

La cellule utilisée pour l'étude de la réactivité du nickel massif (disques épais et lames) est présentée figure IV.2 :



*Figure IV.2 : Nickel massif placé au fond de la cellule de déposition par déplacement chimique.*

Elle est composée d'un corps en téflon muni d'un fond taraudé afin de pouvoir y visser un support et d'assurer l'étanchéité au niveau de la jonction avec le substrat de nickel.

La cellule est dotée d'une électrode de référence par l'intermédiaire d'un pont salin pour permettre de suivre l'évolution du potentiel de l'échantillon de nickel.

Les dépôts obtenus sont soumis à différentes analyses :

- Radiocristallographie pour la détermination des phases et des paramètres cristallographiques (paramètres de maille  $a_h$  et  $c_h$ )
- Analyse chimique par microsonde de Castaing et/ou par fluorescence X.
- Détermination gravimétrique permettant l'accès aux rendements et aux épaisseurs
- Etude de l'influence du temps de cémentation et des conditions d'agitation.

Le suivi des réactions par potentiométrie et la détermination électrochimique de courant d'échange ont eu pour principal objectif de définir les caractéristiques de la cinétique de formation des dépôts.

### **B - Influence de la concentration en $Te^{IV}$ et du rapport $Bi^{III}/Te^{IV}$ des solutions sources**

Trois concentrations en éléments électroactifs, exprimées par la concentration en  $Te^{IV}$  sont étudiées  $[Te^{IV}] = 5.10^{-3} M, 10^{-2}M$  et  $2.10^{-2} M$ .

Pour chacune, nous avons fait varier dans une large gamme le rapport  $[Bi^{III}]/[Te^{IV}]$  de 1/6 à 3.

L'analyse des films réalisés dans ces différentes conditions de cémentation durant 1 heure à température ambiante concerne les contrôles de composition et de structure.

#### **1 - Résultats de l'étude de la composition chimique des films cimentés en fonction de la concentration et du rapport $Bi^{III}/Te^{IV}$**

Les figures IV.3, IV.4 et IV.5 pour les trois concentrations considérées rassemblent les compositions chimiques globales mesurées par microsonde. Les valeurs sont exprimées pour  $Bi_xTe_y$  avec  $x + y = 5$ .

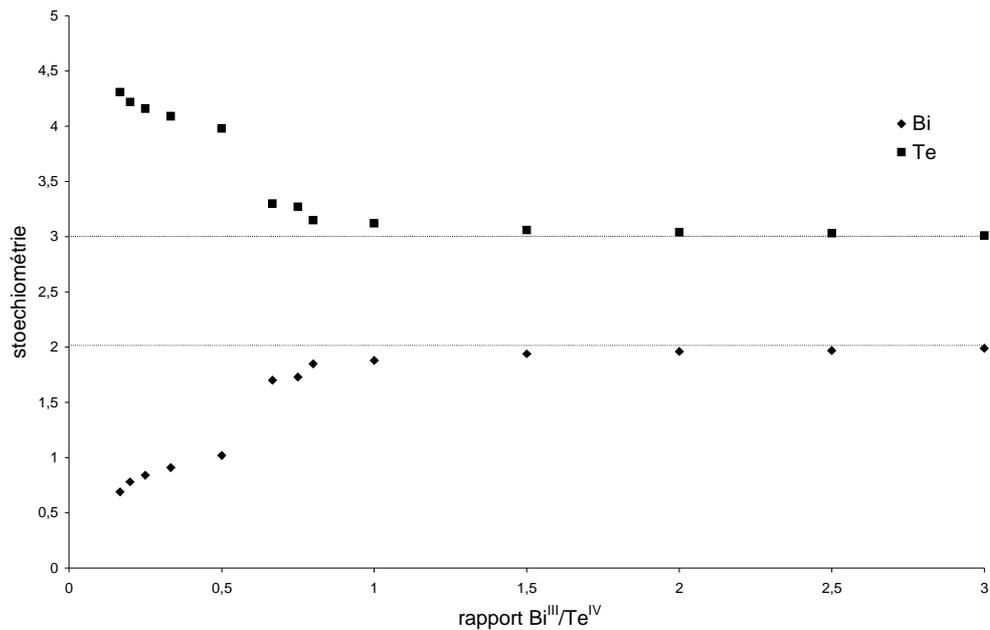


Figure IV.3 : Compositions des dépôts obtenus sur nickel massif à partir de solutions contenant une concentration en  $[Te^{IV}]$  de  $5.10^{-3}M$  et des rapports  $Bi^{III}/Te^{IV}$  variant de  $1/6$  à  $3$ .

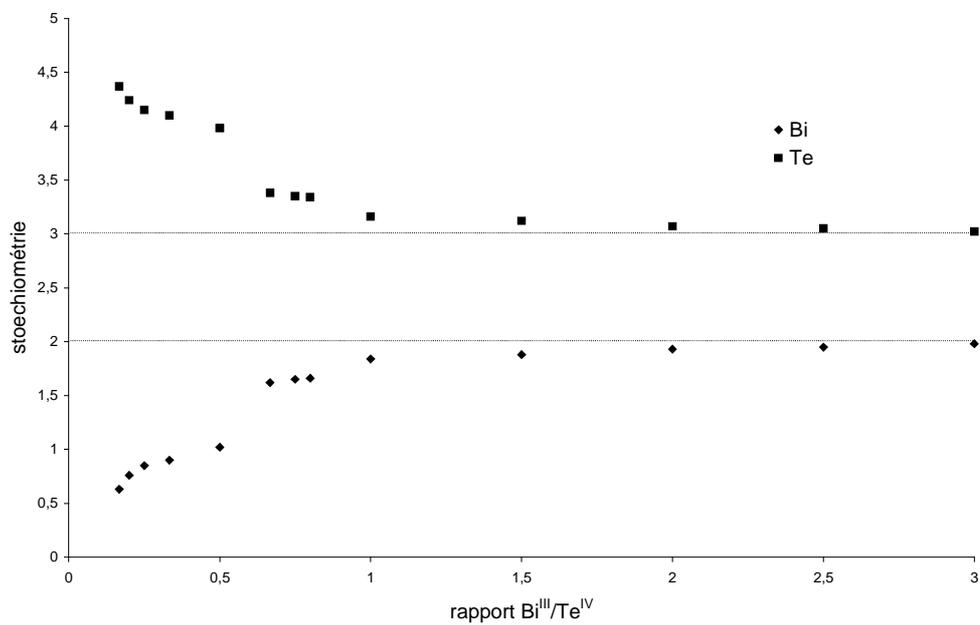


Figure IV.4 : Compositions des dépôts obtenus sur nickel massif à partir de solutions contenant une concentration en  $[Te^{IV}]$  de  $10^{-2}M$  et des rapports  $Bi^{III}/Te^{IV}$  variant de  $1/6$  à  $3$ .

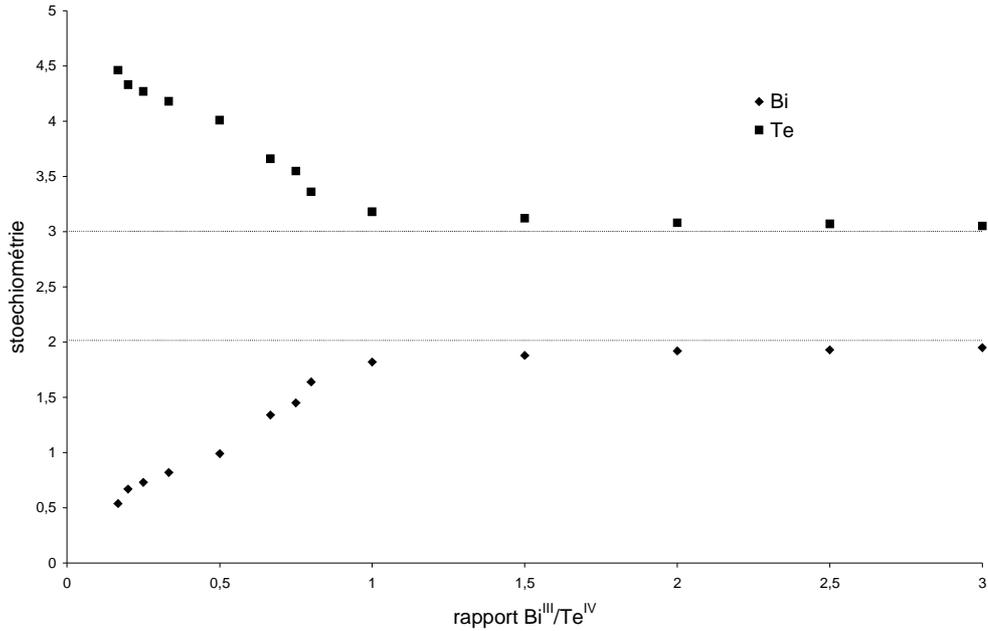


Figure IV.5 : Compositions des dépôts obtenus sur nickel massif à partir de solutions contenant une concentration en  $[Te^{IV}]$  de  $2 \cdot 10^{-2} M$  et des rapports  $Bi^{III}/Te^{IV}$  variant de  $1/6$  à  $3$ .

Les évolutions de composition sont globalement indépendantes de la concentration en  $Te^{IV}$ . Elles témoignent d'un fort excès en tellure pour les rapports  $[Bi^{III}]/[Te^{IV}]$  de faible valeur, inférieurs à  $2/3$  voir  $3/4$  pour  $[Te^{IV}] = 2 \cdot 10^{-2} M$ .

A partir d'une valeur de rapport de  $0,8$  approximativement pour les solutions sources, les coefficients  $x$  et  $y$  rejoignent des valeurs proches respectivement de  $2$  et  $3$ , valeurs attendues pour la formation de  $Bi_2Te_3$ .

Les résultats d'analyse, cependant, ne démontrent pas la possibilité d'obtenir des valeurs de  $x$  supérieures à  $2$ , c'est à dire un excès de bismuth par rapport à la stœchiométrie  $Bi_2Te_3$ , ceci même pour une forte teneur en bismuth dans la solution.

Ces résultats sont à confronter à la réactivité du disque de nickel métal face aux solutions ne comportant que les éléments  $Te^{IV}$  et  $Bi^{III}$  seuls dans le milieu nitrique  $1M$ .

Dans le cas d'une solution de  $Te^{IV}$ , il ne se forme que du  $Te^0$  (figure IV.6) sans formation d'un composé binaire  $NiTe$  comme dans le cas de la cémentation sur cuivre ou nous avons constaté la formation de  $Cu_2Te$ .

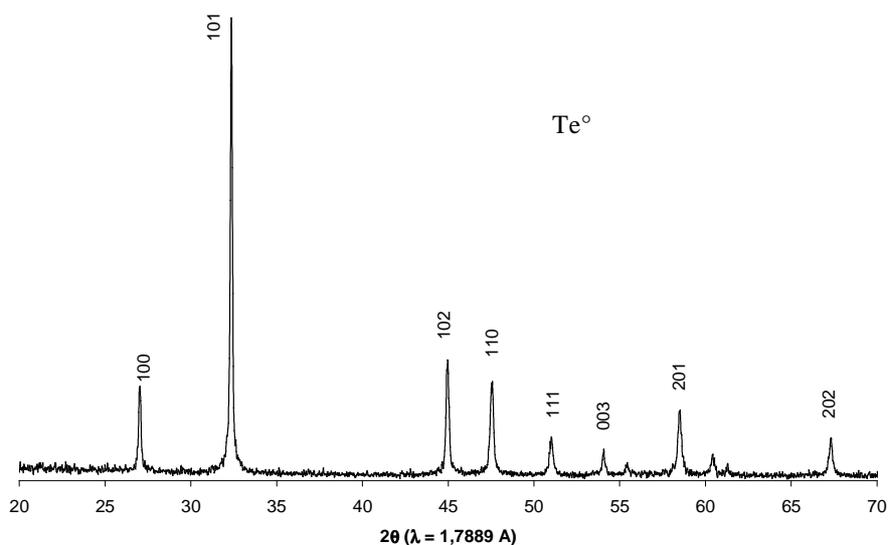


Figure IV.6 : Diffractogramme obtenu par immersion d'un barreau de nickel massif dans une solution source  $\text{HNO}_3$  1M,  $[\text{TeIV}] = 10^{-2}$  M pendant 2 h.

Pour la solution de  $\text{Bi}^{\text{III}}$ , il se développe une réaction d'échange avec formation de bismuth élémentaire. Le diffractogramme obtenu par analyse du ciment est présenté figure IV.7

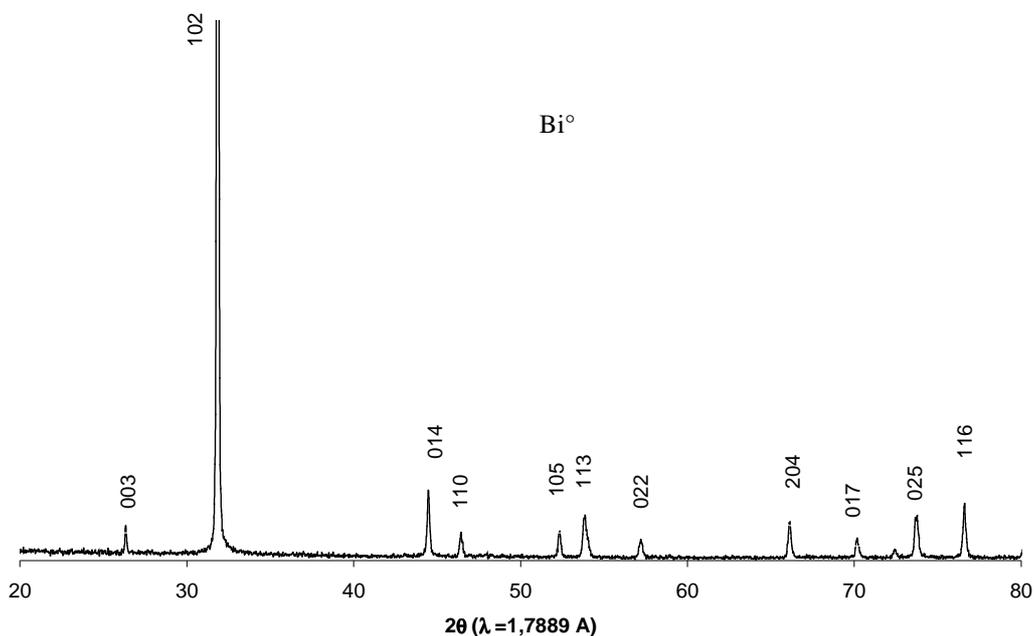


Figure IV.7 : Diffractogramme obtenu par immersion d'un barreau de nickel massif dans une solution source  $\text{HNO}_3$  1M,  $[\text{Bi}^{\text{III}}] = 10^{-2}$  M pendant 2 h.

## 2 - Contrôles radiocristallographiques

Parallèlement à l'analyse chimique globale, les films cémentés sont identifiés sur le plan de l'analyse des phases par diffraction des rayons X.

Les figures IV.8, IV.9 et IV.10 rassemblent pour chaque condition de concentration, les diffractogrammes pour chacun des rapports  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  mis en œuvre.

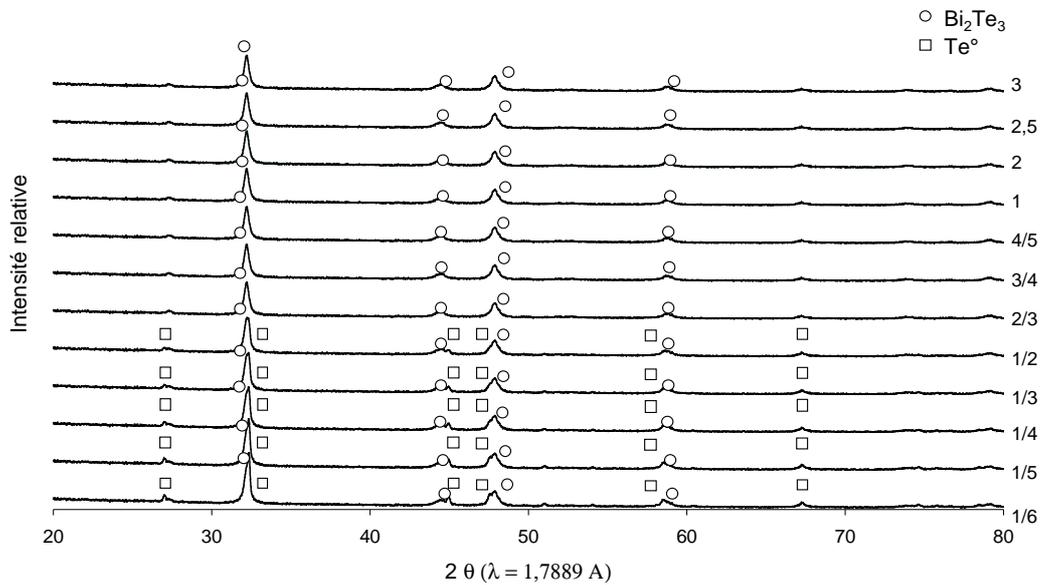


Figure IV.8 : Diffractogrammes de rayons X sur des films obtenus sur  $\text{Ni}^\circ$  massif à différents rapports  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  variant de 1/6 à 3 et  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  en  $\text{Te}^{\text{IV}}$ .

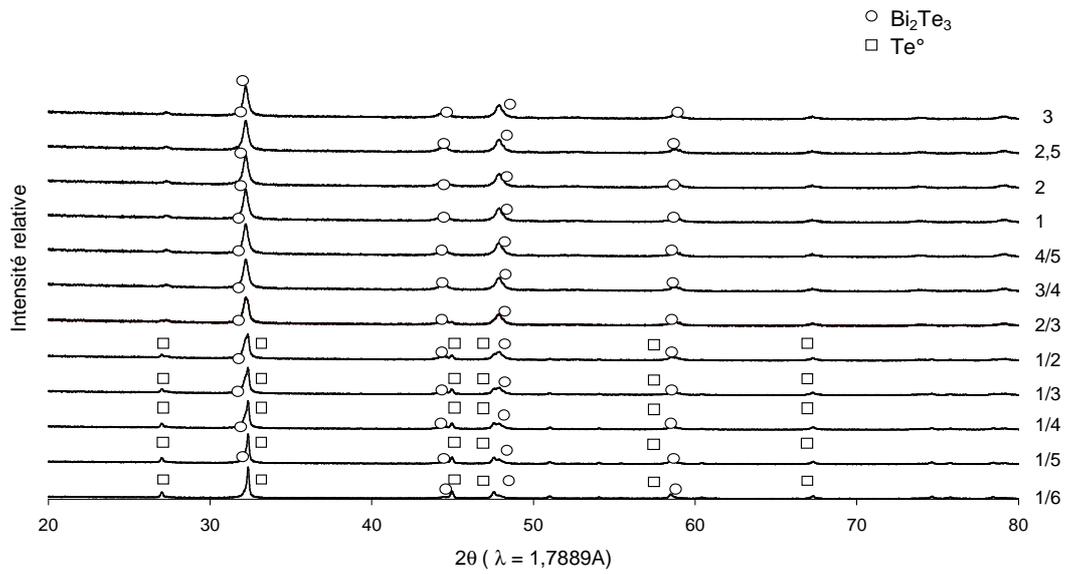


Figure IV.9 : Diffractogrammes de rayons X sur des films obtenus sur  $\text{Ni}^\circ$  massif à différents rapports  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  variant de 1/6 à 3 et  $10^{-2} M$  en  $\text{Te}^{\text{IV}}$ .

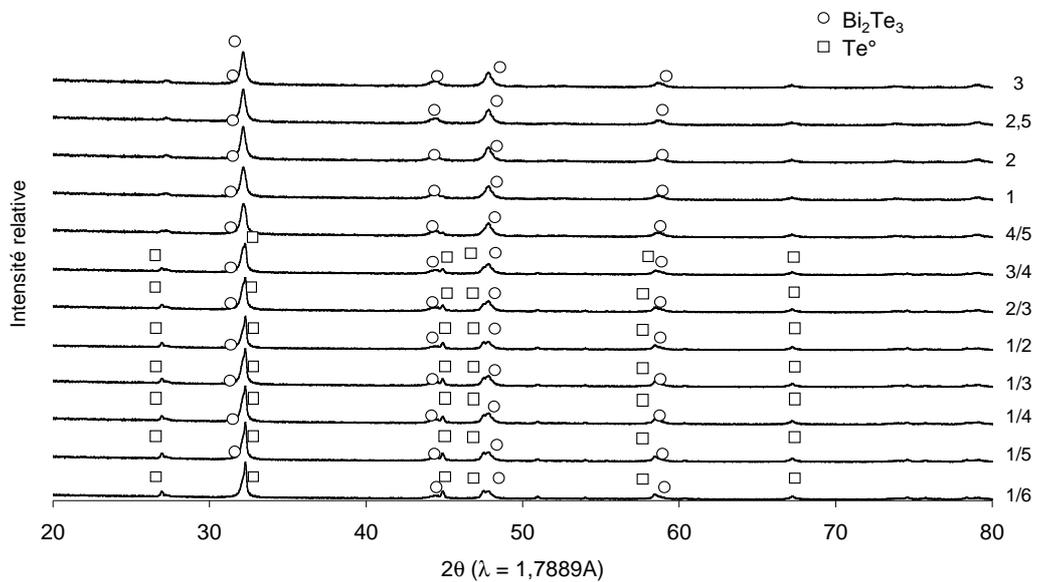


Figure IV.10 : Diffractogrammes de rayons X sur des films obtenus sur  $\text{Ni}^\circ$  massif à différents rapports  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  variant de 1/6 à 3 et  $2 \cdot 10^{-2} M$  en  $\text{Te}^{\text{IV}}$ .

L'ensemble de diffractogrammes établit de manière tout à fait concordante l'obtention de dépôts biphasés pour les rapports inférieurs à 2/3. Dans ces conditions de composition des solutions sources, le résultat de la cémentation est un mélange de tellure élémentaire et d'une phase de type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Pour les rapports  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  supérieurs à 2/3, les analyses radiocristallographiques font état de la seule présence de la structure du tellure de bismuth sans formation de bismuth élémentaire notamment aux conditions correspondant à une forte proportion de bismuth en solution, comme en témoigne la figure IV.11, zone agrandie des précédentes.

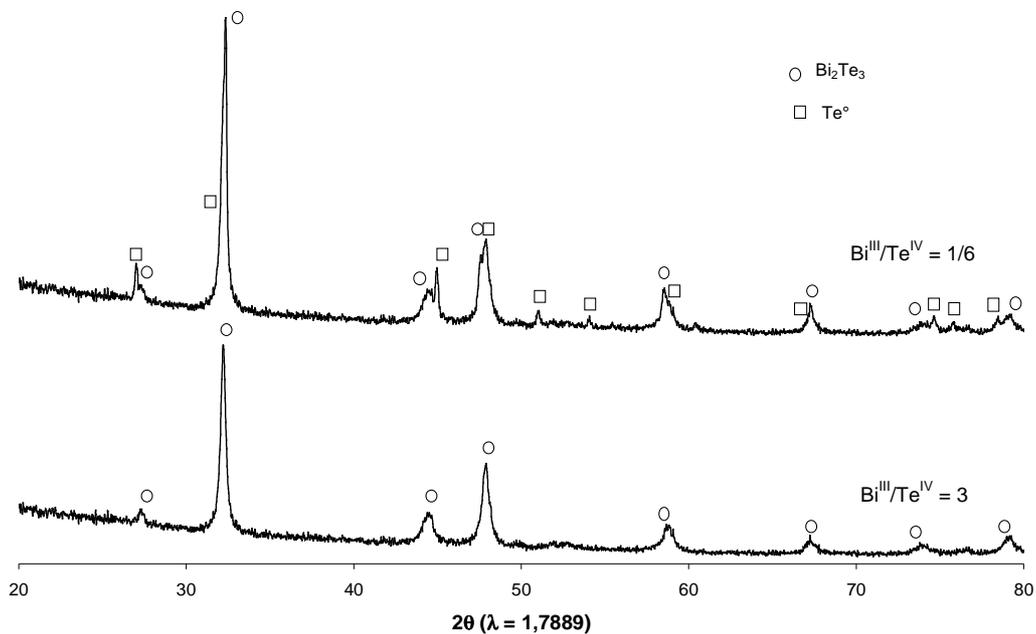


Figure IV.11 : Diffractogrammes de rayons X des films obtenus sur  $\text{Ni}^\circ$  massif pour un rapport en cations de 1/6 et 3 et pour  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  en  $\text{Te}^{\text{IV}}$ .

### 3 - Suivis potentiométriques de la réaction de cémentation sur nickel massif.

Le potentiel mixte d'équilibre pris par l'électrode de nickel en fonction du temps de cémentation a été relevé pour des conditions chimiques correspondant à une concentration de  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  en  $\text{Te}^{\text{IV}}$  et les rapports  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  de 1/6 à 1 retenus pour cette étude.

Ces expérimentations ont été effectuées à température ambiante sur nickel massif poli et sur une durée de 1 heure.

La figure IV.12 rassemble les évolutions des mesures :

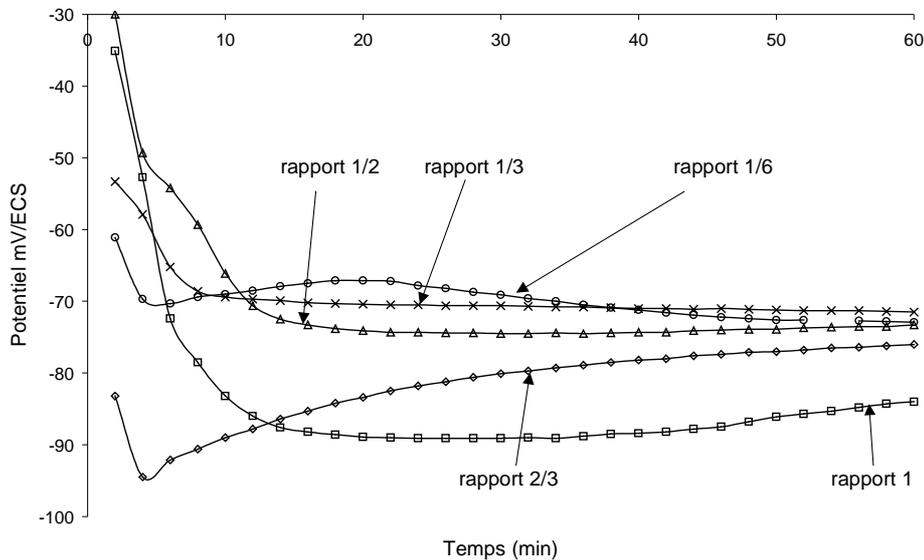


Figure IV.12 : Evolution du potentiel libre sur  $Ni^0$  massif pour cinq rapports en cations différents allant de 1/6 à 1 et une concentration en tellurite constante égale à  $5.10^{-3} M$ .

La tendance observée concernant les potentiels mixtes, mesurés par rapport à une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium montre qu'une stabilisation s'établit après une dizaine de minutes.

Les valeurs sont en relation avec les rapports  $Bi^{III}/Te^{IV}$ , on peut constater en effet que les solutions source préparées avec des rapports inférieurs à 2/3 induisent des potentiels de cémentation dans une zone moyenne de  $-70$  mV/ECS. Un rapport égal à 1, c'est à dire avec une teneur plus importante en bismuth, induit des potentiels plus bas d'une vingtaine de millivolts soit environ  $-90$  mV.

Ces valeurs sont cohérentes avec les valeurs de potentiel choisies pour être imposées pour l'électrodéposition de composés de type  $Bi_2Te_3$ . Pour remarque, S. Michel lors de ses travaux de thèse a observé que les dépôts obtenus en mode potentiostatique à des potentiels compris entre  $-30$  à  $-100$  mV/ECS correspondent à des composés de type  $Bi_{2-x}Te_{3+x}$  pour une concentration en tellure de  $2.10^{-2} M$  dans la solution source [30].

#### 4 - Discussion.

Les tableaux IV.3, IV.4 et IV.5 établissent, pour les 3 concentrations choisies pour l'étude, le bilan des valeurs de x et de y dans le composé  $\text{Bi}_x\text{Te}_y$  de structure  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , celui des paramètres de maille  $a_h$  et  $c_h$  relatifs à la maille hexagonale.

<b>Rapport <math>\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}</math> de la solution</b>	<b>Valeurs expérimentales de x et y du composé <math>\text{Bi}_x\text{Te}_y</math> (microsonde)</b>		<b>paramètres de maille</b>		<b>Phases déterminées par RX</b>
	x	y	$a_h$ (Å)	$c_h$ (Å)	
1/6	0,69	4,31			$\text{Bi}_x\text{Te}_y + \text{Te}^\circ$
1/5	0,78	4,22			$\text{Bi}_x\text{Te}_y + \text{Te}^\circ$
1/4	0,84	4,16			$\text{Bi}_x\text{Te}_y + \text{Te}^\circ$
1/3	0,91	4,09			$\text{Bi}_x\text{Te}_y + \text{Te}^\circ$
1/2	1,02	3,98			$\text{Bi}_x\text{Te}_y + \text{Te}^\circ$
2/3	1,70	3,30	4,400	30,392	$\text{Bi}_x\text{Te}_y$
3/4	1,73	3,27	4,395	30,394	$\text{Bi}_x\text{Te}_y$
4/5	1,85	3,15	4,415	30,390	$\text{Bi}_x\text{Te}_y$
1,0	1,88	3,12	4,423	30,392	$\text{Bi}_x\text{Te}_y$
1,5	1,94	3,06	4,424	30,383	$\text{Bi}_x\text{Te}_y$
2,0	1,96	3,04	4,418	30,387	$\text{Bi}_x\text{Te}_y$
2,5	1,97	3,03	4,421	30,384	$\text{Bi}_x\text{Te}_y$
3,0	1,99	3,01	4,425	30,385	$\text{Bi}_x\text{Te}_y$

*Tableau IV.3 : Stœchiométries, paramètres de maille et phases obtenues par cémentation pendant une heure sur  $\text{Ni}^\circ$  massif en contact avec une solution contenant une concentration en tellure constante égale à  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  et des rapports  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  variant de 1/6 à 3.*

<b>Rapport <math>Bi^{III}/Te^{IV}</math> de la solution</b>	<b>Valeurs expérimentales de <math>x</math> et <math>y</math> du composé <math>Bi_xTe_y</math> (microsonde)</b>		<b>paramètres de maille</b>		<b>Phases déterminées par RX</b>
	x	y	$a_h$ (Å)	$c_h$ (Å)	
1/6	0,63	4,37			$Bi_xTe_y + Te^\circ$
1/5	0,76	4,24			$Bi_xTe_y + Te^\circ$
1/4	0,85	4,15			$Bi_xTe_y + Te^\circ$
1/3	0,90	4,10			$Bi_xTe_y + Te^\circ$
1/2	1,02	3,98			$Bi_xTe_y + Te^\circ$
2/3	1,62	3,38	4,396	30,388	$Bi_xTe_y$
3/4	1,65	3,35	4,400	30,390	$Bi_xTe_y$
4/5	1,66	3,34	4,398	30,384	$Bi_xTe_y$
1,0	1,84	3,16	4,407	30,386	$Bi_xTe_y$
1,5	1,88	3,12	4,418	30,382	$Bi_xTe_y$
2,0	1,93	3,07	4,425	30,380	$Bi_xTe_y$
2,5	1,95	3,05	4,421	30,386	$Bi_xTe_y$
3,0	1,98	3,02	4,419	30,384	$Bi_xTe_y$

Tableau IV.4 : Stœchiométries, paramètres de maille et phases obtenues par cémentation pendant une heure sur  $Ni^\circ$  massif en contact avec une solution contenant une concentration en tellure constante égale à  $10^{-2}$  M et des rapports  $Bi^{III}/Te^{IV}$  variant de 1/6 à 3.

<b>Rapport <math>Bi^{III}/Te^{IV}</math> de la solution</b>	<b>Valeurs expérimentales de <math>x</math> et <math>y</math> du composé <math>Bi_xTe_y</math> (microsonde)</b>		<b>paramètres de maille</b>		<b>Phases déterminées par RX</b>
	x	y	$a_h$ (Å)	$c_h$ (Å)	
1/6	0,64	4,46			$Bi_xTe_y + Te^\circ$
1/5	0,67	4,33			$Bi_xTe_y + Te^\circ$
1/4	0,73	4,27			$Bi_xTe_y + Te^\circ$
1/3	0,82	4,18			$Bi_xTe_y + Te^\circ$
1/2	0,99	4,01			$Bi_xTe_y + Te^\circ$
2/3	1,34	3,66			$Bi_xTe_y + Te^\circ$
3/4	1,45	3,55			$Bi_xTe_y + Te^\circ$
4/5	1,64	3,36	4,390	30,388	$Bi_xTe_y$
1,0	1,82	3,18	4,415	30,390	$Bi_xTe_y$
1,5	1,88	3,12	4,410	30,384	$Bi_xTe_y$
2,0	1,92	3,08	4,418	30,386	$Bi_xTe_y$
2,5	1,93	3,07	4,417	30,382	$Bi_xTe_y$
3,0	1,95	3,05	4,420	30,380	$Bi_xTe_y$

Tableau IV.5 : Stœchiométries, paramètres de maille et phases obtenues par cémentation pendant une heure sur  $Ni^\circ$  massif en contact avec une solution contenant une concentration en tellure constante égale à  $2 \cdot 10^{-2}$  M et des rapports  $Bi^{III}/Te^{IV}$  variant de 1/6 à 3.

Les figures IV.13 et IV.14 présentent les évolutions de  $a_h$  et de  $c_h$  pour les différents rapports  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  :

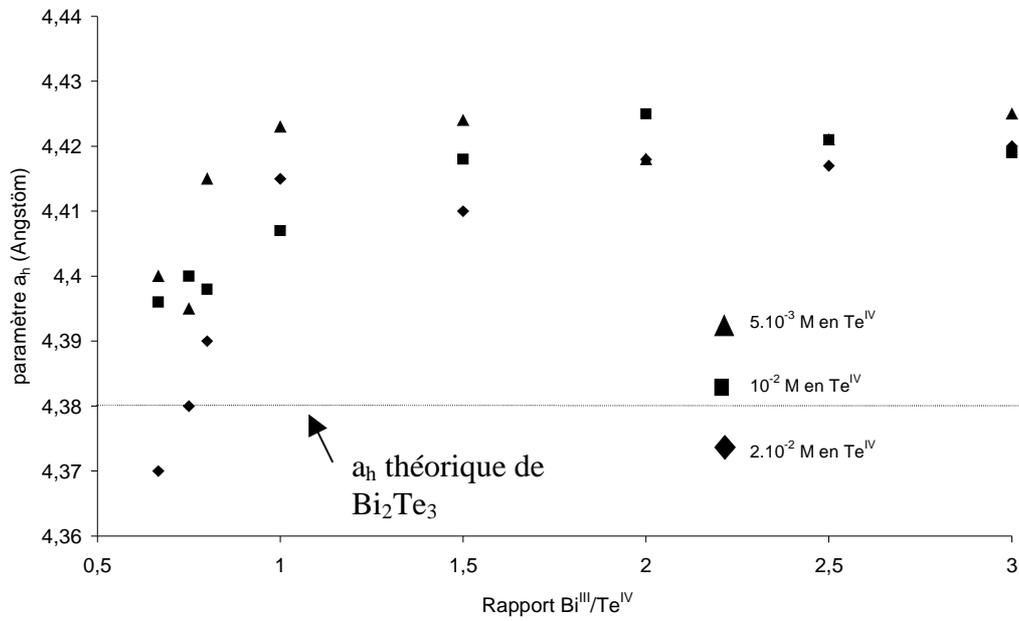


Figure IV.13 : Influence du ratio  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  allant de  $1/6$  à  $3$  sur le paramètre de maille  $a_h$  de la maille hexagonale du tellurure de bismuth à différentes concentrations en tellure de  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $10^{-2} \text{ M}$  et  $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

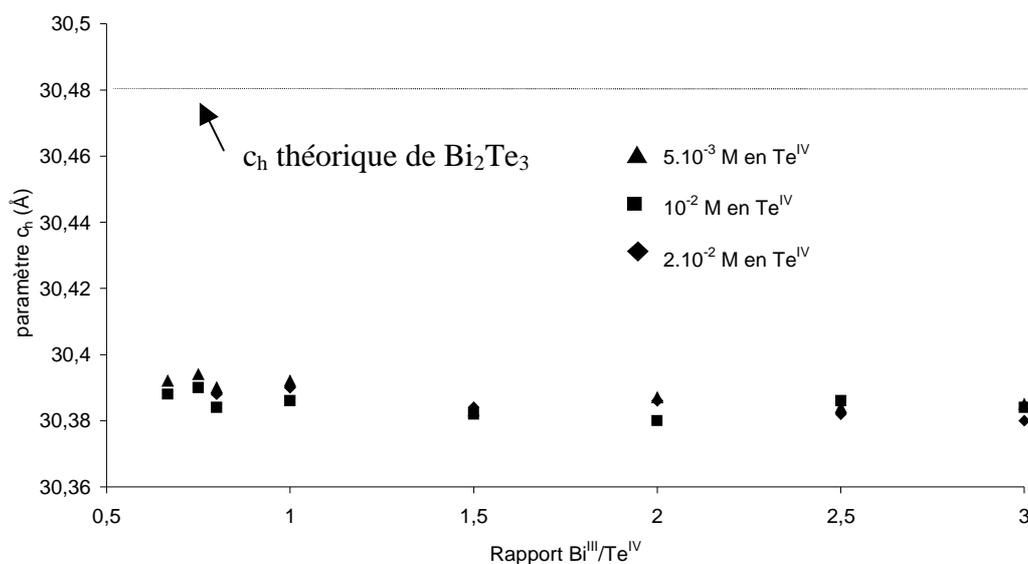


Figure IV.14 : Influence du ratio  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  allant de 1/6 à 3 sur le paramètre de maille  $c$  de la maille hexagonale du tellure de bismuth à différentes concentration en tellure de  $5.10^{-3} \text{ M}$ ,  $10^{-2} \text{ M}$  et  $2.10^{-2} \text{ M}$

Dès le rapport 1, les valeurs de  $a_h$  calculées à partir des diffractogrammes se centrent pour les valeurs supérieures et de manière de plus en plus précise autour de 4,42 Å.

Les valeurs de  $c_h$  se regroupent autour d'une valeur moyenne de 30,38 Å. Il est à noter que ces paramètres sont obtenus pour des valeurs moyennes de 1,84 pour  $x$  et 3,16 pour  $y$  dans le composé  $\text{Bi}_x\text{Te}_y$ .

La représentation des paramètres de mailles en fonction des proportions en tellure et en bismuth obtenus dans les films permettent d'obtenir les figures IV.15,16,17 et 18 :

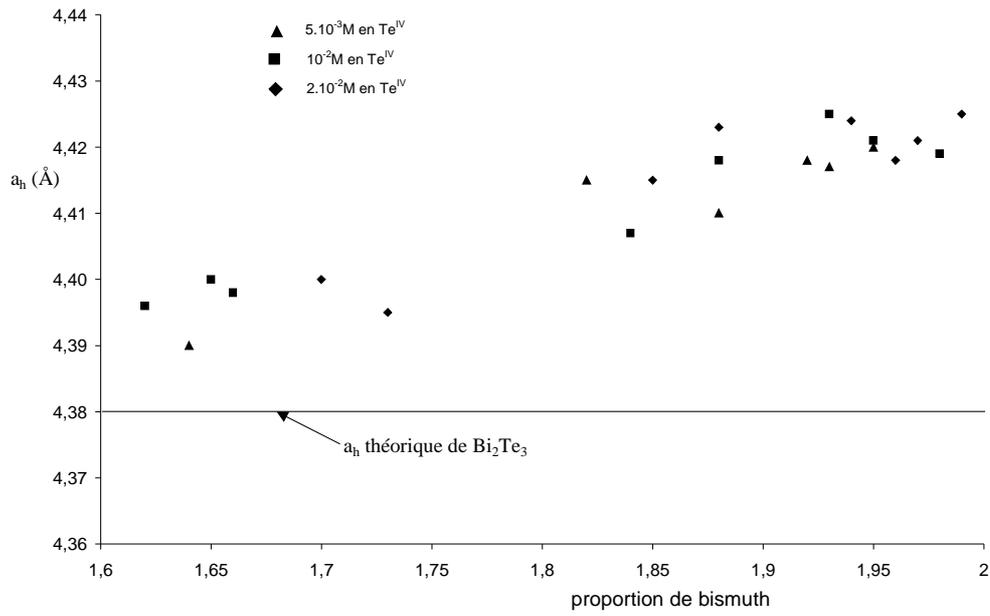


Figure IV.15 : Paramètre de maille  $a$  en fonction de la proportion en bismuth du ciment

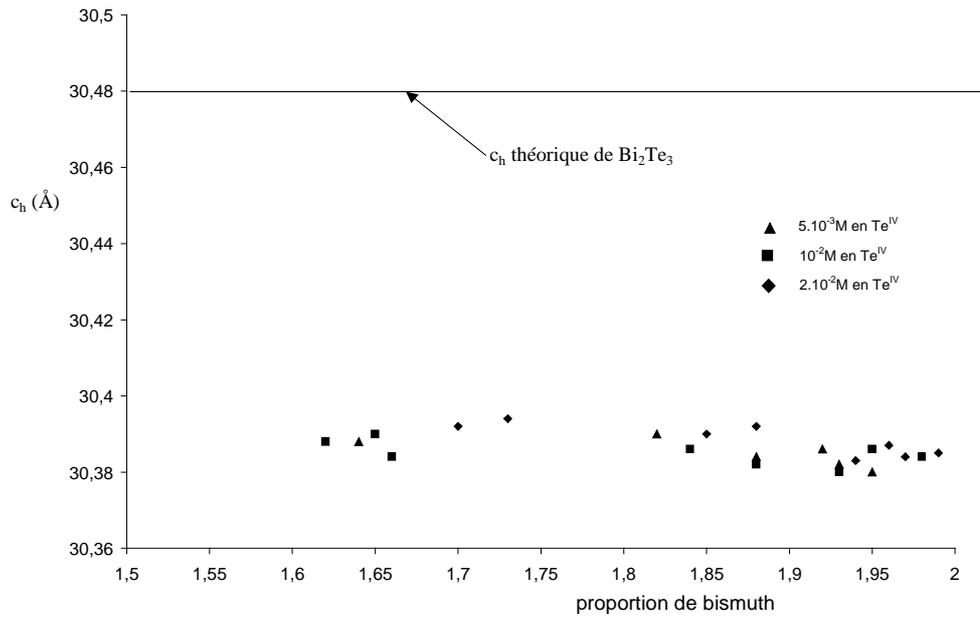


Figure IV.16 : Paramètre de maille  $c$  en fonction de la proportion en bismuth du ciment

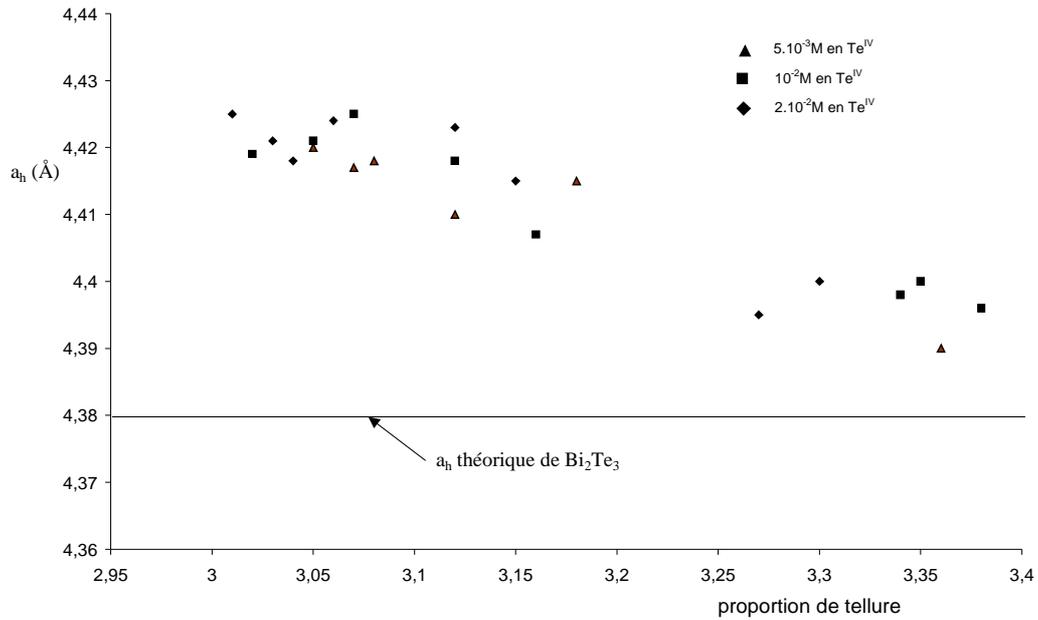


Figure IV.17 : Paramètre de maille  $a$  en fonction de la proportion en tellure du ciment.

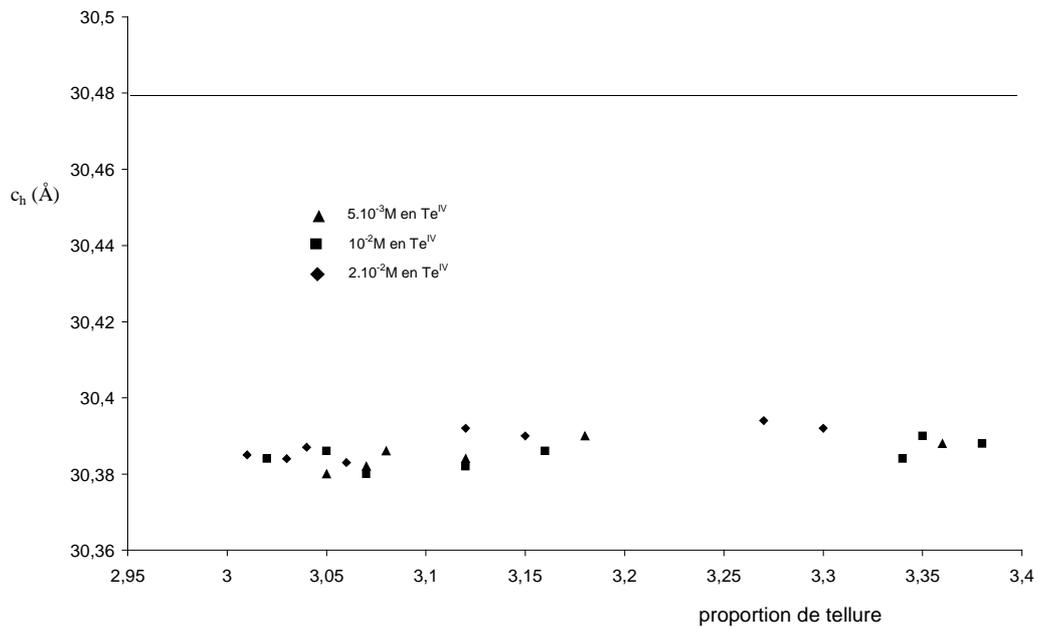


Figure IV.18 : Paramètre de maille  $c$  en fonction de la proportion en tellure du ciment.

Une évolution du paramètre  $a_h$  de la maille est constatée avec l'évolution de la composition vers la stœchiométrie  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . L'augmentation de la proportion de bismuth a pour effet l'augmentation de la valeur du paramètre  $a_h$ . Concernant le paramètre  $c_h$ , celui ci ne varie quasiment pas avec la modification de la stœchiométrie du composé thermoélectrique.

Cette correspondance entre les stœchiométries et les paramètres de maille  $a$  et  $c$  sont tout à fait en accord avec celles des électrodépôts étudiés par Stéphanie Michel [30] réalisés à des valeurs de potentiel de l'ordre de  $-90$  mV/ECS développant ces caractéristiques de stœchiométrie pour des compositions d'électrolyte équivalentes. La réaction de cémentation de composés de type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sur nickel apparaît donc s'assimiler à la réaction de formation d'électrodépôts dans les solutions électrolytiques de même composition et pour des potentiels de travail quasi identiques.

Les films obtenus ont tous un excédent de tellure vis à vis de la stœchiométrie visée  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et sont donc de type  $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_{3+x}$ .

### **C - Etude de la cinétique et du rendement de la réaction de cémentation**

Le développement entrepris concerne l'analyse du développement de la réaction de cémentation, de sa cinétique et de son rendement en fonction du temps.

Différents éléments ont pu être pris en compte dans ce volet :

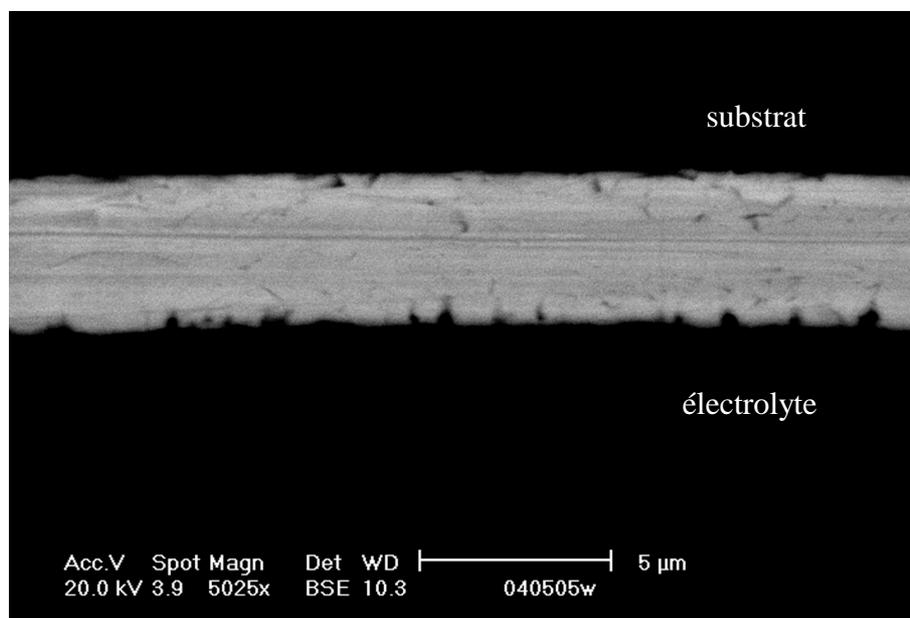
- Mesure de l'épaisseur des films cimentés
- Contrôle des stœchiométries en fonction du temps
- Rendements par contrôle chimique
- Mesure de la réactivité de l'interface par relevés électrochimiques des courants d'échange et de corrosion.

#### **1 - Etude de la formation du film**

Afin de rendre compte quantitativement au cours du temps de la qualité du tellure de bismuth formé par cémentation sur la surface de nickel, nous avons mesuré à différents temps de réaction l'épaisseur correspondante du dépôt.

Pour cela, dans une première méthode, le film est enrobé dans une résine à froid directement sur le disque de nickel. Puis après durcissement, il est décollé de son support métallique. Dans ce protocole, le dépôt reste alors en une seule pièce. Après un découpage

perpendiculaire, l'échantillon est soumis à une étude au microscope électronique à balayage pour mesure de son épaisseur (Figure IV.19).



*Figure IV.19 : Image obtenue par microscopie électronique à balayage d'un dépôt obtenu après 2 heures d'immersion dans une solution source de concentration en  $Te^{IV}$  de  $5.10^{-3} M$  et un rapport  $Bi^{III}/Te^{IV} = 2$ .*

Les épaisseurs des films ont également pu être déterminées par spectrométrie de fluorescence X en utilisant le logiciel ML Quant, développé par la société Bruker AXS.

La figure IV.19 complétée par la figure IV.20 rassemble les résultats par contrôle d'épaisseur pour différentes compositions des solutions sources en fonction du temps de réaction.

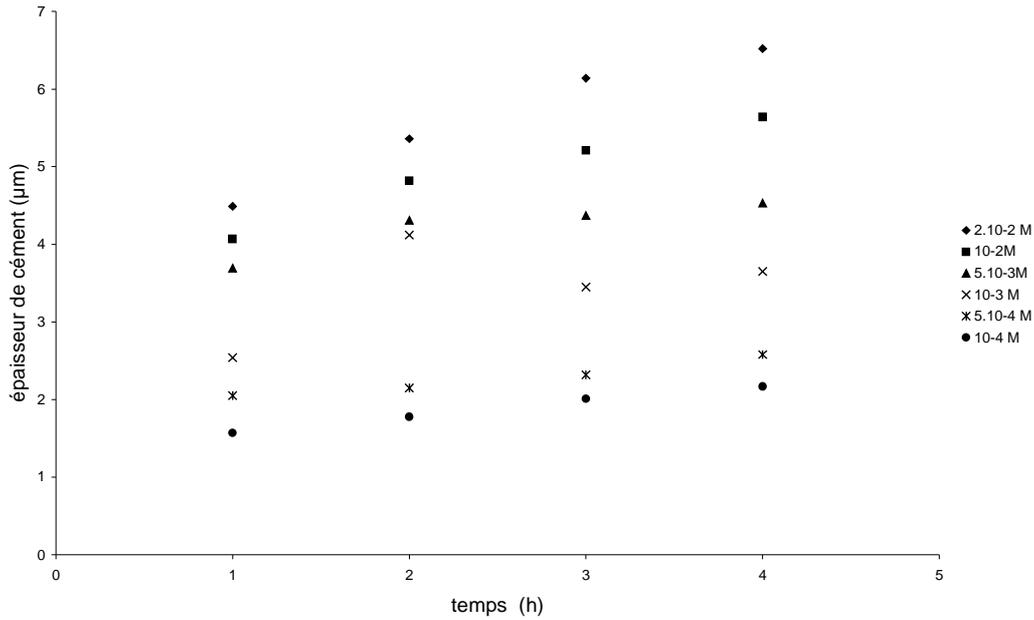


Figure IV.20 : Suivi de l'épaisseur du ciment en fonction du temps de dépôt à différentes concentrations en  $Te^{IV}$  allant de  $2.10^{-2}$  M à  $10^{-4}$  M pour le rapport  $Bi^{III}/Te^{IV} = 2$ .

On constate aisément que l'épaisseur des films est fonction de la concentration de la solution source et que son développement qui est important durant la première heure s'atténue à environ  $700 \text{ nm.h}^{-1}$  pour les solutions les plus concentrées ( $2.10^{-2}$  et  $10^{-2}$  M en  $Te^{IV}$ ). Pour les solutions les plus diluées, la croissance du film reste limitée à des valeurs de  $300 \text{ nm.h}^{-1}$  pour les solutions inférieures à  $5.10^{-3}$  M.

Remarque : La valeur d'épaisseur obtenue au bout de deux heures pour la concentration en  $[Te^{IV}]$  égale à  $10^{-3}$  M de  $4 \text{ μm}$  doit correspondre à un point aberrant du fait de son inhomogénéité avec les autres mesures.

## 2 - Contrôle de la stœchiométrie au cours de la croissance

Le suivi de la stœchiométrie des dépôts au cours de leur formation a été effectué durant des temps de cémentation allant de 20 minutes à 8 heures.

La figure IV.21 donne l'évolution de la composition, obtenue par analyse microsonde de Castaing, du produit cémenté en fonction des solutions sources à  $5.10^{-3}$  M en  $Te^{IV}$  et pour des rapports  $Bi^{III}/Te^{IV}$  de 2/3, 1 et 2.

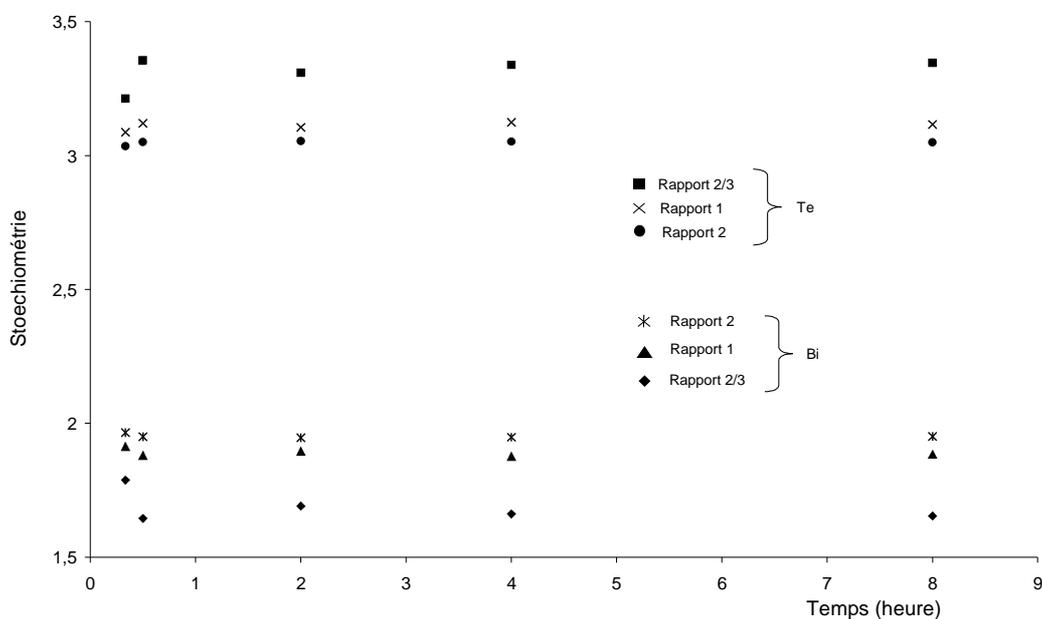


Figure IV.21 : Evolution de la composition du composé  $Bi_xTe_y$  en fonction du temps de cémentation obtenue avec une solution contenant  $5.10^{-3}$  M en  $Te^{IV}$ ,  $Bi^{III}/Te^{IV} = 2/3, 1$  et  $2$ .

On remarque que les stœchiométries peuvent être considérées comme constantes au cours du temps. On retrouve de plus l'influence du rapport  $Bi^{III}/Te^{IV}$  déjà démontré qui présente des valeurs de x et de y pour  $Bi_xTe_y$  fortement éloignées de 2 et 3 pour le rapport 2/3 mais qui se rapprochent de 2 par valeur inférieure et de 3 par valeur supérieure, donc, d'une stœchiométrie marquée par un excès de tellure de type  $Bi_{2-x}Te_{3+x}$  notamment pour le rapport  $Bi^{III}/Te^{IV} = 2$ .

Le point important de ce contrôle est la confirmation que la stœchiométrie est conservée au cours de la croissance.

### 3 - Etude des rendements

L'efficacité de la réaction de cémentation est mesurée en mettant à profit à partir de la mesure des épaisseurs, pour une surface donnée, la quantité de tellurure de bismuth effectivement produite et d'autre part la quantité d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  formée en solution. La réaction de cémentation dont nous rappelons l'équation :



indique pour un rendement de 100% l'apparition de 9  $\text{Ni}^{2+}$  pour la formation d'une mole de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Le rapport nombre de moles de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  formés / nombre de  $\text{Ni}^{2+}$  produits nous donne accès au rendement. Pour l'établir, nous avons calculé, à partir des épaisseurs des films, le nombre de moles de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et dosé la quantité de nickel en solution. Cette mesure a été réalisée, par dosage par spectrométrie d'absorption atomique, sur la totalité de la solution source après réaction.

Le rendement s'exprime par :

$$R = \frac{\text{Quantité de } \text{Bi}_2\text{Te}_3 \text{ formé} \times 9 \times 100}{\text{Quantité de } \text{Ni}^{2+} \text{ oxydé}} \quad [\text{Equation IV.2}]$$

La figure IV.22 présente les résultats obtenus pour des solutions source de différentes concentrations et un rapport  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}} = 2$ .

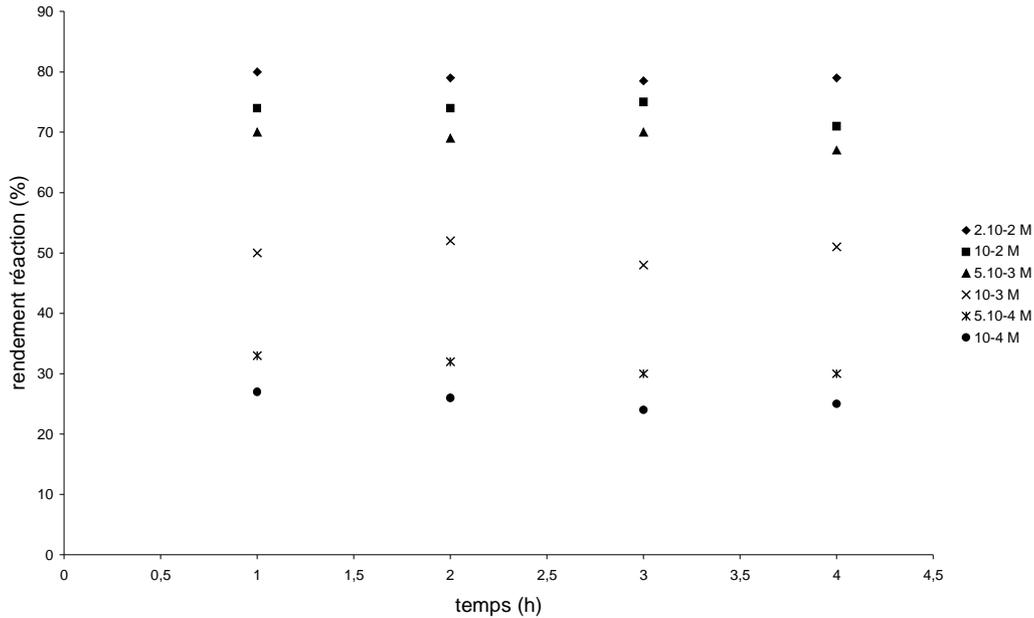


Figure IV.22 : Suivi des rendements de la réaction de cémentation à différentes concentrations en  $Te^{IV}$  pour un même rapport  $Bi^{III}/Te^{IV}$  égal à 2 au cours du temps.

Les rendements de cémentation sur nickel massif sont dépendants de la concentration en  $Te^{IV}$  de la solution source. En effet, ils varient de 20 à 80 % pour des concentrations respectivement égales à  $10^{-4}$  M et  $2.10^{-2}$  M en  $Te^{IV}$  pour un même rapport dans un milieu non dégazé.

Les rendements de réaction de cémentation ne sont jamais quantitatifs, ceci doit être dû à des réactions parasites engageant une consommation d'électrons au niveau de l'interface.

Les réactions parasites sont probablement des réactions de corrosion « classique » telles l'attaque de  $Ni^0$  par  $NO_3^-$ , par le proton, ou encore par réaction avec le dioxygène dissout. Ces trois types de corrosion entraînent une perte de masse du substrat induisant une diminution du rendement de cémentation.

La réactivité sur nickel massif ayant été développée, nous nous sommes proposé d'étudier la réactivité de l'interface durant la réaction de cémentation sur nickel massif.

#### 4 – Mesure de la réactivité de l'interface

Une réaction de cémentation par un métal au contact d'une solution contenant des ions réductibles peut être considérée comme une réaction de corrosion galvanique avec l'intensité du courant de corrosion identifiable au courant d'échange de cémentation lorsque la réaction est quantitative.

Les méthodes électrochimiques de mesures des courants de corrosion sont donc directement applicables à la mesure du courant global traversant l'interface donc liée à la vitesse de réaction de cémentation.

Les deux grands moyens d'accès à ces vitesses exprimées en densité de courant ont été mis en œuvre. Il s'agit de :

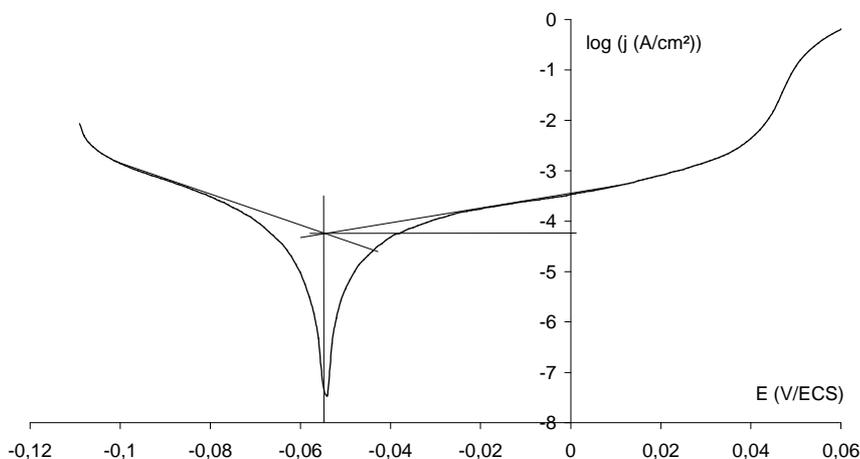
- La méthode des droites de Tafel issue de l'exploration des relevés  $\log(i) = f(E)$
- La méthode correspondant à la détermination des résistances de polarisation.

Le dispositif d'étude consiste en une cellule de travail sur disque de nickel et l'application des protocoles de mesures relatives au potentiostat PGZ 301.

Les déterminations peuvent être effectuées à des temps donnés permettant de suivre l'évolution éventuelle de la réactivité de l'interface au cours de l'avancement de la réaction.

A titre d'exemple, nous présentons la figure IV.23 qui résulte de l'application de la méthode de Tafel pour un disque de nickel massif au contact d'une solution source de rapport  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}} = 2$  et une concentration en  $[\text{Te}^{\text{IV}}]$  de  $5 \cdot 10^{-3}$  M.

La surface active de l'échantillon est de 2,24 cm<sup>2</sup>.



*Figure IV.23 : Représentation par Tafel d'une expérimentation permettant d'obtenir le courant de corrosion du substrat de nickel au cours de la cémentation au bout de 4h d'immersion dans une solution source de rapport  $Bi^{III}/Te^{IV}$  de 2 et une concentration en  $[Te^{IV}]$  de  $5.10^{-3} M$ .*

Le courant de corrosion ou courant d'échange pour cette expérimentation est de 0,063 mA/cm<sup>2</sup> à un potentiel de corrosion de -58 mV/ECS.

Pour la détermination de la résistance de polarisation, nous avons utilisé le logiciel Voltmaster 4 qui permet l'obtention des valeurs de  $\beta_a$ ,  $\beta_c$ , et de la résistance de polarisation. Le calcul du courant d'échange se fait donc via l'expression donnée dans le chapitre des techniques expérimentales.

Les valeurs de  $R_p$  conduisent aux valeurs de  $j$  correspondantes selon l'exploitation donnée au chapitre II. Les résultats sont présentés par la figure IV.24.

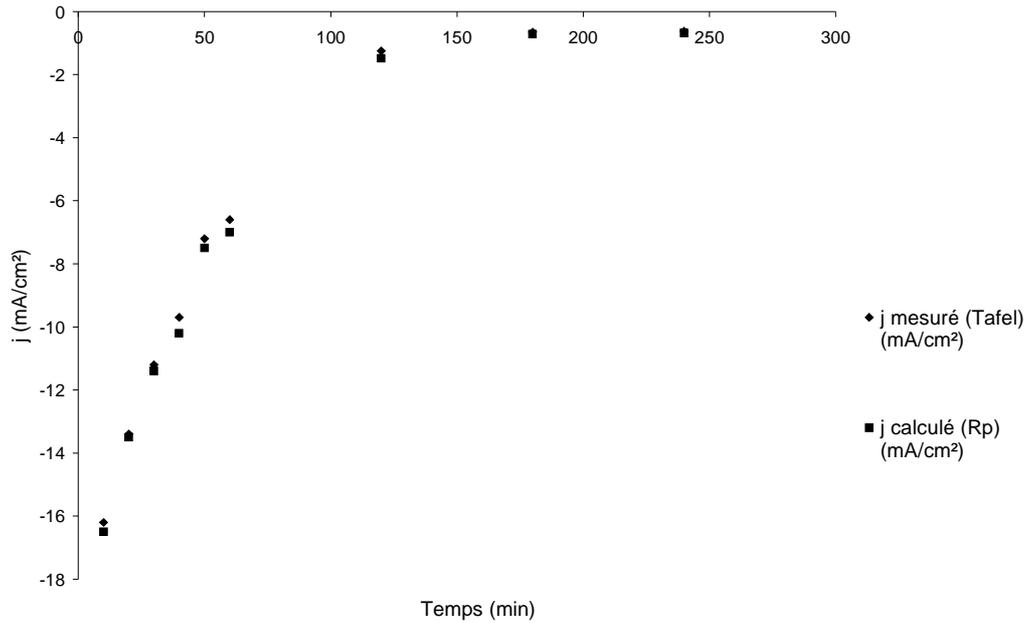


Figure IV.24 : Densités de courant à la surface du substrat déterminées par 2 techniques (la mesure de résistance de polarisation et la détermination par les droites de Tafel) au cours du temps.

Les courants de corrosion en fonction du temps obtenus par ces deux méthodes témoignent de la vitesse globale de corrosion du métal qui est donc reliée à la cinétique de cémentation. Les deux techniques utilisées donnent des résultats comparables et similaires.

*a – vitesse de croissance en fonction de temps*

La figure IV.25 présente la vitesse de croissance du film en fonction du temps pour la concentration  $5 \cdot 10^{-3}$  M et un rapport  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  de 2.

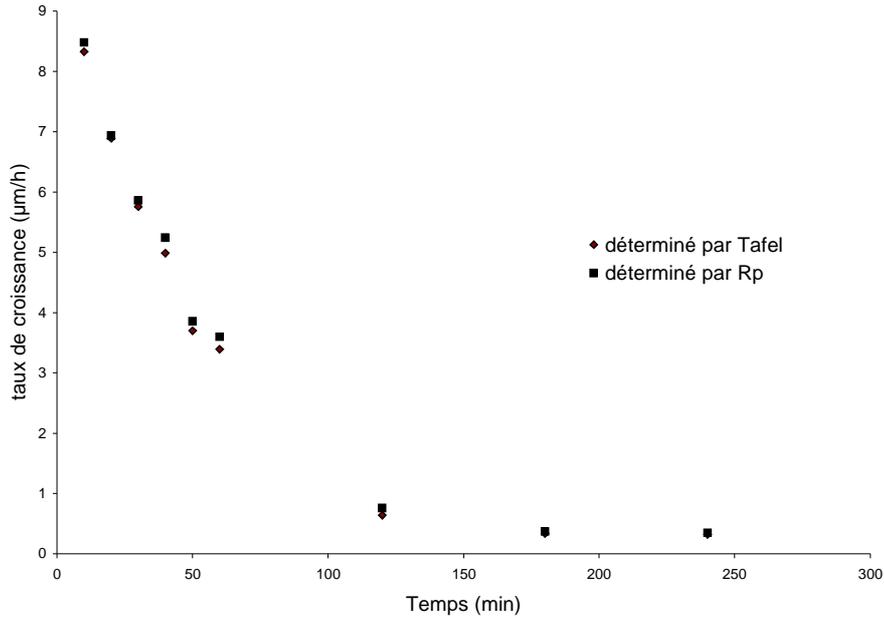


Figure IV.25 : Représentation de la vitesse de croissance du ciment  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}} = 2$  et  $[\text{Te}^{\text{IV}}]$  égal à  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

Il est à remarquer en premier lieu la bonne correspondance des valeurs des vitesses de croissance entre les deux techniques de mesure.

De toute évidence, l'amplitude de la réaction d'oxydoréduction est maximale dès les premiers instants, sa vitesse diminue assez rapidement et atteint au bout de 2 heures un régime ne provoquant qu'une croissance très faible du dépôt. En affectant un rendement approximatif de 70% déterminé précédemment pour ces paramètres de solution source, la figure IV.25 démontre un taux de croissance de l'ordre de  $5 \mu\text{m}$  pendant la première heure pour atteindre un niveau de croissance qui s'atténue et approche quelques centaines de nanomètres par heure pour la prolongation de la réaction sur des temps très longs. Le changement de vitesse de croissance doit être simultané au recouvrement total du substrat par le film de tellurure de bismuth. Le substrat nickel n'est plus accessible.

Ce résultat rejoint les résultats obtenus pour les mesures d'épaisseur. L'élaboration d'un film épais de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  d'environ  $4$  à  $5 \mu\text{m}$  par cémentation à partir de surface de nickel massif est obtenue pour des temps de réaction de 1 à 2 heures.

*b – influence de la concentration.*

Les relevés de résistance de polarisation représentatives donc de la vitesse de réaction d'échange pour différentes concentrations en  $[Te^{IV}]$  de  $10^{-4}$  à  $2.10^{-2}$  M sont rassemblés sur la Figure IV.26.

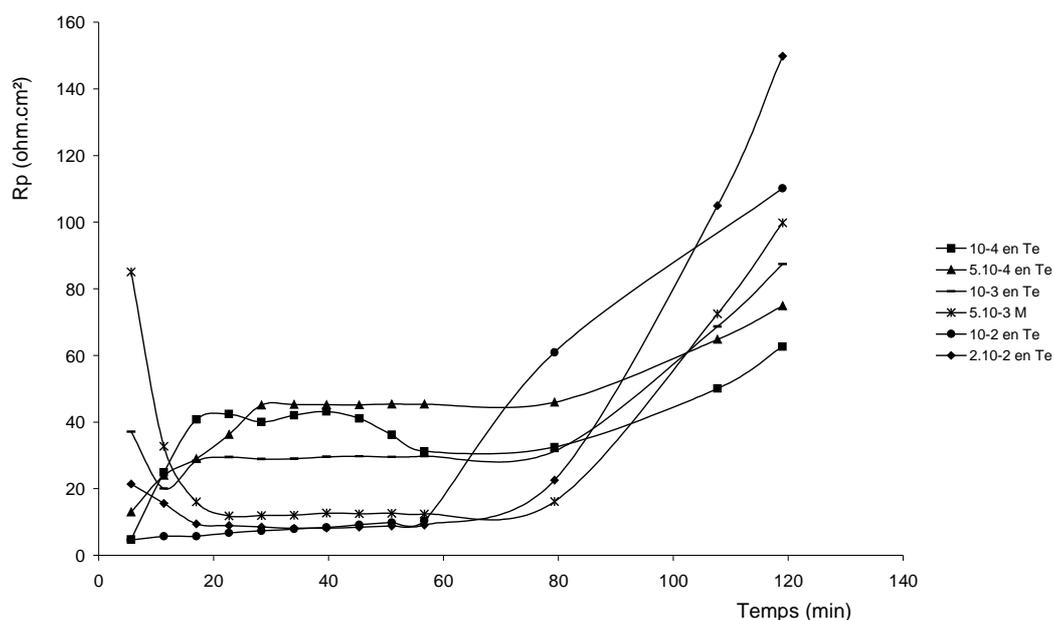


Figure IV.26 : Evolution des résistances de polarisation à différentes concentrations en  $Te^{IV}$  dans la solution source pour un rapport  $Bi^{III}/Te^{IV}$  égal à 2.

A l'examen des résultats, on constate que ces valeurs sont très perturbées durant les 10 premières minutes. Après cette période transitoire, les courants d'échange se stabilisent. Sur une durée approximative de deux heures, les valeurs de  $R_p$  restent dans un ordre démontrant que les vitesses sont directement reliées aux concentrations avec les conditions les plus favorables apportées pour les solutions les plus concentrées  $2.10^{-2}$  et  $10^{-2}$  M et de manière légèrement moindre pour  $5.10^{-3}$  M en  $Te^{IV}$ .

Cette représentation de la cinétique de la réaction peut également être représentée via le courant d'échange à ces différentes concentrations. La figure IV.27 illustre donc le courant

d'échange calculé par la mesure des résistances de polarisation à différentes concentrations en  $\text{Te}^{\text{IV}}$  et pour un même rapport  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  de 2.

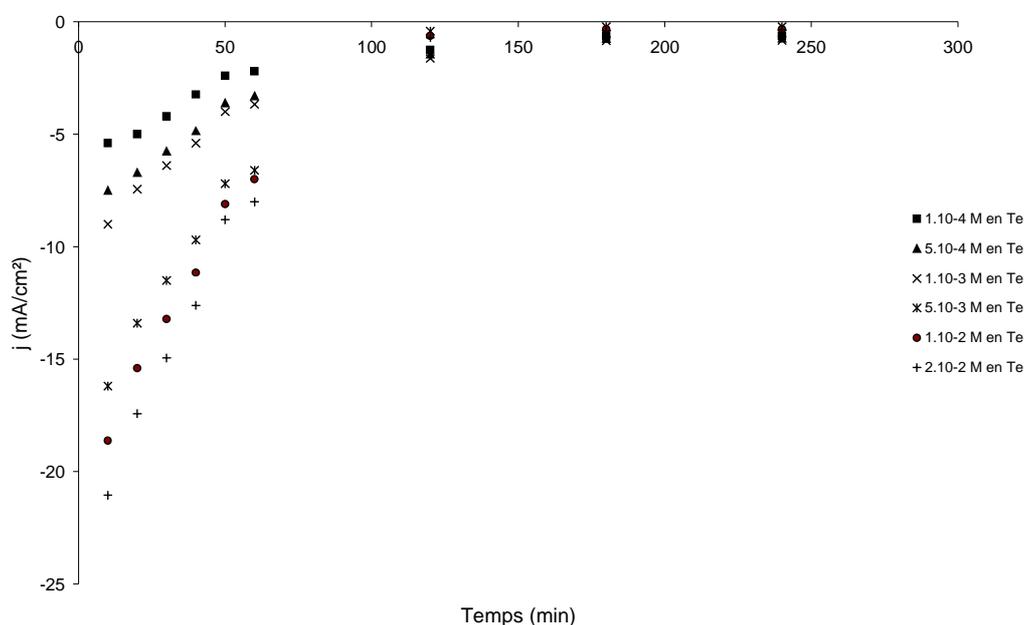


Figure IV.27 : Suivi des courants de corrosion calculés pas mesure des résistances de polarisation à différentes concentrations en tellure au cours du temps pour un rapport  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  égal à 2.

Après la période de croissance du film d'environ deux heures, l'interface perd progressivement sa réactivité, phénomène traduit par l'augmentation des  $R_p$  (décroissance du courant d'échange).

Selon toute vraisemblance, un recouvrement quasi total de la surface de nickel est responsable de la forte baisse du courant d'échange. Cette « passivation » est d'autant plus marquée que la concentration de la solution source est élevée. Pour les solutions diluées, le recouvrement sous courant d'échange se fait beaucoup plus progressivement.

### c – Influence du rapport $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$

Les évolutions de  $R_p$  en fonction du temps ont été relevées pour des valeurs progressives du rapport  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$ .

La figure IV.28 donne les évolutions obtenues pour les valeurs faibles de ce rapport ( $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}} < 2/3$ ), elles sont confrontées à l'allure des mesures pour le rapport égal à 2.

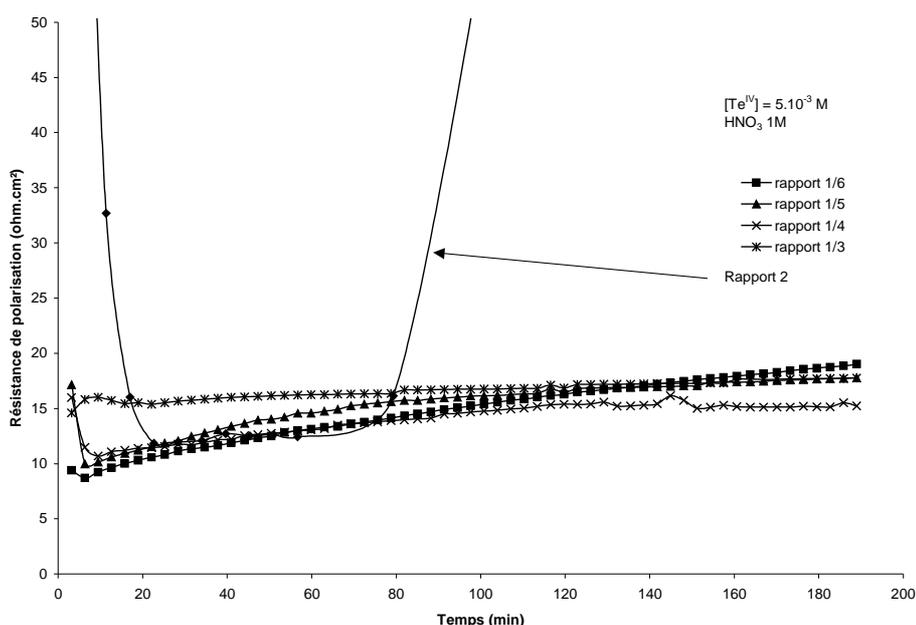


Figure IV.28 : Evolution des résistances de polarisation au cours du temps pour différents rapports en cations  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  variant de 1/6 à 2 dans la solution source pour une concentration en  $\text{Te}^{\text{IV}}$  égale à  $5.10^{-3} \text{ M}$ .

Dans le cas des rapports marqués par un fort excès de tellure dans la solution source, les vitesses de cémentation sont quasi identiques et restent constantes sans apparition de passivation comparativement au comportement pour le rapport 2.

En remarquant que, dans ces quatre conditions de rapport  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  faible, la réaction de cémentation conduit à la formation d'un mélange des phases  $\text{Bi}_x\text{Te}_y$  riche en tellure et du tellure élémentaire. Le dépôt présente une morphologie à caractère pulvérulent. Il s'en suit vraisemblablement le maintien d'une réactivité quasi constante de la surface de nickel traduite par des valeurs de résistance de polarisation n'augmentant que très légèrement dans le temps.

Remarque : Les solutions de rapport  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}} > 2/3$  ont des effets semblables entre eux sur le plan de l'évolution des vitesses mais avec manifestation de passivation. Dans ce cas, et de manière aléatoire sur des temps prolongés de réaction, le film « protecteur » de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  peut perdre son homogénéité et subir des craquellements. Ces accidents induisent une reprise importante de la réaction d'échange sur la surface découverte avec une chute importante de la résistance de polarisation illustrée par la Figure IV.29.

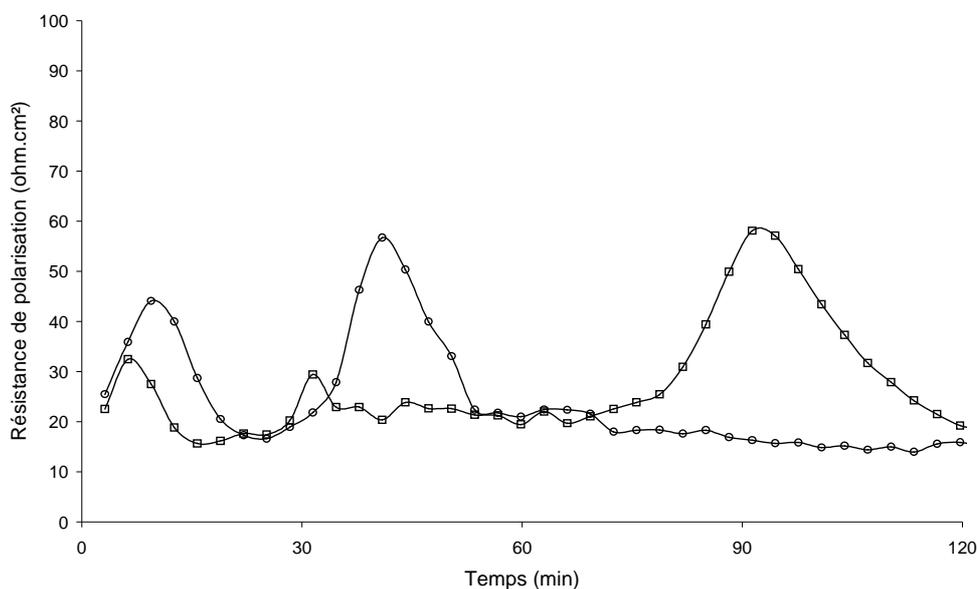


Figure IV.29 : Répétabilité du suivi de la résistance de polarisation sur Ni° massif dans une solution  $Bi^{III}/Te^{IV} = 3$  et  $[Te^{IV}]$  égal à  $5.10^{-3} M$ .

#### 5 – Vitesse de transport de matière, rôle de l’agitation au niveau de l’interface

Une série d’expérimentations a été conduite pour étudier le rôle d’un approvisionnement de l’interface par un transport de matière accéléré par une agitation mécanique. Cette étude a été effectuée sur des films de nickel électrodéposé d’une dizaine de microns d’épaisseur qui, dans ce cas, sont apparentés à des films épais et donc à du nickel massif.

Le dispositif expérimental utilisé est donné figure IV.30 à différentes vitesses de rotation permettant de moduler ce paramètre. Cependant nous nous sommes attachés à une vitesse de rotation donnée (120 tr/mn).

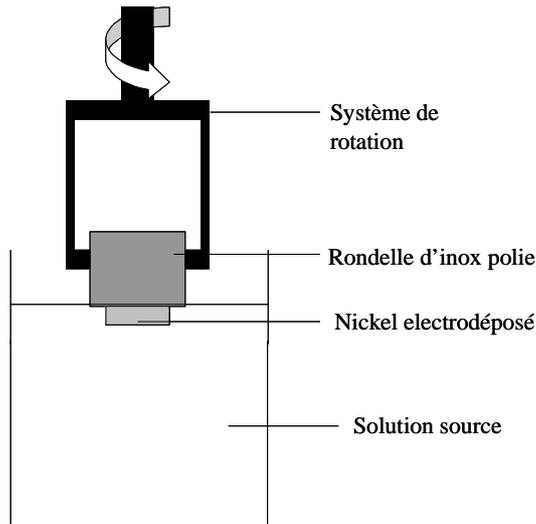


Figure IV.30 : Principe de déposition par cémentation sous agitation

Les dépôts réalisés dans ces conditions ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Ces diffractogrammes sont présentés figure IV.31. Les conditions de cémentation de la solution source sont une concentration de  $5 \cdot 10^{-3}$  M en  $\text{Te}^{\text{IV}}$  en milieu nitrique molaire.

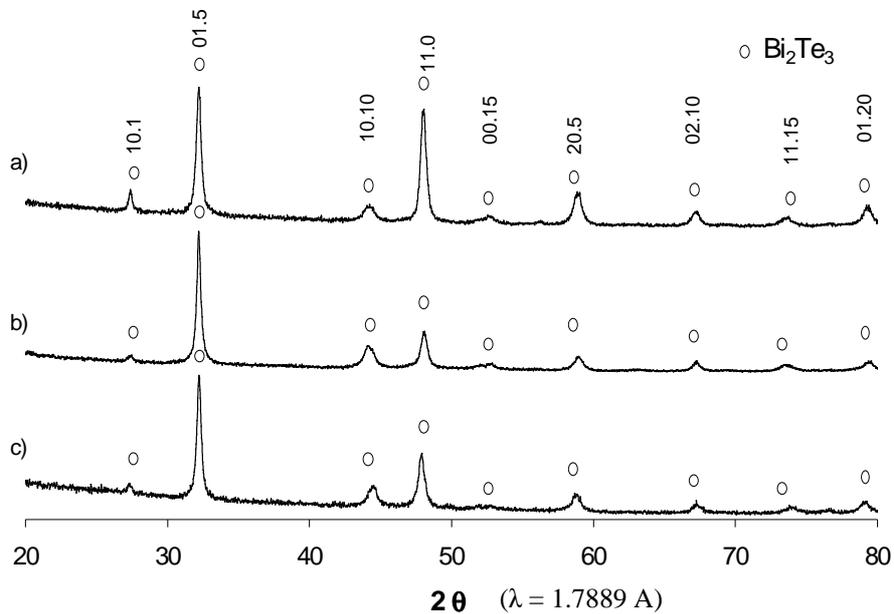


Figure IV.31 : Diffractogrammes des dépôts obtenus par cémentation sur nickel électrodéposé de  $10 \mu\text{m}$  d'épaisseur durant une heure d'immersion avec agitation (120 tr/mn) dans des solutions source aux rapports en  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  allant de a) 2, b) 1, c) 2/3.

Les diffractogrammes sont caractéristiques de composés monophasés avec une structure identique au tellure de bismuth cristallisé dans sa maille hexagonale identifiable via la fiche ASTM 15-08-63.

Le tableau IV.6 permet une comparaison des stœchiométries obtenues avec ou sans rotation du support :

rapport Bi <sup>III</sup> /Te <sup>IV</sup>	sans agitation		sous agitation (120 tr/mn)	
	Bi	Te	Bi	Te
2/3	1,62	3,38	1,65	3,35
1	1,84	3,16	1,82	3,18
2	1,96	3,06	1,92	3,08

Tableau IV.6 : Stœchiométries obtenues par microsonde Castaing sur des dépôts obtenus par cémentation avec ou sans agitation pour des solutions source identiques.

L'étude portant sur les stœchiométries démontre que avec ou sans agitation, les stœchiométries de dépôts sont identiques. Le principal facteur déterminant la stœchiométrie du composé est le rapport en Bi<sup>III</sup>/Te<sup>IV</sup> de la solution source.

La figure IV.32 suivante représente une image du ciment obtenue par microscopie électronique à balayage directement après réaction dans la solution source avec et sans agitation.

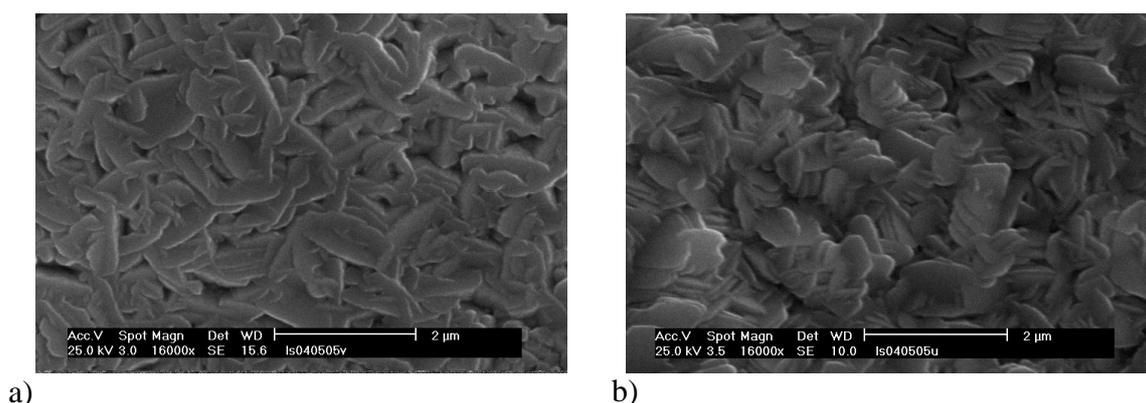


Figure IV.32 : Image obtenue par microscopie électronique à balayage sous agitation immergée dans une solution de concentration  $5 \cdot 10^{-3} M$  en Te<sup>IV</sup> et un rapport Bi<sup>III</sup>/Te<sup>IV</sup> de 2 durant une heure a) avec agitation, b) sans agitation.

Cette étude démontre que la morphologie des grains cémentés a été obtenue sous forme de petites plaques superposées. Cette morphologie est très proche de celle obtenue en l'absence d'agitation dans des conditions de composition similaire de la solution source.

Le Tableau IV.7 présente la taille des grains calculés à partir de la formulation exprimée chapitre II.

rapport Bi <sup>III</sup> /Te <sup>IV</sup>	taille de grains (nm)	
	sous agitation (120 tr/mn)	sans agitation
2/3	187	243
1	210	261
2	225	254

*Tableau IV.7 : Tableau récapitulatif des tailles de grains exprimées en nm à différents rapports en cations dans la solution source avec ou en l'absence d'agitation (120 tr/min).*

La taille de grains semble être légèrement diminuée lorsque la cémentation se fait sous agitation contrôlée, de plus une augmentation de cette taille est constatée pour des rapports croissants Bi<sup>III</sup>/Te<sup>IV</sup>.

## **IV – EXTENSION AUX TERNAIRES SELENIES**

### **A – Objectif**

#### **1- Intérêt du matériau visé**

L'évolution du facteur de mérite Z en fonction de la conductivité électrique  $\sigma$  ( $\sigma = 1/\rho$ ) montre que les meilleurs matériaux thermoélectriques, à température ambiante sont le tellure de bismuth et ses alliages à base de sélénium ou d'antimoine. En effet, les deux types de conductivité p ou n sont représentés et les matériaux le plus performant de type n appartenant à cette famille est le composé Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.7</sub>Se<sub>0.3</sub> et le composé le plus performant de type p appartenant à cette famille est le composé à base d'antimoine de formule Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> (Figure IV.33).

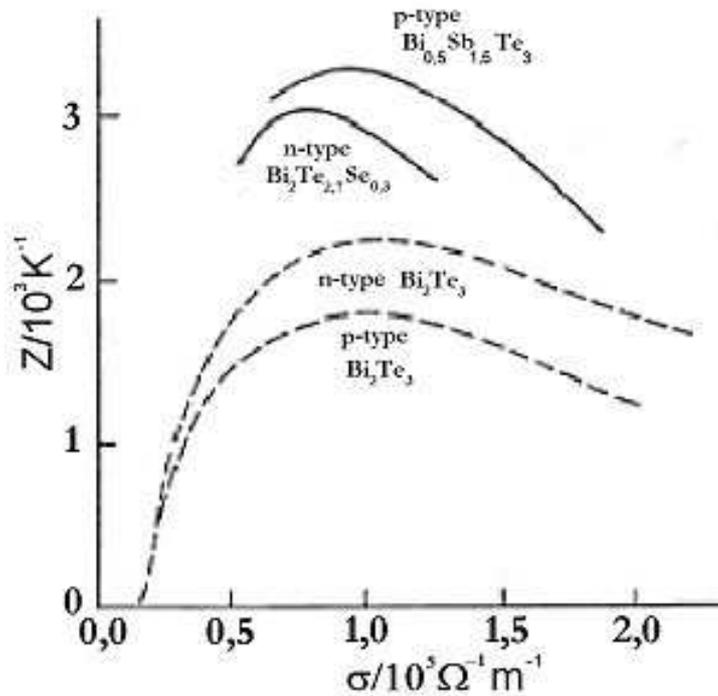


Figure IV.33 : Variation de  $Z$  en fonction de la conductivité électrique pour différents alliages de type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

## 2 - Caractéristiques du composé sélénié

Les composés à base de sélénium ont la même structure que le tellure de bismuth [54,55]. Dans les solutions solides  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  quand un atome de sélénium remplace un atome de tellure, cet atome va d'abord se substituer au  $\text{Te}_{(2)}$  car la liaison  $\text{Bi}-\text{Te}_{(2)}$  est faible et va augmenter de ce fait l'ionicité de la liaison. Lorsque tous les sites de  $\text{Te}_{(2)}$  sont occupés (composé de stœchiométrie  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ ) par des atomes de sélénium, la substitution se produit sur les sites  $\text{Te}_{(1)}$  [56].

Concernant les paramètres cristallins de la maille hexagonale, il résulte que le paramètre  $a_h$  de la maille décroît linéairement de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  vers  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  de 4,38 à 4,15 Å car le rayon atomique de sélénium (1,40 Å) est inférieur à celui du tellure (1,60 Å). Le paramètre  $c$  quant à lui diminue également de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  vers  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  de 30,48 à 28,62 Å.

La stœchiométrie du matériau visé est  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$  ou encore  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ .

Considérons les conditions imposées par la chimie du sélénium.

Le sélénium est un composé élémentaire insoluble assez noble puisqu'une portion étendue de son domaine de stabilité recouvre celui de l'eau (figure IV.34). Conformément au diagramme d'équilibres [3], le sélénium peut être aisément soit réduit en acide sélénique  $H_2Se$  ou en séléniures  $HSe^-$  et  $Se^{2-}$ , soit oxydé en acide sélénieux  $H_2SeO_3$  ou en sélénite  $HSeO_3^-$  et  $SeO_3^{2-}$ . Les degrés d'oxydation les plus importants sont les degrés  $-II$ ,  $+IV$  et  $+VI$ .

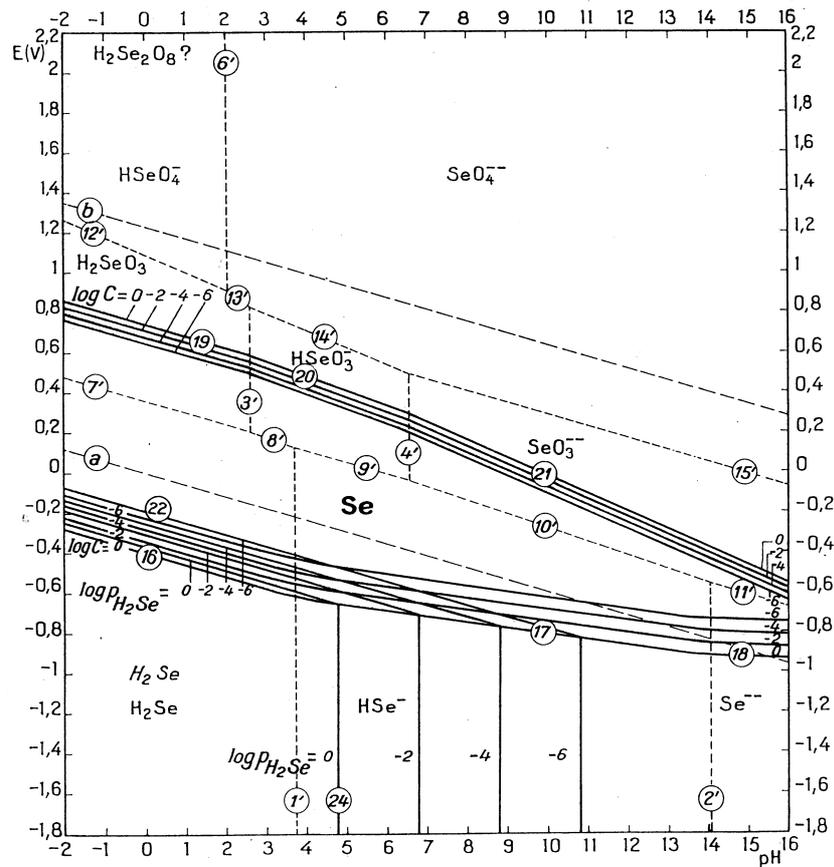


Figure IV.34 : Diagramme d'équilibres potentiel-pH du sélénium à 25 °C d'après Pourbaix.

La solution source de sélénium a été préparée par dissolution de sélénite de sodium anhydre en milieu nitrique molaire.

- Sélénite de sodium : ACROS ORGANICS (20073 1000)-Sodium Selenite anhydrous, 44-46 % Se -  $Na_2O_3Se$  - MW : 172,94 g/mol

## **B – Conditions expérimentales**

Toutes les solutions source de ternaires synthétisés ont un rapport :

$$\text{Bi}^{\text{III}}/([\text{Te}^{\text{IV}}] + [\text{Se}^{\text{IV}}]) = 2$$

Avec  $[\text{Te}^{\text{IV}}]$  fixe et égale à  $5.10^{-3}$  M. Les dépôts ont été effectués sur rondelle de nickel massif aux surfaces polies selon le mode opératoire présenté au chapitre des techniques expérimentales.

Les temps d'immersion ont été fixés à 2 heures dans les différentes solutions sources. Les volumes de solution ont été fixés à 50 ml et la cémentation a été effectuée à température ambiante.

Le paramètre changé lors de cette étude exploratoire est le rapport  $\text{Te}^{\text{IV}}/\text{Se}^{\text{IV}}$  de la solution source qui est égal à 9, 12, 15 et 18. Les manipulations ont été répétées dans chaque cas 3 fois.

## **C – Contrôle radiocristallographique**

Conformément aux techniques expérimentales développées, les clichés de diffraction des rayons X ont été effectués sur les ciments obtenus directement après enrobage du dépôt en résine à froid et décollage de l'ensemble résine + dépôt de manière mécanique.

Les diffractogrammes obtenus sont présentés Figure IV.35

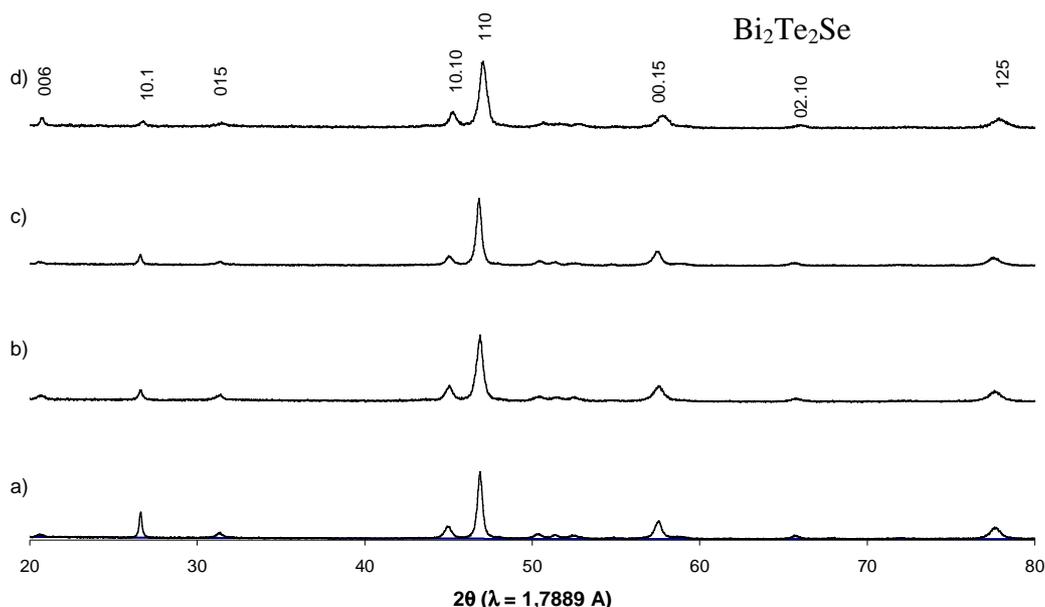


Figure IV.35 : Diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X sur les céments sans traitement thermique à différents rapports en  $Te^{IV}/Se^{IV}$  étant de a) 9, b) 12, c) 15 et d) 18 pour un même rapport  $Bi^{III}/\text{chalcogénides}$  égal à 2 et une concentration en  $Te^{IV}$  fixée à  $5.10^{-3} M$ .

Tous les diffractogrammes obtenus sont caractéristiques d'un composé  $Bi_2Te_2Se$  correspondant à la fiche ASTM n° 29-0247.

Il reste maintenant à déterminer les stœchiométries des composés synthétisés sur nickel massif.

### D – Contrôle des stœchiométries obtenues

Les stœchiométries des composés obtenus ont été déterminées par microsonde Castaing.

La figure IV.36 représente la proportion de chaque élément dans les composés synthétisés en fonction des différents rapports  $Te^{VI}/Se^{VI}$  de la solution source.

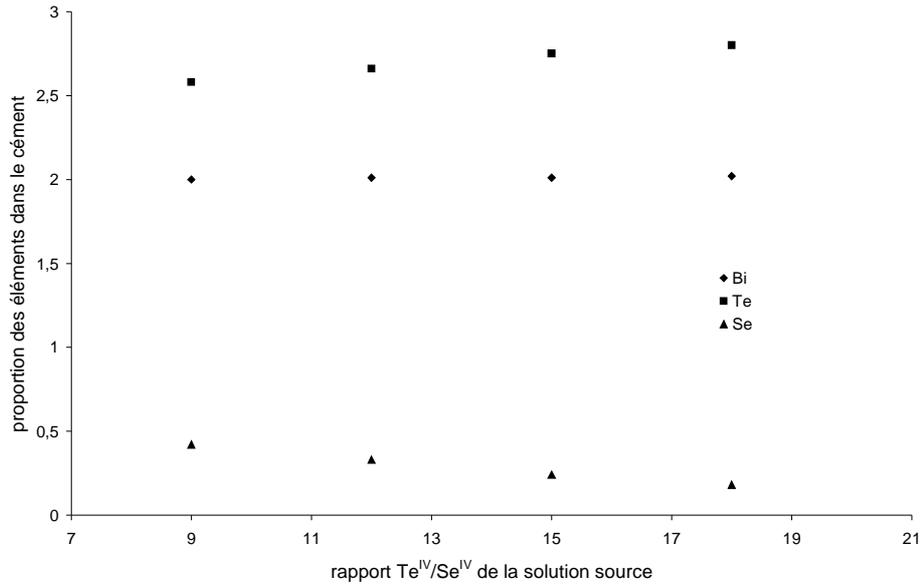


Figure IV.36 : Proportion des différents éléments dans le ciment à différents rapports  $Te^{IV}/Se^{IV}$  de la solution source.

Les mesures de stœchiométries montrent clairement que le taux de bismuth dans le ciment reste inchangé et que seuls les taux de tellure et de sélénium évoluent en fonction du rapport  $Te^{IV}/Se^{IV}$  de la solution source.

Les stœchiométries obtenues sont données dans le tableau IV.8 :

rapport $Te^{IV}/Se^{IV}$	composé obtenu
9	$Bi_2Te_{2.58}Se_{0.42}$
12	$Bi_{2.01}Te_{2.66}Se_{0.33}$
15	$Bi_{2.01}Te_{2.75}Se_{0.24}$
18	$Bi_{2.02}Te_{2.80}Se_{0.18}$

Tableau IV.8 : Stœchiométries des ciments ternaires obtenus par cémentation sur nickel sous trois formes d'écritures différentes.

Le composé visé a pour formule  $Bi_2(Te_{1-0.1}Se_{0.1})_3$ . Les conditions les plus favorables pour atteindre cette stœchiométrie sont un rapport  $Bi^{III}/(Te^{IV} + Se^{IV})$  égal à 2 et un rapport  $Te^{IV}/Se^{IV}$  de 12 pour une concentration en  $Te^{IV}$  de la solution source de  $5 \cdot 10^{-3}$  M.

## V – CEMENTATION SUR FILMS DE NICKEL ELEMENTAIRE

### A – Objectifs

Les expérimentations sur nickel massif reposaient sur une disponibilité théorique de ce réducteur dans la mesure où l'épaisseur du substrat est conséquente.

Pour une étude plus approfondie de la réaction, il était logique de se mettre dans des conditions où la réaction d'oxydoréduction pouvait être limitée par la quantité de métal réducteur. D'où, un travail à partir de films de nickel selon les élaborations présentées en début de ce chapitre.

Une deuxième raison importante pour la caractérisation des ciments formés est que, dans ce cas, il y a possibilité d'obtenir des films cimentés totalement déconnectés du support métallique. En effet, si le film initial de nickel est réalisé sur un support inerte (lame de verre par exemple) la cémentation menée à son terme (consommation totale du nickel) conduit à un film de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sur cette lame de verre. Dans ce cas, les propriétés de transport peuvent alors être spécifiquement mesurées. Dans cette deuxième voie expérimentale, l'obtention du film mince de tellure de bismuth sans présence de nickel ou de tout autre conducteur métallique constitue une surface électro-active pour pratiquer une croissance complémentaire de tellure de bismuth par voie électrochimique ou par couplage galvanique.

### B – Développement expérimental

#### 1 – Contrôle des stœchiométries des composés formés

Une première vérification de la réaction de cémentation sur film de nickel élémentaire confirme un processus identique à celui se développant sur nickel massif.

Le tableau IV.9 ci dessous présente une comparaison des compositions des ciments obtenus après une heure de réaction sur films de nickel élémentaire obtenus par électrodéposition (10 $\mu\text{m}$ ), obtenus par évaporation (100 nm dont la composition est analysée par spectroscopie de fluorescence X) selon la technique présentée précédemment et en

référence le produit obtenu sur nickel massif dans un rapport en cations de la solution source en  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  de 2 et différentes concentrations en tellurites.

[Te <sup>IV</sup> ] (M)	massif		Couche de nickel électrodéposé (10 µm)		Couche de nickel évacué (100 nm)	
	Bi	Te	Bi	Te	Bi	Te
$5 \cdot 10^{-3}$	1,96	3,04	1,96	3,04	1,95	3,05
$10^{-2}$	1,93	3,07	1,94	3,06	1,94	3,06
$2 \cdot 10^{-2}$	1,92	3,08	1,91	3,09	1,92	3,08

Tableau IV.9 : Comparaison des compositions des films cimentés sur nickel massif et sur film mince (rapport  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$ ).

Il est aisément observable que les compositions des ciments obtenus sont inchangées en fonction de la nature du nickel.

## 2 – Contrôle radiocristallographique

La figure IV.37 présente le diffractogramme obtenu sur film de nickel élémentaire (épaisseur 100 nm) après cimentation dans une solution de concentration  $5 \cdot 10^{-3}$  M en  $\text{Te}^{\text{IV}}$  et un rapport  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  égal à 2.

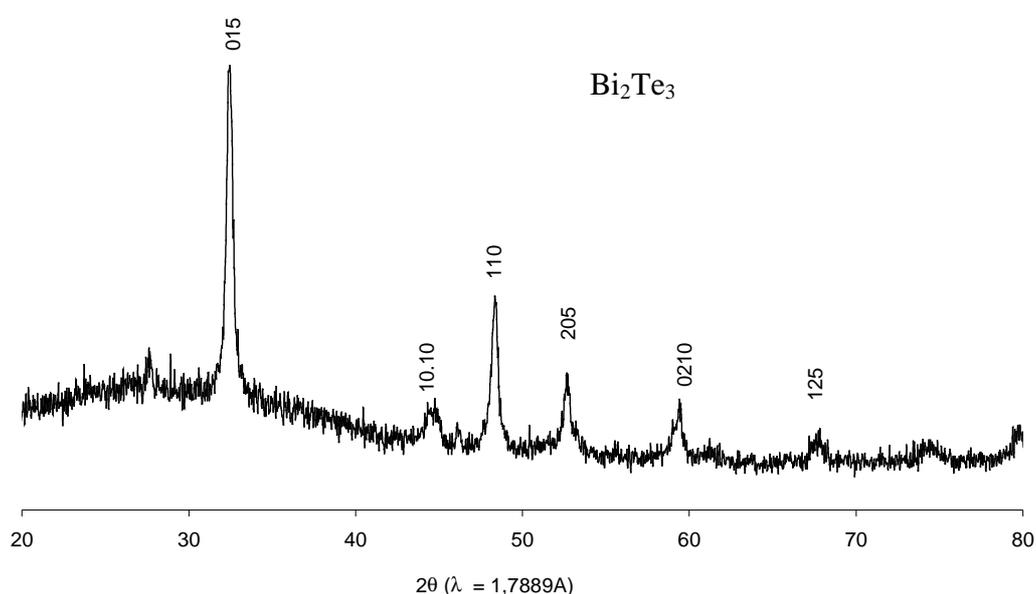


Figure IV.37: Diffractogramme obtenu après réaction durant 5 min sur 100 nm de nickel évacué recuit dans une solution de concentration  $5 \cdot 10^{-3}$  M en  $\text{Te}^{\text{IV}}$  et un rapport  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  égal à 2.

Ce diffractogramme est caractéristique du tellure de bismuth cristallisé dans sa maille hexagonale monophasique. En effet, les pics obtenus ont été indexés suivant la fiche ASTM 15-08-63 correspondant à celle du composé  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Le tableau IV.10 présente les  $d(h,k,l)$  théoriques et expérimentaux ainsi que les intensités relatives respectives.

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b><math>d_{hkl}</math> théorique (Å)</b>	<b>I théorique (%)</b>	<b><math>d_{hkl}</math> expérimentale (Å)</b>	<b>I expérimentale (%)</b>
0	0	6	5,078	8	non détecté	0
0	1	5	3,222	100	3,227	100
1	0	10	2,376	25	2,359	17
1	1	0	2,192	25	1,194	45
0	0	15	2,031	6	non détecté	0
2	0	5	1,812	8	1,814	28
0	2	10	1,611	6	1,607	21
1	1	15	1,490	8	non détecté	0
1	2	5	1,397	6	1,390	9
2	1	10	1,298	4	non détecté	0

*Tableau IV.10 : Récapitulatif des positions et des intensités des raies obtenues par diffraction des rayons X sur le ciment obtenu par réaction sur nickel évaporé.*

La confirmation de la réaction de cémentation sur nickel élémentaire étant effectuée, une étude de la cinétique de réaction de cémentation de tellure de bismuth sur films élémentaire de nickel a été réalisée.

### **C – Suivi cinétique de la réaction**

#### **1 – Suivi de la variation de masse du substrat par étude sur microbalance à**

##### **quartz**

Le capteur de l'instrument est un fin disque de quartz, dont les deux faces sont couvertes par des électrodes métalliques (figure IV.38). Le cristal de quartz étant piézoélectrique, l'application d'une tension aux bornes des deux électrodes provoque un

déplacement en cisaillement du disque (Figure IV.39). Ainsi, l'application d'une tension alternative aux bornes des électrodes du quartz provoque la mise en résonance de celui-ci. Cette oscillation est extrêmement sensible à tout changement se produisant à la surface du cristal.

En 1959, Sauerbrey démontre que la fréquence de résonance varie linéairement lorsque l'on dépose une masse sur la surface.

Le quartz avant dépôt est en résonance à sa fréquence propre. Supposons qu'une couche mince d'épaisseur  $\Delta d$  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 relative de fréquence est donnée par :

$$\Delta f / f = -\Delta d / d = -\Delta d / \rho_c S d \text{ [Equation IV.2]}$$

avec  $\rho_c$  la masse volumique de la couche mince,  $S$  la surface de la couche étrangère déposée et du quartz et  $\Delta m$  la variation de masse reliée à la variation d'épaisseur  $\Delta d$  par :  $\rho_c S \Delta d$ .

Ainsi, en exprimant  $d$  de la relation précédente, il vient :

$$\Delta f = -K \Delta m \text{ [Equation IV.3]}$$

où  $K$  est une constante proportionnelle au carré de la fréquence de résonance appelée constante de calibrage dans la bibliographie. Le signe négatif signifie que la fréquence de résonance diminue avec l'augmentation de la masse déposée. Cette loi n'est valable que sous certaines conditions que nous rappelons :

- L'impédance acoustique du matériau est assimilée à celui du quartz
- Le film déposé est supposé homogène et couvrant la totalité de la surface active du quartz
- La variation de fréquence est inférieure à 2 % de la fréquence initiale du cristal de quartz



Figure IV.38 : Représentation du disque de cristal de quartz.

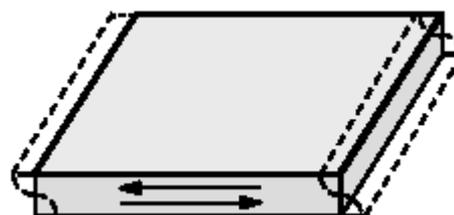
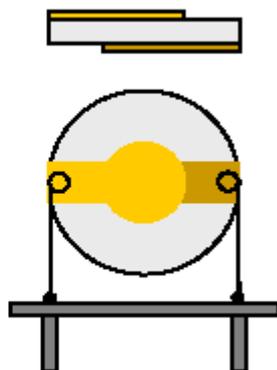


Figure IV.39 : Vibration en cisaillement d'épaisseur.

Le suivi gravimétrique sur microbalance à quartz a donc été effectué, en ayant au préalable déposé électrochimiquement  $1 \mu\text{m}$  de nickel élémentaire sur la surface active de  $1,37 \text{ cm}^2$ , par immersion dans différentes solutions ayant un rapport  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  de 2 et des concentrations en  $\text{Te}^{\text{IV}}$  allant de  $10^{-4} \text{ M}$  à  $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .

La figure IV.40 présente les relevés des variations de masse en fonction du temps pour ces différentes concentrations obtenues via la variation de fréquence de résonance du cristal de quartz.

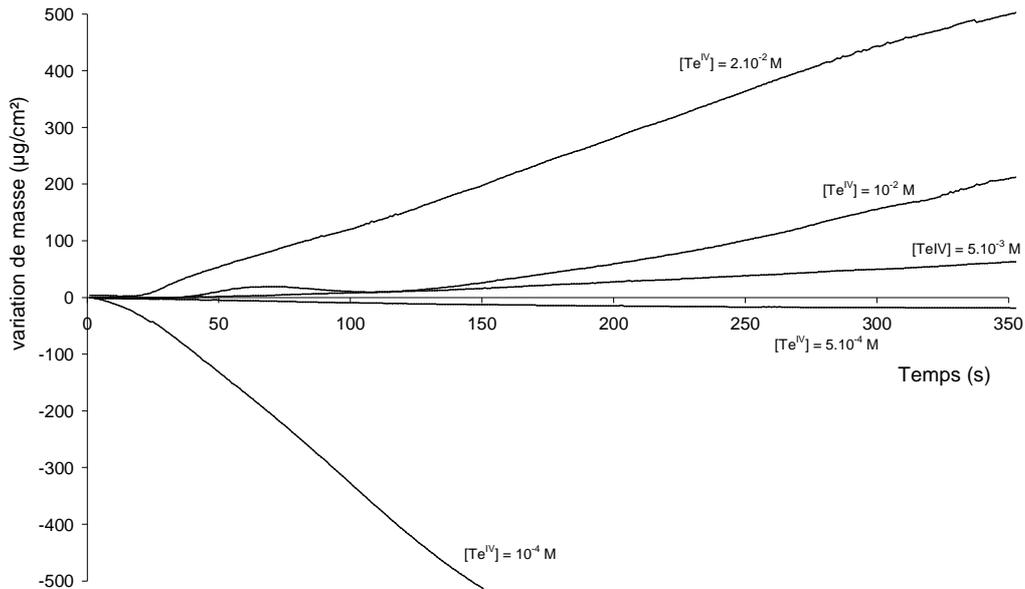
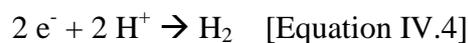


Figure IV.40 : Suivi gravimétrique par Quartz Crystal Microbalance de la réaction de cémentation,  $Bi^{III}/Te^{IV} = 2$  et  $[Te^{IV}]$  variant de  $10^{-4}$  à  $2.10^{-2}$  M.

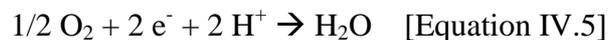
La variation de masse dans les premiers instants montre que la réaction de cémentation débute immédiatement après immersion du substrat dans la solution source.

La variation de masse est régie par l'addition de différentes réactions engendrant un gain ou une perte de masse selon la réaction envisagée. Les réactions entraînant une perte de masse sont développées ci dessous :

- Corrosion par le proton



- Corrosion par le dioxygène dissous.



- Corrosion par la matrice nitrique stabilisant la solution source



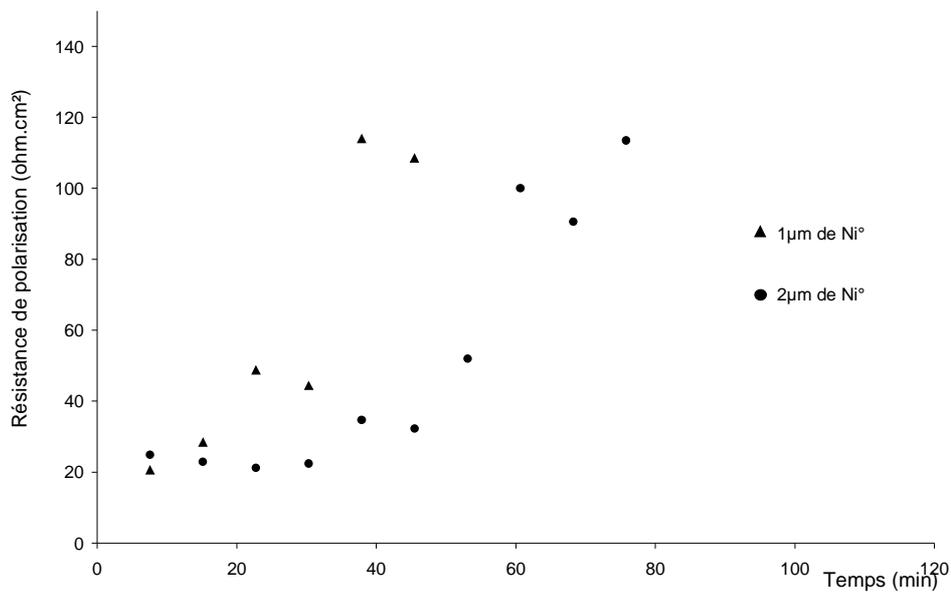
Toutes les réactions d'oxydation du substrat catalytique entraînent une perte de masse, alors que la réaction de cémentation elle seule engendre un gain de masse. C'est la somme de ces phénomènes qui est représentée. La variation de masse globale rend compte de l'influence

de la concentration en tellurites dans la solution source. En effet, lorsque la concentration en  $\text{Te}^{\text{IV}}$  est élevée ( $>5.10^{-3}$  M), une variation de masse positive est observée alors que lorsque cette même concentration est faible ( $<5.10^{-3}$  M), une perte de masse est observée.

## 2 – Suivi de la résistance de polarisation sur différentes épaisseurs de $\text{Ni}^{\circ}$

### électrodéposé

Les substrats catalytiques sont des disques d'inox polis selon le protocole présenté précédemment et recouvertes de nickel électrodéposé de 1 ou 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Le suivi de la résistance de polarisation permet de déterminer la fin de réaction, c'est à dire le moment où la totalité du nickel est consommée. Ce suivi a été effectué pour une solution de concentration  $5.10^{-3}$  M en  $\text{Te}^{\text{IV}}$  et un rapport  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  égal à 2. Le suivi est effectué pendant 2 heures de réaction de dépôt chimique. Les mesures sont présentées sur la Figure IV.41 :



*Figure IV.41 : Suivi de la résistance de polarisation au cours de la réaction de dépôt chimique sur différentes épaisseurs de nickel électrodéposé (1 et 2  $\mu\text{m}$ )*

Les courbes montrent qu'au bout d'une demi-heure pour 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et de 50 min pour 2  $\mu\text{m}$  que la totalité du nickel est consommée. Ceci est traduit par l'augmentation de la valeur de la résistance de polarisation qui exprime une diminution du courant d'échange qui est lui même lié au courant de corrosion par le rendement de la réaction de déposition chimique.

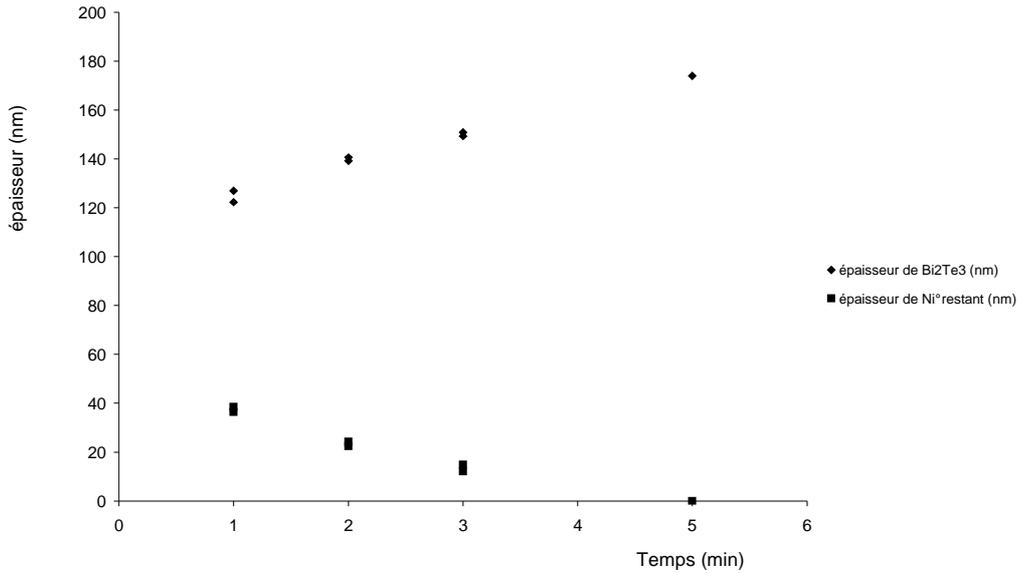
De plus nous avons pu observer précédemment que le rendement est constant dans le temps à une même concentration en l'occurrence  $5 \cdot 10^{-3}$  M avec un rapport  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  égal à 2.

Il a fallu quasiment le double de temps pour consommer une quantité deux fois supérieure de nickel.

Ceci corrobore les résultats obtenus précédemment, en effet les suivis de résistance de polarisation sur nickel massif sont quasiment linéaires pendant la première heure de réaction.

### 3 – Suivi des épaisseurs de $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ cimentés et de nickel restant par réaction de 100 nm de nickel évaporé sur substrats de verre.

Des suivis d'épaisseurs de nickel restant et de tellure de bismuth cimenté (Figure IV.42) ont été effectués par analyse par spectrométrie de fluorescence X au cours du temps de la réaction de déposition chimique.



*Figure IV.42 : Suivi des épaisseurs de nickel restants et de ciment formé à différents temps de réaction par une solution source de  $5.10^{-3} M$  en  $Te^{IV}$  et un rapport  $Bi^{III}/Te^{IV}$  égal à 2.*

Le résultat direct de cette expérience est que la totalité du nickel (100nm) est consommée au bout de 5 min d'immersion dans la solution source. De plus pendant la première minute, plus de la moitié de l'épaisseur du nickel est consommée. Les mesures montrent également que comme pour les substrats de nickel massif, les premiers instants de réaction sont ceux où la cinétique de déposition est la plus grande. En effet, durant la première minute, 120 nm ont été déposés ce qui donne une vitesse de déposition de  $7,2 \mu\text{m/h}$  et alors que pendant les 4 minutes suivantes, l'épaisseur de  $Bi_xTe_y$  augmente de 50 nm ce qui détermine une cinétique de croissance de  $0,75 \mu\text{m/h}$ .

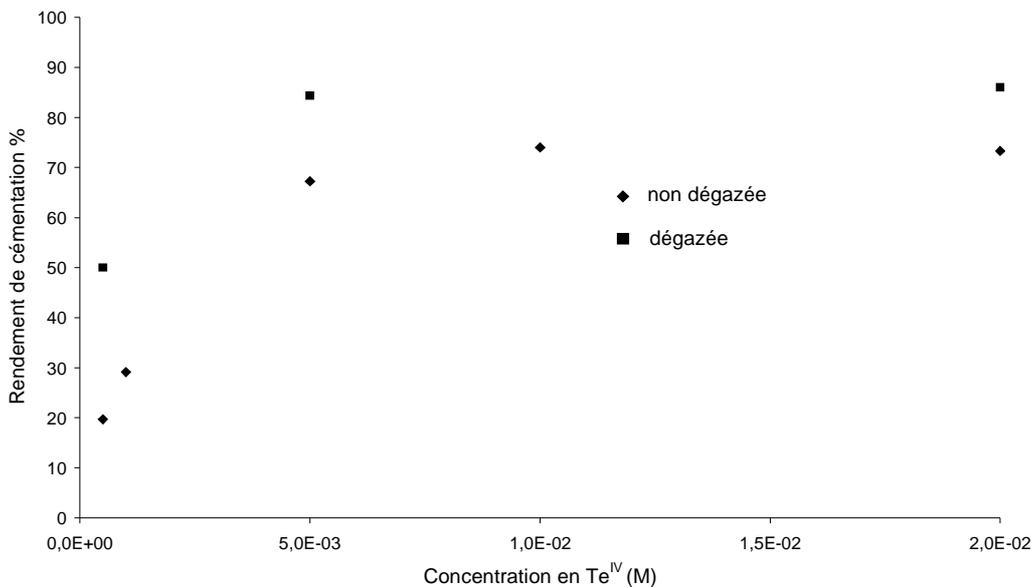
Cette valeur est assez proche de la croissance du tellurure de bismuth sur nickel massif au bout d'une heure de cémentation pour des conditions similaires de concentration et de rapport en cation qui dans ce cas était de l'ordre de  $1 \mu\text{m/h}$ .

Il en ressort dans ce cas que la cinétique de déposition du tellurure de bismuth est régie par la concentration en tellurites dans la solution.

4 – Suivi des rendements de réaction de cémentation de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sur 100 nm de nickel évaporé.

L'efficacité de la réaction de cémentation est mesurée comme précédemment.

La figure IV.43 présente les résultats obtenus pour des solutions de différentes concentrations et un rapport  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}} = 2$  sur 100 nm de nickel évaporé sur substrat de verre au bout de 5 minutes d'immersion. De plus, le rendement de la réaction a également été calculé après dégazage de la solution par bullage d'argon durant 30 minutes.



*Figure IV.43 : Suivi du rendement de la réaction de cémentation en fonction de la concentration en tellurites pour un rapport  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  égal à 2.*

La confrontation des résultats aux taux d'efficacité obtenus sur nickel massif montrent que les rendements sont assez proches pour des conditions de déposition (concentration, rapport en cations) identiques. Comme précédemment, le rendement augmente avec l'augmentation des concentrations en tellurites de la solution source puis atteint une valeur limite aux fortes concentrations en tellurites. Il apparaît également au vu des rendements obtenus en milieu dégazé que le dégazage de la solution a pour effet d'augmenter le

rendement (la consommation d'électrons est majoritairement dans ce cas induite par la réduction des cations source permettant la déposition du film thermoélectrique) de la réaction de cémentation par rapport aux autres réactions « parasites » telles que la réduction des nitrates présents dans le milieu ou encore la réduction du proton en dihydrogène.

#### 5 – Influence de l'oxygène dissous en solution sur le rendement de réaction.

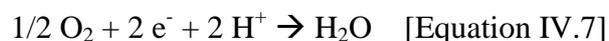
L'influence de la présence d'oxygène dissous en solution sur le rendement de la réaction de cémentation a été étudiée à différentes concentrations en  $[\text{Te}^{\text{IV}}]$  égales à  $10^{-4}$  M,  $5.10^{-3}$  M et  $2.10^{-2}$  M.

La désoxygénation a été menée par bullage d'argon durant une demi-heure puis par léchage au cours de la réaction de cémentation.

Comme précédemment, les épaisseurs du composé cimenté et du substrat métallique restant ont été mesurées par spectrométrie de fluorescence X.

Pour une même concentration égale à  $10^{-4}$  M, ce taux passe de 20% à 50% uniquement en ayant éliminé l'oxygène présent en solution, il en est de même pour les concentrations égales à  $5.10^{-3}$  M et  $2.10^{-2}$  M où les rendements passent respectivement de 67 à 83 % et de 74 à 87 % de taux d'efficacité.

Ces résultats prouvent que la présence d'oxygène dissous en solution est un réel facteur influant sur le taux d'efficacité de la réaction de cémentation par la réaction parasite suivante :



Cette réaction due à la présence d'oxygène dissous en solution engendre la consommation d'électrons qui dans ce cas ne permettent pas à la réduction de tellurites en tellures ce qui a pour effet de diminuer le taux d'efficacité de la réaction de cémentation.

## D – Etude de la rugosité du ciment sur films évaporés.

Nous avons examiné l'influence éventuelle de la rugosité du film de nickel évaporé sur celle du dépôt de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  après cémentation à différentes concentration en tellurites dans la solution et pour un rapport fixe  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  égal à 2.

Les rugosités ont été obtenues par microscopie interférométrique (WYKO NT 1100 optical profiler) (Figure IV.44)

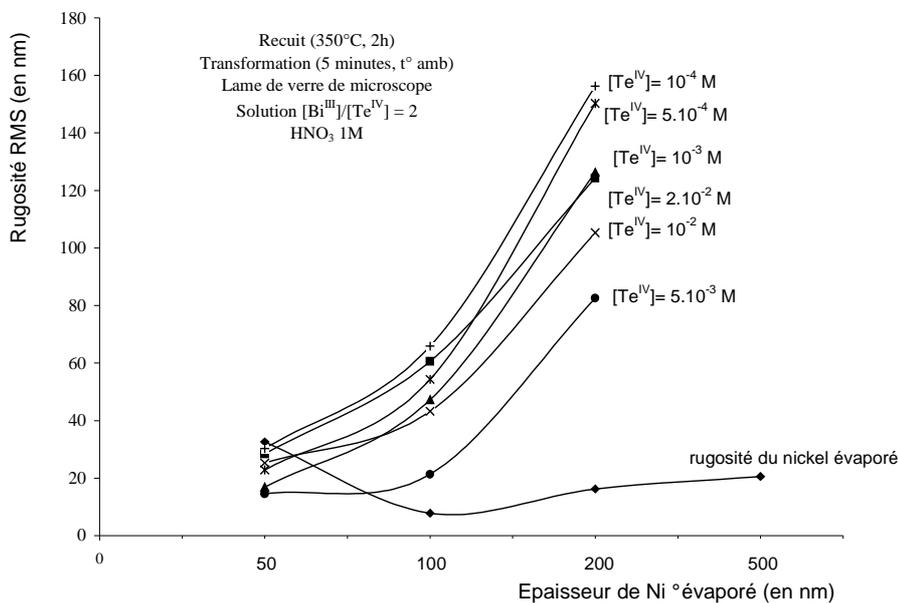


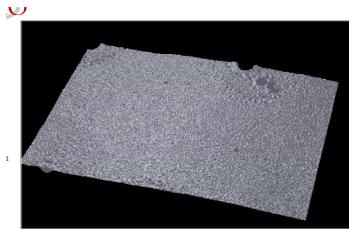
Figure IV.44 : Evolution de la rugosité exprimée avant et après cémentation à différentes concentrations en  $\text{Te}^{\text{IV}}$  sur 4 épaisseurs de nickel évaporé 50, 100, 200 et 500 nm.

Les films de nickel évaporés présentent une épaisseur de 50, 100, 200 et 500 nm. La rugosité initiale observée est de l'ordre de 20 nm à l'exception du film de 50 nm qui présente une rugosité de 30 nm.

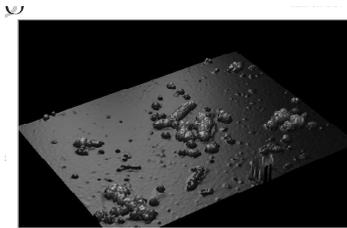
Après cémentation il est constaté une augmentation de la rugosité d'autant plus importante que la teneur en tellurites est forte. Cette rugosité croît également lorsque l'épaisseur initiale du film de nickel augmente.

Il est à noter que les films de 500 nm d'épaisseur se brisent lors de l'immersion dans la solution source. Il a été par conséquent impossible d'obtenir des valeurs expérimentales de rugosité après cémentation pour cette épaisseur.

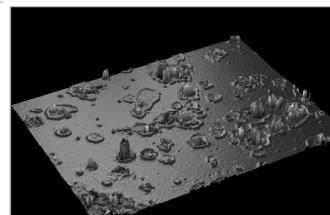
La figure V.45 présente l'évolution de la surface du dépôt en fonction de l'augmentation de la concentration en tellure.



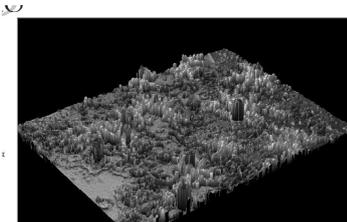
Dépôt Ni° (100nm) recuit



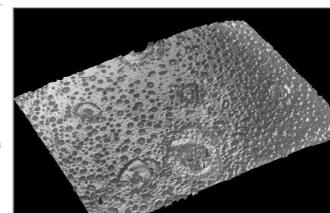
$10^{-4}$  M en  $\text{Te}^{\text{IV}}$  rapport  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}} = 2$



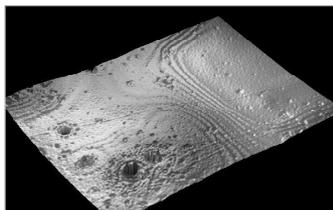
$5.10^{-4}$  M en  $\text{Te}^{\text{IV}}$  rapport  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}} = 2$



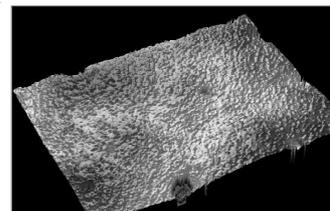
$10^{-3}$  M en  $\text{Te}^{\text{IV}}$  rapport  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}} = 2$



$5.10^{-3}$  M en  $\text{Te}^{\text{IV}}$  rapport  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}} = 2$



$10^{-2}$  M en  $\text{Te}^{\text{IV}}$  rapport  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}} = 2$



$2.10^{-2}$  M en  $\text{Te}^{\text{IV}}$  rapport  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}} = 2$

Figure V.45 : Image des dépôts par microscopie interférométrique des films cémentés (5 min)

Les céments obtenus à des concentrations en tellurites inférieures à  $5.10^{-3}$  M ne permettent pas un total recouvrement du substrat de verre par le composé thermoélectrique.

Pour des concentrations plus élevées, le substrat est totalement recouvert d'une pré couche du composé  $\text{Bi}_x\text{Te}_y$ .

## VI – CONCLUSION DE L'ETUDE DE LA CEMENTATION SUR NICKEL

L'étude détaillée de la réactivité du nickel métal pour le développement de la réaction de cémentation démontre que ce support réducteur conduit bien à la réalisation de films cohérents et de cristallinité convenable pour ce type de matériau.

Les stœchiométries des composés monophasés se situent bien dans la gamme des tellurures de bismuth devant développer des propriétés thermoélectriques. Les paramètres de la solution source notamment le rapport  $[\text{Bi}^{\text{III}}]/[\text{Te}^{\text{IV}}]$  influent sur la stœchiométrie. L'étude confirme que des compositions proches de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  c'est à dire avec des valeurs de  $x$  faibles sont réalisables par l'utilisation de rapports  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  en solution, élevés égaux ou supérieurs à 2.

Cependant il faut noter qu'aucun ciment n'a pu être directement obtenu dans des stœchiométries de type  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$  pouvant conduire à des semi conducteurs de type p comme le laissait prévoir l'étude analytique du chapitre III.

Il est remarquable également que la stœchiométrie du film se maintient tout au long de la croissance et donc de la totalité de l'épaisseur.

Sur le plan du processus, l'examen de la cinétique de la réaction de formation du film sur nickel massif permet de préciser qu'un film cohérent se forme progressivement sur une épaisseur de 5 à 10  $\mu\text{m}$  et pour une durée de 2 à 4 heures.

La vitesse initiale de réaction est de l'ordre de 8 à 10  $\mu\text{m}/\text{h}$ , la vitesse s'atténue en fonction du temps du fait que le phénomène de couplage galvanique interne entre l'interface nickel/électrolyte et la surface polycristalline de  $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_{3+x}$  évolue dans le sens d'un recouvrement de plus en plus compacte et diminution très importante de la zone anodique d'oxydation du nickel.

La nature du nickel (massif, électrodéposé ou évaporé) n'influence pas la stoechiométrie du ciment obtenu. La réaction de déposition par cémentation sur nickel obtenu par déposition chimique (en réalité Ni<sub>3</sub>P) n'a pas donné une réponse positive en vue de l'obtention du matériau thermoélectrique.

Les rendements de la réaction de cémentation sont dépendants de la concentration en espèces. Une forte concentration entraîne un bon rendement.

La synthèse du composé ternaire sélénié a été réalisée par ce principe de synthèse 'electroless' avec succès.

<u>paramètres chimiques</u>	[Te <sup>IV</sup> ] 5.10 <sup>-3</sup> M	Bi <sup>III</sup> /Te <sup>IV</sup> 2	milieu nitrique 1M
<u>paramètres physiques</u>	température ambiante	temps 2 heures	milieu desaéré
<u>résultats</u>	épaisseur 5 μm	rendement 70%	dépôt Bi <sub>1,96</sub> Te <sub>3,04</sub>

# **CHAPITRE V : CONTROLE DES PARAMETRES**

## **THERMOELECTRIQUES**

L'intérêt principal de cette étude est d'obtenir un matériau thermoélectrique sur un substrat non conducteur afin de pouvoir aisément caractériser physiquement ce composé ; ceci sans être tributaire du support conducteur qui peut être à l'origine de sa croissance.

Nous avons cherché à étudier les propriétés physiques des films de tellure de bismuth synthétisés par déplacement chimique.

La technique de cémentation mise au point au chapitre précédent permet le développement d'un film mince du matériau thermoélectrique visé d'une centaine de nanomètres ce qui peut constituer une épaisseur nécessaire et suffisante pour assurer une conduction donc permettre une croissance de ce type de matériau.

Cette croissance de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  a été provoquée selon deux modes :

- Par électrochimie en mode galvanostatique.
- et par couplage galvanique à l'aide d'un métal réducteur que l'on a couplé à la surface active.

Les propriétés physiques (coefficient Seebeck et effet Hall) de ces matériaux ont été mesurées sur les dépôts obtenus directement après croissance, selon les deux modes de synthèse présentés.

Enfin nous avons également envisagé l'élaboration d'une jonction 'p-n' afin d'étudier la possibilité de développement d'un module à effet Peltier par cette technique.

## **I – CROISSANCE DES FILMS THERMOELECTRIQUES**

L'électrochimie est la technique la mieux adaptée à la croissance du matériau thermoélectrique de part sa simplicité de mise en œuvre et de part la facilité à contrôler la

stoechiométrie du matériau développé en modulant les paramètres de dépôts (densité de courant, concentration, rapport cations, etc...).

De ce fait, il semble important de développer des films de tellure de bismuth correspondant au mode de conduction n et p. Pour cela, nous avons entrepris la croissance d'électrodépôts de films de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  selon les paramètres proposés par S. Michel durant ses travaux de thèse [30].

Les croissances des films thermoélectriques ont toutes été effectuées sur des pré couches de tellure de bismuth obtenues par voie chimique selon un mode opératoire décrit comme étant effectué de la façon suivante :

Sur une lame de verre carrée de 25 mm de coté, une évaporation de nickel (épaisseur 100 nm) a été menée. Puis un traitement thermique a été effectué sur le substrat (verre + dépôt) durant 2h à 350 °C sous atmosphère contrôlée d'argon afin d'en améliorer sa cristallinité.

La complète transformation par cémentation (solution  $\text{HNO}_3$  1M,  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}} = 2$ ,  $[\text{Te}^{\text{IV}}] = 5 \cdot 10^{-3}$  M, 5 min,  $t^\circ$  amb) de ce film de nickel permet l'obtention d'un film de  $\text{Bi}_{1.92}\text{Te}_{3.08}$  de 160 nm d'épaisseur.

Cette couche de tellure de bismuth conductrice constitue la surface active pour la croissance électrochimique ou en couplage galvanique du matériau.

Une nouvelle cellule a été conçue afin de permettre la croissance par électrochimie. Son originalité réside dans la manière d'obtenir le contact avec la surface active conductrice, en effet celui-ci est obtenu par un contact via une pièce métallique en inox isolée de l'électrolyte par un vernis, la surface active est donc un disque d'1 cm de rayon et sa surface en sera donc de  $\pi \text{ cm}^2$ . Sa conception a notamment permis d'éviter les contraintes mécaniques apparaissant lors du montage et du démontage dans les cellules à vis précédentes.

Une représentation en coupe de la cellule de déposition par voie électrochimique est donnée figure V.1 :

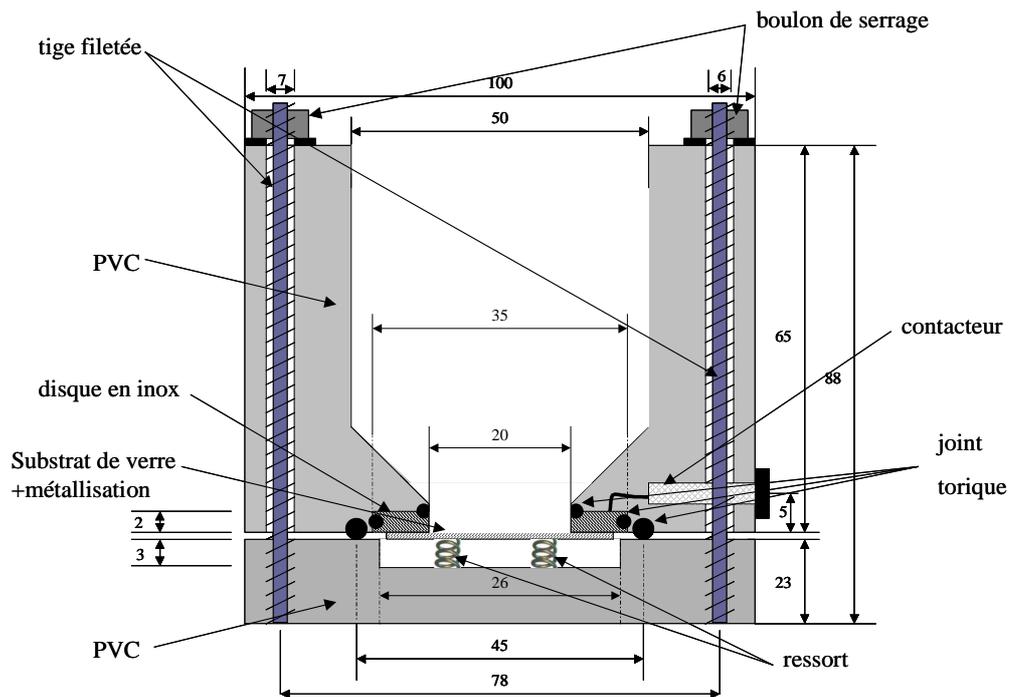


Figure V.1 : Cellule de croissance électrochimique sur substrat de verre + pré couche de tellurure de bismuth (unité en mm).

Cette dernière, divisée en deux parties, permet de placer le support sur sa base, et de faire coulisser la partie supérieure dans des tiges filetées sans imposer de mouvements de rotation pouvant perturber la surface à déposer. L'étanchéité du montage est assurée par un joint torique situé à l'interface des deux parties. Enfin, une borne reliée à la face supérieure du support permet d'établir le contact avec l'électrode de travail.

L'épaisseur finale fixée pour la croissance du matériau est de  $10\ \mu\text{m}$  dans les différents cas considérés.

### A – Croissance électrochimique

La croissance électrochimique en mode galvanostatique a été menée à l'aide du montage classique à trois électrodes :

- La pré-couche de tellurure de bismuth constitue l'électrode de travail, sa surface est de  $3,14\ \text{cm}^2$ .

- Un disque de platine d'1 cm<sup>2</sup> de surface placé en vis à vis de l'électrode de travail constitue la contre électrode.
- Une électrode au calomel saturée en KCl constitue la référence du système électrochimique.

Selon S. Michel [30], les conditions opératoires pour l'obtention de films thermoélectriques sont rassemblées dans le tableau suivant :

composé	Bi <sub>1,8</sub> Te <sub>3,2</sub>	Bi <sub>2,2</sub> Te <sub>2,8</sub>
j(A/dm <sup>2</sup> )	-0,005	-0,025
[Te <sup>IV</sup> ] (mol/l)	1	1
HNO <sub>3</sub> (mol/l)	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>
temps (h)	5	1
épaisseur (μm)	10	10

*Tableau V.1 : Conditions de déposition pour des dépôts déficitaire et excédentaire en bismuth par électrochimie.*

Ces conditions ont été adoptées afin de permettre la croissance du film thermoélectrique sur la couche de tellure de bismuth obtenue par cémentation.

Un contrôle par microsonde Castaing a été effectué sur les films après déposition, les échantillons ont été synthétisés trois fois chacun. Les compositions des produits synthétisés sont données dans le tableau V.2 :

composé	Bi <sub>2-X</sub> Te <sub>3+X</sub>	Bi <sub>2+X</sub> Te <sub>3-X</sub>
stoechiométrie attendue	Bi <sub>1,8</sub> Te <sub>3,2</sub>	Bi <sub>2,2</sub> Te <sub>2,8</sub>
stoechiométrie mesurée	Bi <sub>1,84</sub> Te <sub>3,16</sub>	Bi <sub>2,17</sub> Te <sub>2,83</sub>
stoechiométrie mesurée	Bi <sub>1,78</sub> Te <sub>3,22</sub>	Bi <sub>2,22</sub> Te <sub>2,78</sub>
stoechiométrie mesurée	Bi <sub>1,83</sub> Te <sub>3,17</sub>	Bi <sub>2,24</sub> Te <sub>2,76</sub>

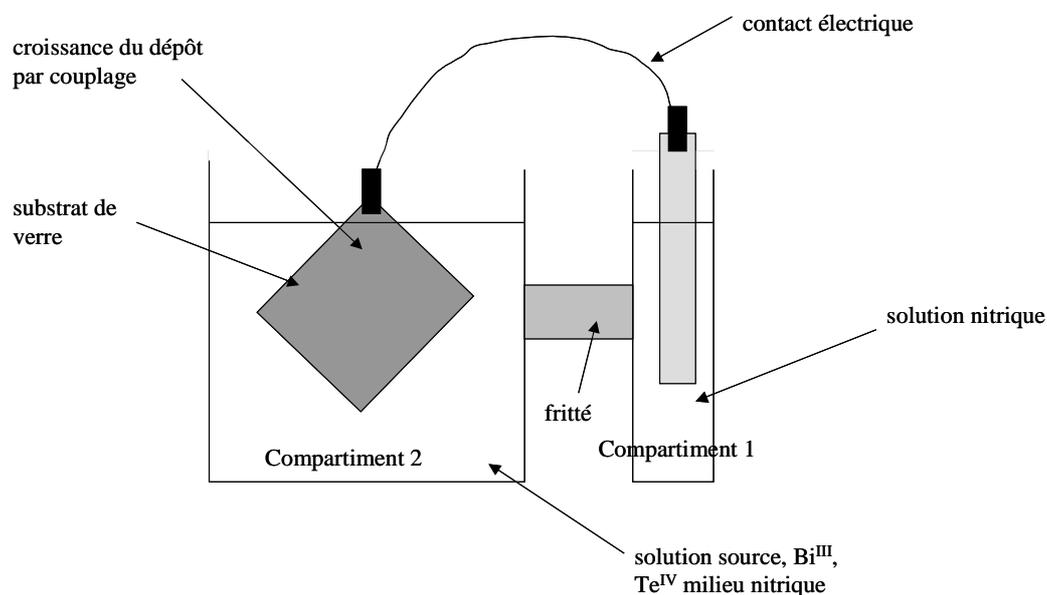
*Tableau V.2 : Comparaison stœchiométries attendues et obtenues.*

Les stœchiométries obtenues sont en bon accord avec celle attendues d'après les études de Stéphanie Michel.

Un contrôle radiocristallographique a été effectué sur les dépôts directement après croissance électrochimique, la phase observée est celle du tellure de bismuth pure cristallisé dans sa maille hexagonale identifiable par les raies correspondant à la fiche ASTM 15-08-63.

### **B – Croissance par couplage**

La croissance par couplage galvanique a été menée à l'aide d'une cellule à double compartiments dont le schéma est présenté figure V.2 :



*Figure V.2 : Schéma de la cellule à double compartiment utilisée lors de la croissance par couplage galvanique*

L'électrode de référence ainsi que le métal réducteur sont placés dans le compartiment où se situe une solution nitrique molaire et, dans un second compartiment contenant la solution source séparé par un fritté, l'électrode constituée de la lame de verre avec une pré couche de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> est placée. Le tout étant relié électriquement par un fil de cuivre.

Les surfaces de la pré-couche de tellure de bismuth et du métal réducteur sont identiques afin de se placer dans un rapport  $S_{\text{cathode}}/S_{\text{anode}}$  de manière à rester homogène avec le développement expérimental précédent.

D'après l'étude présentée chapitre III, il a été possible d'envisager les métaux réducteurs à utiliser afin d'obtenir des stœchiométries assez proches de celles obtenues par croissance électrochimique.

Les stœchiométries des composés thermoélectriques synthétisés par couplage galvanique dépendent du métal réducteur considéré mais également de la nature de la cathode. Les résultats obtenus sur  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  'massif' constituent la référence des choix des réducteurs sélectionnés.

Le tableau V.3 donne un rappel des résultats obtenus sur tellure de bismuth massif :

métal réducteur couplé	Stoechiométrie	
	Bi	Te
$\text{Cu}^\circ$	1,77	3,23
$\text{Bi}^\circ$	1,82	3,18
Pb	2,08	2,92
Sn	1,72	3,28
Ni	1,88	3,12
Fe	2,14	2,86
Zn	1,94	3,06

*Tableau V.3 : Rappel des compositions obtenues en mode couplage du tellure de bismuth avec différents métaux réducteurs.*

Les métaux réducteurs pour le couplage galvanique retenus pour la poursuite de l'étude sont le fer pour le composé excédentaire en bismuth et le nickel pour le composé excédentaire en tellure. Les surfaces de métal réducteur présent dans la solution nitrique sont de 3,14  $\text{cm}^2$ .

La composition de la solution source est dans ce cas une concentration en tellurites égale à  $5 \cdot 10^{-3}$  M et un rapport  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  égal à 2 en milieu nitrique 1 M.

Le tableau V.4 permet une comparaison des stœchiométries obtenues par couplage galvanique sur substrat de verre et pré-couche de tellure de bismuth et ceux obtenus sur tellure de bismuth massif.

métal réducteur couplé	type de substrat			
	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> massif		précouche 100nm de Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	
	Bi	Te	Bi	Te
Fe°	2,14	2,86	2,11	2,89
Ni°	1,88	3,12	1,84	3,16

*Tableau V.4 : Comparaison des stœchiométries obtenues sur Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> massif et sur une pré couche de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> sur lame de verre.*

Les stœchiométries obtenues sont identiques quelle que soit la nature du tellure de bismuth qu'il soit massif ou présent sous forme d'une couche très fine.

Par ailleurs un contrôle cristallographique confirme la synthèse de tellure de bismuth cristallisé.

## II – CARACTERISATIONS THERMOELECTRIQUES

L'optimisation d'un matériau pour des applications thermoélectriques est déterminée par un facteur de mérite élevé qui est la conséquence d'un coefficient Seebeck  $\alpha$  élevé en valeur absolue et d'une résistivité électrique  $\rho$  faible.

### A – Coefficient Seebeck

#### 1 - Matériau cimenté épais

##### *a - Influence de la nature du support*

Le coefficient Seebeck a été déterminé pour des films cimentés à partir de nickel massif ou encore de nickel électrodéposé sur inox ou même sur or. La solution source de cimentation était composée d'un rapport Bi<sup>III</sup>/Te<sup>IV</sup> égal à 2 et une concentration en Te<sup>IV</sup> de

$5.10^{-3}$  M. Les temps de cémentation étaient fixés à 2 heures. Les films obtenus ont une stoechiométrie égale à  $\text{Bi}_{1,91}\text{Te}_{3,09}$  et d'épaisseur  $5 \mu\text{m}$  avec conversion totale du nickel (comme le révèle). La nature du substrat (nickel massif, électrochimique ou évaporé) ne modifiant pas (cf chap III) la composition du ciment obtenu, nous pouvons comparer les coefficients Seebeck obtenus pour ces différents films thermoélectriques.

Les épaisseurs de tellure de bismuth utilisées pour l'analyse étaient de  $5 \mu\text{m}$  contrôlées par fluorescence X. Ces épaisseurs ne sont que de  $5 \mu\text{m}$  car la cémentation n'a pas permis l'obtention de films plus épais sans craquellement. Un recuit ( $480 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1h, sous argon) a été effectué sur ces échantillons afin d'en étudier son effet sur la valeur du coefficient Seebeck.

Les films cimentés sur nickel massif ou sur nickel électrodéposé ont été séparés du substrat par enrobage dans une résine à froid.

Dans le cas du substrat avec une pré-couche d'or, le film est recuit à  $480 \text{ }^\circ\text{C}$  ce qui induit une diffusion et une solubilisation de l'or dans le matériau thermoélectrique. Le film se retrouve alors sur un substrat non conducteur (avec cependant une légère pollution par l'or) et ses caractéristiques thermoélectriques peuvent donc être aisément déterminées.

L'or diffusant dans le film conduit forcément à une pollution de ce dernier. Toutefois la quantité est suffisamment faible pour espérer ne pas trop altérer les propriétés thermoélectriques du tellure de bismuth.

Le tableau V.5 regroupe les valeurs obtenues sur ces différents substrats avant et après traitement thermique.

	épaisseur ( $\mu\text{m}$ )		coefficient Seebeck ( $\mu\text{V/K}$ )	
	avant recuit	après recuit	avant recuit	après recuit
massif	5,1	5,0	-45	
électrodéposé sur or	5,0	5,0	-32	
électrodéposé sur inox	5,2	5,1	-46	-53

*Tableau V.5 : Coefficient Seebeck sur différents substrats des films obtenus par cémentation.*

La résine ne supportant pas le traitement thermique, il a été impossible de déterminer la valeur du coefficient Seebeck du produit cimenté sur nickel massif et sur inox après recuit la résine se craquelant, la conductivité électrique du composé est nulle.

Le coefficient Seebeck pour les 3 types de synthèse de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  est identique quelle que soit l'origine du nickel. Le traitement thermique a amélioré sensiblement sa valeur. Les valeurs négatives de coefficient Seebeck obtenus démontrent que les films synthétisés ont un type de conductivité 'n' qui est en bon accord avec la composition donnée de la forme  $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_{3+x}$ . Cependant cette valeur  $\alpha$  est faible comparée à celle obtenue pour les monocristaux.

*b - Influence du rapport  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  de la solution source des films cémentés sur  $\text{Ni}^\circ$  épais.*

Le rapport en  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  de la solution source a varié de 2/3 à 3, la concentration en  $\text{Te}^{\text{IV}}$  de la solution source est fixée à  $5 \cdot 10^{-3}$  M. Les valeurs de coefficient Seebeck obtenues sur les films cémentés dans les différentes conditions sont présentées Tableau V.8 en présence ou en l'absence de traitement thermique (480 °C, 1h, sous argon). La cémentation a été menée durant deux heures sur 10  $\mu\text{m}$  de nickel électrodéposé sur 100 nm de nickel évaporé afin de consommer entièrement le nickel constitutif de la couche de métal réducteur.

rapport $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$	stoechiométrie		épaisseur ( $\mu\text{m}$ )		coefficient Seebeck ( $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ )	
	avant recuit	après recuit	avant recuit	après recuit	avant recuit	après recuit
2/3	$\text{Bi}_{1,7}\text{Te}_{3,3}$	$\text{Bi}_{1,71}\text{Te}_{3,29}$	4,8	4,7	-34	-45
1	$\text{Bi}_{1,84}\text{Te}_{3,16}$	$\text{Bi}_{1,85}\text{Te}_{3,15}$	4,9	4,9	-33	
2	$\text{Bi}_{1,93}\text{Te}_{3,07}$	$\text{Bi}_{1,93}\text{Te}_{3,07}$	5	5	-45	-210
2,5	$\text{Bi}_{1,95}\text{Te}_{3,05}$	$\text{Bi}_{1,95}\text{Te}_{3,05}$	5,1	4,9	-48	-215
3	$\text{Bi}_{1,98}\text{Te}_{3,02}$	$\text{Bi}_{1,99}\text{Te}_{3,01}$	5	4,8	-67	-212

*Tableau V.8 : Coefficients Seebeck de films cémentés sur  $\text{Ni}^\circ$  en fonction du rapport  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  de la solution.*

Une évolution du coefficient Seebeck a été observée en fonction du rapport  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  de la solution. En effet, avant traitement thermique, une augmentation du rapport  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  s'accompagne d'une augmentation du coefficient Seebeck de -34 à -67  $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Le traitement thermique a un effet très important sur le coefficient Seebeck mesuré. En effet, des valeurs supérieures à -200  $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  ont été mesurées pour des rapports  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  supérieurs ou égaux à 2, se rapprochant ainsi des données expérimentales obtenues par Zou et

al [6] sur des films obtenus par co-évaporation dans cette gamme de composition du composé thermoélectrique.

## 2 - Matériau cimenté et croissance

L'épaisseur visée des films thermoélectriques étant de 10  $\mu\text{m}$ , les temps d'expérimentation ont été adaptés, en considérant les courants d'échange relevés en fonction du métal réducteur considéré et des rendements déterminés au chapitre III.

Ainsi, dans le cas des composés de type n, le métal réducteur utilisé est le nickel et le temps de cémentation est fixé à 2 heures 25 minutes ; et dans le cas du composé de type p, le fer est utilisé comme métal réducteur et le temps de cémentation est fixé à 6 heures. Le tableau V.9 rappelle ces conditions :

composé	$\text{Bi}_{1,88}\text{Te}_{3,12}$	$\text{Bi}_{2,14}\text{Te}_{2,88}$
$j(\text{A}/\text{dm}^2)$	-0,011	-0,016
$\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$	2	2
$[\text{Te}^{\text{IV}}]$ (mol/l)	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
$\text{HNO}_3$ (mol/l)	1	1
temps (h)	2,25	6
épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	10	10

*Tableau V.9 : relevés des conditions de déposition pour le couplage galvanique.*

Pour la croissance électrochimique, les temps de déposition sont fixés à 5 heures pour le composé de type p et 2 heures pour le composé de type n conformément aux conditions expérimentales mises au point par S. Michel [30].

Le coefficient Seebeck a été déterminé pour des matériaux cimentés fins (160 nm) puis qui ont été développés jusqu'à 10  $\mu\text{m}$  soit par électrochimie soit par couplage galvanique afin d'obtenir dans les deux cas des matériaux de type  $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_{3+x}$  et  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$  comme présenté précédemment.

Le tableau V.10 rassemble les valeurs de coefficient Seebeck de ces matériaux thermoélectriques avant et après recuit pour les différentes compositions envisagées. Les manipulations ont été répétées 3 fois pour la croissance électrochimique et 2 fois pour la croissance par couplage galvanique.

croissance	stoechiométrie		coefficient Seebeck ( $\mu\text{V.K}^{-1}$ )	
	avant recuit	après recuit	avant recuit	après recuit
<u>électrochimique</u>	$\text{Bi}_{1,84}\text{Te}_{3,26}$	$\text{Bi}_{1,82}\text{Te}_{3,28}$	-83	-210
	$\text{Bi}_{1,78}\text{Te}_{3,22}$	$\text{Bi}_{1,79}\text{Te}_{3,21}$	-70	-214
	$\text{Bi}_{1,83}\text{Te}_{3,17}$	$\text{Bi}_{1,83}\text{Te}_{3,17}$	-65	
	$\text{Bi}_{2,17}\text{Te}_{2,83}$	$\text{Bi}_{2,18}\text{Te}_{2,82}$	-58	20
	$\text{Bi}_{2,22}\text{Te}_{2,78}$	$\text{Bi}_{2,20}\text{Te}_{2,80}$	-60	32
	$\text{Bi}_{2,24}\text{Te}_{2,76}$	$\text{Bi}_{2,24}\text{Te}_{2,76}$		
<u>galvanique</u>	$\text{Bi}_{1,86}\text{Te}_{3,14}$	$\text{Bi}_{1,85}\text{Te}_{3,15}$	-56	-84
	$\text{Bi}_{1,87}\text{Te}_{3,13}$	$\text{Bi}_{1,87}\text{Te}_{3,13}$	-61	-92
	$\text{Bi}_{2,12}\text{Te}_{2,88}$	$\text{Bi}_{2,13}\text{Te}_{2,87}$	-43	-103
	$\text{Bi}_{2,15}\text{Te}_{2,85}$	$\text{Bi}_{2,15}\text{Te}_{2,85}$	-50	-94

Tableau V.10 : Coefficients Seebeck de matériaux thermoélectriques cémentés et développés par électrochimie ou par couplage galvanique.

Certaines cases ne comportent pas de valeur, ceci est dû au fait que le film thermoélectrique s'est cassé durant les différentes manipulations.

Concernant les valeurs de coefficient Seebeck pour les composés de type  $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_{3+x}$ , dont la croissance a été effectuée par électrochimie, les valeurs obtenues sont homogènes et on dénote un composé de type n avant et après recuit avec des valeurs respectivement égales à environ  $-70 \mu\text{V.K}^{-1}$  et  $-210 \mu\text{V.K}^{-1}$ . Concernant le composé de type  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$ , nous avons constaté qu'avant recuit le composé présente une conductivité de type n avec des valeurs de l'ordre  $-60 \mu\text{V.K}^{-1}$  ; cette valeur devient positive lorsque le film est soumis à un traitement thermique pour obtenir des valeurs de coefficient Seebeck de l'ordre de  $+25 \mu\text{V.K}^{-1}$  indiquant une conduction de type 'p'.

Concernant les valeurs de coefficient Seebeck pour les composés synthétisés par couplage galvanique, nous pouvons noter que tous les composés montrent un type de conductivité n pour l'ensemble des composés avant recuit avec des valeurs proches de  $-50 \mu\text{V.K}^{-1}$ . Ces valeurs, après traitement thermique ne démontre pas comme précédemment pour

les composés de type  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$  une conductivité de type 'p' mais une conductivité de type n avec des valeurs proches de  $-90 \mu\text{V.K}^{-1}$ .

➤ Influence de la durée de cémentation de la précouche de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

Les temps de cémentation de la pré-couche de nickel évaporé (100 nm d'épaisseur) ont été fixés à 1, 2 et 5 minutes dans la solution source ( $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}} = 2$ ,  $[\text{Te}^{\text{IV}}] = 5.10^{-3} \text{ M}$ ,  $\text{HNO}_3 \text{ 1M}$ ). Des croissances ont été effectuées pour les trois temps différents de cémentation. Sur ces substrats de tellure de bismuth cémentés ont été réalisées des croissances électrochimiques comme décrites précédemment. Des mesures de coefficient Seebeck ont été effectuées sans traitement thermique sur ses différents échantillons, les valeurs sont présentées Tableau V.11 :

temps de cémentation (min)	épaisseur de Ni° restante (en nm)	coefficient Seebeck ( $\mu\text{V.K}^{-1}$ )	
		croissance $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$	croissance $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_{3+x}$
1	41	-55	-60
1	37	-56	-58
2	18	-60	-76
2	21	-61	-72
2	22		-78
2	20		-71
5	0	-58	-67
5	0	-54	-73
5	0	-57	-71

*Tableau V.11 : Coefficient Seebeck des films de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  synthétisés par croissance électrochimique sur des pré-couches obtenues par cémentation pour différents temps.*

Les mesures de coefficient Seebeck des films élaborés après cémentation et électrodéposition montrent que l'épaisseur de nickel restante sous la couche de tellure de bismuth n'influence pas les coefficients Seebeck des dépôts. De plus les mesures obtenues sont très homogènes ce qui traduit une bonne reproductibilité du protocole de synthèse.

Il est à noter que les valeurs de coefficients Seebeck obtenues sont en bon accord avec les mesures obtenues par S. Michel [30] lors de ses travaux de thèse.

➤ Influence de la concentration de la solution de cémentation

La concentration en tellurites a varié de  $5.10^{-4}$  M à  $2.10^{-2}$  M, les rapports  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  de la solution source ont été inchangés et égaux à 2 en milieu nitrique molaire. Les valeurs de coefficient Seebeck sont présentées Tableau V.12 en présence ou en l'absence de traitement thermique (480 °C, 1h, sous argon).

Les temps de cémentation sont fixés à 5 min afin de déplacer complètement par cémentation la pré-couche de nickel en une pré-couche de tellure de bismuth constitutive du matériau thermoélectrique.

Concentration en $\text{Te}^{\text{IV}}$	stoechiométrie		épaisseur (nm)		coefficient Seebeck ( $\mu\text{V.K}^{-1}$ )	
	avant recuit	après recuit	avant recuit	après recuit	avant recuit	après recuit
$2.10^{-2}$	$\text{Bi}_{1,92}\text{Te}_{3,08}$	$\text{Bi}_{1,93}\text{Te}_{3,07}$	160	158	-38	-45
$10^{-2}$	$\text{Bi}_{1,93}\text{Te}_{3,07}$	$\text{Bi}_{1,95}\text{Te}_{3,05}$	153	150	-45	-50
$5.10^{-3}$	$\text{Bi}_{1,96}\text{Te}_{3,04}$	$\text{Bi}_{1,96}\text{Te}_{3,04}$	144	137	-53	-56
$10^{-3}$	$\text{Bi}_{1,96}\text{Te}_{3,04}$	$\text{Bi}_{1,96}\text{Te}_{3,04}$	65	62	-52	-54
$5.10^{-4}$	$\text{Bi}_{1,95}\text{Te}_{3,05}$	$\text{Bi}_{1,96}\text{Te}_{3,04}$	44	41	-53	-54

*Tableau V.12 : Coefficient Seebeck de films cimentés durant 5 minutes sur 100 nm de nickel évaporé.*

Les valeurs de coefficient Seebeck obtenues montrent que le pouvoir thermoélectrique n'est pas influencé par la concentration de la solution source, réponse assez logique puisque cette même concentration n'influe pas sur la stœchiométrie du composé cimenté.

De plus, de manière surprenante les valeurs obtenues après traitement thermique restent inchangées, ceci doit être dû à la faible épaisseur de tellure de bismuth engagée.

Rmq: Les quantités de porteurs dans les films cimentés étaient de l'ordre de  $10^{20}\text{cm}^{-3}$ . Ces mesures correspondent à celles attendues et obtenues par S. MICHEL [30] et P. MAGRI [9] pour des films synthétisés par électrodéposition.

## **B – Résistivité électrique**

- Matériau cimenté épais

Des mesures de résistivité électrique ont été effectuées sur des échantillons cimentés sur nickel massif dans une solution source de rapport  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  égal à 2, une concentration en  $\text{Te}^{\text{IV}}$  de  $5.10^{-3}\text{M}$  en milieu nitrique molaire durant deux heures. Les produits sont alors séparés du substrat de nickel par enrobage à l'aide d'une résine à froid. Une fois la résine durcie, des mesures de résistivité électrique ont été effectuées. Les valeurs sont répertoriées Tableau V.13

composition du film cimenté		
Bi	Te	résistivité (mΩ.cm)
1,96	3,04	13,8
1,95	3,05	14,01
1,96	3,04	24,1
1,97	3,03	18,07
1,96	3,04	32,54
1,95	3,05	28,31
1,95	3,05	16,4
1,96	3,04	17,82

*Tableau V.13 : Résistivité des films de composés thermoélectriques obtenus par cémentation sur nickel massif.*

Les valeurs de résistivité obtenues sont comprises entre 13 et 32 mΩ.cm. Ces valeurs démontrent une bonne homogénéité du film cimenté directement après immersion dans la solution source. Les valeurs de résistivité obtenues sont supérieures à celles attendues qui sont de l'ordre de 1 à 5 mΩ.cm pour ces matériaux. Ceci est probablement dû au mécanisme de cémentation qui pour des fortes épaisseurs entraîne une résistivité assez élevée synonyme d'une qualité de film médiocre, de nombreux défauts, induisant cette résistivité élevée.

➤ Matériau cimenté + croissance

Des mesures de résistivité électrique ont été effectuées avec ou en l'absence de traitement thermique sur des films cimentés sur 100 nm de nickel puis développés par électrochimie. Les temps de cémentation de la pré-couche de nickel évaporé ont été fixés à 5 minutes dans la solution source ( $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}} = 2$ ,  $[\text{Te}^{\text{IV}}] = 5.10^{-3} \text{ M}$   $\text{HNO}_3$  1M). Les deux types de matériau (excédentaire et déficitaire en bismuth) ont été synthétisés par électrochimie selon la technique décrite précédemment. Les valeurs de résistivité électrique sont présentées tableau V.14 :

composition du film		résistivité (mΩ.cm)	
Bi	Te	avant recuit	après recuit
1,84	3,16	6	25
1,78	3,22	8	65
1,83	3,17		
2,17	2,83	1,7	5
2,22	2,78	2	7,4
2,24	2,76		

Tableau V.14 : Résistivité des films cémentés et développés par électrochimie avant et après traitement thermique.

Avant traitement thermique, les mesures de résistivité électrique sont inférieures à 10 mΩ.cm correspondant à des valeurs acceptables de résistivité pour ces composés. Après traitement thermique, les valeurs de résistivité augmentent sensiblement alors que l'on s'attendait à une amélioration. Ceci doit être dû à un craquellement des films pendant le traitement thermique.

### III – MODULE EXPERIMENTAL

Une jonction 'p-n' a été élaboré selon le principe suivant :

- Sur un substrat de verre carré de 25 mm de coté, 100 nm de nickel ont été évaporés. Cet échantillon a alors subi un traitement thermique (350 °C, 2h, argon)

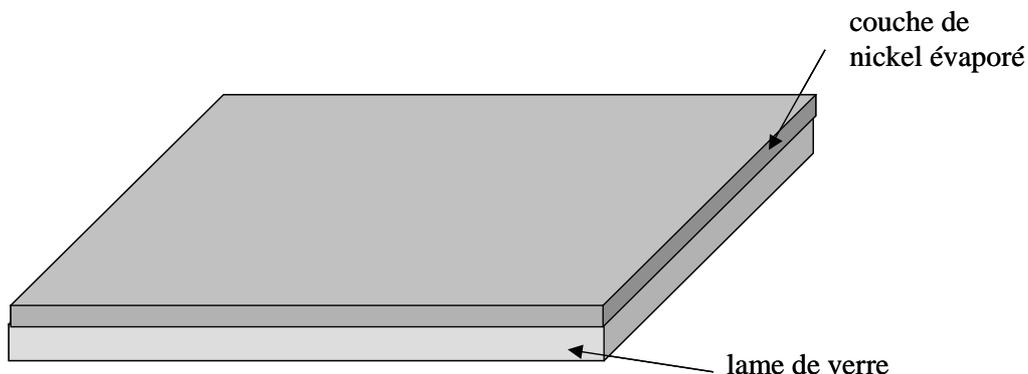
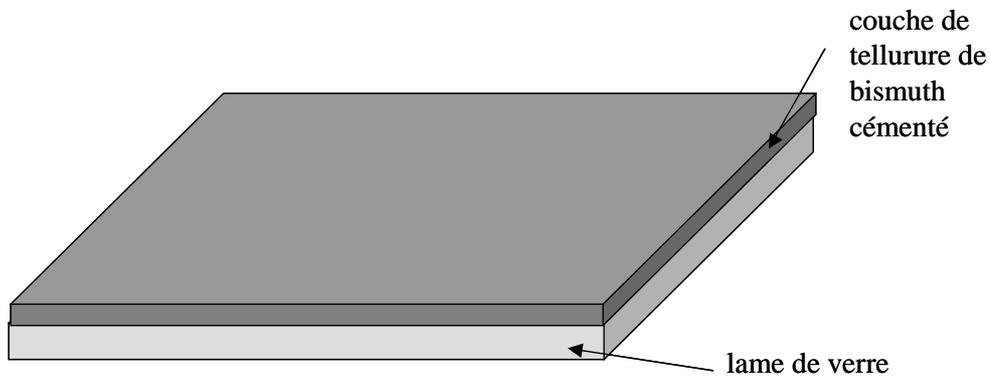


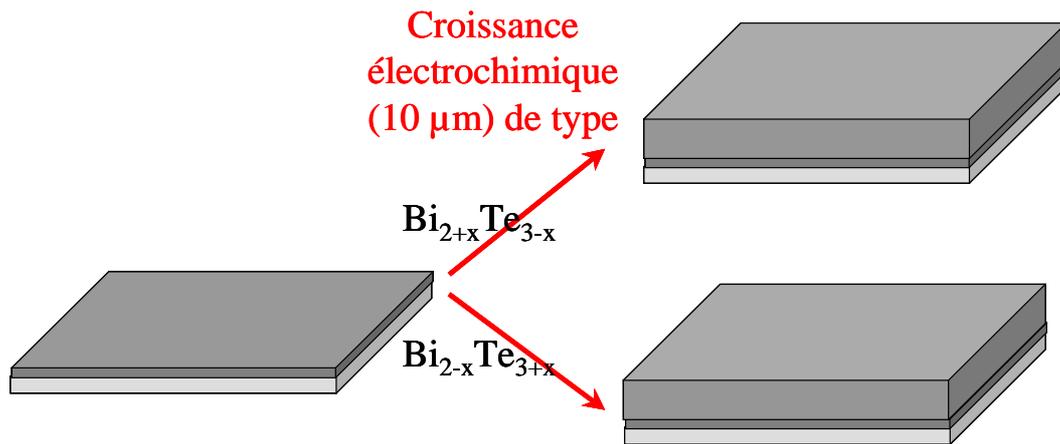
Figure V.3 : Substrat de verre recouvert d'une évaporation de nickel

- Cet échantillon a été immergé dans une solution de cémentation ( $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}} = 2$ ,  $\text{HNO}_3$  1M,  $[\text{Te}^{\text{IV}}] = 5.10^{-3}$  M) durant 5 min afin de convertir la couche de nickel en un dépôt de 150 à 160 nm de tellurure de bismuth de composition  $\text{Bi}_{1.92}\text{Te}_{3.08}$ .



*Figure V.4 : Substrat de verre recouvert d'un film de tellurure de bismuth obtenu par cémentation à partir de la couche de nickel.*

- Une croissance électrochimique a été mise en place sur ce type d'échantillon dans le but de synthétiser un film de 10  $\mu\text{m}$  de composé excédentaire en bismuth ( $\text{Bi}_{2.2}\text{Te}_{2.8}$ ) et un film de 10  $\mu\text{m}$  de composé excédentaire en tellure ( $\text{Bi}_{1.8}\text{Te}_{3.2}$ ).



*Figure V.5 : Lame de verre recouverte du dépôt de tellurure de bismuth obtenu par cémentation et permettant la croissance d'un tellurure de bismuth par électrochimie de 10 microns d'épaisseur dans 2 compositions différentes.*

- Les deux échantillons synthétisés l'un après l'autre, un recuit a été effectué sur ces échantillons (480°C, 1h, sous argon) afin de permettre un réarrangement de la structure du tellurure de bismuth et obtenir un comportement de type p concernant l'échantillon excédentaire en bismuth et d'accroître le coefficient Seebeck du composé excédentaire en tellure.

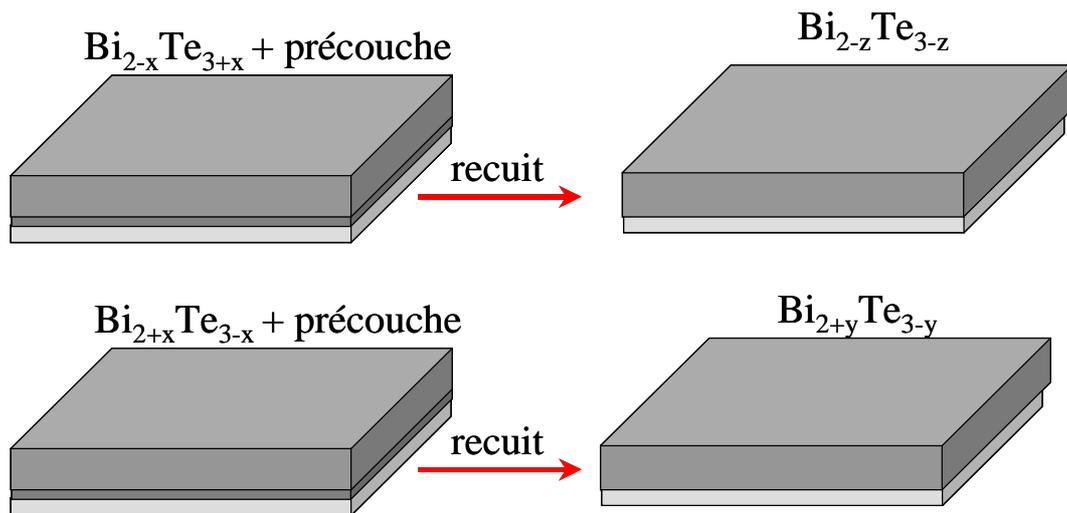


Figure V.6 : Traitement thermique effectué sur les substrats de verre recouverts de tellure de bismuth composé par deux couches successives cémentation et électrochimie

- Enfin ces deux échantillons ont été assemblés cote à cote sur une lame de verre. Le contact entre les deux films est assuré par de la laque d'argent à la jonction des deux films. Ils sont ensuite recouverts d'une deuxième lame de verre (en sandwich) excepté la zone où la liaison des deux films est effectuée afin de pouvoir chauffer cet endroit de manière localisée.

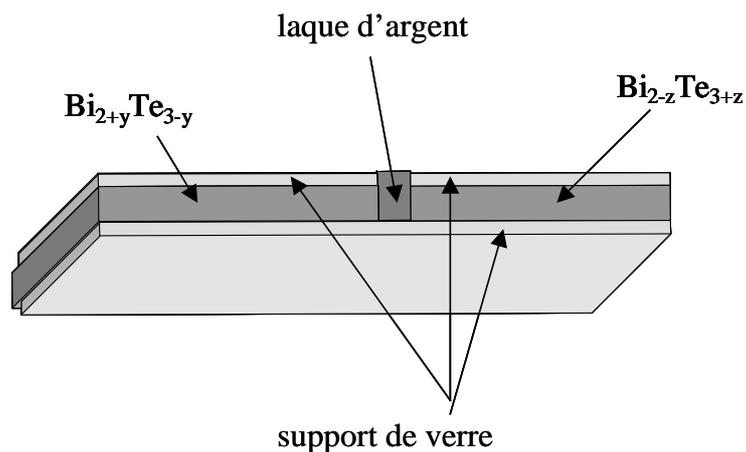


Figure V.7 : Assemblage des 2 dépôts différents sur une même lame de verre correspondant à une jonction p-n, le contact est assuré par de la laque d'argent.

- Après avoir appliqué une différence de température entre la jonction des deux échantillons et le bord opposé de chaque échantillon ; on mesure la tension  $\Delta V$  (à l'aide d'un multimètre Keithley 2700) qui se crée via l'effet Seebeck.

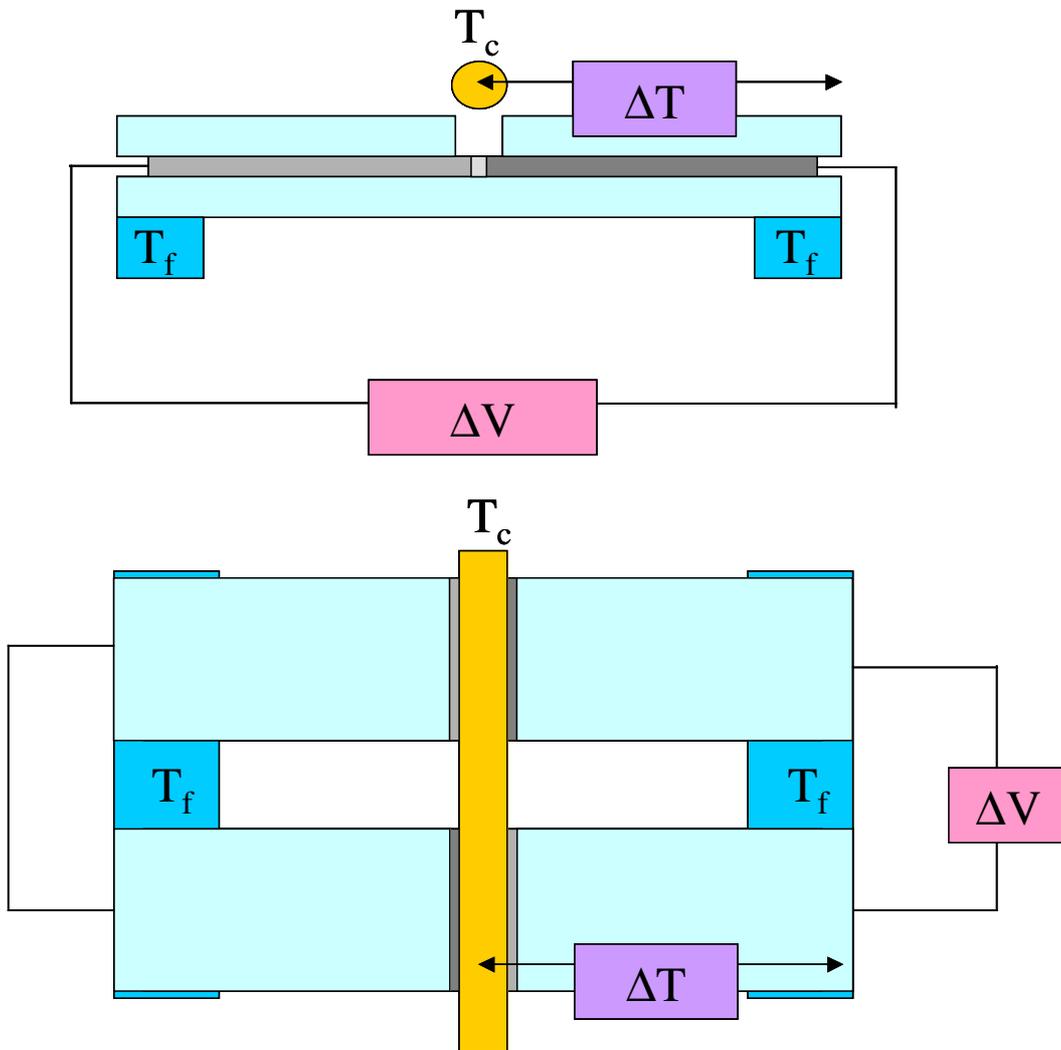


Figure V.8 : Vue de face du dispositif du module à effet Peltier en considérant une jonction p-n.  $T_f$  : zone à  $T^\circ$  froide,  $T_c$  : zone à  $T^\circ$  chaude

- La mesure a été répétée trois fois afin d'évaluer de la reproductibilité de la procédure envisagée.

Le comportement de la cordelette chauffante est connu par un étalonnage précis, il est possible de déterminer la température qu'elle peut atteindre en fonction du courant qui la traverse. La longueur utilisée est d'environ 40 cm.

Les zones froides sont maintenues à 0°C par des barquettes en porcelaine contenant de l'eau glacée placées sous la zone de l'échantillon à refroidir. Le tout est isolé thermiquement par une enceinte en plastique.

L'écart de température entre les zones chaudes et froides est donc la différence de températures données par deux thermocouples de type K, l'un placé au niveau de la zone froide et l'autre situé au niveau de la zone chaude.

La figure V.9 présente la tension relevée en fonction de la différence de température aux bornes de la jonction p-n, cette manipulation a été répétée trois fois lorsqu'une jonction a été mise en place et trois fois lorsque deux jonctions ont été mises en place en série électriquement et en parallèle thermiquement.

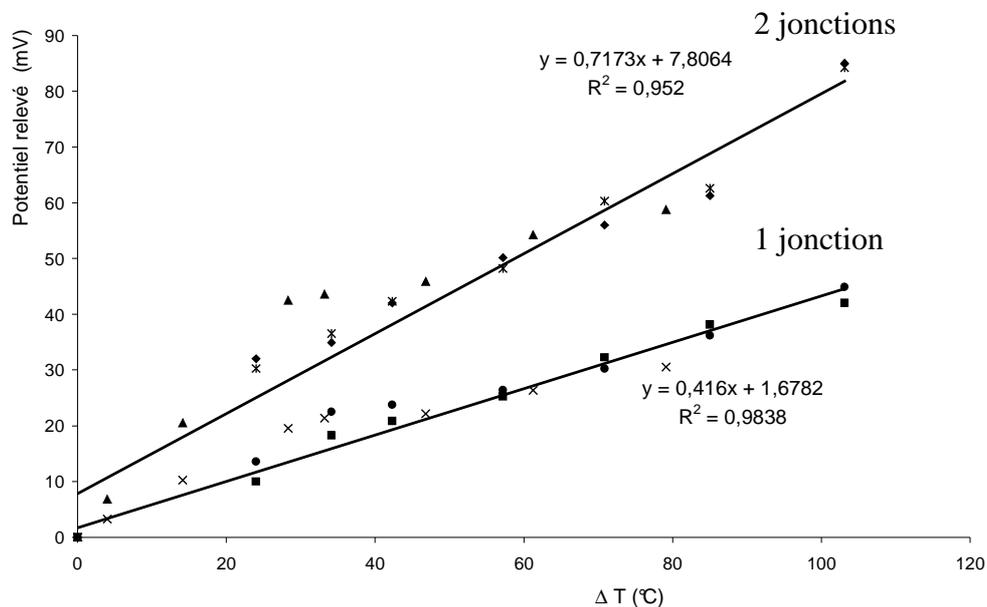


Figure V.9 : Tension relevée aux bornes du module à effet Peltier matérialisé par une ou deux jonctions 'p-n'.

Les effets obtenus sont répétables, en effet, lorsque les modules considérés sont au nombre de un ou de deux, on constate que pour chaque cas, la répétition des manipulations n'entraîne pas de modification du potentiel relevé aux différentes températures imposées (par le mécanisme de la cordelette chauffante et de la glace).

Le rassemblement des valeurs obtenues dénote de l'efficacité du système envisagé. Une différence de température d'une centaine de degrés entraîne l'établissement d'une tension aux bornes de l'ensemble considéré (une ou deux jonctions). De plus, la tension relevée est quasi doublée lorsque deux jonctions sont couplées par rapport au cas où une seule jonction est considérée.

Le pouvoir thermoélectrique mesuré est donc d'environ  $400 \mu\text{V/K}$  pour un module et presque le double ( $700 \mu\text{V/K}$ ) pour les deux jonctions 'p-n' considérées, ces valeurs sont issues des mesures expérimentales obtenues sur la figure V.9 correspondant aux pentes respectives selon l'équation I.10.

Lorsqu'il n'y a pas de différence de température mise en place, la tension observée est résiduelle (quelques millivolts) est faible due à la différence de température imposée par les nacelles remplies de glace.

Remarque : des relevés de courant ont été effectués, ceux ci sont extrêmement faibles ce qui est probablement dû aux fortes résistivités des films engagés dans ce dispositif expérimental.

## IV – CONCLUSION

Le coefficient Seebeck pour les 3 types de synthèse de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  est sensiblement identique quelle que soit l'origine du nickel (massif, électrodéposé, évaporé). Le traitement thermique a amélioré sensiblement sa valeur. Les valeurs négatives de coefficient Seebeck obtenus démontre que les films synthétisés ont un type de conductivité n qui est en bon accord avec la composition donnée de la forme  $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_{3+x}$ .

Une évolution du coefficient Seebeck a été observée en fonction du rapport  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  de la solution. Une augmentation du rapport  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  s'accompagne d'une augmentation du coefficient Seebeck.

Le traitement thermique a un effet très important sur le coefficient Seebeck mesuré. Des valeurs supérieures à  $-200 \mu\text{V.K}^{-1}$  ont été mesurées pour des rapports  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  supérieurs ou égaux à 2.

Concernant les valeurs de coefficient Seebeck pour les composés de type  $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_{3+x}$ , dont la croissance a été effectuée par électrochimie, les valeurs obtenues sont homogènes et on dénote un composé de type n avant et après recuit avec des valeurs respectivement égales à environ  $-70 \mu\text{V.K}^{-1}$  et  $-210 \mu\text{V.K}^{-1}$ . Concernant le composé de type  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$ , nous avons constaté qu'avant recuit le composé présente une conductivité de type n avec des valeurs de l'ordre  $-60 \mu\text{V.K}^{-1}$ ; cette valeur devient positive lorsque le film est soumis à un traitement thermique pour obtenir des valeurs de coefficient Seebeck de l'ordre de  $+25 \mu\text{V.K}^{-1}$  indiquant une conduction de type p.

Concernant les valeurs de coefficient Seebeck pour les composés synthétisés par couplage galvanique, nous pouvons noter que tous les composés montrent un type de conductivité n pour l'ensemble des composés avant recuit avec des valeurs proches de  $-50 \mu\text{V.K}^{-1}$ . Ces valeurs, après traitement thermique ne démontre pas comme précédemment pour les composés de type  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$  une conductivité de type p mais une conductivité de type n avec des valeurs proches de  $-90 \mu\text{V.K}^{-1}$ .

Les mesures de coefficient Seebeck des films élaborés après cémentation et électrodéposition montrent que l'épaisseur de nickel restante sous la couche de tellure de bismuth n'influence pas les coefficients Seebeck des dépôts. De plus les mesures obtenues sont très homogènes ce qui traduit une bonne reproductibilité du protocole de synthèse.

Les valeurs de coefficient Seebeck obtenues montrent que le pouvoir thermoélectrique n'est pas influencé par la concentration de la solution source, résultat assez logique puisque cette même concentration n'influe pas sur la stœchiométrie du composé cémenté.

Avant traitement thermique, les mesures de résistivité électrique sont inférieures à 10 m $\Omega$ .cm correspondant à des valeurs acceptables de résistivité pour ces composés. Après traitement thermique, les valeurs de résistivité augmentent alors que l'on s'attendait à une diminution de cette valeur ; ceci est la conséquence vraisemblable du craquellement du film thermoélectrique durant le traitement thermique.

Un module expérimental a permis de valider le principe d'obtention de films épais de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> soit de type 'p' soit de type 'n' à partir d'une pré-couche obtenue par cémentation.

## **CONCLUSION GENERALE**

Le travail présenté dans ce mémoire avait pour objectif la recherche de protocoles de synthèse, par la voie de la chimie douce, de matériaux à propriétés thermoélectriques dans la famille des tellures de bismuth. Ces matériaux sont reconnus pour leurs performances dans le transfert de chaleur (thermo-éléments) ou dans la génération statique d'électricité (thermopiles).

Ce développement se posait en alternative aux protocoles électrochimiques étudiés au laboratoire. Son intérêt était de pouvoir présenter une simplification importante dans l'élaboration des films thermoélectriques notamment pour la réalisation de modules Peltier par exemple.

Du fait de son originalité; le travail n'a pu bénéficier d'un support bibliographique spécifique. Dans une démarche empirique, les tentatives de dépôts chimiques en phase homogène supposant la réactivité de réducteur en solution n'ont pas ouvert de voie vers la formation de dépôt sur aucun support non réactif notamment non réducteur.

Par contre, et par un développement expérimental supporté par une approche théorique, le fonctionnement du couple redox  $\text{Bi}^{\text{III}}, \text{Te}^{\text{IV}} / \text{Bi}_2\text{Te}_3$  peut être provoquée par les propriétés réductrices de différents métaux. Des réactions de cémentation se développent avec  $\text{Cu}^\circ$ ,  $\text{Bi}^\circ$ ,  $\text{Ni}^\circ$ ,  $\text{Sn}^\circ$ ,  $\text{Pb}^\circ$ ,  $\text{Fe}^\circ$ , et  $\text{Zn}^\circ$  avec formation de composés dont la stœchiométrie est en relation avec le potentiel de 'corrosion' imposé par le couplage des systèmes redox.

L'étude approfondie de la réactivité du nickel métal pour le développement de la réaction de cémentation démontre la formation de films cohérents, monophasés, de cristallinité convenable de tellure de bismuth tant sur support massif que sur des films de nickel électrochimiques ou évaporés de diverses épaisseurs.

La stœchiométrie des films cimentés sur nickel est de type  $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_{3+x}$  c'est à dire en excès de tellure et avec x dépendant des paramètres chimiques de la solution source. Des

valeurs de  $x$  faibles favorables à l'optimisation des propriétés thermoélectriques sont obtenues pour des valeurs de rapport  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Te}^{\text{IV}}$  élevés, égaux ou supérieurs à 2.

Aucun cément n'a pu être obtenu pour des stœchiométries de type  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$  qui auraient permis de conclure à l'existence des semi-conducteurs de type 'p'.

La stœchiométrie des films se maintient tout au long de la croissance et donc de la totalité de l'épaisseur.

L'examen de la cinétique de la réaction de cémentation sur nickel massif montre qu'un film structuré se forme progressivement sur une épaisseur 5  $\mu\text{m}$  pour une durée de 2 heures. La vitesse initiale de réaction est de l'ordre de 10  $\mu\text{m/h}$ . Elle s'atténue progressivement en fonction du temps.

Les rendements de conversion sont dépendants de la concentration en espèces actives. Une forte concentration de la solution source entraîne des rendements proches de 80 %.

Par extension, la synthèse de composés ternaires séléniés  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$  a été réalisée sur le principe également d'une cémentation par le nickel métal.

En ce qui concerne la réactivité des films de nickel électrodéposés ou évaporés, la transformation totale de ces films s'effectue rapidement, 100 nm de nickel sont transformés en  $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_{3+x}$  en 5 minutes. Le film thermoélectrique reste adhérent au support initial en particulier de verre. Ce type d'échantillon peut être exploité après traitement thermique soit directement pour ses propriétés thermoélectriques soit et surtout pour les films très minces comme support à une croissance électrochimique de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  avec dans ce cas adaptation par les paramètres électrochimiques, de la stœchiométrie vers les semi-conducteurs 'p' ou 'n'.

Le traitement thermique apparaît nécessaire pour atteindre des valeurs performantes du coefficient Seebeck. Concernant la mesure de ce coefficient pour les composés  $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_{3+x}$  obtenu avec croissance électrochimique complémentaire, les valeurs obtenues sont reproductibles. Pour un composé de type 'n', le traitement thermique fait passer la valeur de  $-70 \mu\text{V/K}$  avant recuit à  $-210 \mu\text{V/K}$  après recuit. Concernant le composé de type  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$  qui présente une conductivité de type 'n' avant recuit de l'ordre de  $-60 \mu\text{V/K}$ , cette valeur devient

positive après traitement thermique et cette opération permet d'obtenir des valeurs de coefficient Seebeck de l'ordre de  $25 \mu\text{V/K}$  indiquant une conduction de type 'p'.

Enfin, un premier élément démonstrateur construit à partir des films élaborés selon les protocoles mis au point dans ce travail confirme la validité de ce type de méthode fondée sur des opérations de chimie douce, simples et économiques et facilement maîtrisables sur le plan des risques environnementaux.

L'ouverture de cette voie chimique doit induire les nouveaux développements à la fois vers la réalisation des films ternaires plus performants BiSbTe et BiTeSe comme il en a été démontré la faisabilité et vers un transfert de technologie pour la réalisation de modules opérationnels en thermo-éléments miniatures ou minigénérateurs de courant.

---

## **BIBLIOGRAPHIE**

- 1 P. Breteau, Bull. Soc. Chem, 9, (1911)
- 2 G.O. Mallory, J. B. Hadju, *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*, American Electroplaters and Surface Finishers society, Orlando, Floride, ISBN 0-936569-07-7, (1990)
- 3 M. Pourbaix, *Atlas Electrochimique*, Gauthier-Villard, (1963)
- 4 X-Ray Powder Data, *International Centre for Diffraction Data*, n° 15-08-63, (1995)
- 5 L. Kullmann, Phys Stat Sol. (b), 125, 131, (1984)
- 6 Zou, D.M. Rowe, S.G.K. Williams, *Thin Solid Films*, 408, 270 (2002)
- 7 A. Giani, Al Bayaz, A. Boulouz, F. Pascal Delannoy, A. Foucaran, A.Boyer, Mat Sci. Eng. B.95, 268, (2002)
- 8 Y. Miyasaki, T. Kajitani, *J. Cryst. Growth*, 229, 542 (2001)
- 9 P. Magri, Thèse de l'université de Metz (1995)
- 10 J .P. Fleurial, A. Borshchevsky, M.A.Ryan, W.M. Philips, J.G. Snyder, T. Caillat, E.A. Kolawa, J.A. Herman, P. Mueller, M. Nicolet, *Mater. Res. Soc.*, 545, 493 (1999)
- 11 W.M. Yim et F.D. Rosi, *Solid State Electronics*, 83, 4807, (1972)
- 12 J. Nagao, E. Hatta, K. Mukasa, *J. Appl. Phys.*, 83, 4807 (1998)
- 13 N.C. Abrikosov, T.E. Svechnikova et S. Chizhevskaya, *Neorg. Mat.*, 14, 43 (1978)
- 14 R.A. Laudise, W.A. Sunder, R.L. Barns, R.J. Cava, T.Y. Kometani, *J.Cryst. Growth*, 94, 53 (1989)
- 15 R.Griot, G. Brun, J.C. Tedenac, *Proceedings of the 8<sup>th</sup> Int. Conf. On Thermoelectrics Energy conversion*, Nancy (1988)
- 16 T. Ohta, T. Uesugi, T. Tokiai, N. Nosaka, T. Kajikawa, *Trans IEEE of Japan*, 111-B, 670 (1991)
- 17 L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, *Phys rev. B*, 47, 19, 12727 (1993)
- 18 L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, *Phys rev. B*, 47, 19, 16631 (1993)
- 19 J. Przyluski, K. Borkovski, *6<sup>th</sup> Int. Conf. On Thermoelectric Energy Conversion*, Arlington (1987)
- 20 C. Machet, P. Lebon, A. Septier, *Le vide-les couches minces*, 211, 125 (1982)
- 21 F. Volklein, V. Baier, U. Dillner, E. Kesslem, *Thin Solid, Films*, 187, 253 (1990)
- 22 Y.Shing, Y. Chang, A. Mirshaffi, L. Hayashi, S. Roberts, J. Josefouriez, N. Tran, *J. Vac. Sci. Technol.*, A1, 503 (1983)
- 23 E. Charles, E. Groubert, A. Boyer, *J. Mat. Sci. Lett.*, 7, 575 (1998)
- 24 A. Dauscher, A. Thomy, H. Scherrer, *Thin Solid Films*, 280, 61 (1996)
- 25 R. Venkatasubramanian, M.L. Timmons, J.A. Hutchby, *Proceedings 12th Int. Conf. On Thermoelectrics*, Yokohama (1993)

- 
- 26 R. Venkatasubramanian, T. Colpitts, E. Watdo, M. Lamvik, N.El-Masry, *J. Cryst. Growth*, 170, 817 (1997)
- 27 A. Boulouz, A. Giani, F. Pascal-Delannoy, M. Boulouz, A. Foucaran, A. Boyer, *J. Cryst. Growth*, 194, 336 (1998)
- 28 E. Khoukarenko, N. Frety, V.G. Shepelevich, J.C. Tedenac, *J. Alloys Comp.*, 229, 254 (2000)
- 29 S. Golia, M. Arora, R.K. Sharma, A.C. Rastogi, *Curr. Appl. Phys.*, 3, 195 (2003)
- 30 S. Michel, thèse de l'université Paul Verlaine Metz (2003)
- 31 Venkatasubramanian, E. Siilvola, T. Colpitts, B.O'Quinn, *Nature*, 413, 497 (2001)
- 32 S.H. Hu, M. Yoshimura, *Adv. Mater.*, 14, 296 (2002)
- 33 B. Zhou, Y. Zhao, L. Pu, J.J. Zhu, *Materials Chem. Phys.*, 96, 2-3, 192 (2006)
- 34 X.H. Ji, X.B. Zhao, Y.H. Zhang, B.H. Lu, H.L. Ni, *Journal of Alloys and Compounds*, 387, 282 (2005)
- 35 M. Takahashi, Y. Oda, O. Takayuki, S. Furuta, *J. Electrochem. Soc.* 140, 2550 (1993)
- 36 M. Takahashi, Y. Katou, K. Nagata, S. Furuta, *Thin Solid Films*, 240, 70 (1994)
- 37 P. Magri, C. Boulanger, J.M. Lecuire, *13<sup>th</sup> Int. Conf. on Thermoelectrics*, Kansas City, 277 (1994)
- 38 P. Magri, C. Boulanger, J.M. Lecuire, *J. Mater. Chem.*, 6, 773 (1996)
- 39 M.N. Mamedov, S.A. Kuliev, A.G. Alieva, A.M. Skundin, *Russian Journal of Electrochemistry*, 34, 1212 (1998)
- 40 J.P. Fleurial, G.J. Snyder, J. Patel, J.A. Herman, T. Caillat, B. Nesmith, E.A. Kolawa, *34<sup>th</sup> Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, Vancouver (1999)
- 41 J.P. Fleurial, M. Ryan, A. Borshokevsky, W. Philips, E. Kolawa, G. Snyder, T. Caillat, T. Kascich, P. Mueller, *Microfabricated Thermoelectric power generation devices*, WO 00/08693 (2000)
- 42 M. Martin-Gonzales, A. M. Pietro, R. Gromsky, T. Sands, A. M. Stacy, *J. Electrochem. Soc.*, 149, C546 (2002)
- 43 R.S. Mane, C.D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.* 65, 1, (2000)
- 44 P. Pramanik, R. Bhattacharya *J. Electrochem. Soc.* 127, 9, 2087, (1980)
- 45 R. Bhattacharya, P. Pramanik, *J. Electrochem. Soc.* 129, 2, 332, (1982)
- 46 S. Biswas, A. Mondal, D. Mukherjee, P. Pramanik, *J. Electrochem. Soc.* 133, 1,48, (1986)
- 47 J.D. Desai, C.D. Lokhande, *Mat. Chem. Phys.*, 41, 98, (1995)
- 48 V.M. Garcia, M.T.S. Nair, P.K. Nair, R.A. Zingaro, *Semicond. Sci. Tech.*, 12, 645 (1997)
- 49 B. Pejova, I. Grozdanov, *Thin Solid Films*, 408, 6, (2002)
- 50 P. Pramanik, R. Bhattacharya, *J. Solid State. Chem.* 44, p 425, (1982)
- 51 A.R Patil, V.N. Patil, P.N. Bhosale, L.P. Deshmukh, *Mat. Chem. Phys.* 65, 266, (2000)
- 52 A.R Patil, V.N. Patil, M.A. Anuse, P.N. Bhosale, L.P. Deshmukh, *Thin Solid Films*, 414, 155, (2002)

- 
- 53 C.D. Lokhande, V. Yermune, S. Pawar, *J. Electrochem. Soc.* 135, 7, 1988, p 1852
- 54 Nakajima, *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 479 (1963)
- 55 J.R. Wiese, L. Muldower, *J. Phys. Chem. Solids*, 15, 13 (1960)
- 56 J.R. Drabble, C.L. Goodmann, *J. Phys. Chem. Solids*, 5, 142 (1958)