



HAL
open science

Structuration de générateurs thermoélectriques sur échangeur de type radiateur par électrodéposition

Mathieu Maas

► **To cite this version:**

Mathieu Maas. Structuration de générateurs thermoélectriques sur échangeur de type radiateur par électrodéposition. Autre. Université de Lorraine, 2015. Français. NNT : 2015LORR0338 . tel-01754668

HAL Id: tel-01754668

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754668v1>

Submitted on 30 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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

CHIMIE

Spécialité: Chimie analytique et Electrochimie

Présentée par :

MATHIEU MAAS

Structuration de générateurs thermoélectriques sur échangeur de type radiateur par électrodéposition

Soutenance publique le 2 décembre 2015 à Metz devant le jury composé de :

Rapporteurs :	Marie Christine RECORD	Professeur – IM2NP, Université d'Aix, Marseille
	Franck GASCOIN	Maitre de Conférences – HDR, CRISMAT, Université de CAEN
Examineurs :	François MONTAIGNE	Professeur – IJL, Université de Lorraine, Nancy
	Cédric De VAULX	Docteur, Ingénieur – Valéo Système Thermique, La Verrière
Directrice de thèse :	Clotilde BOULANGER	Professeur – IJL, Université de Lorraine, Metz
Co-Directeur de thèse :	Sébastien DILIBERTO	Docteur, Ingénieur de recherche – IJL, Université de Lorraine, Metz
Invité :	Laurent GAGNEPAIN	Ingénieur – ADEME, Valbonne

Institut Jean Lamour – Equipe 208 – 1 Boulevard Arago 57078 Metz CEDEX

Université de Lorraine – Pôle M4 : Matière, Matériaux, Métallurgie, Mécanique

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe Chimie et Electrochimie des Matériaux de l'Institut Jean Lamour (UMR 7198) de l'Université de Lorraine (UL). Ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'une thèse cofinancée par l'Agence de l'Environnement et le la Maitrise de l'Energie (ADEME) et par Valéo Systèmes Thermiques.

Je tiens à remercier vivement Mme Clotilde BOULANGER (Professeure, UL), co-directrice de cette thèse, pour m'avoir guidé, et soutenu au cours de ces trois années. Je remercie également M. Sébastien DILIBERTO (Docteur, Ingénieur de recherches, IJL, UL) pour l'encadrement de ces travaux, ses conseils techniques, ses encouragements, son soutien. Ca fût un plaisir de travailler à vos côtés au cours de ces trois années, et je vous en remercie grandement.

Je tiens ensuite à remercier Valéo Systèmes Thermiques pour le cofinancement de ces travaux. Et plus particulièrement Mme Véronique MONNET (Chef de Projet, Valéo Systèmes Thermiques) pour avoir initié ce projet. Et je remercie tout particulièrement M. Cédric De VAULX (Docteur, Ingénieur, Valéo Systèmes Thermiques) pour son suivi assidu malgré la distance au cours de ces trois années, ainsi que son soutien, et ses commentaires pertinents sur le rapport.

J'exprime ma gratitude à l'ADEME, pour avoir dans un premier temps accepté de cofinancer ce projet. Je remercie plus principalement M. Laurent GAGNEPAIN (Ingénieur ADEME) pour avoir encadré ce projet et l'intérêt qu'il y a porté.

Je suis très reconnaissant envers M. François MONTAIGNE (Professeur, UL) qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je tiens également à le remercier pour m'avoir accueilli dans son laboratoire (Centre de Compétences MiNaLor, IJL) et pour ses cours sur la lithographie.

J'ai été honoré que Mme Marie-Christine RECORD (Professeure, IM2NP, Université d'Aix-Marseille) ait pris le temps de juger avec attention ce mémoire ainsi que pour ces commentaires judicieux.

Je remercie également chaleureusement M. Franck GASCOIN (MCF-HDR, CRISMAT, Université de Caen) pour avoir lu et commenté ce mémoire. J'exprime ainsi toute ma reconnaissance pour sa lecture rigoureuse et ces remarques pertinentes.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Mme Clarisse PERRIN, Mme et M. Françoise et Jean-Georges GASSER (LCP-A2MC, UL), pour leur aide et leurs discussions enrichissantes sur les mesures de coefficient Seebeck. Je remercie également Mme Sandrine MATHIEU (Centre de Compétences MEM, IJL) pour les analyses et mesures de microsondes ainsi que pour les discussions

musicales. Je remercie également M. José LOPEZ (SciFA, UL) pour son aide sur la conception des cellules électrochimiques et porte-échantillons.

J'aimerais aussi particulièrement adresser un grand merci à Laurent BOUVOT (Ingénieur, MiNaLor) pour toute l'aide qu'il a apporté, ses connaissances, son savoir-faire sur la lithographie, ainsi que pour m'avoir accueilli et formé en salle blanche.

Je tiens ensuite à remercier toutes les personnes qui m'ont entouré et soutenu durant ces trois années. Les collègues de bureaux devenus amis, pour leur soutien, les moments de détente et de bonne humeur : Damien CLOSE, Laura THIEBAUD, Maxime BALVA et surtout Elodie GUYOT (coach moral autour d'une brochette de bison), Claire HAZOTTE, Jonathan SCHOENLEBER, Manuel TRESSE (Handy s'en souviendra) et Abdel DANINE pour leur très grand soutien aux instants fatidiques. Je n'oublie pas les autres membres du laboratoire, Nicolas STEIN pour ses conseils et ses discussions enrichissantes sur la thermoélectricité, mais également pour les discussions Tanratinophiles. Eric MEUX pour les discussions historiques et les paris de Coupe du Monde. Laetitia GARROUX pour ses discussions, son soutien and for speaking in English with me. Je remercie également Sophie LEGEAI, Nathalie LECLERC et Stéphanie MICHEL pour le soutien. Je n'oublie pas les anciens du laboratoire, Cédric Frantz, Jonathan SZYMCZAK (Oh when the Saints...), Sakina SEGHIR, ainsi que les stagiaires, Nicolas, Estelle, Suzanne, Camille, et principalement Anne-Sophie et Pierre-Marie. Je tiens également à remercier Cristina CEBRIÁN ÁVILA, pour sa bonne humeur, et pour m'avoir encouragé et motivé durant les derniers mois de ma thèse ainsi que toutes les personnes croisées en congrès, pour leur bonne humeur, et principalement M. Christophe RAPIN, Elodie CONRATH, et j'en oublie de nombreuses.

J'ai également une pensée très particulière ainsi qu'un profond respect pour M. Jean-Marie LECUIRE, pour tous ses précieux conseils, ses trucs et astuces qu'il a partagé avec nous, pour son amour et sa passion de la recherche qu'il transmettait sans concession. Pour sa sympathie, sa bonne humeur, son sourire, les Ferrero fourrés à la mirabelle.

Pour finir je remercie tout particulièrement ma famille : mes parents, ma sœur, mon chien, oui, elle y a aussi le droit, pour m'avoir soutenu, encouragé, et surtout supporté durant ces trois ans. Je vous dédie cette thèse.

Résumé

Face à la raréfaction des énergies fossiles, l'industrie automobile se trouve dans l'obligation de réduire la consommation des véhicules. L'une des idées est de récupérer l'énergie perdue sous forme d'échauffements grâce à la thermoélectricité. L'objectif de ces travaux est l'implantation d'un module thermoélectrique au niveau du radiateur afin d'en récupérer la chaleur dans le cadre d'un projet de recherche financé par Valéo Systèmes Thermiques et l'ADEME.

La conception des radiateurs nécessite des épaisseurs supérieures à la centaine de micromètres de matériaux thermoélectriques afin d'en optimiser l'espace disponible. L'électrodéposition est apparue comme la technologie la plus adaptée car elle permet de déposer les matériaux directement sur l'ailette. Cette étude est consacrée aux dépôts électrochimiques de chalcogénures de bismuth (Bi_2Te_3 et $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$), matériaux les plus performants aux températures de fonctionnement de l'échangeur thermique. La première partie de ces travaux concerne la faisabilité de l'obtention de films d'épaisseurs supérieures à 100 μm et leurs caractérisations : stœchiométrie, structures et propriétés thermoélectriques. L'utilisation originale d'une anode soluble permet l'obtention de films de Bi_2Te_3 de près de 400 μm . Pour le composé ternaire, la synthèse consiste en une succession de couches de composés différents ($\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}\text{-Te}^0$), avant de procéder à leur interdiffusion via un traitement thermique. La dernière partie concerne la réalisation d'un module thermoélectrique. Les multiples étapes de lithographie et de synthèses électrochimiques ont été étudiées afin d'obtenir un module adapté aux échangeurs thermiques. Les caractérisations préliminaires de leurs propriétés montrent des résistances élevées et plusieurs voies d'améliorations sont proposées.

Mots-clés :

Générateurs thermoélectriques

Electrodéposition

Chalcogénures de bismuth

Films épais

Summary

In order to face the rarefaction of fossil fuels, the automotive industry has to find new ways to reduce their vehicle consumption. One of the possible ideas is to recover the energy that is lost as heating by using thermoelectricity. The aim of this work is to set-up thermoelectric generators into the radiator in order to recover this lost heat in a frame of research project financially supported by Valéo Systèmes Thermiques and ADEME.

The radiator design requires thermoelectric materials thicknesses up to hundred micrometers in order to optimize the available space. Electroplating seems to be the best way to synthesize those materials directly onto the radiator fins. This study focuses on the electroplating of the best thermoelectric materials adapted to the operating temperatures of the heat exchanger: bismuth chalcogenides (Bi_2Te_3 and $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$). Firstly, a study has been carried out in order to synthesize thick layers above 100 μm of those two materials. Stoichiometry and thermoelectric properties were also determined. The original use of a soluble anode permitted to obtain 400 μm thick Bi_2Te_3 films. For the ternary compound, the synthesis consisting in a succession of thin layers of $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$ and Te^0 , before their interdiffusion by annealing, is also presented. Finally, the last part covers the study carried out on the realization of the thermoelectric generators. The multiple stages of lithography and electrochemical syntheses were studied in order to obtain a module adapted to the heat exchanger. The first characterizations evidence high internal resistances and different ways to improve them are also presented.

Key words

Thermoelectric generators

Electrodeposition

Chalcogenides

Thick films

Table des matières

<i>Introduction</i>	3
<i>Chapitre I : Présentation du sujet</i>	9
I.1. Les matériaux thermoélectriques	10
I.1.1. La thermoélectricité	10
I.1.2. Le choix des matériaux thermoélectriques.....	11
I.1.3. Caractéristiques du tellure de bismuth et de son alliage ternaire à base d'antimoine.....	15
I.1.4. Méthodes d'élaboration.....	20
I.2. Les modules thermoélectriques	22
I.2.1. Le coefficient de performance et le rendement	23
I.2.2. Les modules thermoélectriques : état de l'art.....	26
I.2.3. Les nano-modules thermoélectriques.....	42
I.3. Synthèse électrochimique	42
I.3.1. Synthèse de Bi_2Te_3	42
I.3.2. Synthèse de Sb_2Te_3 et $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$	49
I.4. Objectif du travail	52
I.5. Conclusion	53
<i>Chapitre II : Principes et méthodes expérimentales</i>	57
II.1. Electrolytes	57
II.1.1. Conditions imposées par la chimie du bismuth	57
II.1.2. Conditions imposées par la chimie du tellure	58
II.1.3. Conditions imposées par la chimie de l'antimoine	59
II.1.4. Préparation des solutions	60
II.2. Etude électrochimique et synthèse	61

II.2.1. Etudes analytiques	61
II.2.2. Préparation des substrats.....	62
II.2.3. Préparation du porte-échantillon.....	62
II.2.4. Synthèses électrochimiques	63
II.3. Méthodes de caractérisations	64
II.3.1. Analyses cristallographiques	64
II.3.2. Etude de la morphologie et de la composition.....	64
II.3.3. Mesure du coefficient Seebeck	64
II.3.4. Mesure de la diffusivité thermique	67
II.3.5. Mesure de résistivité et d'effet Hall.....	69
II.4. Techniques de lithographie.....	70
II.4.1. Introduction à la lithographie optique.....	70
II.4.2. Principe du lift-off	71
<i>Chapitre III : Synthèse électrochimique du composé de type n :</i>	
<i>Bi_{1,9}Te_{3,1}</i>	75
III.1. Etudes préliminaires	75
III.1.1. Etude sur cellules DropSens.....	75
III.1.2. Synthèse sur substrat d'aluminium.....	79
III.2. Contre-électrode de Bi₂Te₃.....	82
III.2.1. Etude de la réversibilité du système	82
III.2.2. Conception de l'anode soluble	85
III.2.3. Synthèses comparatives avec et sans anode soluble.....	85
III.2.4. Caractérisations physiques	89
III.2.5. Conclusion.....	95
<i>Chapitre IV : Synthèse électrochimique du composé de type p :</i>	
<i>Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te₃</i>	99

IV.1. Synthèse électrochimique par voie directe.....	99
IV.1.1. Etude Voltampérométrique	101
IV.1.2. Synthèse à potentiel imposé	101
IV.1.3. Synthèse à intensité imposée.....	102
IV.2. Synthèse électrochimique par voie indirecte	105
IV.2.1. Synthèse d'un multicouche $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$	106
IV.3. Amélioration du dépôt de Sb_2Te_3.....	110
IV.3.1. Etude de la densité de courant.....	110
IV.3.1. Synthèse de Sb_2Te_3 en milieu HCl 1 M/NaCl 4 M	113
IV.4. Synthèse d'un composé multicouche par succession de $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}/\text{Te}$.....	115
IV.4.1. Synthèse électrochimique de $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$	115
IV.4.2. Synthèse électrochimique du Tellure	118
IV.4.3. Synthèse du composé multicouche en milieu HCl / NaCl	120
IV.4.4. Etude de la cémentation du tellure sur $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$	122
IV.4.5. Dépôt de Te en milieu HNO_3 2 N	124
IV.4.6. Synthèse électrochimique du composé multicouche $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}/\text{Te}^0$ en milieu HNO_3	126
IV.4.7. Synthèse de films multicouches $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}/\text{Te}$ en milieu HNO_3 2N avec de petites épaisseurs.....	130
IV.5. Conclusion.....	135
 Chapitre V : Conception du module thermoélectrique	139
 V.1. Rappel du cahier des charges	139
V.1.1. Application	139
V.1.2. Mise en place des différentes étapes.....	140
V.2. Etapes de la réalisation du module.....	142
V.2.1. Epaisseur des pistes électriques.....	144
V.2.2. Remplissage homogène des cavités.....	145
V.2.3. Faisabilité de structure de 300 μm d'épaisseur	148

V.2.4. Lithographie sur les substrats d'aluminium.....	152
V.2.5. Améliorations de la rugosité.....	152
V.2.6. Structuration d'un substrat d'aluminium.....	154
V.2.7. Réalisation des masques.....	155
V.2.8. Remplissage du composé type p.....	161
V.2.9. Retrait des pistes d'or.....	162
V.2.10. Réalisation des contacts électriques supérieurs.....	163
V.3. Caractérisation des modules.....	164
V.3.1. Méthode de mesures.....	165
V.3.2. Mesures.....	166
V.3.3. Discussion.....	168
V.4. Conclusion.....	171
<i>Conclusion et perspectives.....</i>	<i>177</i>
<i>Table des figures :.....</i>	<i>181</i>
<i>Table des Tableaux :.....</i>	<i>187</i>
<i>Table des Equations :.....</i>	<i>189</i>
<i>Bibliographie.....</i>	<i>191</i>

INTRODUCTION

Introduction

La récupération d'énergie occupe une place essentielle parmi les objectifs mondiaux de baisse de la consommation des énergies fossiles, notamment depuis la prise de conscience des changements climatiques observés ces dernières années. Suite aux accords de Kyoto de 2005, des mesures ont été prises afin de parvenir à une réduction des émissions de gaz à effet de serre de 5,5 % de 2008 à 2012, puis revus et fixés cette fois à 18 % d'ici 2020 pour les pays signataires. L'Europe s'est, elle, engagée à réduire de 20 % ces émissions d'ici 2020.

Les énergies renouvelables comme les énergies éolienne, solaire, biomasse et thermoélectrique peuvent jouer un rôle primordial dans la lutte contre le réchauffement climatique lié aux émissions de ces gaz à effet de serre et pour la sécurité énergétique.

L'ensemble des secteurs industriels est concerné par cette problématique de réduction de la consommation des énergies fossiles et par la limitation des rejets de gaz polluant. L'industrie automobile est plus particulièrement impactée. Les moteurs à combustion interne, bien que très performants grâce à des développements techniques de plus en plus pointus, présentent toujours une efficacité énergétique faible. Plus de la moitié de l'énergie utilisée est perdue sous forme de chaleur, dont 30 % dans les gaz d'échappement et environ 30 % dans les systèmes de refroidissement.

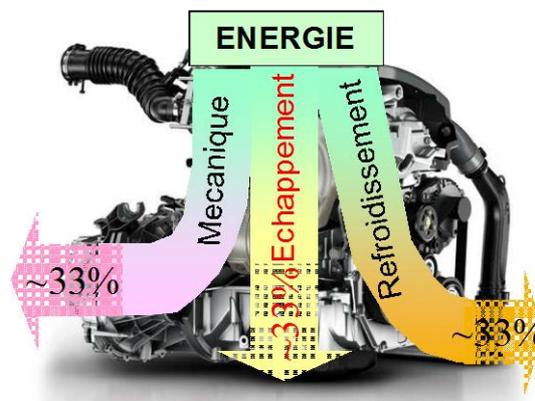


Figure 1: Schéma représentatif des pertes énergétiques dans un véhicule [1]

Un potentiel non négligeable existe donc pour la réduction de la consommation des véhicules. Des nouvelles solutions sont à l'étude pour exploiter ce potentiel et en particulier les générateurs thermoélectriques.

Afin de pallier aux accords de Kyoto, des directives sont mises en place. Le Grenelle de l'Environnement régit cette réglementation en France. Il prévoit donc afin d'atteindre cette réduction de 20 % des émissions de gaz à effet de serre, de développer les transports urbains sur l'ensemble du territoire, et de favoriser le développement de véhicules hybrides et électriques. Par ailleurs les

constructeurs automobiles s'engagent à réduire l'émission en CO₂ de leurs véhicules neufs. Des valeurs de 176 g CO₂/km en 2006 devront diminuer à 95 g CO₂/km d'ici 2020. Des pénalités sont déjà en place pour les constructeurs, qui doivent payer pour chaque g CO₂/km excédentaire, et d'ici 2019, cette pénalité s'élèvera à 95 €/gCO₂/km excédentaire. Pour rentrer dans ces normes, les constructeurs automobiles s'inscrivent dans de grands projets avec pour objectif annoncé, une diminution de 10 % de la consommation du pétrole remplacée par la récupération d'énergie thermoélectrique.

Cette dernière voie correspond à la production d'électricité à partir de chaleur grâce à des modules thermoélectriques (application de l'effet Seebeck). Même si les rendements énergétiques de ces derniers ne sont pas très élevés, ils sont indispensables dans certains marchés de niche déjà existants, notamment les sondes spatiales comme la sonde Cassini-Huygens, ou le robot Curiosity. Pour une application à plus grande échelle, ils sont intéressants pour :

- la climatisation ou la réfrigération ; notamment le refroidissement local des équipements électroniques

- la récupération d'énergie. De plus en plus d'études tendent à les appliquer pour récupérer les importantes quantités de chaleurs perdues dans différentes applications. Ils sont notamment au centre d'études visant à récupérer les énergies automobiles perdues.

Pour ces domaines d'applications, les systèmes thermoélectriques présentent des avantages non négligeables, de par leur simplicité d'utilisation, leur fiabilité reconnue, notamment due à l'absence de mouvement mécanique pouvant altérer leur fonctionnement, ainsi que l'absence de produits polluants suite à leur utilisation. Ces avantages peuvent contrebalancer les coûts de productions élevés ; les matériaux utilisés étant souvent synthétisés à partir de méthode de cristallisation, que sont l'épitaxie moléculaire, la pulvérisation cathodique, l'ablation laser, ou la déposition chimique en phase vapeur impliquant des composés organométalliques conduisant à des épaisseurs limitées et dans des conditions contraignantes. La synthèse de matériaux bulk plus épais permet, quant à elle, de réduire le coût de fabrication au kilo, mais les méthodes sont contraignantes, les vitesses de croissance lentes, et présentent une impossibilité de miniaturisation des modules.

Ces matériaux sont tout de même au centre d'un grand nombre d'études qui se focalisent sur la récupération de l'énergie perdue au niveau des gaz d'échappement. Les températures engagées sont de plusieurs centaines de degrés et les performances permettent potentiellement de produire plusieurs centaines de watt. Le constructeur BMW annonce notamment avoir un prototype (Figure 2) équipé d'un générateur thermoélectrique capable de générer 200 W à 130 km/h, suffisant afin de faire rouler le véhicule sans se servir de l'alternateur et ainsi d'atteindre un gain en carburant de 5 % (0,5 L aux 100 km).

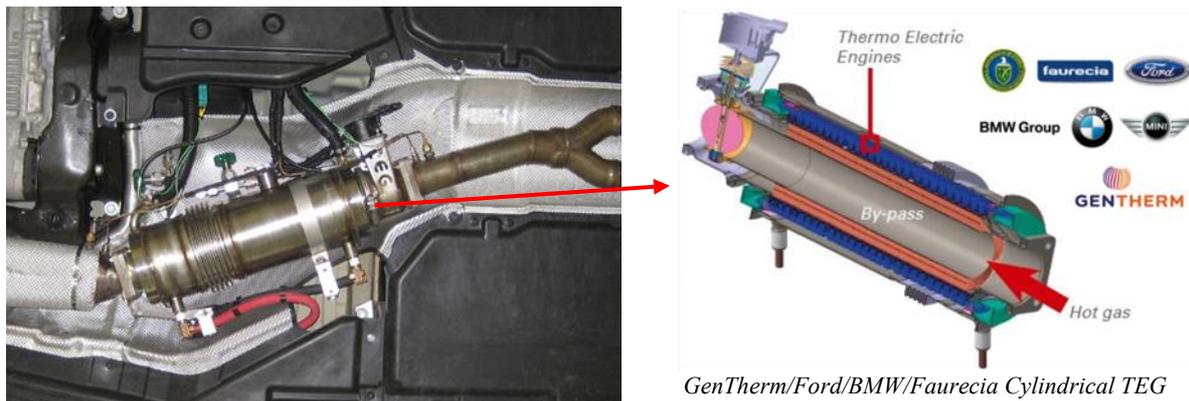


Figure 2 : Photo du système BMW X6 TEG prototype de modules et schéma de fonctionnement

La deuxième source importante d'énergie à exploiter dans les véhicules automobiles se situe au niveau des systèmes de refroidissement et en particulier de l'échangeur de la face avant de l'automobile. Contrairement aux gaz d'échappement, il y a beaucoup moins de travaux en cours pour récupérer l'énergie dissipée par les échangeurs en face avant des véhicules, bien que cette énergie soit conséquente.

En effet, les contraintes imposées par les échangeurs sont beaucoup plus importantes que celles rencontrées au niveau de l'échappement des gaz car les systèmes de récupération d'énergie doivent être de petites dimensions, ne pas perturber le fonctionnement de l'échangeur et offrir un très bon rendement de conversion. Mais il est estimé que, comme pour les gaz d'échappement, un gain de 5 % en carburant est un objectif atteignable grâce à l'utilisation de modules thermoélectriques.

Ainsi, le développement de modules thermoélectriques faits de couches minces peut être une solution adaptée. Les matériaux thermoélectriques à base de bismuth et de tellure présentent des rendements de conversion d'énergie optimaux aux températures de fonctionnement des échangeurs mais les méthodes traditionnelles de synthèses ne semblent pas adaptées pour cela. Depuis le début des années 1990, une nouvelle méthode de synthèse pour ces matériaux s'est développée de manière importante : l'électrochimie. Celle-ci permet de synthétiser ces matériaux sur des films d'épaisseurs et de compositions contrôlées, à température et pression ambiantes, pour des coûts de production nettement moins importants et donc, applicables potentiellement à une production à l'échelle industrielle. La synthèse électrochimique est par conséquent la meilleure alternative pour réaliser des couches minces de quelques centaines de micromètres, épaisseurs imposées par l'échangeur. Ces matériaux, couplés à cette méthode de synthèse, offrent la possibilité d'atteindre l'objectif de récupération d'énergie. C'est dans l'optique d'implanter un module thermoélectrique au niveau du radiateur afin d'un récupérer la chaleur que nos travaux de thèses ont démarré dans le cadre d'un projet de recherche financé par Valéo Systèmes Thermiques et l'ADEME.

Dans cette optique, le premier chapitre de cette thèse propose une revue bibliographique des travaux en cours sur le développement de matériaux thermoélectriques et leur mise en fonctionnement

dans des modules adaptés à une application. Un focus est plus particulièrement réalisé sur les micromodules et une description liste les contraintes liées à l'échangeur thermique, support du micromodule à réaliser.

Le deuxième chapitre est une description des multiples techniques de synthèse et de caractérisation des matériaux qui ont été utilisées au cours de ce travail et notamment des étapes de synthèses électrochimiques, de lithographie et de caractérisation des modules thermoélectriques.

Les chapitres trois et quatre sont dédiés aux travaux de synthèse électrochimique des films de composés de type n et de type p respectivement. Ces chapitres décrivent les différentes voies suivies pour définir les meilleurs protocoles électrochimiques à utiliser pour obtenir des films de plusieurs centaines de microns et ayant des compositions précises et leur caractérisation physique par la détermination notamment de leurs propriétés thermoélectriques.

Enfin, le dernier chapitre présente toutes les étapes de synthèse et de structuration d'un module thermoélectrique. Ce chapitre présente plus particulièrement toutes les solutions qui ont été trouvées pour répondre au cahier des charges très strict imposé par l'échangeur thermique et détaille toutes les étapes de structuration du module par lithographie et les synthèses des matériaux par électrodéposition pour atteindre in fine un module thermoélectrique qui sera caractérisé par la détermination de la tension de sortie, la puissance délivrée et la résistance globale.

Chapitre I : Présentation du sujet

Chapitre I : Présentation du sujet

Ces travaux de recherche visent à étudier la conception d'un module thermoélectrique pouvant être appliqué à une portion de radiateur automobile. Cela nécessite donc la synthèse de deux composés thermoélectriques, un composé de type n et un de type p, qui doivent ensuite être connectés en série d'un point de vue électrique et en parallèle d'un point de vue thermique. Dans une automobile, le radiateur, qui est un échangeur de chaleur air/eau placé en face avant, se présente sous la forme d'une succession de tubes en aluminium surmontés d'ailettes. Ces dernières, dont la vocation est d'augmenter la surface d'échange thermique, sont au contact direct de l'air frais. Elles sont aussi au contact du liquide de refroidissement par l'intermédiaire des tubes. Le liquide de refroidissement, après avoir capté les calories du bloc moteur doit à son tour être refroidi. Cela se fait grâce à l'air circulant au travers l'échangeur thermique situé en face avant de véhicule. Puisque le radiateur est un dispositif de communication entre une source froide, l'air, et une source chaude, le liquide de refroidissement, il apparaît pertinent d'y intégrer des générateurs thermoélectriques.

La difficulté de cette mise en œuvre réside dans l'espace disponible entre ces deux ailettes. Il est donc nécessaire d'envisager des modules thermoélectriques de faibles dimensions et présentant des densités suffisantes en matériaux thermoélectriques pour optimiser la récupération d'énergie.

La technique de synthèse des matériaux thermoélectriques composant le module qui sera utilisée est la voie électrochimique ; elle permet l'élaboration de couches minces de ces matériaux à moindre coût, rendant leur élaboration industrielle potentielle plus rentable. Généralement ces modules sont conçus soit par découpe de matériaux plus massifs, mais cette technique ne permet pas d'atteindre une taille inférieure au millimètre et induit beaucoup de pertes de matière, soit par des méthodes physiques (évaporation, pulvérisation) mais dans ces cas-là, des épaisseurs de plus de quelques micromètres ne peuvent être obtenues et le coût est très élevé. La voie électrochimique, de par son faible coût ainsi que sa facilité de mise en œuvre, se présente donc comme l'option la plus évidente pour obtenir des épaisseurs de plusieurs centaines de micromètres pour envisager une production à l'échelle industrielle de ce type de modules. Les matériaux visés sont des semi-conducteurs, issus de la famille du tellurure de bismuth, et qui possèdent les meilleures performances pour la gamme de température envisagée, $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_{3+x}$ pour le type n et le composé ternaire à base d'antimoine $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ pour le type p.

Dans ce chapitre, une première partie présente la thermoélectricité, les matériaux ainsi que leurs propriétés physiques et leurs techniques de synthèse, une deuxième partie est consacrée à la présentation des modules thermoélectriques, enfin la dernière partie se focalise sur les matériaux élaborés spécifiquement par électrodéposition.

I.1. Les matériaux thermoélectriques

I.1.1. La thermoélectricité

La thermoélectricité concerne les effets traduisant la conversion de l'énergie électrique en énergie thermique, et réciproquement. On dénombre trois effets, régis par trois lois.

I.1.1.1. L'effet Seebeck

Il est aussi appelé pouvoir thermoélectrique. Il s'agit d'un phénomène qui se traduit par la création d'un champ électrique sous l'action d'un gradient thermique entre deux matériaux thermoélectriques reliés entre eux. Il a été observé pour la première fois en 1821 par le physicien allemand Thomas Johann Seebeck. Il correspond à la différence de potentiel qui existe entre les bornes d'un conducteur soumis à une différence de température. Le coefficient Seebeck S_{ab} (ou α) du couple considéré peut donc être calculé comme le rapport entre les différences de tensions et les différences de températures (Équation 1).

$$\text{Équation 1 :} \quad S_{ab} = \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

Ce coefficient est exprimé en V/K, ou plus communément en $\mu\text{V/K}$ compte tenu des valeurs prises par les matériaux thermoélectriques considérés. Son signe est aussi caractéristique du type de conducteur considéré. Ainsi, un coefficient α positif sera caractéristique d'un conducteur de type p et par opposition, un pouvoir thermoélectrique inférieur à zéro sera caractéristique d'un conducteur de type n.

I.1.1.2. L'effet Peltier

Ce phénomène physique, découvert en 1834 par le physicien français Jean-Charles Peltier, se traduit par un déplacement de chaleur en présence d'un courant électrique. Il montre que l'effet Seebeck est réversible et qu'une différence de température (Q) est mesurée lorsqu'un courant électrique I traverse les deux jonctions d'un matériau. Cela entraîne une libération de chaleur Q à l'une des jonctions, et une absorption de chaleur à l'autre jonction. Le coefficient Peltier du couple de matériaux considérés π_{ab} peut alors être défini selon l'Équation 2 :

$$\text{Équation 2 :} \quad \pi_{ab} = \frac{Q}{I}$$

L'effet Peltier est lié au transport d'entropie par les porteurs de charge (électrons ou trous) au sein du matériau. Lorsqu'il y a libération de chaleur à une jonction a et absorption de chaleur à la

jonction b , cela est dû au gain d'entropie des porteurs de charge en passant d'un matériau à l'autre par la jonction a (libération de chaleur), et, par opposition, à la perte d'entropie des porteurs lorsqu'ils passent par la jonction b (absorption de chaleur).

I.1.1.3. L'effet Thomson

Cet effet fut découvert en 1851 par William Thomson, aussi connu sous le nom de Lord Kelvin. Celui-ci décrit la relation existante entre le flux de chaleur et le courant électrique au sein d'un matériau thermoélectrique. Il montra ainsi que les effets Seebeck et Peltier étaient tous deux liés : un matériau thermoélectrique soumis à un gradient thermique et parcouru par un courant électrique échange donc de la chaleur avec le milieu extérieur. De la même manière, un courant électrique est généré par un matériau thermoélectrique soumis à un gradient de température et traversé par un flux de chaleur. L'effet Thomson est donc mis en évidence lorsque coexistent un gradient de température (ΔT) et un courant électrique (I). Il y a alors soit émission, soit absorption de chaleur dans chaque segment du matériau. Le gradient de flux thermique (ΔQ) dû à l'effet Thomson au sein du matériau est proportionnel au coefficient Thomson (τ) et est donné par l'Équation 3

$$\text{Équation 3 :} \quad \Delta Q = I \cdot \tau \cdot \Delta T$$

Les coefficients Seebeck et Peltier sont reliés au coefficient Thomson par les relations de Kelvin (Équation 4 et Équation 5).

$$\text{Équation 4 :} \quad \pi = S \cdot T$$

$$\text{Équation 5 :} \quad \tau = T \cdot \frac{\Delta S}{\Delta T}$$

Ces trois effets décrivent le comportement que prennent les différents matériaux qui possèdent la capacité à transformer la chaleur en électricité ou un courant électrique en énergie thermique. Ces propriétés dépendent également des types de matériaux considérés, et leur choix se fait en fonction des applications désirées.

I.1.2. Le choix des matériaux thermoélectriques

Les effets thermoélectriques sont connus depuis le milieu du XIX^e siècle, et l'intérêt qui s'est porté sur les propriétés des semi-conducteurs a permis le développement de matériaux possédant des pouvoirs thermoélectriques élevés permettant ainsi la construction de modules dotés d'une plus grande efficacité [2]. Il existe plusieurs familles de matériaux thermoélectriques. Afin de choisir quel composé correspond le mieux à telle application, il est nécessaire de pouvoir les comparer. Le facteur de mérite Z (K^{-1}) est donc défini afin de pouvoir apporter cette comparaison. Cela dit, on utilisera le plus souvent le facteur adimensionnel de mérite ZT , dépendant directement des trois grandeurs

caractéristiques des matériaux thermoélectriques, le coefficient Seebeck (α), la conductivité thermique (λ) et la résistivité thermique (ρ).

Équation 6 :
$$ZT = \frac{\alpha^2}{\rho \times \lambda} \times T$$

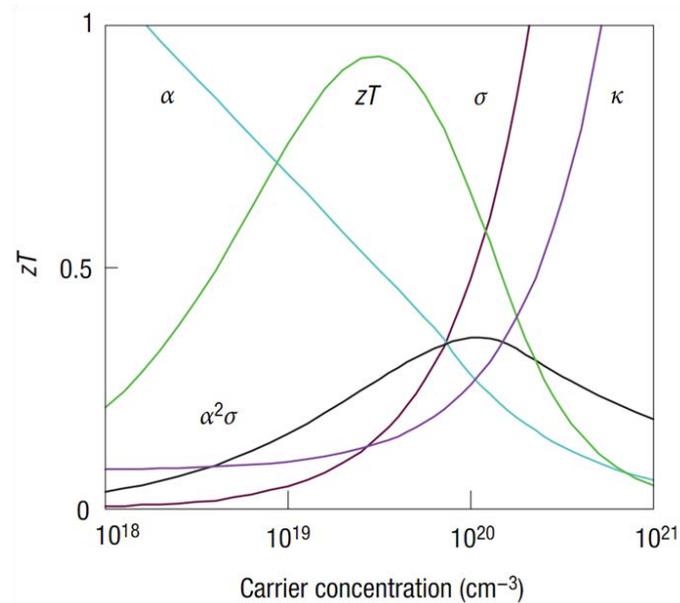


Figure 3 : Variation des propriétés thermoélectriques des solides suivant la concentration des porteurs de charge à température ambiante [3]

Dans un matériau, les propriétés thermoélectriques sont étroitement liées et dépendent de celui-ci. La Figure 3 montre toute la difficulté d’optimiser ces propriétés afin d’en tirer le meilleur facteur de mérite. Il est également à noter que les trois valeurs, λ , ρ et α sont toutes les trois dépendantes de la température. Ainsi, le facteur adimensionnel ZT atteint son maximum pour une température donnée qui est caractéristique du matériau étudié. Le facteur de puissance et α^2/ρ d’un matériau peut également être défini et possède des dimensions d’une puissance électrique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$). Les meilleurs ZT sont observés pour les matériaux de la famille des semi-conducteurs. Ces derniers sont eux-mêmes classés en fonction de leurs températures optimales d’utilisation. Il existe différentes catégories qui font l’objet d’étude depuis plusieurs années. La création de nouveaux matériaux couplée à l’optimisation des méthodes de synthèse ont permis d’augmenter les valeurs de ZT (Figure 4).

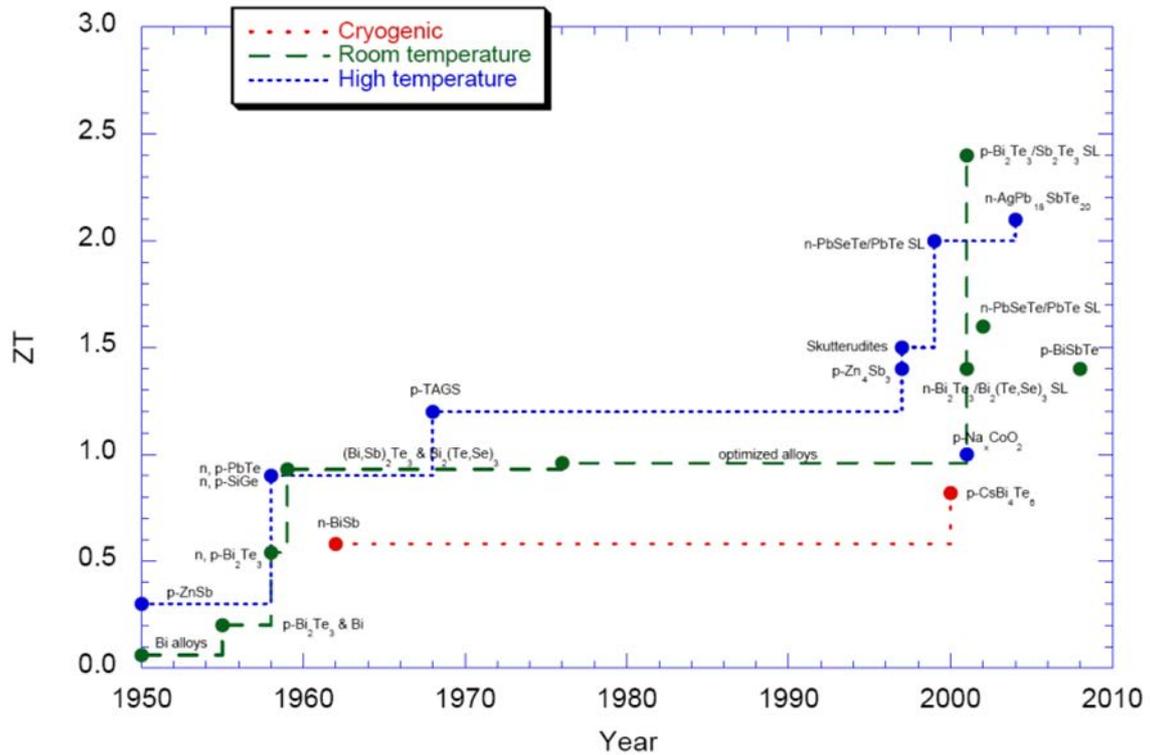


Figure 4 : Evolution du facteur de mérite adimensionnel ZT pour les principaux matériaux thermoélectriques à basse, moyenne et haute températures [4]

En observant la courbe d'évolution du facteur de mérite en fonction de la température (Figure 5), on constate que le ZT de chaque matériau présente un maximum. Les composés $Bi_{1-x}Sb_x$ sont utilisés à basse température (150-200 K), alors que les alliages de Bismuth et de Tellure (type n $Bi_2(Te,Se)_3$ ou type p $(Bi,Sb)_2Te_3$) sont reconnus comme les meilleurs composés à des températures ambiantes (298 K). Lorsque les températures sont légèrement plus élevées (550-750 K), on utilise généralement les composés dit TAGS : $(AgSbTe_2)_{1-x}(GeTe)_x$ qui présentent un ZT proche de 1,2, ainsi que le tellure de plomb PbTe et ses alliages $(Pb,Sn)(Te,Se)$. Les alliages à base de SiGe sont, quant à eux, intéressants pour des températures plus élevées, avoisinant les 1000 K.

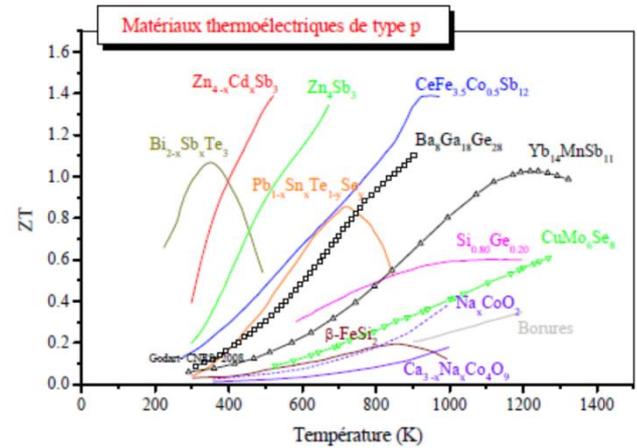
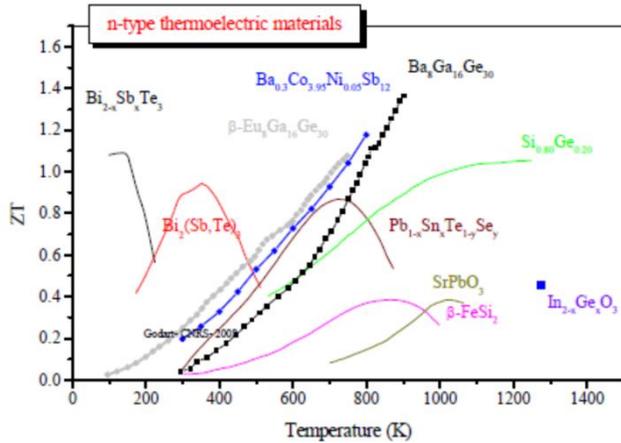


Figure 5 : Facteur adimensionnel de mérite en fonction de la température pour les principaux matériaux thermoélectriques [5]

Les différentes recherches depuis ces cinquante dernières années ont permis un accroissement du facteur de mérite des composés à base de tellure de bismuth à température ambiante qui sont recensées dans le Tableau 1.

Composition	α ($\mu\text{V/K}$)	ρ ($\mu\Omega.\text{m}$)	λ (W.m/K)	$Z/10^{-3}$ (K^{-1})
Bi_2Se_3	-85	15	2.4	0,2
Sb_2Te_3	100	14	2	0,36
Bi_2Te_3	-205 (type n)	10	1.9	2,2
	185 (type p)			1,8
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$	-208	14	1.25	2,47
$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$	210	12	1.15	3,2

Tableau 1 : Propriétés thermoélectriques des différents alliages de la famille du tellure de bismuth à température ambiante [2]

Pour des récupérations de chaleur sur les lignes d'échappements (600 K), les familles des TAGS et des composés à base de PbTe seront préférés. Une adaptation à un radiateur automobile, où les échanges de chaleur sont plus faibles de l'ordre de 300 K, les composés de la famille du tellure de bismuth sont les plus compétitifs. C'est pour cela que notre étude porte sur le composé Bi_2Te_3 de type n et sur $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ pour le type p. Bi_2Te_3 a été préféré à $\text{Bi}_2(\text{SeTe})_3$ Car même si les caractéristiques thermoélectriques de ce composé ternaire, et donc son efficacité, sont supérieures à

celle de Bi_2Te_3 , sa synthèse électrochimique est très délicate (notamment par la difficulté de maîtriser une composition).

I.1.3. Caractéristiques du tellure de bismuth et de son alliage ternaire à base d'antimoine

I.1.3.1. Le tellure de bismuth

Le tellure de bismuth a été décrit par différents auteurs [6,7] comme possédant une structure cristalline rhomboédrique simple appartenant au groupe d'espace D_{3D}^5 (groupe R-3m) avec un motif par maille. Il se caractérise par les éléments de symétrie suivants :

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

Cette structure consiste en un empilement de couches atomiques selon la direction (111) du rhomboèdre. Mais cette structure est généralement décrite en l'intégrant dans une maille hexagonale qui permet ainsi de mettre en évidence un empilement de couches d'atomes de la même espèce selon un quintet de base :



L'environnement atomique des deux types de tellure est différent. En effet, les $\text{Te}_{(2)}$ possèdent six atomes de bismuth pour plus proches voisins à égale distance alors que les $\text{Te}_{(1)}$ possèdent à la fois trois atomes de bismuth pour plus proches voisins mais également trois atomes de tellure du quintet suivant. La liaison $\text{Bi}-\text{Te}_{(2)}$ est plus faible que la liaison $\text{Bi}-\text{Te}_{(1)}$. La substitution d'atomes dans le cas d'un dopage à l'antimoine ou au sélénium s'observe sur ce type d'atomes de Tellure. Les liaisons $\text{Te}_{(1)}-\text{Te}_{(2)}$ sont de type Van der Waals [7, 8] alors que les liaisons $\text{Te}_{(1)}-\text{Bi}$ et $\text{Bi}-\text{Te}_{(2)}$ sont, quant à elles, covalentes présentant une faible ionicité due au fait des électronégativités proches du bismuth (2,02) et du tellure (2,10).

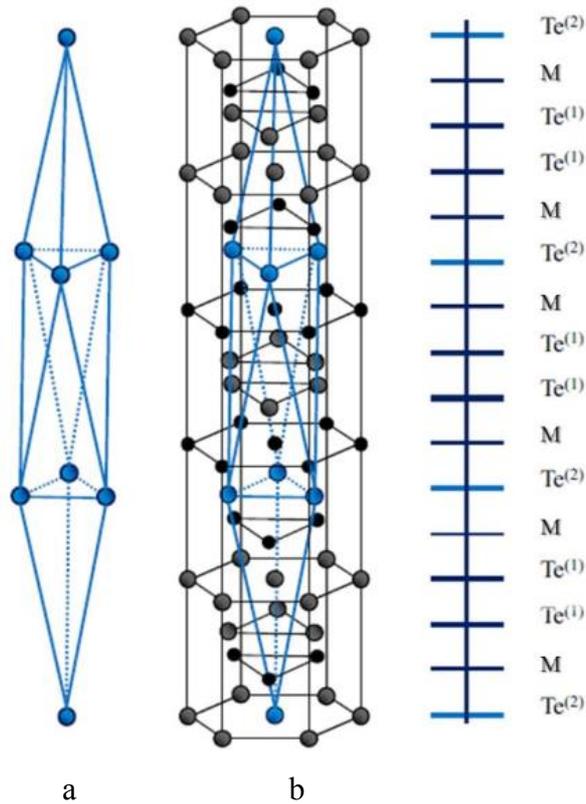


Figure 6 : Mailles rhomboédrique (a) et maille hexagonale (b) [9]

Les différentes couches atomiques de la séquence sont disposées perpendiculairement à l'axe ternaire de la maille rhomboédrique, qui est également l'axe c de la maille hexagonale (Figure 6). La maille hexagonale comporte trois quintets composés chacun de cinq plans alternés. Les valeurs des paramètres de la maille hexagonale sont $a_h = 4,3852 \text{ \AA}$ et $c_h = 30,483 \text{ \AA}$ [10].

La structure lamellaire du Bi_2Te_3 lui confère donc une grande facilité de clivage suivant les plans (001), qui est attribuée à la faiblesse des liaisons entre les quintets, c'est-à-dire entre les liaisons Te(1)-Te(1). Comme l'environnement atomique des deux types de tellure est différent, les liaisons Bi-Te(1) sont donc plus fortes que celles qui relient Bi-Te(2). Cette structure lamellaire entraîne une forte anisotropie des propriétés physiques, à la fois électriques et thermiques. Le pouvoir thermoélectrique, quant à lui, est généralement considéré comme étant isotrope. Goldsmid et Dennis [11,12] ont montré que la différence entre les valeurs dans la direction parallèle et celles dans la direction perpendiculaire à l'axe c ne dépassait pas 10 % pour le type n avec $\alpha_{||} = 0,9 \alpha_{\perp}$.

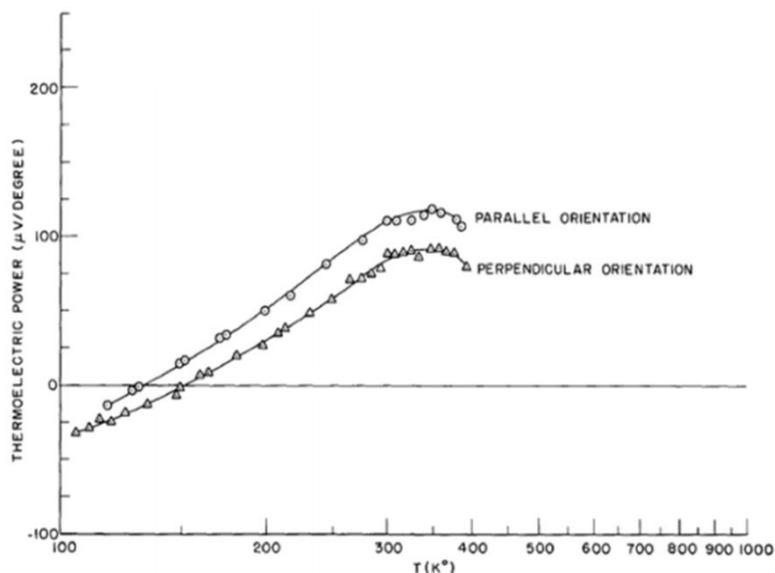


Figure 7 : Coefficient Seebeck en fonction de la température pour Bi_2Te_3 de type n [11]

L'anisotropie pour la conduction électrique et thermique a été mesurée et décrite par Drabble [13] et Goldsmid [16] respectivement. Mais une étude plus précise a été menée par Fleurial durant ses travaux de thèse [14]. Il s'est attaché à décrire l'effet de la composition sur les propriétés thermoélectriques ainsi que sur l'anisotropie des deux conductivités. Il a alors mis en évidence l'influence de la densité des porteurs sur les taux d'anisotropie électrique et thermique, ainsi que leurs répercussions sur le facteur de mérite.

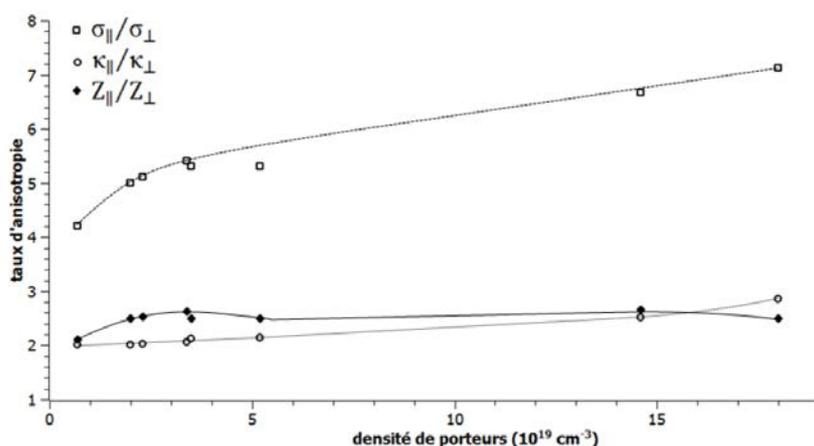


Figure 8 : Anisotropie des conductivités électrique $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ et thermique $\kappa_{\parallel}/\kappa_{\perp}$; anisotropie du facteur de mérite Z_{\parallel}/Z_{\perp} [14]

La Figure 8 montre qu'en ce qui concerne la conductivité électrique, le rapport $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ augmente en même temps que la densité de porteurs en présentant une tendance logarithmique. Pour la conductivité thermique, l'anisotropie est quasiment constante aux faibles densités de porteurs. Cependant, pour les concentrations de porteurs plus élevées, le rapport $\kappa_{\parallel}/\kappa_{\perp}$ augmente légèrement du fait de la contribution électronique plus importante.

I.1.3.2. Diagramme de phase Bismuth-Tellure

Le binaire Bi_2Te_3 est un composé dont les propriétés thermiques et électroniques varient en fonction de sa stœchiométrie. Un écart à la stœchiométrie implique la formation de défauts ponctuels électriquement actifs. L'analyse du diagramme de phase permet de mieux appréhender ces propriétés.

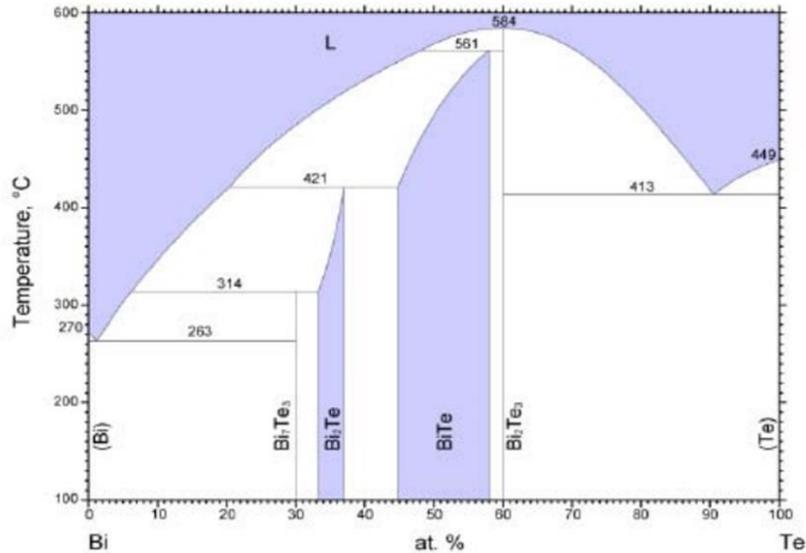


Figure 9 : Diagramme de phase du système binaire Bismuth-Tellure [15]

Les écarts à la stœchiométrie entraînent l'apparition de défauts dans la structure. Goldsmid [16] et Satterwhaite et coll. [17] ont montré dans leurs travaux que ces différences de stœchiométrie étaient dues à la présence de lacunes sur les sites de tellure, ce qui induisait une forte concentration en trous de l'ordre de $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Harman [18], Horak et coll. [19] ainsi que Kutasov et coll. [20] ont, quant à eux, attribué cette variation à des défauts d'antistructure (anti-site) d'atomes de bismuth qui sont positionnés sur des sites de tellure.

Cette variation de la composition du tellure de bismuth est électriquement active. Elle impose donc des changements importants dans les propriétés semi-conductrices des matériaux synthétisés. Un composé présentera donc une conductivité de type p lorsque son pourcentage atomique de bismuth dans le composé sera en excès par rapport à la stœchiométrie de Bi_2Te_3 et inversement, il sera de type n si ce même pourcentage est inférieur à cette stœchiométrie [21].

I.1.3.3. Composé à base d'antimoine

Le composé ternaire à base d'antimoine présente la même structure cristalline que le composé binaire Bi_2Te_3 [22, 23]. Ce composé s'obtient par la substitution d'atomes d'antimoine à des atomes de bismuth. Ce composé ternaire peut être obtenu sous forme de solide cristallisé grâce à l'existence

d'une solution solide à base de tellure de bismuth Bi_2Te_3 et de tellure d'antimoine Sb_2Te_3 comme l'atteste le diagramme de phase Bi-Sb-Te de la Figure 10.

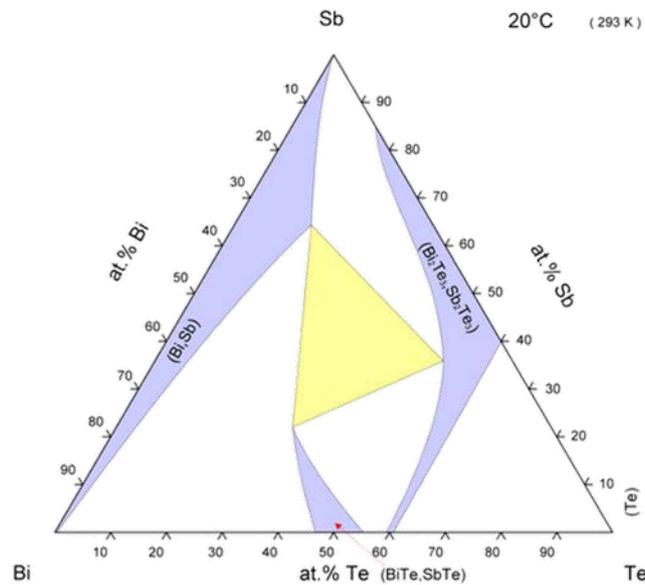


Figure 10 : Diagramme de phase du système ternaire Bi-Sb-Te [15]

Lorsque cette substitution se produit, la séquence d'empilement des atomes correspondante est la suivante, où M est soit un atome de Bismuth, soit un atome d'Antimoine en fonction du pourcentage :



	Stœchiométrie de l'antimoine	a_h (Å)	c_h (Å)
Bi_2Te_3 [10]	0	4,83	30,48
$(\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5})_2\text{Te}_3$ [23]	1	4,33	30,4
$(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ [24]	1,5	4,28	30,52
$(\text{Bi}_{0,2}\text{Sb}_{0,8})_2\text{Te}_3$ [25]	1,6	4,3	30,28
Sb_2Te_3 [24]	2	4,26	30,34

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

Il se représente de la même manière que le composé binaire sous une forme hexagonale, le nombre de substitution d'atomes de bismuth par des atomes d'antimoine étant déterminé par la

stœchiométrie du composé. La substitution des atomes de bismuth par des atomes d'antimoine va avoir un impact sur les paramètres de la maille hexagonale. Le Tableau 2 représente les différentes valeurs de a_h et c_h pour différentes proportions de substitutions des atomes de bismuth par ceux d'antimoine.

I.1.4. Méthodes d'élaboration

Un grand nombre de techniques existe pour élaborer les composés de la famille du tellure de bismuth. Comme le composé binaire et le ternaire à base d'antimoine présentent des structures cristallines proches ainsi que des propriétés physiques et chimiques relativement proches, les méthodes permettant de les synthétiser sont semblables.

Suivant la forme finale désirée du composé, il existe différentes catégories de méthodes d'élaboration. Une distinction est ainsi réalisée entre les méthodes permettant de synthétiser des poudres, des monocristaux, ou bien des films minces.

I.1.4.1. Obtention de poudres et de monocristaux

L'élaboration de poudre par diffusion solide est la première voie qui a été entreprise. Il s'agit d'une technique de réaction à l'état solide, entre deux poudres mélangées, puis chauffées à haute température pour faciliter la diffusion entre les grains [26]. Malgré une utilisation répandue pendant de nombreuses années, cette méthode « céramique » présente de nombreux inconvénients, tels que la lenteur des réactions mais également les grandes quantités d'énergie nécessitant de hautes températures de recuit.

La mécanosynthèse (mechanical alloying) est une voie d'approche qui consiste généralement à broyer des poudres micrométriques (1 à 30 μm). Ces poudres sont caractérisées par une énergie stockée dans les joints de grains particulièrement élevée. Leur réactivité étant facilitée, elle peut se mettre en œuvre à des températures plus faibles. Le matériau pulvérulent peut ensuite être consolidé en pièce massive par un processus de compactage à froid visant à réduire les forces de friction entre grains suivi d'un frittage. Ce dernier est réalisé dans un four sous atmosphère inerte, où sont apportées pression et chaleur (ainsi qu'un courant électrique dans le cas du SPS -Spark Plasma Sintering-) permettant ainsi d'établir les ponts de matière entre les grains par diffusion atomique. Les matériaux massifs ainsi obtenus sont sous forme de galette. Ainsi dès les années 90, différents travaux portant sur la synthèse par voie solide du tellure de bismuth [27, 28] ou sur son composé à base d'antimoine [29, 30, 31] ont été réalisés.

Les monocristaux peuvent, quant à eux, être obtenus par des méthodes dites de cristallisation directe. La méthode Bridgman [32, 33, 34, 35], la méthode Czochralski [36, 37, 38] ou encore la

méthode du déplacement de la zone fondue (Travelling Heater Method) [39, 40, 41, 42] sont autant de techniques conduisant à l'obtention de matériaux très orientés cristallographiquement.

Même si ces méthodes permettent l'obtention de matériaux de très bonnes qualités, les progrès technologiques récents, notamment dans le domaine de la microélectronique, poussent les recherches vers des matériaux de plus en plus résistants, avec des performances plus élevées, et, de plus en plus souvent, vers des tailles réduites [43, 44]. C'est pourquoi, de nombreuses études se tournent vers l'étude de synthèse de couches minces, qui permettront ainsi l'élaboration de composés pour des tailles réduites.

I.1.4.2. Synthèse de couches minces

Les couches minces peuvent être obtenues par différents procédés parmi lesquels :

- l'évaporation flash : le matériau à déposer est transformé en phase vapeur avant d'être transféré sur le substrat. Cette méthode a permis à des auteurs comme Volklein et coll. [45] et Dheepa et coll. [46, 47] d'obtenir des films de Bi_2Te_3 . D'autres, comme Foucaran et coll. [48] et Kiely et coll. [49], ont mené des études sur le composé ternaire à base d'antimoine par ce même procédé
- MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) : un jet gazeux de précurseurs organométalliques contenant les réactifs correctement choisis est envoyé sur un substrat chaud sur lequel a lieu la réaction amenant au film désiré. Giani et coll. [50,51] et Boulouz et coll. [52,53] ont étudié la synthèse du binaire Bi_2Te_3 et de son ternaire à base d'antimoine
- épitaxie par jet moléculaire (MBE : Molecular Beam Epitaxy) : les matériaux sources sont évaporés à haute température sous vide et se déposent sur un substrat de plus faibles températures. Charles et coll. [54] ont travaillé sur la synthèse de Bi_2Te_3 par cette méthode
- ablation laser (PLD : Pulsed Laser Deposition) : un faisceau laser focalisé vient vaporiser une cible du matériau à déposer. Les espèces ainsi ablatées vont se déposer sur un substrat en vis-à-vis. Bi_2Te_3 a été synthétisé par Dauscher et coll. [55] alors que Makala et coll. [56] ont travaillé sur le composé ternaire à base d'antimoine
- pulvérisation cathodique : une cible de nature spécifique bombardée par des ions de haute énergie de type Ar^+ libère ses atomes qui vont se déposer sur un substrat choisi. Shing et coll. [57] ont synthétisé des films de binaire Bi-Te alors que Noro et coll. [58] ont fait de même avec le ternaire à base d'antimoine
- réduction par cémentation chimique : le substrat est recouvert d'un précurseur spécifique, choisi pour démarrer une réaction spontanée avec les ions à déposer présents sous forme aqueuse dans l'électrolyte. Ces ions réagissent avec les précurseurs pour former le composé

désiré. Peu d'études ont été faites sur cette méthode, et Scidone et coll. est le premier à l'avoir appliquée pour des films de Bi_2Te_3 [59] suivi par Chang et son équipe [60, 61]

- méthode par voie électrochimique : cette méthode présente différents avantages. Elle sera plus détaillée dans le paragraphe I.3.

Le Tableau 3 compare les mesures de coefficients Seebeck et de résistivités électriques de films de Bi_2Te_3 et de $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ obtenus par les différentes techniques listées précédemment.

Techniques de synthèse	Films binaires Bi_2Te_3		Films ternaires $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$	
	ρ ($\mu\Omega.m$)	α ($\mu V/K$)	ρ ($\mu\Omega.m$)	α ($\mu V/K$)
Flash évaporation [45, 49]	12,9	-200	12	240
MOCVD [51, 53]	/	-200	15	235
Epitaxie [54]	/	-180	/	/
Pulvérisation cathodique [57]	/	/	20	150
Déposition chimique [59]	14,0	-48	/	/
Electrodéposition [44, 150]	10 5 (recuit)	- 40 / - 60 - 200 (recuit)	400	213

Tableau 3 : Propriétés thermoélectriques des films minces de Bi-Te et de Bi-Sb-Te

I.2. Les modules thermoélectriques

Les modules thermoélectriques ont déjà trouvé de nombreux domaines d'applications, qu'il s'agisse d'une génération de courant électrique, régie par l'effet Seebeck, ou de l'obtention d'un gradient de température, cette fois contrôlée par l'effet Peltier.

L'effet Seebeck, qui illustre la conversion de l'énergie thermique en énergie électrique est utilisé pour la fabrication de thermopiles, constituées de plusieurs thermocouples placés entre une source chaude et une source froide produisant ainsi un courant électrique. Des générateurs de ce type sont déjà utilisés, notamment pour l'alimentation de satellite et l'aérospatial (Philae, Voyager) [62].

L'effet inverse, l'effet Peltier, résulte de la conversion d'un courant électrique en gradient thermique et permet la fabrication de pompes à chaleur trouvant leur utilisation dans différents domaines [63] : refroidissement de composants en électronique, enceintes refroidies pour le transport du plasma en médecine [64], instrumentation (cellules détectrices d'infrarouge ; lasers de télécommunication), applications dans le domaine militaire et aérospatial [65].

Ces modules à effet Seebeck ou Peltier sont constitués d'un ensemble de matériaux thermoélectriques semi-conducteurs de type p et de type n. Ces semi-conducteurs, présentant des sens de circulation des porteurs de charge opposés, sont connectés entre eux en série d'un point de vue électrique et en parallèle d'un point de vue thermique afin de sommer leurs différentes contributions. La conversion thermoélectrique étant un phénomène réversible, le module se présente donc comme un générateur lorsqu'il est soumis à une différence de température et se comporte tel un système de refroidissement ou de pompe à chaleur lorsqu'il est soumis à une différence de potentiel. La Figure 11 schématise les deux modes.

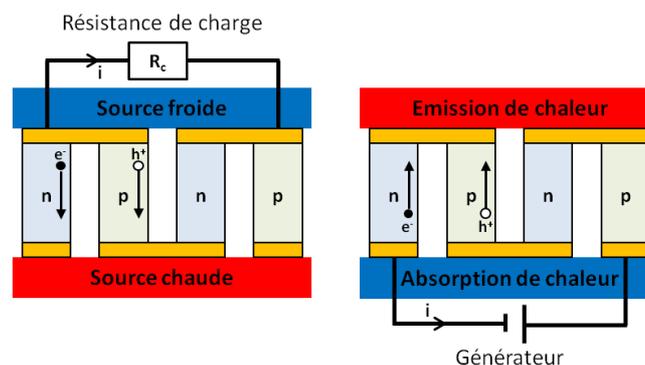


Figure 11 : Schémas de principe d'un module thermoélectrique fonctionnant comme un générateur (figure de gauche) ou comme un refroidisseur (figure de droite)

La tension générale de ce type de générateur sera donc la somme des tensions individuelles de chaque couple n-p. C'est pour cela qu'il est nécessaire de relier entre eux un très grand nombre de couples pour obtenir des modules plus efficaces. Les contacts électriques doivent être réalisés dans un matériau conducteur afin de réduire les pertes dues à de trop fortes résistances. Afin d'isoler électriquement ces électrodes, tout en permettant le passage de chaleur, des films de céramique sont disposés de part et d'autre de ces jambes.

I.2.1. Le coefficient de performance et le rendement

La définition de l'efficacité d'un module thermoélectrique dépend de son utilisation en tant qu'échangeur de chaleur ou générateur. Ainsi, les paramètres devant être optimisés pour l'amélioration des capacités diffèrent en fonction du cas.

I.2.1.1. Rendement des générateurs thermoélectriques

Pour un générateur thermoélectrique, son efficacité est quantifiée par son rendement Φ qui est défini par le rapport de la puissance électrique utile P_u sur la puissance thermique Q_c échangée par le module, ou bien créée par effet Joule au cours de son fonctionnement (Équation 7).

$$\text{Équation 7 :} \quad \Phi = \frac{P_u}{Q_c} = \frac{R_c I^2}{\lambda \Delta T + \alpha T_c I - \frac{1}{2} R I^2}$$

Où R est la résistance interne, I le courant électrique, T_c la température de jonction chaude, λ la conductivité thermique, α le coefficient Seebeck.

Ce rendement peut être optimisé en ajustant donc la résistance de charge, ou plus généralement le rapport R_c/R . Le rendement maximal pouvant être atteint par un générateur thermoélectrique peut s'exprimer selon l'Équation 8 :

$$\text{Équation 8 :} \quad \Phi^{max} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \times \frac{\sqrt{1 + Z_{np} \cdot T_m} - 1}{\sqrt{1 + Z_{np} \cdot T_m} + \frac{T_f}{T_c}}$$

Où T_m est la température moyenne du système et $(T_c - T_f) / T_c$ est le rendement de Carnot (avec T_f et T_c les températures froide et chaude) défini pour une machine thermique idéale. Cette équation met en évidence la proportionnalité entre le rendement du dispositif et le rendement de Carnot. Ainsi, un dispositif thermoélectrique idéal aura un facteur de mérite $Z_{np} \cdot T_m$ qui tend vers l'infini.

I.2.1.2. Coefficient de performance (COP) des modules Peltier

Dans le cas d'un dispositif fonctionnant en tant qu'échangeur thermique, son efficacité est évaluée par le COP. Celui-ci correspond à la fraction de la puissance thermique transportée Q_f par rapport à la puissance électrique consommée P (Équation 9).

$$\text{Équation 9 :} \quad COP = \frac{Q_f}{P} = \frac{\alpha T_f I - \lambda \Delta T - \frac{1}{2} R I^2}{R I^2 - \alpha \Delta T I}$$

Contrairement aux générateurs, l'utilisation d'un refroidisseur peut être optimisée en agissant sur le courant appliqué, lequel permet de maximiser le COP, dont la valeur maximale est donnée par l'Équation 10 :

$$\text{Équation 10 :} \quad COP^{max} = \frac{T_f}{T_c - T_f} \times \frac{\sqrt{1 + Z_{np} \cdot T_m} - \frac{T_c}{T_f}}{\sqrt{1 + Z_{np} \cdot T_m} + 1}$$

Cette expression, donnée pour un réfrigérateur idéal, nous montre que le COP est également proportionnel au rendement de Carnot $T_f / (T_c - T_f)$ et amène donc à la même conclusion que pour le générateur.

I.2.1.3. Représentation des rendements et COP

La Figure 12 présente les rendements d'un générateur thermoélectrique ainsi que les COP d'un réfrigérateur pour différentes valeurs de ZT_m . Dans le cas du générateur thermoélectrique, T_f est maintenue à une température de 300 K et les résultats sont exprimés en fonction de T_c alors que pour le réfrigérateur c'est T_c qui est maintenue à 300 K et les résultats exprimés en fonction de T_f . Il est ainsi possible de voir que les propriétés d'un matériau, menant à son facteur de mérite, sont très importantes dans l'efficacité des modules thermoélectriques. Cependant nous constatons que ces dispositifs présentent des limites, bien qu'elles restent difficilement atteignables avec les matériaux actuels. En effet, les matériaux thermoélectriques actuels possèdent des valeurs de ZT_m proches de 1 à 300 K, or, seul un ZT_m entre 2 et 3 permettrait d'obtenir des rendements capables de rivaliser avec les performances actuelles des machines thermiques [4].

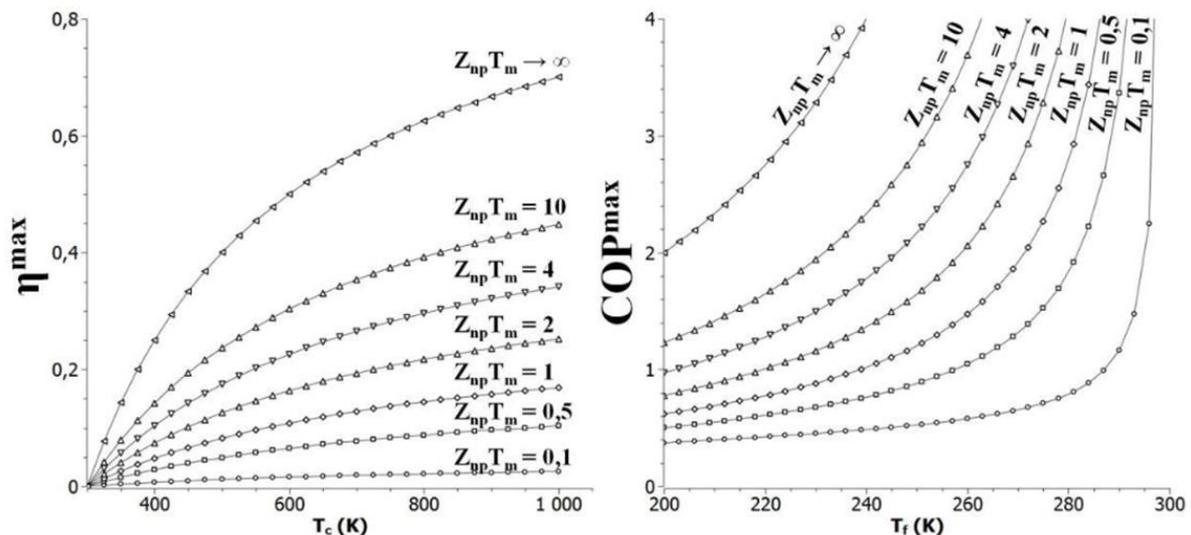


Figure 12 : Représentations, à différentes valeurs de ZT_m , du rendement d'un générateur thermoélectrique en fonction de T_c à $T_f=300$ K et du COP d'un réfrigérateur en fonction de T_f à $T_c=300$ K [4]

Bien que ceci montre que les modules sont à exclure de toute compétition avec les systèmes de régénération électrique ou de réfrigération traditionnels, ils sont tout de mêmes très utilisés et indispensables dans certains systèmes miniaturisés d'alimentation électronique autonome ou dans la réfrigération localisée, et particulièrement dans des milieux extrêmes tels que les milieux sous-marins et spatiaux. La partie suivante va s'attarder sur les modules thermoélectriques basés sur les chalcogénures de bismuth ainsi que sur leurs utilisations, pour les modèles disponibles sur le marché, où leurs avancements pour ceux au stade de recherche.

I.2.2. Les modules thermoélectriques : état de l'art

Il existe dans le commerce de nombreux modules thermoélectriques, élaborés à partir de multiples matériaux thermoélectriques, fonctionnant de manière optimale à différentes températures. Nous allons ici faire un bref état de l'art des différents modules que l'on peut trouver dans le commerce ou dans la littérature. Cette présentation se fera selon la taille des modules. Nous nous attarderons principalement sur les modules utilisables à température ambiante.

I.2.2.1. Les modules thermoélectriques commerciaux

Les modules thermoélectriques que l'on trouve le plus facilement dans le commerce sont des modules de type refroidisseur. Le développement des moyens d'abrasion et de découpe permet aujourd'hui d'obtenir des plots de Bi_2Te_3 d'épaisseur réduite. Plusieurs sociétés internationales commercialisent donc des modules Peltier ainsi que des générateurs.

On compte des sociétés américaines comme la société Marlow [66] qui s'est développée depuis plus de 35 ans dans la production de modules thermoélectriques et est ainsi devenue un fournisseur important pour l'armée américaine ou les agences spatiales, mais également pour des appareillages grand public tels que des réchauds de camping. Elle propose une vaste gamme de modules refroidisseurs à un ou plusieurs étages, mais ne descendant pas en-dessous des 3 mm d'épaisseur. Elle propose également une vaste gamme de générateurs thermoélectriques, qui présentent des rendements de l'ordre de 5 % et des puissances de 8 W pour des différences de températures de l'ordre de 225 °C.

D'autres sociétés russes telles Kryotherm [67], SCTB Nord [68] proposent également les mêmes produits. Elles présentent également différents types de refroidisseur thermoélectrique ainsi que des thermogénérateurs dont les principales données sont regroupées dans le Tableau 4.

Société	Epaisseur des jambes (mm)	Nombre de couples	ΔT (°C)	Puissance (W)	Open circuit Potentiel (V)
Kryotherm [67]	0,8 à 3,2	127 à 287	180	2,3 à 12,6	3 à 8
SCTB Nord [68]	0,8 à 5	18 à 450	125	1,6 à 10,0	0,47 à 11,7
Marlow [66]	< 4	NA	180	2,7 à 8	9,5
Hi-Z Tech. [70]	4	97	200	2,5	6,53

Tableau 4 : Données de différents thermogénérateurs commerciaux

De plus en plus d'études se font afin d'appliquer ces différents modules sur des échangeurs thermiques automobiles. Le premier prototype montré en Europe date de 2008 sur une voiture Volkswagen. Une puissance de 600 W était annoncée et la puissance électrique générée permettait de réduire la consommation de carburant de plus de 5 %. Au même moment, BMW, en collaboration avec DLR (German Aerospace) montrait également un prototype générant un maximum de 200 W sur pour une conduite sur route de plus de 12 000 km avec des générateurs thermoélectriques disposés sur le circuit [69]. La société Hi-Z Tech [70] a été la première à placer un dispositif expérimental thermoélectrique sur le système d'échappements des gaz d'un camion pouvant générer jusqu'à 1 kW qui a fonctionné sur une distance équivalente de 500,000 miles.

Bien que de nombreuses sociétés produisent des modules thermoélectriques, beaucoup ne produisent que des modules réfrigérants qui présentent des propriétés compétitives et servent avec brio pour les refroidisseurs de microprocesseurs, pour les systèmes de guidages ainsi que pour les diodes laser.

I.2.2.2. Les micromodules thermoélectriques

Depuis l'obtention de couche mince de matériaux thermoélectriques, de plus en plus d'auteurs se sont penchés sur la réalisation de micromodules générateurs thermoélectriques (μ TEG). Les générateurs thermoélectriques sont fabriqués avec des composés V_2VI_3 de différentes façons : par pressage à chaud [71, 72], pulvérisation cathodique [73, 74, 75, 76, 77] ou MOCVD [78, 79]. On trouve également des procédés de fabrication compatibles avec les méthodes CMOS [80, 81] utilisant des jambes thermoélectriques poly-Si et poly-SiGe, ou bien des procédés de CVD et MEMS [82] utilisant des thermocouples poly-Si et Al). Ici, nous allons principalement nous attarder sur les modules thermoélectriques obtenus en utilisant des méthodes de synthèse par voie électrochimique. Comparée aux méthodes conventionnelles de fabrication comme la pulvérisation, l'évaporation ou la croissance épitaxiale, l'électrodéposition de matériaux thermoélectriques présente de nombreux avantages dont l'un des principaux est son faible coût, tant au niveau de la synthèse que de l'équipement nécessaire. De plus, l'électrodéposition permet une croissance ciblée uniquement sur les endroits où les matériaux sont nécessaires, ce qui implique qu'il n'y a pas de perte de matériaux par rapport aux autres méthodes, qui, elles, déposent les matériaux sur toute la surface avant de les structurer de manière adéquate, perdant ainsi une quantité importante de matière, ce qui peut s'avérer défavorable lors d'utilisation de matériaux chers ou toxiques comme l'or, le platine ou encore le tellure. Le matériel nécessaire à la synthèse se compose simplement d'un bain électrolytique, d'un porte-échantillon, d'une contre-électrode et d'un potentiostat. Elle permet des vitesses de croissance de l'ordre de quelques micromètres par heure, ce qui est plus rapide que les autres méthodes de synthèses présentées précédemment (de l'ordre de quelques nanomètres par heure) et permet également

d'obtenir des épaisseurs de l'ordre de plusieurs micromètres. Ceci présente de nombreux avantages puisqu'une épaisseur certaine est nécessaire pour la réalisation de micro module. Cependant, il est obligatoire d'avoir une couche conductrice pour permettre une croissance électrochimique. De plus, et c'est là l'un des principaux challenges, la couche conductrice initiale, permettant la synthèse des composés n et p, ne sera au final, pas la même que celle qui réalisera les contacts électriques lors du module final. Il est également important de préciser qu'une connaissance des systèmes électrochimiques est indispensable afin de maîtriser la synthèse, et celle-ci est d'autant plus compliquée lorsqu'il s'agit de composés binaires ou ternaires.

La structuration des matériaux déposés est un prérequis essentiel dans la fabrication de module thermoélectrique. Le Tableau 5 fait état d'un bref aperçu des études préliminaires qui ont été effectuées afin de vérifier certains principes de base dans la technologie de mise en forme des modules (que cela soit avec de la résine photosensible ou bien dans des matrices de silicium) et qui ont montré la faisabilité de l'électrodéposition de matériaux thermoélectriques au sein de matrices structurées.

La voie de la résine photosensible a été choisie à partir de 1999, par le groupe M.C. Murphy [83] qui a fabriqué des jambes thermoélectriques en usant du procédé-LIGA afin d'obtenir un refroidisseur thermoélectrique pour une application biologique. Des microsites d'alliage de tellure de bismuth ont été obtenus par un procédé d'électrodéposition qui s'est effectué au sein d'une résine lithographiée par rayon X en polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Les faits marquants de ce travail préliminaire concernent les dimensions des sites qui possédaient une épaisseur très importante de 750 μm et un diamètre de 150 μm et ils présentaient la particularité de tenir seuls sur le substrat en titane une fois la résine retirée. En 2005, le design d'un prototype qui consiste en un regroupement de 100 thermocouples (de 10 μm de large) a été annoncé par ce groupe pour une utilisation en cryoconservation des cellules mais sans atteindre la finalisation du module. [84]

Auteur	Huang et al.	Prabahakar et al.	Liu et al.	Liu et al.
Année	1998, 1999	2005	2010	2011
Substrat	Si	Si	Si (100)	Si
Hauteur de jambe (μm)	750	na	40	850
Surface de jambe (μm^2)	$\varnothing = 750$	10	$\varnothing = 15-18$	70 x 30
Nombre de TC / Densité ($/\text{cm}^2$)	100	100	/	25 / 833
Matériaux thermoélectriques Type n / Type p	Bi_2Te_3 /	Bi_2Te_3 /	Bi_2Te_3 /	Bi_2Te_3 /
Méthode d'électrodéposition	Galvanostatique 10 mA/ cm^2 agitation	Galvanostatique 0,3-7,5 mA/ cm^2 agitation	Potentiostatique -300 mV/SCE	Potentiostatique pulsé inversé
Substrat conducteur pour dépôt	Ti	Ti	Si	Métal pulvérisé par magnétron
Structuration des TC	Résine photosensible	Résine photosensible	RIE	Verre multiréseau
Étapes d'assemblage	Aucune	Aucune	Aucune	Couper et frittage du verre
référence	[83]	[84]	[85]	[86]

Tableau 5 : Etudes de faisabilité de matériaux thermoélectriques microstructurés électrodéposés dans des supports structurés

Une autre méthode pour structurer les jambes thermoélectriques a été choisie par Liu et al. [85]. Des micro-gabarits avec des ensembles de trous verticaux (15-18 μm de diamètre et 40 μm de profondeur) ont été conçus dans du silicium monocristallin p-Si(100) structuré par gravure ionique réactive (**R**eactive **I**on **E**tching). L'électrodéposition s'est effectuée à potentiel imposé à -300 mV/SCE dans une solution comprenant une concentration égale de Bi^{3+} et de HTeO_2^+ de 10^{-2} M. Cependant, la très forte conductivité thermique du silicium peut être un désavantage pour cette méthode. Un retrait de la matrice de silicium est nécessaire par RIE pour les étapes finales pour permettre aux plots de tenir seuls. En 2011, Liu et son équipe [26] ont réalisé un micromodule par électrodéposition avec une méthode séquencée dans un moule en verre. Des plaques de la dimension visée ont été découpées, dans lesquelles des tranchées ont été taillées avant d'être mises les unes sur les autres afin d'obtenir des cavités pour l'électrodéposition. Celle-ci s'est effectuée en milieu acide avec 7,5 mM de Bi^{3+} et 10 mM de HTeO_2^+ avec une méthode pulsée particulière : une phase de

déposition : -200 mV vs ECS pendant 4 s, une phase de dissolution à + 500 mV pendant 1 s, et une phase de repos à 0 mV pendant 3 s. Le moule est ensuite coupé à la hauteur désirée, et les pistes sont réalisées par pulvérisation cathodique. Le tout est ensuite relié avant d'obtenir les dépôts par voie électrochimique tel que décrit dans la Figure 13. Seuls des plots (850 x 70 x 30 μm) de type n ont été déposés, et les plots présentent une résistance de 4,05 Ω , ce qui est comparable aux valeurs pour le tellure de bismuth en bulk.

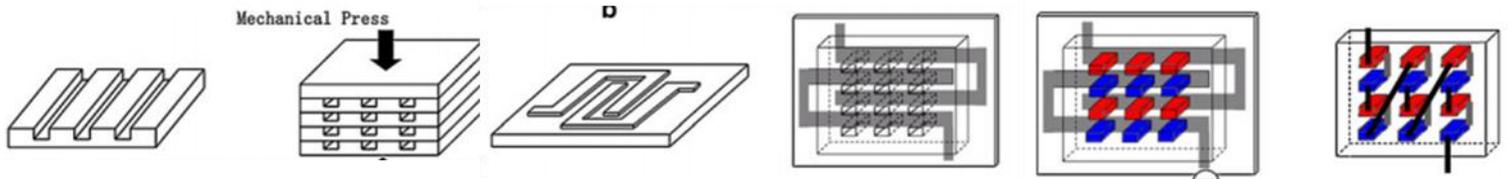


Figure 13 : Schéma des différentes étapes de l'assemblage du module de Liu et son équipe [86]

Tous ces travaux sont basés sur l'utilisation d'un substrat avec des dépositions successives de type p et n après structuration. Une différente approche pour la mise en place de microgénérateurs thermoélectriques a été développée par MicroPelt [75, 76, 77]. La méthode est basée sur un procédé à deux wafers qui conduit donc à une mise en place dite *chip-to-chip* ou *wafer-to-wafer*. Cette méthode permet de synthétiser sur deux wafers structurés séparément les jambes de type n et les jambes de type p. Cette méthode présente l'énorme avantage de pouvoir autoriser différentes méthodes d'optimisation telles que des traitements thermiques. Les deux wafers sont ensuite placés l'un sur l'autre afin de finaliser le module en connectant les différentes jambes entre elles. En mode générateur de puissance, un module de 450 couples permet d'obtenir 2 V et une puissance de 1,7 mW pour une différence de températures de 20 K. La société MicroPelt continue de développer des modules thermoélectriques par évaporation. Bien que l'électrodéposition ne fasse pas partie du procédé, elle a été envisagée et discutée par Diliberto et al [87] : la possibilité d'un wafer totalement recouvert de Bi_2Te_3 obtenu par électrodéposition a ensuite été structuré par RIE et par structuration chimique.

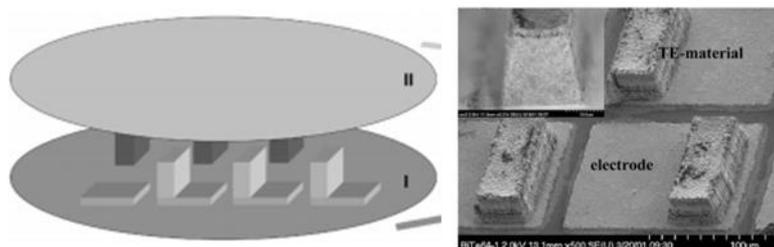


Figure 14 : Illustration des différentes étapes de la réalisation du module par MicroPelt [76]

Différentes approches ont été envisagées dans la littérature afin de concevoir des modules thermoélectriques (servant soit de générateurs électriques ou de refroidisseurs) en utilisant les avantages proposés par l'électrodéposition. Parmi ces modules, on peut aisément les classer en deux catégories d'après leurs designs, et particulièrement en fonction de la direction que prend le transfert de chaleur au travers du module (parallèle dit *in-plane* ou perpendiculaire dit *cross-plane*) ainsi que la

disposition des couches de thermocouples (latéralement ou verticalement). Le type cross-plane présente l'avantage d'offrir une faible résistance électrique ainsi qu'une absence de chaleur parasite au sein du transfert thermique au travers du substrat tout en améliorant le contact thermique. Il permet également une intégration en quantité plus importante pour ainsi améliorer la puissance totale de sortie.

Un diagramme schématique montré en Figure 15 et issu de l'article de Glatz [88] explique les différents types de modules que l'on peut trouver. Ces modules sont qualifiés par deux termes, le premier terme se référant au type de transfert de chaleur, alors que le second désigne l'orientation de la croissance des couches lors de la synthèse par rapport au substrat. Ainsi il est possible de distinguer le : type A-latéral/latéral, type B-vertical/latéral et type C vertical/vertical.

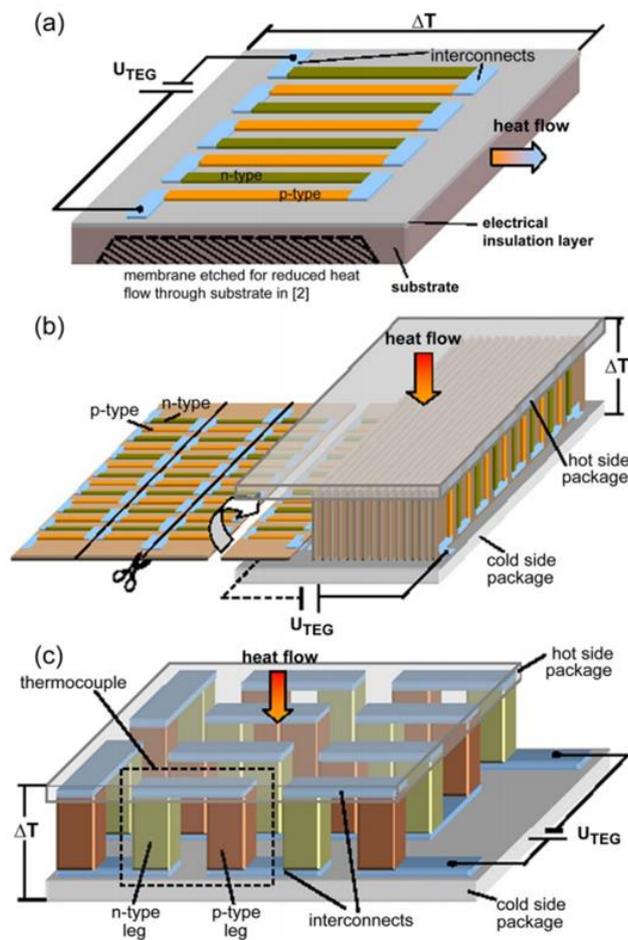


Figure 15 : Différents designs pour la confection de μ TEG. a) type latéral-latéral ; b) type vertical-latéral ; c) type vertical/vertical [88]

Dans la littérature, on retrouve préférentiellement des modèles de type C, qui permettent une mise en place d'un nombre plus important de thermocouples. Les matériaux principalement utilisés sont les composés de tellurure de bismuth pour le composé de type n, et, en ce qui concerne le type p,

on retrouve des composés Bi_2Te_3 (présentant un excès de tellure), Sb_2Te_3 ou $(\text{BiSb})_2\text{Te}_3$. Cet éventail de composés se justifie surtout par la déposition électrochimique du composé de type p qui reste toujours dendritique et difficilement utilisable pour des modules sur des épaisseurs importantes.

1.2.2.2.i. Module cross-plane de type vertical-vertical (C)

Dans cette catégorie de micro-générateurs thermoélectriques, il y a plusieurs procédés de fabrication. Dans la littérature, on en dénombre trois qui permettent d'obtenir la structuration voulue. La première requiert l'utilisation d'un seul substrat et d'une résine photosensible positive qui peut être structurée plusieurs fois et enfin retirée. Cela permet la déposition successive des différents matériaux permettant une modification de la couche inférieure qui rend possible le contact électrique. La seconde approche, quant à elle, utilise une résine photosensible permanente, qui sert également de substrat en quelque sorte, et qui permettra donc d'accéder aux deux côtés du module et de les structurer. Cela permet une déposition sélective en jouant sur les différentes couches de croissances mais également de remanier entièrement la couche inférieure permettant les contacts électriques. La troisième approche inclut une étape de *chip-to-chip* ou *wafer-to-wafer* qui permet ainsi de faire des structurations différentes pour les matériaux n et p, chaque méthode présentant ses avantages et ses inconvénients.

Fleurial et son équipe [89] ont été parmi les premiers à présenter un modèle fonctionnel de μTEG . Les films minces thermoélectriques sont réalisés par synthèse électrochimique, sur substrat de verre métallisé. Le type n, Bi_2Te_3 , est déposé en milieu nitrique à $\text{pH} = 0$ avec des concentrations de l'ordre de 10^{-3} M. Le matériau de type p, Sb_2Te_3 est déposé en milieu nitrique avec des agents chélatants comme l'acide citrique, tartrique ou l'EDTA afin de permettre la dissolution de l'antimoine. La Figure 16 [90, 91] montre les différentes étapes de conception de leur module ; le substrat est d'abord recouvert d'une couche conductrice de chrome avant de recevoir une couche structurée d'or de $3 \mu\text{m}$ par électrodéposition, puis une couche de résine est déposée (de 20 à $40 \mu\text{m}$) avant d'être traitée afin de pouvoir permettre le dépôt des premières jambes. Une fine couche de résine vient protéger les plots (d) et les trous des secondes jambes sont ouverts afin de permettre l'électrodéposition de l'autre composé. La résine est finalement retirée avant qu'une nouvelle couche ne soit déposée pour structurer les pistes qui serviront à faire les contacts électriques supérieurs. Ceux-ci sont effectués en déposant par pulvérisation de l'or pour ensuite permettre l'électrodéposition de $3 \mu\text{m}$ de Ni (e). Les couches superflues : résine, couche d'or ou de chrome, sont ensuite retirées pour permettre au module final de prendre forme (f). Ce premier module contenait 63 jonctions avec des plots de $20 \mu\text{m}$ de haut et de $60 \mu\text{m}$ de diamètre pour une dimension globale d'environ $2 \times 2 \text{ mm}$. En mode générateur de puissance, il est annoncé comme pouvant débiter une puissance de $1 \mu\text{W}$ avec une différence de température de $1,25 \text{ K}$, avec un coefficient Seebeck cumulé pour un couple de $160 \mu\text{V/K}$.

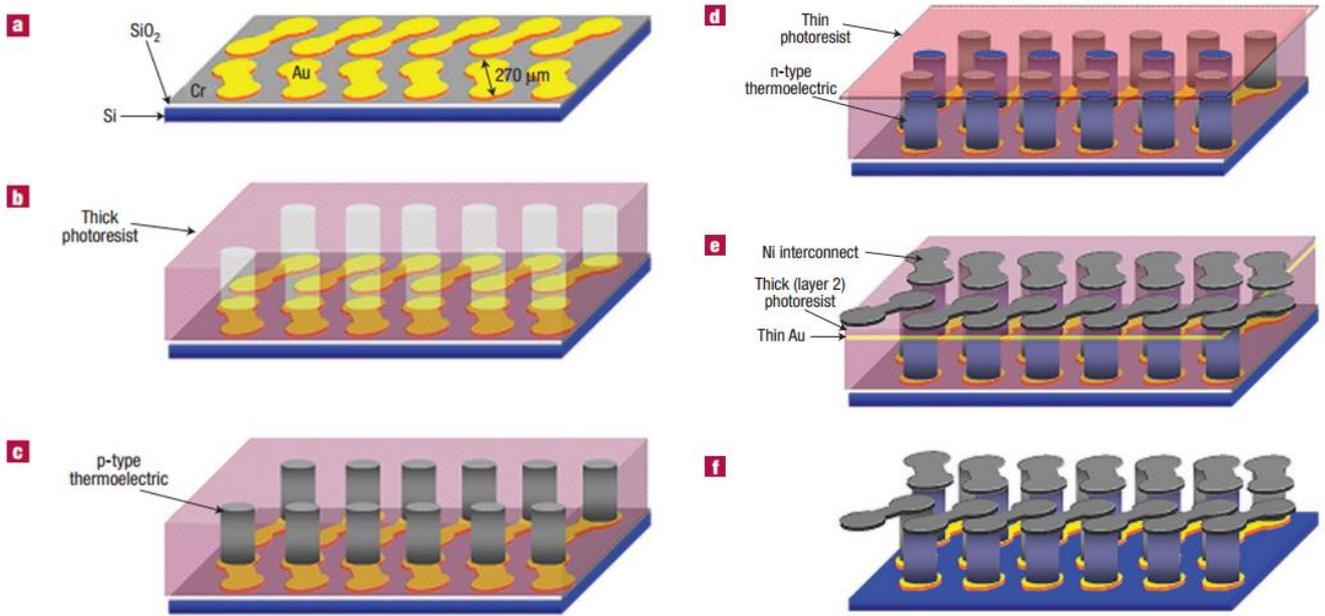


Figure 16 : Illustration du procédé de fabrication mis en place par Snyder et al. [91]

Huang et al [92] ont suivi une procédure similaire d'intégration en utilisant l'électrodéposition ainsi que les étapes utilisées pour des microsystèmes électromécaniques (**MicroElectroMechanical System**) avec quatre masques positifs et de la résine photosensible. Le refroidisseur thermoélectrique sous forme de colonne est constitué de 50 paires de plots Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 dotés d'un diamètre de $30\ \mu\text{m}$ et d'une épaisseur de seulement $5\ \mu\text{m}$. La principale différence avec le procédé présenté précédemment est l'utilisation d'une rotation de la cathode lors de l'électrodéposition par méthode galvanostatique en contrôlant parfaitement le courant, à la fois pour améliorer l'uniformité et l'aspect compact des dépôts thermoélectriques. Les analyses ont montré un refroidissement d'environ $0,7\ \text{K}$ pour un potentiel appliqué inférieur à $5\ \text{V}$. Ils ont présenté une modification de ce procédé en 2008 [93] : un refroidisseur thermoélectrique composé de structures en réseau de plots de $20\ \mu\text{m}$ de large, $8\ \mu\text{m}$ de haut, sur une surface de $6 \times 6\ \text{mm}$. Chaque jambe comprend 100 microplots de Bi_2Te_3 parallèles ainsi que 100 microplots de Sb_2Te_3 parallèles comme le montre la Figure 17. Une différence de température de $1,2\ \text{K}$ a cette fois été mesurée, valeur plus élevée que celle mesurée avec des jambes composées de simples plots.

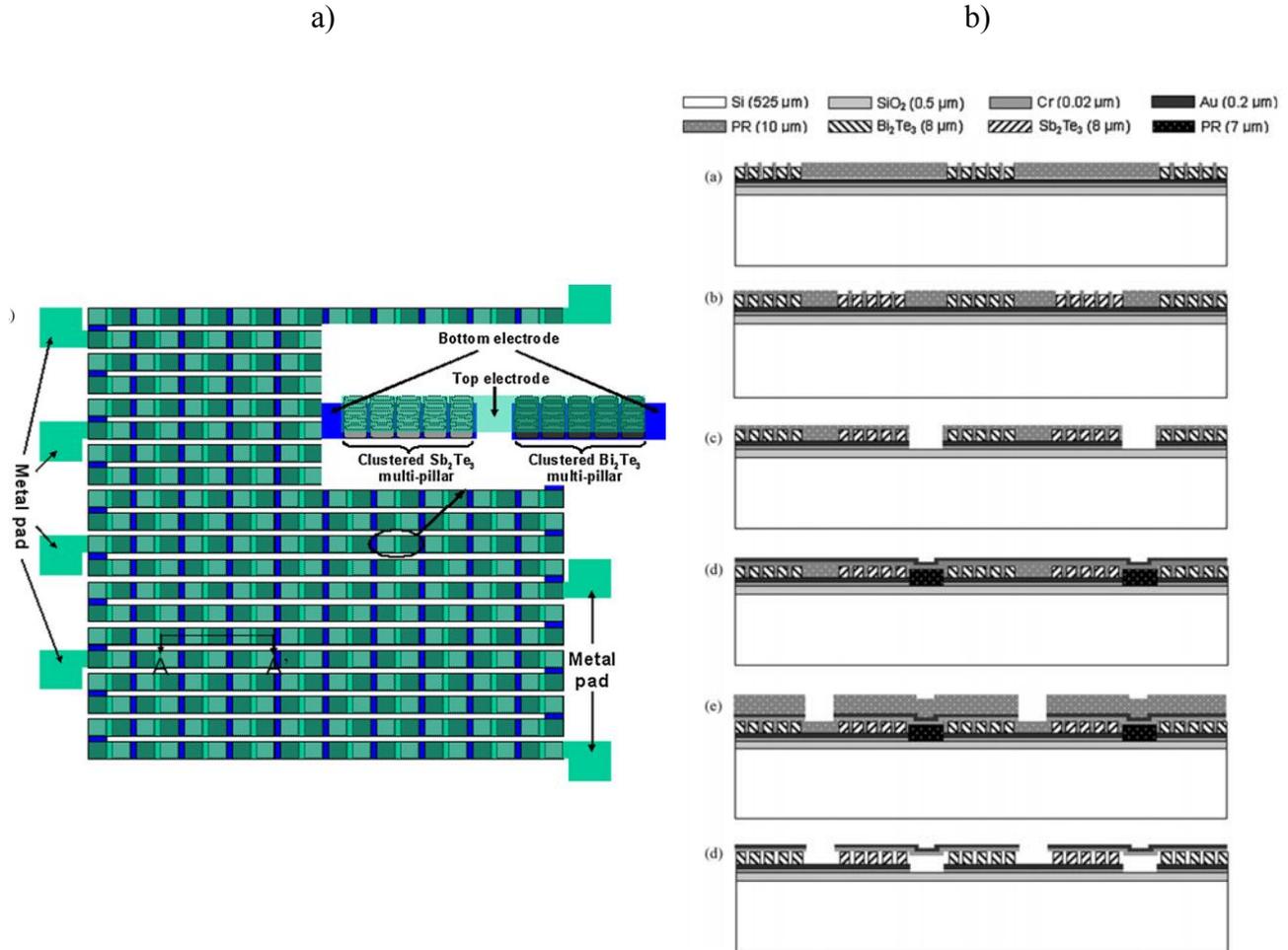


Figure 17 : (a) Schéma du design du μ TEC composé de réseau multiplots de $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$. (b) Schéma du procédé de fabrication du module utilisé par Huang et al. [93]

Un groupe coréen [94] a confectionné un module thermoélectrique selon le procédé décrit par Snyder [91] avec des jambes n et p de tellurure de bismuth. La synthèse a été faite par voie pulsée en utilisant une solution contenant 30 % en volume d'éthylène glycol. Le micro-générateur est composé de 5 thermocouples (avec une hauteur de 150 μm et des diamètres de 300 μm) structurés dans la résine photosensible SU-8 sur un substrat en silicium (recouvert d'une couche de SiO_2 de 300 nm, puis d'une couche d'accroche de 10 nm de Titane puis de 300 nm d'Or pour assurer la conductivité électrique). Le thermocouple présente un coefficient Seebeck de 141 $\mu\text{V/K}$ et le générateur possède une puissance de sortie de 24,6 nW/TC avec une différence de température de 10°C. Ces performances sont amoindries par la résistance électrique interne élevée de 20 Ω par thermocouple.

Uda et al [95] ont plus récemment proposé un micromodule doté de 8 groupes de 110 thermocouples de 20 μm de haut sur une surface de 50 x 50 μm^2 . Les différentes étapes ne sont pas détaillées d'un point de vue expérimental, mais les deux jambes du thermocouple sont constituées de composés à base de tellurure de bismuth. La composition est Bi_2Te_3 pour le type n, mais pour le

type p, elle est plutôt de l'ordre de $\text{Bi}_{3,1}\text{Te}_{1,9}$. Ces travaux se focalisent plus sur la dimension des électrodes supérieures. Ils annoncent que, lorsque les électrodes supérieures sont dotées d'une surface plus importante que la surface des jambes, les propriétés sont améliorées. Ainsi, ils ont remarqué une multiplication par deux de la tension de sortie en circuit ouvert et une puissance générée ($0,96 \mu\text{W}$) environ cinq fois supérieure. Les performances de leur module sont cependant également amoindries par une résistance totale élevée (79Ω).

La procédure mise en place par ETH Zurich, puis GreenTEG, société issue de ETH Zurich [96, 97, 98], est basée sur l'utilisation d'une résine photosensible dotée d'une grande résistance mécanique et chimique : la SU-8. Elle servira de substrat pour le module final tout en permettant sa structuration. Cette résine est déposée sur une première couche de résine dite sacrificielle ($4 \mu\text{m}$) avant d'être posée sur le wafer, ce qui permettra de la détacher aisément, permettant au module de tenir uniquement grâce à la résine, offrant ainsi même une certaine flexibilité. Le procédé détaillé dans la Figure 18 a d'abord été validé avec de l'électrodéposition de Cuivre et de Nickel [96]. Dans un premier temps, les électrodes qui serviront à l'électrodéposition sont faites en sorte de pouvoir choisir l'électrodéposition du composé n ou p (a). Ensuite vient la structuration de la résine SU-8 avec des épaisseurs de près de $190 \mu\text{m}$ pour former les trous qui verront la croissance des jambes thermoélectriques (b). Puis, les matériaux n et p sont déposés dans leurs séries de plots respectives par voie électrochimique, en milieu HNO_3 2 N, avec 80 mM de HTeO_2^+ et 100 mM de Bi^{3+} [88] avec des épaisseurs comprises entre 100 et $300 \mu\text{m}$ (Figure 19). Les éventuels dépassements sont quant à eux corrigés avec un polissage (c) et (d). Enfin une couche de $20 \mu\text{m}$ de Cu est déposée par électrochimie pour effectuer les contacts entre les plots (e). La couche de résine sacrificielle est finalement retirée (f), ce qui permet d'accéder aux électrodes inférieures, qui sont, dès lors, supprimées, et les électrodes finales sont alors structurées et déposées. De l'or est utilisé à la place du Cu sur le modèle composé de Bi_2Te_3 , car il possède une meilleure résistance chimique mais également une résistance de contact plus faible. Le module obtenu contenant uniquement des plots de Bi_2Te_3 comptait 99 thermocouples avec des diamètres de $210 \mu\text{m}$ et des hauteurs de $140 \mu\text{m}$. La dimension globale du générateur est d'environ $10 \times 10 \text{ mm}$, le coefficient Seebeck annoncé pour un thermocouple de $91 \mu\text{V/K}$, et la puissance obtenue atteint les $100 \mu\text{W/cm}^2$ pour une différence de températures de 50°C . Une multiplication par un facteur 4 pourrait être envisagée si un recuit de 18 h à 200°C pouvait être effectué.

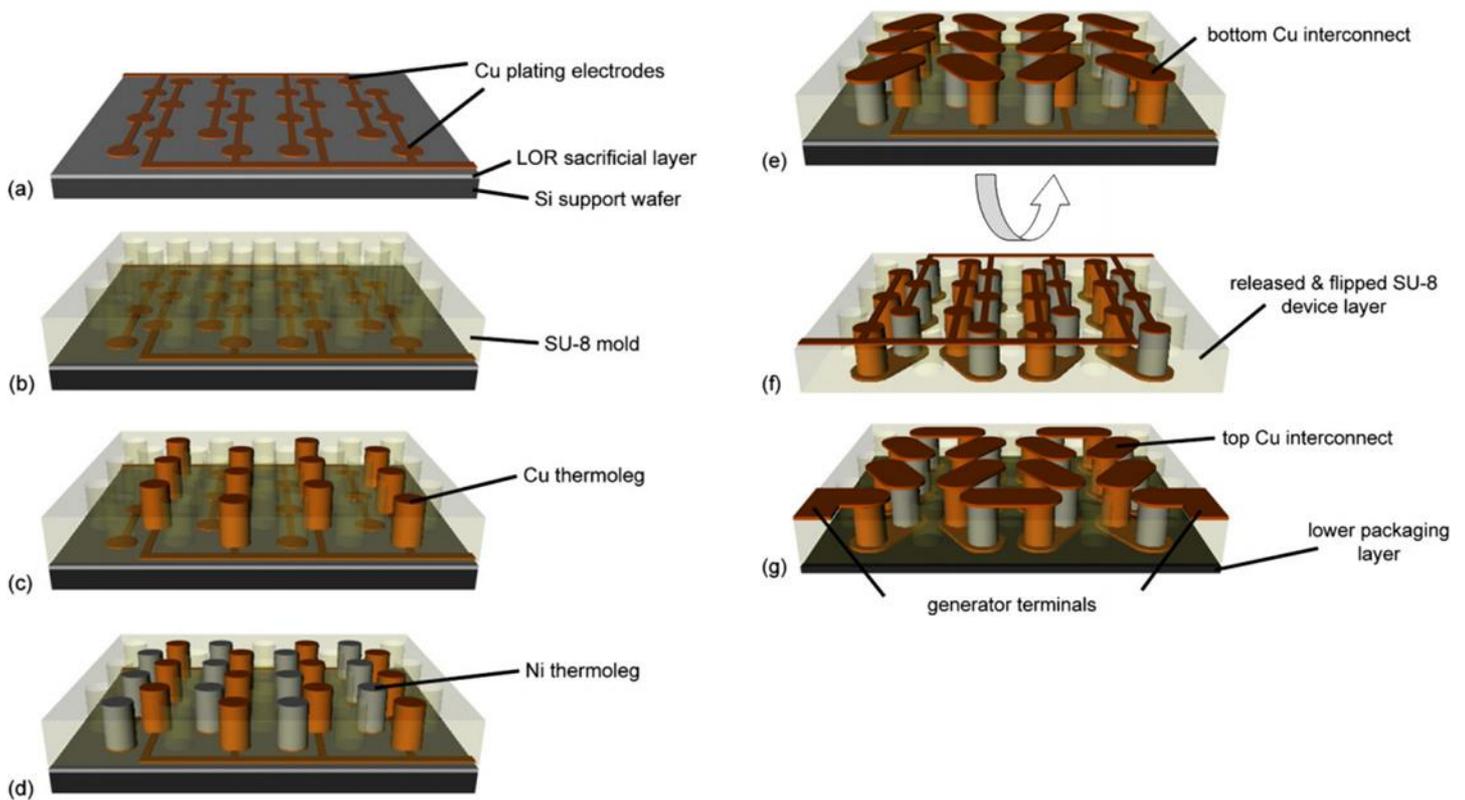


Figure 18 : Schéma de procédure de fabrication utilisé par Glatz [96]

Leur procédé est unique et propose certains avantages par rapport aux autres méthodes. L'un des principaux réside dans le fait de pouvoir accéder et surtout restructurer et modifier les couches inférieures du dispositif. Il devient donc possible de déposer séparément les deux types de matériaux sans avoir à protéger les plots qui ne doivent pas être remplis. Cela permet ainsi d'éviter de nombreuses et laborieuses étapes de lithographie de masquage des plots. L'utilisation de SU-8 permet également d'obtenir des épaisseurs importantes et donne une certaine flexibilité au module, mais cela peut être quelque peu gênant dans certaines applications vis-à-vis de la conductivité thermique trop faible de la résine.

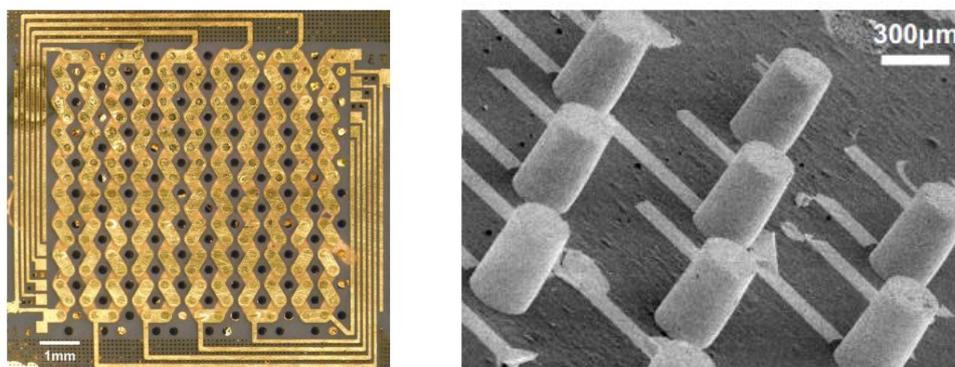


Figure 19 : Photographie du module flexible et image MEB des plots thermoélectriques électrodéposés [88]

Enfin, le procédé développé par Kim [99, 100] est semblable à celui mis en place par Snyder, mais il diffère en ceci que les contacts de la partie supérieure sont effectués sur un autre substrat avant d'être mis en place sur le reste du module, appelé *flip-chip bonding*. Le procédé est décrit sur la Figure 20. Une couche conductrice de croissance est posée sur l'ensemble de la surface, puis une résine photosensible est posée et structurée dessus. Les matériaux sont ensuite électrodéposés au sein de la résine. Les dépôts et la résine sont ensuite polis afin de s'assurer d'une homogénéité de l'épaisseur puis un mélange nickel/étain est déposé et servira à faire le contact ultérieurement. C'est à ce moment-là que la couche inférieure, qui fera les contacts sous-jacents, est structurée puis la résine est retirée. Ils obtiennent ainsi la base du module sans les contacts supérieurs, qui, eux, sont structurés d'une manière semblable sur un autre substrat avant d'être assemblés sur la base formant ainsi le module. Le principal avantage est d'avoir directement l'implantation d'un substrat supérieur, mais en contrepartie, cette méthode présente de nombreuses étapes de lithographie. Le module final comprend 242 thermocouples, composés de jambes de 100 μm de diamètre et de 20 μm de haut pour une dimension globale de 5 x 5 mm^2 . Le coefficient Seebeck d'un thermocouple est estimé selon les propriétés des matériaux à 544 $\mu\text{V/K}$ (-59 $\mu\text{V/K}$ pour le type n Bi-Te et 485 $\mu\text{V/K}$ pour le type p Sb-Te).

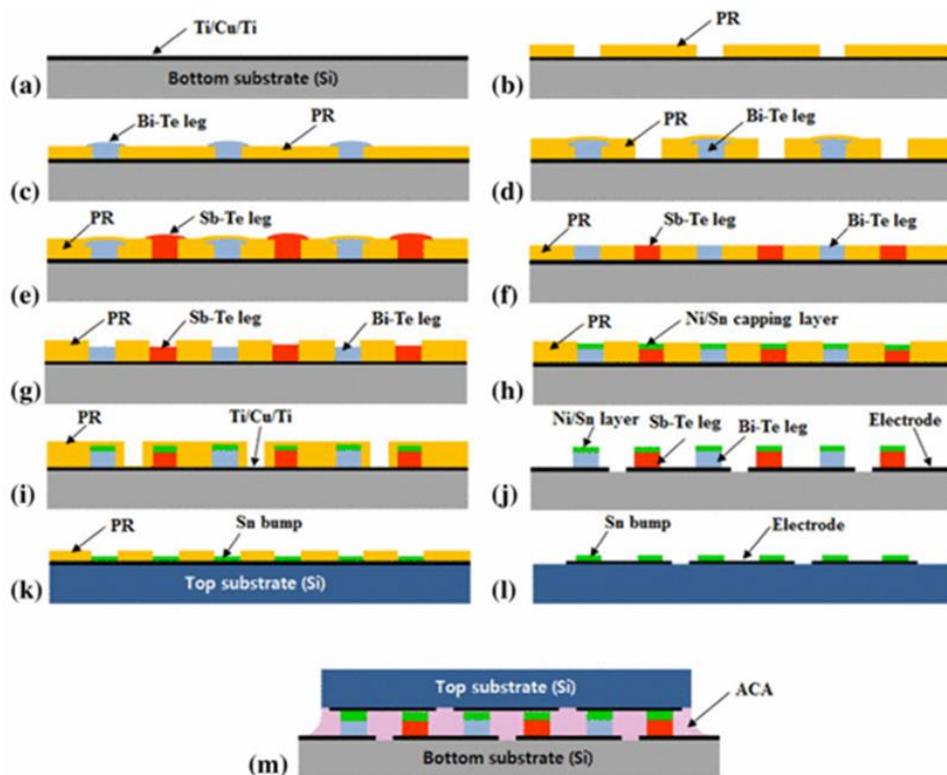


Figure 20 : Schéma de la procédure de réalisation du module par Kim et al. [100]

Avec le même procédé de *flip-chip bonding*, un micromodule thermoélectrique a été développé par Roth et al. [101] en 2013. Le générateur est obtenu en électrodéposant les matériaux suivants : Bi_2Te_3 pour le type n et Cu pour le type p sur un substrat en silicium et en utilisant deux

résines photosensibles négatives, la SU-8 et l'Ordyl. Le module global, d'une surface globale de 1 cm², contient 71 thermocouples formés de jambes de 300 μm de côté et de 135 μm de haut, qui ont été connectés par la méthode du *flip-chip bonding* sur un substrat de silicium avec une pâte à braser de Bi₅₇Sn₄₂Ag₁. Un an plus tard, le cuivre est remplacé par Sb₂Te₃ [102] sur une épaisseur de 20 μm. Cette forte épaisseur de Sb₂Te₃ présente de bonnes morphologie et densité et a été obtenue en utilisant des dépôts pulsés (un courant appliqué pendant 20 ms de -32,2 mA/cm² et un courant nul pendant 175 ms) avec deux modes d'agitation successifs: aucune agitation n'est mise en place durant les 5 premiers μm pour assurer une croissance des couches initiales, puis une agitation pendant la suite de l'expérience. Après les dépôts, une couche de 100 nm de Titane et de 100 nm d'Or est pulvérisée afin de connecter les plots entre eux. Le titane sert de barrière thermique lors d'un traitement thermique de 100 h à 250 °C réalisé sous atmosphère de tellure afin de réduire la résistance électrique par recristallisation de la phase amorphe de Sb-Te. La puissance de sortie mesurée est égale à 166 μW pour une différence de température de 46 K, une valeur qui reste inférieure à celle obtenue par le module thermoélectrique recuit obtenu avec Bi₂Te₃ et Cu.

1.2.2.2.ii. Module cross-plane de type vertical-latéral (B)

Une approche alternative à celle présentée précédemment a été envisagée par Wang et al. [103] afin d'augmenter la densité de thermocouples. Dans leur configuration montrée à la Figure 21, le gradient thermique est appliqué à chaque extrémité des films. La première étape est l'électrodéposition des composés thermoélectriques de type n Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ et p (Bi_{1-x}Sb_x)₂Te₃ sous forme de bandes (3,6 mm de long, 0,4 mm de large et 50 μm d'épaisseur) ainsi qu'une couche de cuivre afin de faire la connectique sur un substrat métallique structuré par lithographie. Une fois l'électrodéposition effectuée, les thermocouples sont retirés du substrat et reliés deux à deux avec de la résine époxy. L'étape suivante consiste à relier les plaques adjacentes par un dépôt *electroless* de cuivre et, au final, de connecter les couches avec des fils d'argent. Pour finaliser le module, l'ensemble est placé entre deux plaques, dont la liaison est effectuée avec des couches thermiques conductrices. Le module présenté se compose de 8 couches, chacune constituée de 20 thermocouples. Ses dimensions sont : 4 mm de haut, 25 de large et 1 mm d'épaisseur et est doté de 160 thermocouples. Ce module présente les caractéristiques suivantes : une résistance interne de 1,1 kΩ, une tension en circuit ouvert de 660 mV, une puissance maximale de sortie obtenue pour une différence de température de 20 K de 77 μW à 25 °C. Le principal avantage de cette méthode est de pouvoir présenter des films de grande qualité sur des épaisseurs importantes grâce au changement d'orientation des films. Cependant la découpe de ces mêmes films engendre des tensions et défauts, accroissant ainsi la résistance interne.

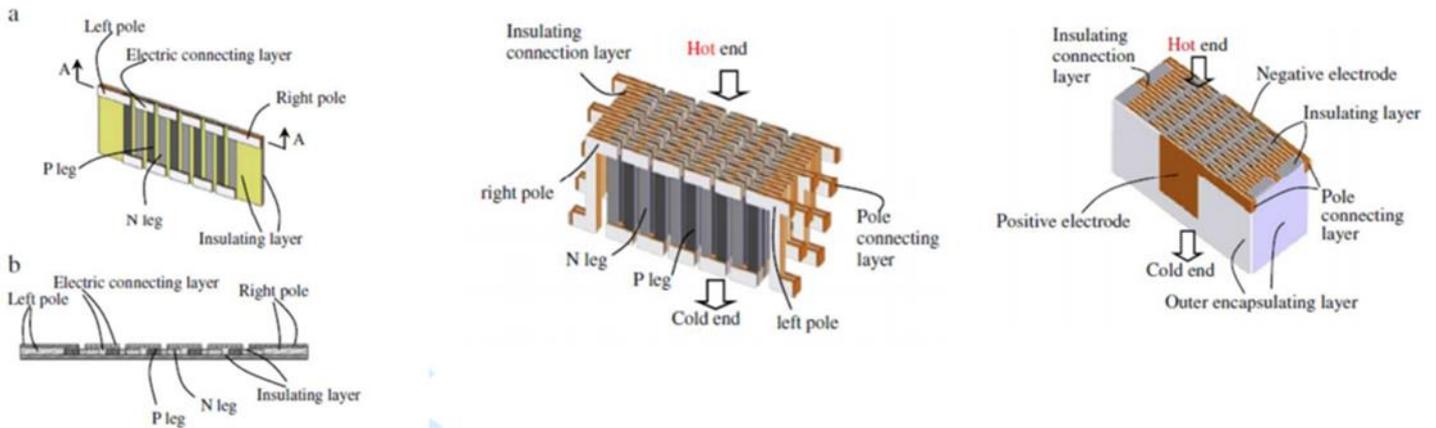


Figure 21 : Schéma de la fabrication utilisée par Wang et al. a) Vue des composés type films ; b) Vue de l'assemblage des thermoélectriques ; c) Vue du module avec encapsulation [103]

1.2.2.2.iii. Module cross-plane de type latéral-latéral (A)

Il y a peu d'exemples d'assemblage horizontal de module thermoélectrique obtenu par électrodéposition. Ce concept a été testé dans un premier temps par Qu et al [104] en 2001 avec un générateur *in-plane* de Bi-Sb et plus récemment, par l'équipe de Kim [105] sur une thermopile de BiTe-SbTe représentée en Figure 22. Dans un premier temps, une métallisation de Titane est faite sur un substrat de verre, avant que des bandes de composés p-Sb₂Te₃ et n-Bi₂Te₃ (d'épaisseur respective de 2 et 5 μm) ne soient déposées par potentiel imposé sur le substrat structuré par lithographie au préalable. La couche de titane est retirée chimiquement puis les dépôts sont enrobés dans une résine photosensible en guise d'isolation. Le module est fini en intégrant un élément chauffant, composé de trois couches (Ti/Cu/Ti), connecté aux bandes de dépôts au centre du capteur. Deux modules ont été faits avec soit 196 paires de jambes de 50 μm de large, soit 130 paires de 100 μm de large. Le premier présentait une valeur de 24,8 mV/K et le second de 15,4 mV/K. Cette baisse peut être mise sur le compte du nombre moins important de paires de jambes pour une même surface. Pour des épaisseurs plus importantes (5 μm), cette valeur atteint 36,5 mV/K.

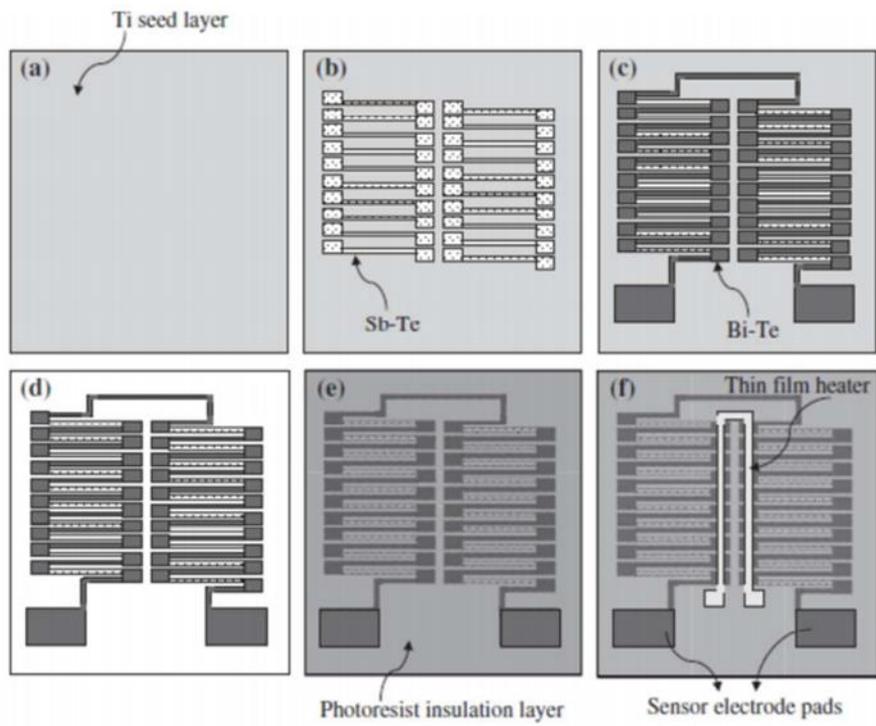


Figure 22 : Schéma de processus de fabrication du générateur par Kim et al. [105]

Auteur	Fleurial et al.	Fleurial et al.	Snyder et al.	Huang et al.	Huang et al.	Uda et al.	Glatz et al.	Schwyter et al.	Glatz et al.	Kim et al.	Roth et al.	Roth et al.	Wang et al.
Année	1999	2001	2003	2007	2008	2015	2006	2008	2009	2012	2013	2014	2013
Substrat	Si/SiO ₂	Si/SiO ₂	Si/SiO ₂	Si/SiO ₂	Si/SiO ₂	SiO ₂	Si → SU-8	Si → SU-8	Si → SU-8	Si	Si/SiO ₂	Si/SiO ₂	
Hauteur de jambe (µm)	70	1-100	20	5	8	20	110	300	126	20	80-135	80-135	36000
Surface de jambe (µm ²)	∅ 60	10x10 - 100x100	∅ 60	∅ 30	20x20	50x50	∅210	∅210	∅210	∅100	∅300	∅300	50x400
Nombre de TC / Densité (/cm ²)			126 / 1575	50 / 555	200	880	51 / 183	99 / 183	99 / 183	242	71 / 100	71 / 100	160 / 640
Matériaux thermoélectriques Type n / Type p	Bi ₂ Te ₃ Bi ₂ Te ₃	Bi ₂ Te ₃ / Bi ₂ (TeSe) ₃ (BiSb) ₂ Te ₃	Bi ₂ Te ₃ Sb ₂ Te ₃	Bi ₂ Te ₃ Sb ₂ Te ₃	Bi ₂ Te ₃ Sb ₂ Te ₃	Bi ₂ Te ₃ Bi-Te	Ni Cu	Bi ₂ Te ₃ Bi ₂ Te ₃	Bi ₂ Te ₃ Bi ₂ Te ₃	Bi ₂ Te ₃ Sb-Te	Bi ₂ Te ₃ Cu	Bi ₂ Te ₃ Sb ₂ Te ₃	BiTeSe BiSbTe
Méthode d'électrodéposition	Potentio.	Potentio.	Potentio.		Galvano. 0,3-0,4 mA/cm ²	Potentio. +50/-50 mV/Ag/AgCl		Pulsé potentio/ galvano	Pulsé potentio/ galvano	Galvano. 12,5 mA/cm ²	Galvano pulsé	Galvano pulsé	potentio
Substrat conducteur pour dépôt	Cu	Cu	Au	Au	Au	Au	Au	Au	Au	Ti	Au	Au	Cu
Structuration des TC	Résine photosensible	Résine photos.	Résine photos.	Résine photos.	Résine photos.	Résine photos.	Résine SU-8	Résine SU-8	Résine SU-8	Résine photos.	Résine photos.	Résine photos.	Résine photos.
Étapes d'assemblage	aucune	aucune	aucune	aucune	aucune	aucune	Retrait final du substrat et connections par le dessus			Flip-chip	Flip-chip	Flip-chip	Assemblage vertical de 8 couches
référence	89	90	91	93	94	95	96	97	88	100	101	102	103

Tableau 6 : Tableau récapitulatif des différents modules obtenus par synthèses électrochimiques

I.2.3. Les nano-modules thermoélectriques

Quelques travaux ont également été effectués sur des nanofils. En 2005, Lim et son équipe [106] proposent une méthode afin de réaliser un module thermoélectrique à partir de nanofils. Un substrat de silicium a été recouvert d'une couche d'or sur lequel une membrane d'alumine nanoporeuse couverte d'or d'un côté a été placée (or sur or). Une résine est ensuite placée, comme pour la réalisation des μ TEG, et une surface est retirée afin de pouvoir permettre l'électrodéposition des matériaux type n (Bi_2Te_3). La membrane est polie afin d'avoir une surface homogène, puis de la résine va protéger cette fois les nanofils déposés et être retirée des zones où l'électrodéposition du type p est requise ($\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$).

D'autres équipes ont effectué les mêmes études, mais avec différents types de membranes : polyimide ou PMMA [107], ces auteurs ont également réalisé une version plus flexible de leur module en utilisant un Kapton à faible conductivité thermique.

Les modules à base de nanofils suivent la même procédure d'élaboration que les micromodules par voie électrochimique [108]. Les jambes thermoélectriques sont remplacées par un amas de plusieurs milliards de nanofils ($10^9/\text{cm}^2$). Ils sont reliés électriquement ensemble, sous forme de botte, afin d'agir comme une jambe unique. Les connecter un par un est irréalisable à cause de leur grand nombre, et cela ne ferait qu'ajouter une forte résistance interne et diminuerait fortement la puissance du module. D'autres [109] ont effectué un module hybride composé de nanofils de BiSb et de $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ massif.

Bien qu'il y ait plusieurs références concernant la réalisation de modules à base de nanofils, il n'y a pas de données quant à leur performance.

La réduction de la taille des modules représente une avancée importante dans les microtechnologies électroniques. Là où les matériaux commerciaux de taille normale ont déjà prouvé leurs capacités, leur durée de vie et leur compétitivité, les micromodules n'en sont qu'à leur balbutiement et continuent à être étudiés afin d'améliorer leurs performances.

I.3. Synthèse électrochimique

I.3.1. Synthèse de Bi_2Te_3

Comme nous nous sommes focalisés sur les micromodules réalisés par voie électrochimique, il convient de présenter de manière plus approfondie l'état de l'art en ce qui concerne cette voie de synthèse pour des matériaux tellure de bismuth, pour comprendre les choix de synthèses appliqués

dans la littérature. La synthèse par voie électrochimique de films minces présente de nombreux avantages vis-à-vis des autres techniques précédemment citées : elle nécessite l'utilisation d'appareils simples et peu contraignants, un faible coût d'utilisation permettant l'application à l'échelle industrielle, une adaptabilité à l'échelle souhaitée (traitement de surface allant du micromètre à plusieurs mètres carrés) ainsi qu'un contrôle des différents paramètres de synthèse tels que l'épaisseur, la stœchiométrie, en agissant sur les différents paramètres électriques (densité de courant ou potentiel imposé) ou chimiques en agissant sur les concentrations en cations de l'électrolyte. La synthèse par voie électrochimique présente tout de même quelques inconvénients : son principe même nécessite que le support de dépôt possède lui-même une bonne conduction électrique. Les avancées dans ce domaine de synthèse ont été décrites par deux articles de revue de Xiao et coll. en 2008 et Boulanger en 2010. [110, 111]

Les travaux précurseurs sur l'électrodéposition de matériaux de la famille du tellure de bismuth datent de 1964 par A.J. Panson [112], qui a montré qu'il était possible d'obtenir par voie électrochimique des composés de type Bi_2Te_3 sous forme de poudre en faisant réagir une cathode en tellure élémentaire avec les ions Bi^{3+} contenus dans l'électrolyte.

En 1994, Takahashi et son équipe [113] ont montré qu'il est possible, à partir d'un électrolyte contenant des ions Bi^{III} à différentes concentrations et des ions Te^{IV} dans un milieu d'acide nitrique, d'obtenir des films d'aspect noirâtres contenant du bismuth et du tellure ainsi que du tellure métallique par une codéposition potentiostatique. Cette même équipe a montré un an après [114] que la composition de l'électrolyte joue un rôle primordial sur la composition finale des films obtenus à un potentiel fixe (-250 mV vs Ag/AgCl). Ils ont ainsi montré la possibilité d'obtenir la solution solide $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_{3+x}$ en agissant sur la concentration des cations en solution.

Parallèlement, Magri et coll [115, 116, 117] ont étudié la synthèse électrochimique, par voie galvanostatique de semi-conducteurs d'alliages bismuth-tellure présentant des propriétés thermoélectriques. Ces auteurs ont décrit la synthèse comme une électroformation directe à partir d'un électrolyte contenant des ions Bi^{III} et Te^{IV} . Les films minces présentent une conductivité de type n et sont obtenus à partir de différentes solutions contenant différents rapports Bi/Te en milieu nitrique. Les films présentent tous un excès de tellure par rapport à Bi_2Te_3 mais une structure cristallographique identique à celui-ci. Il est également montré au cours de ces travaux qu'une évolution de la teneur atomique de tellure dans le film est obtenue en modifiant la densité de courant appliquée. Pour des densités de courant plus cathodiques, la teneur en tellure au sein du film diminue.

En 1998, Mamedov et son équipe [118] ont poursuivi sur cette idée de codéposition lors de l'étude de courbes de polarisations de solutions à base de bismuth et de tellure dans un milieu HCl- NH_4F . Les films obtenus, en faisant varier le potentiel, sont tous amorphes et biphasés dans chaque cas: mélange d'une phase Bi_2Te_3 et d'une seconde pouvant être soit du tellure à faibles potentiels

cathodiques appliqués, soit à du bismuth à forts potentiels cathodiques. Ils ont montré que, dans le premier cas, la conductivité électrique est de type n, alors que, dans le deuxième cas, les composés sont de type p.

En 1999, Fleurial et coll. [44, 119, 120] ont montré qu'il était possible d'électrodéposer des plots de semi-conducteurs Bi_2Te_3 de type n avec des diamètres allant de 6 à 60 μm . La synthèse électrochimique de ce composé est réalisée en milieu acide nitrique à $\text{pH} = 0$ avec des solutions dont le rapport des cations Bi/Te varie entre 0.7 et 0.8 avec des potentiels de déposition cathodique compris entre -5 et -75 mV vs Ag/AgCl. Des vitesses de déposition comprises entre 4 et 15 $\mu\text{m/h}$ sont obtenues et les dépôts présentent des rugosités inférieures au micron. Ces composés présentent tous une orientation préférentielle selon le plan (11.0) et présentent des coefficients Seebeck de l'ordre de -60 $\mu\text{V/K}$ à température ambiante.

Miyazaki et coll. [121] ont réalisé, en 2001, une étude dans un milieu nitrique présentant un rapport Bi/Te=2 en milieu nitrique avec un pH de 0,5. Ils ont montré qu'il était possible, à partir d'une même solution simplement en contrôlant le potentiel de dépôt, d'obtenir soit un composé de type p soit un composé de type n de Bi_2Te_3 . Ces études ont montré que plus le potentiel imposé est cathodique, plus le pourcentage atomique en bismuth du composé synthétisé est important. Dans leur étude, aucune caractérisation chimique n'a été effectuée sur les composés synthétisés mais elle se base sur l'évolution du paramètre de maille (a_h , augmentant lorsque la teneur en bismuth est supérieure à la stœchiométrie) et sur la détermination du coefficient Seebeck, bien qu'aucune valeur ne soit donnée.

En 2002, Martin Gonzales et coll. [122] ont publié une étude réalisée sur l'électrodéposition du tellure de bismuth à 2 °C et à $\text{pH} = 0$, à partir d'une solution contenant un rapport Bi/Te=3/4, qui affirme que la déposition peut s'effectuer selon deux réactions dépendant du potentiel imposé. La première réaction est la réduction de HTeO_2^+ en Te^0 suivie d'une réduction de ceux-ci en présence d'ions Bi^{3+} permettant ainsi la formation de Bi_2Te_3 à des potentiels inférieurs à -500 mV vs Ag/AgCl. La deuxième réaction, qui se produit à des potentiels égaux ou supérieurs à -500 mV vs Ag/AgCl voit la réduction de HTeO_2^+ en H_2Te suivie d'une réaction chimique avec les ions Bi^{3+} . L'obtention de tellure de bismuth s'effectue entre des potentiels compris entre -120 et -520 mV vs Ag/AgCl et il est ainsi possible d'obtenir des composés présentant soit un excès soit un déficit de bismuth, et cela à partir d'une seule et même solution. Les composés présentant un déficit en bismuth présentent des grains plus fins que les composés avec un excès de bismuth. Comme pour les synthèses réalisées par Fleurial, ces dépôts présentent tous également une orientation préférentielle selon le plan (11.0).

Les études menées par Michel et coll. [123] sont centrées sur un bilan des connaissances acquises concernant l'influence des paramètres chimiques et électrochimiques lors de l'élaboration de films du composé binaire Bi_xTe_y et plus particulièrement Bi_2Te_3 . Ce binaire a été obtenu au sein d'une solution contenant un rapport Bi/Te = 1 et une concentration $[\text{Bi}] = 2.10^{-2}$ M, dans un milieu nitrique

1 M. Elle a également montré que des potentiels compris entre -400 et -1100 mV vs ECS ainsi que des densités de courant comprises entre -0,35 et -0,5 A.dm² permettent l'électrodéposition de composés présentant des pourcentages atomiques de tellure allant de 61 à 62 %. Ces auteurs sont également les premiers à proposer une véritable étude de la texture des films en fonction des paramètres utilisés. Ils ont montré que l'orientation préférentielle des films électrodéposés est bien selon le plan (11.0), mais pour une gamme limitée de composition, et que cette orientation change en fonction de la stœchiométrie du composé [123, 124].

L'évolution des paramètres de maille en fonction des conditions électrochimiques a été mise en évidence ainsi qu'une croissance préférentielle en fonction de la composition des films électrodéposés ainsi obtenus. Des mesures de coefficient Seebeck sans recuit thermique ont été effectuées sur ces composés, et présentent des valeurs proches de -70 $\mu\text{V/K}$ pour les composés présentant un excès en tellure, alors que des composés de type $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$ présentent des valeurs de -20 $\mu\text{V/K}$.

Takahashi et coll. [125] ont réalisé, en 2004, une étude à partir d'une solution contenant 1 mM de TeO_2 et 0,86 mM de Bi complexé par de l'EDTA dans laquelle ils ont montré que les films obtenus à des potentiels plus cathodiques que -270 mV vs Ag/AgCl sont des films de type n présentant un excès de tellure et que la concentration en porteurs de charge augmente avec le potentiel. Le coefficient Seebeck mesuré sur ces films a atteint un maximum de -70 $\mu\text{V/K}$.

Yoo et coll. [126] ont réalisé, en 2005, la synthèse de films de Bi_2Te_3 en milieu nitrique. Des films avec une composition présentant une variation en tellure variant de 57 à 63 % ont été caractérisés d'un point de vue thermoélectrique avant et après un traitement thermique. L'équipe a montré qu'un recuit à 250 °C pendant 2 h permet d'augmenter considérablement le coefficient Seebeck, un optimum de -188,5 $\mu\text{V/K}$ ayant été ainsi atteint.

Heo et coll. [127] ont montré que des films de tellure de bismuth déposés à des potentiels moins cathodiques que -100 mV vs Ag/AgCl présentent une surface plus dense et plus lisse ainsi qu'une meilleure cristallinité. Ils ont également étudié les synthèses dans un milieu acide sulfurique à pH = 0,5. Des mesures de coefficient Seebeck effectuées s'étendent sur des valeurs comprises entre -70 et -125 $\mu\text{V/K}$ suivant le pourcentage de tellure au sein du film.

La maîtrise de la composition établie, des études complémentaires ont été réalisées dans l'optique d'optimiser la morphologie des films électrodéposés ainsi que leurs propriétés thermoélectriques.

Les travaux effectués par Zimmer et coll. [128] ont permis de montrer que l'ajout d'un tensioactif dans l'électrolyte permet de diminuer la rugosité des électrodépôts et ainsi d'obtenir des films présentant un aspect miroir. Il a également montré que les propriétés thermoélectriques peuvent en être améliorées, obtenant des résistivités électriques de 15 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ ainsi que des coefficients Seebeck

pouvant aller jusqu'à $-170 \mu\text{V/K}$. Wen et coll. [129] ont montré qu'un courant cathodique faible permet l'obtention de dépôts présentant une rugosité de surface plus faible. Ils ont ainsi défini une densité de courant limite pour la synthèse de tellure de bismuth s'élevant à $-2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^2$. Ils ont aussi montré que l'agitation de l'électrolyte permet une amélioration de la morphologie de surface. Les travaux de Wang et coll. [130] ont, quant à eux, permis de mettre en évidence que des films synthétisés à un même potentiel mais dans des électrolytes présentant des ratios Bi/Te différents présentent des différences de morphologie. Une augmentation de la concentration en bismuth réduisant ainsi la rugosité, ces auteurs ont obtenu des pouvoirs thermoélectriques allant jusqu'à $-110 \mu\text{V/K}$.

En 2006, Li et son équipe [131] ont obtenu par voie électrochimique en présence d'éthylène glycol, différentes compositions de films de Bi-Te de plusieurs centaines de micromètres d'épaisseur ($350 \mu\text{m}$). Les impacts sur l'aspect des films ainsi que sur l'adhérence au substrat en fonction de la concentration en éthylène glycol sont également mis en évidence. Les coefficients Seebeck mesurés sur ces films épais varient de -68 à $-85 \mu\text{V/K}$ et un traitement thermique de 2 h à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ sous atmosphère inerte permet un accroissement de celui-ci jusqu'à $-125 \mu\text{V/K}$. Ils ont aussi montré que ce même recuit entraîne une augmentation de la conductivité électrique, ce qui permet ainsi une augmentation du facteur de puissance des composés. Ils ont confirmé cela deux ans plus tard [132] sur des films épais de Bi-Te et des films Bi-Te dopés au Se. L'augmentation du coefficient Seebeck est aussi valable pour des dépôts de Bi-Sb-Te même si seulement des films fins ont été synthétisés.

Une autre technique d'élaboration par voie électrochimique envisagée pour l'obtention de films est la méthode ECALE (ElectroChemical Atomic Layer Epitaxy). Ce type de déposition consiste à déposer les deux éléments en couche atomique constituant le composé l'un après l'autre à partir de deux électrolytes bien distincts contenant chacun un seul élément. Cette technique a été utilisée pour la synthèse du tellure de bismuth par Yang et coll. [133] qui ont montré que l'obtention de composés de type Bi_2Te_3 peut se faire à des potentiels compris entre -4 et -6 mV vs ECS. Cependant, les films obtenus sont inhomogènes et présentent des grains possédant une taille de l'ordre du micron.

Depuis quelques années, ces matériaux sont aussi synthétisés sous forme de nanofils par voie électrochimique. Cela permet un accroissement du facteur de mérite en réduisant la conductivité thermique du réseau. Trahey et coll. [134] ont ainsi élaboré des nanofils de tellure de bismuth dans des matrices nanoporeuses d'alumine. Des remplissages de 93 % sont obtenus avec des tailles de croissance atteignant 62 à $68 \mu\text{m}$. Les analyses de texture de ces composés ont également montré une orientation préférentielle selon le plan (110), orientation optimale pour les applications thermoélectriques. Wang et son équipe [135] ont réussi à obtenir un coefficient Seebeck positif avoisinant les $+270 \mu\text{V/K}$, ce qui est supérieur à la valeur du matériau bulk. Lee et coll. [136] ont synthétisé des nanofils de BiTe dans des modes potentiostatique pulsé et galvanostatique. L'orientation préférentielle dans les deux cas est selon l'axe (110) et les coefficients Seebeck mesurés

sont de l'ordre de $55 \mu\text{V/K}$. Zhou et son équipe [137] ont obtenu des nanofils de $\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}$ en mode galvanostatique, qui présentent une orientation selon l'axe (110) ainsi que des coefficients Seebeck variant entre $+260$ (pour $\text{Bi}_{0,46}\text{Te}_{0,54}$) et $-10 \mu\text{V/K}$. En 2012, Frantz et coll. [138, 139] ont étudié l'évolution de la stœchiométrie de nanofils déposés dans des membranes polycarbonates en milieu HNO_3 avec du DMSO (50 %) ce qui permet d'améliorer le remplissage des pores.

En parallèle, d'autres méthodes de synthèses ont été explorées, et notamment la synthèse par voies pulsées. Richoux et coll. [140, 141] ont montré qu'il était possible d'améliorer l'état de surface et la morphologie en agissant sur différents paramètres du mode pulsé. Des courants de -100 mA/cm^2 sont appliqués pendant 10 ms alors qu'un temps de repos à $I = 0 \text{ mA}$ de 1000 ms permet à l'électrolyte de se réapprovisionner en matière avant la prochaine pulse. Les dépôts présentent tous un léger excès de tellure ainsi qu'une orientation préférentielle selon l'axe (110). Une équipe suisse menée par W. Glatz a réalisé des films de Bi_2Te_3 [142] par synthèse électrochimique pulsée. La méthode consiste en une combinaison de pulses cathodiques à potentiel imposé avec des temps de repos à courant imposé. Cette méthode a permis d'obtenir des vitesses de croissance atteignant les $50 \mu\text{m/h}$ et des épaisseurs de plusieurs centaines de microns. Ils ont également montré la possibilité de la synthèse de composés $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$ de type p et n, confirmés par des mesures de coefficient Seebeck. Un pourcentage atomique en tellure inférieur à 60 % montre un coefficient Seebeck positif de $55 \mu\text{V/K}$ alors qu'un film présentant un taux supérieur à 60 % en tellure présente un coefficient Seebeck négatif de l'ordre de $-40 \mu\text{V/K}$. Ils sont ainsi la première équipe à montrer la possibilité de l'obtention de films de binaire Bi-Te de type p par électrodéposition.

Des milieux non aqueux ont également été étudiés. Li [143] a ainsi étudié les effets de différents potentiels de dépositions en milieu DMSO contenant $5 \cdot 10^{-2} \text{ M Te}^{4+}$ et $3,75 \cdot 10^{-2} \text{ M Bi}^{3+}$ sur des potentiels allant de $-0,2$ à $-0,8 \text{ V vs Ag/AgCl}$ pour des composés présentant un excès de Te. Il a également montré qu'à des potentiels plus négatifs, la teneur en Te est plus dépendante de la concentration de Te dans l'électrolyte que du potentiel appliqué. Nguyen et son équipe [144] ont également étudié ce milieu en mode galvanostatique. Ils sont parvenus à synthétiser des composés de type n à -1 A/dm^2 présentant un coefficient Seebeck de $-134 \mu\text{V/K}$ avant traitement thermique (1 h à $150 \text{ }^\circ\text{C}$ sous N_2) alors que des densités de courant de $-0,5 \text{ A/dm}^2$ permettent d'obtenir des films de type p présentant des coefficients Seebeck de $104 \mu\text{V/K}$ augmentant jusqu'à $150 \mu\text{V/K}$ dans les mêmes conditions de traitements thermiques.

Nguyen et coll. [145] ont en 2012 étudié l'électrodéposition de ces composés dans de l'éthylène glycol. La composition des films peut être contrôlée en fonction du potentiel appliqué ou de la concentration de l'électrolyte ; un potentiel plus cathodique ou un ratio Te/Bi plus élevé augmente la teneur en tellure dans les films. Ils ont reporté des vitesses de croissance de l'ordre de $108,5 \mu\text{m/h}$ pour une solution contenant $0,4 \text{ M Bi}(\text{NO}_3)_3$, $0,2 \text{ M de TeCl}_4$ et $0,5 \text{ M de LiO}_3$ en tant que sel conducteur, pour une densité de courant de -5 A/dm^2 . Des potentiels inférieurs à -1 V vs ESH donnent

des composés de type n, alors que des potentiels compris entre -0,3 et -0,9 V vs ESH permettent l'obtention de matériaux de type p, avec un maximum de 240 $\mu\text{V/K}$ mesuré pour le coefficient Seebeck.

Soliman et coll. [146] ont réalisé, en 2010, des études sur des films épais (60 μm) de Bi-Te. Ils ont étudié les effets de l'agitation de l'électrolyte et de la distance entre la contre-électrode et l'électrode de travail. Une distance trop courte entre les électrodes augmenterait les champs électriques dégradant de ce fait la compacité des dépôts. L'agitation, quant à elle, favoriserait le dépôt de tellure dans les films. Un coefficient Seebeck de -82 $\mu\text{V/K}$ a été mesuré pour un film réalisé sans agitation à -3,1 mA/cm^2 .

Rostek et coll. [147] ont étudié les effets d'un traitement thermique sous atmosphère de tellure. Ils ont montré qu'il est possible d'augmenter le coefficient Seebeck (-130 $\mu\text{V/K}$) après un recuit de 60 h à 250 °C sous atmosphère de tellure, et que cela permet aussi un parfait contrôle de la répétabilité des dépôts obtenus en ajustant la stœchiométrie.

Le Tableau 7 regroupe quelques valeurs de coefficients Seebeck et résistivités électriques issues de la littérature ainsi que leurs épaisseurs et les électrolytes utilisés.

Electrolyte	Epaisseur (μm)	Coefficient Seebeck ($\mu\text{V/K}$)	Résistivité électrique ($\mu\Omega \cdot \text{m}$)	Référence
Bi/Te=1,25 ; Te= 10^{-3} M HNO ₃ pH 0	10-60	-40/-60 -200*	10 5	44
Bi/Te=1 ; Te= 10^{-3} M HNO ₃ pH 0	/	-63	/	121
Bi/Te=0,86 ; Te= 1.10^{-3} M pH 1	/	-70 type n -38 type p	14-62 type n 10^4	125
Bi/Te=0,8 ; Te= 10^{-3} M pH 0,5	6	-188,*	29,5-45,8	126
Bi/Te=1 ; Te= 10^{-3} M HNO ₃	2/10	-60 -210* riche en Te +30* riche en Bi	20-60 50* riche en Te 8* Bi riche en Bi	59
Bi/Te=1,53 ; Te= $2,6.10^{-3}$ M H ₂ SO ₄ pH 0,5	/	-100	14	127
Bi/Te=0,3-0,6 ; Bi+Te= 50.10^{-3} M pH 0	/	-54/-70 -100*	10	148
Bi/Te=0,25-1 ; Te= 10.10^{-3} M HNO ₃ pH 0	/	-70/-80	7	130
Bi/Te=1,16 ; Te= 80.10^{-3} M HNO ₃ pH 0	500	+55 riche en Bi -40 riche en Te	/	142
Bi/Te=1,3 ; Te= 10.10^{-3} M HNO ₃ pH 0 Ethylène Glycol	200	-70 -120*	22 25*	131

Tableau 7 : Récapitulatifs de certaines méthodes de synthèse de films Bi_2Te_3 et leurs propriétés thermoélectriques (*valeurs après traitement thermique)

I.3.2. Synthèse de Sb_2Te_3 et $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$

L'électrodéposition de films minces Sb_2Te_3 a été reportée par Leimkuhler et son équipe [149] sur des substrats d'ITO. La solution consistait en un milieu HCl tamponné à $\text{pH}=4,25$ avec 0,5 M de KCl, 0,2 mM de TeO_2 et des concentrations en antimoine allant de 0,08 à 0,16 mM de SbCl_3 . Des films stœchiométriques ont été obtenus à des potentiels compris entre -600 et -700 mV vs Ag/AgCl indépendamment du ratio Sb/Te en solution. Jusqu'à 500 nm les films présentent un aspect miroir, au-delà, ils sont grisâtres.

Les recherches portant sur la synthèse du composé ternaire à base d'antimoine sont bien plus récentes. Les premières études sur les films de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ ont été menées par Fleurial et coll. en 1999 [44], ainsi que par les équipes de Nedelcu en 2001 [150, 151] ou de Tittes en 2007 [152]. Tittes et coll. ont montré la nécessité de travailler sous des conditions potentiostatiques et la synthèse sous agitation a permis d'améliorer la qualité des films et d'en réduire la rugosité. Des nanofils de ce composé ont été réalisés par Martin-Gonzales pour la première fois en 2003 [153]. Lors de ces synthèses, la principale difficulté rencontrée était l'obtention de solution aqueuse contenant de fortes concentrations en antimoine. Par ailleurs, les films obtenus par électrodéposition présentent une forte porosité et des croissances dendritiques dès qu'un potentiel plus négatif que -120 mV vs ECS est appliqué ou dès que les concentrations en antimoine sont trop faibles. Del Frari et coll. [154] ont montré qu'il est possible d'obtenir de fortes concentrations d'antimoine dans un milieu très complexant. Ils ont réalisé différentes synthèses de films, obtenant ainsi des films de stœchiométrie $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ pour une large gamme de potentiels s'étalant de - 0,15 à - 0,30 V/ECS pour un électrolyte présentant les concentrations suivantes : $[\text{Te}] = 10^{-2}$ M et $([\text{Bi}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}] = 1$ avec $[\text{Sb}]/[\text{Bi}] = 3$. Il a aussi été montré que la composition détermine le type de conductivité des films. Ainsi, les composés riches en antimoine présentent un type p avec un coefficient Seebeck de 25 $\mu\text{V}/\text{K}$ alors que les composés riches en bismuth sont de type n avec un coefficient Seebeck proche de -75 $\mu\text{V}/\text{K}$. Elles ont aussi montré qu'un traitement thermique à 200 °C pendant 1 h permet de faire passer le coefficient Seebeck d'un film stœchiométrique $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ de -55 à 155 $\mu\text{V}/\text{K}$ et que la résistivité électrique en est réduite d'un facteur 5.

Huang et coll. [155] ont mis en évidence qu'un potentiel de dépôt plus fort permet l'obtention de composés dendritiques de type $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$. Les résultats obtenus montrent qu'un film synthétisé à un potentiel de - 0,5 V vs SCE possède une composition de type $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ avec un coefficient Seebeck de 213 $\mu\text{V}/\text{K}$.

Des études ont également été menées sur la synthèse de ce composé en mode pulsé. Ce mode de synthèse électrochimique consiste à appliquer un courant pendant une durée appelée t_{on} puis d'appliquer un courant nul durant un laps de temps t_{off} afin de permettre un réapprovisionnement en cations à l'interface de l'électrode. Del Frari et coll. [156] puis Richoux et coll [157] ont montré que

ce mode de synthèse a permis d'améliorer la rugosité et de réduire la porosité des films. Après un traitement thermique d'une heure sous atmosphère d'argon à 200 °C, les films ont montré un coefficient Seebeck de 180 $\mu\text{V/K}$. La réduction du temps durant lequel le courant est appliqué, t_{on} , permet d'augmenter la conductivité électrique, conséquence de films plus denses. Des t_{on} compris entre 3 et 4 secondes ont donné les meilleurs facteurs de puissance (600 $\mu\text{W/K}^2/\text{m}$) et une augmentation de ce temps conduit à une forte réduction de ce facteur.

Xiao et coll. [158] ont montré que l'électrodéposition de films $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ à partir de solutions d'acide nitrique et tartrique était possible. Ils ont étudié les effets de la concentration en Bi^{3+} en solution sur la composition des films obtenus. Des films compacts, denses et présentant une vaste gamme de compositions ont été obtenus en variant la concentration de l'électrolyte et le potentiel de dépôt. La concentration $[\text{Bi}^{3+}]$ varie de 0,1 à 0,5 mM alors que les autres sont fixées : $[\text{HTeO}^{2+}] = 0,7 \text{ mM}$, $[\text{SbO}^+] = 1,6 \text{ mM}$ et acide tartrique et nitrique respectivement 33 mM et 1 M.

En 2008, l'équipe de Ueda [159] a obtenu des films minces de Sb_2Te_3 à partir d'une solution contenant des sels fondus de $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ et différentes concentrations en Sb allant de $2,5 \cdot 10^{-3}$ à $40 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ et pour une concentration de Te fixée à $10 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Ils ont montré qu'il y a une relation linéaire entre l'évolution de la composition des films obtenus et celle de l'électrolyte.

Les études sur les dépôts de ces deux composés se poursuivent afin d'améliorer la qualité des dépôts. Park et coll. [160] ont montré que pour des dépôts en milieu HNO_3 1 M, 1,6 mM Sb_2O_3 , 0,7 mM TeO_2 et 33 mM d'acide tartrique, la morphologie des films dépend du potentiel appliqué, de la composition du film ainsi que de son épaisseur. Ils ont ainsi noté un changement de morphologie au cours de la croissance : le début de croissance présente une structure granulaire avant de changer pour une croissance en aiguilles. Un traitement thermique ne modifie pas cette structure, mais il modifie grandement la cristallinité. Ainsi, des dépôts amorphes deviennent cristallisés et présentent la structure rhomboédrique après traitement thermique selon une orientation (015). Qiu et coll. [161] ont étudié la synthèse de films de Bi-Te, Bi-Sb-Te et Bi-Te-Se. Ils ont obtenu des films de Bi-Sb-Te de stœchiométrie $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ à différents potentiels et ont obtenu des films cristallisés de structure rhomboédrique typique de Bi_2Te_3 avec une orientation préférentielle selon (101) directement après synthèse sans traitement thermique.

Li et coll. [162, 163] ont étudié la possibilité de synthèse dans deux milieux différents : acide chlorhydrique et acide nitrique, avec différentes concentrations en cations. Le composé présentant le meilleur coefficient Seebeck (213 $\mu\text{V/K}$) a été réalisé dans le milieu nitrique à -0,5 V vs ECS, avec une stœchiométrie $\text{Bi}_{0,47}\text{Sb}_{1,36}\text{Te}_{3,17}$ mais présente une forte rugosité, limitant son utilisation à des micromodules. Un composé $\text{Bi}_{0,22}\text{Sb}_{1,48}\text{Te}_{3,30}$ présentant la meilleure morphologie possède une résistivité de $1,27 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ et un coefficient Seebeck de 119 $\mu\text{V/K}$. Celui-ci a été obtenu à un potentiel de -0,1 V vs ECS en milieu HCl. En milieu DMSO [164], ils ont montré qu'il est plus facile d'obtenir

des dépôts homogènes et réguliers. Les films obtenus à des potentiels allant de -200 mV à -400 mV vs ECS présentent les meilleurs aspects de surface, et possèdent des résistivités de $8,29.10^{-5} \Omega.m$ et des coefficients Seebeck de $168 \mu V/K$. Des traitements thermiques de 4 h à $250 \text{ }^\circ C$ sous N_2 ont permis de réduire la résistivité à $3,34.10^{-5} \Omega.m$. Le coefficient Seebeck n'a augmenté qu'à $185 \mu V/K$. Pour des potentiels plus négatifs, un enrichissement en Sb a été noté, et les dépôts présentent des coefficients Seebeck négatifs avant traitement thermique.

Ma et coll. [165] ont étudié la déposition électrochimique de films de Bi-Te et de Sb-Te ainsi que leur succession dans le cadre de l'obtention de multicouches. L'électrodéposition s'est faite par une méthode pulsée mixte, comprenant un dépôt à potentiel imposé durant le t_{on} et un courant nul appliqué durant le temps de pause t_{off} . Contrairement aux films de Bi_2Te_3 obtenus, les films de Sb_2Te_3 présentent une structure amorphe reflétant une importante résistivité électrique. Après un traitement thermique à $130 \text{ }^\circ C$, les films présentent une conductivité de type-p ainsi qu'un aspect cristallin. Les phases de Sb_2Te_3 déposées sur des films de Bi_2Te_3 présentent toujours une structure amorphe et leur différence de conductivité (n et p) empêche leur application en tant que multicouche d'un point de vue industriel pour l'instant.

En 2012, Lensch-Falk et son équipe [166] ont réussi à obtenir des films minces de Sb_2Te_3 présentant une structure dense, polycristalline et proche de la stœchiométrie sans nécessité d'effectuer un post-traitement thermique. Ils ont également étudié l'impact de la durée des pulses sur la structure et la texture des films, qui présentent une conductivité thermique très basse ($< 2 \text{ W/K.m}$).

Tout comme le binaire, des études portent également sur la synthèse de nanofils. Ainsi, Martin Gonzales et coll. [153] ont été dans les premiers à réaliser la synthèse de nanofils de Bi-Sb-Te. Les dépôts ont été effectués en mode potentiostatique dans une membrane nanoporeuse d'alumine. Les fils obtenus présentent une seule phase polycristalline, une stœchiométrie $(Bi_{0,3}Sb_{0,7})_2Te_3$ et une orientation préférentielle selon l'axe (110). Xiao et coll. [167] ont montré qu'il y a un changement d'orientation en fonction de la stœchiométrie des nanofils. Ainsi, leur synthèse dans des membranes en polycarbonate montre une orientation préférentielle selon l'axe (110) pour des composés riches en bismuth ($Bi_{1,8}Sb_{0,1}Te_{3,1}$), et une orientation (015) pour des composés riches en antimoine ($Bi_{0,6}Sb_{1,4}Te_3$).

Cette synthèse de nanofils s'est ensuite répandue et d'autres équipes ont amélioré les propriétés des nanofils. En 2010, Mannam et son équipe [168] ont obtenu un coefficient Seebeck de $-630 \mu V/K$ à -150 mV vs SCE. En 2014, J. Schoenleber a effectué des synthèses de nanofils sur différentes membranes en polycarbonates et a obtenu des coefficients Seebeck maximaux de $+437,6 \mu V/K$ pour des composés de type p et de $-221,6 \mu V/K$ pour le type n, avec des potentiels de transitions compris entre 0 et +50 mV, menant à des puissances de sorties très faibles estimées de 0,89 nW et 2,38 nW respectivement [169].

Electrolyte	Epaisseur (μm)	Coefficient Seebeck (μV/K)	Résistivité électrique (μΩ.m)	Référence
Bi= non donnée / Sb=9.10 ⁻³ M Te=25.10 ⁻³ M HCl=6 M	30/50	+120/+150	70/100	151
Bi=2,5.10 ⁻³ M / Sb=7,5.10 ⁻³ M Te=10.10 ⁻³ M Acide Tartrique 0,1 M HClO ₄ 1 M	5	+180	250	156
Bi=19.10 ⁻³ M / Sb=5,6.10 ⁻³ M Te=10.10 ⁻³ M Acide Tartrique 0,2 M HNO ₃ 1 M	1	+65	/	132
Bi=1,5/2.10 ⁻³ M / Sb=3,6/18.10 ⁻³ M Te=12,4/10.10 ⁻³ M HCl ou HNO ₃ 1 M Ac. Tartrique Ac. Citrique 0,65 M	10	+213 HNO ₃ +154 HCl	- 400	148

Tableau 8 : Récapitulatifs de certaines méthodes de synthèse de films de $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ et leurs propriétés thermoélectriques

I.4. Objectif du travail

L'objectif de ce travail est de réaliser un module thermoélectrique pouvant être mis en place directement sur les échangeurs thermiques automobiles de type radiateur en utilisant la synthèse par voie électrochimique. Cela nécessite donc dans un premier temps de définir un substrat adapté. Ensuite, les techniques de lithographie ont été mises à profit pour structurer ce dernier. Les échangeurs thermiques concernés par notre étude sont décrits en Figure 23. Les conditions d'utilisation et la géométrie de l'échangeur imposent les conditions suivantes :

- une température de fonctionnement comprise entre 60 et 100 °C qui oblige à avoir recours aux matériaux thermoélectriques décrits dans les chapitres précédents
- un espacement entre les ailettes qui ne peut être inférieur à 300 μm. Par conséquent, 300 μm sera l'épaisseur minimale acceptable des couches thermoélectriques pour les modules
- un matériau support en aluminium anodisé. Les éléments du module doivent donc être compatibles avec ce type de substrat.

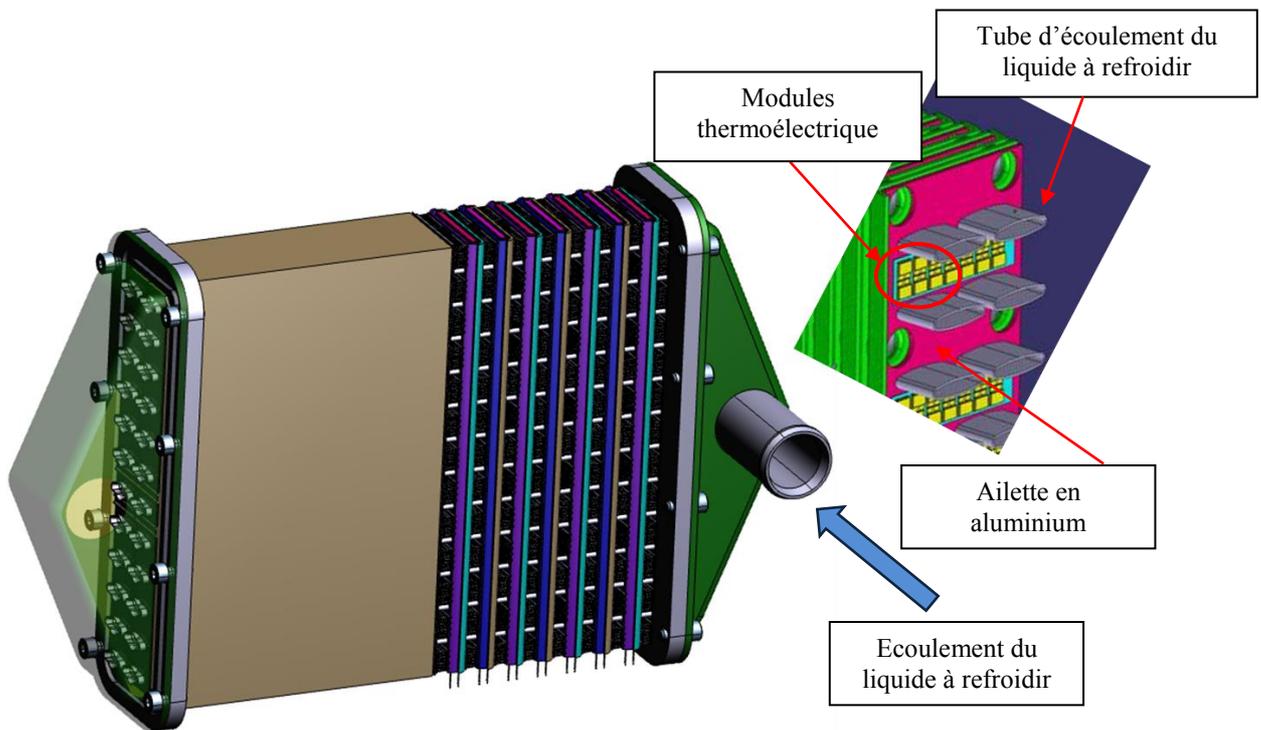


Figure 23 : Schéma de l'échangeur thermique avec des modules intégrés

Les ailettes du radiateur sont représentées sur la Figure 23 dans l'encadré à droite par la succession de plaques roses et vertes. Les ailettes, par leur géométrie et leur conception, peuvent présenter une différence de température de l'une à l'autre lors du passage du liquide à refroidir (dans les tubes en aluminium gris) dont l'écoulement est représenté par les flèches bleues au sein d'un tube. L'idée est de placer des modules thermoélectriques entre les ailettes (tels que représentés sur le schéma en jaune), afin de réutiliser cette différence de température pour la transformer en énergie électrique et ainsi réinjecter cette dernière dans le système automobile global.

I.5. Conclusion

Bien qu'étant disponibles dans le commerce depuis longtemps, les générateurs thermoélectriques conventionnels, par leurs procédés d'élaboration, ne sont pas transposables à l'application visée dans le cadre de la thèse. L'espacement limité entre les sources chaudes et froides de l'échangeur rend impossible l'utilisation des modules déjà existants et nous oblige à imaginer une conception originale et spécifique aux échangeurs automobiles.

Les matériaux thermoélectriques à choisir sont ceux de la famille des chalcogénures de bismuth et d'antimoine. Ce choix est imposé par la température de fonctionnement de l'échangeur qui se situe entre 70 °C et 90 °C en fonctionnement normal. A cette température, les composés à base de bismuth, tellure et antimoine sont reconnus comme étant les plus performants.

Le choix de la synthèse par électrodéposition s'impose également. La contrainte d'avoir des matériaux thermoélectriques d'épaisseurs supérieures à 300 μm interdit d'envisager les techniques physiques d'évaporation ou de dépôts chimiques qui sont limitées à 1 μm environ. Quant aux techniques de synthèse classique par fusion, elles devraient être suivies d'une étape de découpe extrêmement difficile à mettre en œuvre pour obtenir les matériaux de 300 μm et qui entraînerait une perte de matière importante.

De nombreuses études ont été publiées sur les synthèses électrochimiques de Bi_2Te_3 et de $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$. La synthèse du composé binaire est la plus maîtrisée et se déroule quasiment systématiquement en milieu acide nitrique 1 M contenant des concentrations adéquates en Bismuth et Tellure. Toutefois, ces protocoles sont définis pour des épaisseurs faibles et un travail devra être fait pour vérifier qu'ils sont transposables pour l'obtention de films épais. Les résultats sur le composé ternaire à base d'antimoine sont plus disparates. Le milieu acide perchlorique/acide tartrique proposé par Del Frari et coll. [118] pour l'obtention de la bonne stœchiométrie et l'application de courants ou de potentiels pulsés proposés par Glatz [116] et Del Frari [128] pour l'obtention de films cohérents semblent être les meilleures voies à suivre. Toutefois, comme pour le binaire, les résultats de la bibliographie ne concernent que des films d'épaisseur relativement faible et un travail important devra être entrepris pour appliquer ces procédés pour la synthèse de films épais.

Enfin les études présentant des modules complets, avec des dépôts structurés, font toutes appel à des étapes de lithographie utilisant la résine SU-8 qui semble être la seule technologie offrant la possibilité de structurer des films de plusieurs centaines de microns. Toutefois, les quelques articles ne donnent que très peu d'informations techniques et un travail conséquent va devoir être mené pour définir toutes les étapes de lithographie permettant d'élaborer un module.

Chapitre II : Principes et méthodes expérimentales

Chapitre II : Principes et méthodes expérimentales

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

II.1. Electrolytes

II.1.1. Conditions imposées par la chimie du bismuth

Le bismuth est un semi-métal du groupe V qui possède une configuration électronique s^2p^3 . Il est présent en solution, selon le pH et la concentration, sous la forme d'espèces au degré +III (Bi^{3+} , BiOH^{2+} , BiO^+ , Bi_2O_3) et éventuellement au degré +V (BiO_3^-). Cependant, seul l'état +III permet l'obtention de solutions concentrées de cet élément.

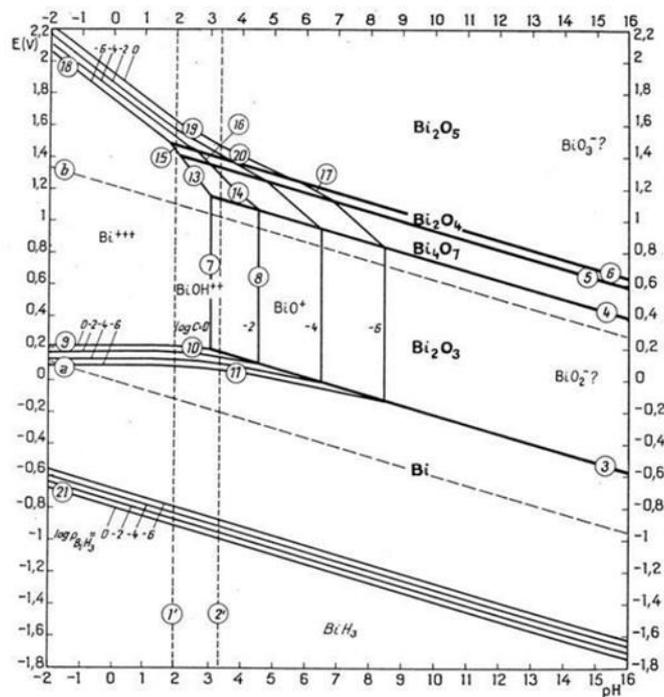
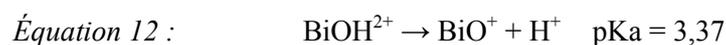
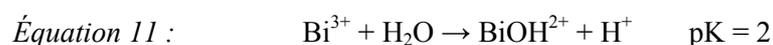


Figure 24 : Diagramme d'équilibres potentiel-pH du bismuth à 25°C d'après Pourbaix [170]

Compte tenu de sa taille et de sa charge, le cation Bi^{3+} développe un caractère acide marqué en solution aqueuse (Figure 24), se caractérisant par les couples donnés aux Équation 11 et Équation 12.



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

II.1.2. Conditions imposées par la chimie du tellure

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

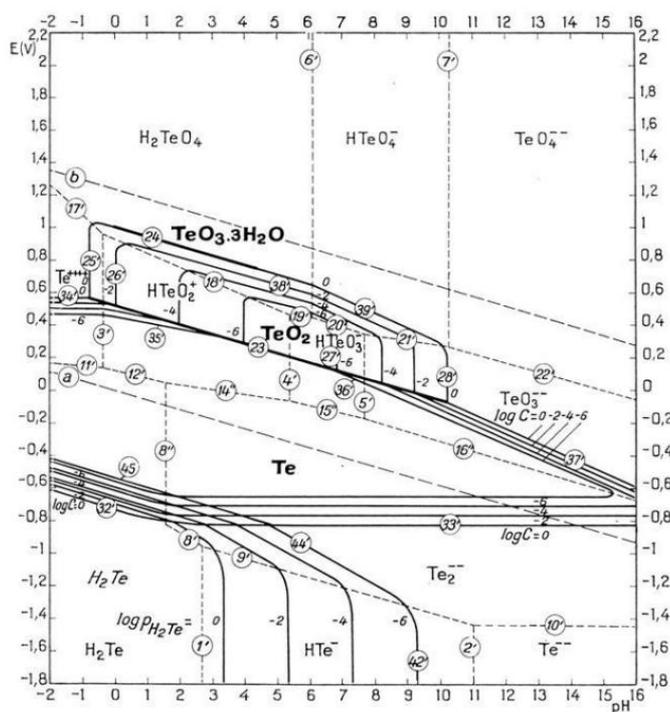
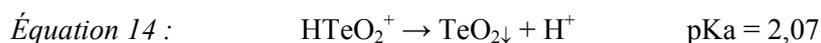
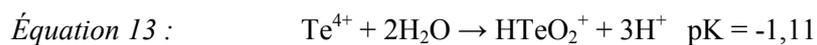


Figure 25 : Diagramme d'équilibres potentiel-pH du tellure à 25°C d'après Pourbaix [170]

Le diagramme potentiel-pH (Figure 25) témoigne de leur stabilité. Le tellure apparaît sur ce diagramme comme un élément relativement noble, stable en solution aqueuse, exempte d'oxydants. Toutefois, des espèces solubles compatibles avec le domaine de l'eau existent pour le degré +IV présentant un caractère acide très prononcé :



De plus, le composé TeO_2 se présente comme un oxydant amphotère en se dissolvant en milieu basique sous les formes HTeO_3^- et TeO_3^{2-} . Il est donc nécessaire, pour la préparation de solutions à base de tellure, d'utiliser un milieu acide oxydant pour stabiliser une forme soluble.

II.1.3. Conditions imposées par la chimie de l'antimoine

L'antimoine présente, selon le diagramme de Pourbaix, des états de valence +III et +V (Figure 26).

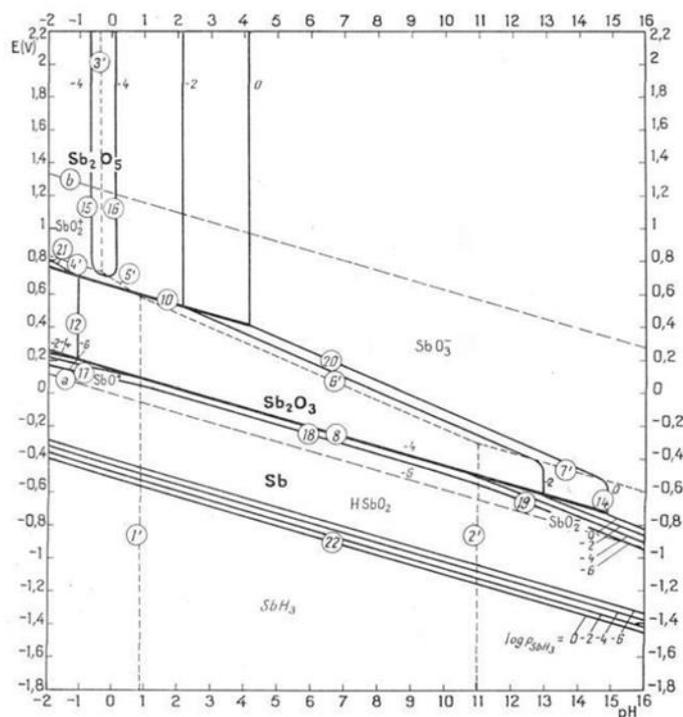
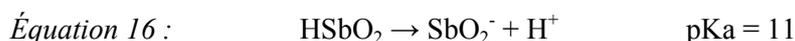


Figure 26 : Diagramme d'équilibres potentiel-pH de l'antimoine à 25° C d'après Pourbaix [170]

Un caractère acide marqué se présente pour le degré +III selon les Équation 15 et Équation 16 :



L'antimoine peut être oxydable à l'état trivalent en cation antimonyle SbO^+ , en anhydride antimonieux Sb_2O_3 soluble sous forme d'acide antimonieux HSbO_2 et en antimonite SbO_2^- . Le diagramme d'équilibres présente ces éléments comme stables en milieu aqueux ; néanmoins la solubilité des sels d'antimoine +III est très faible. Mais, l'antimoine forme, à cet état de valence, de nombreux complexes en milieu chlorhydrique, sulfurique, tartrique, fluorhydrique, sulfhydrique, augmentant, par la même occasion, la stabilité des cations.

La réduction électrochimique des ions Sb^{III} peut être réalisée en milieu acide ou basique mais un milieu complexant s'avère nécessaire pour atteindre des concentrations de l'ordre de 10^{-2} M.

II.1.4. Préparation des solutions

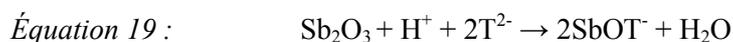
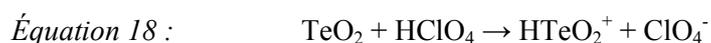
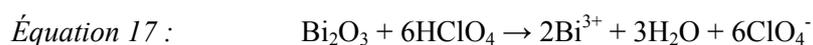
II.1.4.1. Solutions binaires Bi-Te

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

Après dissolution totale, la solution est diluée dans de l'eau osmosée jusqu'à obtention d'une concentration en acide de 1 N. Les solutions présentent une concentration égale de Te^{IV} et de Bi^{3+} de $2 \cdot 10^{-2}$ M, choisie par rapport aux études précédentes par S. Michel [171].

II.1.4.2. Solutions ternaires Bi-Sb-Te

Les solutions ternaires ont été préparées par dissolution d'oxyde de bismuth Bi_2O_3 , d'oxyde de tellure TeO_2 et d'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 en milieu perchlorique HClO_4 , acide tartrique $(\text{CHOHCOOH})_2$ (noté H_2T , T^{2-} étant les ions tartrates). Un milieu acide étant indispensable à la stabilité des ions Bi^{III} et Te^{IV} , le choix a suivi les précédentes études de D. Del Frari et V. Richoux [172,173]. Le choix s'était porté sur l'ion ClO_4^- car non électroactif, alors que l'acide tartrique avait été retenu pour son caractère très complexant nécessaire à la dissolution totale de l'antimoine. Bi_2O_3 et TeO_2 sont, dans un premier temps, dissous ensemble en milieu perchlorique concentré et chauffé, alors que Sb_2O_3 est dissous séparément, par l'acide tartrique à chaud, selon les équations suivantes :



Une fois les deux solutions limpides, elles sont mélangées et ajustées au volume souhaité par ajout d'eau osmosée. La concentration en Te^{IV} est fixée à 10^{-2} M, conformément aux études faites par D. Del Frari [172] et les concentrations en Bi^{III} et Sb^{III} varient suivant les rapports $([\text{Bi}^{\text{IV}}]+[\text{Sb}])/[\text{Te}]$ et $[\text{Sb}]/[\text{Bi}]$ souhaités.

II.1.4.3. Solutions binaires Bi-Sb

Les solutions ont été préparées par dissolution de bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, et de Sb_2O_3 . Un milieu acide et suffisamment complexant étant nécessaire pour la dissolution totale de Sb_2O_3 , le milieu sélectionné a été celui développé et étudié par F. Besse [174] comprenant de l'acide chlorhydrique HCl 1 M et du chlorure de sodium NaCl à 4 M. La concentration d'antimoine a été fixée à 10^{-1} M et deux concentrations de bismuth ont été étudiées. Du sulfate d'hydrazine ($\text{N}_2\text{H}_6^+, \text{SO}_4^{2-}$) a également été ajouté afin de réduire le chlore qui se forme à la contre-électrode lors de la réaction électrochimique ; cette élimination est recherchée car en plus d'être toxique, le chlore peut perturber la réduction du dépôt. La solution avec un rapport $\text{Sb}/\text{Bi} = 1$ est préparée de la manière suivante, afin d'éviter aux sels d'antimoine $\text{Sb}(\text{OH})_3$ de précipiter : deux solutions à volumes égaux de bismuth à une concentration de $2 \cdot 10^{-2}$ M et d'antimoine à $2 \cdot 10^{-2}$ M.

II.2. Etude électrochimique et synthèse

II.2.1. Etudes analytiques

L'analyse du comportement électrochimique des différentes solutions a été réalisée en utilisant un montage classique à trois électrodes (Figure 27).

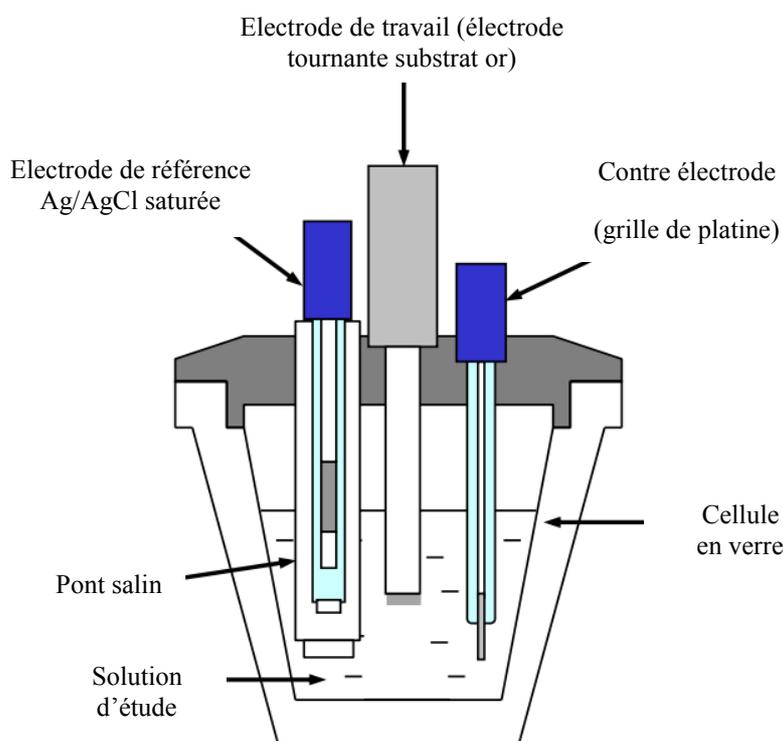


Figure 27 : Cellule utilisée pour les études analytiques

Pour le tracé des courbes voltampérométriques, l'électrode de travail utilisée est une électrode tournante d'or. L'utilisation d'une électrode tournante (surface 3,14 mm²) permet d'effectuer des voltampérométries cycliques sans être limité par l'apport de matière. L'électrode de référence utilisée est une électrode Ag/AgCl saturée (Radiometer). La contre-électrode est une grille de platine. L'appareil utilisé pour ces études analytiques ainsi que pour effectuer les dépôts est un potentiostat/galvanostat Autolab piloté par ordinateur avec le logiciel Nova 1.6.

II.2.2. Préparation des substrats

Différents substrats ont été utilisés selon l'étude effectuée. Pour les synthèses électrochimiques, des substrats en aluminium sont utilisés, et, pour les substrats des modules, des essais sur verre, Si/SiO₂ et sur aluminium ont été effectués.

Dans l'optique de l'application industrielle finale, l'implantation des modules sur des ailettes de radiateur automobile, une anodisation de l'aluminium est nécessaire pour isoler électriquement le substrat des modules thermoélectriques. A cette fin, après avoir été nettoyés à l'eau, à l'acétone puis à l'éthanol, les substrats d'aluminium ont été anodisés par voie électrochimique, en milieu acide H₂SO₄ à 180 g.L⁻¹ (soit 3,6 M) pendant 10 min à une densité de courant de -15 mA/cm². Une vérification de l'isolation électrique a été effectuée après chaque anodisation afin de s'assurer de la bonne qualité de la couche d'oxyde formée. Les substrats en aluminium utilisés pour la réalisation du module ont subi le même traitement.

Puisque la connexion électrique entre les plots sera réalisée sur la face isolante des substrats afin d'éviter tout court-circuit entre les modules et le substrat, ceux-ci ont reçu par pulvérisation cathodique une couche d'accroche de 5 nm de Cr suivie d'une couche de 65 nm d'au afin de procéder à l'électrodéposition. Les substrats qui ont été utilisés pour la lithographie ont, quant à eux, reçu une couche d'accroche de 10 nm de Ti et ensuite une couche de 150 nm d'au.

II.2.3. Préparation du porte-échantillon

Dans l'application finale, le substrat est entièrement anodisé sur les deux faces, et une seule face a été métallisée afin d'effectuer le contact électrique. Afin d'éviter une métallisation des deux côtés entraînant ainsi une perte de temps et un coût non négligeable, il a fallu envisager un porte-échantillon capable de réaliser le contact électrique uniquement sur la face supérieure du substrat. Le porte-échantillon est schématisé dans la Figure 28 : une tige métallique est reliée à un cercle de laiton qui assure le contact électrique via la face supérieure de l'échantillon. Un joint torique permet de maintenir une parfaite étanchéité au sein du porte-échantillon. Celui-ci est taillé de manière à ce que la surface active du substrat soit un cercle de 1 cm de diamètre (0,785 cm²).

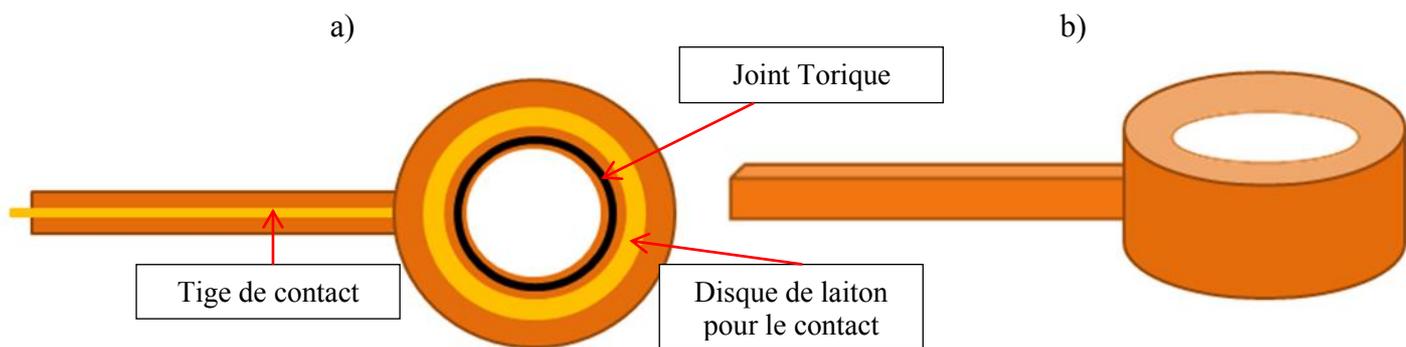


Figure 28 : a) Vue de l'intérieur du porte-échantillon ; b) vue de flanc du porte-échantillon

II.2.4. Synthèses électrochimiques

Les synthèses sont réalisées dans le porte-échantillon décrit en Figure 28, et celui-ci est mis en place en tant qu'électrode de travail dans un montage électrochimique classique à trois électrodes. L'électrode de référence utilisée est une électrode Ag/AgCl saturée. La contre-électrode, sauf mentions contraires, est une grille de Pt mise en vis-à-vis de l'électrode de travail.

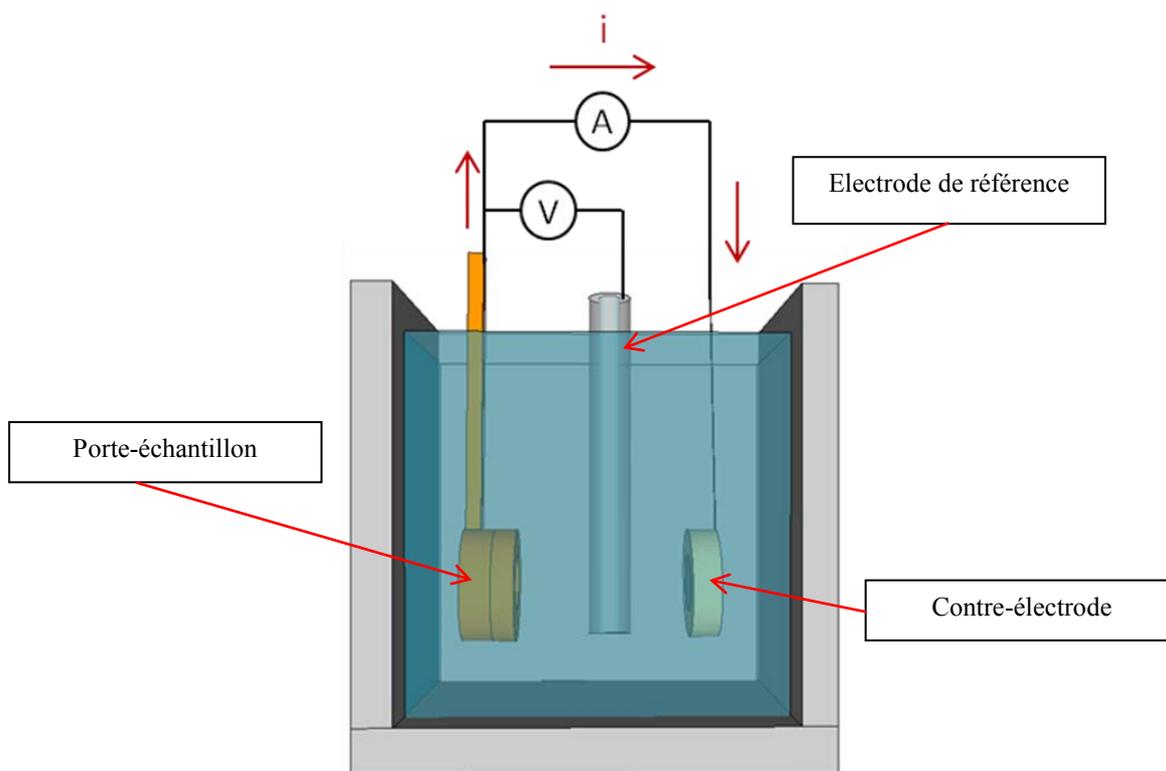


Figure 29 : Schéma de la cellule utilisée pour l'électrodéposition sur des surfaces de $0,785 \text{ cm}^2$

Le volume de l'électrolyte est de 300 mL et un barbotage à l'argon est effectué avant chaque manipulation pendant une durée de 15 min afin de procéder à la désoxygénation de la solution. Par la

suite, une atmosphère inerte de ce même gaz est maintenue durant toute la durée de l'électrodéposition.

II.3. Méthodes de caractérisations

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

II.3.1. Analyses cristallographiques

Les échantillons obtenus ont été analysés par diffraction des rayons X avec un appareil BRUKER D8 Advance équipé d'un détecteur Lynxeyes (système θ - θ) en utilisant la radiation $K_{\alpha 1}$ du cuivre (0,15405 nm). Les analyses sont faites pour des angles 2θ compris entre 20 et 80 °, avec une vitesse d'analyse de 2 °/min.

II.3.2. Etude de la morphologie et de la composition

Les observations de surface ont été réalisées à l'aide de microscopes électroniques à balayage Philips XL30 et Tescan VEGA SBeasy probe équipés de détecteurs EDS Bruker. Les composés à observer ont d'abord été rincés à l'acide nitrique 1 N, à l'eau distillée puis ensuite à l'éthanol.

- Pour l'observation de la morphologie, les films sont placés sur un porte-échantillon recouvert d'un scotch double-face de graphite.
- Pour le contrôle de la stœchiométrie, les composés sont enrobés dans une résine (Escil) puis polis dans un premier temps grâce à des papiers de SiC avec des granulométries décroissantes (120, 500, 800, 1200, 2000) et ensuite avec des pâtes diamantées de 3 et 1 μm . Une fois les échantillons polis, une couche de carbone est pulvérisée dessus afin de favoriser leur observation au MEB.

II.3.3. Mesure du coefficient Seebeck

Les mesures de coefficient Seebeck ont été effectuées avec un montage maison. Le dispositif est schématisé dans la Figure 30.

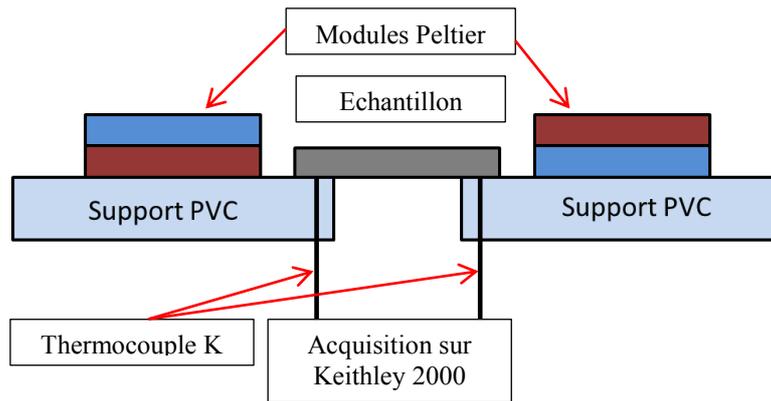


Figure 30 : Schéma du montage de la mesure de l'effet Seebeck

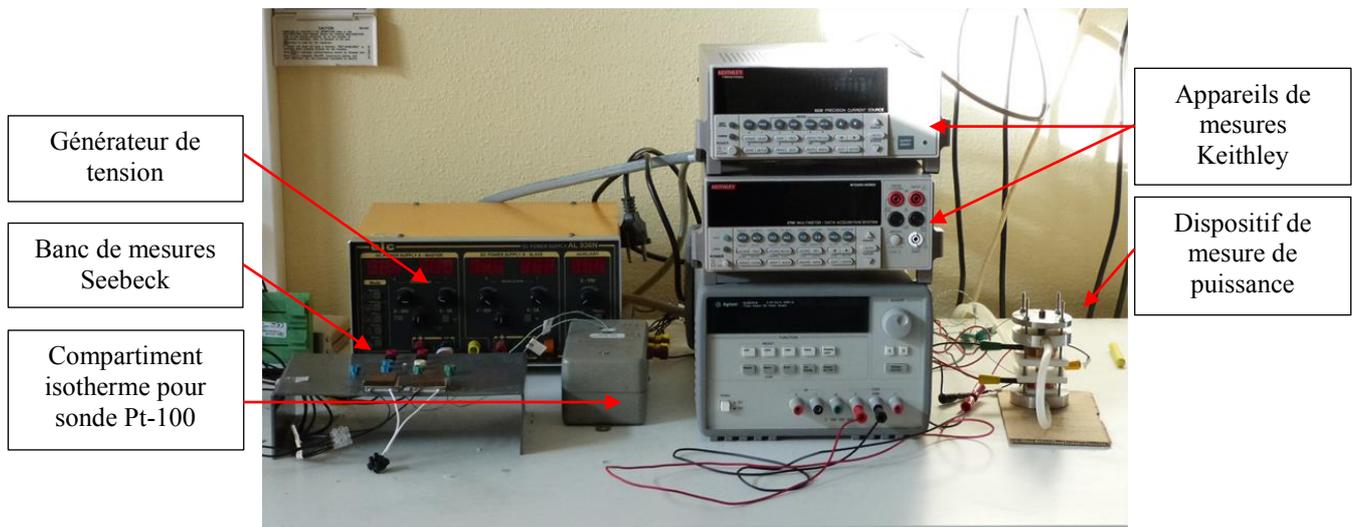


Figure 31 : photo du banc de mesure du coefficient Seebeck et de puissance pour les modules thermoélectriques

Le montage est mis en place sur un support en PVC. Afin d'éviter un gradient thermique dans le PVC, un trou d'un diamètre de 8 mm a été fait, au-dessus duquel est placé l'échantillon dont on veut déterminer le coefficient Seebeck. La différence de température est établie par les deux modules Peltier, avec une surface chaude d'un côté de l'échantillon à caractériser, et la surface froide de l'autre côté. La différence de potentiel est mesurée par des thermocouples de type K placés de part et d'autre de l'échantillon.

Le coefficient Seebeck repose sur la détermination d'une différence de potentiel induite par une différence de température connue :

$$\text{Équation 20:} \quad S(T) = \frac{\Delta V}{\Delta T} \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta V}{\Delta T} \right)_T$$

En pratique, le coefficient Seebeck dit « absolu » S_{abs} correspond à la somme d'un coefficient Seebeck de référence S_{ref} dépendant du type de matériau utilisé pour les mesures électriques de

différence de potentiel, et d'un coefficient Seebeck relatif S_{rel} mesuré par le dispositif présenté ci-dessus.

$$\text{Équation 21 : } S_{abs} = S_{réf} + S_{rel}$$

Si la mesure était effectuée comme sur le schéma de la Figure 30, le coefficient de référence aurait été celui des thermocouples de type K, en chromel/alumel, dont la valeur avoisine les $20 \mu\text{V/K}$, apportant ainsi une erreur importante sur les mesures. L'acquisition des mesures est donc faite ici par un programme développé sur Labview. Ce programme prend en compte la nature des thermocouples afin de retirer cette valeur de coefficient Seebeck de référence. Ce programme met en place une mesure dite dynamique. Un courant est appliqué afin de faire varier le ΔT entre des valeurs comprises entre $-1,5$ et $1,5 \text{ }^\circ\text{C}$ et les tensions sont mesurées comme décrit ci-dessous.

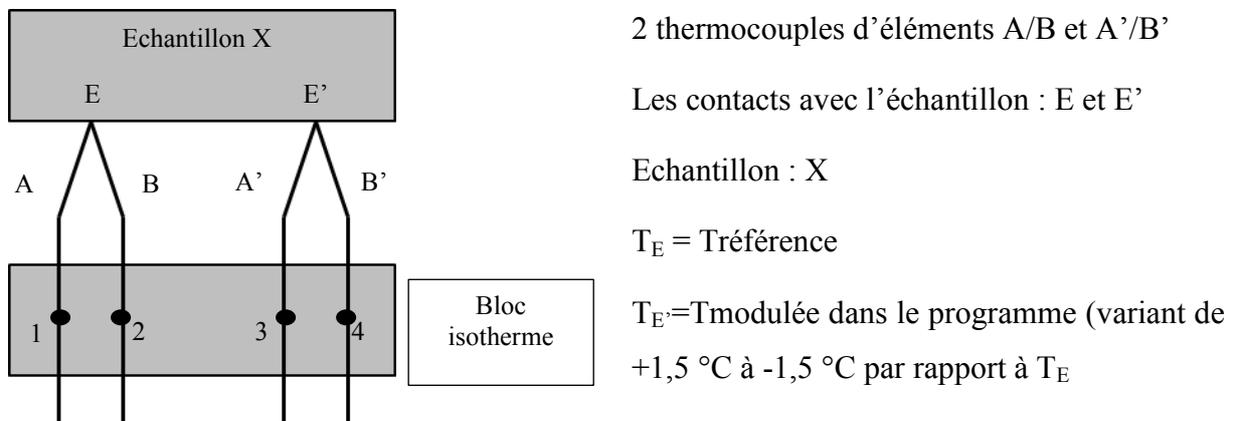


Figure 32 : Schéma de la prise de contact sur l'échantillon dont on souhaite déterminer le coefficient Seebeck

La méthode de calcul est basée sur les forces électromotrices (fem) des thermocouples. On mesure ainsi :

$$\text{Équation 22 : } V_{12} = \int_1^2 S \cdot dT = \int_1^E S_A \cdot dt + \int_E^2 S_B \cdot dT = \int_{T_{bloc}}^{T_E} S_{AB} \cdot dT = femTC_{référence}$$

Et :

$$\text{Équation 23 : } V_{34} = \int_3^4 S \cdot dT = \int_{T_{bloc}}^{T_{E'}} S_{A'B'} \cdot dT = femTC_{modulée}$$

Les fils faisant les contacts sont de même nature et de même longueur, les températures homogènes, les thermocouples de mêmes natures possèdent donc les mêmes coefficients Seebeck, et celui du matériau à mesurer est considéré constant pour de petites variations de températures, il est possible d'exprimer $V_{34} - V_{12}$ comme dans l'Équation 24 :

$$\text{Équation 24 : } V_{34} - V_{12} = \int_{T_{bloc}}^{T_{E'}} S_{AB} \cdot dT - \int_{T_{bloc}}^{T_E} S_{AB} \cdot dT = \int_{T_E}^{T_{E'}} S_{AB} \cdot dT = S_{AB} \cdot (T_m) \cdot \Delta T = femTC_{modulée} - femTC_{référence}$$

On mesure également V_{13} à T_m et ΔT ainsi que V'_{13} à T'_m et $\Delta T'$ pour une température légèrement différente. De là on détermine la pente p' selon l'équation suivante pour une température moyenne donnée T_m .

$$\text{Équation 25 :} \quad V_{13} = S_{XA}(T_m) \cdot \Delta T$$

$$\text{Équation 26 :} \quad p' = \frac{S_{AB}(\langle T_m \rangle)(\Delta T - \Delta T')}{S_{XA}(\langle T_m \rangle)(\Delta T - \Delta T')} = \frac{(fem' TC_{E'} - fem' TC_E) - (fem TC_{E'} - fem TC_E)}{V'_{13} - V_{13}}$$

De ces équations il est ensuite possible d'en tirer le coefficient Seebeck absolu de l'échantillon sous la forme :

$$\text{Équation 27 :} \quad S_X(\langle T_m \rangle) = \frac{S_{AB}(\langle T_m \rangle)}{p'} + S_A(\langle T_m \rangle)$$

Le coefficient Seebeck absolu avec cette méthode de calcul dépend explicitement de V_{13} et des deux forces électromotrices des thermocouples. Les coefficients Seebeck S_{AB} du thermocouple et S_A de l'élément à T_m sont connues et T_m est connue également à chaque instant grâce à la sonde Pt100. Le logiciel calcule donc différentes valeurs de p' avant de déterminer une valeur moyenne du coefficient Seebeck absolu de l'échantillon. Une moyenne est ainsi faite et l'écart-type de la mesure est de l'ordre de $2 \mu\text{V/K}$.

II.3.4. Mesure de la diffusivité thermique

Des mesures de diffusivité thermique ont été réalisées par la méthode flash. Pour ce procédé, la surface de l'échantillon est soumise à une très courte pulsion lumineuse (lampe de Xénon), apportant une quantité d'énergie thermique à la surface. Cette énergie se propage ensuite au sein de l'échantillon jusqu'à la surface opposée. L'élévation de température résultante sur cette surface est mesurée à l'aide d'un détecteur infrarouge et permet ainsi la détermination de la diffusivité thermique de l'échantillon. Celle-ci est alors déterminée par identification du thermogramme théorique issu d'un modèle.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareil NETZSCH LFA447, l'impulsion lumineuse est produite au moyen d'une lampe flash au xénon. Le rayonnement mesuré par le détecteur infrarouge sur la face arrière est retranscrit en tension. Un résultat type est présenté Figure 34. L'évolution est caractéristique de la température à la surface de l'échantillon.

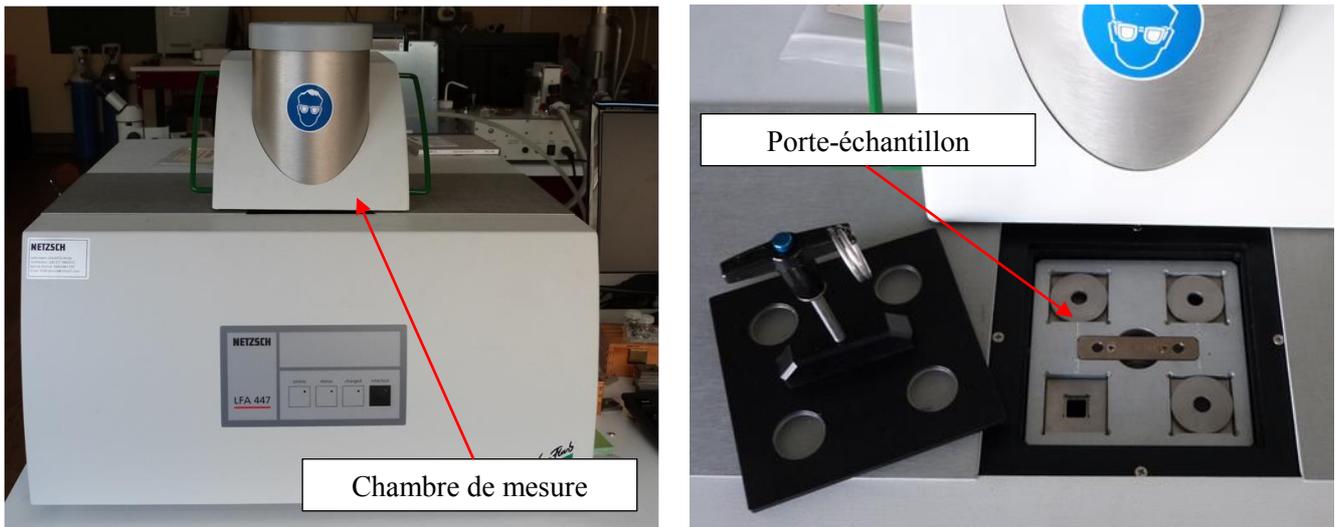


Figure 33 : Photo de l'appareil de mesure de diffusivité thermique NETZSCH LFA447

L'analyse expérimentale est effectuée avec le logiciel Proteus de NETZSCH, qui ajuste les paramètres d'un modèle théorique choisi afin qu'il corresponde à la courbe expérimentale. Il est possible ainsi de modéliser des systèmes allant jusqu'à trois couches de matériaux différents. Cet appareil permet de mesurer des diffusivités thermiques dans une gamme comprise de 0,01 mm²/s jusqu'à 1000 mm²/sec, avec une précision de 3-5 % pour la plupart des matériaux.

La diffusivité thermique λ caractérise l'aptitude d'un matériau à diffuser la chaleur et est directement proportionnelle à la conductivité thermique κ :

$$\text{Équation 28 :} \quad \kappa = \lambda \cdot \rho \cdot C_p$$

Où κ est la conductivité thermique (W.m⁻¹.K⁻¹), λ la diffusivité thermique (m².s⁻¹), ρ masse volumique (kg.m⁻³) et C_p la capacité calorifique (J.K⁻¹.kg⁻¹). Cette dernière a été déterminée par une mesure sur un appareil ATG-DSC NETZSCH STA 449 F3 Jupiter.

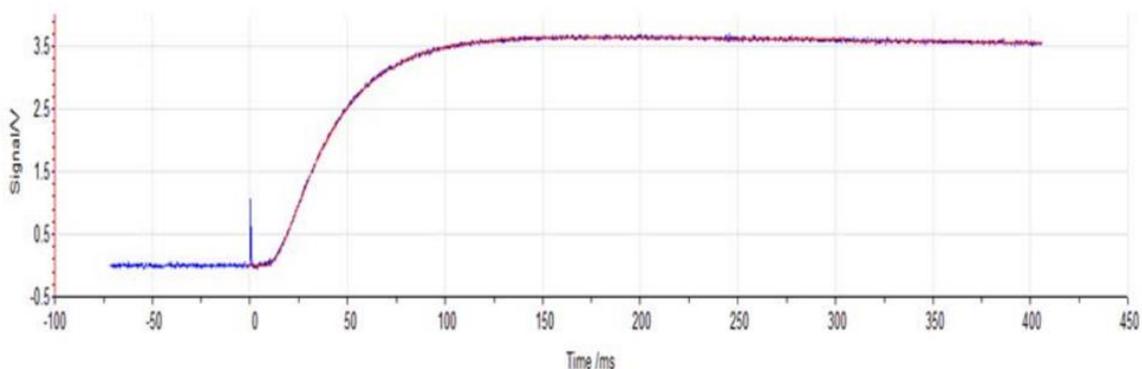


Figure 34 : Exemple de courbe expérimentale enregistrée par le détecteur IR suite à l'impulsion lumineuse (bleue) et le modèle théorique correspondant (rouge).

II.3.5. Mesure de résistivité et d'effet Hall

Les mesures de résistivité, de concentrations en porteurs et de mobilité des porteurs de charges sont réalisées avec un appareil automatisé Hall Effect Measurement System 5000 de la société Microworld permettant de faire des mesures en température.

La technique de mesure utilisée est la technique de Van der Pauw. Elle permet d'obtenir la conductivité (σ) du matériau à caractériser (échantillons plats et compacts). En supposant un échantillon rectangulaire, (dans notre cas ce sera des disques), le courant est injecté entre les deux points placés sur un côté, et la tension est mesurée entre les deux points du côté opposé. Puis, cela est mesuré pour les côtés suivants, ce qui permet donc avec la loi d'Ohm, d'obtenir le rapport V/I pour chaque configuration de mesures. On obtient ainsi $R_{AB,CD}$ et $R_{AC,BD}$. La résistivité ρ est la solution de l'Équation 29 dite équation de Van der Pauw, où e est l'épaisseur de la couche:

$$\text{Équation 29:} \quad \exp\left(-\frac{\pi \cdot e}{\rho} \cdot R_{AB,CD}\right) + \exp\left(-\frac{\pi \cdot e}{\rho} \cdot R_{AC,BD}\right) = 1$$

Une méthode de résolution consiste à calculer la résistance équivalente par l'Équation 30, où f est le facteur de forme obtenu d'après l'Équation 31:

$$\text{Équation 30:} \quad R_{eq} = \frac{\pi \cdot (R_{AB,CD} + R_{AC,BD}) \cdot f}{2 \cdot \ln(2)}$$

$$\text{Équation 31:} \quad \cosh\left(\frac{R_{AB,CD} - R_{AC,BD}}{R_{AB,CD} + R_{AC,BD}} \cdot \frac{\ln 2}{f}\right) = \frac{1}{2} \cdot \exp\left(\frac{\ln 2}{f}\right)$$

Enfin, la résistivité est calculée de la manière suivante (Équation 32):

$$\text{Équation 32:} \quad \rho = R_{eq} \cdot e$$

Pour réaliser les mesures par effet hall, deux champs magnétiques opposés, sont situés de part et d'autre de l'échantillon, et sont utilisés l'un après l'autre afin d'apporter un champ magnétique (0,56 T) orthogonal au courant. Les porteurs de charges subissent alors une déviation sous l'effet de la force de Lorentz conduisant ainsi à la formation d'un champ électrique dans le semi-conducteur : c'est l'effet Hall. La tension mesurable obtenue, dite tension de Hall (V_H en Volts) est reliée aux paramètres expérimentaux par l'Équation 33. Elle s'exprime en fonction de l'épaisseur de l'échantillon (L), de la valeur du champ magnétique (B_i) et la constante de Hall (R_H).

$$\text{Équation 33:} \quad V_H = \pm \frac{R_H \cdot B_i}{L}$$

Cette dernière s'exprime selon l'Équation 34, en fonction de la charge des porteurs (e) et de la densité de porteurs de charges (N).

$$\text{Équation 34:} \quad \frac{1}{R_H} = N \cdot e$$

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

Expérimentalement, la mesure de R_H permet de déterminer la valeur de N . Il est également possible de déterminer la valeur de la mobilité (μ) à partir de la mesure de l'effet Hall et de la résistivité ($\rho=1/\sigma$) (Équation 35).

$$\text{Équation 35 :} \quad \mu = \frac{1}{\rho \cdot N \cdot e}$$

L'échantillon est placé sur la zone indiquée sur la Figure 35 et les quatre contacts sont pris avec les pointes en or. La plaque sur laquelle l'échantillon est maintenu est une plaque chauffante. Une chambre peut se visser au-dessus de ce porte-échantillon afin d'apporter un meilleur contrôle de la température au niveau de l'échantillon.

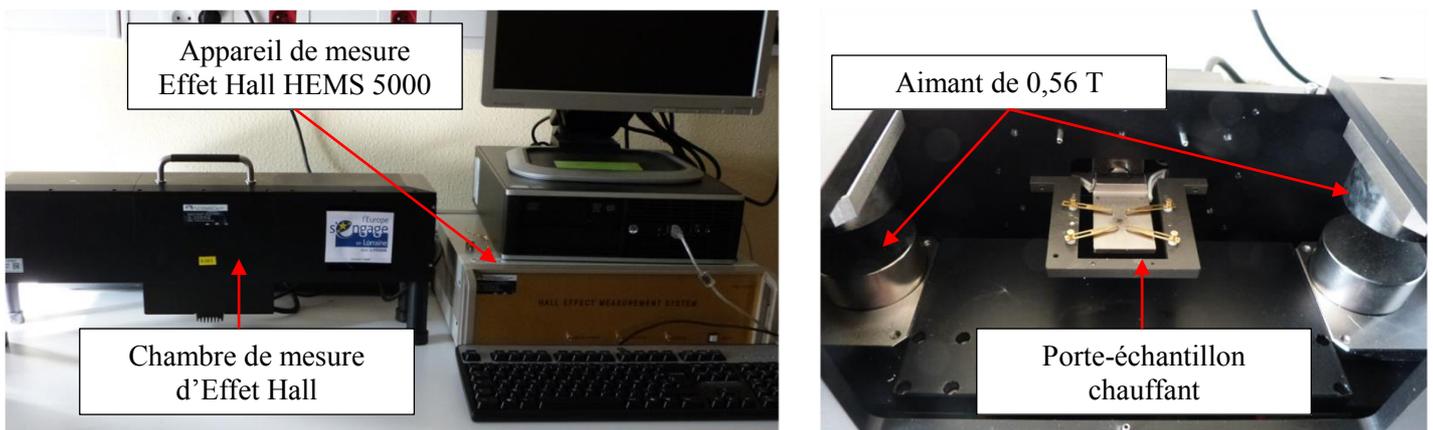


Figure 35 : Photos de l'appareil de mesure Effet Hall et de la chambre de mesure

II.4. Techniques de lithographie

II.4.1. Introduction à la lithographie optique

Bien qu'il existe différents types de lithographie (optique et électronique), seule la lithographie optique a été utilisée lors de ces travaux. La différence entre les deux réside principalement dans leur résolution : la lithographie électronique (irradiation par faisceau d'électrons) présente une résolution nettement supérieure, de l'ordre de 5 nm. La lithographie optique présente, quant à elle, une résolution de l'ordre de 1 μm , ce qui est largement suffisant dans notre cas, puisque les dimensions requises sont de l'ordre de la centaine de micromètres. Cette partie va présenter et introduire les différents

mécanismes de base et termes nécessaires à une compréhension ultérieure des étapes plus complexes de lithographie.

Cette structuration comprend différentes étapes de dépôts métalliques et de résines ainsi que des étapes de gravures. Une résine photosensible peut être structurée en étant irradiée par un faisceau de photons. L'irradiation de la résine va amener un remaniement de ses structures chimiques entraînant ainsi une modification de sa solubilité par rapport à celle d'une résine non irradiée. C'est l'apparition de cette différence de solubilité entre les deux résines qui va permettre de faire apparaître le motif désiré, réalisé au préalable via un masque : une plaque de verre, support du dessin réalisé dessus en chrome. Il existe deux types de résine : positive et négative. On parle de résine positive lorsque, plongée dans un solvant, ce sont les zones irradiées qui sont solubilisées. Dans le cas inverse, on parlera de résine négative, car les zones insolées sont durcies et donc moins solubles. La Figure 36 décrit ces deux cas différents de l'étape appelée développement. Les principales résines utilisées au cours de ces travaux sont la résine 1813 qui est positive, et la SU-8 qui est négative.

Dans le cas de la lithographie que nous avons utilisée, à savoir la lithographie optique, toute l'écriture des motifs se fait simultanément. L'exposition aux rayons ultraviolets, à travers le masque, dure quelques secondes. C'est là le principal avantage de cette lithographie, car elle peut s'effectuer sur de grandes surfaces, contrairement à la lithographie électronique où l'exposition se fait point par point par le faisceau d'électrons.

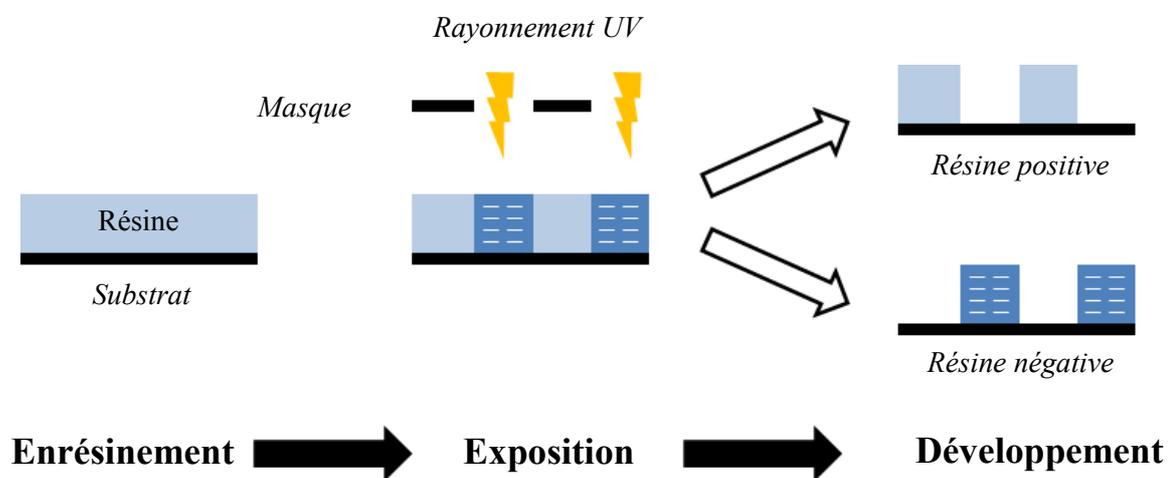


Figure 36 : Principe de la lithographie optique

II.4.2. Principe du lift-off

Le transfert d'un motif réalisé par lithographie à une couche métallique peut être réalisé par différentes méthodes. Nous allons ici détailler la méthode qui a été utilisée dans notre cas pour structurer les couches conductrices des modules détaillés dans le chapitre 5. Il s'agit là de la

préparation des substrats, et la méthode a été la même quelle que soit la nature de ce dernier (verre, silicium ou aluminium). Le procédé de lift-off consiste à retirer la couche métallique aux endroits voulus en solubilisant une couche de résine qui a été mise au préalable en-dessous. Dans un premier temps, une résine positive (1813) est déposée sur l'ensemble du substrat, puis celle-ci est développée afin de définir le motif des pistes de contact (qui seront donc les seules zones sans résines du substrat). A ce moment-là, la couche métallique est déposée, dans notre cas, par pulvérisation cathodique. Le masque de résine présent sous la couche métallique est ensuite dissous dans un solvant spécifique à la résine utilisée, et une fois la dissolution effectuée, il ne reste donc que les couches métalliques en contact direct avec le substrat définissant ainsi les pistes du courant dans notre cas. Ce procédé est schématisé dans la Figure 37.

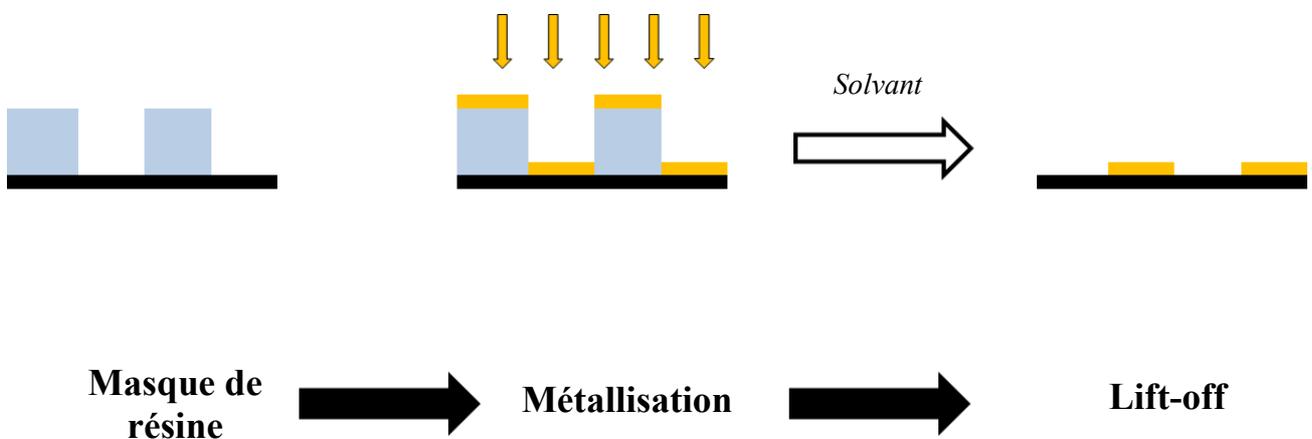


Figure 37 : Schéma de principe du lift-off

Pour que lift-off s'opère dans de bonnes conditions, le film doit être discontinu sur le bord de la résine. Dans le cas d'une simple couche, les flancs de la résine doivent être inclinés de telle sorte que le matériau ne s'y dépose pas. Ainsi, il sera préférable d'avoir une résine qui présente une pente négative, contrairement à une pente positive qui pourrait poser des soucis éventuels pour le lift-off, car le solvant ne pourra pas entrer en contact avec la résine et ne pourrait ainsi pas la dissoudre. La Figure 38 schématise ces deux cas de figure.



Figure 38 : Influence du profil de la résine sur le lift-off. a) résine à pente dite négative b) résine à pente dite positive

**Chapitre III : Synthèse électrochimique
du composé de type n : $\text{Bi}_{1,9}\text{Te}_{3,1}$**

Chapitre III : Synthèse électrochimique du composé de type n : $\text{Bi}_{1,9}\text{Te}_{3,1}$

Ce chapitre se focalise sur la synthèse du composé Bi_2Te_3 sur de fortes épaisseurs dépassant la centaine de micromètres. Comme il a été vu dans le premier chapitre, de nombreuses études ont été réalisées sur la synthèse de ce composé depuis plusieurs années, mais très peu ont effectivement été effectuées sur des films présentant de grandes épaisseurs.

Une première partie présente les études préliminaires effectuées sur des films de petites surfaces (4 mm de diamètre), puis pour des surfaces plus grandes (de l'ordre du cm^2) selon un procédé de synthèse mis en place par S. Michel par voie galvanostatique, voie qui a été choisie pour sa meilleure adaptabilité à un procédé industriel. La stœchiométrie $\text{Bi}_{1,9}\text{Te}_{3,1}$, avec un excès de tellure a été choisie, car il s'agit d'un composé de type n et qui par la méthode de synthèse choisie, possède les meilleures propriétés thermoélectriques.

Une seconde partie détaille l'évolution de cette méthode de synthèse, en modifiant la nature de la contre-électrode permettant un renouvellement constant des cations au sein de l'électrolyte afin d'assurer une stœchiométrie constante au cours de la croissance.

III.1. Etudes préliminaires

III.1.1. Etude sur cellules DropSens

Dans un premier temps, des études ont été réalisées sur des surfaces de $0,314 \text{ cm}^2$ (4 mm de diamètre) sur des cellules commerciales fournies par la société DropSens. Elles ont été utilisées car elles sont faciles d'emploi et ont ainsi permis une étude plus rapide. Il s'agit de petites plaques structurées présentant à la fois l'électrode de travail (différentes surfaces sont disponibles, or, argent, cuivre ou carbone dans notre cas). La Figure 39 montre un exemple de cellule utilisée :

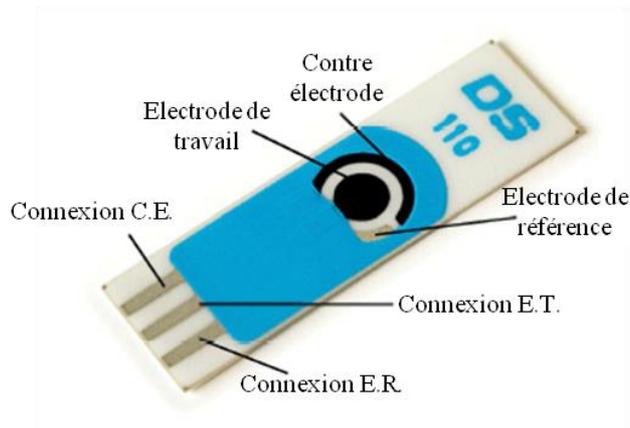


Figure 39 : Schéma d'une cellule électrochimique DropSens

La solution utilisée est une solution d'acide nitrique 1 N avec des cations de Te^{IV} et de Bi^{3+} dans un rapport de 1 et une concentration de 2.10^{-2} M. La densité de courant utilisée est de -3 mA/cm^2 . Différents dépôts ont été effectués avant d'être enrobés en résine afin de pouvoir déterminer leur épaisseur et leur composition.

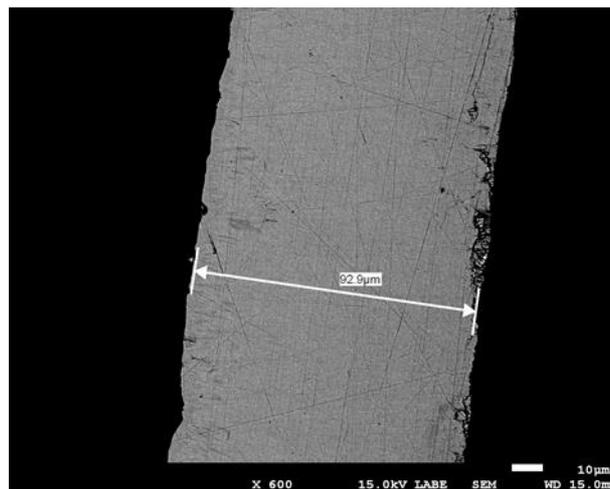


Figure 40 : Coupe transversale d'un film électrodéposé. Temps = 16h, $j = -3 \text{ mA/cm}^2$, $[\text{Te}] = [\text{Bi}] = 2.1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

La Figure 40 met en évidence des films électrodéposés denses et réguliers. Aucune porosité n'est observée. L'épaisseur mesurée de $93 \mu\text{m}$ confirme que le rendement de déposition est de 100 % puisque l'épaisseur théorique attendue pour un dépôt de 16 h à -3 mA.cm^{-2} est de $96 \mu\text{m}$.

Temps (h)	Epaisseur (μm)	Composition (%at)		Stœchiométrie	
		Bi	Te	Bi	Te
4	25	31,7	68,3	1,6	3,4
16	93	31,9	68,1	1,6	3,4
24	138	33,1	66,9	1,7	3,3
24	133	32,9	67,1	1,6	3,4
66,5	435	33,4	66,6	1,7	3,3

Tableau 9 : Compositions et épaisseurs de plusieurs dépôts

Le Tableau 9 montre que les dépôts présentent tous un excédent de tellure par rapport à la composition visée. Cela peut se justifier par le substrat utilisé. En effet les substrats des cellules Dropsens sont en graphite avec un diamètre de 4 mm mais leur surface présente une importante rugosité, si bien que la surface active réelle est supérieure à la surface mesurée. Par conséquent la densité de courant appliqué ($I_{\text{imposé}}/S$) est plus faible que prévue et conduit à un enrichissement en tellure comme l'ont montré les multiples études sur l'électrodéposition du tellures de bismuth.

La Figure 41 représente l'évolution de la composition, des films obtenus en fonction de l'épaisseur de dépôts. Au fur et à mesure de l'augmentation de l'épaisseur, un appauvrissement en tellure est observé. Ceci s'explique éventuellement par le fait qu'à mesure que l'épaisseur augmente, la porosité initiale du substrat n'a plus d'influence. A mesure que le film recouvre la surface, certaines porosités vont être comblées, lissant ainsi la surface, et la rendant plus faible. Le raisonnement inverse au précédent peut être tenu. Le courant imposé est constant, la surface active d'électrode est réduite induisant un rapport $I_{\text{imposé}}/S$ donc une augmentation de la densité de courant, ce qui favorise la déposition du bismuth.

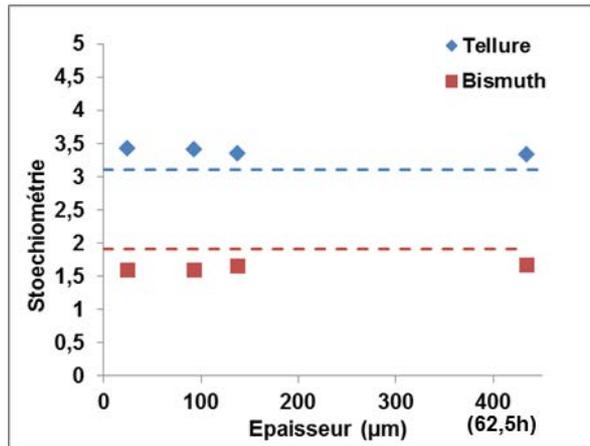


Figure 41 : Evolution de la composition en fonction de l'épaisseur

La Figure 42 représente le tracé de l'évolution de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt. Elle montre que globalement la vitesse de croissance est constante. La régression linéaire permet de déterminer la vitesse de croissance expérimentale comme étant de 6,4 μm/h. Cette valeur a été comparée à la valeur de la vitesse de croissance théorique, afin de déterminer le rendement faradique de ces synthèses. Le rendement faradique est le rapport entre les électrons injectés par le courant électrique imposé, sur le nombre d'électrons entrant effectivement dans la réaction électrochimique du composé déterminée à partir de la prise de masse.

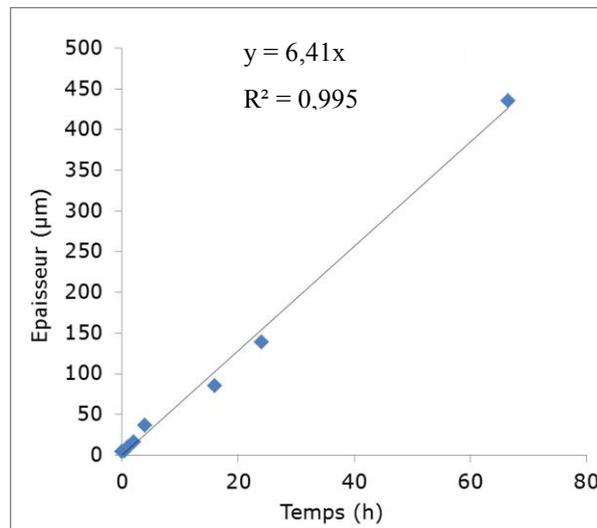


Figure 42 : Evolution de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt

L'estimation de la vitesse de croissance théorique est obtenue grâce à la loi de Faraday qui s'exprime selon l'Équation 36, où i est l'intensité imposée durant la durée t de dépôt. Ce produit s'exprime en fonction du rendement faradique η , de la constante de Faraday F , et du nombre d'électrons entrant en jeu (n).

$$\text{Équation 36 :} \quad i \cdot t = \eta \cdot n \cdot F$$

Une estimation de la vitesse de dépôt pour 1 h avec un rendement théorique de 100 % permet d'obtenir une valeur de l'épaisseur obtenue :

$$\text{Équation 37 : } e = \frac{n \text{Bi}_2\text{Te}_3 \times Mw}{\rho \times S} = 6,46 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$

Soit une épaisseur de 6,46 μm en 1 h. La vitesse théorique est égale à la vitesse de croissance déterminée expérimentalement, ce qui confirme que la réaction de formation de Bi_2Te_3 a un rendement proche de 100 %.

Cette étude préliminaire ayant permis de confirmer la faisabilité de la synthèse électrochimique de films de Bi_2Te_3 de plusieurs centaines de micromètres, les synthèses ont ensuite été effectuées sur des substrats en aluminium et sur une surface active plus grande afin notamment d'avoir des échantillons facilement caractérisables d'un point de vue thermoélectrique.

III.1.2. Synthèse sur substrat d'aluminium

Les premières synthèses ont été effectuées selon le montage décrit dans la section II.2.4 en utilisant une contre-électrode en platine et en appliquant une densité de courant de -3 mA/cm^2 pendant des durées de temps variables. Les temps de dépôts sont présentés dans le Tableau 10.

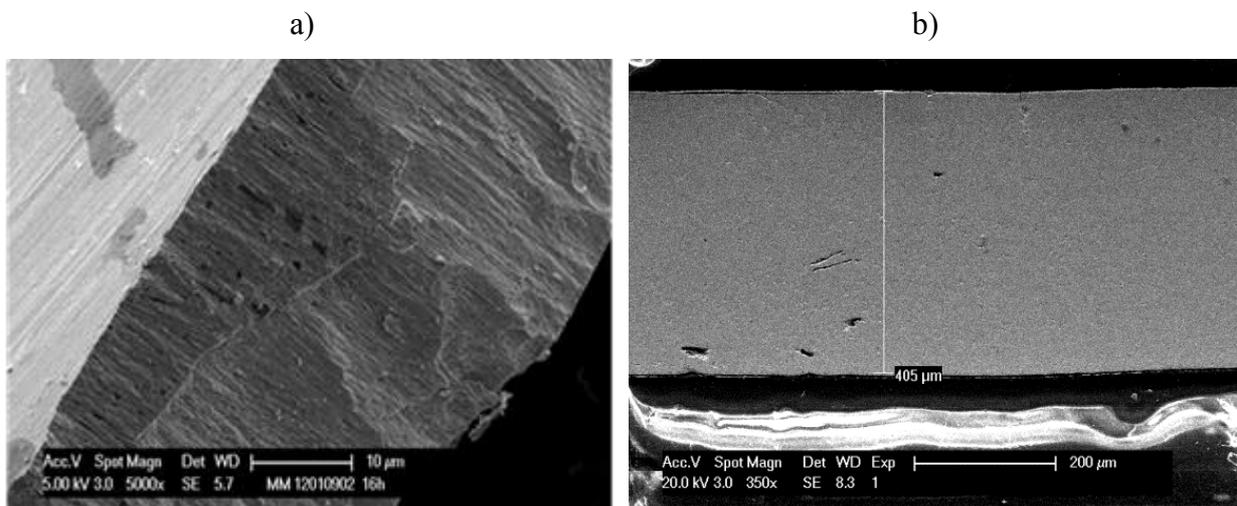


Figure 43 : Coupes transversales de deux films. a) 16 h non poli ; b) 64 h poli

La croissance des films de Bi_2Te_3 par électrochimie s'effectue selon une croissance colonnaire comme en témoigne la Figure 43a montrant la tranche d'un film d'une durée de 16 h. La Figure 43b montre un film de 64 h présentant une épaisseur de 405 μm . Ces deux images confirment la régularité de la synthèse par électrodéposition. Ces films sont très réguliers et denses. Les trous observés sur la Figure 43b sont attribués à l'étape de polissage du film. Les épaisseurs ainsi que les stœchiométries moyennes sont données dans le Tableau 10.

Temps (h)	Epaisseur (μm)	Composition (%)		Stœchiométrie	
		Bi	Te	Bi	Te
3	20	38,2	61,8	1,9	3,1
4	25	37,8	62,2	1,9	3,1
7	46	37,2	62,8	1,9	3,1
16	100	37,4	62,6	1,9	3,1
64	405	43,0	57,0	2,2	2,9

Tableau 10 : Epaisseurs et compositions des films en fonction du temps de dépôt

Ces résultats montrent que la stœchiométrie est stable pour des films présentant des épaisseurs inférieures à la centaine de microns. Au-delà, la stœchiométrie change, et une baisse de la quantité de tellure au sein du film est observée. Il est également important de noter, que pour des synthèses supérieures à 24 h, le taux de rupture des films était très élevé et de nombreuses tentatives ont été nécessaires pour obtenir un film de 400 μm . De nombreux films se brisaient au cours de synthèse, comme le montre la Figure 44.



Figure 44 : Rupture d'un film de Bi_2Te_3 au cours d'une synthèse

Il a été constaté au sein même des films électrodéposés sur de longues durées, une variation de la stœchiométrie au cours de la croissance. La Figure 45 montre le profil de concentrations d'un film de 180 μm . On observe clairement que la composition $\text{Bi}_{1,9}\text{T}_{3,1}$ est constante pendant 50 μm puis dérive vers des compositions riches en bismuth pour atteindre $\text{Bi}_{2,3}\text{Te}_{2,7}$ au bout de 180 μm de dépôt.

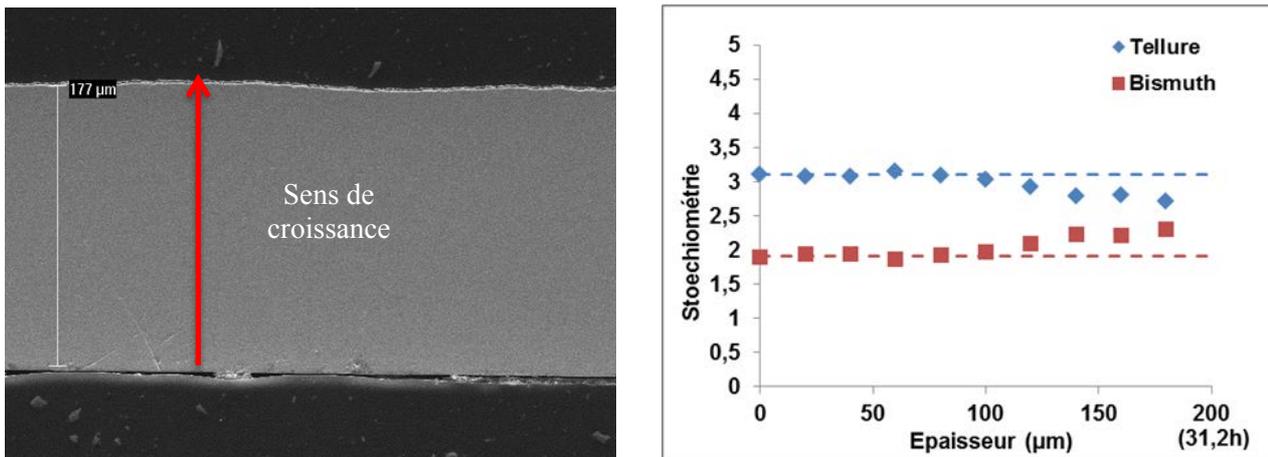


Figure 45 : Evolution de la stœchiométrie d'un film réalisé à $I = -3 \text{ mA.cm}^2$, $\text{HNO}_3 = 1 \text{ M}$,
 $[\text{Te}^{\text{IV}}] = [\text{Bi}^{\text{III}}] = 2.10^{-2} \text{ M}$

Cette évolution est concomitante à une dérive du potentiel lors de l'électrodéposition (Figure 46). On constate que le potentiel est relativement constant pendant environ 5 h puis diminue significativement ce qui provoque automatiquement une variation de la composition du film. Le substrat et la densité de courant appliquée étant fixés, cette dérive du potentiel a été attribuée à une modification de l'électrolyte au cours de la synthèse.

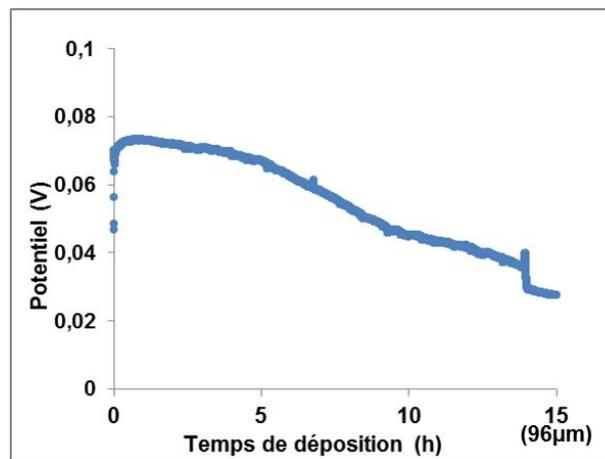


Figure 46 : Evolution du potentiel cathodique au cours d'un dépôt électrochimique

Des prélèvements de l'électrolyte ont été effectués à différents moments de la synthèse et les concentrations en bismuth et en tellure ont été dosées par spectroscopie d'absorption atomique. Les résultats obtenus ont été comparés à une estimation théorique de la consommation en cations. Comme il a été montré précédemment, la synthèse électrochimique de Bi_2Te_3 présente des rendements très proches de 100 %. A partir de cette hypothèse, et connaissant la surface de dépôt, le volume de l'électrolyte ainsi que la durée de manipulation, il était possible de remonter à la quantité de matière déposée, et donc d'en déduire la quantité de matière consommée au sein de l'électrolyte en se basant sur la loi de Faraday. Les courbes comparatives sont dans la Figure 47.

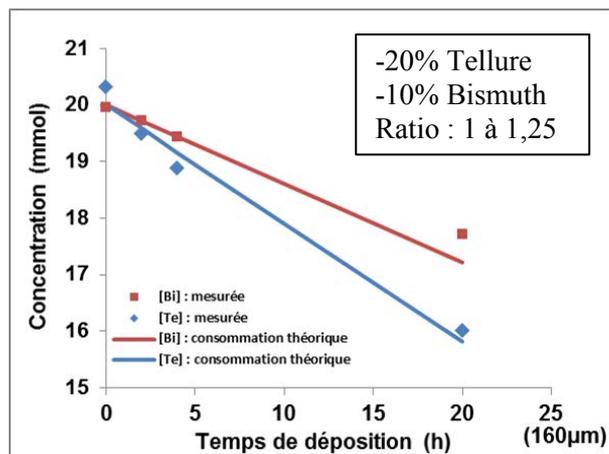


Figure 47 : Evolution de la composition de l'électrolyte au cours d'une synthèse de 20 h ;

croix : courbes expérimentales ; lignes continues : courbes théoriques

Sur ces courbes le tracé expérimental suit la tendance prise par les courbes théoriques. La consommation des ions dans l'électrolyte correspond à une chute de près de 20 % pour le tellure et de près de 10 % pour le bismuth au bout de seulement 20 h de dépôt. Cette consommation a pour conséquence de modifier à la fois la teneur en cations dans l'électrolyte, mais également le ratio $[Bi^{3+}]/[Te^{+IV}]$, passant de 1 à 1,25, ce qui est l'un des facteurs importants pour obtenir la stœchiométrie désirée d'un composé lors d'une synthèse électrochimique. Par ailleurs, une augmentation du ratio Bi/Te dans l'électrolyte justifie l'augmentation de la teneur en bismuth au cours du temps dans le film. L'appauvrissement de l'électrolyte est donc un facteur important dans l'obtention de films épais par voie électrochimique, il est indispensable de conserver la concentration en cations dans l'électrolyte tout au long de la synthèse.

La solution choisie afin de pallier à cela, a été d'utiliser une anode soluble en Bi_2Te_3 .

III.2. Contre-électrode de Bi_2Te_3

Le principe couramment pratiqué dans le domaine du traitement de surface est d'employer une anode de même composition que le matériau que l'on souhaite synthétiser, afin qu'à mesure que des cations se déposent sur le substrat lors de la réaction, la même quantité se dissout de la contre-électrode rééquilibrant ainsi la composition de l'électrolyte.

III.2.1. Etude de la réversibilité du système

La première étape consiste à caractériser la dissolution électrochimique du tellure de bismuth. L'étude a été conduite par voltampérométrie dans le milieu considéré (HNO_3 1 M, $[Bi^{3+}]/[Te^{4+}]=1$,

[Bi³⁺]=2.10⁻³ M). Une concentration faible est de manière classique préconisée pour des études voltampérométriques afin d'éviter des signaux conséquents masquant les phénomènes.

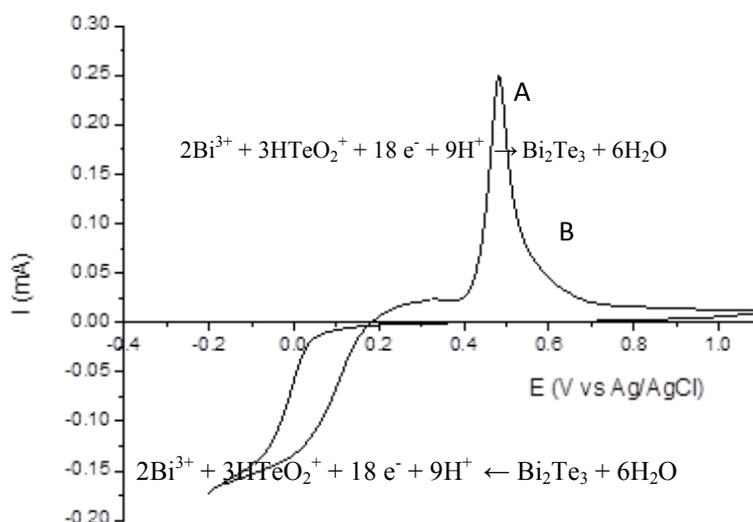


Figure 48 : Courbe voltampérométrique sur substrat en or, électrolyte [Bi³⁺] = [Te⁴⁺] = 2.10⁻³ M, HNO₃ 1 N, vitesse = 0,1 mV/sec

La courbe (Figure 48) présente lors du balayage cathodique un palier de diffusion correspondant à l'électroformation du tellure de bismuth. Lors des balayages inverses anodiques, deux pics d'oxydation très proches notés A et B sont observés. Les mécanismes d'oxydation ont été décrits dans la littérature par M. Martin. Gonzales [175] et correspondent à l'oxydation complète de Bi₂Te₃. Cet auteur propose les réactions d'oxydation suivantes :



D'après M. Martin-Gonzales, la réaction de réoxydation est totale mais le mécanisme est assez complexe, où les éléments bismuth et tellure ne se réoxydent pas aux mêmes potentiels.

L'oxydation électrochimique des électrodépôts de Bi₂Te₃ a été examinée afin de vérifier que le mécanisme proposé par M. Martin Gonzales pour l'oxydation du Bi₂Te₃ formé pendant un cycle voltampérométrique était valable aussi pour un matériau massif. Pour cela, différents films minces de Bi₂Te₃ ont été électrodéposés à différentes durées de 15, 30 et 60 sec en milieu HNO₃ 1 N, [Bi³⁺]=[Te⁴⁺] = 2.10⁻³ M, avec une densité de courant de -3 mA.cm⁻². Les quantités de coulombs étaient respectivement de 1,4.10⁻³, 2,8.10⁻³ et 5,6.10⁻³ C.

La Figure 49 présente les courbes de réoxydation de ces films préalablement électrodéposés. Une intégration de ces courbes permet de déterminer la quantité de coulombs ainsi engagée dans le

processus électrochimique. Les valeurs obtenues sont respectivement de $1,5 \cdot 10^{-3}$ C, $2,6 \cdot 10^{-3}$ C et $5,3 \cdot 10^{-3}$ C démontrant un rendement de dissolution proche de 100 %.

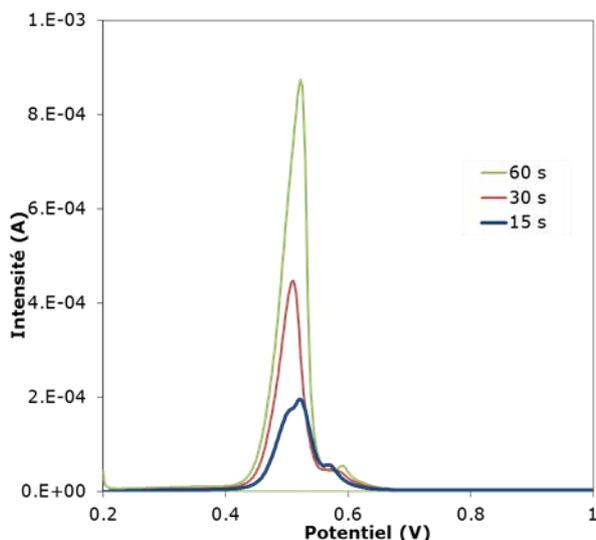


Figure 49 : Courbes de réoxydation de films minces de Bi_2Te_3 élaborés pendant A : 15 sec; B : 30 sec et C : 60 sec en milieu HNO_3 1 M. vitesse = 0,1 mV/s

Afin de démontrer ensuite que l'oxydation de Bi_2Te_3 ne résultait pas d'une oxydation préférentielle d'un élément par rapport à l'autre, une oxydation partielle d'un film électrodéposé par électrochimie a été effectuée dans une solution d'acide nitrique 1 N. Dans un premier temps, un film de Bi_2Te_3 de $100 \mu\text{m}$ a été synthétisé par voie électrochimique dans les conditions habituelles, pendant 15 h ce qui correspond à une quantité de 133 C. La stœchiométrie du film a été mesurée égale à $\text{Bi}_{1,9}\text{Te}_{3,1}$ ce qui présente donc un rapport dans le film de $\text{Bi}/\text{Te} = 0,613$.

Ce film a ensuite été partiellement réoxydé de manière galvanostatique dans 500 mL d'acide nitrique 1 N et en imposant un courant anodique de $+3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ jusqu'à ce que le nombre de coulombs atteigne 66,5 C. Cette valeur a été choisie de manière à ce que la quantité de matière dissoute au cours du processus soit suffisante afin de pouvoir être dosée par spectroscopie d'absorption atomique. Les concentrations des cations en solutions ainsi mesurées ont été les suivantes : $2,9 \cdot 10^{-4}$ M pour le bismuth et de $4,7 \cdot 10^{-4}$ M pour le tellure. Ces valeurs amènent donc à un ratio de $\text{Bi}/\text{Te} = 0,617$. Cette valeur est quasiment égale au rapport Bi/Te du composé initial. Cela indique une dissolution homogène à la fois du tellure et du bismuth avec la solubilisation simultanée de 2 atomes de Bi pour 3 atomes de Te.

III.2.2. Conception de l'anode soluble

La dissolution totale de Bi_2Te_3 en respectant le rapport entre le bismuth et le tellure ayant été validée, une anode soluble de Bi_2Te_3 a été synthétisée par fusion à haute température. Les quantités nécessaires de bismuth et de tellure métal ont été pesées puis mélangées dans un tube en silice de 10 mm de diamètre. Après retrait du tube de silice, le morceau ainsi obtenu a été découpé en rondelles de 1 cm d'épaisseur. Un fil de cuivre a été enroulé autour de cette rondelle, son maintien a été réalisé au moyen de laque d'argent. L'ensemble a été enrobé dans une résine époxy, afin de présenter qu'une surface plane active en vis-à-vis de l'électrode de travail.

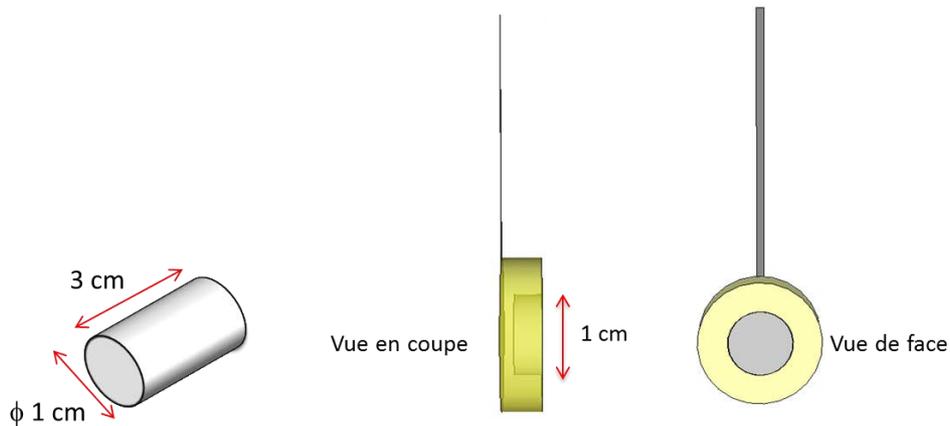


Figure 50 : Schémas de principe sur les dimensions et l'aspect de l'anode soluble

III.2.3. Synthèses comparatives avec et sans anode soluble

Des dépôts électrochimiques ont été effectués, et la Figure 51 montre l'évolution du potentiel de l'électrode de travail mesurée, par chronopotentiométrie, avec une électrode de référence Ag/AgCl . Comme il l'avait été constaté précédemment le potentiel sans anode soluble décroît graduellement, marquant une chute de près de 40 mV après 20 h de déposition, alors qu'avec l'utilisation d'une anode soluble, le potentiel reste stable durant toute l'électrodéposition. Ceci est à mettre en parallèle avec l'analyse comparative de l'évolution de la concentration des cations dans l'électrolyte. Sur le graphique de la Figure 51b on constate que les concentrations en bismuth et en tellure restent stables même après 20 h dépôt alors que l'électrolyte s'appauvrit jusqu'à 20 % en tellure si on utilise une contre-électrode en platine. L'utilisation d'une anode sacrificielle permet donc de maintenir une concentration stable des cations précurseurs en solution au cours de la réaction.

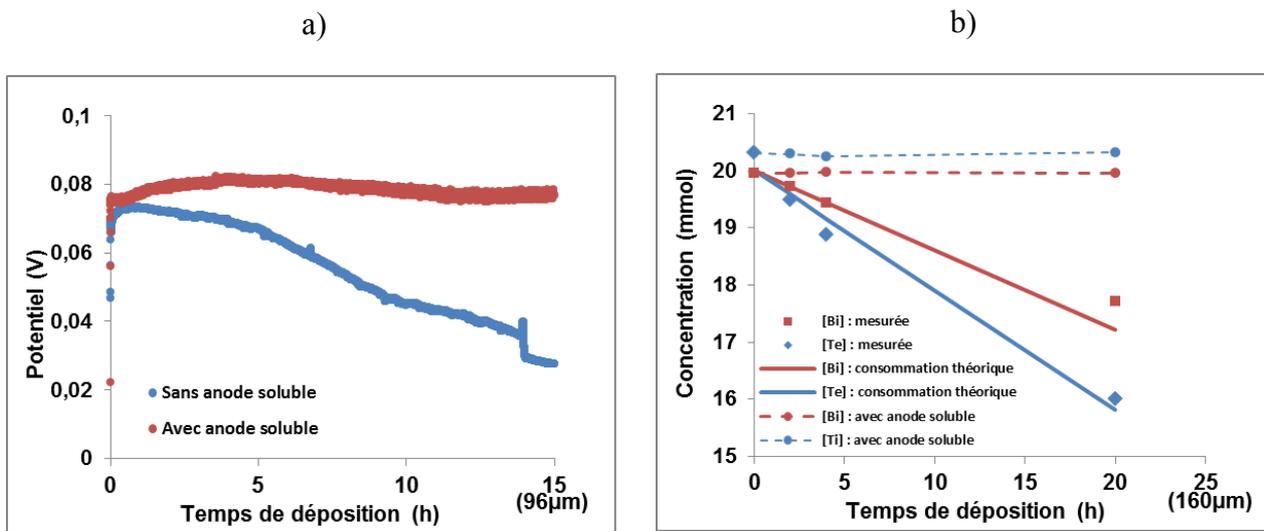


Figure 51 : a) Evolution de la composition de l'électrolyte sans anode soluble (croix : courbes expérimentales ; lignes continues : courbes théoriques) et avec anode soluble (lignes discontinues) ; b) Evolution du potentiel cathodique sans anode soluble (courbe bleue) et avec anode soluble (courbe rouge)

La composition de l'électrolyte et le potentiel de dépôt ont une influence sur l'aspect des films électrodéposés. Les Figure 52a et b montrent les surfaces de films de Bi_2Te_3 déposés respectivement pendant 14 h sans anode soluble et pendant 16 h avec anode soluble. Dans les deux cas l'aspect de grains observés est typique de celui observé des films de $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_{3+x}$ synthétisés par électrodéposition c'est-à-dire constitué de grains en forme d'aiguilles. Cependant la surface d'un film électrodéposé avec anode soluble comme contre-électrode est plus compacte et a un aspect moins rugueux. Des mesures de rugosités donnent des valeurs de RMS égales à 350 nm pour le film élaboré sans anode soluble et 290 nm avec anode soluble.

L'utilisation d'une anode soluble permet également d'obtenir systématiquement des films d'épaisseurs de l'ordre de 300 μm (dépôt d'environ 47 h) sans noter l'apparition de fissures en cours de synthèse.

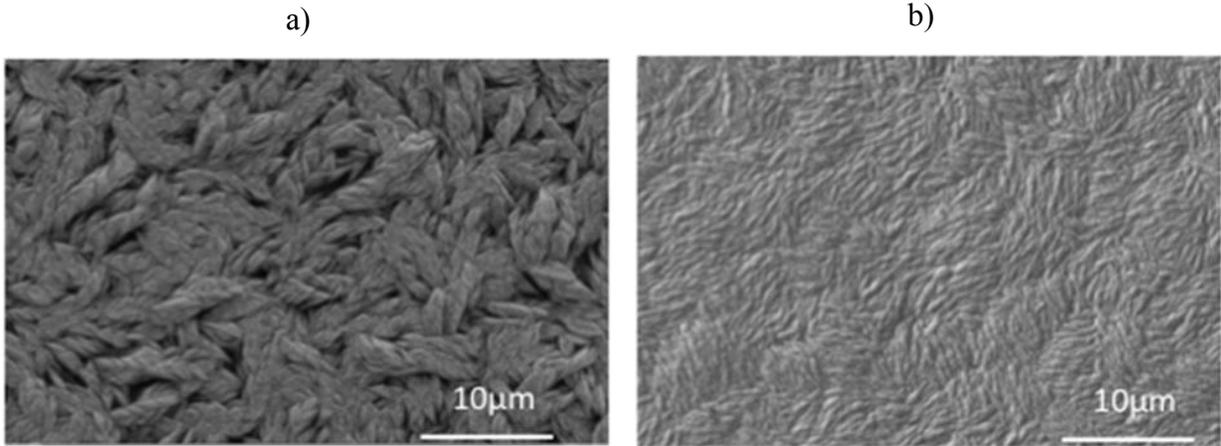


Figure 52 : Morphologie de la surface d'un film électrodéposé en milieu HNO_3 1 N, $[\text{Bi}^{3+}] = [\text{Te}^{4+}] = 2 \cdot 10^{-2}$ M à une densité $J = -3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (RMS=350nm) ; a) 14 h soit $\sim 90 \mu\text{m}$ sans anode soluble ; b) 16 h avec anode soluble (RMS=290 nm)

L'utilisation d'une anode soluble a également un impact sur la stœchiométrie comme le montre la Figure 53.

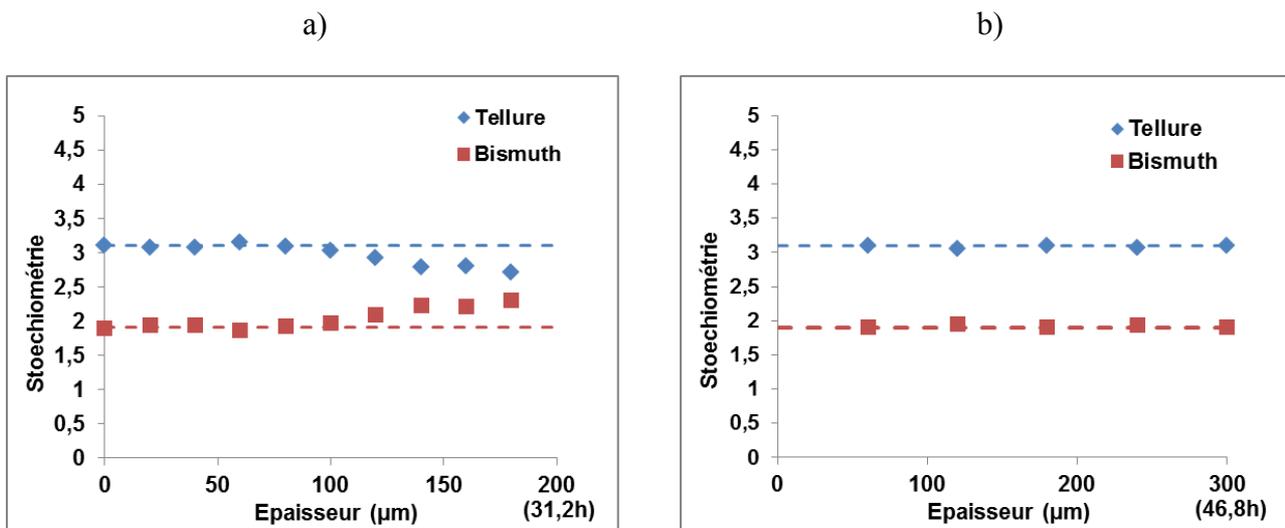


Figure 53 : Evolution de la stœchiométrie de films (épaisseur en μm) réalisés en milieu $\text{HNO}_3 = 1$ M, $[\text{Te}] = [\text{Bi}] = 2 \cdot 10^{-2}$ M, à une densité $J = -3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, a) sans anode soluble ; b) avec anode soluble

Sur un film synthétisé sans anode soluble la stœchiométrie varie, passant d'un composé $\text{Bi}_{1,9}\text{Te}_{3,1}$ initialement prévu à un composé $\text{Bi}_{2,3}\text{Te}_{2,7}$ au bout de près de 180 μm . En utilisant une anode soluble comme contre-électrode, aucune variation de stœchiométrie n'est observée. La stœchiométrie reste stable sur l'ensemble des 300 μm électrodéposés, avec une composition stable égale à $\text{Bi}_{1,9}\text{Te}_{3,1}$. L'effet bénéfique d'une anode soluble est ainsi démontré d'un point de vue composition.

Des analyses cristallographiques ont été effectuées sur ces films et il a été observé une orientation préférentielle selon l'axe (110), orientation qui est largement reportée dans la littérature et correspond à des plans basaux perpendiculaires au substrat comme indiqué sur la Figure 55. Cependant cette orientation est particulièrement marquée pour nos films. La Figure 54 illustre parfaitement l'évolution de cette orientation préférentielle. Au début de l'électrodéposition (face inférieure du film correspondant à l'interface substrat/film), l'orientation (110), tout en étant présente paraît peu marquée puisque tous les pics sont présents et permettent l'identification de la structure de Bi_2Te_3 . Par contre, un seul pic majeur est observable sur la face supérieure du film (interface film/électrolyte) ce qui est caractéristique d'une forte orientation préférentielle.

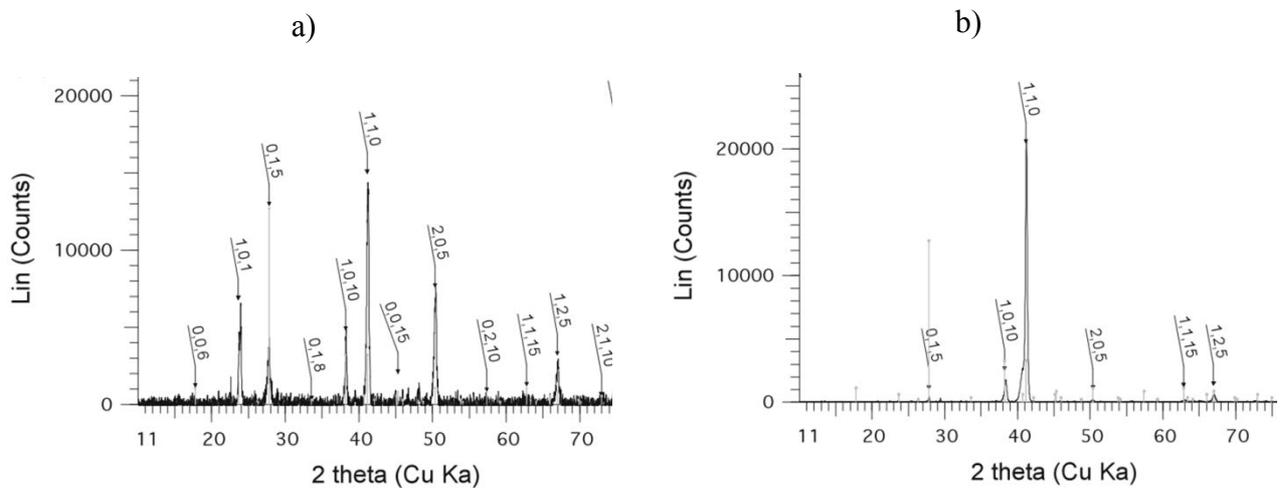


Figure 54 : Clichés de diffraction des rayons X sur un film électrodéposé, à l'aide d'une anode soluble, réalisé en milieu $\text{HNO}_3=1 \text{ M}$, $[\text{Te}] = [\text{Bi}] = 2.10^{-2} \text{ M}$, à une densité $J = -3 \text{ mA.cm}^2$, comparés à la position théorique de Bi_2Te_3 (JCPDF 15-0863) ; mesurés a) sur la partie inférieure d'un film (interface substrat/film) ; b) sur la partie supérieure (interface électrolyte/film)

Bi_2Te_3 est un matériau dont les propriétés thermoélectriques sont anisotropes. Une orientation perpendiculaire à l'axe c, présente des propriétés plus favorables qu'une orientation parallèle, notamment pour la conductivité électrique alors que pour le coefficient Seebeck, cette augmentation ne soit que de 10 % maximum. Etant donné que les films synthétisés obtenus présentent une très forte orientation préférentielle selon l'axe (110), ils présentent une orientation de croissance favorable vis-à-vis des propriétés thermoélectriques.

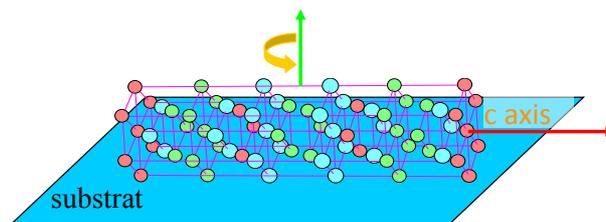


Figure 55 : Représentation de l'orientation de la maille du film électrodéposé par rapport au substrat

III.2.4. Caractérisations physiques

III.2.4.1. Coefficient Seebeck

Le coefficient Seebeck a été mesuré sur différents films d'épaisseurs comprises entre 100 μm et 300 μm . Le Tableau 11 regroupe les coefficients Seebeck obtenus sur des films de 110 μm et 300 μm et le Tableau 12 regroupe l'ensemble des mesures Seebeck réalisées sur des films de 300 μm d'épaisseur.

Durée (h)	Epaisseur (μm)	α ($\mu\text{V/K}$)
17	110	-59
17	110	-55
17	110	-50
17	110	-53
40	250	-52
47	300	-70

Tableau 11 : Coefficients Seebeck de films électrodéposés de Bi_2Te_3

	Epaisseur (μm)	α ($\mu\text{V/K}$)
1	300	-76
2	300	-75
3	300	-68
4	300	-70
5	300	-64
6	300	-72
7	300	-64
8	300	-79
9	300	-75
10	300	-73
Moyenne		-71
Ecart type		5

Tableau 12 : Coefficients Seebeck de films électrodéposés de Bi_2Te_3 d'épaisseur 300 μm

Des mesures de reproductibilités ont été effectuées sur des dépôts de 110 μm et surtout de 300 μm . Les valeurs obtenues montrent une reproductibilité satisfaisante ce qui conforte le fait que la synthèse électrochimique est parfaitement contrôlée et qu'à paramètres électrochimiques fixés, les stœchiométries, épaisseurs et grandeurs thermoélectriques sont constantes.

Pour des épaisseurs de 300 μm on obtient une valeur de coefficient Seebeck moyenne de -71 $\mu\text{V/K}$, valeur relativement faible par rapport à ce qu'on peut obtenir sur un matériau massif mais qui est de l'ordre de grandeur des valeurs que l'on peut trouver dans la littérature pour des électrodépôts de tellure de bismuth. La Figure 56 présentent notamment quelques valeurs de

coefficient Seebeck issus de la littérature. On trouve une grande disparité de valeurs et il est assez difficile de pouvoir se situer car la majorité des mesures trouvées dans la littérature concerne des films de faible épaisseur de l'ordre de la dizaine de micromètres et les coefficients qui sont donnés peuvent varier de $-60 \mu\text{V/K}$ à $-125 \mu\text{V/K}$. Les cas les plus proches de notre étude sont les travaux de Glatz et al. [142] et Li et al. [131] qui ont réalisés des mesures sur des films de plusieurs centaines de micromètres et leurs valeurs, comprises entre -40 et $-70 \mu\text{V/K}$ confortent nos mesures.

L'ensemble des mesures présentées dans les Tableau 11 et Tableau 12 met en évidence une légère augmentation du coefficient Seebeck avec l'épaisseur de $-55 \mu\text{V/K}$ pour une épaisseur de $110 \mu\text{m}$ à $-71 \mu\text{V/K}$ pour $300 \mu\text{m}$. Cette tendance est difficilement explicable car grâce au protocole de synthèse électrochimique qui a été mis au point, il n'y a pas de dérive de composition au cours de la croissance ni de changement de microstructure.

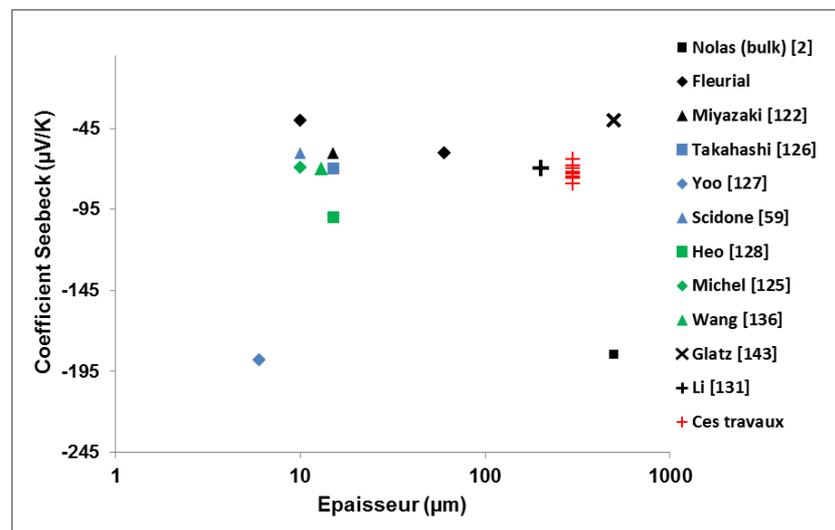


Figure 56 : Quelques valeurs du coefficient Seebeck de Bi_2Te_3 issues de la littérature

III.2.4.2. Résistivité électrique

Des mesures de résistivités, de densités et de mobilités des porteurs de charges ont été déterminées pour les films de $300 \mu\text{m}$ d'épaisseur et sont regroupées dans le Tableau 13.

Comme pour le coefficient Seebeck, la résistivité est plus élevée que celle observée pour le bulk. Lorsque l'on compare aux valeurs de la littérature (Figure 57), les valeurs obtenues sont assez proches de celles mesurées par Li et al [131], c'est-à-dire une résistivité de l'ordre de $21 \mu\Omega\cdot\text{m}$. Des résistivités plus faibles sont données dans la littérature pour des films électrodéposés mais ces valeurs concernent toujours des films ayant des épaisseurs de quelques micromètres.

	Résistivité Electrique ($\mu\Omega.m$)	Porteurs de charges ($10^{19}/cm^3$)	Mobilité ($cm^2/V.sec$)
1	18,4	-35,4	11,2
2	20,3	-20,1	24,1
3	18,3	-39,1	9,4
4	23,7	-19,2	15,0
5	14,6	-37,5	14,3
6	20,3	-16,0	20,2
7	18,2	-35,7	10,4
8	26,9	-28,9	10,6
9	32,8	-9,37	20,6
10	16,4	-11,3	28,7
Moyenne	21,0	-25,3	16,4
Ecart-type	5,4	11,4	6,6

Tableau 13 : Résistivités électriques, concentrations et mobilités des porteurs de charges des films électrodéposés de Bi_2Te_3 de $300 \mu m$

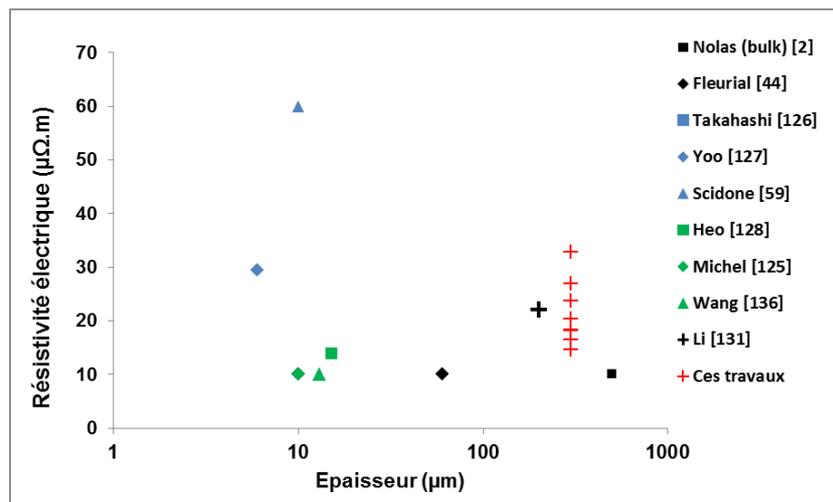


Figure 57 : Quelques valeurs de la résistivité électrique de Bi_2Te_3 issues la littérature

III.2.4.3. Conductivité thermique

Les valeurs de conductivité thermiques (κ en $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) ont été obtenues par mesure de la diffusivité thermique (λ en $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) et grâce à la détermination de la capacité calorifique (C_p , $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$) et la masse volumique (ρ) selon l'Équation 40:

$$\text{Équation 40:} \quad \kappa = \lambda \cdot \rho \cdot C_p$$

La capacité calorifique a été mesurée sur plusieurs films électrodéposés. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un calorimètre Netzsch Jupiter 449 sous une atmosphère d'argon dans une gamme de températures comprises entre 25 et 100 °C. L'alumine α a été utilisée comme échantillon étalon. La valeur moyenne obtenue est de 0,157 J/g.K. Cette valeur est semblable à celles que l'on peut trouver dans la littérature pour le composé bulk soit 0,16 J/g.K [176] ou 0,157 J/g.K [177].

L'ensemble des mesures de conductivité thermiques obtenues sur les films de 300 μm d'épaisseur est présenté dans le Tableau 14

La valeur moyenne obtenue pour la conductivité thermique est de 1,6 W/m.K. Toutefois, il n'y a pas la même reproductibilité que sur les mesures de coefficient Seebeck. La principale raison est simplement que la méthode flash que nous avons utilisée n'est pas la plus adaptée. En effet, cette technique a été développée pour des échantillons massifs ayant des épaisseurs de l'ordre du millimètre et contrairement à ce qu'avance le constructeur de l'appareil, même si techniquement la mesure est faisable sur un échantillon de 300 μm , la mesure reste imprécise.

Conductivité Thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	
1	1,6
2	1,7
3	2,2
4	2,5
5	1,2
6	1,6
7	2,9
8	2,5
9	1,0
10	2,9
Moyenne	1,6
Ecart-type	0,6

Tableau 14 : Conductivité thermique des films électrodéposés de Bi₂Te₃ de 300 μm

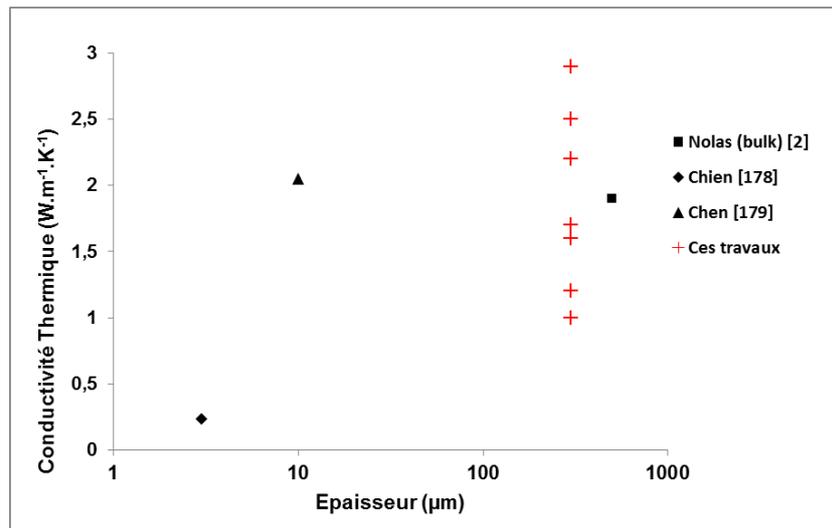


Figure 58 : Quelques valeurs de la conductivité thermique de Bi₂Te₃ issues de la littérature

Bien qu'imprécise, la valeur que nous avons obtenue est de l'ordre de grandeur de ce qu'on peut trouver dans la littérature même si très peu de valeurs sont disponibles pour des films obtenus par électrodéposition. La Figure 58 donne quelques exemples mais les films concernés sont toujours de

très faibles épaisseurs. Les deux seules valeurs pour des films électrodéposés sont obtenus par Chien [178] et Chen [179]. A notre connaissance il n'y a pas dans la littérature de mesure de conductivité thermique de films électrodéposés épais.

Le Tableau 15 reprend l'ensemble des mesures thermoélectriques obtenues sur les films de 300 μm d'épaisseur et présente les valeurs de facteur de puissance et de facteur de mérite ZT correspondant. La valeur de ZT moyenne obtenue est de 0,2 ce qui est très en deçà de ce qu'on peut attendre pour Bi_2Te_3 pour lequel on peut atteindre un ZT proche de 1 dans le cas d'échantillon massif.

	Coefficient Seebeck ($\mu\text{V/K}$)	Résistivité électrique ($\mu\Omega.\text{m}$)	Porteurs de charges ($10^{19}/\text{cm}^3$)	Mobilité ($\text{cm}^2/\text{V}.\text{sec}$)	Conductivité thermique ($\text{W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	Facteur de Puissance ($\mu\text{W}/\text{m}.\text{K}^2$).	Z/ 10^{-3} (K^{-1})
1	-76	18,4	-35,4	11,2	1,6	310	0,25
2	-75	20,3	-20,1	24,1	1,7	278	0,21
3	-68	18,3	-39,1	9,4	2,2	252	0,14
4	-70	23,7	-19,2	15,0	2,5	204	0,10
5	-64	14,6	-37,5	14,3	1,2	277	0,29
6	-72	20,3	-16,0	20,2	1,6	256	0,20
7	-64	18,2	-35,7	10,4	2,9	227	0,10
8	-79	26,9	-28,9	10,6	2,5	230	0,11
9	-75	32,8	-9,37	20,6	1,0	171	0,21
10	-73	16,4	-11,3	28,7	2,9	322	0,14
Moyenne	-71	21,0	-25,3	16,4	1,6	253	0,20
Ecart type	5	5,4	11,4	6,6	0,6	46,8	0,07

Tableau 15 : Paramètres thermoélectriques des films électrodéposés de Bi_2Te_3 d'épaisseur 300 μm

Le paramètre principal à améliorer est tout d'abord le coefficient Seebeck qui n'est que de -70 $\mu\text{V/K}$. Des traitements thermiques ont été effectués, l'objectif étant de permettre un relâchement des contraintes, et d'éventuellement de modifier la taille de grain pour diminuer la densité de joints de grain. Malheureusement, le traitement thermique fragilise l'échantillon, et il n'a pas été possible de réaliser des mesures fiables.

III.2.5. Conclusion

Ce chapitre présente donc l'ensemble des optimisations qui ont été réalisées pour réussir de façon reproductible la synthèse électrochimique de films de 300 μm de Bi_2Te_3 . L'idée simple d'utiliser une anode soluble en Bi_2Te_3 a permis de régler l'ensemble des problèmes de cassure en cours de synthèse, de dérive de la composition du dépôt au fur et à mesure de la croissance et de réalimentation de l'électrolyte en continu.

Ce dernier point est d'ailleurs très intéressant d'un point de vue industriel car dans l'optique d'une application à plus grande échelle, l'utilisation de l'anode soluble offrira la possibilité d'utiliser le même bain électrolytique pendant plusieurs centaines d'heures.

Le contrôle de la synthèse a permis de multiplier le nombre de dépôts et de pouvoir réaliser les mesures thermoélectriques. Le facteur de mérite des dépôts n'est que de 0,2 en raison notamment d'un coefficient Seebeck moyen de seulement $-70 \mu\text{V/K}$.

**Chapitre IV : Synthèse électrochimique
du composé de type p : $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Sb}_3$**

Chapitre IV : Synthèse électrochimique du composé de type p : $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$

Ce chapitre présente les travaux effectués pour obtenir le composé ternaire $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ de forte épaisseur ($>50 \mu\text{m}$), composé présentant une conductivité de type p, indispensable à la finalisation d'un module thermoélectrique.

Dans une première partie sont présentés les résultats de synthèse du matériau par voie dite « directe ». Sur la base du protocole de synthèse mis en place par D. Del Frari [156, 172] et V. Richoux [140, 173] pendant leurs travaux, des essais de synthèse du composé ternaire $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ ont été effectués. La deuxième partie est consacrée, quant à elle, à la synthèse par voie dite « indirecte ».

Cette synthèse indirecte consiste à élaborer par voie électrochimique un film composite de deux matériaux différents ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{Sb}_2\text{Te}_3$ ou soit $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75} + \text{Te}$) afin d'obtenir le composé ternaire par interdiffusion des différentes couches via un traitement thermique adapté.

IV.1. Synthèse électrochimique par voie directe

La synthèse électrochimique par méthode pulsée se montre de manière générale favorable à l'amélioration de la morphologie des films déposés. Il existe différentes méthodes pulsées décrites dans le livre de Puipe [180] mais les plus simples sont présentées sur la Figure 59.

Le régime de courant pulsé simple (a) possède un courant cathodique I_c qui est imposé pendant un temps t_c ou t_{on} puis le circuit est ensuite ouvert pendant un temps appelé t_{off} , représentant une pause à courant nul.

Le régime de courant pulsé avec inversion périodique du courant (b) est défini par un courant cathodique I_c imposé pendant un temps t_c et un courant anodique I_a , de signe opposé, imposé pendant un temps t_a .

Le régime de courant pulsé avec inversion puis interruption du courant (c) : ce régime est une combinaison des deux premiers. En effet, ce régime se caractérise par un courant cathodique I_c imposé pendant un temps t_c , puis un courant anodique I_a imposé pendant un temps t_a et finalement une pause à courant nul pendant un temps t_{off} .

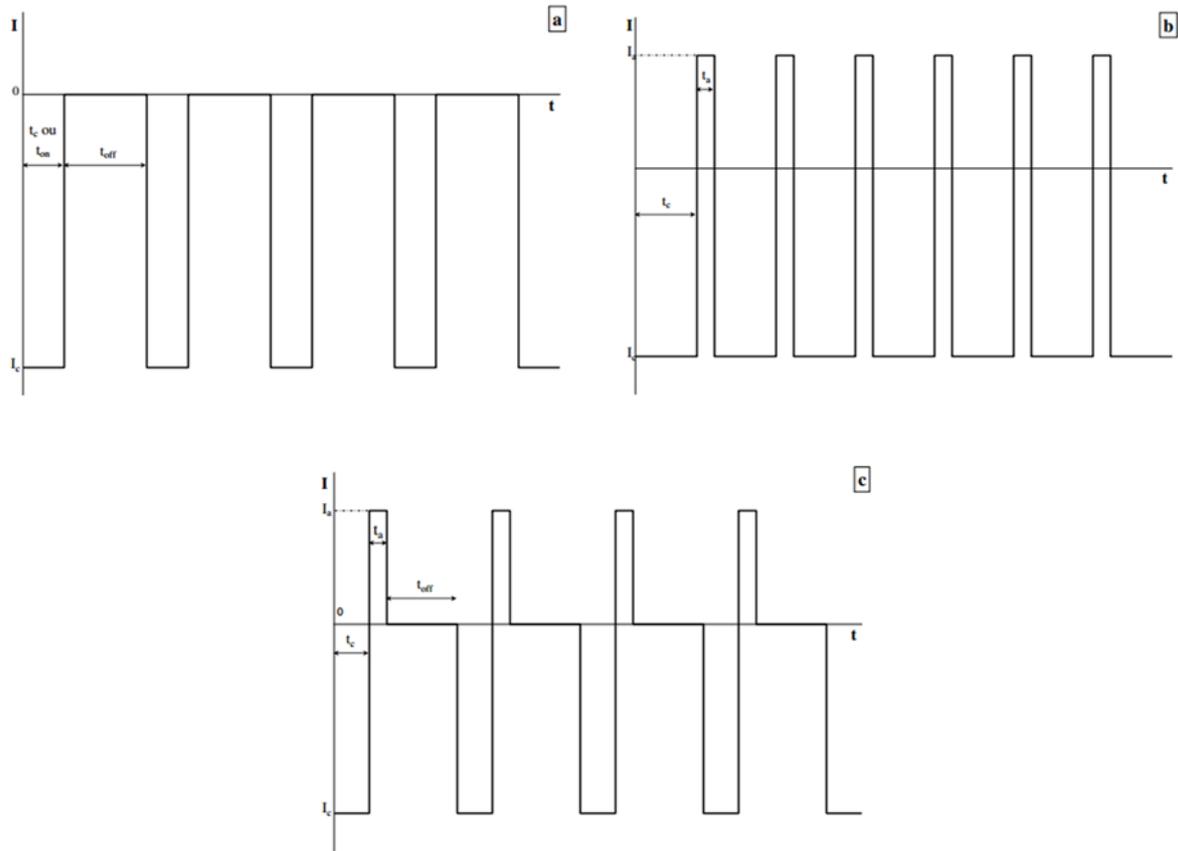


Figure 59 : Régimes de courant pulsé les plus utilisés : régime simple (a), régime avec inversion de courant (b), régime avec inversion puis interruption de courant (c)

On détermine ainsi une densité de courant moyenne donnée par la formule suivante.

$$\text{Équation 41 : } J_{\text{moyen}} = J \cdot \frac{t_{\text{on}}}{t_{\text{on}} + t_{\text{off}}}$$

Les électrolytes utilisés par D. Del Frari [156] et V. Richoux [173] ont les compositions suivantes : le milieu est un milieu acide contenant de l'acide perchlorique 1 M et de l'acide tartrique 0,1 M chelatant reconnu de l'ion Sb^{3+} . La concentration en tellure est fixée à 10^{-2} M et les concentrations en Bi et Sb ont été fixées telles que $(\text{Bi} + \text{Sb})/\text{Te} = 1$ et $\text{Sb}/\text{Bi} = 8$. Ces valeurs ont été obtenues par D. Del Frari puis V. Richoux après une étude complète du système électrochimique, et notamment des coefficients de diffusion des différents cations. Les cations Te^{IV} diffusent plus vite, leur concentration est donc moins importante, a contrario, les cations Sb^{III} diffusent le plus lentement, et nécessitent donc une concentration élevée. Cet électrolyte permet d'obtenir le composé ternaire $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$, en courant pulsé à la condition de conserver un courant moyen de l'ordre de $-2,075 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ mais l'aspect de surface est fortement lié au type de pulse appliqué. Ces auteurs ne s'étant intéressés qu'à des films de $10 \mu\text{m}$ d'épaisseurs au maximum, nous avons repris ces protocoles et tenté de les utiliser pour atteindre des dépôts de plusieurs dizaines de micromètres.

IV.1.1. Etude Voltampérométrique

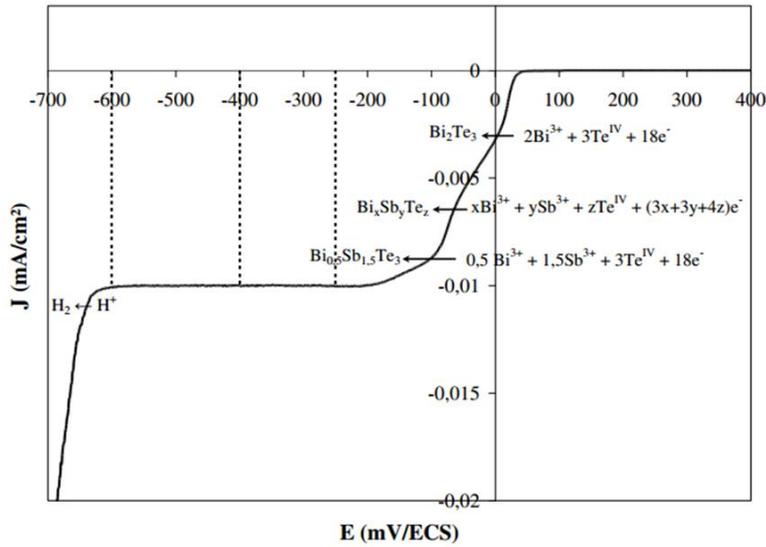


Figure 60 : Comportement électrochimique d'une solution de Bi-Sb-Te, $[Te] = 10^{-2}M$, $Bi+Sb/Te = 1$ $Sb/Bi = 8$ en milieu perchlorique 1 M, acide tartrique 0,1 M, Electrode de travail : or, $S = 0,01 cm^2$.

$V_{agitation} : 625 \text{ tours/min}$, $v_{balayage} = 1 \text{ mV/s}$; [173]

Sur la courbe voltampérométrique de la Figure 60 apparaissent trois vagues de réductions successives qui ont été identifiées suivant les travaux de D. Del Frari. La première vague présente un potentiel de demi-vague de 15 mV/ECS et correspond à la formation d'un composé binaire de type Bi_2Te_3 . La deuxième vague, centrée à -60 mV/ECS, est liée à la formation d'un composé comportant du tellure, du bismuth et de l'antimoine. Une troisième vague de réduction est également observée. Cette vague de réduction possède un potentiel de demi-vague de -150 mV/ECS et a été associée à la formation du composé ternaire $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$. Enfin le mur de réduction de l'eau est observé aux alentours de -620 mV/ECS.

Sur la base de cette courbe $i = f(E)$ nous avons testé une synthèse à potentiel pulsé, avec un potentiel fixé à -150 mV/ECS, potentiel qui devait permettre d'obtenir la bonne stœchiométrie, et nous avons également procédé à des synthèses à courant pulsé selon un courant moyen d'environ -2 mA/cm² permettant la stœchiométrie la plus proche de celle désirée déterminée par les travaux de D. Del Frari et V. Richoux [157, 140, 157, 173].

IV.1.2. Synthèse à potentiel imposé

Des dépôts à un potentiel imposé de -150 mV/ECS ont été effectués, les temps de pulses choisis étaient les suivants :

$$T_{on} = 5 \text{ sec}$$

$$T_{off} = 5 \text{ sec}$$

Les durées de synthèses (soit environ 4 h pour t_{on}), et donc le nombre de cycles ont été fixés de manière à obtenir des films présentant des épaisseurs théoriques de 20 μm .

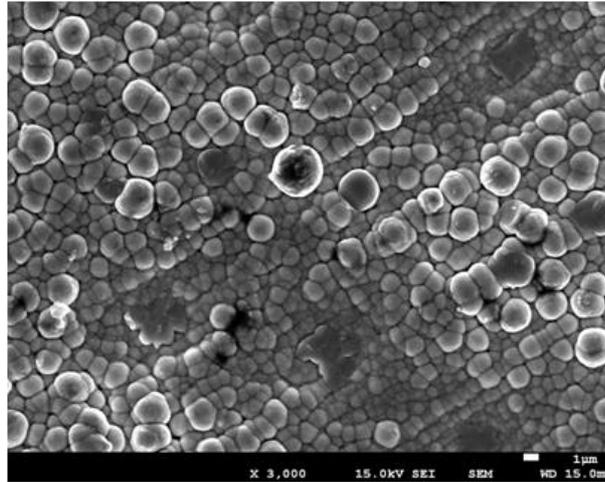


Figure 61 : Image MEB de la surface d'un dépôt réalisé dans une solution de Bi-Sb-Te, $[Te] = 10^{-2}M$, $Bi+Sb/Te = 1$ et $Sb/Bi = 8$ en milieu perchlorique 1 M, acide tartrique 0,1 M, avec des pulses de -150 mV/ECS avec $t_{on} = 5 \text{ sec}$ et $t_{off} = 5 \text{ sec}$

Les synthèses ont été systématiquement arrêtées avant la fin théorique de la synthèse car les dépôts deviennent pulvérulents. L'analyse EDS des films montre que la stœchiométrie est celle recherchée : pour l'échantillon dont la surface est présentée en Figure 61, la stœchiométrie est $Bi_{0,44}Sb_{1,43}Te_{2,98}$, ce qui est très proche de la stœchiométrie visée. Malheureusement, la croissance est de nature tridimensionnelle non compacte : l'image de la surface montre clairement qu'il n'y a pas de cohérence entre les grains. Les grains sont plus ou moins sphériques, d'un diamètre initialement inférieur au micromètre, pour doubler de taille à mesure de leur croissance.

Quelles que soient les conditions de pulses, le potentiel de -150 mV/ECS permet bien d'obtenir la stœchiométrie visée mais l'état de surface ne permet pas d'envisager l'utilisation de ces films, c'est pourquoi nous avons essayé de réaliser des dépôts à courant imposé.

IV.1.3. Synthèse à intensité imposée

Les conditions de dépôts sont les suivantes :

Électrolyte : $HClO_4 = 1 \text{ M}$, acide tartrique 0,1 M ; $[Te^{IV}] = 10^{-1} \text{ M}$; $Bi+Sb/Te = 1$ et $Sb/Bi = 8$

	J_{pulse} (mA/cm ²)	Nombre de cycles théoriques	t_{on} (s)	t_{off} (s)	J_{moyen} (mA/cm ²)
Dépôt 1	-4,15	1440	5	5	-2,075
Dépôt 2	-44	6860	0,1	2	-2,095

Tableau 16 : Conditions de synthèses pour l'obtention du composé ternaire

Le nombre de cycles appliqués a été fixé de manière à obtenir des dépôts présentant des épaisseurs de l'ordre de 20 μm , mais les synthèses ont dû être arrêtées prématurément (aux trois quarts des cycles réellement prévus) en raison de l'aspect pulvérulent du film : les Figure 62a et b mettent en évidence des dépôts non cohérents. Comme pour la synthèse à potentiel imposé, les films sont constitués de grains sphériques, de l'ordre de la dizaine de microns.

Les analyses EDS montrent une maîtrise moins bonne de la stœchiométrie que lors de la synthèse à potentiel pulsé : en effet, on détermine les compositions suivantes : $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,4}\text{Te}_{3,2}$ et $\text{Bi}_{0,86}\text{Sb}_{0,83}\text{Te}_{3,21}$ correspondant à des films présentant un défaut d'antimoine.

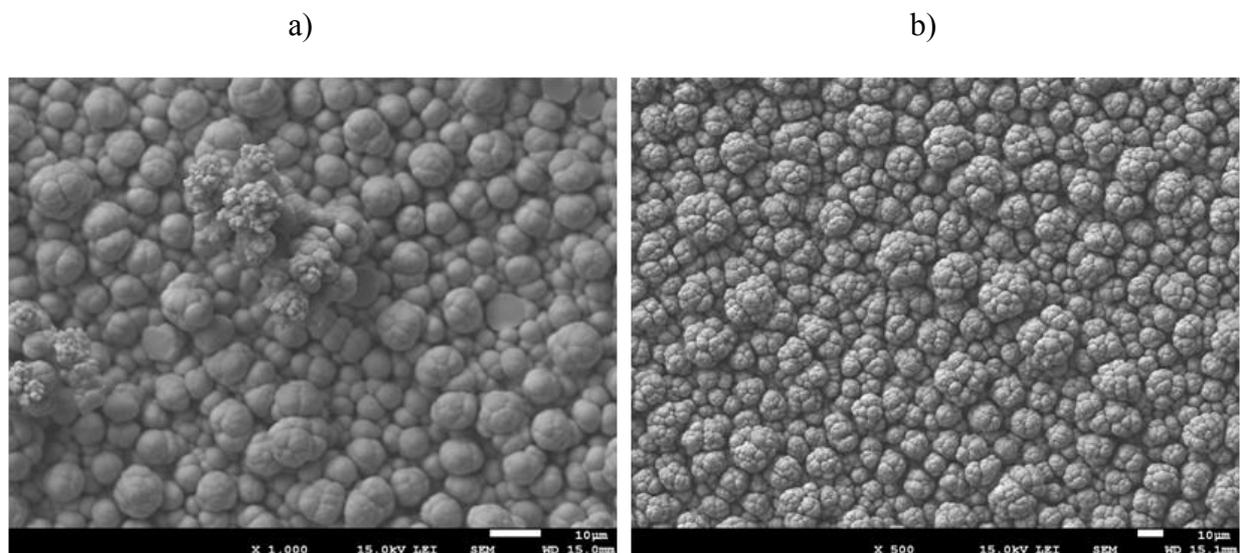


Figure 62 : Image MEB de la surface d'un dépôt réalisé dans une solution de Bi-Sb-Te, $[\text{Te}] = 10^{-1} \text{ M}$, $\text{Bi}+\text{Sb}/\text{Te}=1$ et $\text{Sb}/\text{Bi}=8$ en milieu perchlorique 1 M, acide tartrique 0,1 M, a) avec des pulses de -4,15 mA/cm² avec $t_{\text{on}} = 5 \text{ sec}$ et $t_{\text{off}} = 5 \text{ sec}$; b) avec des pulses de -44 mA/cm² avec $t_{\text{on}} = 0,1 \text{ sec}$ et $t_{\text{off}} = 2 \text{ sec}$

La littérature ne donne pas de réelle explication à ce problème de croissance mais au vu du large excès d'antimoine que l'on doit apporter à l'électrolyte pour s'approcher de la bonne stœchiométrie, on peut penser que la diffusion des cations Sb^{III} est un facteur limitant à la croissance des films.

Les protocoles de synthèses électrochimiques des films de $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ de quelques micromètres d'épaisseur n'étant pas transposables à l'obtention de films épais, nous avons envisagé l'utilisation d'une anode soluble. Comme ce fut le cas pour la croissance de films de Bi_2Te_3 , nous avons tenté d'utiliser ce principe pour réapprovisionner en permanence l'électrolyte au fur et à mesure de l'électrodéposition et assurer aussi des concentrations constantes des divers cations de l'électrolyte.

Pour cela, un barreau de diamètre 1 cm et de composition de $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ a été synthétisé par fusion. Les morceaux de Bismuth, Antimoine et Tellure ont été portés à haute température dans un tube en verre jusqu'à fusion des éléments. Le cylindre obtenu a ensuite été monté en électrode pour être utilisé comme contre-électrode dans notre montage électrochimique, de la même manière que le procédé décrit en III.2.2. La synthèse a été arrêtée rapidement car un dépôt noir se forme sur la contre électrode.

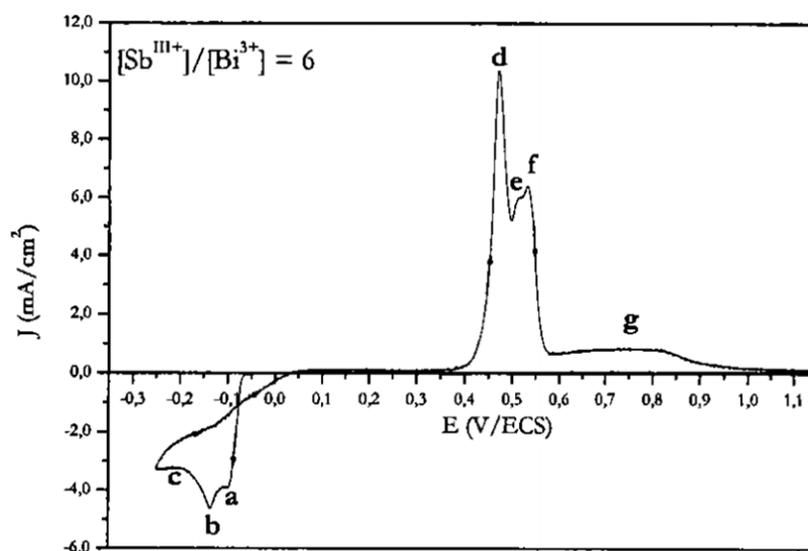


Figure 63 : Comportement électrochimique d'une solution mélangée de Bi-Sb-Te, $[\text{Te}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $\text{Bi} + \text{Sb} / \text{Te} = 1$ et $\text{Sb} / \text{Bi} = 6$ en milieu perchlorique 1 M, acide tartrique 0,1 M, $v_{\text{balayage}} = 10 \text{ mV/sec}$, électrode de travail : Pt [172]

L'explication de ce phénomène est la suivante. Lors de sa ré-oxydation, le composé ternaire ne se dissout pas en une seule étape comme Bi_2Te_3 . La courbe voltampérométrique (Figure 63) montre au moins trois signaux de ré-oxydation contrairement à Bi_2Te_3 . D. Del Frari propose le mécanisme suivant : les premiers pics de la ré-oxydation, de 0,45 à 0,55 V, et d'après Pourbaix [170] ces potentiels correspondent aux potentiels de prédominance de l'espèce Sb^{III} qui à pH acide se trouve sous forme solide Sb_2O_3 . Sb_2O_3 reste certainement fixé à l'électrode et il faut imposer un potentiel plus élevé (0,75 V) pour que la dissolution soit possible, puisque l'on se retrouve dans la zone de prédominance de Sb^{V} soluble. La formation de Sb_2O_3 à l'interface de l'anode ne conduit donc pas au

réapprovisionnement de l'électrolyte par absence de formation d'espèces solubles mais risque de passiver l'anode et perturber le système électrochimique.

L'utilisation d'une anode soluble, dans le milieu électrolytique acide perchlorique/acide tartrique n'étant pas envisageable, nous avons donc envisagé de synthétiser le composé ternaire en plusieurs étapes selon une méthode dite « indirecte ».

IV.2. Synthèse électrochimique par voie indirecte

La synthèse électrochimique par voie directe ne permettant pas d'accéder à des épaisseurs conséquentes, une autre voie a été envisagée. Celle-ci se base sur le diagramme de phases du composé ternaire Bi-Sb-Te (Figure 64).

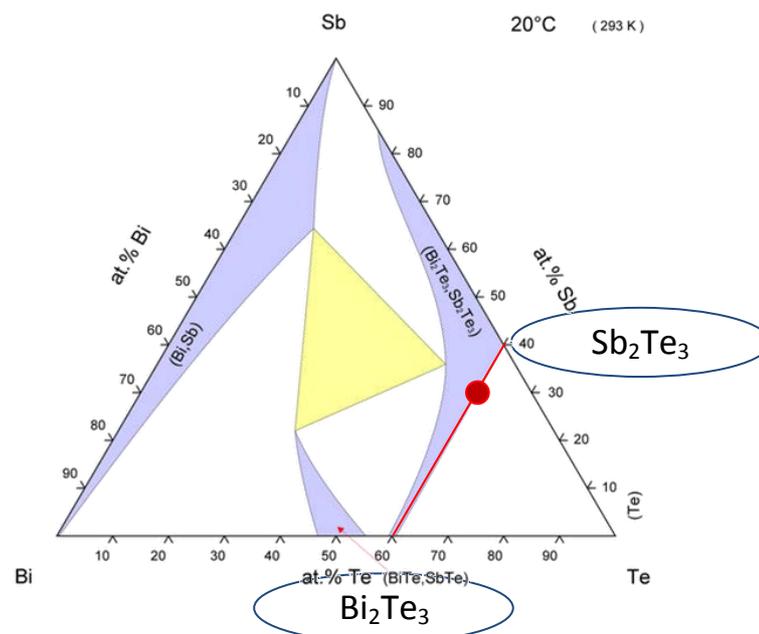


Figure 64 : Diagramme de phases ternaire du bismuth (Bi), de l'antimoine (Sb) et du tellure (Te) (Bi-Sb-Te) Phase Diagram [15]

Sur ce diagramme de phase, on constate qu'il existe une solution solide entre les composés binaires Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 . L'idée est donc de procéder à des synthèses de couches successives de ces deux composés, avant de procéder à un traitement thermique qui permettrait une interdiffusion et d'accéder ainsi à l'équilibre et par conséquent au composé ternaire $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$.

IV.2.1. Synthèse d'un multicouche $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$

Le principe de cette synthèse est représenté simplement sur la Figure 65. Pour parvenir à une épaisseur importante du composé ternaire, nous avons procédé à une succession de couches de composé de Sb_2Te_3 et de Bi_2Te_3 .

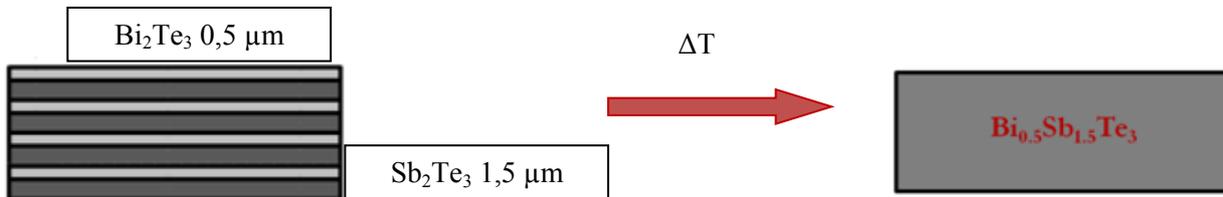


Figure 65 : Schéma représentant le principe de la synthèse multicouche

Les épaisseurs respectives des dépôts de Bi_2Te_3 (0,5 µm) et de Sb_2Te_3 (~1,5 µm) sont adaptées afin qu'après recuit, la stœchiométrie du composé ternaire soit $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$. Le traitement thermique est réalisé dans un four tubulaire, sous atmosphère inerte d'argon, à des températures comprises entre 200 et 300 °C.

IV.2.1.1. Synthèse du composé Bi_2Te_3

Les dépôts de Bi_2Te_3 sont réalisés selon le protocole décrit dans le chapitre III, c'est-à-dire à l'aide de l'électrolyte suivant : HNO_3 1 N ; $[\text{Bi}^{3+}] = [\text{Te}^{\text{IV}}] = 2 \cdot 10^{-2}$ M. La densité de courant appliquée est de -3 mA/cm^2 .

IV.2.1.2. Synthèse du composé Sb_2Te_3

IV.2.1.2.i. Etude voltampérométrique

Les dépôts de Sb_2Te_3 ont été réalisés dans les conditions suivantes : l'électrolyte est un milieu d'acide perchlorique 1 M et d'acide tartrique 0,1 M. Les concentrations en cations Sb^{III} et Te^{IV} sont toutes deux égales à 10^{-2} M.

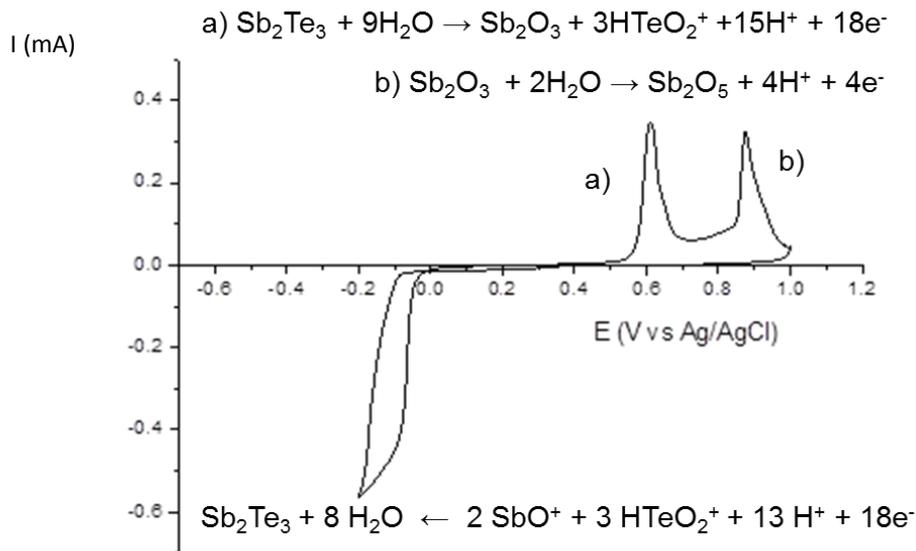


Figure 66 : Voltampérométrie cyclique en milieu acide perchlorique 1 M et acide tartrique 0,1 M et $Sb/Te = 1$, $[Sb] = 10^{-3} M$ de -0,2 à 1,2 V vs Ag/AgCl à une vitesse de 0,01 V/s

La Figure 66 montre une étude voltampérométrique de la solution d'électrodéposition. Deux pics d'oxydation sont observés, l'un à un potentiel de 0,6 V qui, par comparaison avec le diagramme potentiel-pH de Pourbaix correspond à une gamme de potentiels de Sb_2O_3 adhérant à l'électrode. Le pic suivant, à un potentiel de 0,9 V, correspond à la transition vers une zone de prédominance de Sb^V , qui est soluble. Du côté cathodique, on observe un signal de réduction à partir de -0,05 qui correspond à la réduction des cations Sb^{III} et Te^{IV} en Sb_2Te_3 selon l'Équation 42. Le potentiel de dépôt idéal retenu est -0,125 V/AgCl.



IV.2.1.3. Synthèse du composé multicouche

Pour obtenir $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$, il faut donc déposer 1 mole de Bi_2Te_3 pour 3 moles de Sb_2Te_3 . Leurs masses volumiques étant respectivement de 7,7 g/cm³ et de 6,5 g/cm³, le rapport des épaisseurs à déposer est de 2,78, soit une épaisseur pour Bi_2Te_3 fixée à 0,5 µm et une épaisseur de Sb_2Te_3 fixée à 1,39 µm en supposant les dépôts denses et de densité identique à la valeur théorique. Le protocole de synthèse du composé multicouche est le suivant (Figure 67) : le substrat est plongé dans le bécher A contenant l'électrolyte permettant la synthèse de Bi_2Te_3 , puis l'échantillon est rincé par immersion dans de l'éthanol (bécher B) pour être ensuite plongé dans le bécher C contenant l'électrolyte permettant la synthèse de Sb_2Te_3 . Le substrat est ensuite une nouvelle fois rincé dans l'éthanol avant d'être replongé dans l'électrolyte A, et ainsi de suite.

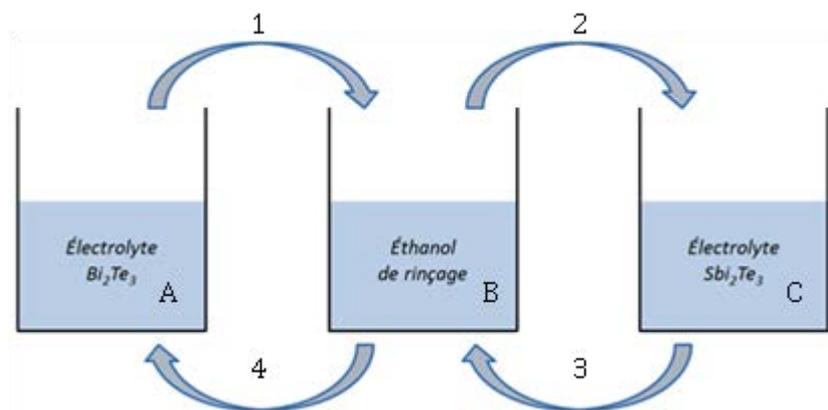
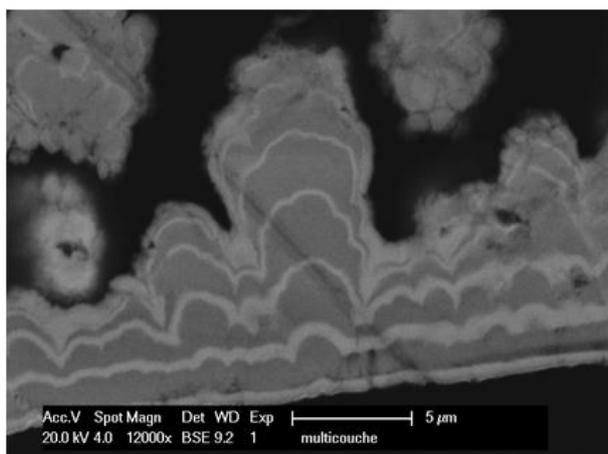


Figure 67 : Schéma représentant les différentes étapes de la synthèse du composé à multicouches

Les Figure 68 a) et b) mettent en évidence l'alternance des couches électrodéposées avant le traitement thermique. En mesurant les épaisseurs des différentes couches, on constate que les épaisseurs des premières couches obtenues sont proches de celles désirées, à savoir $0,45 \mu\text{m}$ pour Bi_2Te_3 et $1,48 \mu\text{m}$ pour Sb_2Te_3 .

a)



b)

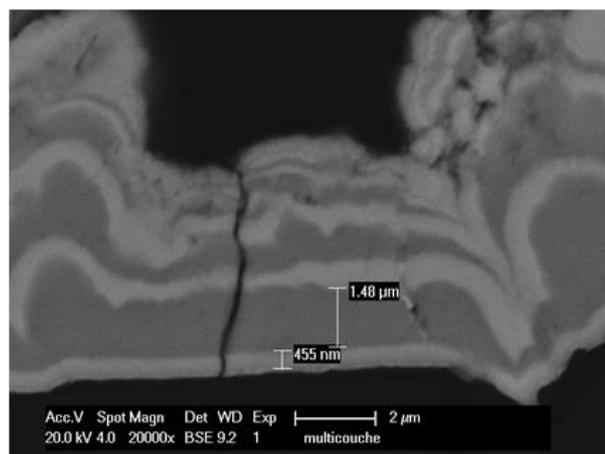


Figure 68 : Images MEB d'une tranche polie de l'électrodéposition de multicouches avant traitement thermique en mode électrons rétro diffusés (BSE) : phase blanche : Bi_2Te_3 ; phase grise : Sb_2Te_3

Cependant, on constate également que la couche comprenant de l'antimoine présente une surface non plane, avec une tendance à pousser principalement à certains endroits, cette tendance s'accroissant d'autant plus au fur et à mesure des différentes couches. La couche claire de Bi_2Te_3 épouse parfaitement les formes définies par celle de Sb_2Te_3 alors que la suivante aura tendance à empirer les défauts en favorisant la croissance sur les protubérances. Cela entraîne une augmentation de la surface, et, par conséquent une baisse de la densité de courant lors du dépôt de Bi_2Te_3 ce qui justifie la

diminution de son épaisseur à mesure de la succession des couches. On peut donc s'attendre à une stœchiométrie différente à mesure que l'on s'éloigne du substrat.

Une fois la synthèse effectuée, l'échantillon a été soumis à un traitement thermique. Le film, sur son substrat en aluminium, a été placé entre deux plaques de verre afin d'éviter un enroulement sur lui-même sous l'action de la température. Le traitement thermique a été effectué sous un flux d'argon, pendant 15 h à une température de 300 °C. La température de 300 °C a été choisie pour permettre l'interdiffusion, sans pour autant entraîner une dégradation thermique du film. Une fois le traitement effectué, l'échantillon a été placé en résine puis poli pour analyse d'une tranche par microscopie électronique à balayage.

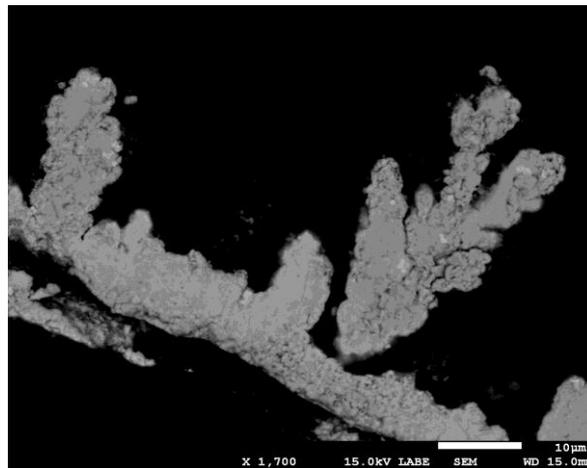


Figure 69 : Image MEB de l'électrodéposition de multicouche en mode BSE du film après traitement thermique pendant 15 h à 300 °C

L'image de la Figure 69 montre que le film est monophasé, cependant, celui-ci présente un aspect dendritique important. Le traitement thermique permet donc une interdiffusion entre les différentes couches de composés binaires conduisant bien à une homogénéisation de la phase. Une analyse EDS permet de se rendre compte que la stœchiométrie dérive vers les composés riches en antimoine au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'interface substrat/dépôt.

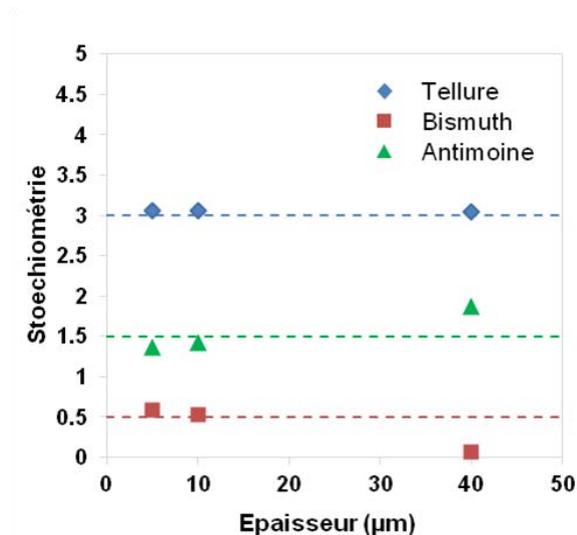


Figure 70 : Evolution de la stœchiométrie en fonction de l'épaisseur du film.

Cela permet de montrer que cette méthode d'obtention d'un composé ternaire par les synthèses successives de multicouches de Sb_2Te_3 et de Bi_2Te_3 est envisageable. On constate cependant, dans les analyses, une tendance à se rapprocher du composé binaire Sb_2Te_3 . Cela s'explique par la forme dendritique du dépôt, modifiant la surface active de déposition. Il est donc primordial d'améliorer l'aspect de surface du composé Sb_2Te_3 . Afin d'y parvenir, l'utilisation d'une méthode pulsée a été envisagée.

IV.3. Amélioration du dépôt de Sb_2Te_3

Différentes expériences ont été effectuées afin d'essayer d'obtenir de meilleurs dépôts du composé binaire Sb_2Te_3 . Pour ce faire, des méthodes d'électrodéposition pulsées ont été utilisées et divers protocoles testés, afin d'étudier plusieurs paramètres tels que l'agitation, la densité de courant, et l'électrolyte de synthèse.

IV.3.1. Etude de la densité de courant

Les différentes synthèses ont été effectuées dans le même électrolyte que celui utilisé pour les précédentes synthèses, à savoir un milieu acide perchlorique 1 M, et acide tartrique 0,1 M. Les cations métalliques sont dans des proportions égales avec une concentration de 10^{-2} mol/L.

Le Tableau 17 résume les diverses conditions testées et présente les analyses de composition des films obtenus à une densité moyenne fixée à $-2,5$ mA/cm².

Echantillon	Nombre de cycles	J_{pulse} (mA/cm ²)	t_{on} (s)	t_{off} (s)	Agitation (t/min)	Durée (min)	Stœchiométrie	Figure
A	1800	-5	1	1	non	60	1)Sb _{1,9} Te _{3,1} 2)Sb _{2,2} Te _{2,8}	Figure 71a
B	1800	-5	1	1	100	60	Sb _{0,1} Te _{4,9}	Figure 71b Figure 72a
C	1200	-7,5	0,5	1	100	30	Variable Sb _{1,4} Te _{3,6} Sb _{1,7} Te _{3,3}	Figure 72b
D	1440	-12,6	0,25	1	100	30	a)Sb _{1,8} Te _{3,2} b)Sb _{1,5} Te _{3,5} c)Sb _{0,4} Te _{4,8}	Figure 72c
E	1600	-22,6	0,125	1	100	30	Sb _{1,4} Te _{3,6}	Figure 72d

Tableau 17 : Tableau regroupant les différentes conditions testées sur la synthèse de Sb₂Te₃

Les Figure 71 a et b mettent en évidence l'influence de l'agitation sur la morphologie des films. A même grossissement, une nette amélioration de la surface du dépôt est observée lorsque l'électrolyte est agité. Toutefois, l'analyse chimique révèle que la stœchiométrie est également fortement influencée puisque l'on passe d'une composition binaire Sb₂Te₃ environ à un film composé exclusivement de tellure.

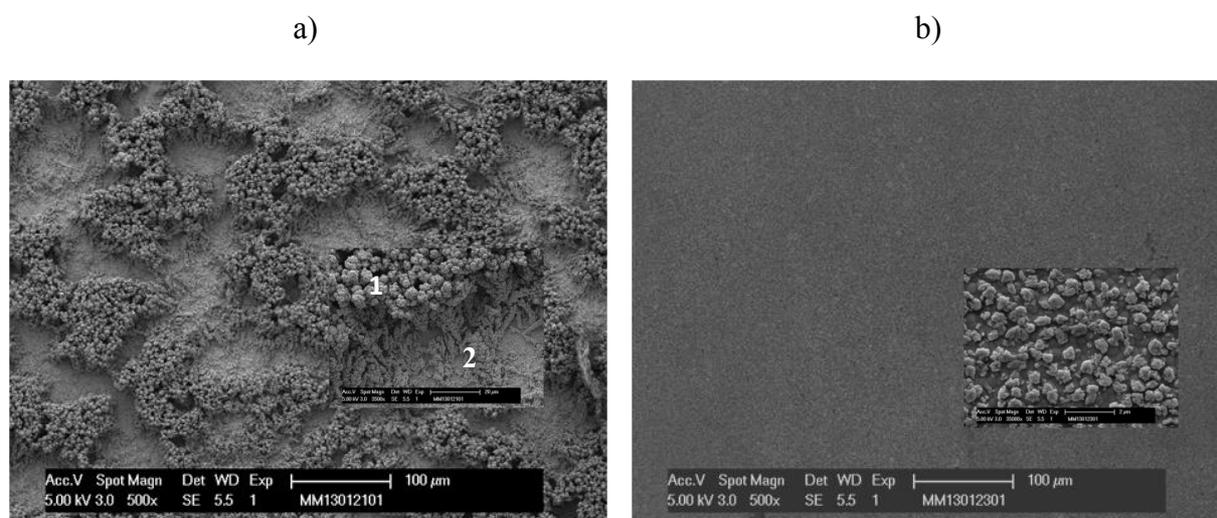


Figure 71 : Imagerie MEB des différentes morphologies des films synthétisés montrant l'influence de l'agitation. a) sans agitation ; b) avec agitation

Pour pallier ce problème de défaut d'antimoine, des synthèses ont été réalisées avec des impulsions t_{on} plus courtes et des densités de courant plus fortes, le but étant de favoriser les conditions cathodiques permettant la déposition d'antimoine. Elles ont aussi été adaptées de telle sorte que la densité de courant J_m reste constante.

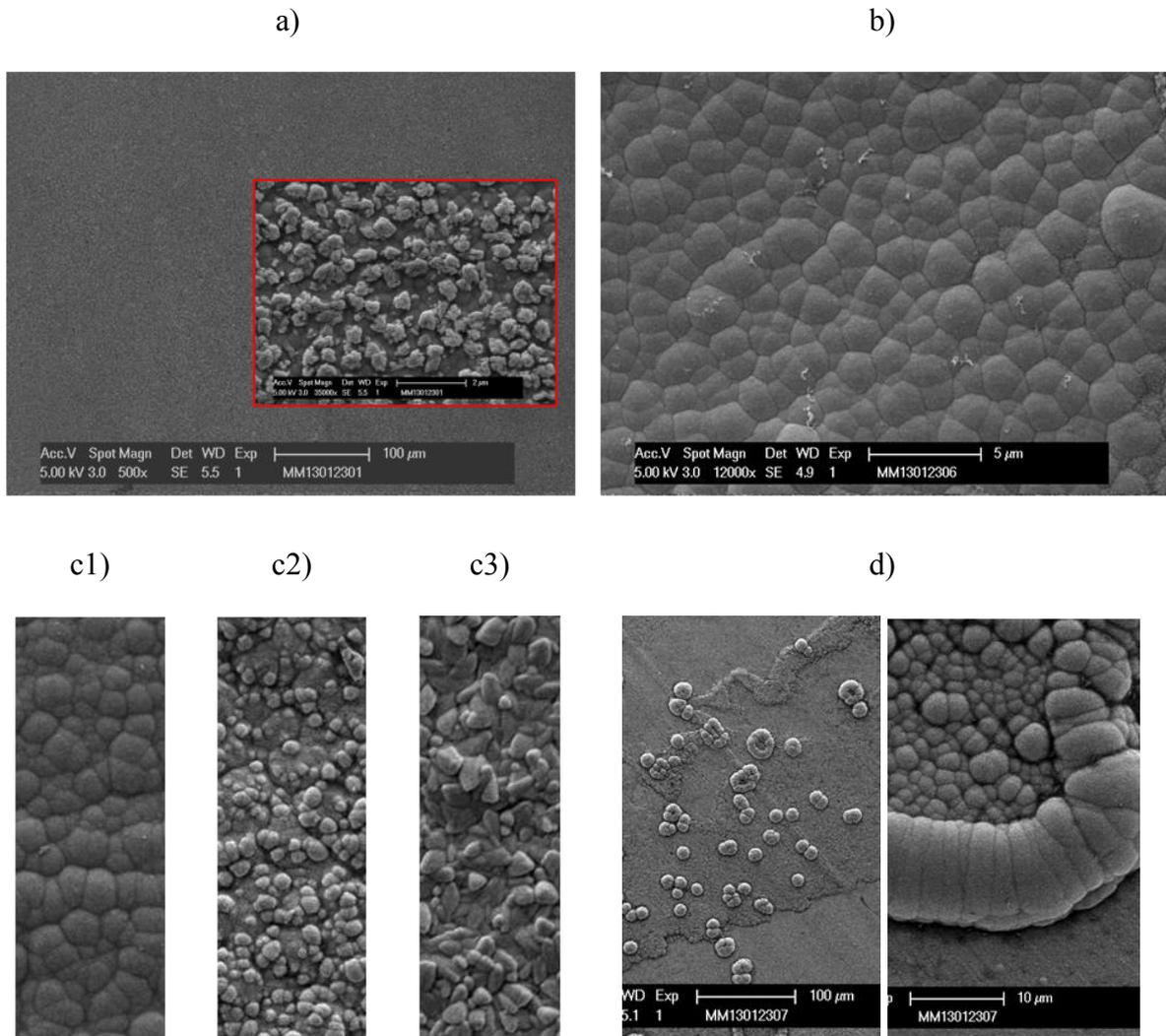


Figure 72 : Imagerie MEB des différentes morphologies de films synthésisés à différentes densités de courant. a) $J_m = -5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($\times 500$ et $\times 35000$); b) $J_m = -7,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; c) $J_m = -12,6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (c1 au centre du film, c2 au milieu du film et c3 en périphérie); d) $J_m = -22,6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

Les conditions de synthèses sont présentées dans le Tableau 17. Les Figure 72 b, c et d, illustrent l'évolution des morphologies des films. L'augmentation de la densité de courant J conduit bien à une augmentation de l'antimoine dans le film mais la morphologie se dégrade rapidement et les films deviennent même hétérogènes avec des densités de plus de 12 mA/cm^2 . En effet, les Figure 72 c1 à c3 montrent l'évolution de la morphologie en fonction de la position des grains par rapport au centre du film. Si on observe au centre du film un dépôt relativement homogène (Figure 72 c1) avec une stœchiométrie satisfaisante $\text{Sb}_{1,9}\text{Te}_{3,2}$, on observe en revanche, que plus on s'éloigne du centre (Figure 72c2 puis c3), plus le film devient pulvérulent et sa stœchiométrie s'écarte de la composition idéale.

Nous avons donc changé d'électrolyte afin d'obtenir une concentration en antimoine plus importante que dans l'électrolyte initial acide perchlorique/acide tartrique.

IV.3.1. Synthèse de Sb_2Te_3 en milieu HCl 1 M/ $NaCl$ 4 M

La chimie de l'antimoine nécessite que l'électrolyte soit très complexant pour la dissolution des sels d'antimoine. Le milieu utilisé, acide perchlorique/acide tartrique, a été remplacé par un milieu composé d'acide chlorhydrique à une concentration d'une mole par litre et de chlorure de sodium à quatre moles par litre. Le milieu riche en chlorures permet de dissoudre les cations antimoine présents en solution.

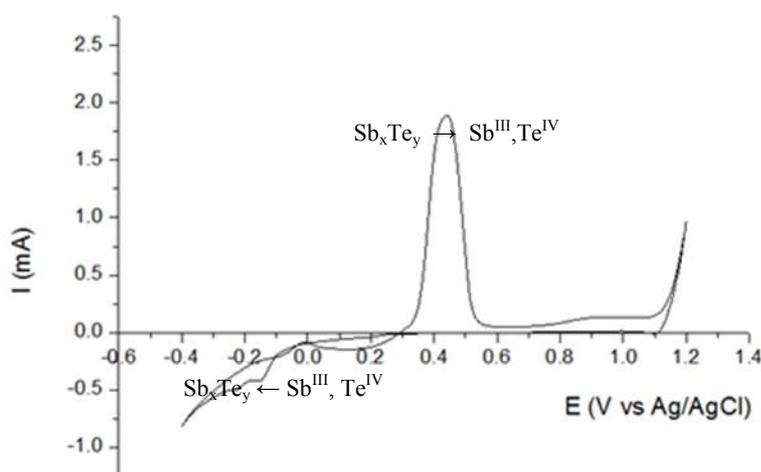


Figure 73 : Voltampérométrie cyclique en milieu HCl 1 M, $NaCl$ 4 M et $Sb/Te=1$, $[Sb]=10^{-3}$ M de -0,5 à 1,2 V vs $Ag/AgCl$ à une vitesse de 0,1 V/s

La courbe de voltampérométrie cyclique présentée Figure 73 met en évidence un signal cathodique correspondant à la formation d'un composé Sb_xTe_y , un pic anodique important traduisant la ré-oxydation du composé Sb_xTe_y en Sb^{III} et Te^{IV} et un palier relativement faible à une intensité de 0,9 V. Contrairement au milieu perchlorique, le mécanisme de ré-oxydation en milieu $HCl/NaCl$ est différent. En effet, la présence d'un seul pic de ré-oxydation montre que l'oxydation se fait en une seule étape et que le produit d'oxydation est soluble dans le milieu réactionnel. Le pic à 0,9 V correspond certainement à l'oxydation de l'antimoine III en antimoine V. L'utilisation d'une anode soluble pourrait être envisagée dans ce milieu. Le signal de réduction se trouvant entre -0,1 V et -0,3 V vs $Ag/AgCl$, une série de dépôts à potentiels compris entre ces deux valeurs a été réalisée.

Echantillon	Potentiel de dépôt (VvsAg/AgCl)	Durée (s)	Stœchiométrie
F	0	900	Te>90%
G	-0,2	1800	Sb _{1,9} Te _{3,1} Sb _{1,1} Te _{3,9}
H	-0,3	900	Sb _{1,7} Te _{3,3} Sb _{0,9} Te _{4,1}

Tableau 18 : Conditions de synthèses réalisées en milieu HCl/NaCl et les compositions chimiques obtenues

Le Tableau 18 regroupe différents paramètres de synthèses effectuées ainsi que les stœchiométries des films. Les Figure 74 a, b et c montrent la morphologie des films obtenus à des potentiels respectifs de 0, -0,2 et -0,3 VvsAg/AgCl. Quel que soit le potentiel, les dépôts sont pulvérulents et ne présentent pas une bonne adhérence au substrat. Cet aspect très pulvérulent n'a pas permis un rinçage correct des dépôts, ce qui explique la présence de cristaux cubiques de NaCl. La réduction du potentiel du dépôt à -0,3 VvsAg/AgCl montre une légère amélioration de la morphologie mais l'analyse chimique révèle un caractère très hétérogène de la composition puisque celle-ci varie de Sb_{0,9}Te_{3,1} à Sb_{1,7}Te_{3,3}.

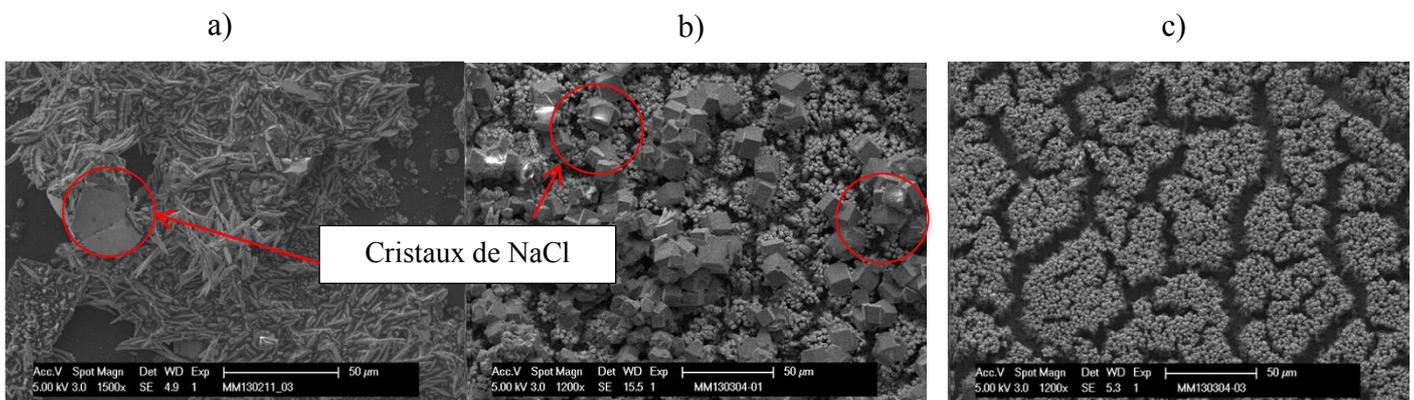


Figure 74 : Images MEB présentant l'évolution de la morphologie en fonction des propriétés de synthèse. a) 0 VvsAg/AgCl ; b) -0,2 VvsAg/AgCl ; c) -0,3 VvsAg/AgCl

Les résultats quant à la synthèse de Sb₂Te₃ n'étant pas très concluants, nous nous sommes donc plutôt orientés vers une autre voie de synthèse multicouche : une succession de couches de Bi_{0,25}Sb_{0,75} et de Te a donc été envisagée.

IV.4. Synthèse d'un composé multicouche par succession de $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}/\text{Te}$

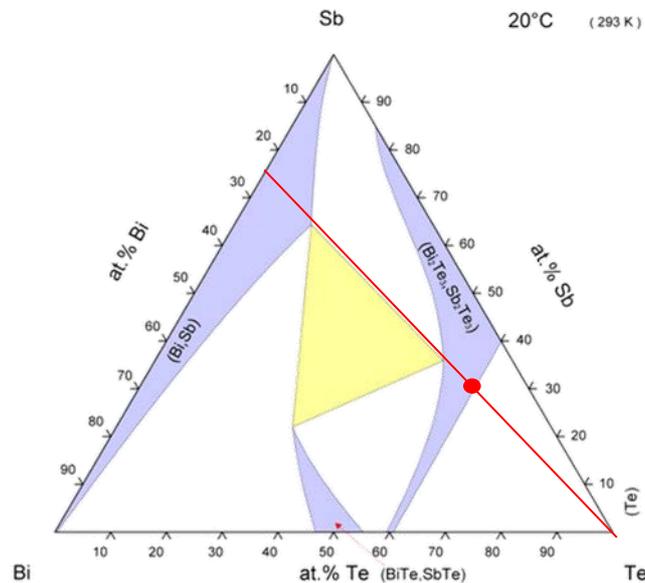
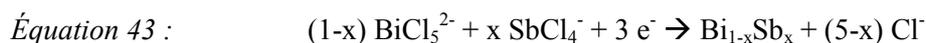


Figure 75 : Diagramme de phase ternaire du bismuth (Bi), de l'antimoine (Sb) et du tellure (Te) (Bi-Sb-Te Phase Diagram [15])

Contrairement à Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 , il n'existe pas de solution solide entre $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$ et Te^0 mais l'interdiffusion de ces 2 phases doit permettre d'obtenir le composé ternaire $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$. L'idée est de procéder à des synthèses de couches successives de ces deux composés, avant de procéder à un traitement thermique pour les faire interdiffuser et accéder au composé ternaire $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$.

IV.4.1. Synthèse électrochimique de $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$

La synthèse du composé binaire $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$ a été très largement étudiée par F. Besse [174, 181]. Durant ces travaux, F. Besse a montré qu'il était possible de former des films minces de plusieurs dizaines de microns, de stœchiométries différentes à la condition de maîtriser la composition de l'électrolyte et la densité du courant appliqué. La réaction électrochimique se fait selon l'Équation 43 :



La Figure 76 montre l'évolution de la stœchiométrie des films obtenus en fonction de la concentration en antimoine dans l'électrolyte et en fonction de la densité de courant. Dans le cadre de notre application, la réalisation de composition $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ nous oblige à réaliser des films de $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$.

x avec un rapport Sb/Bi=3. D'après la Figure 76 plusieurs concentrations d'électrolyte et densités de courant sont possibles pour atteindre le composé $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$.

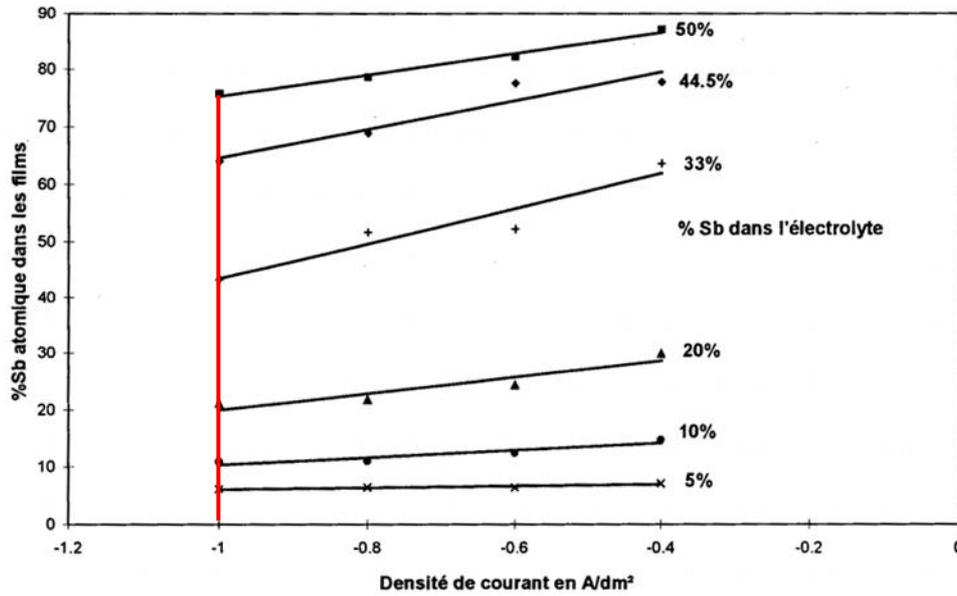


Figure 76 : Evolution du %atomique d'antimoine dans les films en fonction de la densité de courant pour différents électrolytes [174]

La première solution envisagée est celle pour laquelle la densité de courant est de 1 A/dm² et dans un rapport de $[\text{Sb}]/[\text{Bi}] = 1$ dans l'électrolyte milieu HCl 1 M, une concentration en NaCl de 4 M, et des concentrations en antimoine et bismuth fixées à 10^{-1} M.

La préparation de la solution suit le protocole suivant : la solution est préparée en deux temps afin d'éviter une précipitation des sels d'antimoine. Le trioxyde d'antimoine Sb_2O_3 est versé dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique à laquelle est ajoutée ensuite la quantité de NaCl nécessaire. Une fois cette solution limpide, les cations de bismuth, sous forme de bismuth pentahydraté sont ajoutés. Du sulfate d'hydrazine, 0,2 M, est ensuite ajouté à la solution permettant la réduction du dichlore formé à l'anode.

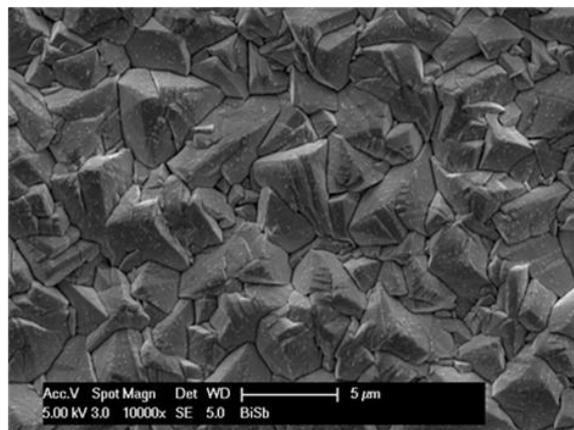


Figure 77 : Surface d'un dépôt de $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$

La Figure 77 montre la morphologie relativement homogène de la surface. Elle révèle la présence de gros cristaux, responsables d'une surface présentant des aspérités prononcées. L'analyse EDS confirme les résultats attendus puisqu'une stœchiométrie égale à $\text{Bi}_{0,26}\text{Sb}_{0,74}$ est mesurée. Le cliché de diffraction des rayons X (Figure 78) montre également que le composé est monophasé avec des pics situés entre les pics des composés purs Bi^0 et Sb^0 .

Etant donné qu'il existe une solution solide totale entre Bi^0 et Sb^0 , la loi de Végard ayant été vérifiée par F. Besse pour l'électrodéposition de l'alliage de ces deux éléments, le cliché de diffraction peut permettre d'extrapoler la composition du film. Il est possible d'obtenir le paramètre de maille de notre composé (ici $a=4,3899 \text{ \AA}$ et $c=11,5100 \text{ \AA}$) et ainsi de pouvoir estimer sa composition par le calcul grâce à loi de Végard. Cette loi stipule que, dans une solution solide, il existe une relation linéaire entre les paramètres de maille de la structure cristalline et les concentrations des éléments de sa constitution. En se référant aux paramètres de mailles du Bi ($a=4,5460 \text{ \AA}$ et $c=11,8600 \text{ \AA}$) ainsi que de celui de l'antimoine ($a=4,3084 \text{ \AA}$ et $c=11,2740 \text{ \AA}$), on peut ainsi remonter à une estimation correspondant à $\text{Bi}_{0,35}\text{Sb}_{0,65}$ en prenant le paramètre de maille a , et une estimation de $\text{Bi}_{0,40}\text{Sb}_{0,60}$ en prenant c . Cette valeur reste éloignée de la valeur obtenue par EDS. Cette différence peut s'expliquer par le spectre mal défini de l'alliage formé mais nous confirme néanmoins qu'il s'agit là d'une solution solide.

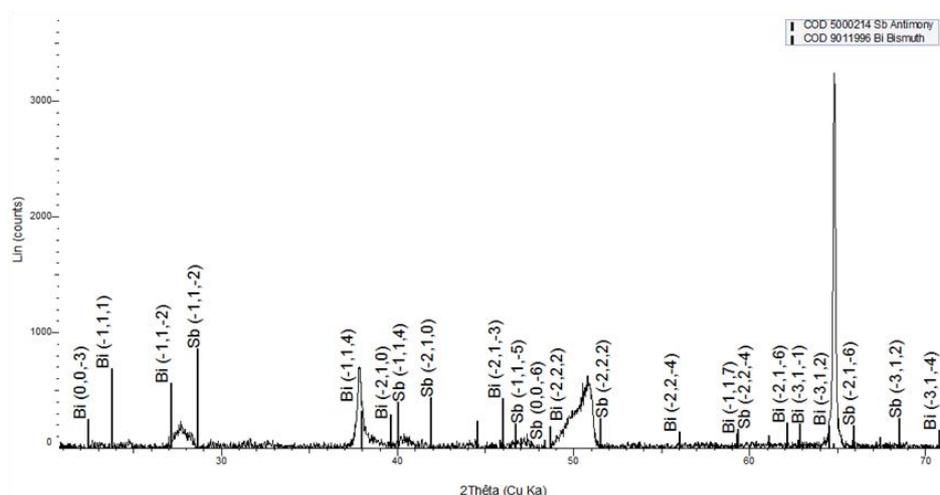


Figure 78 : Cliché de diffraction des rayons X d'un dépôt électrochimique de $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$

Le type de conductivité de ces matériaux a également été déterminé. Des mesures de coefficient Seebeck ont donné des valeurs moyennes de $+15 \mu\text{V/K}$. Une majorité d'antimoine au sein de ce composé présente donc les caractéristiques d'un composé thermoélectrique de type p, contrairement à son homologue riche en Bismuth qui, lui, présente les propriétés d'un matériau de type n, utilisé comme thermoélément opérant à 80 K (température optimale) avec un $ZT \approx 0,88$ sous un champ magnétique de $B=0,13 \text{ T}$ [182, 183].

IV.4.2. Synthèse électrochimique du Tellure

Dans un premier temps, le milieu nitrique a été choisi afin de procéder à l'électrodéposition du tellure avec une concentration de 10^{-2} M. Différentes densités de courant ont été testées, et l'aspect du dépôt a été observé par microscopie électronique à balayage, ceci dans le but d'obtenir des dépôts non dendritiques et présentant une morphologie qui permettrait aisément une superposition de couches. Une courbe de voltampérométrie est présentée Figure 79 avec une concentration plus faible, afin d'éviter une saturation des pics.

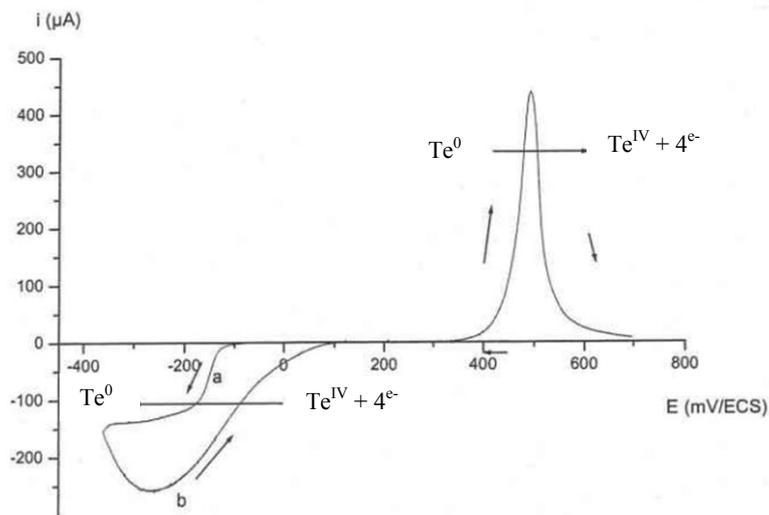


Figure 79 : Comportement électrochimique d'une solution de tellure d'une concentration de $2,67 \cdot 10^{-3}$ M en milieu nitrique 1 M, vitesse de balayage 30 mV/min [171]

L'exploration cathodique de cette solution permet de mettre en évidence une vague de réduction cathodique de tellure+IV en tellure métallique pour un potentiel de demi-vague de -160 mV/ECS lors du balayage vers des potentiels cathodiques (a), et de -110 mV/ECS lors du balayage retour (b). Cette réduction s'effectue selon la réaction en Équation 44 :



L'exploration anodique par inversion du sens de balayage en potentiel montre l'oxydation du tellure métal en tellure $^{+IV}$ à un potentiel situé à environ +350 mV/ECS. Elle est centrée sur +500 mV/ECS et s'étend sur une zone de 300 mV/ECS, définissant là un système lent.

La Figure 80 présente les différentes morphologies de films obtenues pour différentes densités de courant. Les Figure 80 a et b montrent que des densités de courant respectives de -0,3 et -0,2 A.dm² mènent à l'obtention de dépôt très dendritiques. Des dendrites sous formes de longues aiguilles sont ainsi obtenues et présentent un aspect bien trop rugueux pour envisager de poursuivre avec une synthèse d'une couche d'un autre composé par-dessus.

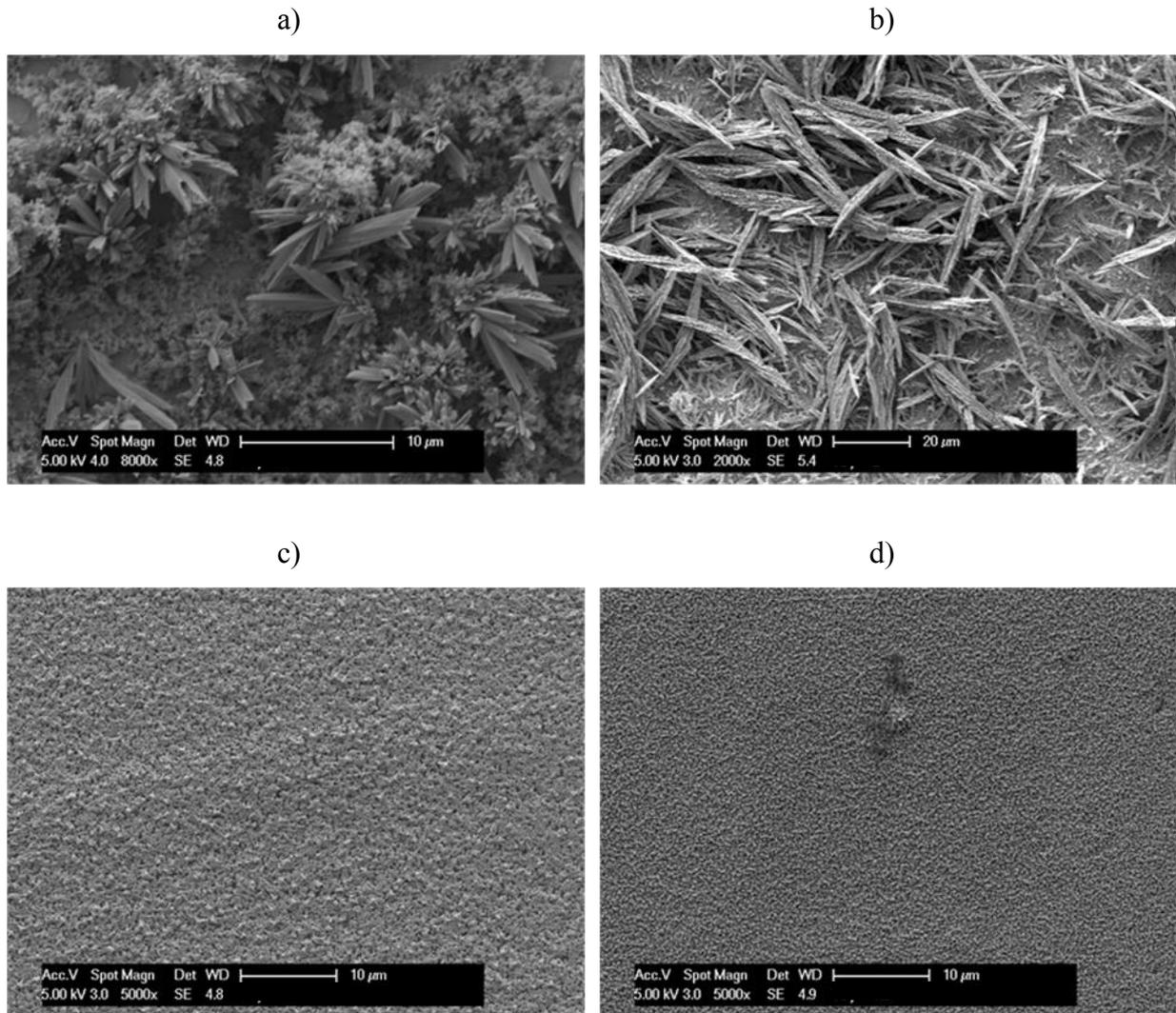


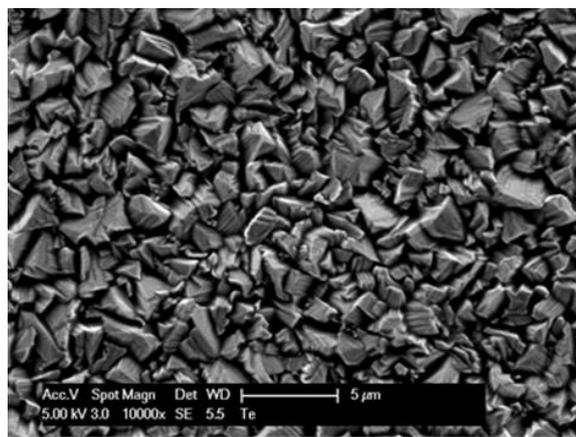
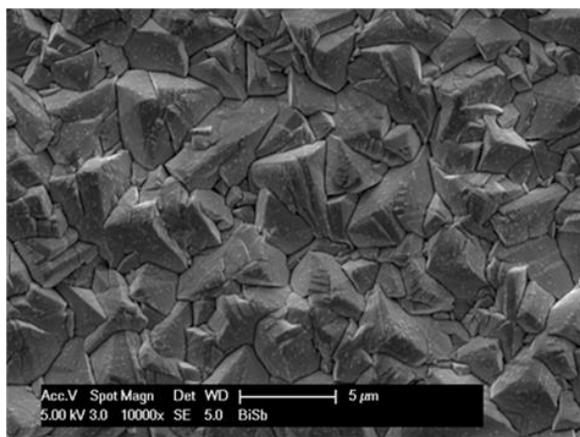
Figure 80 : Morphologies des films de tellure en fonction de la densité de courant appliquée pour une durée de 1800 s à différents densités de courant ; a) $J = -0,3 \text{ A.dm}^2$; b) $J = -0,2 \text{ A.dm}^2$; c) $J = -0,15 \text{ A.dm}^2$; d) $J = -0,1 \text{ A.dm}^2$

Les Figure 80 c et d, quant à elles, montrent que des densités de courant plus faibles, respectivement $-0,15$ et $-0,1 \text{ A.dm}^2$, permettent d'obtenir des films présentant une meilleure morphologie. En effet, nous sommes passés d'un aspect de type baguettes à des grains beaucoup plus fins de forme circulaire. Ces résultats montrent qu'une densité de courant de $-0,15 \text{ A.dm}^2$ présente la limite maximale autorisée afin d'obtenir des films de tellure présentant une surface non dendritique.

Pour la synthèse des composés multicouches, le choix d'une densité de courant de $-0,15$ ou $-0,1 \text{ A.dm}^2$ serait le plus logique car elles permettent l'obtention d'un film très régulier. Cependant, avec de telles densités de courant, la vitesse de croissance, déterminée par la loi de Faraday, en supposant un rendement de 100 %, ne serait que de l'ordre de $2,2 \mu\text{m/h}$ ou $1,9 \mu\text{m/h}$. Ces vitesses de croissance sont donc très lentes et seraient peu compatibles avec des synthèses de plusieurs couches pour accéder à une centaine de microns d'épaisseur.

Ces vitesses de croissance étant rédhibitoires dans la synthèse multicouche de film très épais, un changement de milieu a été envisagé afin de pouvoir augmenter la concentration en tellure dans l'électrolyte, et donc la densité de courant, et in-fine, la vitesse de croissance. La synthèse de Sb_2Te_3 se déroulant en milieu HCl/NaCl et permettant des concentrations importantes (10^{-1} M), nous nous sommes dirigés sur ce même milieu. Ce dernier, très complexant, nous a permis d'obtenir l'électrolyte suivant : milieu chlorhydrique HCl à 10 M, 4 M de NaCl et une concentration en tellure de 10^{-1} M.

Ce milieu a ainsi permis de multiplier par un facteur dix la densité de courant et la Figure 81 montre les résultats pour des synthèses de $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$ et de Te^0 ainsi que les morphologies obtenus pour les conditions retenues pour la synthèse des films multicouches.



$\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$; $[\text{Sb}]=[\text{Bi}]=10^{-1}$ M

Te ; $[\text{Te}] = 10^{-1}$ M

HCl 1 M, NaCl 4 M, 0,2 M sulfate hydrazine

HCl 1 M, NaCl 4 M

$J = -1$ A.dm²

$J = -1$ A.dm²

Figure 81 : Récapitulatif des conditions expérimentales et des morphologies des deux composés synthétisés

Cette méthode de synthèse pour le tellure permet d'obtenir un aspect de surface semblable à celui du $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$ pour une densité de courant de -1 A/dm², ce qui serait favorable à une superposition de plusieurs couches de ces deux composés. Par ailleurs, cette méthode de synthèse permet d'obtenir des vitesses de croissance élevées (~ dizaine de micromètres par heure), rendant ainsi ce mode de synthèse plus adapté que celui testé précédemment.

IV.4.3. Synthèse du composé multicouche en milieu HCl / NaCl

Le composé multicouche a été réalisé dans les conditions suivantes : le substrat est plongé dans l'électrolyte permettant l'électrodéposition de $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$. Le dépôt est ensuite plongé dans de l'éthanol puis est immergé dans la solution permettant le dépôt électrochimique de tellure. Le film est

ensuite de nouveau rincé avant d'être plongé une nouvelle fois dans la solution contenant les cations Bi et Sb et ainsi de suite. Le protocole est schématisé par la Figure 82.

Les conditions de dépôt de $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$ sont celles décrites dans la partie IV.4.1 et le tellure dans la partie IV.4.2.

Les épaisseurs des couches sont choisies de telle sorte qu'après traitement thermique les dépôts aient la stœchiométrie $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$. En l'occurrence, il a été choisi de réaliser des dépôts de 260 s de $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$ correspondant à une épaisseur de 2 μm et de 560 s de Tellure correspondant à une épaisseur de 3 μm .

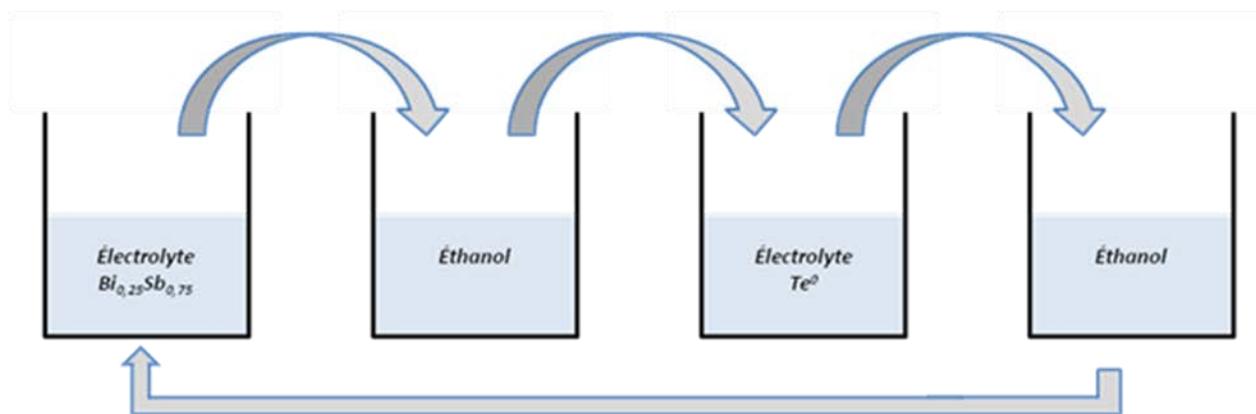


Figure 82 : Schéma représentant la synthèse du composé multicouche

Contrairement à ce qui est attendu, les films deviennent vite noirs et pulvérulents dus à une forte rugosité. Les échantillons sont ensuite placés dans un four tubulaire, au sein duquel est maintenue une atmosphère inerte d'argon afin d'éviter toute oxydation lors du traitement thermique. La température du four est élevée à 300 °C, à raison de 2 °C/min. Il est ensuite maintenu à cette température pendant une durée de 9 h.

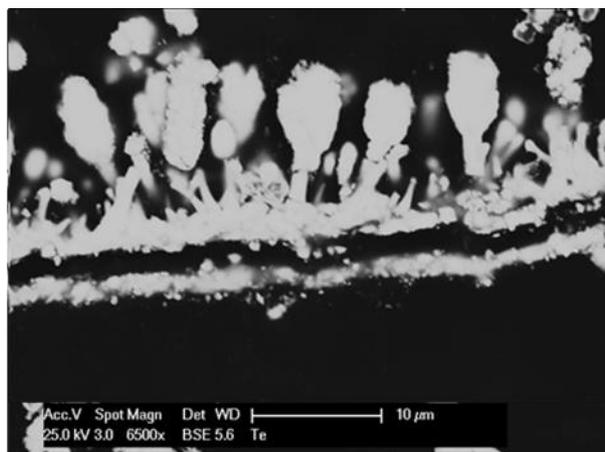


Figure 83 : Coupe transversale d'un composé multicouche $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}/\text{Te}^0$ après traitement thermique.

La Figure 83 montre une image en électrons rétrodiffusés de la tranche d'un film après traitement thermique. Une homogénéité de composition est visible et une analyse EDS de la composition met en évidence une stœchiométrie moyenne $\text{Bi}_{0,45}\text{Sb}_{1,34}\text{Te}_{3,2}$ proche de la stœchiométrie désirée. La tranche de l'électrodépôt met en évidence un important aspect pulvérulent du film, plus prononcé que celui qui était au préalable obtenu par la succession de Sb_2Te_3 et de Bi_2Te_3 .

L'hypothèse qui semble la plus probable à cette forte rugosité du film provient d'une réaction de cémentation entre le substrat recouvert de $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$ et les cations de tellure en solution lorsque le film de $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$ est plongé dans la solution de tellure. En effet, visuellement on constate que le film noircit dès qu'il est plongé dans l'électrolyte de Te^{+IV} , avant l'application du courant cathodique permettant la réduction du Te. Cette réaction s'explique d'un point de vue thermodynamique en comparant les potentiels des couples redox. Ces potentiels sont égaux à 0,5 V/ENH pour le couple $\text{Te}^{IV}/\text{Te}^0$, 0,3 V/ENH pour le couple $\text{Bi}^{III}/\text{Bi}^0$ et 0,1 V/ENH pour le couple $\text{Sb}^{III}/\text{Sb}^0$. Le potentiel redox de l'alliage $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$ n'est pas connu mais on peut raisonnablement supposer qu'il est proche de celui de l'antimoine. L'écart de potentiel conséquent entraîne donc des réactions rapides entre l'alliage et l'électrolyte. L'équation de la réaction pouvant être la suivante :



Pour vérifier cette hypothèse, des essais de cémentation ont été réalisés avec des concentrations variables en tellure.

IV.4.4. Etude de la cémentation du tellure sur $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$

Différents électrolytes ont été réalisés, chacun présentant des concentrations de tellure variables avec les concentrations suivantes : 10^{-1} M, $5 \cdot 10^{-2}$ M, 10^{-2} M et $5 \cdot 10^{-3}$ M. Des dépôts de $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$ ont, au préalable, été effectués selon le protocole détaillé en C.2.1, avant d'être plongés pour une durée de dix minutes dans les différents électrolytes. La Figure 84 illustre les dépôts obtenus par cémentation avec les solutions de tellure.

Les images mettent en évidence qu'en quelques minutes d'immersion un film conséquent se forme à la surface du substrat, d'autant plus épais que la concentration en Tellure est importante mais il n'est jamais couvrant.

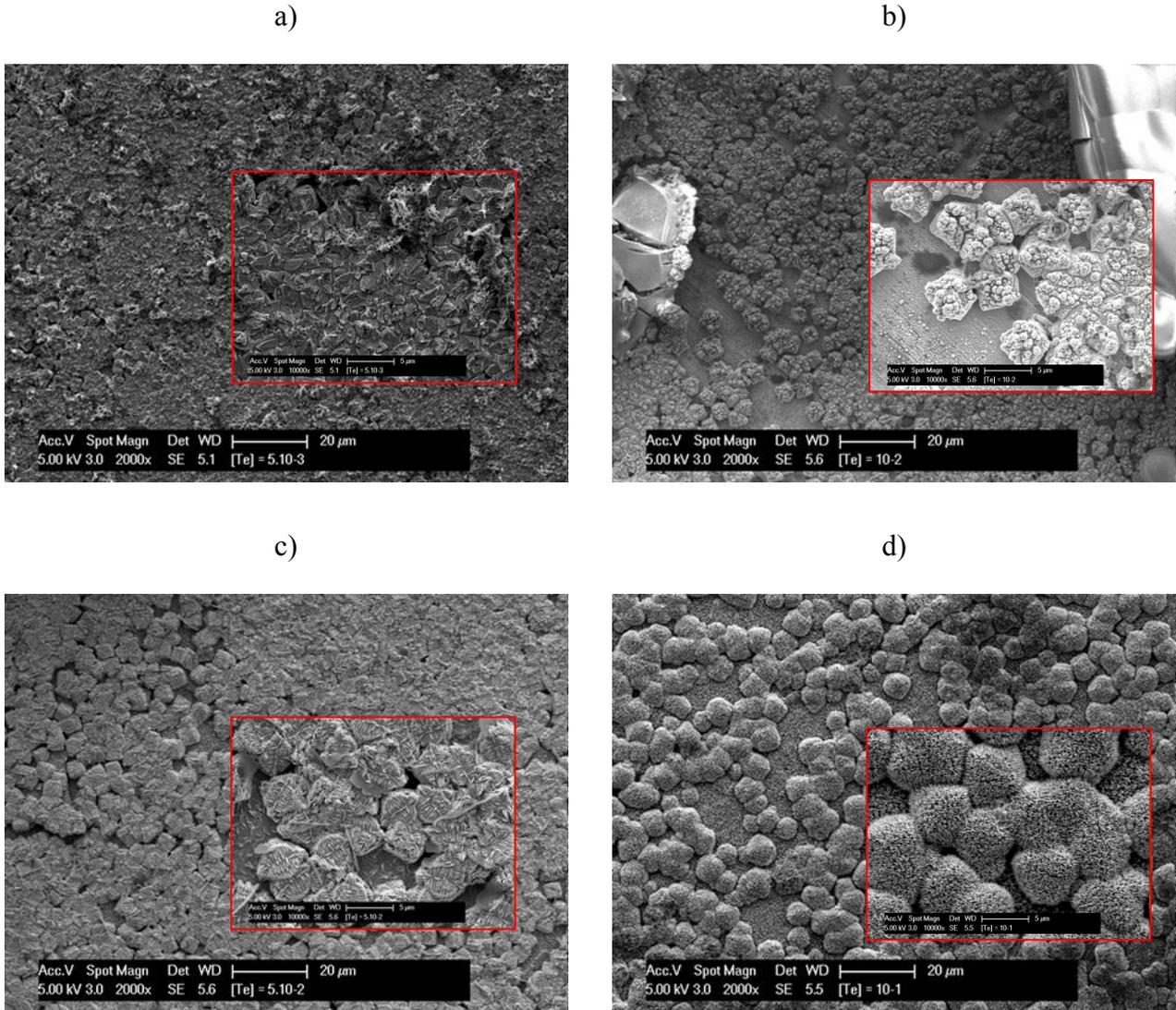
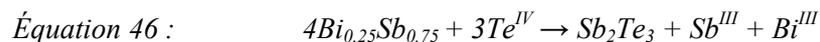


Figure 84 : Evolution de l'aspect de surface du dépôt dû à la cémentation en fonction de la concentration en tellure sur une $Bi_{0,25}Sb_{0,75}$. a) $[Te]=5.10^{-3} M$, b) $[Te]=10^{-2} M$, c) $[Te]=5.10^{-2} M$, d) $[Te]=10^{-1} M$

L'analyse par diffraction des rayons X (Figure 85) montre que le dépôt est majoritairement du tellure élémentaire qui se forme selon la réaction chimique décrite par l'Équation 45. On détecte toutefois une phase minoritaire qui correspond à Sb_2Te_3 . Cette phase doit se former par réduction de Te^{IV} en Te^{II} qui précipite sous forme de Sb_2Te_3 par réaction avec Sb^{III} présent à l'interface du substrat, selon la réaction suivante :



Ce type de réaction a été étudié par Scidone et al [184]. Ces auteurs ont étudiés la cémentation de Bi_2Te_3 avec des matériaux réducteurs et ils ont plus particulièrement observé qu'il est possible de

synthétiser Bi_2Te_3 en faisant réagir du bismuth métal avec une solution de tellure IV selon l'équation suivante (Équation 47) :

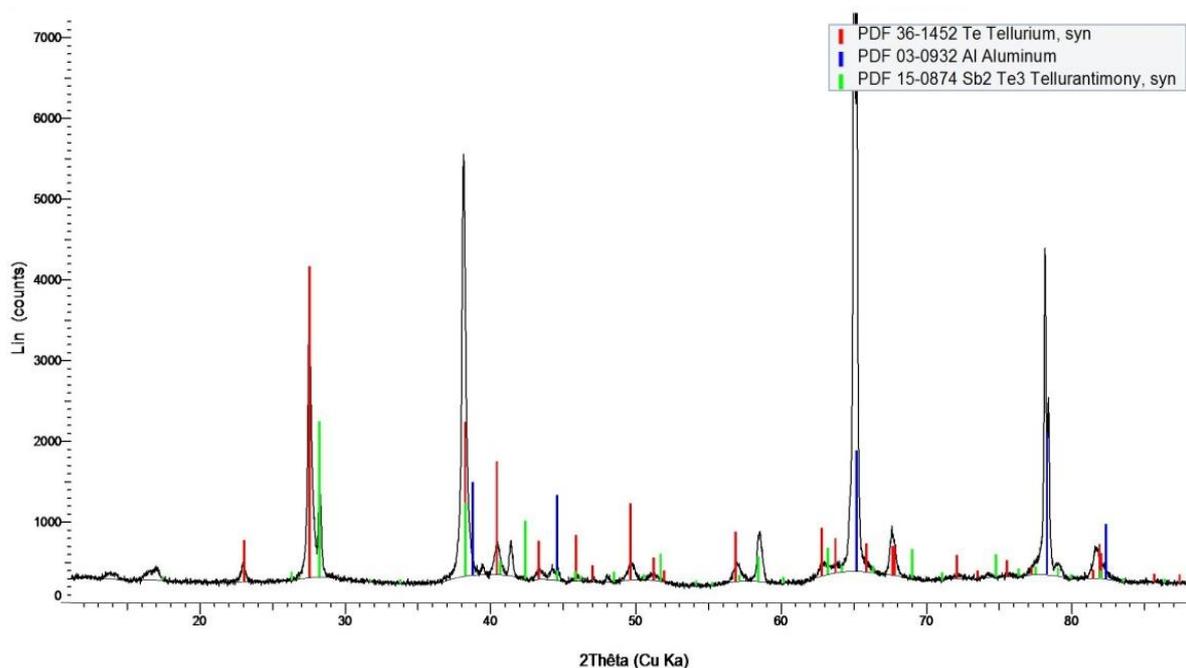


Figure 85 : Cliché de diffraction des rayons X des produits de cémentation de BiSb plongé dans une solution de $[\text{Te}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Il y a bien une réaction rapide de cémentation qui forme des amas conséquents à la surface de $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$. On comprend aisément que ces amas sont à l'origine de l'aspect dendritique de nos dépôts électrochimiques car ils doivent correspondre à des sites privilégiés pour la croissance électrochimique du Tellure et donc conduire à des films irréguliers.

Le milieu chlorhydrique était envisagé car il permettait une concentration plus élevée en tellure. Cependant, c'est cette même concentration élevée qui pose problème par l'intermédiaire de la cémentation. Deux alternatives sont alors envisageables : soit réduire la concentration de façon importante, ce qui réduirait de la même manière la vitesse de croissance, soit reprendre le milieu nitrique en apportant quelques modifications. C'est cette deuxième voie qui a été privilégiée pour la suite.

IV.4.5. Dépôt de Te en milieu HNO_3 2 N

Les électrolytes en milieu chlorhydrique très concentrés en tellure étant interdits en raison de la cémentation, le choix a été fait de retourner au milieu HNO_3 pour la synthèse électrochimique de tellure. Ce milieu permet d'obtenir des films de moindre rugosité. Le milieu HNO_3 1 N ne permet une

limite de solubilité du tellure que de 2.10^{-2} M. Afin de légèrement augmenter cette limite, un électrolyte de 2 N a été choisi afin d'augmenter la solubilité et nous avons ainsi pu atteindre une solubilité de 5.10^{-2} M.

Différentes densités de courant ont été testées afin d'optimiser à la fois la vitesse de croissance mais aussi la morphologie du dépôt. Le Tableau 19 regroupe différents tests effectués ainsi qu'une description de la morphologie des films obtenus. Les dépôts ont été effectués afin d'obtenir une épaisseur d'environ 30 μm , estimée sur la base de la loi de Faraday. Il montre qu'une densité de courant maximale à appliquer est de $-6,4$ mA/cm² pour obtenir un dépôt d'épaisseur conséquente de 30 μm avec un aspect gris métallique. Dès que la densité de courant augmente, très rapidement le film noircit et devient pulvérulent. Ces paramètres ont été utilisés pour les synthèses de composé ternaire par voie multicouches. La morphologie des dépôts a été observée au microscope électronique à balayage. La Figure 86 met en évidence que le dépôt est constitué de grains assez gros. La surface, bien que d'un aspect gris, est assez irrégulière, ce qui suggère que la densité de courant appliquée est vraiment la limite supérieure autorisée avant l'obtention d'un film pulvérulent.

J imposé (mA/cm²)	T(h)	Aspect du dépôt
-19,1	Arrêt	Dépôt pulvérulent, noir et se désagrège
-12,7	Arrêt	
-10,2	Arrêt	
-8,9	2 h	Dépôt métallique, noir
-6,4	2,8 h	Dépôt métallique, gris

Tableau 19 : Aspect des dépôts de tellure en fonction de la densité de courant appliquée

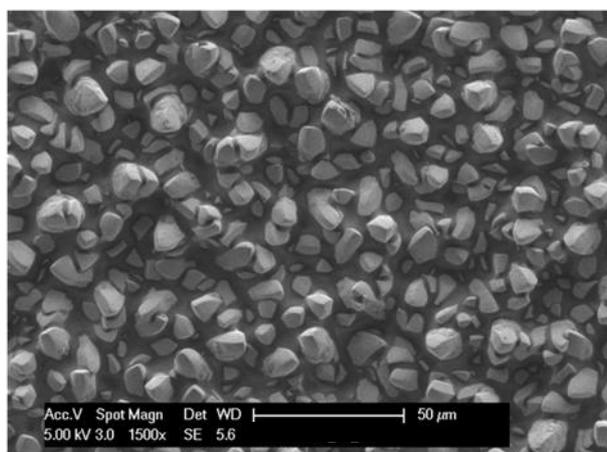


Figure 86 : Surface du dépôt de tellure obtenu à une densité de courant de $-6,4$ mA/cm²

Les observations au microscope électronique à balayage montrent que le dépôt se présente sous formes de cristaux bien délimités et non pas sous forme de dendrites, même après un dépôt de plusieurs dizaines de microns.

IV.4.6. Synthèse électrochimique du composé multicouche

$\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}/\text{Te}^0$ en milieu HNO_3

Les protocoles de synthèses des films de tellure et de $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$ offrent la possibilité d'élaborer des films de plusieurs dizaines de micromètres tout en conservant une surface régulière. Par conséquent les premiers essais de synthèse de film ternaire par voie multicouche ont été réalisés en élaborant des films épais afin de limiter le nombre d'aller-retours entre les différents bains électrolytiques.

Le protocole de synthèse a donc été le suivant, une première couche de $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$ a été déposée avec des épaisseurs de 10, 20 et 30 μm . Ensuite, le dépôt a été rincé, dans l'acide nitrique 1 M. L'acide dilué a été préféré à l'éthanol, car il permet de mieux nettoyer la surface, et notamment de supprimer plus aisément les chlorures résiduels laissés par l'électrolyte de $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$, qui, dans les cas précédents, peuvent se retrouver incrustés pour les synthèses suivantes. Le film est ensuite plongé dans l'électrolyte pour la synthèse électrochimique du tellure afin de procéder au dépôt de la nouvelle couche. L'épaisseur de celle-ci dépend de l'épaisseur de la couche de $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$ précédente de manière à conserver le ratio 2/3 nécessaire pour l'obtention de la stœchiométrie finale $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$. Des épaisseurs de tellure respectivement de 15, 30 et 45 μm , ont donc été déposées.

Les films ont été caractérisés après synthèse puis après traitement thermique sous argon à 200 °C pendant 24 h et à 300 °C pendant 12 h.

IV.4.6.1. Multicouche avant traitement thermique

Les coupes transversales des films sont présentées dans la Figure 87. Les mesures des épaisseurs correspondent aux épaisseurs visées, ce qui confirme un rendement faradique de 100 % pour les deux composés. Des épaisseurs de $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$ de 10, 20 et 30 μm ont été déposées, avant de recevoir une couche de Te^0 d'épaisseur correspondante de 15, 30 et 45 μm . Les films synthétisés sont denses et compacts. Une épaisseur importante de 45 μm semble être une épaisseur limite puisque l'on remarque que sa surface est très irrégulière, avec des variations de plus ou moins cinq micromètres de part et d'autre. Cela laisse présager des irrégularités dans la stœchiométrie après le traitement thermique.

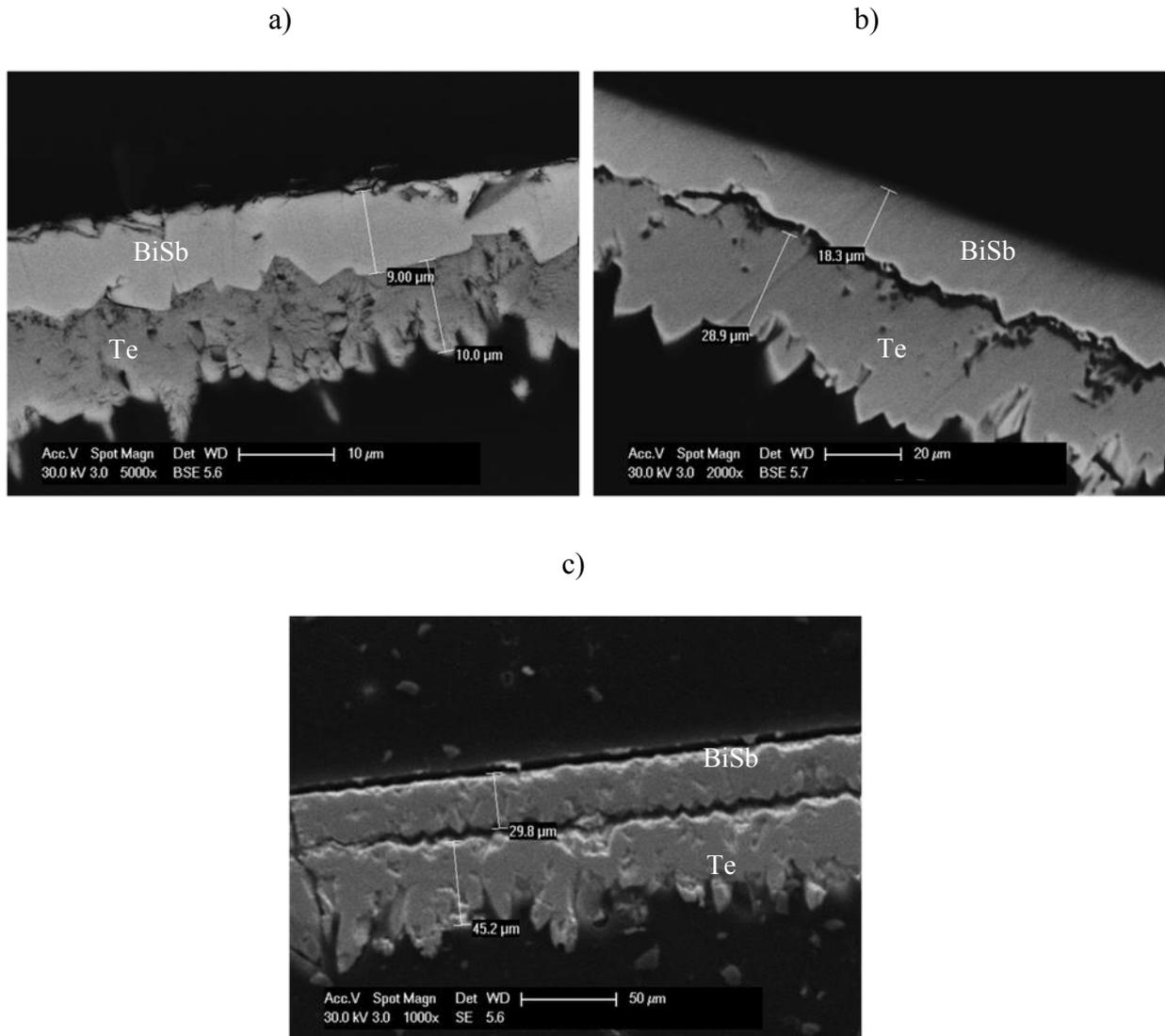


Figure 87 : Coupe transversale des dépôts multicouches de différentes épaisseurs de $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}/\text{Te}^0$ avant traitement thermique. a) 10/15 μm ; b) 20/30 μm ; c) 30/45 μm

IV.4.6.2. Après un traitement thermique à 200 °C pendant 24 h

Après un traitement thermique à 200 °C, les deux couches de $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$ et de Te sont toujours visibles dans les trois cas (Figure 88). Les résultats montrent que, quelles que soient les épaisseurs, une interdiffusion très limitée sur une fine couche d'environ 2 μm est observée. Cette phase issue de l'interdiffusion possède à chaque fois une stœchiométrie proche de celle désirée conformément au diagramme de phase. Pour les épaisseurs de 10/15 μm , la stœchiométrie mesurée pour le composé ternaire est de $\text{Bi}_{0,95}\text{Sb}_{1,45}\text{Te}_{2,6}$.

Pour des épaisseurs un peu plus importantes, 20 μm de $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$ et 30 μm de Te, l'épaisseur mesurée montre que le tellure est en défaut. Cela signifie que, même si la diffusion s'était produite sur

la totalité du film, nous n'aurions pas eu la stœchiométrie recherchée, car nous nous serions trouvés en défaut de tellure. Sur la fine couche d'interdiffusion, la stœchiométrie mesurée est $\text{Bi}_{0,7}\text{Sb}_{1,4}\text{Te}_{2,8}$, ce qui est très proche de la stœchiométrie visée.

Pour les épaisseurs encore plus importantes, respectivement de 30 μm de $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$ et 40 μm de Te, on retrouve également la même bande réduite d'interdiffusion, avec une stœchiométrie de $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,0}\text{Te}_{3,5}$, présentant un excès de tellure.

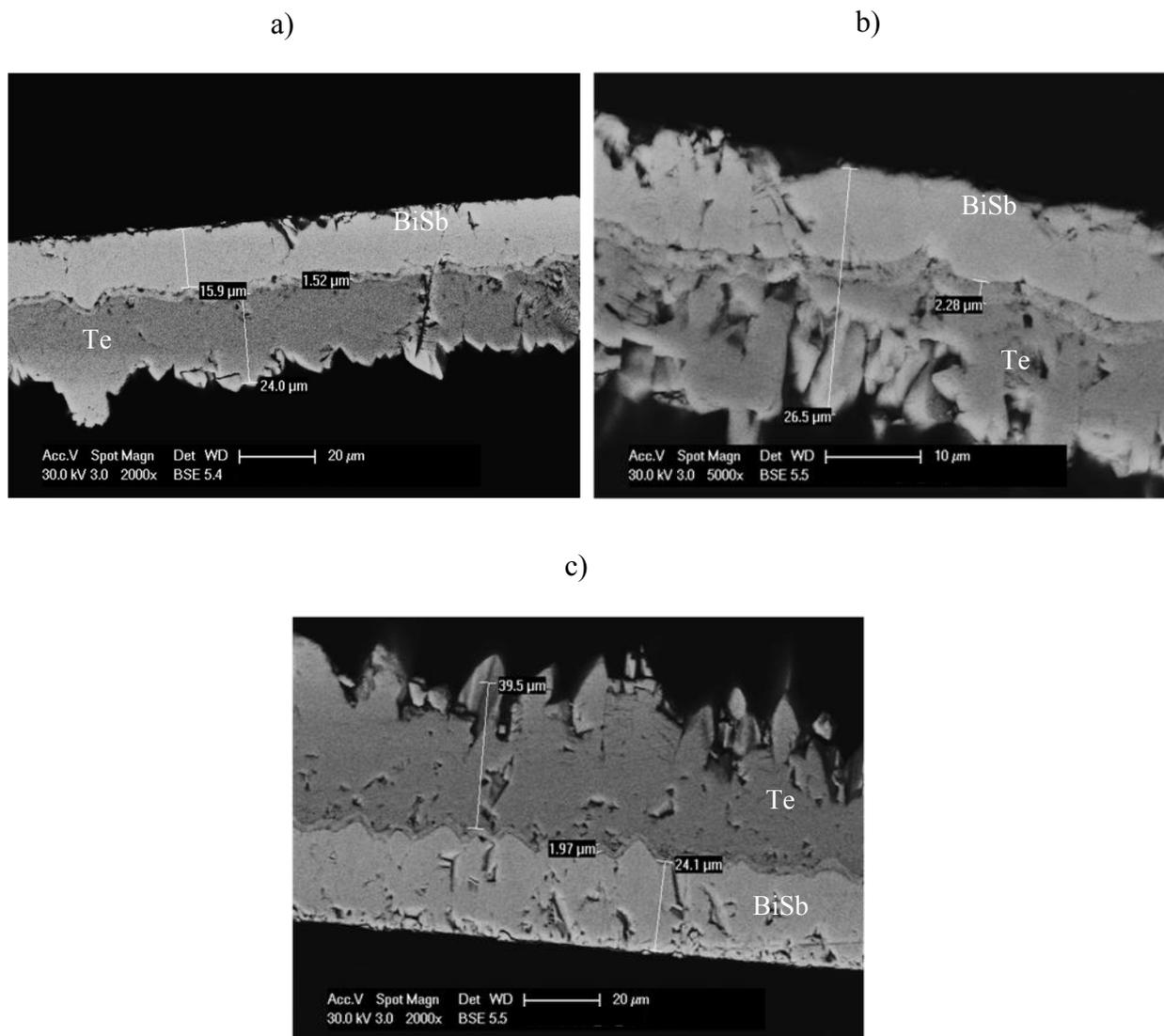


Figure 88 : Coupe transversale des dépôts multicouche de différentes épaisseurs après un traitement thermique de 200 °C pendant 24 heures. a) 10/15 μm ; b) 20/30 μm ; c) 30/45 μm

IV.4.6.3. Après un traitement thermique à 300 °C pendant 12 h

Sur le traitement thermique à 300 °C, pour les épaisseurs de 10/15 μm , la couche de tellure n'est plus visible, la diffusion au sein de celle-ci s'est bien produite. La couche de Bi_xSb_y , quant à elle, n'a pas entièrement diffusé. Sa composition mesurée est de $\text{Bi}_{0,17}\text{Sb}_{0,82}$. Cela suggère qu'une part plus importante de bismuth que d'antimoine a diffusé dans la couche de tellure et justifie ainsi la stœchiométrie $\text{Bi}_{1,5}\text{Sb}_{0,7}\text{Te}_{2,79}$ présentant un important excès de bismuth par rapport à l'antimoine.

Pour les épaisseurs de 20/30 μm , on observe, comme pour les couches plus fines, une distinction entre les deux couches. La première présente une stœchiométrie moyenne $\text{Bi}_{0,79}\text{Sb}_{1,65}\text{Te}_{2,56}$ et la seconde est du tellure.

Sur des épaisseurs de 30/45 μm , de même que pour les couches d'épaisseurs inférieures, ce traitement thermique entraîne la formation d'une couche importante de composé ternaire. Ici, la couche présente une épaisseur d'environ 17 μm . Elle sépare une couche de BiSb et une couche de tellure qui semble détériorée par rapport à l'aspect qu'elle présentait avant le traitement thermique. Le composé ternaire présente une stœchiométrie éloignée de celle désirée avec un excès de bismuth : $\text{Bi}_{1,8}\text{Sb}_{0,6}\text{Te}_{2,6}$.

Cette dernière manipulation met en évidence les limites de cette technique de synthèse par voie multicouche. De trop fortes épaisseurs nécessitent un traitement thermique à température plus élevée (300 °C) pour assurer une interdiffusion de plusieurs micromètres mais cela s'accompagne d'une dégradation des films. Un traitement thermique à 200 °C s'impose mais à cette température, les coefficients de diffusion des espèces sont faibles ce qui oblige à diminuer le parcours de diffusion et par conséquent les épaisseurs des couches de BiSb et de Te constituant le film.

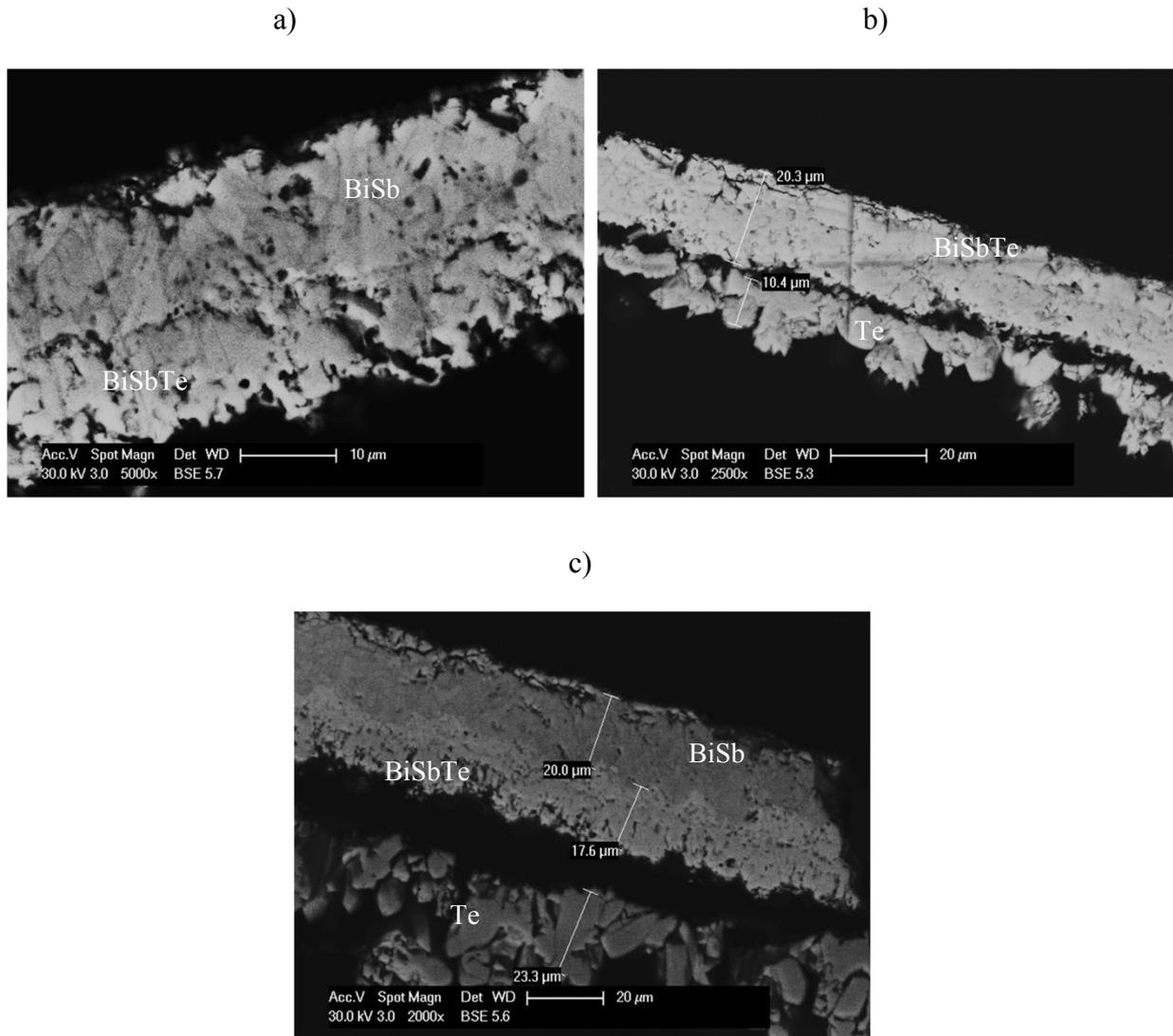


Figure 89 : Coupe transversale des dépôts multicouches de différentes épaisseurs après un traitement thermique de 300 °C pendant 14 heures. a) 10/15 μm ; b) 20/30 μm ; c) 30/45 μm

IV.4.7. Synthèse de films multicouches $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}/\text{Te}$ en milieu HNO_3 2N avec de petites épaisseurs

Le principe de la synthèse du film ternaire reste le même mais les couches qui sont élaborées par électrodéposition sont de l'ordre de micromètre comme cela est schématisé dans la Figure 90.



Figure 90 : Schéma explicatif de la synthèse par voie multicouches de faibles épaisseurs

Un premier essai de synthèse avec une alternance de quatre couches d'alliage $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$ et de quatre couches de tellure est présenté Figure 91. L'épaisseur de la couche de $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$ a été fixée à $2\ \mu\text{m}$ et celle de Te à $3\ \mu\text{m}$, afin de conserver le rapport de 2/3 entre les deux composés. La Figure 91 montre l'alternance des couches de Te et de $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$. On constate que le film est compact, les couches sont régulières. Les épaisseurs de $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$ et de Tellure sont proches de 2 et $3\ \mu\text{m}$.

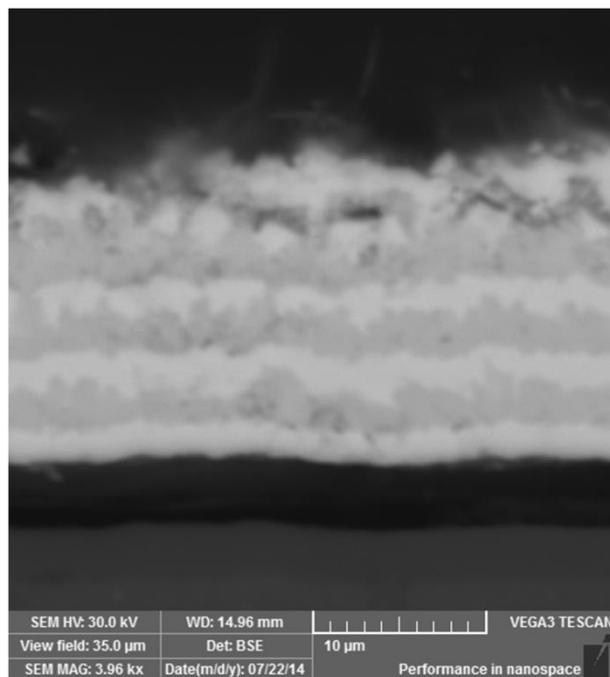


Figure 91 : Coupe transversale d'un échantillon multicouche. Les couches claires correspondent à $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$ et les foncées au Te^0

IV.4.7.1. Traitement thermique à $300\ \text{°C}$ pendant 4 h

Un film constitué d'une alternance de dix couches de Te et de dix couches de BiSb a été réalisée et recuite sous argon à $300\ \text{°C}$ pendant un temps relativement court de 4 h.

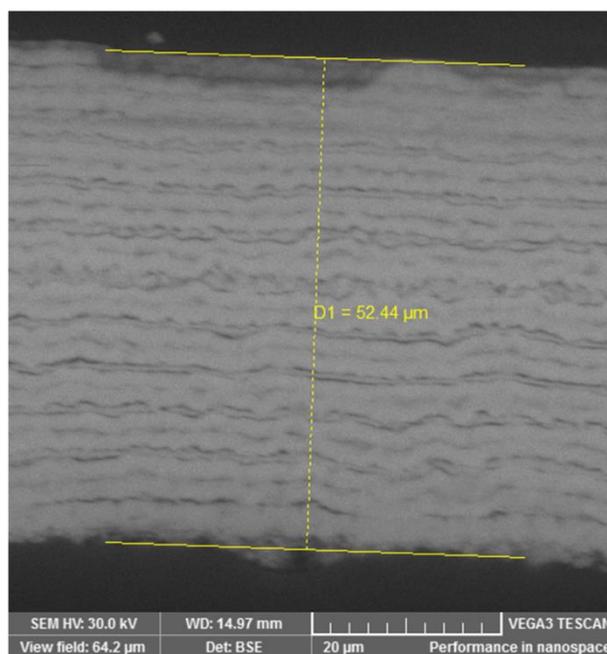


Figure 92 : Coupe transversale d'un échantillon multicouche en mode BSE après traitement thermique pendant 4 h à 300 °C.

La Figure 92 montre que le traitement thermique permet une interdiffusion des différentes couches conduisant à une composition homogène sur l'épaisseur du film. Des analyses EDS montrent que le film a la stœchiométrie suivante : $\text{Bi}_{0,8}\text{Sb}_{1,7}\text{Te}_{2,3}$. Cette composition présente toutefois un défaut en tellure relativement important. De plus, les films recuits gardent une structure en feuillets due à la création d'une porosité aux interfaces.

IV.4.7.2. Caractérisations physiques

Des caractérisations par diffraction des rayons X ont été effectuées afin de déterminer la cristallinité du composé. Le cliché de diffraction (Figure 93) confirme la synthèse du composé ternaire, présentant une orientation préférentielle selon le plan (0-1-5). Quelques traces d'oxyde de tellure et de bismuth sont mises en évidence, résultant du traitement thermique, mais également quelques traces de tellure. Le cliché ayant été fait sur la face supérieure du film, qui correspond à la synthèse de l'ultime couche de Te, des traces de Te peuvent trouver leur justification dans une interdiffusion probablement incomplète.

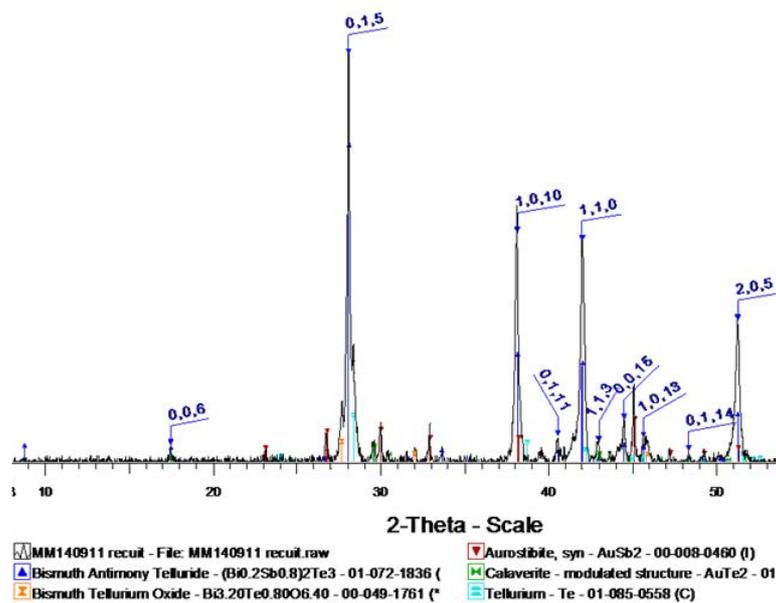


Figure 93 : Cliché de diffraction des rayons X des films multicouches après traitement thermique

IV.4.7.3. Caractérisations thermoélectriques

Plusieurs films d'épaisseurs variables ont été réalisés afin de déterminer les propriétés thermoélectriques. La résistivité électrique, la concentration en porteur de charges et le coefficient Seebeck des multicouches après recuit thermique ont été mesurés.

Epaisseur (μm)	Nombre de bi-couches	Résistivité (μΩ.m)	Concentration de porteurs (/cm ³)	Coefficient Seebeck (μV/K)	Facteur de puissance (μW/m.K ²)	Stœchiométrie
15	3	44.1	3,00.10 ¹⁹	80	148	Bi _{0,6} Sb _{1,5} Te _{2,8}
15	3	21.4	6,23.10 ¹⁹	63	187	Bi _{1,1} Sb _{1,6} Te _{2,3}
35	7	42.9	3,89.10 ¹⁹	58	78	Bi _{0,5} Sb _{1,7} Te _{2,8}
50	10	n.a.	n.a.	80	145*	Bi _{0,8} Sb _{1,7} Te _{2,3}
50	10	n.a.	n.a.	110	274*	Bi _{0,5} Sb _{1,6} Te _{2,9}
93	19	24,8	3,43.10 ¹⁹	126	640	Bi _{0,7} Sb _{1,7} Te _{2,6}

n.a. : non disponible / * estimée en prenant les valeurs moyennes mesurées sur les autres films

Tableau 20 : Mesures thermoélectriques de films synthétisés par voie multicouche

Les valeurs de concentrations en porteurs de charges sont cohérentes avec celles de composés semi-conducteurs. La valeur positive nous confirme aussi qu'il s'agit de composé thermoélectrique de type p. Les valeurs de résistivité sont comprises entre 20 et 40 $\mu\Omega.m$, ce qui est attendu pour ce type de composé thermoélectrique électrodéposé.

Concernant les valeurs de résistivité électrique de la littérature pour des films électrodéposés que l'on retrouve dans la les valeurs sont au minimum une fois et demi supérieures à celle que nous obtenons par notre méthode de synthèse par voie multicouche.

Les valeurs de coefficients Seebeck obtenues sont du même ordre de grandeur pour des composés homologues obtenus par voie électrochimique directe. Des valeurs de +65 à 180 $\mu V/K$ ont pu ainsi être obtenues. Bien que la différence puisse sembler importante, lors du calcul du facteur de puissance, les valeurs sont du même ordre de grandeur, les écarts sur les valeurs de coefficient Seebeck étant compensés par les écarts sur les valeurs de résistivité électrique.

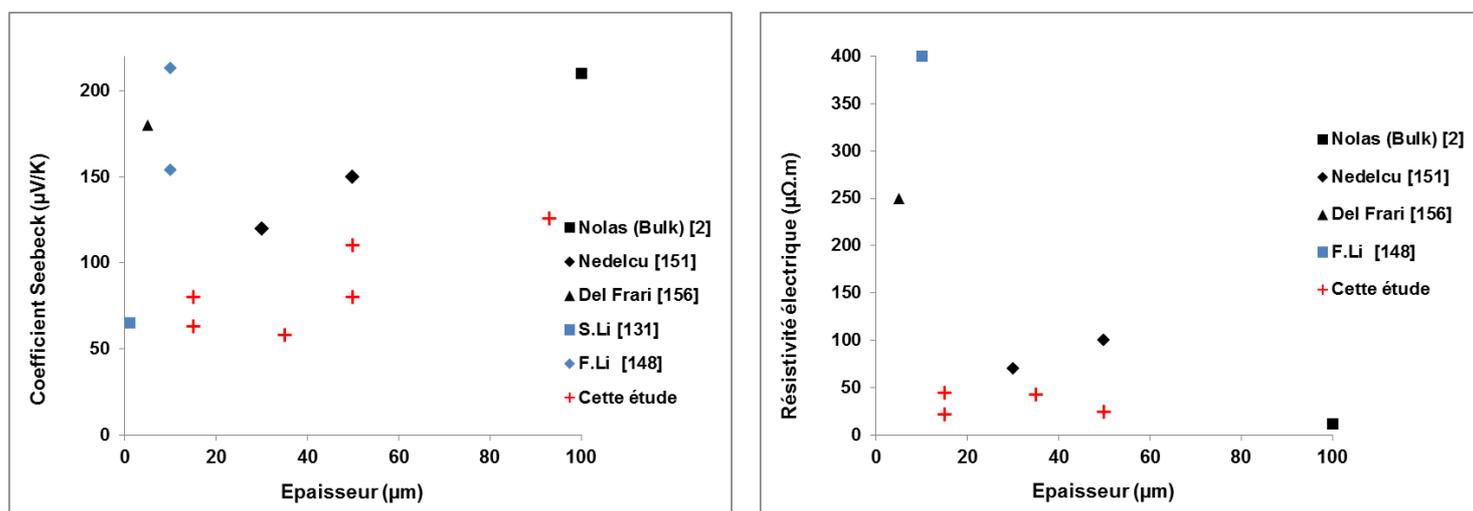


Figure 94 : Données issues de la littérature sur des films électrodéposés de $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$

Si on se réfère principalement à des valeurs obtenues pour des films plus épais, à savoir dépassant la dizaine de microns obtenus par Nedelcu et al. [151], des coefficients Seebeck de +120 $\mu V/K$ sont annoncés pour des films d'une trentaine de microns avec une résistivité avoisinant les 70 $\mu\Omega.m$ pour un facteur de puissance calculé de l'ordre de 200 $\mu W/m.K^2$. Pour d'autres films plus fins, des valeurs de coefficients Seebeck mesurés de l'ordre de +213 $\mu V/K$ (obtenus en milieu HNO_3) ou de +154 $\mu V/K$ (en milieu HCl) sont annoncés mais les films ont une de résistivité, pour le milieu HCl , de 400 $\mu\Omega.m$, avec un facteur de puissance de 60 $\mu W/m.K^2$. Les valeurs obtenues pour les films par succession de couches, sont donc dans l'ordre de grandeur de ce à quoi l'on peut s'attendre pour ce composé ternaire par voie électrochimique.

IV.5. Conclusion

Afin de parvenir à la synthèse du composé ternaire $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ par électrochimie sur des films épais, de nombreuses voies et méthodes ont été envisagées. Ces méthodes sont reprises dans le synoptique de la Figure 95.

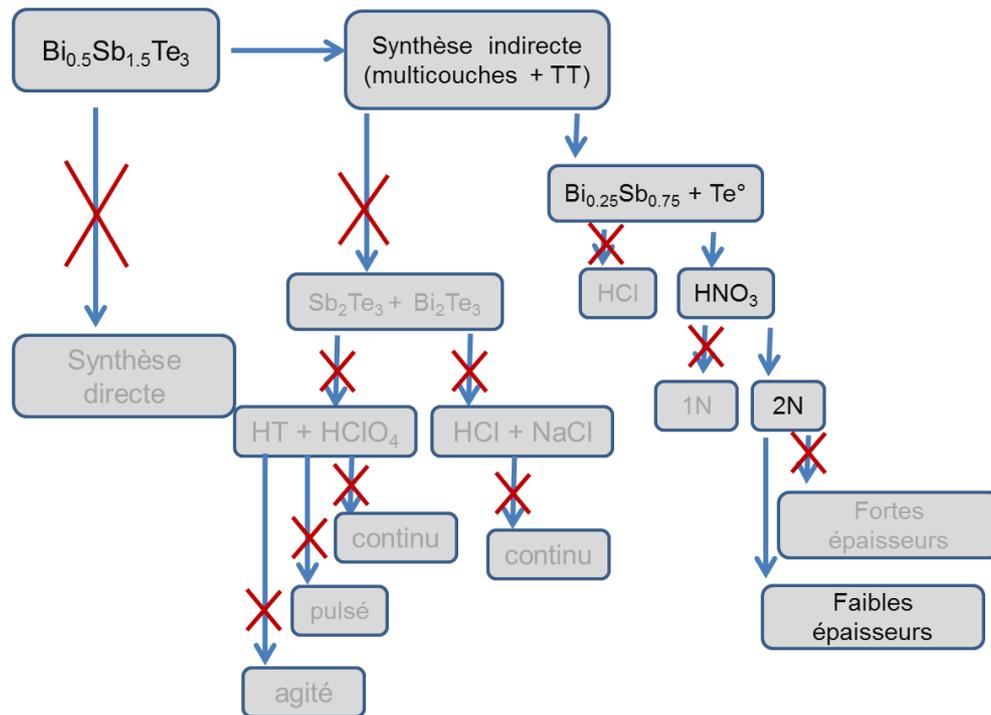


Figure 95 : Organigramme récapitulatif des différentes voies étudiées pour la synthèse électrochimique du composé de type p

Initialement, la synthèse par voie pulsé qui est la plus utilisée dans la littérature pour la synthèse de ce composé a été testée, mais celle-ci ne permet pas d'obtenir des films d'épaisseurs dépassant la vingtaine de micromètres. Afin de parvenir à des films épais, une voie alternative a été envisagée, la réalisation d'une succession de couches de deux composés plus facilement accessibles, suivie d'un traitement thermique pour faire interdiffuser les composés et ainsi obtenir le composé ternaire recherché.

C'est dans un premier temps une succession de couches des deux binaires Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 qui a été testée. Un électrolyte constitué d'un mélange acide tartrique et acide perchlorique a été envisagé, différents procédés ont été testés : dépôt en courant imposé continu ou pulsé, avec ou sans agitation. Les films obtenus ne présentaient pas d'aspect de surface suffisamment régulier pour être utilisés, et ce, même après avoir modifié cet électrolyte pour un milieu HCl et NaCl.

Dans un second temps, une autre paire de composés a été envisagée : $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$ et Te^0 . Ces deux composés ont été choisis car ils sont plus facilement électrodéposés. $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$ particulièrement étudié par F. Besse peut être obtenu avec une rugosité acceptable pour réaliser la succession de couches. Le dépôt électrochimique du Te^0 a nécessité quelques ajustements de milieu électrolytique : le premier milieu envisagé similaire à celui de $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$ (HCl, NaCl) entraîne une réaction de cémentation rapide, conduisant à une surface dendritique instantanément après l'immersion. Le recours à un milieu acide nitrique a permis d'éviter ce phénomène de cémentation et l'obtention de couches successives de $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$ et Te^0 . Des films de forte épaisseur des deux composés (respectivement de 10 à 30 μm et 15 à 45 μm) ont été réalisés, mais des inter-diffusions très limitées ont été observées dans les zones interfaciales. La solution a été de procéder à l'électrodéposition de film d'épaisseur limitée à quelques micromètres (respectivement 2 et 3 μm pour chacun des composés).

Par application de cette méthode, il a été montré que la synthèse du composé ternaire $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ par voie électrochimique de films épais est possible par la synthèse d'une succession de couches fines de $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$ et de Te^0 . Des films d'épaisseurs allant jusqu'à 93 μm ont ainsi été obtenus et caractérisés. Tous les films présentent des propriétés thermoélectriques de type p qui concordent avec ce qui est obtenu dans la littérature pour des épaisseurs plus faibles de l'ordre de la dizaine de micromètres. Toutefois, la méthode reste à optimiser par un contrôle plus fin des épaisseurs des couches de tellure et de BiSb, qui conditionnent la stœchiométrie finale du composé.

L'inconvénient de cette synthèse est qu'elle nécessite une automatisation des multiples changements de bains électrolytiques. En effet, pour atteindre une épaisseur de 300 μm , il est nécessaire de réaliser une synthèse de 48 heures avec des changements de bain toutes les 15 minutes environ.

C'est pourquoi, pour la conception du module thermoélectrique, le choix a été fait de réaliser des composés BiSb, riches en bismuth comme élément de type p.

Chapitre V : Conception d'un module thermoélectrique

Chapitre V : Conception du module thermoélectrique

L'objectif principal est la conception d'un module spécifique, adapté aux échangeurs thermiques automobiles. Par conséquent, la réalisation du module thermoélectrique présente un nombre important de contraintes induites par l'application.

Dans ce chapitre, est présenté le cahier des charges et donc les contraintes spécifiques à prendre en compte pour la réalisation du module. Puis, sont détaillées les multiples étapes de la réalisation du module avec les solutions proposées pour lever les freins technologiques. Enfin, le dernier paragraphe présente, de manière préliminaire les caractérisations thermoélectriques des modules obtenus avant de conclure sur les voies d'optimisation indispensables à apporter pour l'obtention d'un module aux propriétés satisfaisantes.

V.1. Rappel du cahier des charges

V.1.1. Application

La Figure 96 présente les échangeurs thermiques concernés par notre étude. Les conditions d'utilisation et la géométrie de l'échangeur imposent les conditions suivantes :

- la température de fonctionnement comprise entre 60 et 100 °C qui oblige à avoir recours aux matériaux thermoélectriques décrits dans les Chapitre III :et Chapitre IV .:
- l'espacement entre les ailettes qui ne peut être inférieur à 300 μm . Par conséquent, 300 μm sera l'épaisseur minimale acceptable des couches thermoélectriques pour les modules
- le matériau support, en aluminium anodisé. Les éléments du module doivent donc être compatibles avec ce type de substrat.

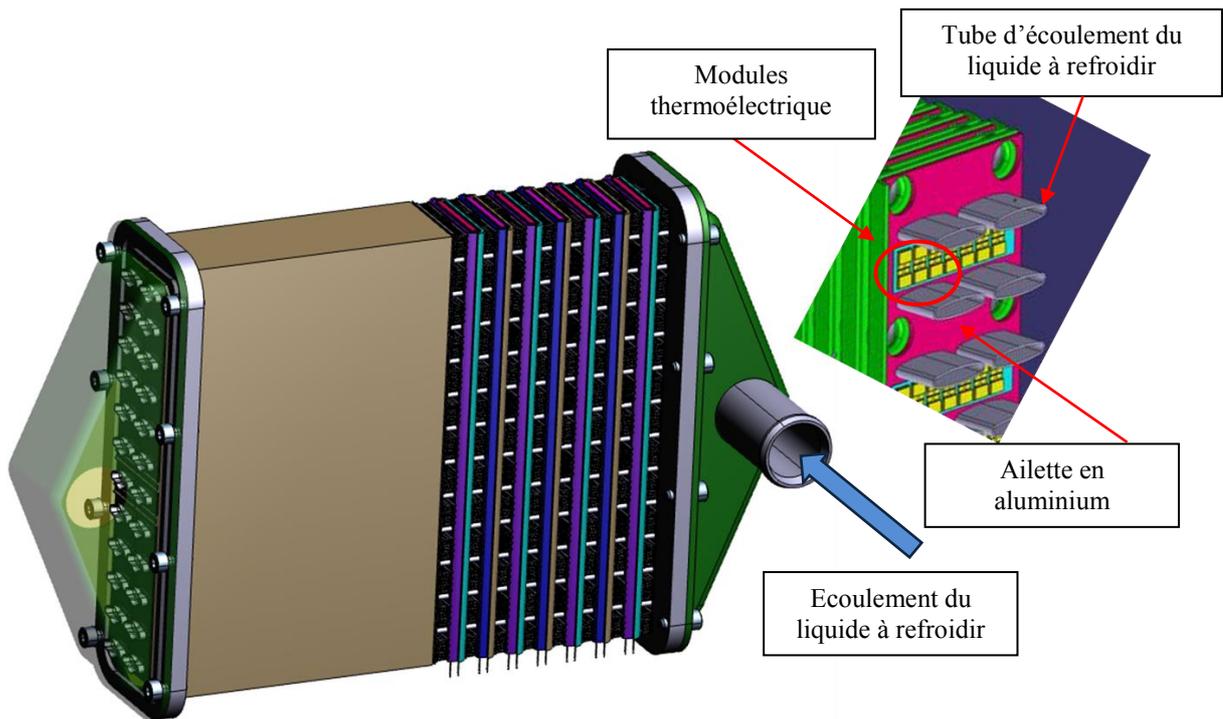


Figure 96 : Schéma de l'échangeur thermique avec des modules intégrés

Les ailettes du radiateur sont représentées sur ce schéma dans l'encadré à droite par la succession de plaques roses et vertes. Les ailettes, par leur géométrie et leur conception, peuvent présenter une différence de température de l'une à l'autre lors du passage du liquide à refroidir (dans les tubes en aluminium gris) dont l'écoulement est représenté par les flèches bleues au sein d'un tube. L'idée est de placer des modules thermoélectriques entre les ailettes (tels que représentés sur le schéma en jaune), afin de réutiliser cette différence de température pour produire de l'énergie électrique qui sera réinjectée dans le système automobile global.

V.1.2. Mise en place des différentes étapes

En se basant sur ce qui est fait dans la littérature et qui a été présenté au premier chapitre, pour réaliser un module thermoélectrique par voie électrochimique, il y a deux options pour concevoir les étapes ; l'une permettrait de déposer les matériaux thermoélectriques les uns après les autres en prévoyant deux voies d'amenée du courant bien distinctes, l'autre prévoit une amenée du courant unique pour les deux matériaux avec séparation finale des pistes spécifiques pour les jambes n et les jambes p des thermocouples. Cette dernière option a été choisie car bien qu'elle complexifie la réalisation du module à cause du nombre conséquent d'étapes qu'elle induit, elle offre la possibilité d'obtenir une densité de plot acceptable pour l'application visée alors que la première option oblige à écarter les plots les uns par rapport aux autres pour assurer le passage des amenées de courant et donc diminue fortement la densité de plots.

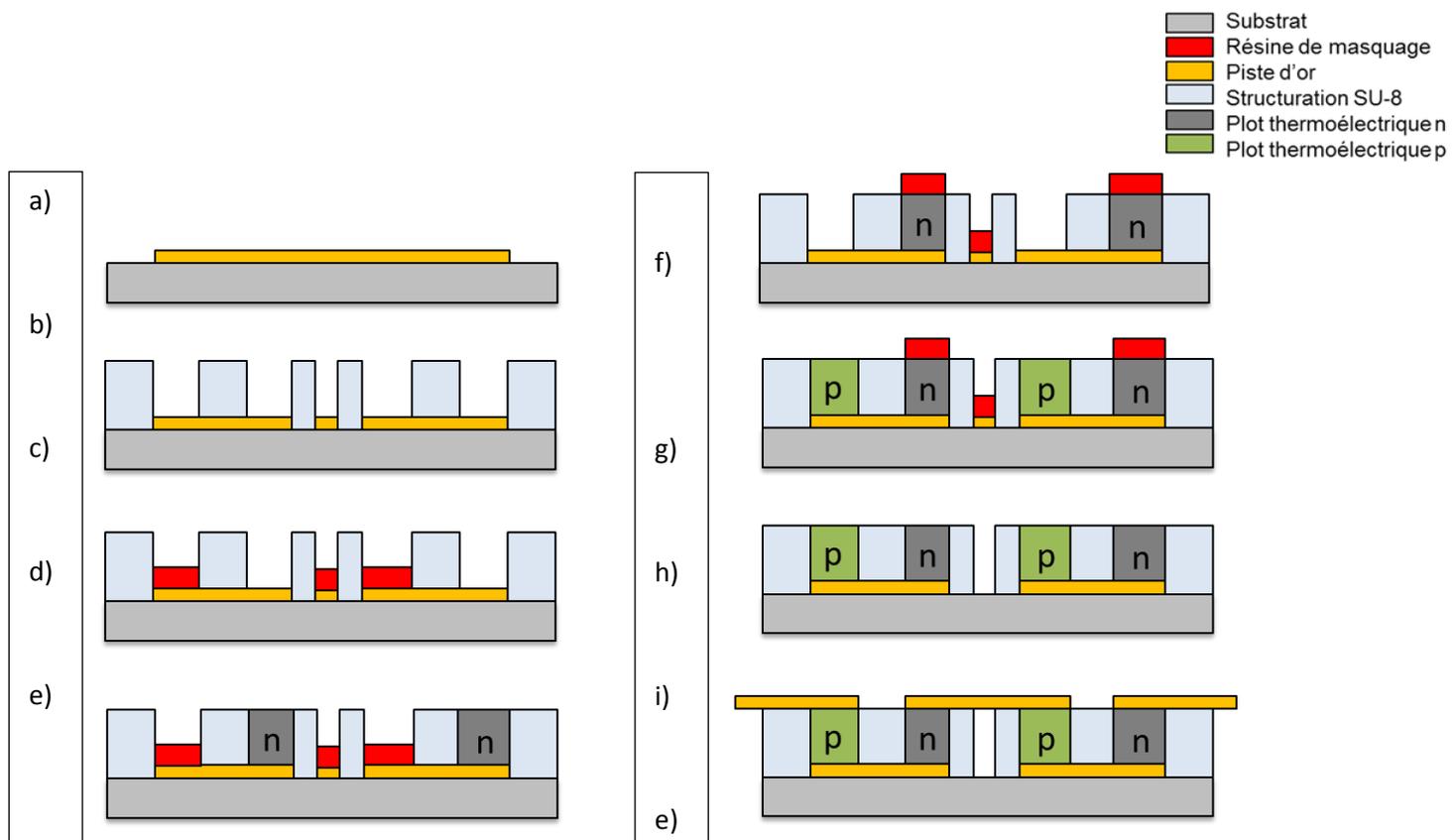


Figure 97 : Schémas des différentes étapes de la réalisation du module a) lift-off des pistes d'or (Ti-Au 10-100 nm) ; b) structuration des plots en SU-8 ; c) masquage d'un plot sur deux ; d) remplissage électrochimique du premier type de plot ; e) démasquages des plots vides précédents et masquages des plots remplis ; f) remplissage électrochimique des autres plots ; g) retrait des pistes d'amenée du courant inutiles ; h) réalisation par lift-off des pistes de contact supérieures (Ta-Pt 100-50 nm)

La succession des étapes envisagées dans un premier temps pour mener à terme l'élaboration du module est représentée dans la Figure 97. Elle reprend les principes de lithographie et d'électrochimies présentés dans le Chapitre II.4. Les multiples étapes se succèdent de la manière suivante :

- dans un premier temps, les pistes du circuit sont conçues par lift-off (a) et sont réalisées avec une couche d'accroche de Titane puis une couche d'Or
- la résine SU-8 est ensuite déposée avant d'être structurée (b)
- un plot sur deux ainsi que les pistes d'amenée du courant sont protégées avec une autre résine (c)
- la 4^{ème} étape consiste en un premier remplissage électrochimique du premier composé de type n (d)
- les dépôts sont protégés à leur tour juste après que les autres plots soient démasqués (e)
- l'étape suivante consiste à électrodéposer le composé thermoélectrique de type p dans les plots laissés libres (f)
- le résine ayant été utilisée pour les masques est entièrement retirée (g)

- les pistes d'amenées du courant inutiles pour le module final sont retirées par une attaque chimique (KI-I₂) (h)

- pour finir, une dernière étape de lift-off permet de réaliser les pistes de courant électrique supérieures, finissant ainsi le module

La succession de toutes ces étapes met en évidence un nombre important de points à contrôler pour l'obtention du module. Les contrôles à faire sont les suivants :

- vérifier que les pistes d'Or assureront une équipotentialité sur toutes les surfaces électroactives
- s'assurer que l'électrolyte imprègne totalement les cavités pour une synthèse correcte des plots
- s'assurer que les étapes de lithographie sont compatibles avec le substrat aluminium anodisé
- trouver le protocole de lithographie permettant de réaliser des structures régulières de 300 µm d'épaisseur
- trouver le masquage idéal des zones sur lesquelles le dépôt électrochimique n'est pas souhaité

Toutes ces étapes indispensables à maîtriser pour l'obtention d'un module sont détaillées dans la suite de ce chapitre

V.2. Etapes de la réalisation du module

Pour les études sur la conductivité des pistes d'or ainsi que le taux de remplissages, les essais ont, dans un premier temps, été effectués sur des substrats simples présentés en Figure 98.

Trois types différents de circuits ont été réalisés, afin de voir les répercussions éventuelles sur le remplissage de la prise de contact et de la densité des plots sur les pistes. Une piste contenant 74 plots présentant une structure dite en peigne d'une densité de 47 plots/cm² (a), une autre en comprenant 110 avec des plots situés directement sur la piste principale, d'une densité de 70 plots/cm² (b) et enfin une dernière, avec 240 plots, présente une structure en peigne dédoublé, pour une densité de 130 plots/cm² (c). Dans chaque cas, les cavités font 600 µm de côté et 100 µm de profondeur et sont espacés de 300 µm.

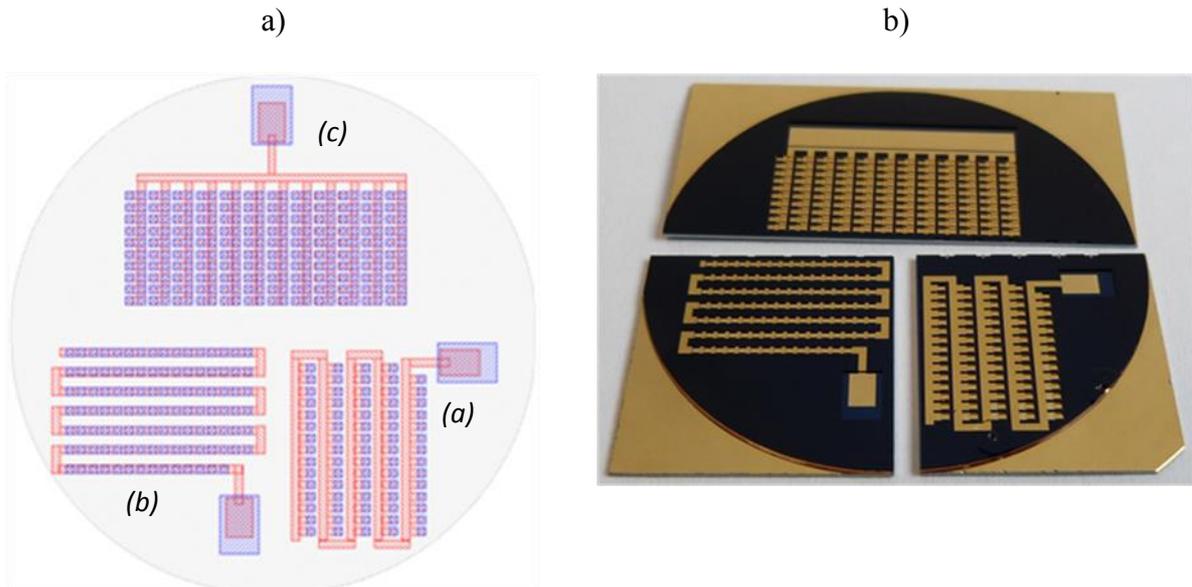


Figure 98 : Schéma présentant les trois modèles d'amenée du courant testés a) répartition dite « en peigne » ; b) positionné directement sur la piste ; c) cavités sur la piste et en peigne ; 2) photo présentant les trois substrats avant dépôt

L'élaboration des pistes électriques en or consiste à métalliser totalement le substrat. Une couche d'accroche de 10 nm de titane puis une couche d'or de 150 nm ont été effectuées par évaporation. La structuration des pistes est faite par lift-off grâce à la résine Shipley1813. L'utilisation d'un masque adéquat pour l'obtention du design des pistes permet l'étape d'insolation de la résine. La résine insolée est ensuite dissoute à l'aide d'un révélateur (MF316) puis rincée à l'eau déionisée. L'or non protégé est dissout par attaque chimique avec une solution de KI-I₂.

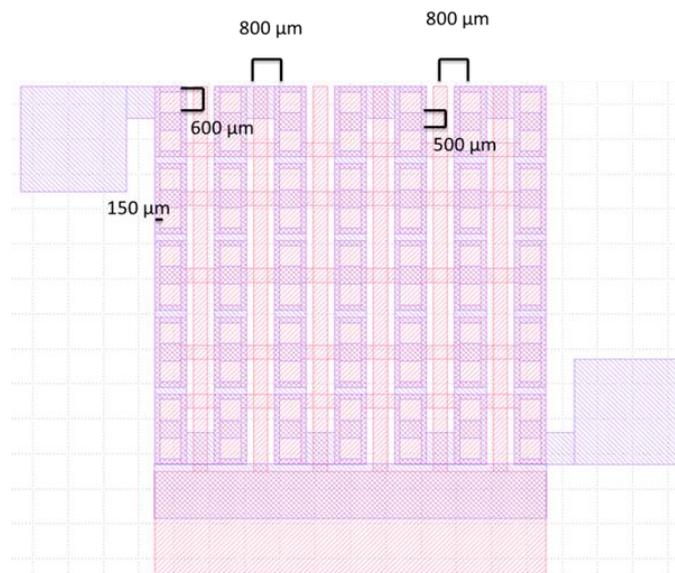


Figure 99 : Schéma présentant le modèle de module utilisé. Les tracés rouges représentent les pistes d'amenées de courant en or. Les tracés bleus représentent la résine qui délimitera les cavités

Une fois les premiers tests réalisés, un autre modèle a été envisagé, afin d'élaborer le module selon les contraintes imposées. La Figure 99 présente le modèle choisi. Il présente une densité de 74 plots/cm² et un design adaptés à l'application. Les cavités ont toujours des côtés de 600 µm et 300 µm de profondeur et sont espacées de 500 µm. La largeur des parois des cavités sont de 150.

V.2.1. Epaisseur des pistes électriques

D'après la littérature, les épaisseurs des pistes d'amenée du courant choisies sont comprises entre 300 nm et 3 µm [94, 90-91]. Certains auteurs ont choisi des épaisseurs plus fortes de l'ordre de quelques micromètres afin d'assurer une parfaite conduction électrique ainsi qu'une résistance la plus faible possible. Cependant, dans le cas de figure que nous avons retenu pour l'élaboration du module, et étant donné que les pistes seront amenées à être dissoutes lors des dernières étapes, nous ne pouvions pas choisir des épaisseurs trop élevées. C'est pourquoi, une première épaisseur de 100 nm a été choisie. Cette épaisseur offre a priori une conductivité suffisante pour assurer les dépôts électrochimiques tout en étant suffisamment faible afin de pouvoir être dissoute rapidement.

La conductivité des pistes et par conséquent l'équipotentialité du substrat a été testée selon le protocole suivant : des synthèses de Bi₂Te₃ ont été effectuées dans des structures décrites précédemment et les compositions de tous les plots ont été mesurées. La composition du matériau étant très dépendante du potentiel du substrat, une dérive de la composition traduirait une non-équipotentialité de la piste d'or. Un résultat est présenté sur la Figure 100.

Une faible variation de composition a été constatée lors des remplissages selon les différents schémas mentionnés Figure 98, mais aucun enrichissement important ni en tellure, ni en bismuth n'est remarqué le long des pistes. Cela montre donc qu'une épaisseur de 100 nm d'or est bien suffisante pour apporter le courant de manière homogène sur toute la longueur du circuit.

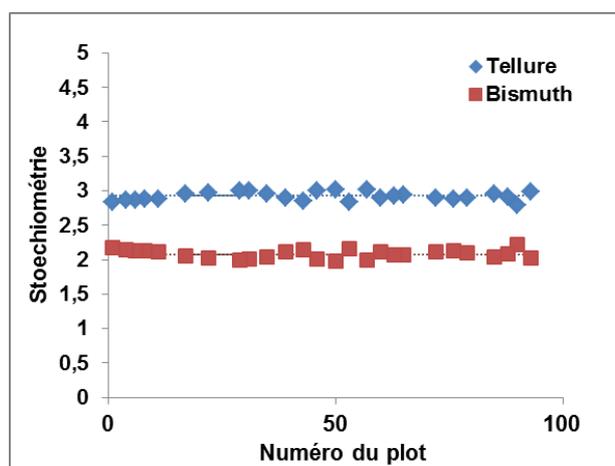


Figure 100 : Analyse EDS de la composition des plots en fonction de leur éloignement de la prise de contact

On observe, par ailleurs, que la composition obtenue est proche du composé $\text{Bi}_{2,1}\text{Te}_{2,9}$ ce qui signifie que la densité de courant appliquée était supérieure en valeur absolue à la valeur théorique de -3 mA/cm^2 . Ceci est dû au mauvais taux de remplissage des cavités par l'électrolyte. Il a été constaté sur cette première expérience que l'électrolyte n'a pas imprégné toutes les cavités, ce qui a eu pour conséquence de diminuer la surface active de l'électrode et donc d'augmenter la densité de courant appliquée. La densité de courant a été estimée à -4 mA/cm^2 ce qui favorise la réduction du bismuth.

V.2.2. Remplissage homogène des cavités

L'une des problématiques importantes a été d'obtenir un remplissage homogène des cavités. En effet, même si l'électrochimie est une méthode de synthèse pratique permettant de s'adapter à toutes les surfaces, il n'était pas forcément évident que la croissance se fasse de manière homogène et simultanément dans tous les plots. Ceci a été observé lors des premières expérimentations, qui présentaient un remplissage partiel avec de nombreux plots entièrement vides, et d'autres seulement partiellement remplis comme illustré par les Figure 101 et Figure 102.

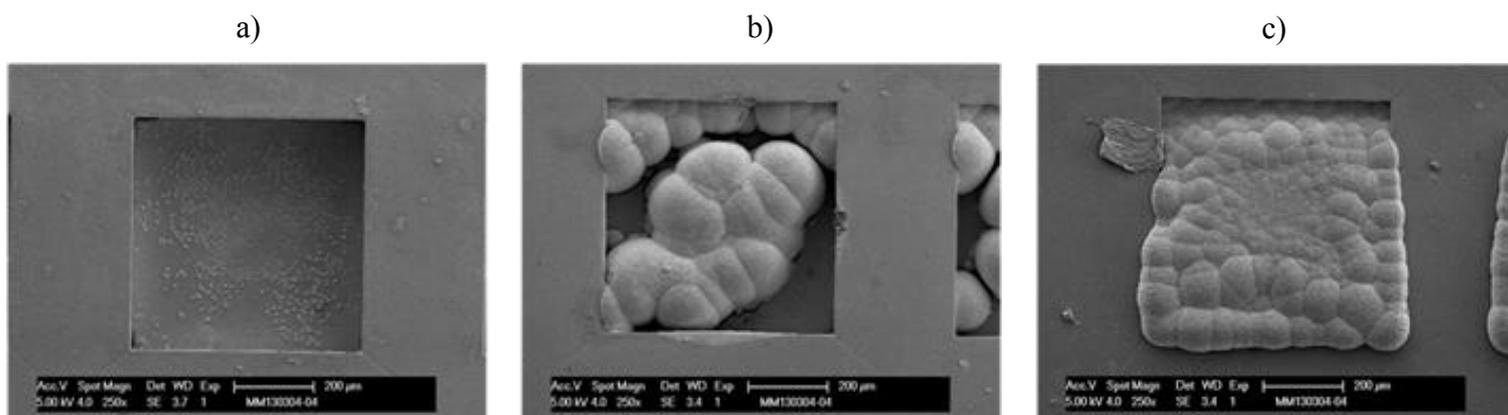


Figure 101 : Exemples de différentes cavités lors du premier test de remplissage. a) cavité totalement vide ; b) cavité partiellement remplie ; c) cavité totalement rempli

Certaines cavités étaient partiellement remplies (b), alors que d'autres encore, ne présentaient aucune germination de Bi_2Te_3 (a). Enfin l'image (c) montre clairement une inhomogénéité de l'épaisseur des films certainement due à un problème de répartition des lignes de champs, et à un problème de parallélisme qui semble ici plus marqué à cause de la configuration confinée au sein des plots.

Différentes méthodes ont été testées afin de pallier à ce problème de remplissage. Les substrats ont donc subi les traitements suivants :

- une immersion dans l'électrolyte puis traitement sous ultrasons. Les ultrasons permettent par agitation de dégager les bulles d'air résiduelles qui pourraient gêner une croissance

- une immersion dans l'électrolyte, puis traitement ultrasons, et réalisation de cycles voltampérométriques afin d'activer la surface. Le passage d'un courant permettrait également de dégager les dernières bulles laissées par les ultrasons
- une immersion du substrat dans de l'éthanol avant de placer le substrat dans l'électrolyte pour synthèse.

Une observation systématique de toutes les cavités des multiples substrats a été réalisée afin de déterminer une statistique de remplissage. La Figure 102 illustre l'un des résultats obtenus et le Tableau 21 synthétise l'ensemble des observations.

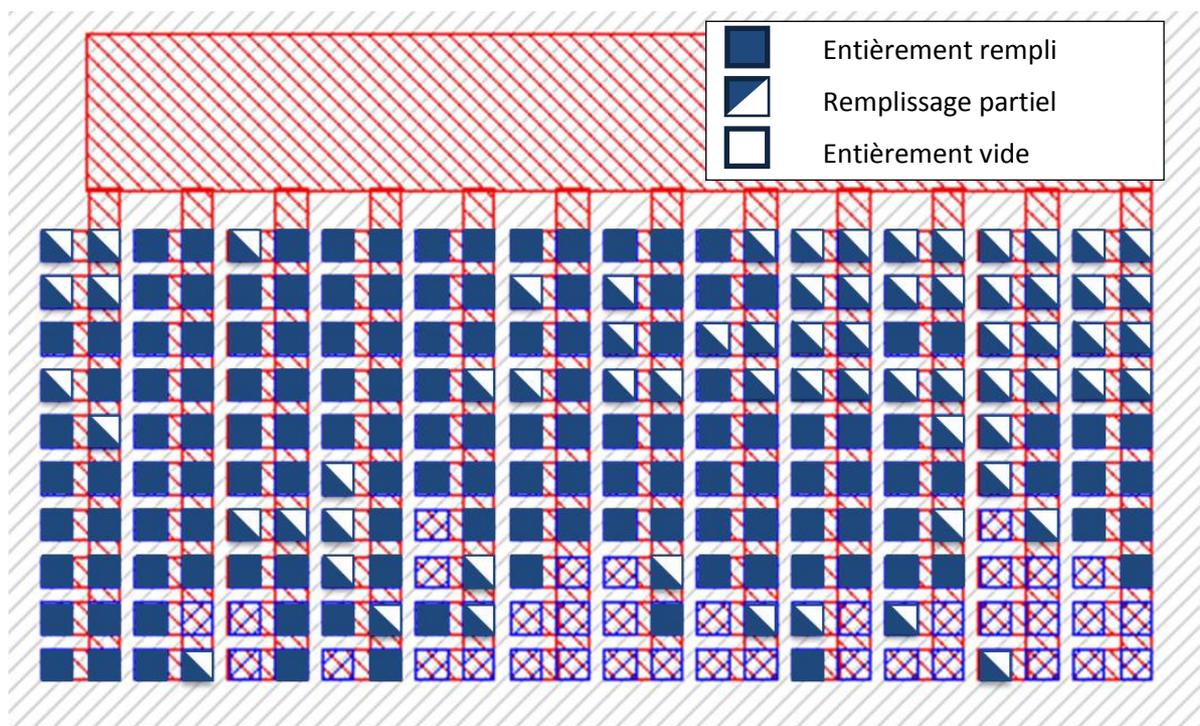


Figure 102 : Exemple de la répartition du remplissage des cavités

Préparation du substrat	% Plots totalement remplis	% Plots partiellement remplis	% Plots vides
Sans prétraitement	57	28	15
Ultrasons	43	57	0
Ultrasons + voltampérométrie cyclique	100	0	0
Ethanol	100	0	0

Tableau 21 : Comparaison du taux de remplissage en fonction des différents prétraitements

Les résultats du Tableau 22 montrent qu'une simple pré-imprégnation à l'éthanol sur tous les substrats permet d'obtenir des taux de remplissages de 100 %.

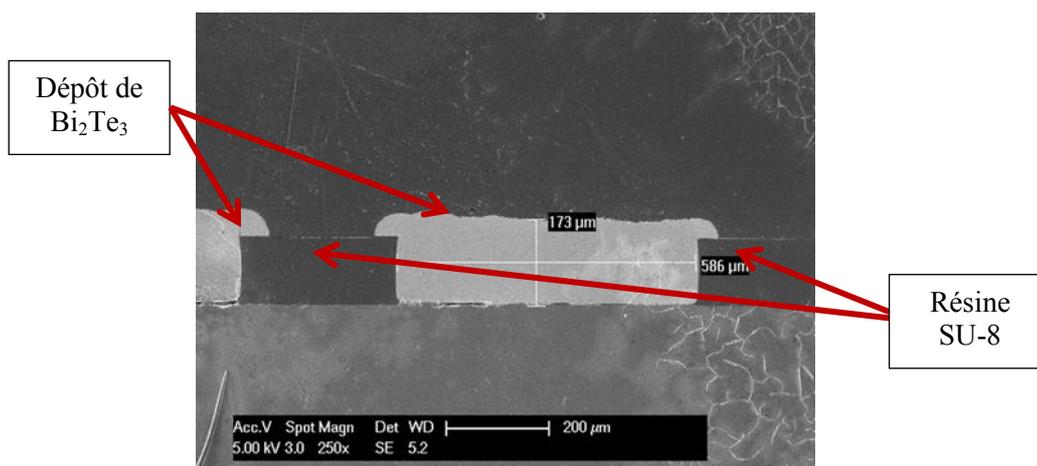


Figure 103 : Cavité remplie par un dépôt de Bi_2Te_3

La Figure 103 montre une cavité remplie par un dépôt de Bi_2Te_3 : on constate immédiatement un débordement du dépôt dû à un temps de dépôt trop long. La résine SU-8 est visible entre les deux plots de tellure de bismuth. Cette image nous permet de voir que les pentes de la résine SU-8 ne présentent pas de pente positive ou négative comme décrit en chapitre 2, chose à laquelle on aurait pu s'attendre avec des épaisseurs de la centaine de micromètres. Cette image montre également que la croissance du composé épouse parfaitement le profil la résine.

La Figure 104 montre un profil constant de concentration tous les 10 μm le long de la croissance d'un plot.

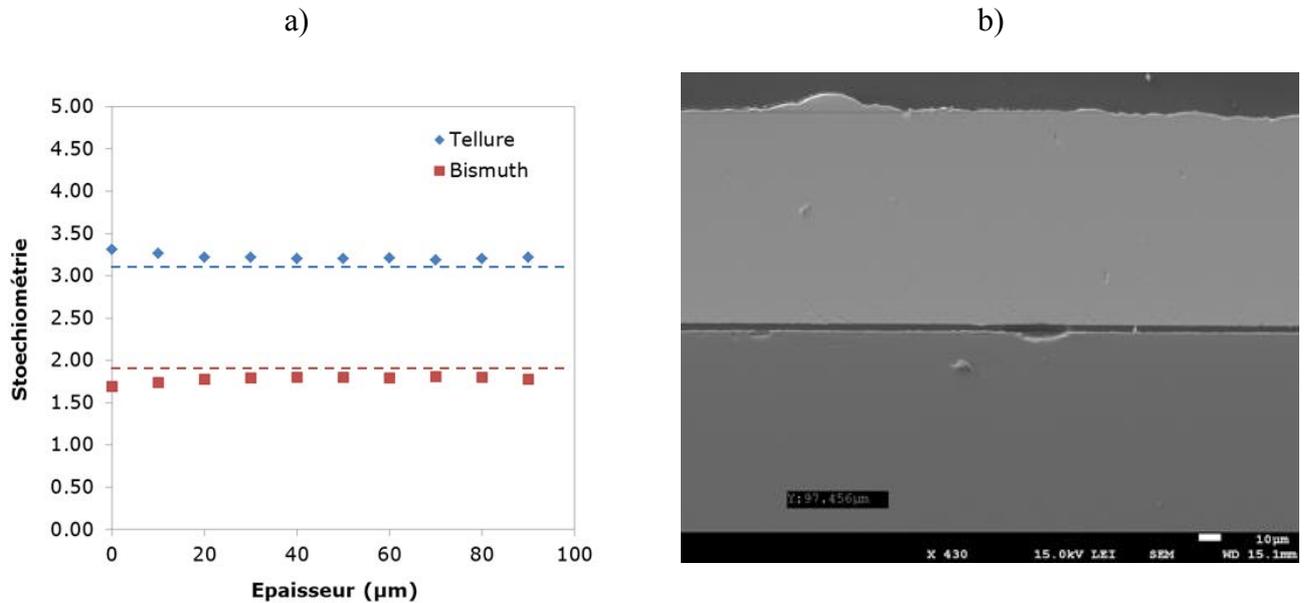


Figure 104 : a) Analyses EDS tous les 10 μm le long de la croissance d'un plot ; b) coupe transversale d'un plot

V.2.3. Faisabilité de structure de 300 μm d'épaisseur

Afin de procéder à la réalisation de plots de plusieurs centaines de microns par des techniques de lithographie, la résine SU-8 a été choisie et plus particulièrement la résine SU-8 3050, qui est optimisée pour la réalisation de structures ayant des épaisseurs comprises entre 30 et 50 μm .

L'obtention de structures de plusieurs centaines de micromètres a donc nécessité de réaliser plusieurs couches successives de cette SU-8.

Les différents essais ont été effectués sur des substrats en silicium, support référence pour les techniques de lithographie, avant d'être envisagées pour un transfert sur le support en aluminium.

Le protocole de déposition est le suivant :

La résine SU-8 3050 est déposée sur le substrat qui lui est placé sur un spin-coater et le contrôle de la rotation du substrat permet, par centrifugation, d'ajuster l'épaisseur, en jouant sur différents paramètres, tels que la vitesse de rotation, le temps de rotation ainsi que la vitesse d'accélération. La résine est ensuite chauffée à 140°C pendant 900 s afin de la sécher en retirant son solvant.

Afin d'obtenir des épaisseurs de plusieurs centaines de micromètres, différents essais de vitesses de rotation et d'accélération ont été réalisés afin d'obtenir à la fois une épaisseur importante, mais également homogène de la résine sur l'ensemble des plots.

Le contrôle de l'homogénéité a été réalisé par des mesures au profilomètre en 5 endroits différents de la structure et l'étendue de l'homogénéité (appelée ici inhomogénéité) de l'épaisseur a été calculée selon l'Équation 48 :

$$\text{Équation 48} \quad : \text{inhomogénéité} = \frac{E_{max} - E_{min}}{\bar{E}}$$

La Figure 105 est un exemple :

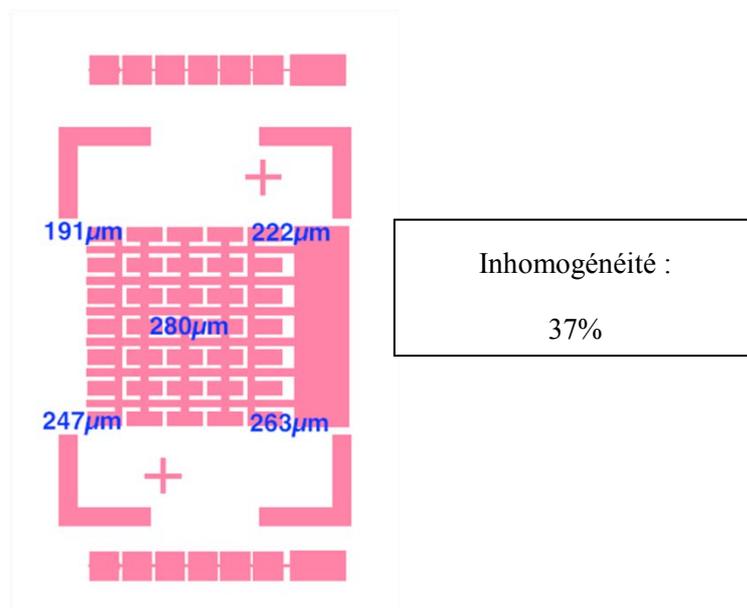


Figure 105 : Exemple d'un calcul de l'étendue de l'inhomogénéité

La moyenne et l'écart-type de 5 données ont été également calculées. Différents essais ont été effectués sur les possibilités de déposer la résine. Les principaux paramètres permettant de modifier l'épaisseur de celle-ci sont la vitesse de rotation, le temps de rotation et également l'accélération du *spin-coater*. L'ensemble des essais sont présentés dans les Tableau 22 et Tableau 23.

Dans un premier temps, différents essais (L01, L02, L03) ont été effectués avec une vitesse de rotation de 1000 tr/min pendant 600 s après une accélération de 100 tr/min/s. Il a été montré qu'une seule couche de résine dans ces conditions permet d'obtenir une épaisseur maximale de 130 µm. En multipliant le nombre de couches, l'épaisseur augmente, permettant d'aller jusqu'à des épaisseurs de 270 µm. Cependant, cette épaisseur n'est pas très homogène puisque des écarts-types jusqu'à 29 (et des inhomogénéités allant jusqu'à 68 %) ont pu être mesurés. Avec le même temps de rotation, et la même accélération, une vitesse trois fois supérieure c'est-à-dire 3000 tr/min (L11) permet d'obtenir un écart-type seulement égal à 2 mais les épaisseurs de résine sont sensiblement moins importantes (50 µm pour 2 couches).

N° essai	Type de résine	Nombre de couches	Vitesse (tr/min)	Temps (sec)	Accélération (tr/min.s ⁻¹)	Epaisseurs (min-max) (μm)	Moyenne (μm)	Ecart-type	Inhomogénéité (%)
L01	3050	1	1000	600	100	52-131	100,2	23	79
L02	3050	2	1000	600	100	183-225	201	14	21
L03	3050	3	1000	600	100	216-273	255,4	16	22
L04	3050	2	1000	600	100	90-170	129	23	62
L05	3050	4	3000	120	7000	170-200	186	9	16
L06	3050	1	1000	600	100	37-41	39	2	10
L07	3050	2	900	90	1000	60-120	88	18	68
L08	3050	2	1000	600	100	80-196	152,6	29	68
L09	2000.5	2	2000	90	1000	50-60	54,8	4	18
L10	3050	2	1000	600	100	90-210	163	36	74
L11	3050	2	3000	600	100	45-50	48,6	2	10
L12	3050	1	1000	600	100	42-110	61,4	19	111
L13	3050	1	1000	600	100	44-100	64,6	22	87
L14	3050	2	1000	600	100	83-240	180,6	39	87
L15	2000.5	1	7000	90	1000	83-150	124,6	18	54
	3050	1	1000	600	100				
	3050	1	3000	600	100				
L16	3050	4	3000	300	100	85-200	146,4	31	72
L17	3050	4	3000	300	100	80-200	148,2	33	81
L18	3050	4	3000	300	100	110-158	141,4	16	39
L19	3050	4	3000	300	100	110-170	141,6	17	41
L20	3050	4	4000	300	100	85-105	93	6	22
L21	3050	3	1000	600	500	160-170	164,6	3	6
L22	3050	4	1000	600	500	237-275	253,8	17	15
L23	3050	4	1000	600	500	228-283	253,4	16	22

Tableau 22 : Epaisseurs et homogénéités des structures en SU-8 en fonction des conditions de synthèse

Cette vitesse de rotation de 3000 tr/min a été conservée et les essais ont été poursuivis en modifiant le temps de rotation, ce qui permet de moins étaler la résine (L16, L17, L18, L19). Des superpositions de quatre couches ont été faites. Une augmentation de la vitesse de rotation (jusqu'à 4000 tr/min, t) permet, avec un même nombre de couches, certes de réduire l'épaisseur globale mais aussi d'obtenir une résine avec un écart-type plus faible (6).

N° essai	Type de résine	Nombre de couches	Vitesse (tr/min)	Temps (sec)	Accélération (tr/min.s ⁻¹)	Epaisseurs (min-max) (µm)	Moyenne (µm)	Ecart-type	Inhomogénéité (%)
L24	2000.5	1	1000	5	500	140-175	158	10	22
	3050	1	1000	600	500				
L25	2000.5	1	2000	10	500	128-137	132	4	7
	3050	3	1000	600	500				
L26	2000.5	1	1000	10	500	>275	n.c.*	n.c.*	n.c.*
	3050	6	1000	600	500				
L27	2000.5	1	1000	10	500	185-223	203	11	19
	3050	7	4000	180	500				
L28	2000.5	1	1000	10	500	260-275	269	7	6
	3050	5	1000	600	500				
L29	2000.5	1	1000	10	500	172-192	182	6	11
	3050	4	1000	600	500				
L30	2000.5	1	1000	10	500	195-213	202	5	9
	3050	4	1000	600	500				
L31	2000.5	1	1000	10	500	104-112	107	3	7
	3050	1	4000	300	500				
		1	1000	600	500				
L32	2000.5	1	1000	10	500	>275	n.c.*	n.c.*	n.c.*
	3050	5	1000	600	500				
L33	2000.5	1	1000	10	500	191-280	241	27	37
	3050	1	4000	300	500				
		3	1000	600	500				
L34	2000.5	1	1000	10	500	255-272	264	5	6
	3050	4	1000	600	500				
L35	2000.5	1	1000	10	500	122-164	145	14	29
	3050	3	1000	600	500				
L36	2000.5	1	1000	10	500	156-164	161	2	5
	3050	3	1000	600	500				
L37	2000.5	1	1000	10	500	208-222	216	6	6
	3050	4	1000	600	500				
L38	2000.5	1	1000	10	500	207-225	215	9	9
	3050	4	1000	600	500				

Tableau 23 : Epaisseurs et homogénéités des structures en SU-8 en fonction des conditions de synthèse avec pré enrésinement

Par la suite, un pré-enrésinement a été envisagé (Tableau 23). Celui-ci est fait avec une résine SU-2000,5 afin de faire une fine couche de SU-8 pour favoriser l'accroche et l'étalement de la suivante. Les essais L27, L28, L33, L35, L36 et L37 montrent qu'il est possible d'obtenir des couches épaisses de résine avec de très faibles écart-types.

Pour la suite de l'étude ce sont les conditions de synthèses des expériences L36 et L37 qui ont été retenues, à savoir : un pré-enrésinement de SU-8 200.5 suivi d'une succession de couches de SU-8 3050 étalée à une vitesse de 1000 tr/min.

V.2.4. Lithographie sur les substrats d'aluminium

Les expériences ont été effectuées sur des substrats de silicium par commodité afin de gagner du temps bien que le but est d'implanter ces modules sur les ailettes en aluminium d'un radiateur automobile. Pour cela, la technologie devra être à terme adaptée à des supports en aluminium (nuance 10 %4045), il est donc impératif de vérifier que toutes les étapes de lithographie et de dépôt électrochimiques sont compatibles avec ce matériau. Les substrats aluminium fournis par Valéo Systèmes Thermiques présentent une certaine courbure, qui empêche leur placement au sein de l'appareil d'insolation. Ils présentent de plus une rugosité assez marquée. Les substrats ont donc suivi des traitements afin de trouver une planéité acceptable et pour éventuellement diminuer la rugosité.

V.2.5. Améliorations de la rugosité

Afin d'améliorer la rugosité des substrats en aluminium, nous avons procédé à un polissage chimique. Pour cela, les substrats ont été plongés une nuit dans une solution de H_3PO_4/H_2O (50 %-50 % en volume).

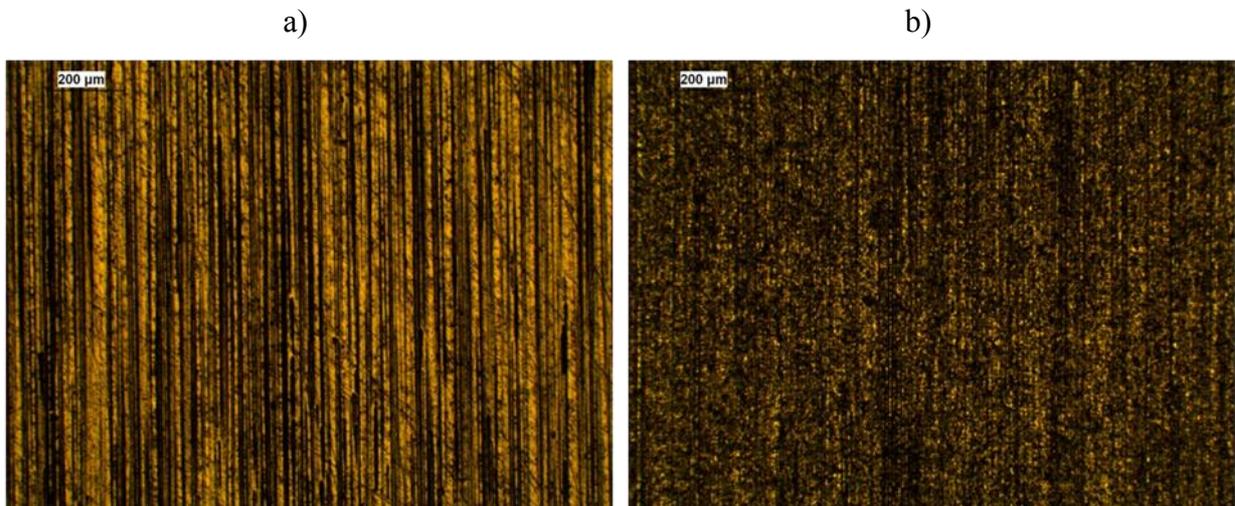


Figure 106 : Photos présentant l'aspect de surface de l'aluminium avant (a) et après (b) immersion durant une nuit en milieu H_3PO_4/H_2O

La Figure 106 montre le changement de l'aspect de surface au microscope optique avant et après traitement confirmant une nette amélioration de l'aspect de surface due à une réduction importante des rayures.

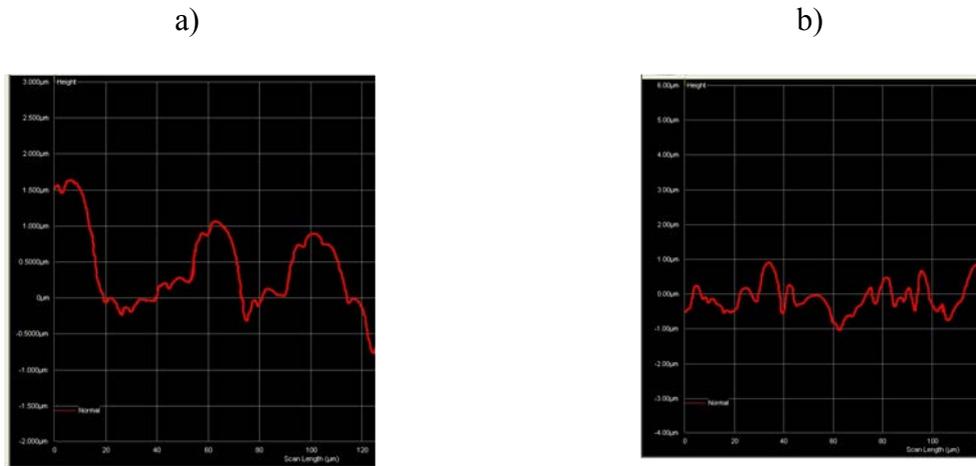


Figure 107 : Mesures lissées du profil du substrat d'Al avant (a) et après (b) attaque chimique de 12 h

Les mesures de profilométrie (Figure 107) montrent clairement que l'attaque chimique a diminué les ondulations dues au laminage des plaques d'aluminium. Par contre, une analyse plus poussée de la rugosité montre que celle-ci n'est pas améliorée mais au contraire a été légèrement augmentée. En réalité pour notre cas de figure, il nous faut distinguer une rugosité macroscopique illustrée par les Figure 106 a et b et une rugosité microscopique illustrée par la Figure 108.

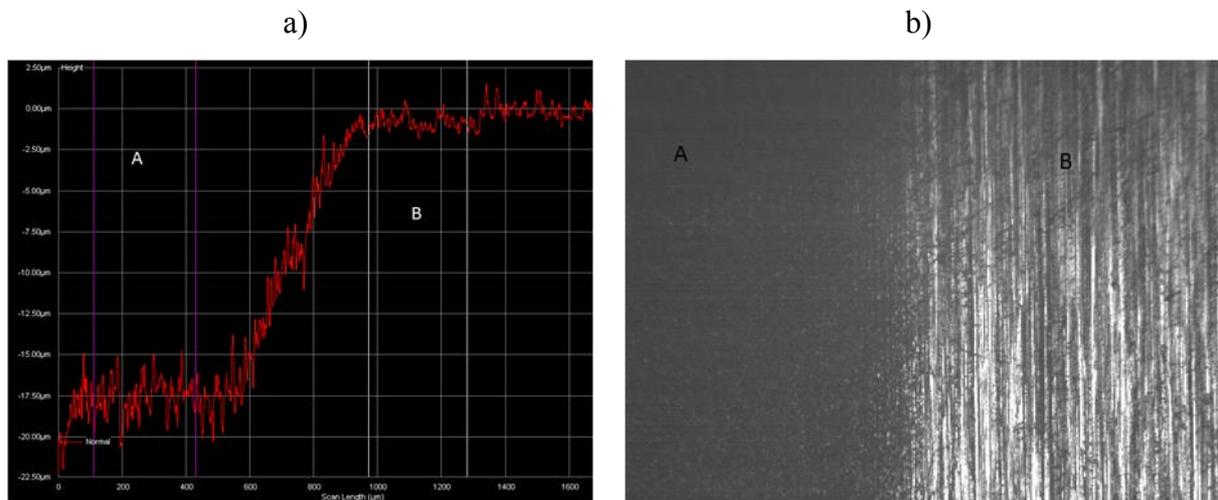


Figure 108 : a) Mesure non lissée de l'état de surface du substrat Al poli chimiquement en zone A et non poli en zone B. b) substrat Al poli chimiquement en zone A et non poli en zone B

La Figure 108 illustre clairement que l'attaque chimique, d'une part, dissout fortement le substrat puisqu'une différence de l'ordre de 17 µm est mesurée entre la zone A (zone attaquée chimiquement) et la zone B (non polie chimiquement) et d'autre part augmente significativement la rugosité. Une

exploitation de cette courbe nous donne des valeurs de R_q de $0,6 \mu\text{m}$ avant attaque et de $1,4 \mu\text{m}$ après attaque chimique.

V.2.6. Structuration d'un substrat d'aluminium

Un préalable indispensable à toute étape de lithographie est d'aplanir les plaques d'aluminium afin d'assurer une régularité parfaite des résines. Afin d'améliorer la planéité des plaques, ces dernières ont été placées à l'étuve à $200 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant toute une journée, coincées entre deux substrats de Si, et maintenues par un poids. Les substrats ont été attaqués chimiquement. Il a ainsi été possible de réaliser les étapes de lithographie. La Figure 109a montre un substrat d'aluminium structuré et prêt à subir une étape d'électrodéposition. La Figure 109b est un agrandissement au microscope optique de l'échantillon. Le contraste entre les zones recouvertes de SU-8 et sans résine est très faible ce qui rend très difficile les alignements de masques et le sens de laminage est encore faiblement observé.



Figure 109 : Photos d'un substrat en aluminium présentant le circuit et la résine obtenus par lithographie

Comme l'atteste la Figure 109b, le transfert de technique sur le substrat en aluminium a bien fonctionné, ce qui permet d'obtenir un substrat présentant les pistes du circuit ainsi que les plots adaptés à l'électrodéposition. La Figure 110 montre que la réaction d'électrodéposition n'est absolument pas perturbée par le changement de substrat.

Des essais préliminaires effectués sur ces substrats ont montré des résultats positifs. Cependant, nous avons préféré poursuivre sur des substrats en silicium dans un souci de validation plus rapide des autres étapes du procédé de structuration du module.

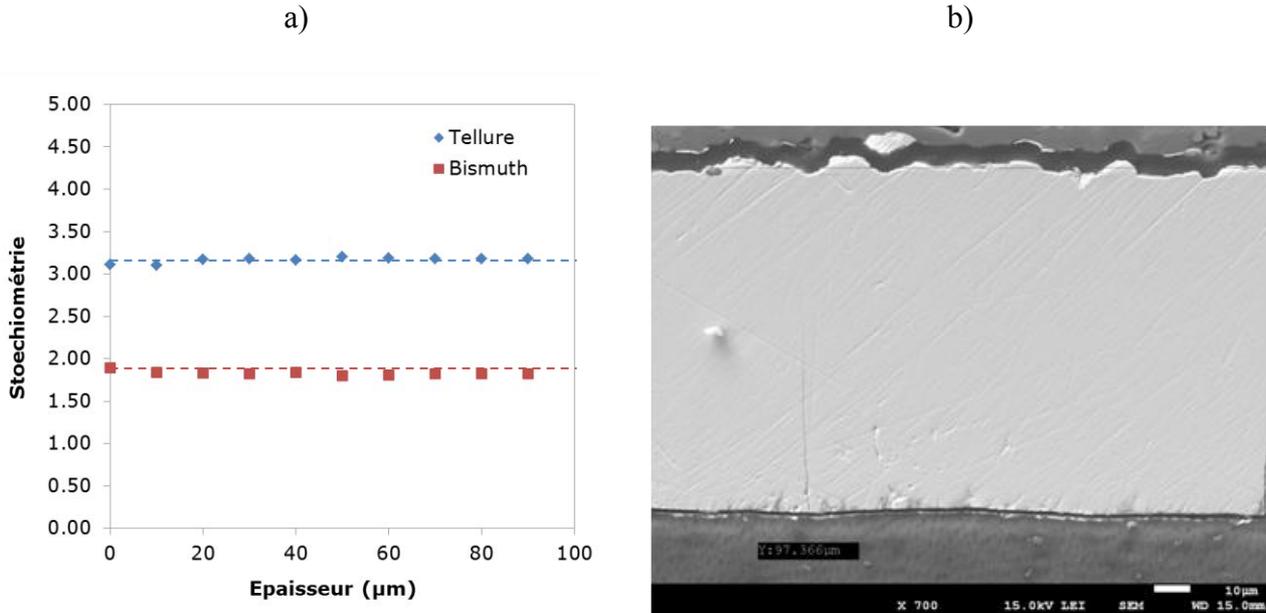


Figure 110 : a) Analyses EDS tous les 10 μm le long de la croissance d'un plot ; b) image en coupe transversale d'un plot sur substrat en aluminium

V.2.7. Réalisation des masques

Parmi les multiples étapes pour l'obtention d'un module que nous avons définies précédemment, il est important de procéder à une protection d'un plot sur deux afin de pouvoir réaliser l'électrodéposition du composé de type n avant le composé de type p. La procédure est rappelée dans la Figure 111.

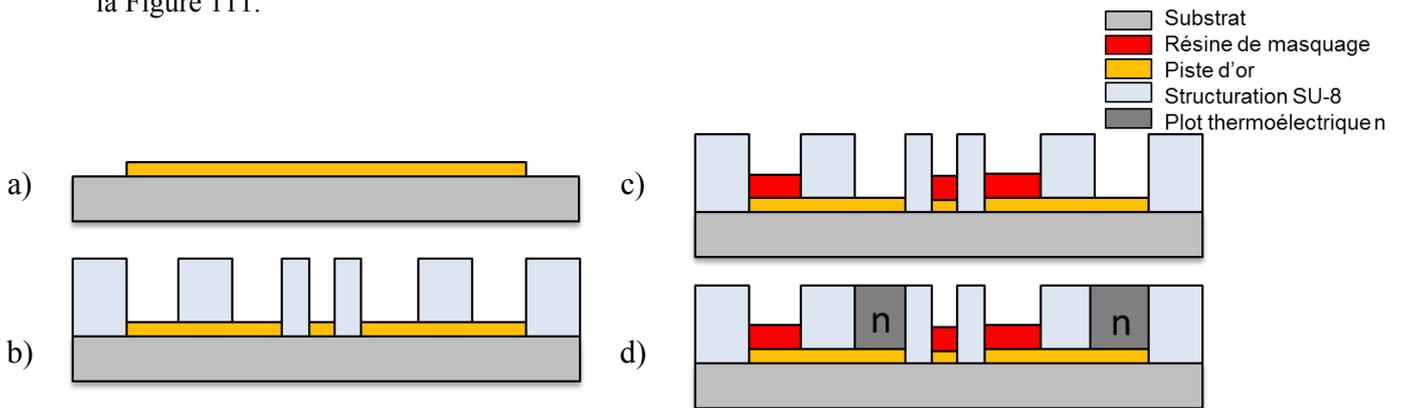


Figure 111 : Schéma de rappel de la réalisation des masques

La protection qui est envisagée consiste à masquer les plots par une résine spécifique, déposée après l'étape de structuration avec la résine SU-8. Cette résine spécifique doit donc parfaitement protéger les plots qui ne seront pas sujets à l'électrodéposition et elle doit ensuite être facilement retirée pour permettre la seconde étape d'électrodéposition.

La résine choisie est la résine Shipley 1813. Cette résine a la particularité d'être très fluide, résistante à l'électrolyte acide utilisé pour l'électrodéposition et facilement retirable par dissolution dans de l'acétone.

Malheureusement cette méthode de masquage n'est pas parfaite car bien que la résine soit fluide, elle n'atteint pas systématiquement le fond des cavités. La Figure 112 montre avant (a) et après (b) masquage avec la résine Shipley 1813. Sur l'image (b), la résine ne masque pas totalement le plot, un puits de lumière étant visible.

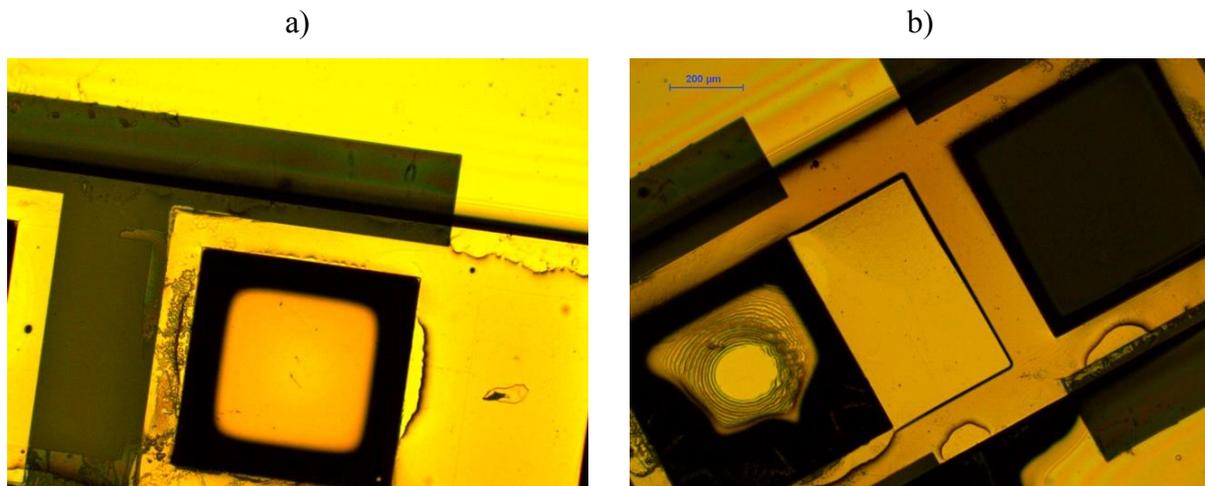


Figure 112 : Photos au microscope montrant un plot vide avant (a) et après (b) masquage avec la résine Shipley 1813

La Figure 113 schématise les deux cas de figures observés. Le cas rencontré (a) où la résine ne pénètre pas correctement jusqu'au fond des plots, et ce qui était souhaité (b) avec un masquage parfait.

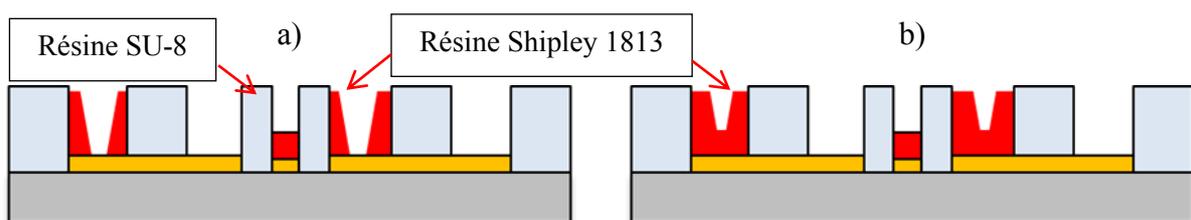


Figure 113 : Schémas présentant un masquage imparfait (a) ; et réussi (b)

Ces masquages imparfaits ont entraîné des croissances non désirées dans les plots devant rester vides. Il a donc fallu revoir le processus de masquage, et pour cela, il a été décidé de placer l'étape de masquage avant de poser la résine épaisse SU-8. Les étapes présentées précédemment ont donc été modifiées comme décrit à la Figure 114.

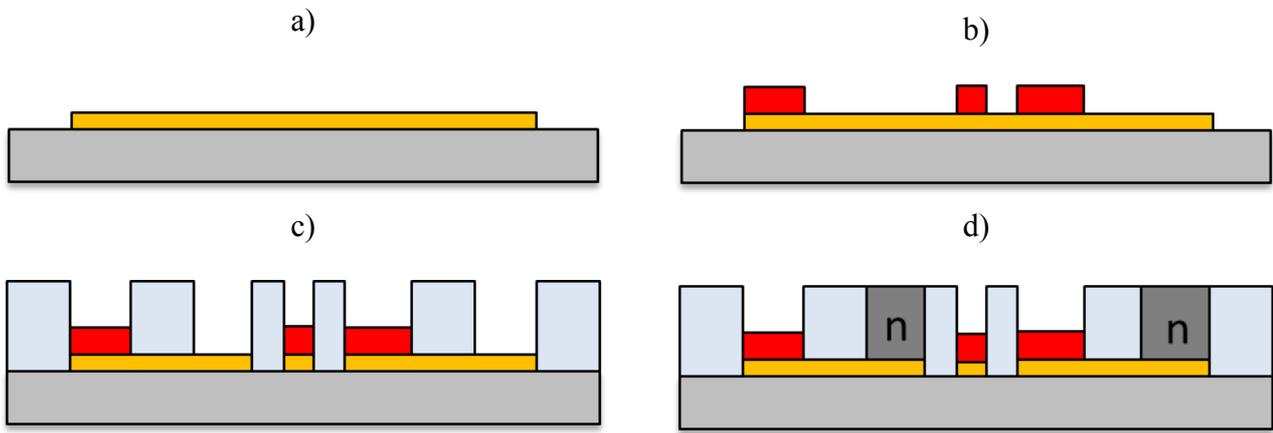


Figure 114 : Modification du protocole afin d'avoir une meilleure mise en place de la résine lors du premier masquage

Suite à ces modifications, différentes résines (LOR-3A, Shipley 1813 et SU-8) ont été testées afin de parvenir au masquage le plus efficace.

V.2.7.1. Masquage à la résine LOR-3A

Cette résine a été envisagée car elle peut se retirer aisément avec le Remover 1165. Une épaisseur de 0,6 μm de résine a été déposée et un remplissage électrochimique a été effectué afin de voir si le masquage était opérationnel ou non.

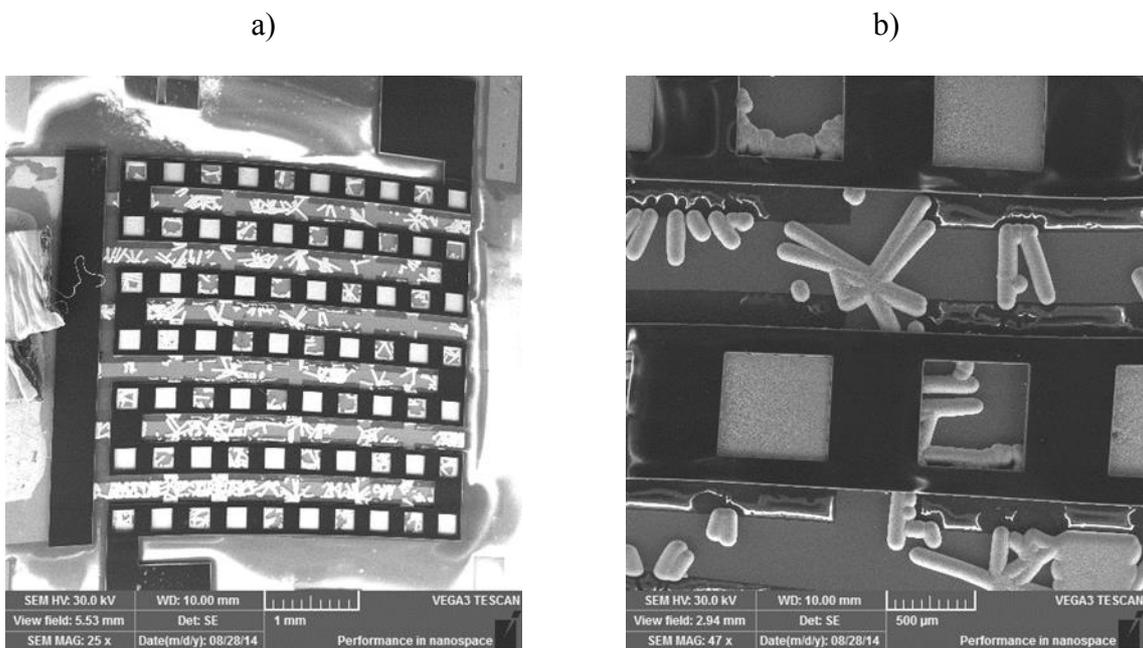


Figure 115 : Photos du circuit après remplissage suite à un masquage avec la résine Lor-3A

Dans un premier temps les plots non protégés sont parfaitement remplis par le matériau thermoélectrique électrodéposé. La Figure 115a met clairement en évidence que tous les plots sont remplis et sur l'agrandissement (Figure 115b) la surface du dépôt est très régulière.

Par contre, sur les plots théoriquement protégés et sur les pistes d'amenée de courant, on observe des dépôts en forme de bâtonnets. L'hypothèse la plus probable est que la résine présente des fissures ou se fissure pendant le dépôt électrochimique et, par conséquent, le substrat n'est plus protégé et devient le site d'une électrodéposition.

V.2.7.2. Masquage à la résine Shipley 1813

Cette résine a également été envisagée car elle peut aussi se retirer aisément par le Remover 1165. La résine a été déposée et durcie à une température de 180 °C. Bien que le masquage soit très efficace comme l'atteste la Figure 116, où l'on aperçoit que seul un plot sur deux est rempli, avec aucune croissance, que cela soit sur les plots masqués ou sur les pistes, cette résine n'a pas été retenue du fait d'un problème d'adhérence avec la résine SU-8 qui a conduit à un décrochement complet de la partie SU-8 du substrat.

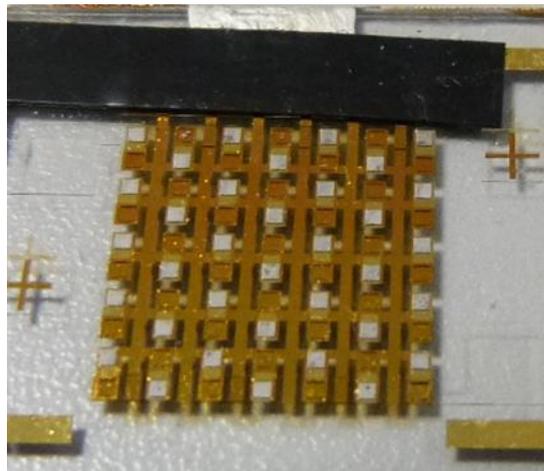


Figure 116 : Photo après remplissage de Bi_2Te_3 avec un masquage de Shipley 1813

Il a donc été décidé pour la suite, de procéder à un masquage en utilisant uniquement de la résine SU-8 ce qui permet d'éviter des décrochements par utilisation de masque de même nature.

V.2.7.3. Masquage résine SU-8

La résine SU-8 est la résine qui est utilisée pour former les plots de plusieurs centaines de micromètres. Cependant cette résine présente un défaut, il n'existe pas de produits chimiques (acide ou base) ou de solvants permettant de la retirer facilement une fois qu'elle a polymérisé. Son utilisation comme masquage, nécessite donc l'utilisation d'un plasma $\text{SF}_6\text{-O}_2$, qui attaque toute la surface de

l'échantillon. Afin de ne pas avoir à laisser l'échantillon trop longtemps sous ce plasma, nous avons essayé différentes épaisseurs de résine SU-8 afin de voir quelle épaisseur minimale permettait une protection satisfaisante des plots. Il existe différentes sortes de résines SU-8. Grâce à leur viscosité, elles permettent d'atteindre des épaisseurs de résines variables. Deux résines ont principalement été testées : la SU-8 2000.5, permettant d'obtenir des épaisseurs allant de 0,4 à 1,3 μm , et la SU-8 2005, permettant des épaisseurs plus importantes, de 3 à 4,5 μm .

Le premier essai s'est fait avec une épaisseur de 0,4 μm de SU-8. Une fois le masquage effectué, un dépôt électrochimique de Bi_2Te_3 a été effectué et le résultat est visible à la Figure 117.

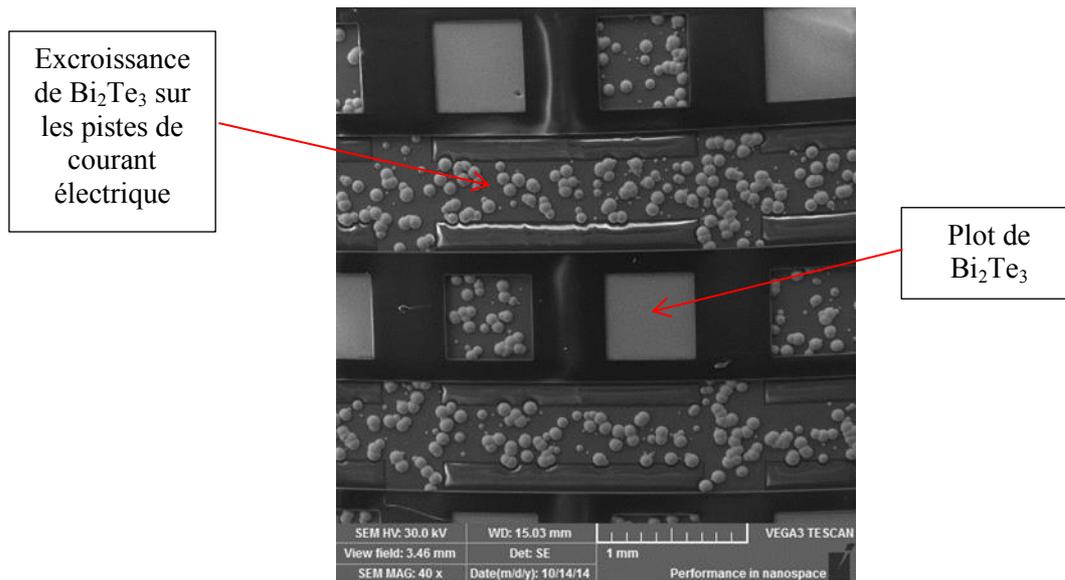


Figure 117 : Substrat structuré avec un masquage de 0,4 μm de SU-8 d'une cavité sur 2 et des pistes de distribution de courant suivi d'une électrodéposition de Bi_2Te_3

On aperçoit clairement que cette épaisseur de résine n'est pas suffisante pour un masquage correct, puisque des croissances sporadiques sont visibles non seulement sur les plots censés être protégés, mais également sur les pistes d'amenée du courant. La forme de ces croissances nous permet cependant d'affirmer que ces électrodépositions sont dues à des petits orifices au sein de la résine, sûrement dus à une non-homogénéité de sa surface. Des craquelures de la résine auraient conduit à des croissances rectilignes comme cela avait été le cas pour le cas du masquage à la LOR-3A.

Une épaisseur de 1,3 μm a été déposée pour servir de masquage. La Figure 118 est une photo du module après l'électrodéposition du composé Bi_2Te_3 .

Cette épaisseur de résine n'est pas suffisante non plus, des croissances sont visibles sur les plots masqués mais également sur les pistes d'amenée du courant. On constate cependant que, bien que présentes, ces croissances le sont moins que dans le cas précédent où la résine était plus fine.

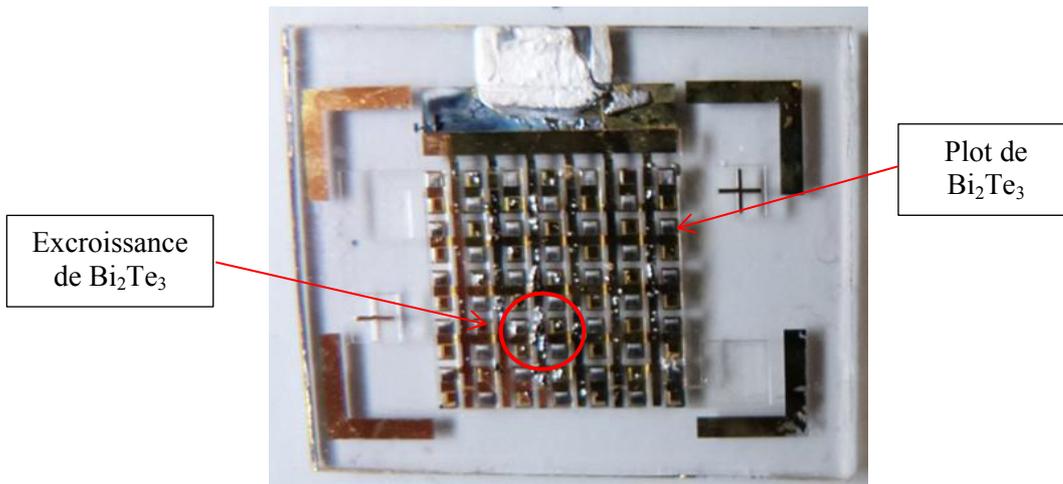


Figure 118 : Substrat structuré avec un masquage de $1,3 \mu\text{m}$ de SU-8 d'une cavité sur 2 et des pistes de distribution de courant suivi d'une électrodéposition de Bi_2Te_3

Le résultat d'un masquage par $3 \mu\text{m}$ de SU-8 suivi du remplissage électrochimique de Bi_2Te_3 est montré dans la Figure 119.

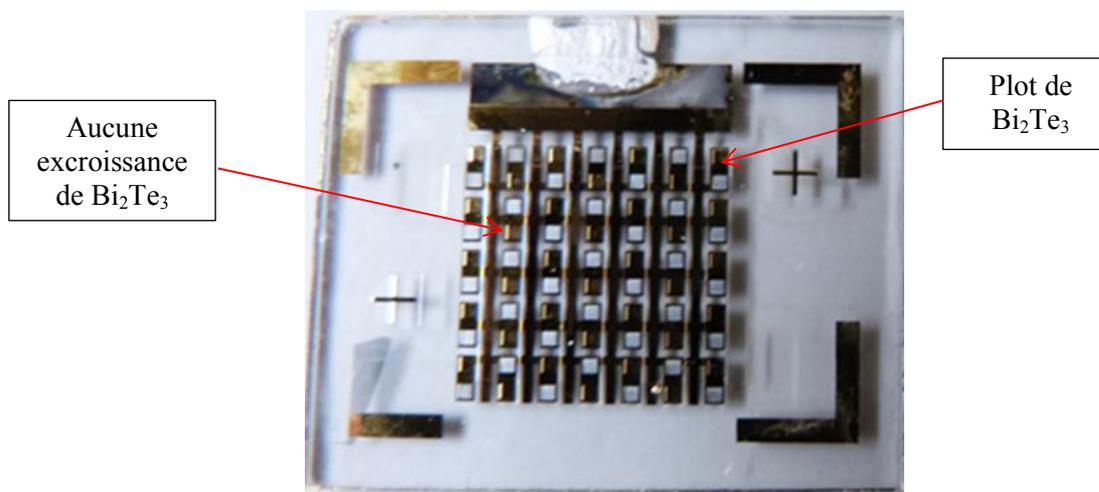


Figure 119 : Substrat structuré avec un masquage de $3 \mu\text{m}$ de SU-8 d'une cavité sur 2 et des pistes de distribution de courant suivi d'une électrodéposition de Bi_2Te_3

Une épaisseur de résine de $3 \mu\text{m}$ est suffisante puisqu'on constate que seuls les plots non masqués sont remplis et qu'il n'y a absolument aucune croissance que ce soit sur les plots protégés ou sur les pistes d'amenée du courant.

Notre choix s'est donc porté sur l'usage de la résine SU-8 avec une épaisseur de $3 \mu\text{m}$, l'épaisseur la plus faible réalisable et permettant un masquage total assurant ainsi un remplissage des plots voulus.

V.2.8. Remplissage du composé type p

Une fois le premier composé électrodéposé, la suite des étapes de lithographies est effectuée. Ainsi, le masquage a été retiré comme décrit ci-dessus par un plasma SF₆-O₂ avant qu'un autre masquage ne soit effectué sur les plots qui venaient d'être déposés. Ces remplissages se sont majoritairement effectués en électrodéposant un composé Bi_xSb_{1-x} avec un excès d'antimoine. Bien que ce matériau ne soit pas l'un des meilleurs composés de type p, il a été choisi comme matériau de substitution pour sa vitesse de croissance élevée (>20 μm/h), pour son caractère p, ainsi que pour sa synthèse maîtrisée au laboratoire afin de résoudre d'autres problèmes éventuels, en attendant que la synthèse d'un composé Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te₃ plus adapté soit maîtrisée.

Ce matériau a donc été synthétisé dans un électrolyte comprenant une concentration en Bi³⁺ de 10⁻¹ M et un rapport de Sb/Bi de 0,8 avec une densité de courant appliquée de -0,6 A.dm⁻². Une fois le dépôt effectué, les modules ont été observés au microscope électronique à balayage.

L'image obtenue avec un détecteur des électrons rétrodiffusés (Figure 120b) permet de visualiser, malgré les masquages, quelques légères excroissances sur les plots masqués, principalement sur la périphérie de ceux-ci, et quelques petites excroissances sur les pistes d'amenée du courant (le composé BiSb apparaît en gris très clair). Les petites excroissances sont ici dues principalement au fait que la résine servant de masquage ne pénètre pas parfaitement dans les plots, laissant ainsi que les zones non protégées. Les petites excroissances sont retirées manuellement avec une pointe fine métallique afin de procéder aux étapes suivantes.

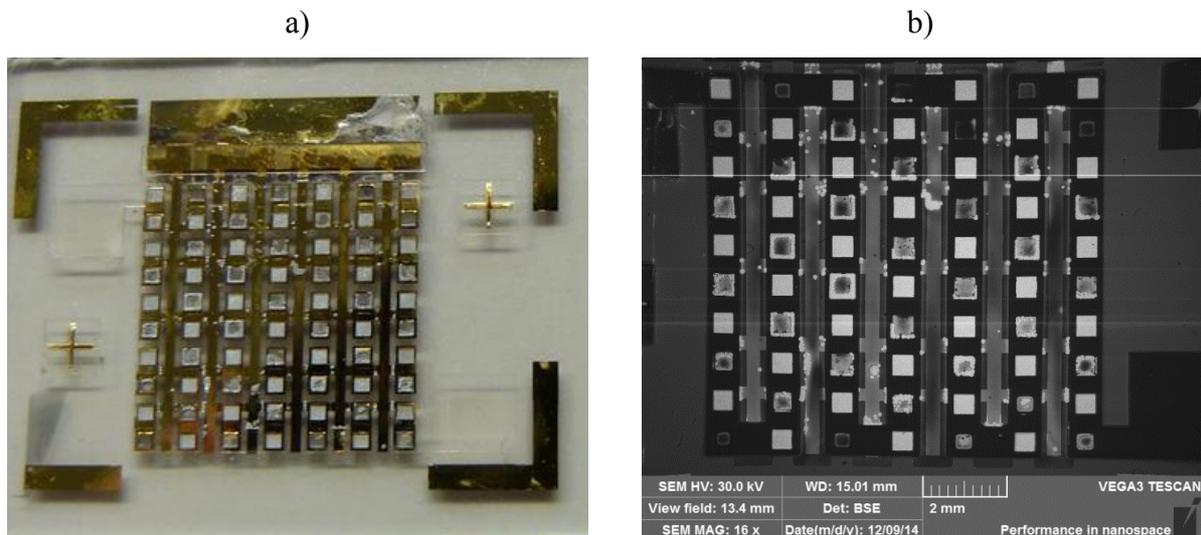


Figure 120 : Photo(a) et image MEB (b) d'un module après électrodéposition des composés n et p (en foncé il s'agit des plots de type n masqués préalablement déposés ; en plus clairs ressortent les plots de BiSb)

V.2.9. Retrait des pistes d'or

Les pistes d'or servant à l'amenée du courant le long des plots du module doivent être supprimées avant de pouvoir procéder à la réalisation des contacts supérieurs, afin d'avoir une succession plot n-p-n. Le retrait des pistes d'or se fait par dissolution de l'or avec une solution de KI-I₂. Toutefois cette étape entraîne systématiquement le décollage de la structure SU-8 du substrat. Les raisons sont multiples. La première est que la résine SU-8 adhère relativement mal sur l'or et les diverses manipulations subies par le module finissent par provoquer un décollage partiel voire total de la résine SU-8 et, par conséquent, des plots de matériaux thermoélectriques. Une autre raison peut être due au retrait chimique des pistes d'or qui ne se fait pas de manière contrôlable, entraînant un début de dissolution des pistes d'or sous la résine SU-8 réduisant ainsi son adhérence. La Figure 121 schématise ce mécanisme.

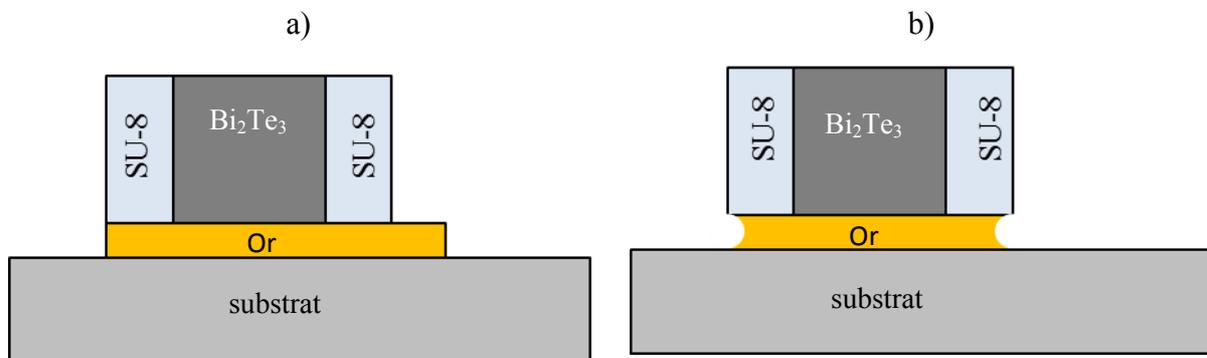


Figure 121 : Schémas montrant les pistes d'or avant attaque chimique (a) et après (b)

Afin de remédier à cela, des renforts de résine SU-8 ont été ajoutés lors du processus, pour permettre à la résine de se maintenir sur le substrat également et non plus que sur l'or. Cela s'est révélé positif puisque suite à cela, la résine ne s'est plus détachée.

Les paramètres utilisés afin de réaliser ces renforts ont été les suivants : une vitesse de 7000 tr/min a été appliquée pendant 90 s suite à une accélération de 1000 tr/min/s. Une couche a donc été placée sur l'ensemble avant d'être insolée de manière à ne conserver de la résine que sur les bords tel qu'indiqué sur la Figure 122.

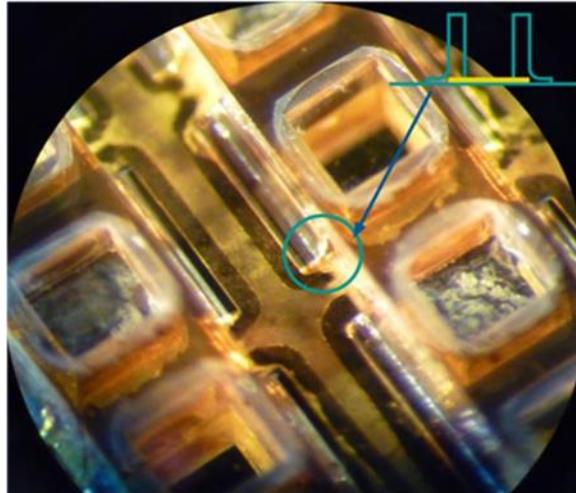


Figure 122 : Photo montrant les renforts de résine SU-8 sur les bords

V.2.10. Réalisation des contacts électriques supérieurs

Une fois les dépôts des deux composés effectués, la dernière étape est la réalisation des contacts électriques supérieurs entre les deux plots. Pour cela, des dépôts de tantale (100 nm) puis de platine (30 nm) ont été effectués sur les pistes par pulvérisation. La Figure 123 montre un module entièrement fini avec les pistes d'amenée du courant retirées et avec les contacts supérieurs effectués. La photo B permet de mieux voir les alternances contacts inférieurs, contacts supérieurs permettant l'obtention du module.

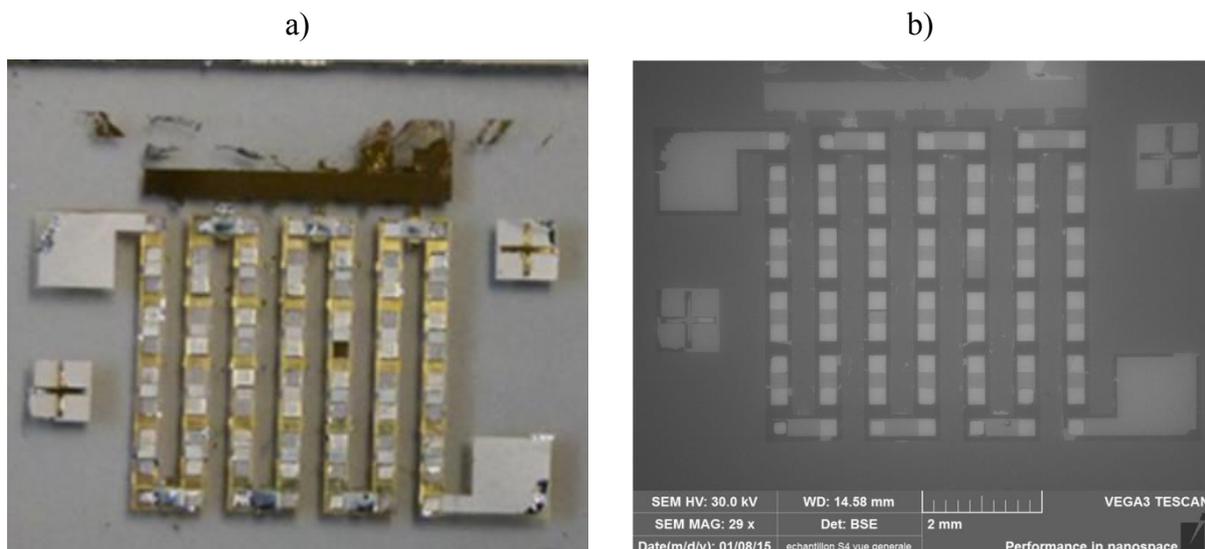


Figure 123 : Pulvérisation de platine pour les prises de contact (a) Photo globale ; (b) au MEB en mode BSE

V.3. Caractérisation des modules

Les multiples blocages décrits précédemment ayant été levés, des dispositifs thermoélectriques ont pu être élaborés et caractérisés. Les modules terminés ont subi une première caractérisation. Le dispositif utilisé permet de mesurer la résistance interne, et la tension résultant de l'effet Seebeck de l'ensemble des plots suite au gradient thermique. Les conditions opératoires et les données sont enregistrées grâce au logiciel Labview. La Figure 124 montre un schéma simplifié du montage sur lequel ont été réalisées les mesures. Il se compose de deux blocs de cuivre, dont les parties en contact avec l'échantillon (face inférieure et supérieure) sont polies et protégées d'une fine couche d'or, de deux modules Peltier, lesquels sont reliés à un générateur de tension afin de pouvoir générer une différence de température, ainsi que de deux blocs d'aluminium permettant d'évacuer les calories générées par les modules Peltier, afin de maintenir un flux de chaleur constant. Ces blocs d'aluminium sont perforés de sorte à pouvoir faire passer de l'eau en circuit fermé, du bloc du bas vers celui du haut à l'aide d'un bain thermostaté afin d'assurer une meilleure stabilisation du flux de chaleur.

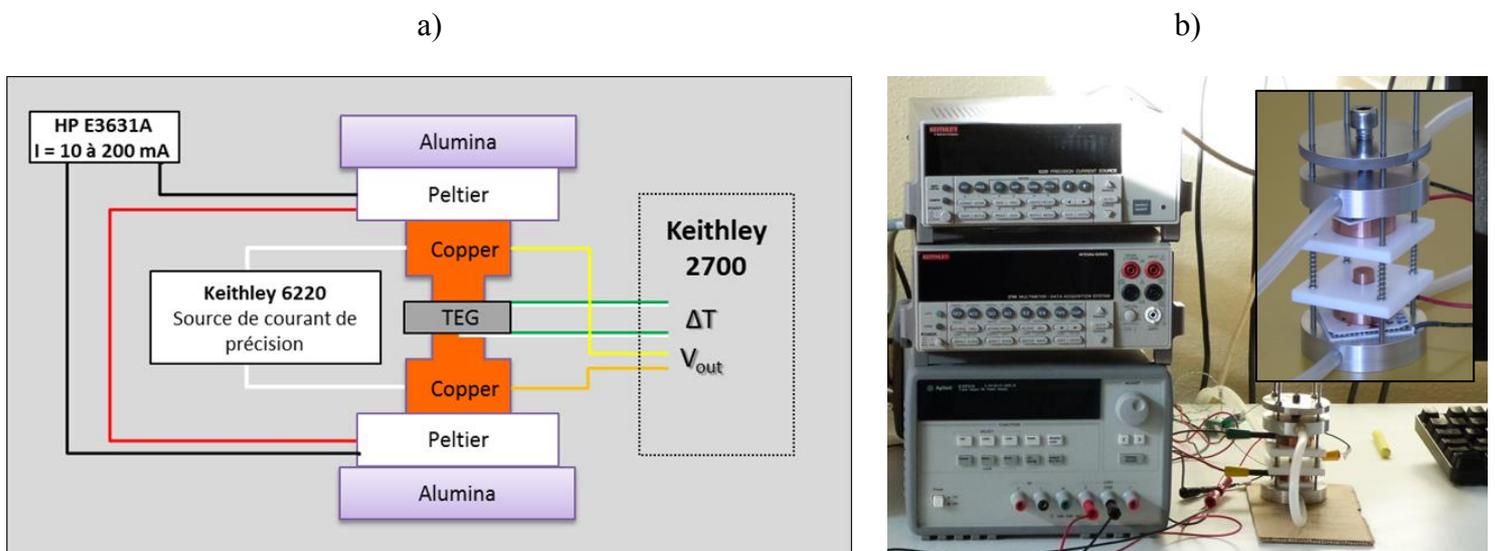


Figure 124 : a) Schéma montrant le montage de mesure de puissance ; b) photo du montage

Les contacts électriques ont été pris de part et d'autre du module, et sont reliés à un multimètre Keithley 2700 afin de mesurer la différence de potentiel ΔV du système et à une source de courant de précision Keithley 6220. Pour connaître le ΔT , deux thermocouples de type K, également reliés au multimètre Keithley 2700, sont placés au sein des blocs de cuivre au niveau des parties en contact direct avec l'échantillon afin de mesurer la différence de température entre la partie haute et la partie basse du module. Les modules Peltier sont connectés en série à une alimentation pilotable Agilent HP E3631A.

V.3.1. Méthode de mesures

Dans un premier temps, les mesures de la résistance et de la puissance de sortie sont effectuées de sorte à définir la résistance interne du système et à mesurer la puissance maximale offerte par le module thermoélectrique. Pour cela, un courant de 200 mA est appliqué afin d'imposer un gradient thermique (ΔT) de part et d'autre du module. Un courant de charge i_c , variable est alors appliqué aux bornes du module via la source de courant de précision (Keithley 6220). Pour cela le courant de charge conduisant une tension de sortie nulle ($V=0$) est déterminée préalablement. Ensuite des cycles de courant sont appliqués allant de $I(V=0)$ à 0 A, puis de 0 à $I(V=0)$ A, par paliers de 1/10 de $I(V=0)$. Un temps de stabilisation d'une seconde est fixé et, une acquisition de 10 points par palier est effectuée.

Le potentiel sortant résultant est mesuré et permet d'accéder à la résistance de charge $R_c = V_{out}/i_c$. Les moyennes des points acquis à chaque palier sont tracées suivant $V_{out} = f(i_c)$. La régression linéaire de ces points a alors pour pente la résistance interne R_{in} du système (Figure 125).

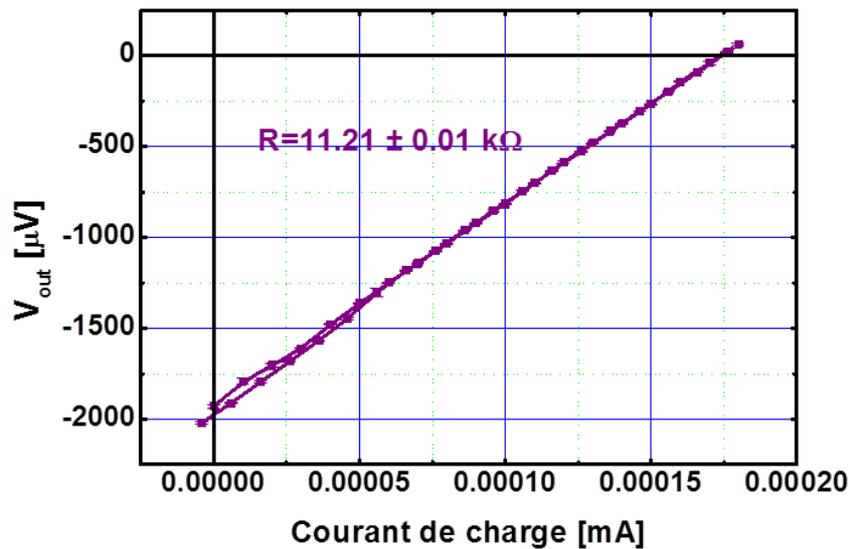


Figure 125 : Exemple de mesures de résistance de charge permettant d'accéder à la résistance interne du système

Le rapport de la résistance de charge mesurée et de la résistance interne calculée sur la figure précédente (R_c/R_{in}) est ensuite normalisé manuellement puis le graph $P_{out} = f(R_c/R_{in})$ est tracé (Figure 126) sachant que $P_{out} = V_{out} \times i_c$. La puissance maximale est alors obtenue pour $R_c=R_{in}$.

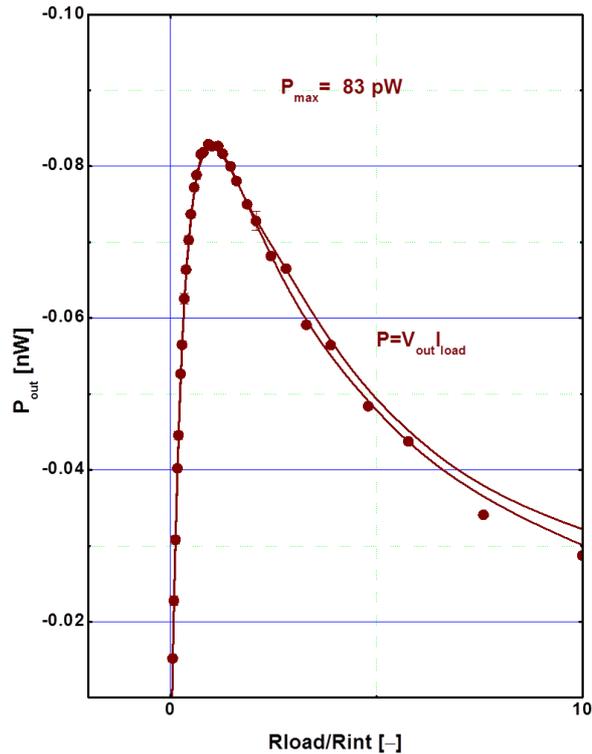


Figure 126 : Exemple de mesure de puissance permettant d'accéder à la puissance maximale de sortie

V.3.2. Mesures

Des mesures de résistance interne et de puissance de sortie ont été réalisées sur des modules thermoélectriques réalisés selon les différentes étapes présentées précédemment et les résultats apparaissent dans la Figure 126.

Il est toutefois nécessaire de préciser que, sur le montage utilisé, les pièces de cuivre permettant de transmettre la chaleur ne sont que des disques de 1 cm de diamètre, soit une surface de $0,785 \text{ cm}^2$. Les modules réalisés présentent un total de 70 plots répartis sur une surface de $1,21 \text{ cm}^2$, ce qui représente donc une densité de 29 thermocouples par cm^2 (TC/ cm^2). Dès lors que tous les thermocouples ne sont pas soumis directement au gradient de température appliqué, une rapide estimation permet de dire que seulement 23 TC sont directement concernés par ce gradient de température (sur les 35 effectivement synthétisés). La Figure 127 permet de mieux visualiser cela.

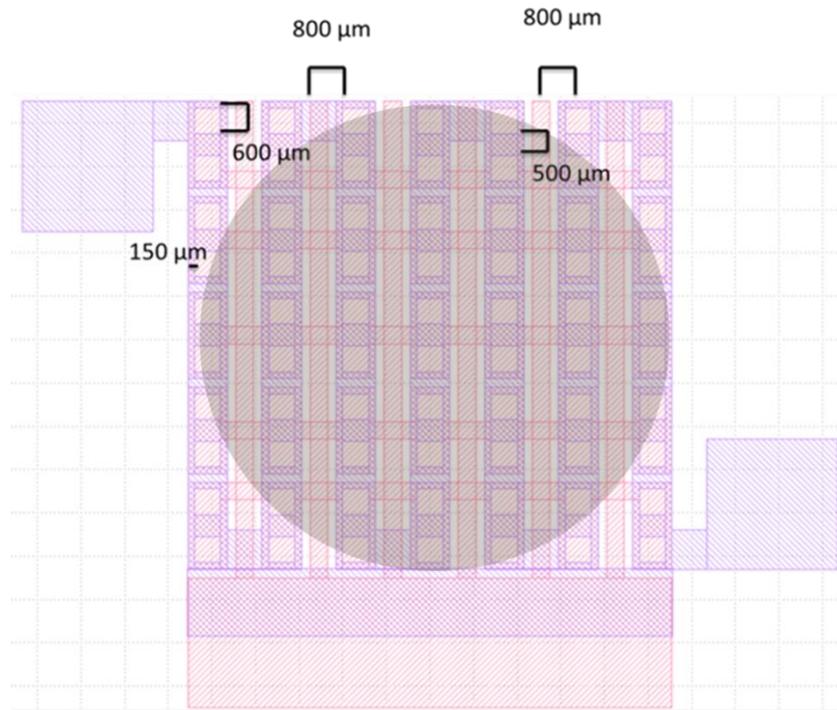


Figure 127 : Schéma représentant la surface du circuit avec ses plots, ainsi que la surface (zone foncée) concernée par la différence de température appliquée

Il est d'ores et déjà possible de dire que les valeurs ainsi mesurées sont sous-estimées, étant donné que les modules réalisés ne sont pas chauffés sur l'intégralité des composants. Il est également à noter que différents gradients thermiques ont été appliqués, s'étalant de 1,6 °C à 7,2 °C.

Module	Type n	Type p	Epaisseur TE (µm)	Nb de plots	V _{out} (µV)	ΔT (°C)	V _{out} / ΔT (µV/K)	Résistance (kΩ)
Si13	Bi ₂ Te ₃	Bi _x Sb _{1-x}	140	70	58	5,8	10	7,8*
Si14	Bi ₂ Te ₃	Bi _x Sb _{1-x}	140	70	57	5,6	10,2	2,2
Si26	Bi ₂ Te ₃	Bi _x Sb _{1-x}	150	70	760	7,2	105	26
Si23	Bi ₂ Te ₃	Bi _x Sb _{1-x}	170	70	690	1,6	431,3	68
Si23*	Bi ₂ Te ₃	Bi _x Sb _{1-x}	170	70	1900	1,6	1187,5	11

*recuit pendant 4h à 150°C sous vide

Tableau 24 : Mesures des propriétés thermoélectriques des modules thermoélectriques

Ces résultats, obtenus sur les différents modules menés à terme sur substrat en silicium permettent de mettre plusieurs choses en évidence. Dans un premier temps, avec le dispositif à notre disposition,

il semble préférable d'appliquer une faible différence de température afin d'obtenir des valeurs significatives. En effet, si le nombre de plots thermoélectriques entrant en jeu est très inférieur au nombre total de plots disponibles (près de la moitié ne sont pas sous le gradient de température d'après l'estimation ci-dessus), appliquer un gradient de température plus fort augmentera les pertes potentielles.

Ces résultats permettent néanmoins de montrer, notamment grâce au module Si23 qu'une amélioration dans les étapes de lithographie permet d'obtenir des résultats probants. Avec un gradient de température de 1,6 °C, si l'on considère une moyenne d'environ $-70 \mu\text{V/K}$ pour le pouvoir thermoélectrique de Bi_2Te_3 , ainsi qu'un pouvoir thermoélectrique moyen d'environ $+15 \mu\text{V/K}$ pour le composé $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$, et en comptant un recouvrement, et donc une participation d'environ 23 TC comme mentionné précédemment, on obtient une estimation d'un potentiel de sortie de l'ordre de $3128 \mu\text{V}$. En comparant cette valeur aux deux dernières valeurs obtenues sur le module Si23, la seconde valeur mesurée se retrouve dans cet ordre de grandeur.

Cependant on constate également que les valeurs des résistances sont particulièrement élevées, et peuvent donc être mises en avant pour expliquer les pertes de puissance de nos modules. Les raisons de ces résistances élevées sont discutées ci-dessous.

V.3.3. Discussion

Dans cette sous-partie il sera avancé les principales raisons des faibles valeurs de puissance obtenues des modules. Deux des principales raisons pouvant entraîner de faibles valeurs sont les suivantes : l'étape de démasquage par l'intermédiaire d'un plasma $\text{SF}_6\text{-O}_2$ et les problèmes de planéité entre les plots électrodéposés et la résine.

V.3.3.1. Démasquage

Bien qu'il ait été montré que l'utilisation de la résine SU-8 comme masquage dans le cas présent soit la plus pratique, celle-ci nécessite donc l'utilisation d'un plasma $\text{SF}_6\text{-O}_2$ afin d'être retirée car elle s'avère résistante à tout solvant, qu'il soit organique, acide ou basique. Cette étape s'est effectuée dans un appareil adéquat, et le temps du plasma laissé suffisamment longtemps afin de pouvoir retirer les $3 \mu\text{m}$ de SU-8 servant de masque. L'observation d'une coupe transversale des plots de Bi_2Te_3 permet de voir qu'une couche de plusieurs micromètres d'oxydes s'est formée sur le dépôt (Figure 128).

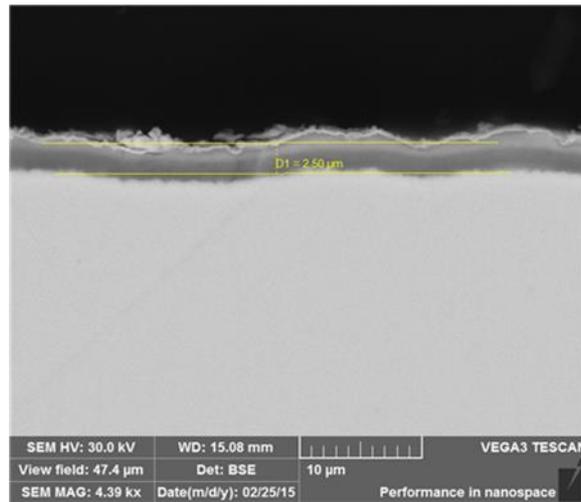


Figure 128 : Coupe transversale d'un plot de Bi_2Te_3 après attaque au plasma SF_6-O_2 en mode BSE

La Figure 129 montre une cartographie X effectuée sur cette zone. Les éléments sélectionnés constituent les éléments pouvant être présents : Bi-Te dus à l'électrodépôt, Pt-Ta sont les couches de métal déposé afin de réaliser les contacts électriques supérieurs. Ces images montrent que la couche d'oxyde se trouve sous cette couche métallique Pt-Ta et elle confirme donc que cette oxydation a lieu durant l'attaque au plasma SF_6-O_2 .

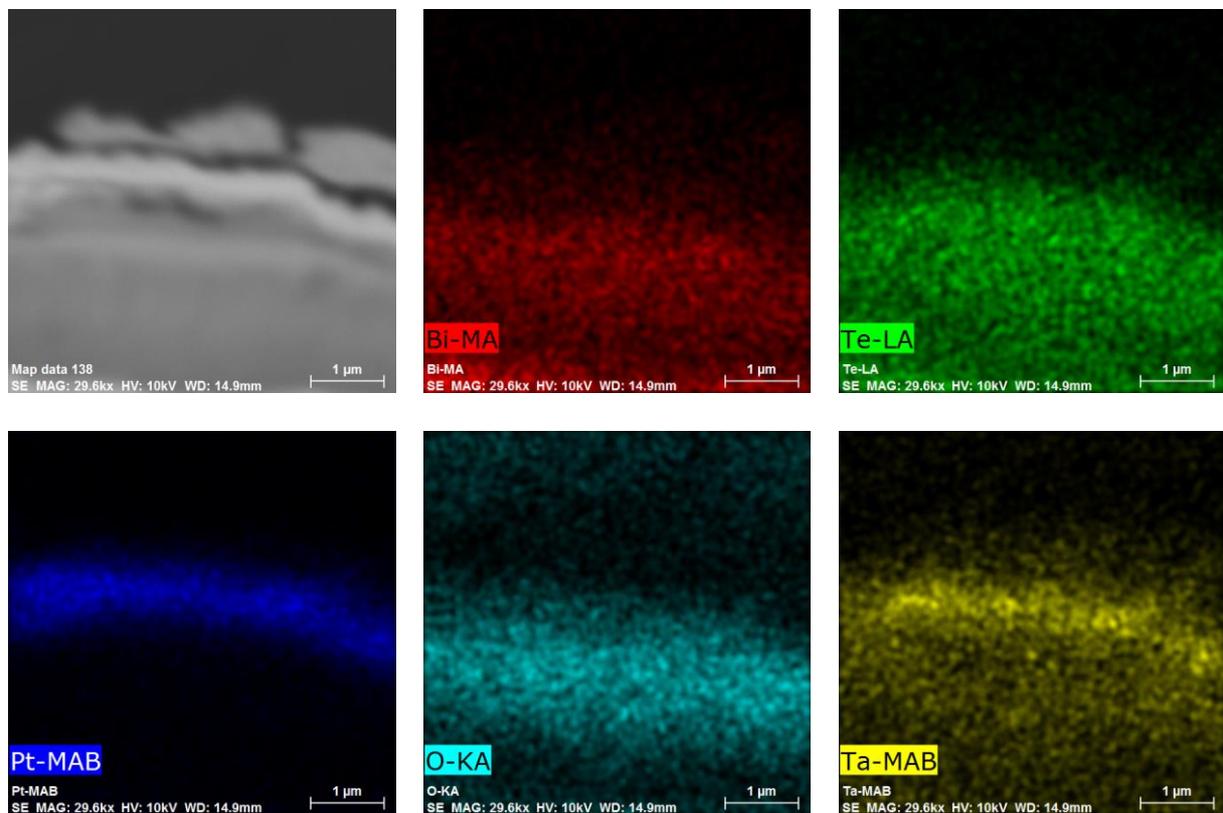


Figure 129 : Cartographie X de la zone supérieure du film

Cette couche d'oxyde pourrait être responsable de difficultés dans la prise de contact, ce qui réduirait la conductivité électrique du module. Afin de limiter cette oxydation, différentes options ont été envisagées. La première, qui est la plus simple, était de procéder à un nettoyage chimique des plots de Bi_2Te_3 avec une solution d'acide nitrique dilué. Visuellement, l'attaque $\text{SF}_6\text{-O}_2$ change la couleur des électrodépôts, les faisant passer d'un gris métallique à un gris foncé proche du noir. Ce nettoyage leur rend leur couleur métallique.

Une option, qui peut être également envisagée, est d'utiliser une autre résine sur les plots qui venaient d'être électrodépôtés. Il s'agit de la résine AZ-9260, qui est suffisamment visqueuse pour être déposée manuellement une fois le premier électrodépôt effectué. L'idée est ici que ce soit cette résine qui subisse l'attaque du plasma et non le plot situé sous elle pour ainsi éviter toute oxydation. Cette résine sera ensuite aisément retirée à l'aide d'acétone.

V.3.3.2. Inhomogénéité de l'épaisseur des plots

Il a été constaté que les contacts n'étaient pas continus sur l'ensemble du module. Après une observation plus pointue, il a été mis en évidence que cela était dû à des différences d'épaisseurs entre les électrodépôts et le sommet de la résine. Cela peut-être dû au souci de parallélisme mentionné lors du remplissage des plots en V.2.2, mais également dû à une homogénéité de l'épaisseur de résine qui n'était pas toujours optimale, ainsi qu'à un éventuel dépassement/retrait des composés thermoélectriques. Ceci peut donc amener à des différences de plusieurs microns, qui ne sont pas rattrapables avec quelques nanomètres de tantale et platine. Sur la Figure 130, on peut distinguer à la fois le problème de parallélisme des électrodes qui conduit à des plots d'épaisseur variable et on peut constater que le plot de BiSb (droite) est quelque peu en retrait du plot de Bi_2Te_3 . Ces différences se manifestent par un dénivelé de quelques micromètres avec le sommet de la résine, rompant ainsi la continuité de la piste de Ta-Pt.

- le premier électrodépôt est effectué et les plots sont remplis avec le premier composé (d)
- la résine de masquage est retirée par un plasma SF₆-O₂, puis les dépôts ainsi déposés sont ensuite protégés à leur tour par de la résine (e)
- la cinquième étape consiste à électrodéposer le deuxième composé thermoélectrique (f)
- les masquages sont ensuite entièrement retirés et les pistes d'or excessives sont ainsi retirées par gravure chimique (g)
- enfin la huitième étape consiste à réaliser les contacts électriques supérieurs par pulvérisation de tantale et de platine (100 et 30 nm)

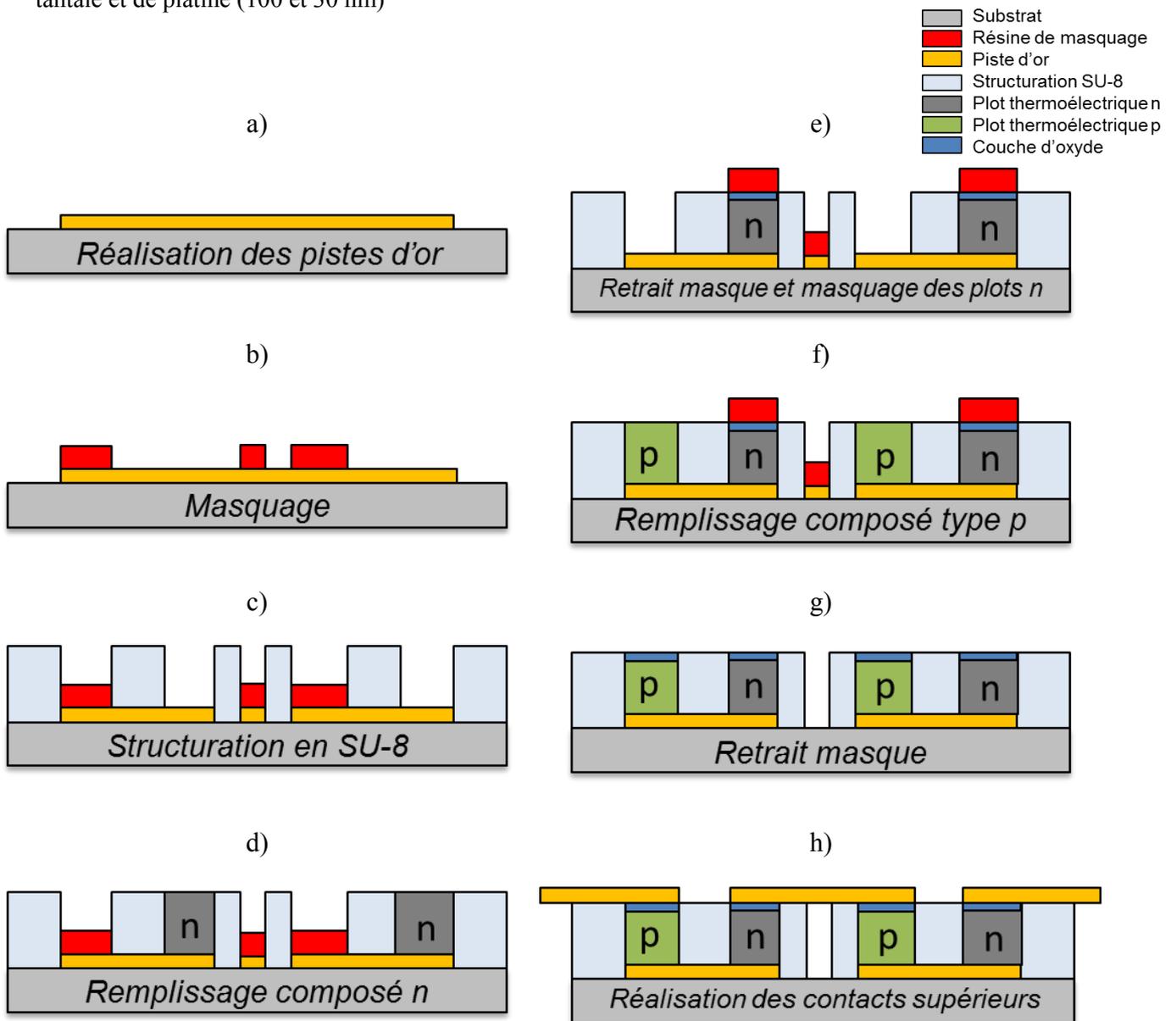


Figure 132 : Schémas représentant les différentes étapes retenues in-fine pour la réalisation des modules

Ce chapitre, essentiellement axé vers des aspects techniques détaille donc l'ensemble des expériences qui ont dû être menées pour proposer un protocole d'élaboration d'un module thermoélectrique, d'épaisseur conséquente (300 μm), avec des matériaux thermoélectriques synthétisés électrochimiques et transposable au substrat aluminium qui constitue l'échangeur thermique.

De multiples verrous techniques ont été levés comme la réalisation, par lithographie, de substrat de 300 μm , ou le masquage des plots thermoélectriques, ce qui a permis de proposer le protocole d'élaboration schématisé par la Figure 132.

Le meilleur module qui a été réalisé avec ce protocole présente une tension de sortie satisfaisante étant donné le nombre de plots thermoélectriques disponibles mais les performances globales sont trop faibles et de nombreuses améliorations sont à apporter.

La première est d'éviter la formation de la couche d'oxyde sur les matériaux thermoélectriques par le plasma SF₆-O₂, qui contribue fortement à augmenter la résistance globale du module.

Une autre voie d'amélioration importante est d'assurer la régularité de l'épaisseur de la structure en SU-8. Bien qu'elle ait été optimisée, l'épaisseur est encore trop irrégulière et conduit à des défauts dans la réalisation des contacts supérieurs du module.

Enfin, le matériau de type p est encore à optimiser. La synthèse multicouche paraît la plus prometteuse pour parvenir à élaborer Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te₃ par électrochimie mais l'obtention de film de plus de 100 μm oblige à robotiser les étapes de changement d'électrolyte.

Un dernier point à modifier est le redimensionnement de notre montage de test. Celui utilisé a été réalisé dans le cadre d'une précédente étude pour laquelle les échantillons à mesurer étaient plus petits.

Conclusion et perspectives

Conclusion et perspectives

La thermoélectricité est utilisée depuis de nombreuses années afin de produire de l'énergie notamment dans des lieux difficiles tels que l'espace, mais son utilisation tend à se répandre. Son implantation au sein du secteur automobile, par le biais des pots d'échappement notamment, permettrait aux véhicules motorisés de réduire leur consommation. Pour l'industriel Valéo, la mise en place de ce procédé sur les radiateurs de refroidissements, permettrait également de réduire la consommation globale du véhicule. L'étude des matériaux thermoélectriques a fait l'objet de nombreuses recherches, tant d'un point de vue théorique via des simulations ou conceptualisation, que d'un point de vue pratique par le biais d'élaborations, de caractérisations et notamment de modules.

Ces travaux, s'inscrivant dans cette thématique de recherches, consistaient à étudier la possibilité de réaliser des modules thermoélectriques à partir de l'électrochimie pour être implantés sur des radiateurs de refroidissements automobiles. Aux températures de fonctionnement des radiateurs, les chalcogénures de bismuth présentent les meilleures performances. Il existe déjà dans le commerce des modules thermoélectriques constitués de ces matériaux, mais ceux-ci présentent des dimensions non adaptées à ces supports. Le but étant de remplir entièrement l'espace entre deux ailettes uniquement de matériaux thermoélectriques, les modules commerciaux présentent des plaques isolantes électriques de part et d'autre qui, dans le cas présent, réduiraient de manière conséquentes les performances. L'électrochimie présente l'avantage de permettre des vitesses de croissance élevées par rapport aux autres méthodes de synthèses plus traditionnelles, et permet d'atteindre des épaisseurs plus conséquentes et compatibles, avec l'espace compris entre les deux ailettes. Pour cela il a d'abord fallu chercher à réaliser des films de fortes épaisseurs des deux composants thermoélectriques sélectionnés : Bi_2Te_3 pour le type n et $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ pour le type p.

Une méthode de déposition galvanostatique a été préférée à la voie potentiostatique, car elle est plus facilement transférable pour une application industrielle, ne nécessitant qu'une électrode de travail et une contre-électrode.

Pour le composé Bi_2Te_3 , des études préliminaires ont montré qu'il était possible sur de petites surfaces d'obtenir des films de très fortes épaisseurs, jusqu'à 400 μm . La vitesse de croissance des films est égale à 6,4 μm avec un rendement faradique de 100 %. Le transfert de cette méthode sur des surfaces de l'ordre du cm^2 a montré que ce n'était plus possible sans le recours à une anode soluble en Bi_2Te_3 . Cette électrode, placée en contre-électrode lors de l'étape d'électrodéposition permet de pallier l'appauvrissement en cations de l'électrolyte, d'assurer ainsi un potentiel constant à la cathode et par conséquent d'obtenir des films denses, homogènes en composition de plusieurs centaines de micromètres d'épaisseur. Les films synthétisés présentent une orientation préférentielle très marquée selon l'axe (110), favorable pour le développement des propriétés thermoélectriques de Bi_2Te_3 . Ces

matériaux présentent également une composition constante sur toute l'épaisseur, ainsi qu'une rugosité moins marquée que les films synthétisés sans anode soluble. Les films ainsi obtenus présentent des coefficients Seebeck moyens de $-69 \mu\text{V/K}$, et des résistivités de l'ordre de $20 \mu\Omega\cdot\text{m}$, ce qui correspond à des facteurs de puissance moyen de $250 \mu\text{W}\cdot\text{m}\cdot\text{K}^{-2}$.

Le second matériau thermoélectrique, $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$, de type p, est un matériau dont la synthèse électrochimique reste problématique dans la littérature. Les films dotés des meilleurs aspects de surface, ne sont obtenus que pour des faibles épaisseurs. Pour des épaisseurs plus importantes (au-delà de $20 \mu\text{m}$), les films présentent des aspects dendritiques. Il a donc été envisagé une autre méthode, qui consiste à réaliser la synthèse de ce composé par une succession de composés plus facilement accessibles par électrochimie, avant de procéder à un traitement thermique pour réaliser l'interdiffusion des couches et ainsi obtenir le composé ternaire. Dans un premier temps, c'est l'interdiffusion entre Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 qui a été envisagée pour valider le procédé, mais la synthèse de Sb_2Te_3 étant trop dendritique, les dépôts n'avaient ni la composition ni la microstructure recherchée. Une seconde voie a été envisagée avec les composés $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$ et Te^0 . Les travaux ont mis en évidence que de fortes épaisseurs de ces deux composés ne permettaient pas une interdiffusion conséquente, mais que seules de faibles épaisseurs (respectivement 2 et $3 \mu\text{m}$) permettaient une succession correcte des composés mais également une interdiffusion totale, permettant ainsi d'obtenir un composé proche de $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$. Bien que les coefficients Seebeck obtenus soient bien en-deçà des autres valeurs obtenues pour ces mêmes composés par électrodéposition, leurs résistivités sont bien plus faibles, résultant dans des facteurs de puissance du même ordre de grandeur. Des épaisseurs jusqu'à $110 \mu\text{m}$ de ce composé ternaire ont ainsi été obtenues.

La dernière partie de ce travail, est dédiée aux aspects techniques liés à la réalisation d'un module. Le choix du design, des matériaux et des multiples étapes de conception ont été réalisés en tenant compte des contraintes liées à l'application industrielle. De nombreuses expériences ont été réalisées et de nombreux freins techniques ont été levés pour permettre de proposer un protocole d'élaboration d'un module thermoélectrique de $300 \mu\text{m}$ d'épaisseur directement sur un substrat aluminium et des matériaux thermoélectriques synthétisés par électrochimie. Plusieurs modules ont été élaborés. Le meilleur d'entre eux présente une tension de sortie satisfaisante au regard du nombre de jambes disponibles et du fait que le composé type p n'est pas le composé ternaire $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ mais $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$ qui offre des performances thermoélectriques médiocres. Toutefois, les performances globales des modules sont encore très loin d'être suffisantes en raison notamment d'une résistance globale beaucoup trop élevée due entre autre à une oxydation importante des plots thermoélectriques et à des contacts électriques imparfaits.

De nombreuses améliorations sont donc à réaliser ce qui offre de nombreuses perspectives de travail.

La synthèse du composé Bi_2Te_3 est la plus maîtrisée mais les propriétés thermoélectriques pourraient être améliorées par exemple en élaborant le matériau par des méthodes électrochimiques pulsées qui influent sur la microstructure.

La synthèse du composé type p $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ est à améliorer en continuant à étudier la synthèse multicouche qui est la seule technique qui permettra d'obtenir des films de plusieurs centaines de microns. Une perspective intéressante serait de retravailler sur le couple $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ en se focalisant plus sur le protocole de synthèse de Sb_2Te_3 pour obtenir des films réguliers et non dendritiques. D'un point de vue technique, une robotisation de la synthèse s'impose car la synthèse d'un film de $300\ \mu\text{m}$ va durer environ 48 h avec des changements d'électrolyte toutes les 10 minutes.

Au niveau de la conception de modules, les améliorations à apporter sont nombreuses. Les principales optimisations à faire se situent au niveau de la régularité de l'épaisseur de la structure et de l'utilisation du plasma $\text{SF}_6\text{-O}_2$ qui oxyde les matériaux.

Enfin, force est de constater que c'est aussi le nombre important d'étapes à réaliser qui pénalise les performances et une perspective à plus long terme est de modifier totalement le design du module afin de diminuer le nombre d'étapes de synthèse en s'inspirant notamment des configurations cross-plane de type vertical-latéral étudiées par Wang et al. [103].

Table des figures :

Figure 1 : Schéma représentatif des pertes énergétiques dans un véhicule	3
Figure 2 : Photo du système BMW X6 TEG prototype de modules et schéma de fonctionnement.....	5
Figure 3 : Variation des propriétés thermoélectriques des solides suivant la concentration des porteurs de charge à température ambiante	12
Figure 4 : Evolution du facteur de mérite adimensionnel ZT pour les principaux matériaux thermoélectriques à basse, moyenne et haute températures	13
Figure 5 : Facteur adimensionnel de mérite en fonction de la température pour les principaux matériaux thermoélectriques	14
Figure 6 : Mailles rhomboédrique (a) et maille hexagonale (b)	16
Figure 7 : Coefficient Seebeck en fonction de la température pour Bi_2Te_3 de type n	17
Figure 8 : Anisotropie des conductivités électrique $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ et thermique $\kappa_{\parallel}/\kappa_{\perp}$; anisotropie du facteur de mérite Z_{\parallel}/Z_{\perp}	17
Figure 9 : Diagramme de phase du système binaire Bismuth-Tellure	18
Figure 10 : Diagramme de phase du système ternaire Bi-Sb-Te	19
Figure 11 : Schémas de principe d'un module thermoélectrique fonctionnant comme un générateur (figure de gauche) ou comme un refroidisseur (figure de droite)	23
Figure 12 : Représentations, à différentes valeurs de ZT_m , du rendement d'un générateur thermoélectrique en fonction de T_c à $T_f=300$ K et du COP d'un réfrigérateur en fonction de T_f à $T_c=300$ K	25
Figure 13 : Schéma des différentes étapes de l'assemblage du module de Liu et son équipe	30
Figure 14 : Illustration des différentes étapes de la réalisation du module par MicroPelt	30
Figure 15 : Différents designs pour la confection de μTEG . a) type latéral-latéral ; b) type vertical-latéral ; c) type vertical/vertical	31
Figure 16 : Illustration du procédé de fabrication mis en place par Snyder et al.	33
Figure 17 : (a) Schéma du design du μTEC composé de réseau multiplots de $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$. (b) Schéma du procédé de fabrication du module utilisé par Huang et al.	34
Figure 18 : Schéma de procédure de fabrication utilisé par Glatz	36
Figure 19 : Photographie du module flexible et image MEB des thermolegs électrodéposées	36
Figure 20 : Schéma de la procédure de réalisation du module par Kim et al.	37
Figure 21 : Schéma de la fabrication utilisée par Wang et al. a) Vue des composés type films ; b) Vue de l'assemblage des thermoélectriques ; c) Vue du module avec encapsulation	39
Figure 22 : Schéma de processus de fabrication du générateur par Kim et al.	40
Figure 23 : Schéma de l'échangeur thermique avec des modules intégrés	53
Figure 24 : Diagramme d'équilibres potentiel-pH du bismuth à 25°C d'après Pourbaix	57

Figure 25 : Diagramme d'équilibres potentiel-pH du tellure à 25° C d'après Pourbaix.....	58
Figure 26 : Diagramme d'équilibres potentiel-pH de l'antimoine à 25° C d'après Pourbaix .	59
Figure 27 : Cellule utilisée pour les études analytiques	61
Figure 28 : a) Vue de l'intérieur du porte-échantillon ; b) vue de flanc du porte-échantillon .	63
Figure 29 : Schéma de la cellule utilisée pour l'électrodéposition sur des surfaces de 0,785 cm ²	63
Figure 30 : Schéma du montage de la mesure de l'effet Seebeck	65
Figure 31 : photo du banc de mesure du coefficient Seebeck et de puissance pour les modules thermoélectriques	65
Figure 32 : Schéma de la prise de contact sur l'échantillon dont on souhaite déterminer le coefficient Seebeck	66
Figure 33 : Photo de l'appareil de mesure de diffusivité thermique NETZSCH LFA447.....	68
Figure 34 : Exemple de courbe expérimentale enregistrée par le détecteur IR suite à l'impulsion lumineuse (bleue) et le modèle théorique correspondant (rouge).....	68
Figure 35 : Photos de l'appareil de mesure Effet Hall et de la chambre de mesure	70
Figure 36 : Principe de la lithographie optique	71
Figure 37 : Schéma de principe du lift-off	72
Figure 38 : Influence du profil de la résine sur le lift-off. a) résine à pente dite négative b) résine à pente dite positive	72
Figure 39 : Schéma d'une cellule électrochimique DropSens	76
Figure 40 : Coupe transversale d'un film électrodéposé. Temps = 16h, j= -3 mA/cm ² , [Te] = [Bi]=2.1.10 ⁻² M.....	76
Figure 41 : Evolution de la composition en fonction de l'épaisseur	78
Figure 42 : Evolution de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt	78
Figure 43 : Coupes transversales de deux films. a) 16 h non poli ; b) 64 h poli.....	79
Figure 44 : Rupture d'un film de Bi ₂ Te ₃ au cours d'une synthèse.....	80
Figure 45 : Evolution de la stœchiométrie d'un film réalisé à I = -3 mA.cm ² , HNO ₃ = 1 M, [Te ^{IV}]=[Bi ^{III}]= 2.10 ⁻² M.....	81
Figure 46 : Evolution du potentiel cathodique au cours d'un dépôt électrochimique.....	81
Figure 47 : Evolution de la composition de l'électrolyte au cours d'une synthèse de 20 h ;...	82
Figure 48 : Courbe voltampérométrique sur substrat en or, électrolyte [Bi ³⁺] = [Te ⁴⁺] = 2.10 ⁻³ M, HNO ₃ 1 N, vitesse = 0,1 mV/sec	83
Figure 49 : Courbes de réoxydation de films minces de Bi ₂ Te ₃ élaborés pendant A :15 sec; B :30 sec et C : 60 sec en milieu HNO ₃ 1 M. vitesse = 0,1 mV/s.....	84
Figure 50 : Schémas de principe sur les dimensions et l'aspect de l'anode soluble	85
Figure 51 : a) Evolution de la composition de l'électrolyte sans anode soluble (croix : courbes expérimentales ; lignes continues : courbes théoriques) et avec anode soluble (lignes discontinues) ; b) Evolution du potentiel cathodique sans anode soluble (courbe bleue) et avec anode soluble (courbe rouge)	86

Figure 52 : Morphologie de la surface d'un film électrodéposé en milieu HNO ₃ 1 N, [Bi ³⁺]=[Te ⁴⁺]=2.10 ⁻² M à une densité J=-3mA.cm ⁻² (RMS=350nm) ; a) 14 h soit ~90 μm sans anode soluble ; b) 16 h avec anode soluble (RMS=290 nm)	87
Figure 53 : Evolution de la stœchiométrie de films (épaisseur en μm) réalisés en milieu HNO ₃ =1 M, [Te] =[Bi]=2.10 ⁻² M, à une densité J=-3 mA.cm ² , a) sans anode soluble ; b) avec anode soluble.....	87
Figure 54 : Clichés de diffraction des rayons X sur un film électrodéposé, à l'aide d'une anode soluble, réalisé en milieu HNO ₃ =1 M, [Te] =[Bi]=2.10 ⁻² M, à une densité J=-3 mA.cm ² , comparés à la position théorique de Bi ₂ Te ₃ (JCPDF 15-0863) ; mesurés a) sur la partie inférieure d'un film (interface substrat/film) ; b) sur la partie supérieure (interface électrolyte/film).....	88
Figure 55 : Représentation de l'orientation de la maille du film électrodéposé par rapport au substrat	88
Figure 56 : Quelques valeurs du coefficient Seebeck de Bi ₂ Te ₃ issues de la littérature	90
Figure 57 : Quelques valeurs de la résistivité électrique de Bi ₂ Te ₃ issues la littérature	91
Figure 58 : Quelques valeurs de la conductivité thermique de Bi ₂ Te ₃ issues de la littérature.	93
Figure 59 : Régimes de courant pulsé les plus utilisés : régime simple (a), régime avec inversion de courant (b), régime avec inversion puis interruption de courant (c).....	100
Figure 60 : Comportement électrochimique d'une solution de Bi-Sb-Te, [Te] = 10 ⁻² M, Bi+Sb/Te = 1 Sb/Bi = 8 en milieu perchlorique 1 M, acide tartrique 0,1 M, Electrode de travail : or, S = 0,01 cm ² . V _{agitation} : 625 tours/min, v _{balayage} = 1 mV/s ;	101
Figure 61 : Image MEB de la surface d'un dépôt réalisé dans une solution de Bi-Sb-Te, [Te] = 10 ⁻² M, Bi+Sb/Te= 1 et Sb/Bi= 8 en milieu perchlorique 1 M, acide tartrique 0,1 M, avec des pulses de -150 mV/ECS avec t _{on} = 5 sec et t _{off} = 5 sec	102
Figure 62 : Image MEB de la surface d'un dépôt réalisé dans une solution de Bi-Sb-Te, [Te] = 10 ⁻¹ M, Bi+Sb/Te=1 et Sb/Bi=8 en milieu perchlorique 1 M, acide tartrique 0,1 M, a) avec des pulses de -4,15 mA/cm ² avec t _{on} = 5 sec et t _{off} = 5 sec ; b) avec des pulses de -44 mA/cm ² avec t _{on} = 0,1 sec et t _{off} = 2 sec.....	103
Figure 63 : Comportement électrochimique d'une solution mélange de Bi-Sb-Te, [Te]=2.10 ⁻² M, Bi+Sb/Te=1et Sb/Bi= 6 en milieu perchlorique 1 M, acide tartrique 0,1 M, v _{balayage} = 10 mV/sec, électrode de travail : Pt	104
Figure 64 : Diagramme de phases ternaire du bismuth (Bi), de l'antimoine (Sb) et du tellure (Te) (Bi-Sb-Te Phase Diagram	105
Figure 65 : Schéma représentant le principe de la synthèse multicouche.....	106
Figure 66 : Voltampérométrie cyclique en milieu acide perchlorique 1 M et acide tartrique 0,1 M et Sb/Te = 1, [Sb] = 10 ⁻³ M de -0,2 à 1,2 V vs Ag/AgCl à une vitesse de 0,01 V/s....	107
Figure 67 : Schéma représentant les différentes étapes de la synthèse du composé à multicouches.....	108
Figure 68 : Images MEB d'une tranche polie de l'électrodéposition de multicouches avant traitement thermique en mode électrons rétro diffusés (BSE) : phase blanche : Bi ₂ Te ₃ ; phase grise : Sb ₂ Te ₃	108
Figure 69 : Image MEB de l'électrodéposition de multicouche en mode BSE du film après traitement thermique pendant 15 h à 300 °C.....	109

Figure 70 : Evolution de la stœchiométrie en fonction de l'épaisseur du film.	110
Figure 71 : Imagerie MEB des différentes morphologies des films synthétisés montrant l'influence de l'agitation. a) sans agitation ; b) avec agitation.....	111
Figure 72 : Imagerie MEB des différentes morphologies de films synthétisés à différentes densités de courant. a) $J_m = -5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (x500 et x35000); b) $J_m = -7,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; c) $J_m = -12,6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (c1 au centre du film, c2 au milieu du film et c3 en périphérie); d) $J_m = -22,6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	112
Figure 73 : Voltampérométrie cyclique en milieu HCl 1 M, NaCl 4 M et Sb/Te=1, [Sb]= 10^{-3} M de -0,5 à 1,2 VvsAg/AgCl à une vitesse de 0,1 V/s	113
Figure 74 : Images MEB présentant l'évolution de la morphologie en fonction des propriétés de synthèse. a) 0 VvsAg/AgCl ; b) -0,2 VvsAg/AgCl ; c) -0,3 VvsAg/AgCl.....	114
Figure 75 : Diagramme de phase ternaire du bismuth (Bi), de l'antimoine (Sb) et du tellure (Te) (Bi-Sb-Te Phase Diagram	115
Figure 76 : Evolution du %atomique d'antimoine dans les films en fonction de la densité de courant pour différents électrolytes	116
Figure 77 : Surface d'un dépôt de $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$	116
Figure 78 : Cliché de diffraction des rayons X d'un dépôt électrochimique de $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$..	117
Figure 79 : Comportement électrochimique d'une solution de tellure d'une concentration de $2,67 \cdot 10^{-3}$ M en milieu nitrique 1 M, vitesse de balayage 30 mV/min	118
Figure 80 : Morphologies des films de tellure en fonction de la densité de courant appliquée pour une durée de 1800 s à différents densités de courant ; a) $J = -0,3 \text{ A} \cdot \text{dm}^2$; b) $J = -0,2 \text{ A} \cdot \text{dm}^2$; c) $J = -0,15 \text{ A} \cdot \text{dm}^2$; d) $J = -0,1 \text{ A} \cdot \text{dm}^2$	119
Figure 81 : Récapitulatif des conditions expérimentales et des morphologies des deux composés synthétisés.....	120
Figure 82 : Schéma représentant la synthèse du composé multicouche.....	121
Figure 83 : Coupe transversale d'un composé multicouches $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}/\text{Te}^0$ après traitement thermique.....	121
Figure 84 : Evolution de l'aspect de surface du dépôt dû à la cémentation en fonction de la concentration en tellure sur une $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$. a) $[\text{Te}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, b) $[\text{Te}] = 10^{-2} \text{ M}$, c) $[\text{Te}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, d) $[\text{Te}] = 10^{-1} \text{ M}$	123
Figure 85 : Cliché de diffraction des rayons X des produits de cémentation de BiSb plongé dans une solution de $[\text{Te}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	124
Figure 86 : Surface du dépôt de tellure obtenu à une densité de courant de $-6,4 \text{ mA/cm}^2$..	125
Figure 87 : Coupe transversale des dépôts multicouches de différentes épaisseurs de $\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}/\text{Te}^0$ avant traitement thermique. a) 10/15 μm ; b) 20/30 μm ; c) 30/45 μm	127
Figure 88 : Coupe transversale des dépôts multicouches de différentes épaisseurs après un traitement thermique de 200 °C pendant 24 heures. a) 10/15 μm ; b) 20/30 μm ; c) 30/45 μm	128
Figure 89 : Coupe transversale des dépôts multicouches de différentes épaisseurs après un traitement thermique de 300 °C pendant 14 heures. a) 10/15 μm ; b) 20/30 μm ; c) 30/45 μm	130
Figure 90 : Schéma explicatif de la synthèse par voie multicouches de faibles épaisseurs ...	130

Figure 91 : Coupe transversale d'un échantillon multicouche. Les couches claires correspondent à $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$ et les foncées au Te^0	131
Figure 92 : Coupe transversale d'un échantillon multicouche en mode BSE après traitement thermique pendant 4 h à 300 °C.	132
Figure 93 : Cliché de diffraction des rayons X des films multicouches après traitement thermique.....	133
Figure 94 : Données issues de la littérature sur des films électrodéposées de $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$..	134
Figure 95 : Organigramme récapitulatif des différentes voies étudiées pour la synthèse électrochimique du composé de type p	135
Figure 96 : Schéma de l'échangeur thermique avec des modules intégrés	140
Figure 97 : Schémas des différentes étapes de la réalisation du module a) lift-off des pistes d'or (Ti-Au 10-100 nm) ; b) structuration des plots en SU-8 ; c) masquage d'un plot sur deux ; d) remplissage électrochimique du premier type de plot ; e) démasquages des plots vides précédents et masquages des plots remplis ; f) remplissage électrochimique des autres plots ; g) retrait des pistes d'amenée du courant inutiles ; h) réalisation par lift-off des pistes de contact supérieures (Ta-Pt 100-50 nm)	141
Figure 98 : Schéma présentant les trois modèles d'amenée du courant testés a) répartition dite « en peigne » ; b) positionné directement sur la piste ; c) cavités sur la piste et en peigne ; 2) photo présentant les trois substrats avant dépôt	143
Figure 99 : Schéma présentant le modèle de module utilisé. Les tracés rouges représentent les pistes d'amenées de courant en or. Les tracés bleus représentent la résine qui délimitera les cavités.....	143
Figure 100 : Analyse EDS de la composition des plots en fonction de leur éloignement de la prise de contact.....	144
Figure 101 : Exemples de différentes cavités lors du premier test de remplissage. a) cavité totalement vide ; b) cavité partiellement remplie ; c) cavité totalement rempli.....	145
Figure 102 : Exemple de la répartition du remplissage des cavités	146
Figure 103 : Cavité remplie par un dépôt de Bi_2Te_3	147
Figure 104 : a) Analyses EDS tous les 10 μm le long de la croissance d'un plot ; b) coupe transversale d'un plot	148
Figure 105 : Exemple d'un calcul de l'étendue de l'inhomogénéité.....	149
Figure 106 : Photos présentant l'aspect de surface de l'aluminium avant (a) et après (b) immersion durant une nuit en milieu $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$	152
Figure 107 : Mesures lissées du profil du substrat d'Al avant (a) et après (b) attaque chimique de 12 h	153
Figure 108 : a) Mesure non lissée de l'état de surface du substrat Al poli chimiquement en zone A et non poli en zone B. b) substrat Al poli chimiquement en zone A et non poli en zone B	153
Figure 109 : Photos d'un substrat en aluminium présentant le circuit et la résine obtenus par lithographie.....	154
Figure 110 : a) Analyses EDS tous les 10 μm le long de la croissance d'un plot ; b) image en coupe transversale d'un plot sur substrat en aluminium	155

Figure 111 : Schéma de rappel de la réalisation des masquages.....	155
Figure 112 : Photos au microscope montrant un plot vide avant (a) et après (b) masquage avec la résine Shipley 1813	156
Figure 113 : Schémas présentant un masquage imparfait (a) ; et réussi (b).....	156
Figure 114 : Modification du protocole afin d'avoir une meilleure mise en place de la résine lors du premier masquage.....	157
Figure 115 : Photos du circuit après remplissage suite à un masquage avec la résine Lor-3A	157
Figure 116 : Photo après remplissage de Bi_2Te_3 avec un masquage de Shipley 1813.....	158
Figure 117 : Substrat structuré avec un masquage de $0,4 \mu\text{m}$ de SU-8 d'une cavité sur 2 et des pistes de distribution de courant suivi d'une électrodéposition de Bi_2Te_3	159
Figure 118 : Substrat structuré avec un masquage de $1,3 \mu\text{m}$ de SU-8 d'une cavité sur 2 et des pistes de distribution de courant suivi d'une électrodéposition de Bi_2Te_3	160
Figure 119 : Substrat structuré avec un masquage de $3 \mu\text{m}$ de SU-8 d'une cavité sur 2 et des pistes de distribution de courant suivi d'une électrodéposition de Bi_2Te_3	160
Figure 120 : Photo(a) et image MEB (b) d'un module après électrodéposition des composés n et p (en foncé il s'agit des plots de type n masqués préalablement déposés ; en plus clairs ressortent les plots de BiSb)	161
Figure 121 : Schémas montrant les pistes d'or avant attaque chimique (a) et après (b).....	162
Figure 122 : Photo montrant les renforts de résine SU-8 sur les bords.....	163
Figure 123 : Pulvérisation de platine pour les prises de contact (a) Photo globale ; (b) au MEB en mode BSE.....	163
Figure 124 : a) Schéma montrant le montage de mesure de puissance ;b) photo du montage	164
Figure 125 : Exemple de mesures de résistance de charge permettant d'accéder à la résistance interne du système	165
Figure 126 : Exemple de mesure de puissance permettant d'accéder à la puissance maximale de sortie	166
Figure 127 : Schéma représentant la surface du circuit avec ses plots, ainsi que la surface (zone foncée) concernée par la différence de température appliquée	167
Figure 128 : Coupe transversale d'un plot de Bi_2Te_3 après attaque au plasma $\text{SF}_6\text{-O}_2$ en mode BSE.....	169
Figure 129 : Cartographie de la zone supérieure du film.....	169
Figure 130 : Image en coupe d'un module. A gauche le plot de Bi_2Te_3 et à droite celui de BiSb.....	171
Figure 131 : Schémas détaillant le procédé de mise en contact à la laque d'argent	171
Figure 132 : Schémas représentant les différentes étapes retenues in-fine pour la réalisation des modules	172

Table des Tableaux :

Tableau 1 : Propriétés thermoélectriques des différents alliages de la famille du tellure de bismuth à température ambiante [2].....	14
Tableau 2 : Données bibliographiques des paramètres de mailles des alliages $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$	19
Tableau 3 : Propriétés thermoélectriques des films minces de Bi-Te et de Bi-Sb-Te.....	22
Tableau 4 : Données de différents thermogénérateurs commerciaux	26
Tableau 5 : Etudes de faisabilité de matériaux thermoélectriques microstructurés électrodéposés dans des supports structurés.....	29
Tableau 6 : Tableau récapitulatif des différents modules obtenus par synthèses électrochimiques.....	41
Tableau 7 : Récapitulatifs de certaines méthodes de synthèse de films Bi_2Te_3 et leurs propriétés thermoélectriques (*valeurs après traitement thermique)	48
Tableau 8 : Récapitulatifs de certaines méthodes de synthèse de films de $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ et leurs propriétés thermoélectriques	52
Tableau 9 : Compositions et épaisseurs de plusieurs dépôts.....	77
Tableau 10 : Epaisseurs et compositions des films en fonction du temps de dépôt.....	80
Tableau 11 : Coefficients Seebeck de films électrodéposés de Bi_2Te_3	89
Tableau 12 : Coefficients Seebeck de films électrodéposés de Bi_2Te_3 d'épaisseur 300 μm ...	89
Tableau 13 : Résistivités électriques, concentrations et mobilités des porteurs de charges des films électrodéposés de Bi_2Te_3 de 300 μm	91
Tableau 14 : Conductivité thermique des films électrodéposés de Bi_2Te_3 de 300 μm	93
Tableau 15 : Paramètres thermoélectriques des films électrodéposés de Bi_2Te_3 d'épaisseur 300 μm	94
Tableau 16 : Conditions de synthèses pour l'obtention du composé ternaire	103
Tableau 17 : Tableau regroupant les différentes conditions testées sur la synthèse de Sb_2Te_3	111
Tableau 18 : Conditions de synthèses réalisées en milieu HCl/NaCl et les compositions chimiques obtenues	114
Tableau 19 : Aspect des dépôts de tellure en fonction de la densité de courant appliquée....	125
Tableau 20 : Mesures thermoélectriques de films synthétisés par voie multicouche	133
Tableau 21 : Comparaison du taux de remplissage en fonction des différents prétraitements	147
Tableau 22 : Epaisseurs et homogénéités des structures en SU-8 en fonction des conditions de synthèse	150
Tableau 23 : Epaisseurs et homogénéités des structures en SU-8 en fonction des conditions de synthèse avec pré enrésinement	151
Tableau 24 : Mesures des propriétés thermoélectriques des modules thermoélectriques.....	167

Table des Equations :

Équation 1 :	$Sab = \Delta V \Delta T$	10
Équation 2 :	$\pi ab = QI$	10
Équation 3 :	$\Delta Q = I. \tau. \Delta T$	11
Équation 4 :	$\pi = S. T$	11
Équation 5 :	$\tau = T. \Delta S \Delta T$	11
Équation 6 :	$ZT = \alpha^2 \rho \times \lambda \times T$	12
Équation 7 :	$\Phi = PuQc = Rc. I^2 \lambda. \Delta T + \alpha. Tc. I - 12R. I^2$	24
Équation 8 :	$\Phi_{max} = Tc - Tftc \times 1 + Znp. Tm - 11 + Znp. Tm + Tftc$	24
Équation 9 :	$COP = QfP = \alpha. Tf. I - \lambda. \Delta T - 12. R. I^2 R. I^2 - \alpha. \Delta T. I$	24
Équation 10 :	$COP_{max} = Tftc - Tf \times 1 + Znp. Tm - TcTf1 + Znp. Tm + 1$	24
Équation 11 :	$Bi^{3+} + H_2O \rightarrow BiOH^{2+} + H^+ \text{ pK} = 2$	57
Équation 12 :	$BiOH^{2+} \rightarrow BiO^+ + H^+ \text{ pKa} = 3,37$	57
Équation 13 :	$Te^{4+} + 2H_2O \rightarrow HTeO_2^+ + 3H^+ \text{ pK} = -1,11$	58
Équation 14 :	$HTeO_2^+ \rightarrow TeO_{2\downarrow} + H^+ \text{ pKa} = 2,07$	58
Équation 15 :	$SbO^+ + H_2O \rightarrow HSbO_2 + H^+ \text{ pK} = 0,87$	59
Équation 16 :	$HSbO_2 \rightarrow SbO_2^- + H^+ \text{ pKa} = 11$	59
Équation 17 :	$Bi_2O_3 + 6HClO_4 \rightarrow 2Bi^{3+} + 3H_2O + 6ClO_4^-$	60
Équation 18 :	$TeO_2 + HClO_4 \rightarrow HTeO_2^+ + ClO_4^-$	60
Équation 19 :	$Sb_2O_3 + H^+ + 2T^{2-} \rightarrow 2SbOT^- + H_2O$	60
Équation 20 :	$ST = \Delta V \Delta V_{lim} \Delta T \rightarrow 0 \Delta V \Delta TT$	65
Équation 21 :	$Sabs = S_{réf} + S_{rel}$	66
Équation 22 :	$V_{12} = 12S. dT = 1ESA. dt + E2Sb. dT = T_{blocTESAB}. dT = femTC_{référence}$	66
Équation 23 :	$V_{34} = 34S. dT = T_{blocTE'SA'B'}. dT = femTC_{modulée}$	66
Équation 24 :	$V_{34} - V_{12} = T_{blocTE'SAB}. dT - T_{blocTESAB}. dT = TETE'SAB. dT = SAB. Tm. \Delta T = femTC_{modulée} - femTC_{référence}$	66
Équation 25 :	$V_{13} = SXATm. \Delta T$	67
Équation 26 :	$p' = SAB < Tm > (\Delta T - \Delta T') SXA < Tm > (\Delta T - \Delta T') = fem'TCE' - fem'TCE - (fem'TCE' - fem'TCE) V'_{13} - V_{13}$	67
Équation 27 :	$SX < Tm > = SAB(< Tm >) p' + SA(< Tm >)$	67
Équation 28 :	$\kappa = \lambda. \rho. Cp$	68
Équation 29 :	$exp - \pi. ep. RAB, CD + exp - \pi. ep. RAC, BD = 1$	69
Équation 30 :	$Req = \pi. RAB, CD + RAC, BD. f2. Ln(2)$	69

Équation 31 :	$\cosh RAB, CD - RAC, BDRAB, CD + RAC, BD. \ln 2f = 12. \exp \ln 2f$	69
Équation 32 :	$\rho = Req. e$	69
Équation 33 :	$VH = \pm RH. BiL$	69
Équation 34 :	$1RH = N. e$	69
Équation 35 :	$\mu = 1\rho. N. e$	70
Équation 36 :	$i. t = \eta. n. F$	78
Équation 37 :	$e = nBi2Te3 \times Mwp \times S = 6,46.10 - 4cm$	79
Équation 38 :	$Bi_2Te_3 + 6H_2O \rightarrow 3HTeO_2^+ + 2Bi^0 + 9H^+ + 12e^-$	83
Équation 39 :	$Bi^0 \rightarrow Bi^{3+} + 3e^-$	83
Équation 40 :	$\kappa = \lambda. \rho. Cp$	92
Équation 41 :	$Jmoyen = J. tonton + toff$	100
Équation 42 :	$2Sb^{3+} + 3TeO_2^+ + 9H^+ + 18e^- \rightarrow Sb_2Te_3 + 6H_2O$	107
Équation 43 :	$(1-x) BiCl_5^{2-} + x SbCl_4^- + 3 e^- \rightarrow Bi_{1-x}Sb_x + (5-x) Cl^-$	115
Équation 44 :	$HTeO_2^+ + 3H^+ + 4e^- \rightarrow Te^0 + 2H_2O$	118
Équation 45 :	$4Bi_{0,25}Sb_{0,75} + 3Te^{IV} \rightarrow 3Te^0 + Bi^{III} + 3Sb^{III}$	122
Équation 46 :	$4Bi_{0,25}Sb_{0,75} + 3Te^{IV} \rightarrow Sb_2Te_3 + Sb^{III} + Bi^{III}$	123
Équation 47 :	$3HTeO_2^+ + 6Bi^0 + 9H^+ \rightarrow Bi_2Te_3 \downarrow + 4Bi^{3+} + 6 H_2O$	124
Équation 48 :	$inhomogénéité = Emax - EminE$	149

Bibliographie

- [1] Y. Glavatskaya, O. Shonda, Présentation journée SIA (2011)
- [2] G.S. Nolas, J. Sharp, H.J. Goldsmid, "Thermoelectrics : Basic principles and new materials development", Springer Verlag, New York (2001)
- [3] G.J. Snyder, E.S. Toberer, Complex thermoelectric materials, *Nat. Mater.* 7 (2008) 105-14.
- [4] B. Lenoir, A Dauscher, « Introduction à la conversion d'énergie par effets thermoélectriques, in *Conversion d'énergie par effets thermoélectriques : théorie, matériaux et applications* », S. Hébert, B.Lenoir, C.Simon, CNRS, Eds. (Ecole des Mines de Nancy, Nancy, 2009), vol. 167-173, pp. 3-13
- [5] C. Godart, "Rôle des structures sur la conductivité thermique des matériaux thermoélectriques", in *"Conversion d'énergie par effets thermoélectriques : théorie, matériaux et applications"*, S. Hébert, B. Lenoir, C. Simon, CNRS, Eds. (École des Mines de Nancy, Nancy, 2009), vol. 167-173, pp. 15.
- [6] M.H. Francombe, *British Journal of Applied Physics*, 9(10) (1958) 415
- [7] J. R. Drabble, C. H. L. Goodman, *J. Phys. Chem. Solids*, 5 (1), (1958), 142.
- [8] J.O. Jenkins, J.A. Rayne, R.W. Ure, *Phys. Rev. B*6 (1972), 1609.
- [9] W.B. Pearson, "A Handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys", Pergamon Press, New York (1967)
- [10] X-Ray Powder Data, International Centre for Diffraction Data, n°15-863 (1995)
- [11] H.J. Goldsmid, *Proceedings of the Physical Society of London*, 71 (1958) 633
- [12] J.H., Dennis, "Anisotropy of thermoelectric power in bismuth telluride.", Massachusetts Institute of Technology: Cambridge, Massachusetts. (1961)
- [13] J.R. Drabble, R.D. Groves, R. Wolfe, *Proceedings of the Physical Society of London*, 71 (1958) 430
- [14] J.P. Fleurial, Thèse de l'Université de Nancy, INPL (1988)
- [15] ASM Alloy Phase Diagrams Center, ASM International, Materials Park, OH, USA (2006-2014)
- [16] H.J Goldsmid, "Thermoelectric Refrigeration", Plenum Press, New York (1964)
- [17] C. Satterthwaite, R. Ure Jr, *Physical Review*, 108 (5), (1957), 1164
- [18] T. Harman, B. Paris, S. Miller, H. Goering, *J. Phys. Chem. Solids*, 2 (3), (1957), 181

-
- [19] J. Horák, P. Lošťák, A. Montaner, *physica status solidi (b)*, 119 (1), (1983), K17.
- [20] V. Kutasov, I. Smirnov, *physica status solidi (b)*, 18 (1), (1966), 479.
- [21] J.P. Fleurial, L. Gailliard, R. Triboulet, H. Scherrer, S. Scherrer, *J. Phys. Chem. Solids* 49 (10), (1988) 1237
- [22] X-Ray Powder Data, International Centre for Diffraction Data, n°1-072-1835 (1995)
- [23] X-Ray Powder Data, International Centre for Diffraction Data, n°49-1713 (1995)
- [24] X-Ray Powder Data, International Centre for Diffraction Data, n°1-072-1836 (1995)
- [25] X-Ray Powder Data, International Centre for Diffraction Data, n°15-874 (1995)
- [26] E. Dönges, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 265 (1-3), (1951), 56
- [27] T. Ohta, T. Uesugi, T. Tokiai, N. Nosaka, T. Kajikawa, *Trans. IEEE of Japan* 111-B (1991) 670
- [28] S. Suano, I. Mizuhiro, K. Yukie, *Proceedings of the 13 th Int. Conf. On Thermoelectrics*, Kansas City (1994)
- [29] J. Navratil, Z. Starý, T. Plechacek, *Mater. Res. Bull.*, 31 (12), (1996), 1559. J. Navratil, Z. Stary, T. Plechacek, *Mater. Res. Bull.* 31 (1996) 1559
- [30] J. Seo, K. Park, D. Lee, C. Lee, *Mater. Letters* 35 (1998) 4
- [31] J. Yang, T. Aizawa, A. Yamamoto, T. Ohta, *Mater. Chem. Phys.*, 70 (1), (2001), 90
- [32] W.M. Yim, F.D. Rosi, *Solid. Stat. Electron.* 15 (10), (1972) 1121
- [33] M.C.C Custódio, A.C. Hernandez, *J. Cryst. Growth* 205 (4), (1999) 523
- [34] K. Ebisumori, H. Tauchi, Y. Shinohara, I.A. Nishida, *17 th International Conference on Thermoelectrics*, Nagoya (1998) 155
- [35] N. K. Abrikosov, Y. I. Ageev, L. Ivanova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 15 (11), (1979), 1381
- [36] N. K. Abrikosov, T. Svechnikova, S. Chizhevskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.*, 14 (1), (1978), 43
- [37] R.A. Laudise, W.A. Sunder, R.L. Barns, R.J. Cava, T.Y. Kometani, *J. Cryst. Growth* 94 (1989) 53
- [38] N. K. Abrikosov, L. Ivanova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 18 (4), (1982), 560.
- [39] T. Caillat, *Thèse de l'Université de Nancy, INPL* (1991)
- [40] J. Jiang, L. Chen, S. Bai, Q. Yao, Q. Wang, *J. Cryst. Growth* 277 (1), (2005) 258

-
- [41] E. Koukharenko, N. Fréty, G. Nabias, V.G. Shepelevich, J.C. Tedenac, J. Cryst. Growth 209 (4) (2000) 773
- [42] E. Koukharenko, N. Fréty, G. Nabias, V.G. Shepelevich, J.C. Tedenac, J. Alloys Comp. 327 (1) (2001)
- [43] L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. B47 (1993) 12727.
- [44] J.P. Fleurial, A. Borschevsky, 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 (1999) 493.
- [45] F. Völklein, V. Baier, U. Dillner, E. Kessler, Thin Solid Films, 187 (2), (1990), 253.
- [46] J. Dheepa, R. Sathyamoorthy, S. Velumani, A. Subbaryan, K. Natarajan, P.J. Sebastian, Solar En. Mat. Solar Cells 81 (3), (2004) 305.
- [47] J. Dheepa, R. Sathyamoorthy, S. Velumani, Mater. Character. 58 (8) (2007) 782
- [48] A. Foucaran, A. Sackda, A. Giani, F. Pascal-Delannoy, A. Boyer, Mater. Sci. Eng. B52 (1998) 154.
- [49] J.H. Kiely, D.H. Lee, Meas. Sci. Technol. 8 (6), (1997) 661.
- [50] A. Giani, F. Pascal-Delannoy, A. Boyer, A. Foucaran, M. Gschwind, P. Ancey, Thin Solid Films 303 (1), (1997) 1.
- [51] A. Giani, A. Boulouz, B. Aboulfarah, F. Pascal-Delannoy, A. Fouracan, A. Boyer, A. Mzerd, J. Cryst. Growth 204 (1), (1999) 91.
- [52] A. Boulouz, A. Giani, F. Pascal-Delannoy, M. Boulouz, A. Foucaran, A. Boyer, J. Cryst. Growth 194 (3), (1998) 336.
- [53] A. Boulouz, S. Chakraborty, A. Giani, F. Pascal-Delannoy, A. Boyer, J. Schumann, J. Appl. Phys. 89 (9), (2001) 5009.
- [54] E. Charles, E. Groubert, A. Boyer, J. Mat. Sci. Lett. 7 (6), (1988) 575.
- [55] A. Dauscher, A. Thomy, H. Scherrer, Thin Solid Films 280 (1), (1996) 61
- [56] R.S. Makala, K. Jagannadham, B.C. Sales, J. Appl. Phys. 94 (2003) 3907
- [57] Y. H. Shing, Y. Chang, A. Mirshafii, L. Hayashi, S. S. Roberts, J. Y. Josefowicz, N. Tran, Journal of Vacuum Science & Technology A, 1 (2), (1983), 503
- [58] H. Noro, K. Sato, H. Kagechika, Journal of Applied Physics, 73 (3), (1993), 1252.
- [59] L. Scidone, S. Diliberto, N. Stein, C. Boulanger, J. M. Lecuire, Mater. Lett, 59, 7 (2005) 746

-
- [60] C. H. Chang, Y. Rheem, Y. H. Choa, D. Y. Park, N. V. Myung, *Electrochim. Acta* 55 (3), (2010) 1072.
- [61] C. H. Chang, Y. Rheem, Y. H. Choa, D. H. Shin, D. Y. Park, N. V. Myung, *Electrochim Acta* 55 (3) (2010) 743
- [62] D.M. Rowe, 8th International Conference On Thermoelectric Energy Conversion, Nancy (1989) 133
- [63] J.F. Marucco, EDP Sciences, Chimie des solides, Bonchamps-les-Laval (2004)
- [64] L. Huang, W. Wang, M.C. Murphy, SPIE Conference on Materials and Device Characterization in Micromachining, September 1998, Santa Clara, California, 3512
- [65] D.J. Yao, G. Chen, C.J. Kim, Proceedings of 2001 AMSE International Mechanical Engineering, Congress and Exposition, November 11-16, New-York (2001)
- [66] <http://www.marlow.com/>
- [67] <http://www.kryotherm.ru/>
- [68] <http://sctbnord.com/>
- [69] <http://www.its.org/node/5682>
- [70] <http://www.hi-z.com/>
- [71] M. Kishi, Y. Yoshida, H. Okano, H. Nemoto, Y. Funanami, M. Yamamoto, H. Kanazawa, in *Thermoelectrics, 1997. Proceedings ICT'97. XVI International Conference on. IEEE, 1997*, pp. 653-656
- [72] M. Kishi, H. Nemoto, T. Hamao, M. Yamamoto, S. Sudou, M. Mandai, S. Yamamoto, in *Thermoelectrics, 1999. Eighteenth International Conference on. 1999*, pp. 301-307.
- [73] M. Stordeur, I. Stark, IEEE. Low power thermoelectric generator – self-sufficient energy supply for micro systems, in *Proceedings ICT'97, New York, 1997*, pp. 575.
- [74] I. Stark, M. Stordeur, in *Thermoelectrics, 1999. Eighteenth International Conference on. IEEE, 1999*, pp. 465-472
- [75] H. Böttner, in *Thermoelectrics, 2002. Proceedings ICT'02. Twenty-First International Conference on. IEEE, 2002*, pp. 511-518
- [76] H. Böttner, in *Thermoelectrics, 2005. ICT 2005. 24th International Conference on. IEEE, 2005*, pp. 1-8.

-
- [77] H. Böttner, J. Nurnus, A. Gavrikov, G. Kuhner, M. Jäggle, C. Kunzel, D. Eberhard, G. Plescher, A. Schubert, K.H. Schlereth. *Journal of Microelectromechanical Systems*. 13(3), (2004) 414.
- [78] R. Venkatasubramanian, E. Siivoli, T. Colpitts, B. O'Quinn. *Nature*, 431 (6856), (2001) 597.
- [79] I. Chowdhury, R. Prasher, K. Lofgreen, G. Chrysler, S. Narasimhan, R. Mahajan, D. Koester, R. Alley, R. Venkatasubramanian. *Nature Nanotechnology*, 4(4), (2009) 235
- [80] M. Strasser, R. Aigner, M. Franosch, G. Wachutka, *Sensors and Actuators a-Physical*. 97-8, (2002) 535
- [81] M. Strasser, R. Aigner, C. Lauterbach, T.F. Sturm, M. Franosch, G. Wachutka. *Sensors and Actuators A-Physical*. 114(2-3), (2004) 362.
- [82] T. Huesgen, P. Woias, N. Kockmann. *Sensors and Actuators a-Physical*. 145, (2008), 423.
- [83] L. Huang, W. Wang, M.C. Murphy, *Microsystem Technologies*. 6 (1), (1999), 1.
- [84] A. Prabhakar, E.J. Podlaha-Murphy, M.C. Murphy, R. Devireddy. *Nanoscale Materials Science in Biology and Medicine*, edited by C.T. Laurencin and E.A. Botchwey, 845, 2005, pp. 297.
- [85] D.W. Liu, Y. Xu, J.F. Li, *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*. 207(2), (2009) 354.
- [86] D. W. Liu, J. F. Li, *J. Solid State Electrochem*. 15 (3) (2011) 479
- [87] S. Diliberto, S. Michel, C. Boulanger, J. Lecuire, M. Jäggle, S. Drost, H. Böttner, in *Thermoelectrics, 2003 Twenty-Second International Conference on-ICT*. IEEE, 2003, pp. 661-664
- [88] W. Glatz, E. Schwyter, L. Durrer, C. Hierold, *J. Microelectromech. Syst.*, 18 (3), (2009), 763
- [89] J.P. Fleurial, M. Ryan, A. Borshokevsky, W. Phillips, E. Kolawa, G. Snyder, T. Caillat, T. Kascich, P. Muller, *Microfabricated thermoelectric power generation devices*, WO 00/08696, 2000
- [90] A. Borshchevsky, T. Caillat, J.P. Fleurial, E. Kolawa, N.T. Olson, W.M. Philips, M.A. Ryan. *Electronic device featuring thermoelectric power generation*, California Institute of Technology, Pasadena, CA (US), US 6,288,321 B1, 1999
- [91] G. J. Snyder, J. R. Lim, C. K. Huang, and J. P. Fleurial, *Nat. Mater.*, 2 (8), (2003) 528
- [92] I. Y. Huang, M.J. Li, K.M. Chen, G.Y. Zeng, K.D. She, *Ieee. 2nd Ieee International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems*. (2007), pp. 487
- [93] I. Y. Huang, J. C. Lin, K. D. She, M. C. Li, J. H. Chen, J. S. Kuo, *Sens. Actuator A-Phys.*, 148 (1), (2008), 176.
- [94] K.K. Jung, J.S. Ko. *Current Applied Physics*. 14(12), (2014), 1788

-
- [95] K. Uda, Y. Seki, M. Saito, Y. Sonobe, Y.C. Hsieh, H. Takahashi, I. Terasaki, T. Homma. *Electrochim. Acta.* 153, (2015), 515.
- [96] W. Glatz, S. Muntwyler, C. Hierold, *Sens. Actuator A-Phys.*, 132 (1), (2006), 337
- [97] E. Schwyter, W. Glatz, L. Durrer, C. Hierold, in *Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MOEMS, 2008. MEMS/MOEMS 2008. Symposium on. IEEE, 2008*, pp. 46-48
- [98] <http://www.greenteg.com/>
- [99] M.Y. Kim, T.S. Oh, *Journal of Electronic Materials.* 42 (9), (2013) 2752
- [100] M. Y. Kim, T. S. Oh, *Mater. Trans.*, 53 (12), (2012), 2160
- [101] R. Roth, R. Rostek, G. Lenk, M. Krastschmer, K. Cobry, P. Woias, *Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers & Eurosensors XXVII)*, 2013, pp. 486
- [102] R. Roth, R. Rostek, K. Cobry, C. Kohler, M. Groh, P. Woias, *J. Microelectromech. Syst.* 23(4),(2014), 961
- [103] W. Wang, Y. Ji, H. Xu, H. Li, T. Visan, F. Golgovici, *Surface & Coatings Technology.* 231, (2013), 583
- [104] W.M. Qu, M. Plotner, W.J. Fischer, *Journal of Micromechanics and Microengineering.* 11(2), (2001), 146
- [105] M. Y. Kim, T.S. Oh, *Mater. Trans.* 51(10), (2010), 1909
- [106] J. R. Lim, J. F. Whitacre, J. P. Fleurial, C. K. Huang, M. A. Ryan, N. V. Myung, *Adv. Mater.* 17 (12), (2005) 1488.
- [107] E. Koukharenko, X. Li, I. Nandhakumar, N. Frey, S. P. Beeby, D. Cox, M. J. Tudor, B. Schiedt, C. Trautmann, A. Bertsch, N. M. White, *J. Micromech. Microeng.* 18 (10), (2008) 9.
- [108] W. Wang, F. Jia, Q. Huang, J. Zhang, *Microelectronic Engineering* 77 (2005) 223
- [109] J. Keyani, A.M. Stacy, J. Sharp, *Apply. Phys. Lett.* 89 (23), (2006)
- [110] F. Xiao, C. Hangarter, B. Yoo, Y. Rheem, K-H. Lee, N. V. Myung, *Electrochimic Acta* 53 (28), (2008) 8103
- [111] C. Boulanger, *J. Electronic Mat.* 39 (9) (2010) 1818
- [112] A.J. Panson, *Inorganic Chem.* 3 (1964) 940
- [113] M. Takahashi, Y. Oda, T. Ogino, S. Furuta, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (9), (1993), 2550
- [114] M. Takahashi, Y. Katou, K. Nagata, S. Furuta, *Thin Solid Films* 240 (1994) 70
- [115] P. Magri, C. Boulanger, J.M. Lecuire, *J. Mater. Chem.* 6 (5), (1996) 773

-
- [116] P. Magri, C. Boulanger, J. M. Lecuire, in AIP conference proceeding. Kansas City, 1995, vol. 316, pp. 277-281
- [117] P. Magri, Thèse de l'Université de Metz (1995)
- [118] M.N. Mamedov, S.A. Kuliev, A.G. Alieva, A.M. Skundin, Russian Journal of Electrochemistry 34 (1998) 1094.
- [119] J.P. Fleurial, G.J. Snyder, J.A. Herman, M. Smart, P. Shakkottai, P.H. Giauque, M.A. Nicolet, in 34 th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference Proceeding, Vancouver (1999)
- [120] J.P. Fleurial, G.J. Snyder, J.A. Herman, M. Smart, P. Shakkottai, P.H. Giauque, M.A. Nicolet, Society of Automotive Engineers (1999)
- [121] Y. Miyazaki, T. Kajitani, Journal of Crystal Growth, 229 (1), (2001), 542
- [122] M. Martin-Gonzalez, A. L. Prieto, R. Gronsky, T. Sands, A. M. Stacy, J. Electrochem. Soc., 149 (11), (2002), C546
- [123] S. Michel, S. Diliberto, C. Boulanger, N. Stein, J. M. Lecuire, J. Crystal Growth 277, 1-4 (2005), 274
- [124] S. Michel, S. Diliberto, N. Stein, B. Bolle, C. Boulanger, J. Solid State Electrochem., 12, 1 (2008) 95
- [125] M. Takahashi, M. Kojima, S. Sato, N. Ohnisi, A. Nishiwaki, K. Wakita, T. Myyuki, S. Ikeda, Y. Muramatsu, J. Appl. Phys. 96 (10), (2004) 5582
- [126] B.Y. Yoo, C.K. Huang, J.R. Lim, J. Herman, M.A. Ryan, J.P. Fleurial, N.V. Myung, Electrochim. Acta 50 (22), (2005) 4371.
- [127] P. Heo, K. Hagiwara, R. Ichino, M. Okido, J. Electrochem. Soc 153 (4), (2006) C213
- [128] A. Zimmer, N. Stein, H. Terryn, C. Boulanger, J. Physics Chem. Solids 68 (4), (2007), 1902
- [129] S. Wen, R.R. Corderman, F. Seker, A.P. Zhang, L. Denault, M.L. Blohm, J. electrochem. Soc. 153 (9), (2006) C595
- [130] W.L. Wang, C.C. Wan, Y.Y. Wang, Electrochim. Acta 52 (23), (2007) 6502
- [131] S. Li, M.S. Toprak, H. M. A. Soliman, J. Zhou, M. Muhammed, D. Platzek, E. Muller, Chem. Mater. 18 (16), (2006), 3627
- [132] S. Li, M.S. Toprak, H. M. A. Soliman, J. Zhou, M. Muhammed, D. Platzek, P. Ziolkowski, E. Muller, Chem. Mater. 20 (13), (2008), 4403
- [133] J. Yang, W. Zhu, X. Gao, S. Bao, X. Fan, J. Electroana. Chem. 577 (1), (2005) 117

-
- [134] L. Trahey, C.R. Becker, A.M. Stacy, *Nano Letters* 7 (8), (2007) 2535
- [135] W. Wang, Q.H. Huang, F.L. Jia, J. Zhu, *Journal of Applied Physics* 96 (1), (2004) 615
- [136] J. Lee, Y. Kim, L. Cagnon, U. Gosele, J. Lee, K. Nielsch, *Phys. Status Solidi RRL* 4, 1-2 (2010) 43
- [137] J.H. Zhou, C.G. Jin, J.H. Seol, X.G. Li, L. Shi, *Appl. Phys. Lett.* 87 (13), (2005) 133109
- [138] C. Frantz, N. Stein, L. Gravier, S. Granville, C. Boulanger, *Journal of Electronic Materials* 39 (2010) 2043
- [139] C. Frantz, N. Stein, Y. Zhang, E. Bouzy, O. Picht, M. E. Toimil-Molares, C. Boulanger, *Electrochimica Acta* 69 (2010) 30
- [140] V. Richoux, S. Diliberto, C. Boulanger, J. M. Lecuire, *Electrochimica Acta*, 52 (9), (2007) 3053
- [141] S. Diliberto, V. Richoux, N. Stein, C. Boulanger, J. M. Lecuire, *J. Appl. Electrochem.* 36 (4), (2006) 449
- [142] W. Glatz, L. Durrer, E. Schwyter, C. Hierold, *Electrochim. Acta* 54(2), (2008) 755
- [143] W-J. Li, *Electrochimica Acta* 54(27), (2009) 7167.
- [144] H. P. Nguyen, J. Su, Z. Wang, R. J. M. Vullers, P. M. Vereecken, J. Fransaer, *ECS Transactions*, 33 (18) (2011) 75
- [145] H. P. Nguyen, M. Wu, J. Su, R. J. M. Vullers, P. M. Vereecken, J. Fransaer, *Electrochim. Acta* 68 (2012) 9
- [146] H. M. A. Soliman, A. H. B. Kashyout, *Engineering* 3 (6), (2011) 659
- [147] R. Rostek, V. Sklyarenko, P. Woias, *Journal of Materials Research*, Vol. 26(15), (2011) 1785.
- [148] F. Li, W. Wang, *Appl. Surf. Sci.* 255 (7), (2009) 4225.
- [149] G. Leimkuhler, I. Kerkamm, R. Reineke-Koch, *Journal of the Electrochemical Society* 149(10), (2002) C474.
- [150] M. Nedelcu, M. Sima, T. Visan, T. Pascu, L. Franga, F. Craciunoiu, in *Thermoelectrics, 2001. Proceedings ICT 2001. XX International Conference on. IEEE, 2001*, 322.
- [151] N. Nedelcu, M. Sima, A.S. Manea, M.F. Lazarescu, R.V. Ghita, F. Craciunoiu & T. Visan, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 4 (1), (2002) 99.
- [152] K. Tittes, W. Plieth, *J. Solid State Electrochem.* 11 (2), (2007) 155.
- [153] M. Martin-Gonzales, A. Prieto, R. Gronsky, T. Sands, A.M. Stacy, *Adv. Mater.* 15 (12), (2003) 1003.

-
- [154] D. Del Frari, S. Diliberto, N. Stein, C. Boulanger, J.M. Lecuire, *Thin Solid Films* 483 (1) (2005) 44
- [155] Q. Huang, W. Wang, F. Jia, Z. Zhang, *J. Univ. Sci. Tech. Beijing* 13 (3) (2006) 277
- [156] D. Del Frari, S. Diliberto, N. Stein, C. Boulanger, J.M. Lecuire, *J. of App. Electrochem.* 36 (4), (2006) 449
- [157] V. Richoux, S. Diliberto, C. Boulanger, J. M. Lecuire, *Journal of Electronic Materials*, 39 (9), (2010) 1914
- [158] F. Xiao, B.Y. Yoo, K.H. Lee, N.S.V. Myung, *Nanotechnology* 18 (33), (2007) 335203.
- [159] M. Ueda, Y. Mito T. Ohtsuka, *Materials Transactions*, 49 (8), (2008) 1720
- [160] K. Park, F. Xiao, B.Y. Yoo, Y. Rheem, N.V. Myung *Journal of Alloys and Compounds* 485 (1-2), (2009) 362.
- [161] L. Qiu, J. Zhou, X. Cheng, R. Ahuja, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 71 (8), (2010) 1131.
- [162] F.H. Li, Q.H. Huang, Wei Wang, *Electrochim. Acta* 54 (14), (2009) 3745
- [163] F.H. Li, W. Wang, *Applied Surface Science* 255 (7), (2009) 4225
- [164] F.H. Li, W. Wang, J.P. Gao, *Journal of Electronic Materials*, 39 (9), (2010) 1562
- [165] Y. Ma, E. Ahlberg, Y. Sun, B. B. Iversen, A. E. C. Palmqvist *J. Electrochem. Soc.*, 159 (2), (2011) D50
- [166] J.L. Lensch-Falk, D. Banga, P.E. Hopkins, D.B. Robinson, V. Stavila, P. A. Sharma, D. L. Medlin, *Thin Solid Films* 520 (19), (2012) 6109
- [167] F. Xiao, B.Y. Yoo, K.H. Lee, N.S.V. Myung, *Nanotechnology* 18 (33), (2007) 335203
- [168] R. S. Mannam, D. Davis, *Electrochem. Solid State Letters*, 13 (11), (2010) 15
- [169] J. Schoenloeber, thèse de l'Université de Lorraine, 2014
- [170] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1963
- [171] S. Michel, thèse de l'Université de Metz (2003)
- [172] D. Del Frari, thèse de l'Université de Metz, 2005
- [173] V. Richoux, thèse de l'Université de Metz, 2008
- [174] F. Besse, thèse de l'Université de Metz, (1999).

-
- [175] M. Martin-Gonzalez, A.L. Prieto, R. Gronsby, T. Sands, M. Stacy, *J. Electrochem. Soc.* 149 (11), (2002), C546
- [176] C.L. Chen, Y.Y. Chen, S.J. Lin, J.C. Ho, P.C. Lee, C.D. Chen, S.R. Harutyunyan, *J. Phys. Chem. C*, 114 (8), (2010), 3385.
- [177] N. P. Gorbachuk, V. R. Sidorko, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 43 (5-6), (2004), 284
- [178] H.C. Chien, C.R. Yang, L.L. Liao, C.K. Liu, M.J. Dai, R.M. Tain, D.J. Yao, *Appl. Thermal Engineering*, 51 (1), (2013), 75
- [179] C.L. Chen, Y.Y. Chen, S.J. Lin, J.C. Ho, P.C. Lee, C.D. Chen, S. R. Harutyunyan, *J. Phys. Chem. C*, 114 (8) (2010), 3385.
- [180] J-C. Puipe, *Theory and Practice of Pulse Plating*, 1986
- [181] F. Besse, C. Boulanger, J.M. Lecuire, *J. Appl. Electrochem.*, 30 (3), (2000), 385
- [182] S.Cho, A. DiVenere, G.K. Wong, J.B. Ketterson, J.R. Meyer, *J. Appl. Phys.*, 85 (7), (1999) 3655.
- [183] S. Cho, Y. Kim, A. DiVenere, G. K. Wong, J. B. Ketterson, J. R. Meyer, in *Thermoelectrics, 1999. Eighteenth International Conference on*. 1999, pp. 205-208.
- [184] L. Scidone, thèse de l'Université de Metz, 1999.