HAL
open science

Synthèse électrochimique et caractérisation d'un matériau thermoélectrique : le tellurure de bismuth

Pierre Magri

▶ **To cite this version:**

Pierre Magri. Synthèse électrochimique et caractérisation d'un matériau thermoélectrique : le tellurure de bismuth. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 1995. Français. NNT : 1995METZ048S . tel-01775913

HAL Id: tel-01775913

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775913v1

Submitted on 24 Apr 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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

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

28

UNIVERSITE DE METZ

U.F.R Sciences Fondamentales
et Appliquées

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE
SCIENCES ET TECHNIQUES - METZ -

N° Inv.	19950995
Cote	S/Mz 95/48
Loc.	Magasin
Cat	

THESE

présentée devant l'Université de Metz
pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

(Mention Chimie, Chimie - Physique)

Pierre MAGRI

SYNTHESE ELECTROCHIMIQUE ET CARACTERISATION D'UN MATERIAU THERMOELECTRIQUE : LE TELLURURE DE BISMUTH

Soutenue le 10 Juillet 1995 devant la commission d'examen

Membres du jury :

Président : CHARTIER Pierre (Rapporteur)

Examinateurs : SCHERRER Stanislas (Rapporteur)
BOULANGER Clotilde
GASSER Jean - Georges
HEIZMANN Jean - Julien
LECUIRE Jean - Marie (Directeur de thèse)
SCHERRER Hubert
STEINMETZ Pierre

A mes Parents

A Brigitte

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux (URA 158) de l'Université de Metz Sous la direction de Monsieur le Professeur Jean-Marie LECUIRE.

Je tiens à le remercier très chaleureusement pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et fait découvrir la recherche. Je suis particulièrement sensible à l'intérêt qu'il m'a toujours témoigné, à la confiance qu'il m'a accordée, à son expérience qu'il m'a partagée, ainsi qu'à ses encouragements et sa disponibilité.

J'exprime toute ma reconnaissance à Clotilde BOULANGER, Maître de Conférences à l'Université de Metz,et membre du LEM pour avoir toujours suivi avec intérêt ce travail, pour m'avoir conseillé, aidé et soutenu. Je la remercie également d'avoir bien voulu participer au jury

Je remercie vivement Monsieur Pierre CHARTIER Professeur à l'Université de Strasbourg de me faire l'honneur de présider mon jury de thèse et d'être l'un des rapporteurs.

Monsieur Jean-Georges GASSER, directeur de l'Institut de Physique et Chimie de l'Université de Metz, a bien voulu participer au jury et je l'en remercie.

Je tiens également à remercier Monsieur Pierre STEINMETZ, Professeur à l'université de Nancy, qui a accepté d'être membre du jury.

Ce travail doit beaucoup aux collaborations entreprises avec différents laboratoires :

J'exprime ma sincère gratitude à Messieurs les Professeurs Hubert et Stanislas SCHERRER, directeurs du Laboratoire de Métallurgie Physique et Sciences des Matériaux de l'Ecole des Mines de Nancy, pour l'accueil enthousiaste qu'ils m'ont réservé à chaque passage dans leur laboratoire, pour avoir initié ce sujet, pour l'intérêt qu'ils y ont porté et pour avoir accepté d'être rapporteur et membre du jury.

Je remercie également Monsieur le Professeur Jean-Julien HEIZMANN, directeur du Laboratoire de Métallurgie Physique et Chimique de l'ISGMP de l'Université de Metz, d'une part pour avoir accepté de faire parti du jury et d'autre part pour avoir permis l'étude de la texture. Je remercie également Madame CHAOUNI, membre de ce laboratoire, pour les clichés de diffraction et les exploitations des figures de pôles qu'elle a bien voulu réaliser.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur Jean-Paul ISSI, directeur du Laboratoire de Physico-Chimie et Physique des Matériaux de Louvain la Neuve (Belgique), qui a bien voulu mettre à ma disposition le matériel très performant de son laboratoire. J'adresse mes remerciements à Monsieur Michel CASSART qui a effectué les mesures expérimentales sur son dispositif.

J'exprime tous mes remerciements à toute la petite équipe du LEM, et tout d'abord à Eric pour tout ce que l'on a vécu durant ces années. Je remercie également Pascal et Nicolas ainsi que tous ceux qui sont passés par le laboratoire pour la bonne ambiance et l'amitié qu'ils m'ont témoignée.

Je tiens également à remercier les membres du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de Nancy et en particulier Ted Mc RAE et Jean-François MARECHE ainsi que tous les membres du Service Commun de Microanalyse.

Enfin je n'oublierai pas de remercier les membres de l'équipe thermoélectricité du laboratoire des Professeur SCHERRER, Annabelle, Anne, Carole et Daniel pour leur accueil lors de mes visites et plus particulièrement Bertrand pour notre amitié.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION 9

CHAPITRE I : PRESENTATION ET EVALUATION DU TELLURURE DE BISMUTH 12

I - PRESENTATION DU BI_2TE_3 13

1 - description 13

2 - cristallographie 14

3 - propriétés thermoélectriques 16

a - l'effet seebeck 17

b - l'effet peltier 18

c - l'effet thomson 18

d - facteur de mérite Z 20

e - facteur de mérite ZT 22

f - données bibliographiques 23

g - cas du tellurure de bismuth 24

II - MODE D'ELABORATION EN VOIE SECHE 27

III - ETUDE GENERALE DES VOIES DE SYNTHESE DE BI_2TE_3 A PARTIR DE SOLUTIONS 28

1 - intérêt 28

2 - voies potentielles de synthèse électrochimique 30

3 - état des études sur la synthèse de composé de bismuth à partir de réactifs en solution 31

a - alliages de bismuth 31

b - les chalcogénures de bismuth 32

CHAPITRE II : ETUDE ANALYTIQUE 34

I - ELECTROLYTES 35

1 - conditions imposées par la chimie du bismuth 35

2 - conditions imposées par la chimie du tellure 36

II - SYSTEME EXPERIMENTAL ELECTROCHIMIQUE 39

III - COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE 40

1 - comportement électrochimique du bismuth 40

2 - comportement électrochimique du tellure 41

3 - discussion 43

4 - comportement électrochimique de solutions de rapport Bi/Te variable 43

a - excès de bismuth : rapport Bi/Te = 4/3 44

b - excès de tellure : rapport Bi/Te = 2/4 45

c - mélange stoechiométrique : rapport Bi/Te = 2/3 46

5 - comportement électrochimique d'un tellurure de bismuth de référence 47

a - technologie utilisée 47

b - étude du Bi_2Te_3 de référence 48

6 - discussion 48

IV - CARACTERISATION DE L'ALLIAGE ELECTRODEPOSE 49

1 - Synthèse en mode potentiostatique 50

2 - Cristallographie 50

3 - Etude de la stoechiométrie 53

V - THERMODYNAMIQUE ELECTROCHIMIQUE 53

VI - MISE EN PLACE D'UNE METHODE DE DOSAGE 57

1 - Approche bibliographique 57

a - le bismuth 57

b - le tellure 58

c - appareillage 59

2 - Méthodes de dosage 59

a - méthodes de dosage du bismuth 59

b - méthodes de dosage du tellure 62

c - application au contrôle des solutions de synthèse 65

d - conclusion 66

3 - Contrôle de la stoechiométrie d'un composé de référence 67

a - mise en solution 67

b - mode opératoire 68

c - dosage du bismuth 68

d - dosage du tellure 69

e - étude de l'influence de différents ions sur le dosage du tellure 70

f - influence du type d'attaque acide sur le dosage du tellure 71

g - application au composé de référence 73

4 - Conclusion 74

VII - DISCUSSION 75

CHAPITRE III : MISE EN PLACE D'UN PROTOCOLE DE SYNTHESE INTENSIOSTATIQUE 76

I - INTRODUCTION 77

II - ETUDE INTENSIOSTATIQUE 78

1 - Etude en cellule de Hull 78

a - paramètres de synthèse 78

b - principe de la cellule de Hull 78

2 - Etude de la stoechiométrie 80

a - solution de rapport Bi/Te = 2/3 80

b - solution de rapport Bi/Te supérieur à 2/3 81

3 - Choix de l'électrode support 86

III - MESURE DES RENDEMENTS FARADIQUES 89

IV - ETUDE MORPHOLOGIQUE DES FILMS ELECTRODEPOSES 91

V - INFLUENCE D'AGENTS TENSIOACTIFS 95

VI - ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE 97

1 - Analyse sur poudre 97

2 - Analyse d'échantillons massifs 97

3 - Evolution des paramètres de maille 100

VII - ETUDE QUALITATIVE DES PROPRIETES

DU MATERIAU ELECTRODEPOSE 102

1 - Type de conductivité 102

2 - Effet thermoélectrique 103

VIII - CONCLUSION 104

CHAPITRE IV : ETUDE DE LA TEXTURE DES FILMS MINCES 106

I - INTRODUCTION 107

II - GENERALITES 108

1 - la texture cristallographique 108

2 - détermination des figures de pôles 109

a - projection stéréographique 109

b - figure de pôles 110

c- mesure d'une figure de pôles 111

III - GONIOMETRE DE TEXTURE 112

1 - principe 112

2 - goniomètre de texture 115

IV - MULTI-FIGURE DE POLES : MFDP 116

V - TEXTURE DU TELLURURE DE BISMUTH 117

1 - évolution en fonction de l'épaisseur 118

2 - évolution en fonction du support 120

3 - influence de la stoechiométrie sur la texture 124

VI - CONCLUSION 126

CHAPITRE V : CARACTERISATION 127

I - INTRODUCTION 128

II - MESURES ELECTRIQUES 129

1 - la résistivité électrique 129

a - la méthode de Van der Pauw 130

b - résistivité par la méthode proposée par Harman 134

c - dispositif de mesure de la résistivité électrique 135

d - résultats obtenus sur films électrodéposés 137

e - discussion 141

2 - l'effet Hall 141

a - principe 141

b - dispositif de mesures simultannées de la résistivité et de l'effet Hall 144

c - adaptation de l'appareillage d'effet Hall aux couches minces 148

d - résultats obtenus sur films électrodéposés 149

3 - Discussion 158

III - CARACTERISATIONS THERMOELECTRIQUES 160

1 - Méthodes usuelles 160

a - mesure du coefficient de Seebeck 160

b - conductivité thermique 163

c - le problème de la couche mince 164

2 - Méthode de Harman 165

3- Application de la technique de Harman aux films minces 167

a - principe 167

b - appareillage 169

c - vérification de l'appareillage sur des échantillons massifs 173

d - mesures de couches minces 175

e - améliorations à apporter à notre appareillage 176

IV - DETERMINATION DE ρ, λ ET α PAR

LE POTENTIOMETRE THERMIQUE 177

1 - Principe 177

2 - Le potentiomètre thermique 178

3 - Automatisation du système 180

4 - Résultats obtenus sur des couches électrodéposées 181
a - échantillons mesurés 181
b - résultats 182
5 - Discussion 185
V - CONCLUSION 186

CHAPITRE VI : EXTENSION DU SUJET AU COMPOSE TERNAIRE (BI - TE - SE) 187

I - PRESENTATION DU TERNAIRE $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$ 188

II - ETUDE ANALYTIQUE 189
1 - Electrolyte 189
2 - Comportement électrochimique 189
3 - Synthèse intensiostatique 191

III - CARACTERISATION DE L'ALLIAGE ELECTRODEPOSE 191
1 - Cristallographie 191
2 - Microsonde électronique 193
3 - Morphologie 193
4 - Mesures électriques 195

IV - CONCLUSION 195

CONCLUSION 197

BIBLIOGRAPHIE 200

INTRODUCTION

Ce mémoire de thèse présente les résultats obtenus sur un nouveau procédé d'élaboration de matériaux thermoélectriques et plus particulièrement le tellurure de bismuth Bi_2Te_3. Il se réfère à la voie de l'électrodéposition de ce type de composé en vue d'applications liées à leurs propriétés, et notamment dans le domaine du transfert de chaleur.

Ce sujet s'est développé à l'Université de Metz au sein du Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux, structure rattachée à l'URA 158 de l'Université de Nancy I. Il correspond à un objectif de cette équipe, celui de participer dans son domaine de compétence, à la mise en place de nouvelles méthodes de synthèse de matériaux minéraux pouvant aboutir à des applications industrielles.

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

Le choix des composés susceptibles de développer des propriétés thermoélectriques, a été initié par les professeurs Stanislas et Hubert SCHERRER de l'I.N.P.L de Nancy dont les équipes développent des études de réputation mondiale dans le domaine des alliages thermoélectriques dont ceux à base de bismuth.

Pour localiser notre action dans ce grand domaine d'investigation, nous avons centré nos recherches sur le tellurure de bismuth. Dans un premier chapitre, nous décrivons ce matériau, déjà bien connu à l'état massif, et dont les propriétés thermoélectriques sont des plus optimales pour une utilisation dans les gammes de températures proches de l'ambiante. Nous rappelons également le mode d'évaluation d'un matériau thermoélectrique et les différents effets thermoélectriques. Ce chapitre récapitule également les différents modes de synthèse physique et métallurgique avant d'exposer les voies potentielles de synthèse électrochimique d'un tel composé. En effet, l'état des études sur la synthèse de composé du bismuth à partir de réactifs en solution ne parle pas de composé bismuth - tellure.

L'étude analytique, réalisée au chapitre II, permet de définir, au moyen de courbes intensité - potentiel, la réaction de synthèse de l'alliage bismuth - tellure électroformé. Ce développement permet de caractériser, sur le plan chimique, ce composé par son produit de solubilité et par le

potentiel normal du système engagé, mais également par sa stoechiométrie. C'est ce dernier point qui nous amène à décrire une méthode volumétrique de détermination de la stoechiométrie des échantillons électrodéposés.

Le chapitre III présente la mise en place d'une synthèse en mode intensiostatique permettant l'électrodéposition de films de grande surface correspondant à l'approche d'un protocole industrialisable.

L'analyse cristallographique effectuée au chapitre précédent nous a amené à réaliser, au chapitre IV, une étude de la texture par figure de pôles en fonction de la composition et de l'épaisseur des couches mais également en fonction de l'électrode support utilisée.

L'objectif de cette étude etant de synthétisé un matériau thermoélectrique, il s'avère nécessaire de caractériser ses propriétés thermoélectriques. Le chapitre V présente dans une première partie les différentes techniques de mesures des propriétés électriques et les différents résultats obtenus avec leur interprétation. Une seconde partie s'attache quant à elle à la caractérisation thermoélectrique avec la mise en place au laboratoire d'une technique de mesure. Et enfin une dernière partie décrit l'appareillage et les résultats obtenus pour la mesure des propriétés thermoélectriques en fonction de la température.

Pour finir, le chapitre VI propose une extension à ce sujet par la synthèse de composés thermoélectriques ternaires et plus particulièrement de l'alliage bismuth - tellure - sélénium.

CHAPITRE I :

PRÉSENTATION ET ÉVALUATION DU TELLURURE DE BISMUTH

I - PRESENTATION DU TELLURURE DE BISMUTH

1 - Description

La combinaison du bismuth et du tellure, éléments proches dans la classification périodique, peut être considérée comme une formation d'alliage dans un aspect métallurgique. Mais, au regard des électronégativités ayant pour des valeurs selon Pauling de 1.9 pour le bismuth et 2.1 pour le tellure, le minéraliste la considère comme un solide iono-covalent sous la formulation de tellurure de bismuth lorsque la combinaison repose sur les proportions correspondant à la stoechiométrie de Bi_2Te_3.

Liées au développement de la chimie du tellure, les premières synthèses du tellurure bismuth sont relativement récentes. Elles ont été réalisées par DÖNGES [1] en 1951 en chauffant à 479°C en tube de quartz scellé sous vide, des proportions adaptées de ces deux éléments. Le produit obtenu est pulvérulent. La réalisation de monocristaux par réaction de transport a été effectuée dès 1956 par AINSWORTH [2] ce qui a permis une meilleure connaissance de ce matériaux. HARMON [3], en mettant en oeuvre, en 1957, la technique de zone fondue a également obtenu des échantillons monocristallins.

L'étude générale des combinaisons entre le bismuth et le tellure a abouti à la définition d'un diagramme de phase (Figure 1) dont une présentation précise a été donnée par FLEURIAL [4]. Le composé Bi_2Te_3 existe dans une gamme de composition étroite avec un écart à la composition stoechiométrique due à l'apparition de défauts ponctuels. Si trois types de défauts ont été proposés par KROGER [5], c'est à dire soit sur des sites interstitiels, soit sur des sites du réseau par formation de lacunes ou en voisins liés par défauts d'antistructure sur les sites du réseau; seuls les deux derniers types sont retenus par différents auteurs. En effet, la forte concentration en trous ($2.0\ 10^{-19}\ cm^{-3}$) est attribuée à la présence de lacunes sur les sites de tellure par H. GOLDSMID [6-7], C. SATTERTHWAITE & Al [8] alors que T. HARMAN [9], J. HORAK [10] et V. KUTASOV [11] fondent cette constatation sur des défauts d'antistructure d'atomes de bismuth sur les sites de tellure.

Ces défauts liés aux écarts de stoechiométrie sont électriquement actifs et imposent donc des fluctuations importantes des propriétés semi-conductrices du matériau correspondant.

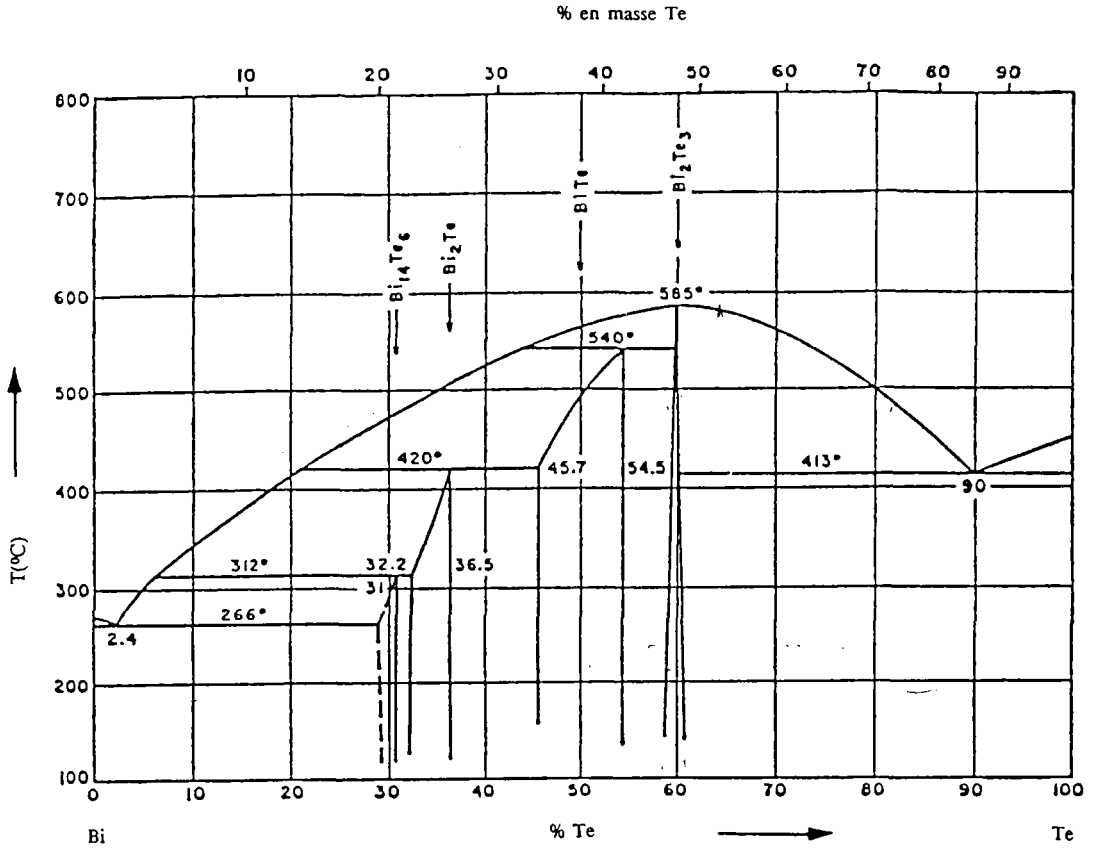


Figure 1 : Diagramme de phase du tellurure de bismuth

2 - Cristallographie

Le tellurure de bismuth possède une structure rhomboédrique simple correspondant au groupe R -3m avec un motif par maille. Cependant on préfère généralement le décrire dans une maille hexagonale puisque l'on met ainsi en évidence un empilement de couches d'atomes de la même espèce (figure 2).

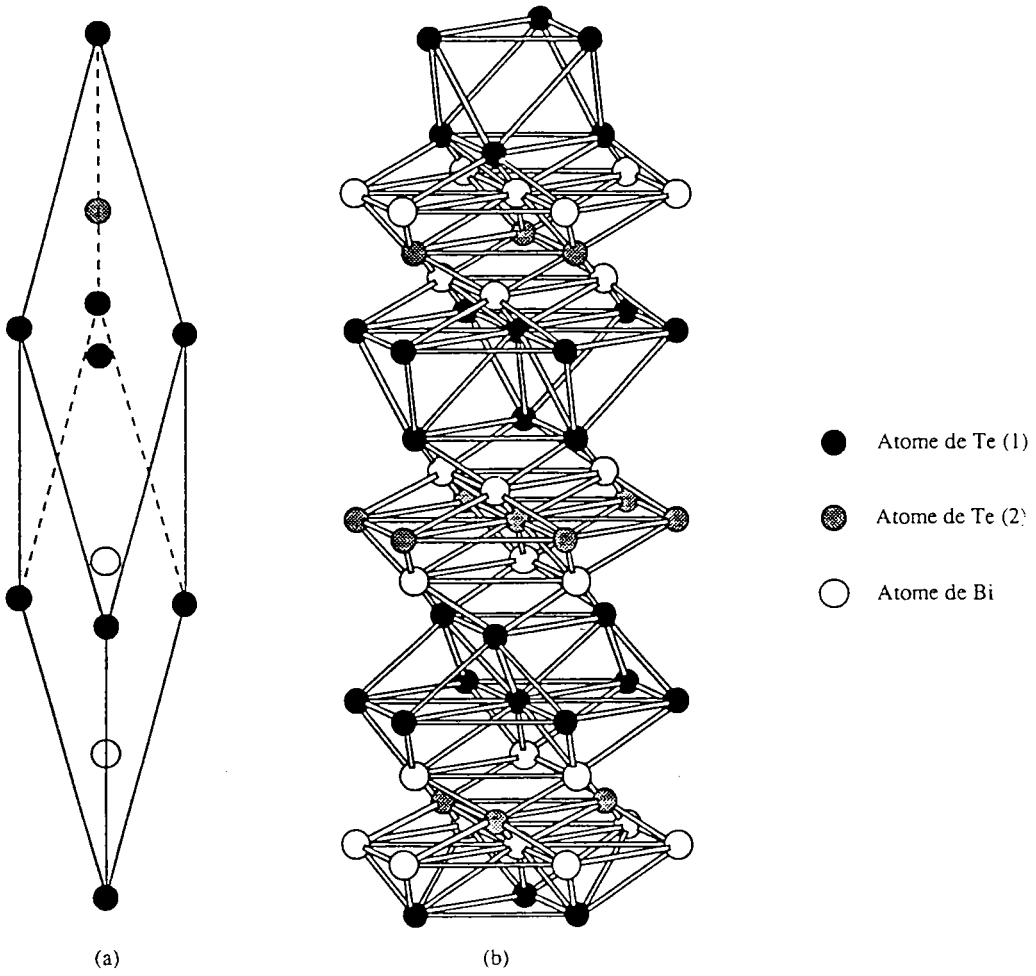


Figure 2 : maille rhomboédrique (a) et maille hexagonale (b) du tellurure de bismuth

Les paramètres de la maille hexagonale calculés par W. KULLMANN [12] sont alors :

$$a = 4.3835 \text{ Å}$$

$$c = 30.360 \text{ Å}$$

et la séquence d'empilement des couches est alors :

$$Te^1 - Bi - Te^2 - Bi - Te^1$$

Ces différentes couches sont disposées perpendiculairement à l'axe c de la maille hexagonale, ce qui correspond à l'axe ternaire de la maille rhomboédrique. Les distances intercouches et interatomiques calculées par W. KULLMANN [12] sont données en fonction des différents types de liaisons (tableau 1) :

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

tableau 1 : distances intercouches et interatomiques en fonction du type de liaisons

Les liaisons Te^1-Te^1 sont de type Van der Waals, tandis que celles entre les Te^1-Bi et Bi-Te^2 sont de type covalent avec une faible ionicité due aux électronégativités du bismuth (1.9) et du tellure (2.1). La structure lamellaire de Bi_2Te_3 lui confère donc une grande facilité de clivage suivant les plans (001). Ceci est attribué à la faiblesse des liaisons Te^1-Te^1. De plus, l'environnement atomique des deux types de tellure est différent :

- les Te^2 ont 6 atomes de bismuth pour plus proches voisins à égale distance
- les Te^1 ont seulement 3 atomes de bismuth pour plus proches voisins et 3 atomes de Te^1 du quintet suivant.

Il en résulte que la liaison Bi-Te^2 est plus faible que la liaison Bi-Te^1. Cette structure lamellaire a pour conséquence l'apparition d'une grande anisotropie pour la plupart des propriétés physiques du matériau. Il s'avère donc important de connaître parfaitement l'axe de croissance des matériaux obtenus par électrodéposition pour définir le sens des mesures afin d'effectuer une comparaison avec les données des monocristaux.

3 - Propriétés thermoélectriques

La principale propriété du Tellurure de Bismuth est sa nature de matériau thermoélectrique [13]. Avant de présenter les différentes valeurs numériques bibliographiques correspondantes à cette propriété, nous allons tout d'abord rappeler les définitions caractéristiques thermoélectriques d'un matériau.

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

a - L'effet Seebeck ou pouvoir thermoélectrique

Si on soumet un matériau à un gradient de température, on observe l'apparition d'un champ électrique. On peut donc atteindre le pouvoir thermoélectrique α à partir de la différence de potentiel aux bornes du matériau (figure 3). Cependant, au vue de la difficulté de la mesure, on préfère considérer un circuit constitué de deux matériaux a et b en portant une soudure à la température T_1 et l'autre à la température T_2. Si α_a correspond au pouvoir thermoélectrique du matériau *a* et α_b celui du matériau *b*, on peut alors mesurer la différence de potentiel électrique ΔV du thermocouple proportionnel à l'écart de température $T_2 - T_1$:

$$\Delta V = (\alpha_a - \alpha_b) \times (T_2 - T_1)$$

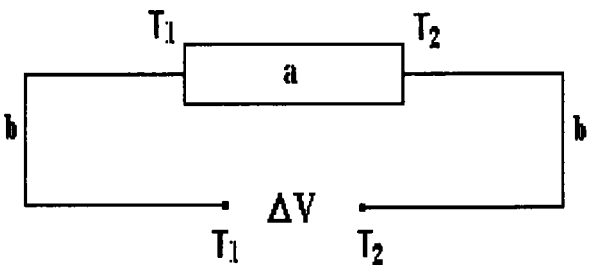


Figure 3 : Une différence de température entre les deux extrémités d'un conducteur *a* s'accompagne d'une différence de potentiel ΔV

La mesure absolue de l'effet Seebeck pour le couple *a*, *b* donne le pouvoir thermoélectrique mesuré comme une différence de potentiel établie par une différence de température de 1 degré lorsque le circuit est ouvert :

$$\alpha_{ab} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (\text{en } \mu V/K^{-1})$$

b - l'effet Peltier

L'effet Peltier est l'effet complémentaire de l'effet Seebeck : un flux de chaleur (Q) est associé à la circulation du courant électrique par la relation suivante :

$$Q = \pi \times J$$

où π représente le coefficient Peltier du matériau.

Ainsi, si un courant électrique circule dans le matériau *a* par l'intermédiaire du conducteur *b*, le transport de charges électriques est accompagné d'un flux de chaleur Q (figure 4). Comme la densité de courant J est constante, et qu'il y a conservation du flux de chaleur en tout point du circuit, de la chaleur est dégagée ou absorbée au niveau des extrémités. Cette chaleur, dite de Peltier se superpose à l'effet Joule, mais elle change de signe si l'on inverse le sens du courant.

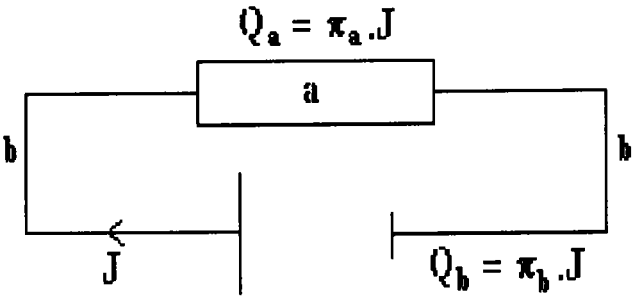


Figure 4 : Le passage d'une intensité dans un conducteur s'accompagne d'une quantité de chaleur émise ou absorbée aux extrémités de ce conducteur. (si $\pi_b > \pi_a$ alors $T_2 > T_1$)

La mesure absolue de l'effet Peltier pour le couple *a*, *b* est définie par :

$$\pi_{ab} = \frac{Q_{ab}}{I}$$

De plus les coefficients Seebeck et Peltier sont reliés par la relation suivante :

$$\pi_{ab} = \alpha_{ab} \times T$$

c - L'effet Thomson

Il consiste en un dégagement ou une absorption de chaleur Q lorsqu'un courant électrique traverse un conducteur homogène soumis à un gradient de température. On définit alors le coefficient de Thomson par :

$$Q = \beta \times J \times \Delta T \quad \text{avec } \beta \text{ en } V.K^{-1}$$

On peut ainsi, grâce aux effets ci-dessus représenter schématiquement les trois utilisations possibles des thermoéléments (figure 5). Outre le succès des thermocouples, l'effet Seebeck est aussi à la base de la génération d'électricité (figure 5 a). L'effet Peltier permet d'abaisser ou d'augmenter la température, donc trouve des applications dans la réfrigération ou la climatisation (figure 5 c et 5 b). Actuellement, les dispositifs thermoélectriques sont constitués d'assemblages de jonctions n-p de semi-conducteurs.

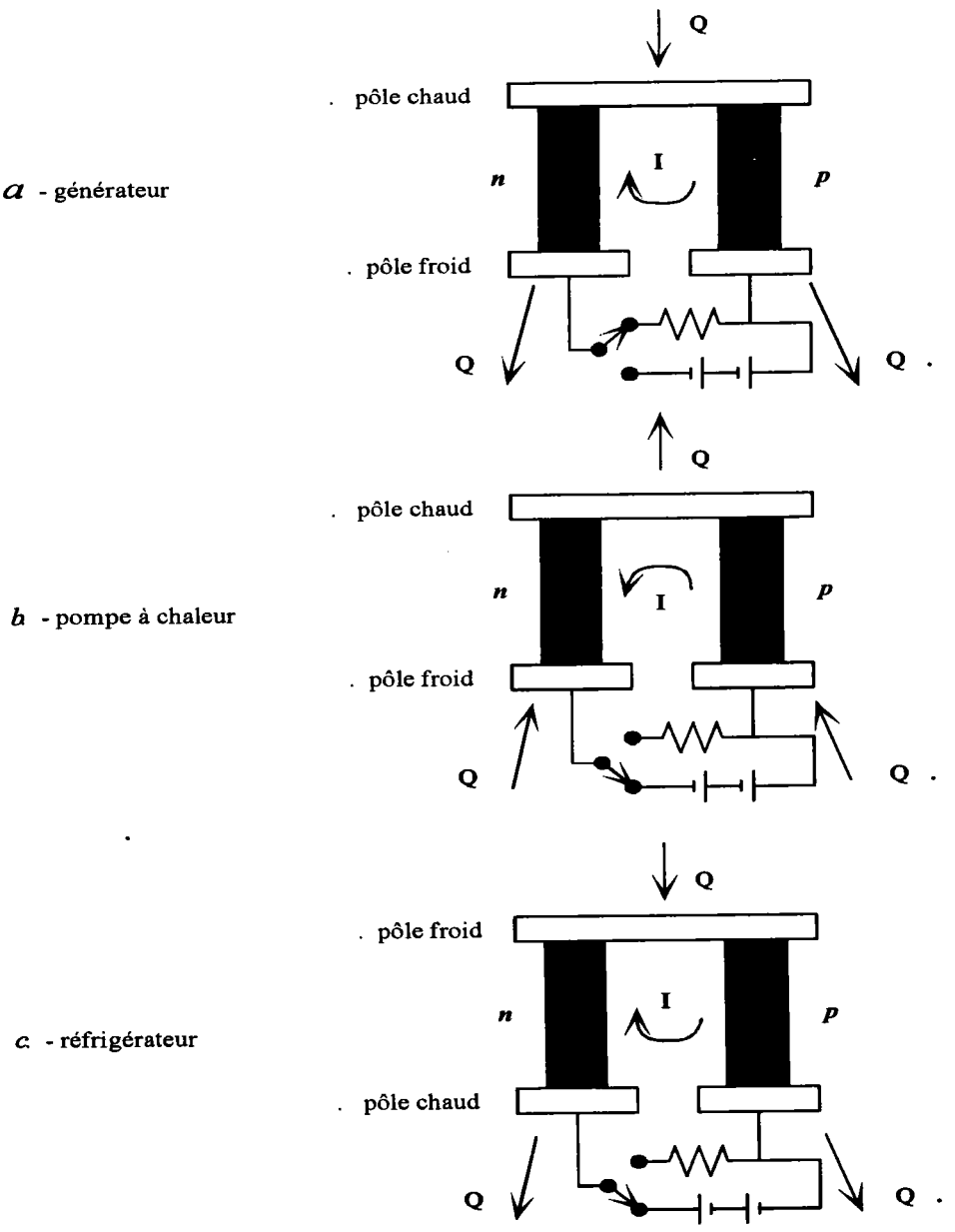


Figure 5 : représentation schématique des trois utilisations des thermoéléments

d - Facteur de mérite Z

Le rendement thermique d'un générateur thermoélectrique (η) se définit entre une source froide (T_c) et une source chaude (T_h) suivant :

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \times \frac{\sqrt{1 + Z_{np} \cdot \overline{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z_{np} \cdot \overline{T}} + \frac{T_c}{T_h}}$$

$$avec\ \overline{T} = \frac{T_h + T_c}{2}$$

$$et\ Z_{np} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{\left[(\rho_n \cdot \lambda_n)^{1/2} + (\rho_p \cdot \lambda_p)^{1/2}\right]}$$

$Z_{n\text{-}p}$ est appelé facteur de mérite du couple et s'exprime en K^{-1} .

De même, le coefficient de performance COP pour un système de réfrigération s'exprime par :

$$COP = \frac{T_c}{T_h - T_c} \times \frac{\sqrt{1 + Z_{np} \cdot \overline{T}} - \frac{T_h}{T_c}}{\sqrt{1 + Z_{np} \cdot \overline{T}} + 1}$$

La différence de température que l'on peut obtenir entre les jonctions chaudes et froides est donnée par la relation suivante si la jonction froide est thermiquement isolée.

$$\Delta T_{max} = \frac{1}{2} \times Z \times T_h^2$$

Le coefficient de performance (COP) et le rendement thermique (η) dépendent donc du facteur de mérite des matériaux. Le facteur de mérite décrit, sous cette forme, enveloppe les propriétés des deux branches du couple *n* et *p*. Dans la pratique, on caractérise chaque matériau par son propre facteur de mérite que l'on définit selon la formule :

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

où α = coefficient de Seebeck ou pouvoir thermoélectrique ($\mu V.K^{-1}$)

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

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

L'évaluation d'un matériau thermoélectrique passe donc par la recherche d'un matériau possédant un pouvoir thermoélectrique élevé, une faible résistivité électrique et une faible conductivité thermique. Ces trois grandeurs sont liées et dépendent de la concentration de porteurs de charges. La variation de ces paramètres à température ambiante peut être représentée schématiquement figure 6. On peut alors en déduire la variation de Z. La concentration optimale en porteurs de charge se situe entre 10^{18} et 10^{19} cm^{-3}. L'ensemble de ces considérations fait que les matériaux les plus intéressants sont les semi-conducteurs [13].

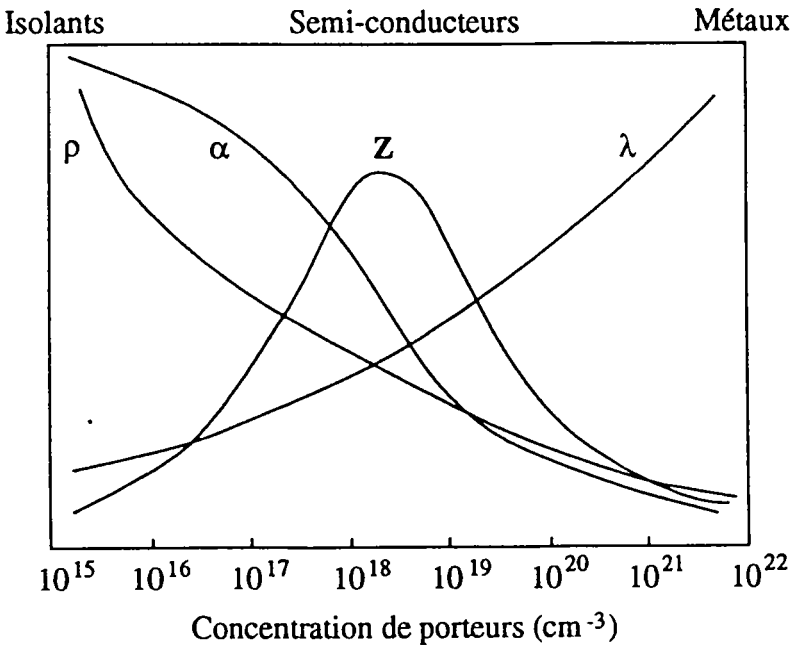


Figure 6 : variation schématique des propriétés thermoélectriques des solides en fonction de la concentration de porteurs à la température ambiante.

e - Facteur de mérite ZT

On préfère utiliser au facteur de mérite Z, le produit sans dimension ZT. Actuellement, les performances d'un dispositif thermoélectrique sont limitées car les matériaux thermoélectriques présentent un ZT inférieur ou égal à 1. Ces performances sont insuffisantes pour concurrencer les réfrigérations par CFC. C'est pourquoi les dispositifs thermoélectriques sont utilisés soit pour des applications où le rendement n'est pas la principale préoccupation (domaine militaire) soit pour des applications où les propriétés particulières de ces systèmes compensent leur faible rendement (éclairage de bouées sous-marines, alimentation de satellites, réfrigérateurs de camping...).

De nombreux calculs sur l'optimisation du facteur ZT ont été effectués. Jusqu'à présent, les résultats semblent montrer une limite à ZT = 1 pour un grand nombre de matériau. De plus, les différents matériaux développent des propriétés thermoélectriques dans des zones spécifiques de température (figure 7) . Pour une application éventuelle de cette propriété dans la gamme des températures ambiantes, le tellurure de bismuth se présente comme le matériau le plus adapté. C'est pour cette raison que ce composé est un des matériaux les plus étudiés.

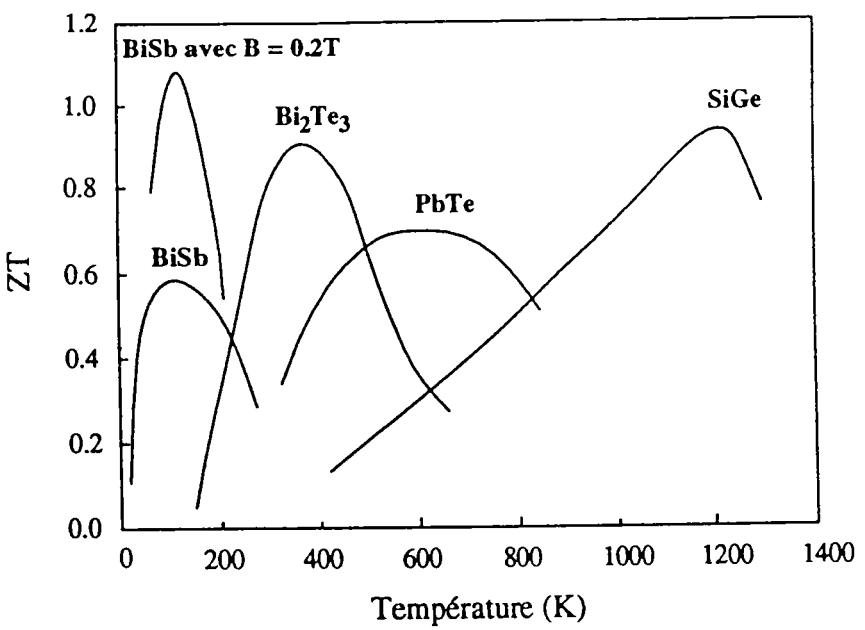


Figure 7 : facteur de mérite ZT de plusieurs matériaux thermoélectriques de type n en fonction de la température

f - Données bibliographiques

De nombreux travaux ont été effectués afin d'optimiser le facteur de mérite en constituant des alliages bismuth-tellure ou bismuth-tellure-sélénium ou encore par dopage par des impuretés donatrices telles que l'antimoine, le plomb, l'iode ou le brome. Les tableaux 2a et 2b rassemblent ces résultats.

Ainsi les caractéristiques évoluent autour des valeurs suivantes pour les trois paramètres de base :

$$\approx \pm 200\ \mu V.K^{-1} \text{ pour } \alpha$$

$$\approx 10\ \mu\Omega.m \text{ pour } \rho$$

$$\approx 2\ W.m^{-1}.K^{-1} \text{ pour } \lambda$$

Elles induisent une valeur de Z d'environ 2 10^{-3} K^{-1} pour le facteur de mérite. Cependant la diversité des résultats, due aux différentes techniques expérimentales de synthèse rend difficile toute comparaison.

Référence	Composition	Dopage	Type	ρ $\mu\Omega.m$	α $\mu V.K^{-1}$	λ $W.m^{-1}.K^{-1}$	Z $10^{-3}K^{-1}$
Chitroub[14]	Bi_2Te_3	non	n	8.94	-200.0	2.28	2
Chitroub[15]	$Bi_2(Te_{0.9}Se_{0.1})_3$	non	n	9.42	-186.0	1.55	2.4
Birkholz[16]	Bi_2Te_3	AgI	n	8.69	-202.0	2.16	2.2
Birkholz[16]	$Bi_2(Te_{0.9}Se_{0.1})_3$	AgI	n	/	/	/	2.3
Rosi & al[17]	Bi_2Te_3	CuI	n	9.40	-225.0	2.10	2.6
Rosi & al[17]	$Bi_2(Te_{0.75}Se_{0.25})_3$	CuBr	n	/	/	/	2.7
Abrikosov[18]	$Bi_2(Te_{0.96}Se_{0.04})_3$	SbI_3	n	/	/	/	3.1
Yim & Rosi[19]	$(Bi_{0.9}Sb_{0.12})_2(Te_{0.95}Se_{0.05})_3$	SbI_3	n	11	-225.0	1.43	3.2
Fleurial[4]	Bi_2Te_3	non	n	10	-240.0	2.02	2.9

Tableaux 2a : tableau récapitulatif des différents résultats obtenus sur des composés bismuth-tellure de type n

Référence	Composition	Dopage	Type	ρ μΩ.m	α μV.K^{-1}	λ W.m^{-1}.K^{-1}	Z 10^{-3}K^{-1}
Chitroub[14]	Bi_2Te_3	non	p	11.4	180.0	1.99	1.6
Birkholz[16]	Bi_2Te_3	non	p	19.0	240.0	2.0	1.5
Rosi & al[17]	$(Bi_{0.75}Sb_{0.25})_2Te_3$	non	p	8	194.0	2.15	2.2
Rosi & al[17]	$(Bi_{0.75}Sb_{0.25})_2(Te_{0.95}Se_{0.05})_3$	non	p	16	/	/	2.4
Yim & Rosi[19]	$(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2Te_3$	non	p	8	/	/	3.1
Yim & Rosi[19]	$(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2(Te_{0.95}Se_{0.05})_3$	SbI_3	p	11	222	1.34	3.4
Goldsmid[20]	Bi_2Te_3	oui	p	10	185	1.9	1.8
Fleurial[4]	Bi_2Te_3	non	p	5.5	162	2.06	2.3

Tableaux 2b : tableau récapitulatif des différents résultats obtenus sur des composés bismuth-tellure de type p

g - Cas du tellurure de Bismuth

Le présent travail traitant uniquement du cas de Bi_2Te_3 pur, nous avons regroupé les résultats obtenus sur des monocristaux de grandes dimensions et de haute pureté obtenus par méthode T.H.M (travelling Heater Method) [4]. Les figures suivantes représentent l'évolution à 300 K du pouvoir thermoélectrique et du facteur de mérite en fonction du pourcentage de tellure.

α - Pouvoir Thermoélectrique

Le changement de type de conductivité a lieu pour une composition de 62.25 % en tellure (figure 8). Du coté du type *n*, le coefficient de Seebeck présente une valeur maximale de -250 μV.K^{-1} pour un pourcentage de tellure de 64.0 %.

Le type *p* développe quant à lui, deux maximums : l'un pour une composition de 60.0 % en tellure avec un pouvoir thermoélectrique de +225 μV.K^{-1} , l'autre pour une composition en tellure de 54.3 % et un pouvoir thermoélectrique de +162 μV.K^{-1}. On peut également noter un minimum de +115 μV.K^{-1} pour 58.0 % de tellure

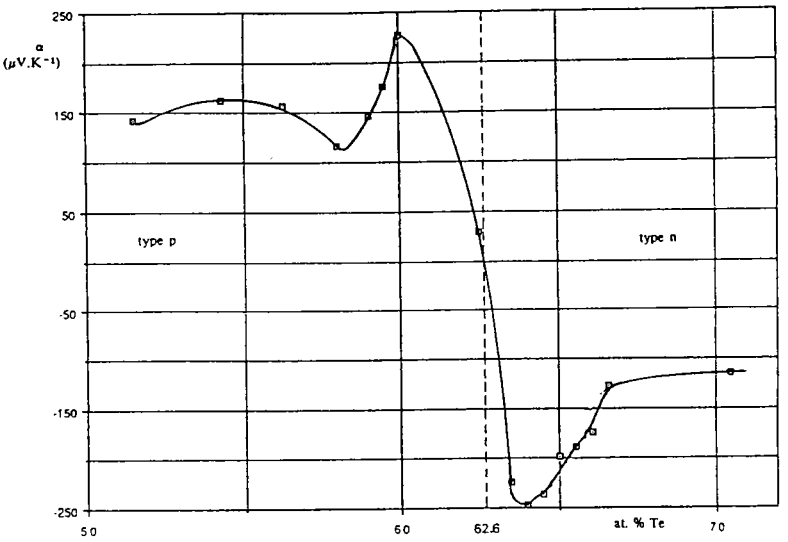


Figure 8 : Evolution du pouvoir thermoélectrique α en fonction de la composition du liquidus en tellure.

β - Résistivité électrique

La représentation globale de la résistivité électrique en fonction de la composition (figure 9) développe une valeur maximale pour le changement de type de conductivité (soit 62.25 % en tellure). De part et d'autre de cette valeur maximale, la résistivité électrique décroît.

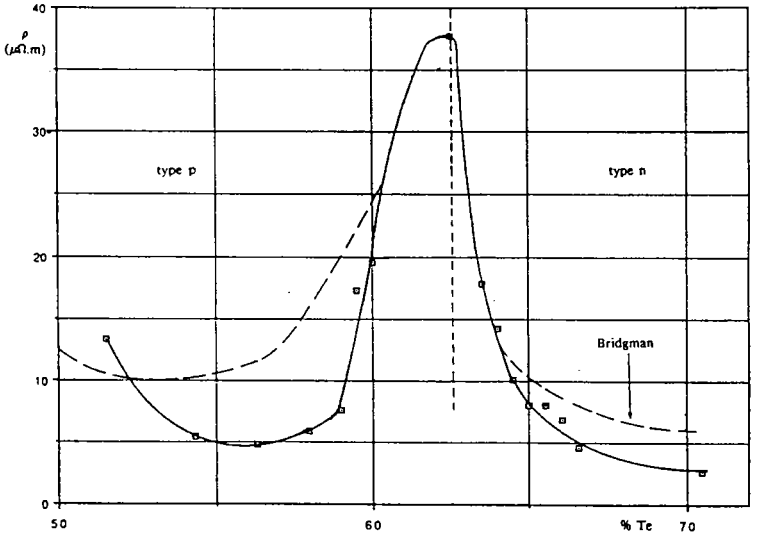


Figure 9 : Evolution de la résistivité électrique ρ en fonction de la composition du liquidus en tellure

γ - Conductivité thermique

La variation de la conductivité thermique (figure 10) n'est pas linéaire en fonction du pourcentage de tellure. Du côté du type *n*, elle présente un minimum de 1.29 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 64.0 % en tellure et du coté du type *p*, un minimum de 1.7 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 60.0 % en tellure et un maximum de 2.88 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 58.0 % en tellure.

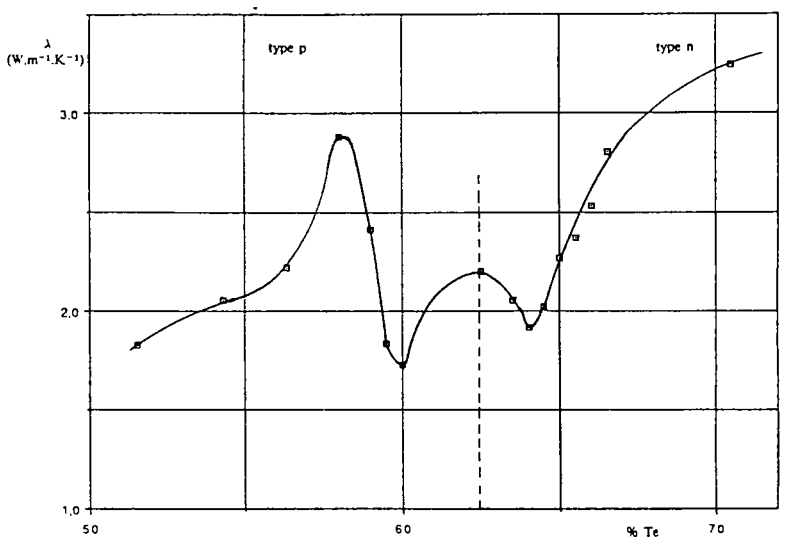


Figure 10 : Evolution de la conductivité thermique λ en fonction de la composition du liquidus en tellure

λ - Facteur de mérite

Le facteur de mérite, déduit des trois grandeurs précédentes, présente (figure 11) un maximum absolu du coté de type *n* à 64.0 % en tellure d'une valeur de 2.9 10^{-3} K^{-1}. Du coté *p*, le facteur de mérite passe par un premier maximum puis croît afin d'atteindre un deuxième maximum plus important de 2.3 10^{-3} K^{-1}.

Les variations de Z sont donc nettement imputables aux variations de α, σ et λ.

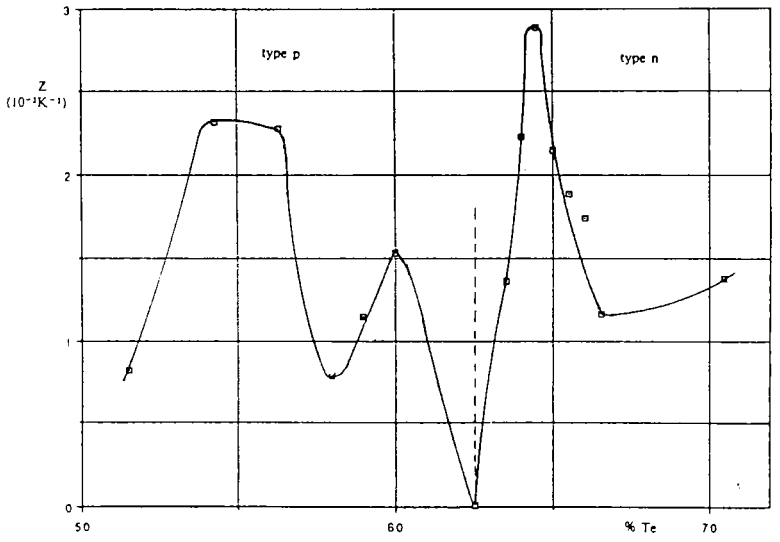


Figure 11 : Evolution du facteur de mérite Z
en fonction de la composition du liquidus en tellure.

II - Mode d'élaboration en voie sèche

Si la première élaboration de tellurure de bismuth a été réalisée par réaction à l'état solide [1], d'autres procédés de synthèse ont été développés. Ils peuvent être classés en trois grands types qui induisent, pour le Bi_2Te_3 et ses dérivés, une forme finale spécifique (monocristaux, poudres, couches minces).

Traditionnellement, les matériaux thermoélectriques du type tellurure de bismuth, ont été réalisés au moyen des techniques conventionnelles métallurgiques de cristallisation directe (méthode Czochralski [18]) ou de déplacement de zone fondue (méthode Bridgman ou Travelling Heater Method [3, 4, 17, 19, 20]). Cet ensemble de techniques conduit à l'obtention de monocristaux ou polycristaux possédant une forte orientation cristallographique compte tenu du caractère anisotrope du tellurure de bismuth.

Le second type, limitant ce phénomène d'orientation préférentielle, repose sur les procédés de métallurgie des poudres avec broyage et mélange des éléments constitutifs de l'alliage, suivi d'un chauffage réactionnel en atmosphère inerte. De manière générale, s'intercale en complément, une opération de frittage ou pastillage sous presse, PIES method (Pulverised and Intermixed Elements Sintering) [21, 22, 23]. Si les mâchoires de la presse sont chauffées (Hot Pressing), l'étape de chauffage réactionnel est éliminée [22].

Les couches minces de tellurure de bismuth et de ses dérivés sont, quant à elles, réalisées au moyen de techniques d'évaporation [24], de flash évaporation [25, 26], de pulvérisation cathodique [27], ou de jet moléculaire [28] avec comme réactifs initiaux, du tellure et du bismuth à l'état métallique.

A coté de ces opérations métallurgiques, thermiques et physico-chimiques, les alliages bismuth - tellure peuvent être également obtenus par mécanochimie. Cette méthode consistant en un broyage réactif à sec des constituants à l'état élémentaire dans un broyeur à mouvement planétaire [29]. Cette technique est encore en cours d'étude et d'optimisation.

Il faut donc remarquer que ces différents procédés ne conduisent pas directement à un dispositif technologique directement exploitable pour une utilisation des matériaux thermoélectrique dans une de leurs application (générateurs, réfrigération, pompe à chaleur).

III - ETUDE GENERALE DES VOIES DE SYNTHESE DE TELLURURE DE BISMUTH A PARTIR DE SOLUTIONS

1 - Intérêt

Des études théoriques ont montré que le facteur de mérite d'un composé thermoélectrique peut augmenter de manière très significative si on considère le matériau dans deux dimensions donc en couche mince. Dans ces conditions, on peut prétendre obtenir des valeurs de facteur de

mérite allant de 20 10^{-3} K^{-1} pour des épaisseurs de l'ordre de 10 Å jusqu'à 4 10^{-3} K^{-1} pour des épaisseurs supérieures au micromètre [30, 31].

La revue des différentes techniques de synthèse souligne qu'il s'agit essentiellement de synthèses menées en voie sèche et qu'elles ne se prêtent que difficilement à la production d'éléments de grande surface et à faible épaisseur. L'électrochimie par contre, semble être tout à fait adaptée à la mise en place d'une synthèse conduisant à la formation de matériaux en couches minces. L'électrochimie présente également d'autres intérêts pour la synthèse de matériau par rapport aux techniques classiques qu'elles soient chimiques ou physico-chimiques. C'est une technologie de mise en oeuvre facile demandant peu de matériels d'où un aspect économique appréciable.

Les produits de départs ne sont pas forcément d'une grande pureté (l'électrochimie provoque une purification du fait même de son principe). Mais le plus grand attrait de la voie électrochimique est de contrôler des propriétés des semi-conducteurs tels que la stoechiométrie, le taux de dopage, la conductivité de type *p* ou *n*, la valeur du gap en intervenant sur les paramètres expérimentaux (la densité de courant, le potentiel, le temps de synthèse, la composition de la solution)...

Malgré ces avantages, l'électrochimie n'a pas joué un rôle important dans le développement des matériaux semi-conducteurs bien que la maîtrise des phénomènes d'électrodéposition aussi bien dans leurs aspects théoriques que pratiques soit antérieure à l'invention des transistors et à l'essor de l'industrie des semi-conducteurs.

Toutefois, l'obtention de films par synthèse électrochimique a été réalisée que ce soit pour des semiconducteurs élémentaires (Si, Ge, Te, Se), pour des composés binaires de type II-VI (CdS, CdTe, CdSe et alliages), de type IV-IV (SiC) et pour des composés ternaires ($CuInX_2$) comme en témoignent les récapitulatifs établis par LOKHANDE, PAWAR [32] et De MATTEI et FEIGELSON [33] et MURAKI, ROWE [34]

2 - Voies potentielles de synthèse électrochimique

La formation d'un composé binaire tel Bi_2Te_3 constitue un problème plus compliqué que celui relatif au dépôt d'un seul métal. En se basant sur les techniques de synthèse électrochimique de chalcogénures métalliques indiqués dans la littérature, nous pouvons imaginer trois grands principes de synthèse.

Le premier correspond à un phénomène de *codéposition*. Les deux composés bismuth et tellure se réduisent simultanément au stade métallique de façon à obtenir, sur électrode, un dépôt biphasé composé des deux métaux. Il faut alors appliquer à l'électrode, après codéposition, un traitement thermique approprié de manière à réaliser une réaction chimique. Cette technique exige, pour les deux métaux, des valeurs proches des potentiels de déposition ($\leq$ 200 mV) d'après BRENNER [35].

Une caractéristique de l'électrochimie est qu'elle peut constituer un apport dans la formation d'un dépôt correspondant à une étape dans la préparation de semiconducteurs binaires. Elle doit donc être associée à des techniques de dépôt, de transformation chimique ou électrochimique (anodisation). Les possibilités envisageables de ce second type pourraient être :

- électrodéposition d'un film bismuth métallique qui subirait une anodisation dans une solution contenant du tellure sous la forme Te^{-II}.
- électrodéposition d'un film métallique de Bi^0 qui serait immergé dans une solution contenant des tellurites.
- électrodéposition d'un film métallique de Bi^0 traité dans un second temps sous un flux gazeux de H_2Te à haute température.

Nous pouvons dénommer ce deuxième grand principe comme étant une *électroformation séquencée*. Il est à remarquer qu'à l'inverse, un dépôt préalable de tellure élémentaire à l'électrode tout en étant théoriquement envisageable, supposerait un traitement ultérieur dans une solution de bismuth.

Enfin, le troisième grand principe de formation de Bi_2Te_3 serait basé sur une *électroformation directe* du binaire à l'électrode qui peut être pratiquée de deux manières :

- co-réduction en milieu aqueux d'un ion métallique Bi^{III+} en présence d'un oxy-anion du chalcogène tellure à un degré d'oxydation élevé Te^{IV+} ou Te^{VI+}
- co-réduction de l'ion Bi^{III+} en présence de tellure élémentaire soluble dans un milieu non aqueux

Ces deux voies présenteraient l'avantage de conduire à l'obtention directe du composé Bi_2Te_3.

3 - Etat des études sur la synthèse de composé de bismuth à partir de réactifs en solution.

a - Alliages de bismuth

Le secteur industriel de traitement de surface s'est peu intéressé à l'obtention de bismuth métal ou de ses alliages par manque d'applications potentielles ainsi que pour des raisons de difficulté de mise en oeuvre. Les produits formés sont cassants et friables et d'autre part, les solutions de sels de bismuth manquent de stabilité. Les sels de bismuth ne sont stables qu'en solutions concentrées et fortement acidifiées. La dilution ou la diminution de l'acidité provoque la précipitation d'oxy-sels [35-36].

De manière chronologique, les premiers alliages à base de bismuth obtenus par électrochimie ont été réalisés selon la voie de la codéposition. Le nombre des alliages étudiés est extrêmement limité et la codéposition ne concerne que des alliages métalliques. RAUB [37] et BRENNER [38] ont étudié l'électroformation d'alliages Bi-Cu tandis que FINK et GRAY [39] se sont penchés sur celle d'alliages Bi-Pb. D'une manière générale, l'ensemble de ces travaux signale que la codéposition est pratiquée en milieu acide perchlorique à partir de sels perchloriques de bismuth de manière à limiter le phénomène d'hydrolyse du bismuth III+. Toutefois, la codéposition de Bi-Ag étudiée par RAUB et ENGEL [40] a été pratiquée en milieu cyanuré.
Les alliages Bi-Cu et Bi-Ag présentent un intérêt uniquement d'ordre académique, tandis que les alliages Bi-Pb ont été étudiés dans le but d'augmenter la résistance à la corrosion du plomb en milieu acide (batterie au plomb). Il faut souligner l'existence d'un brevet concernant une codéposition de Bi-Sn de manière à former une couche superficielle fusible [41]

b - les chalcogénures de bismuth

Pour ce type de matériaux, les références bibliographiques sont peu nombreuses et ne concernent essentiellement que des sulfures. Les travaux effectués se répartissent entre des méthodes électrochimiques et chimiques de déposition.

Pour la synthèse électrochimique, uniquement développée par les sulfures et dans un but d'accéder à des cellules photoélectrochimiques, les travaux réalisés reposent principalement sur la voie de l'électroformation séquencée en partant d'un dépôt initial de bismuth métallique.

MILLER et HELLER ont été les premiers en 1976 à mentionner la formation de Bi_2S_3 [42] par anodisation potentiostatique ou intensiostatique de Bi métal en solution de polysulfure Na_2S_x (Na_2S 1 F + S^0 0.05 F). Aucune valeur de potentiel, de courant ou de densité de courant n'est signalé dans l'article.

Quelques années plus tard, le mécanisme de sulfuration ainsi que l'influence de l'illumination sur la formation de Bi_2S_3 ont été étudiés par ces mêmes auteurs en utilisant la technique disque-anneau [43]. Le milieu d'oxydation est constitué de Na_2S 10^{-3}M et de soude NaOH 1M. Ce principe d'anodisation du bismuth métal en milieu sulfuré et polysulfuré a été repris par PETER en 1979 [44] et par MAHAPATRA et Al. en 1983 [45]. Les densités de courant appliquées sont de l'ordre de 0.6 à 1 A/dm^2 et conduisent à des épaisseurs pouvant atteindre 30µm. Dans les deux articles, les films de Bi_2S_3 présentent un comportement semi-conducteur de type *n*.

En 1983, BARANSKI propose un protocole de synthèse électrochimique directe de Bi_2S_3 en milieu non aqueux (diéthylène glycol) [46]. Ce travail constitue la seule référence s'appuyant sur la troisième voie de synthèse proposée auparavant.
L'électrolyte est constitué de $BiCl_3$ 3.2 10^{-2} M, S_8 8 10^{-4} M (soluble dans le milieu) et NH_4Cl 0.93 M comme électrolyte support.
L'électrodéposition est réalisée à des densités de courant de l'ordre de 0.2 A/dm^2 à différentes températures. Les rendements sont égaux à 90 %. Deux types de films de Bi_2S_3 sont obtenus en fonction de la température de l'électrolyte. En dessous de 98°C, le film est amorphe et parfaitement régulier (brillant et d'aspect métallique). A des températures supérieures, les dépôts

sont cristallisés dans une structure orthorhombique mais présententent une orientation marquée et une rugosité importante. La composition des deux types de dépôts est identique. Des traces de chlorures Cl^- sont présentes en impuretés (6 % atomique). Les propriétés électriques ont pu être étudiées après décollement des films électroformés. La faible résistivité mesurée de l'ordre de 10^{-3} Ω. cm est attribuée à la présence des ions Cl^-.

Parallèlement aux techniques électrochimiques, un certain nombre de méthodes chimiques ont été proposées par une équipe indienne [47-48-49-50].
Les travaux portent sur les sulfures et séléniures de bismuth avec, pour agent de sulfuration, la thiorurée ou de la thioacétamide ou, pour agent de séléniuration, le sélénosulfate. Les opérations sont effectuées en milieu ammoniacal aqueux (pH $\approx$ 10-11) avec présence de triéthanolamine comme agent complexant du bismuth. La vitesse de déposition sur lame de verre ou céramique varie avec la température ou la présence d'un réducteur supplémentaire tel l'hydrazine N_2H_4. Ce type de méthode a été étendu au séléniure d'antimoine Sb_2Se_3 [51]. Les composés obtenus sont soit amorphes soit cristallisés selon les protocoles utilisés.
Un mode opératoire en milieu acide chlorhydrique a été également proposé [52]. L'agent sulfurant, dans ce cas, est le thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$. L'agent complexant du bismuth utilisé est l'E.D.T.A qui permet de plus une bonne adhérence du dépôt sur le support en verre.

En conclusion, il faut noter, dans cette revue bibliographique l'absence de travaux sur les composés à base de bismuth et de tellure à partir de réactifs en solutions.

CHAPITRE II :

ÉTUDE ANALYTIQUE

I - ELECTROLYTES

Le choix d'une voie électrochimique pour la synthèse de tellurure de bismuth impose, en premier lieu, la recherche de conditions de milieu pour l'électrolyte approprié à la chimie spécifique des différentes espèces. Sans négliger les possibilités offertes par les milieux non aqueux, le milieu aqueux mieux connu et plus immédiat, a été retenu et les paramètres chimiques ont été adaptés à une solubilité maximale des sels de bismuth et de tellure.

1 - Conditions imposées par la chimie du bismuth

Le bismuth, semi métal du groupe V, possède la configuration s^2p^3. Il peut donc être présent en solution sous la forme d'espèces au degré +III et +V. Mais seul l'état +III permet l'obtention de solutions concentrées de cet élément. Compte tenu de sa taille et de sa charge, le cation Bi^{3+} développe un caractère acide marqué en solution aqueuse (figure 12) et qui se caractérise par les couples [53] :

$$Bi^{3+} + H_2O \rightarrow BiOH^{2+} + H^+ \qquad pK_a = 2$$

$$BiOH^{2+} \rightarrow BiO^+ + H^+ \qquad pK_a = 3.37$$

Pour des pH supérieurs à 3.37, il est également signalé la formation de formes solubles condensées $Bi_2O_4^{2+}$, $Bi_3O_2^{5+}$ etc... avant la précipitation de $Bi(OH)_3$ [54]. Le cation bismuthyle précipite en présence des halogénures Cl^-, Br^-, I^- ou pseudo halogénures SCN^-. Leur présence, doit donc être évitée pour une bonne stabilité des solutions.

Les solutions sont donc préparées en milieu nitrique par dissolution en milieu acide de nitrate de bismuth $Bi(NO_3)_3$, $5H_2O$ de pureté analytique ou par attaque nitrique de bismuth métal.

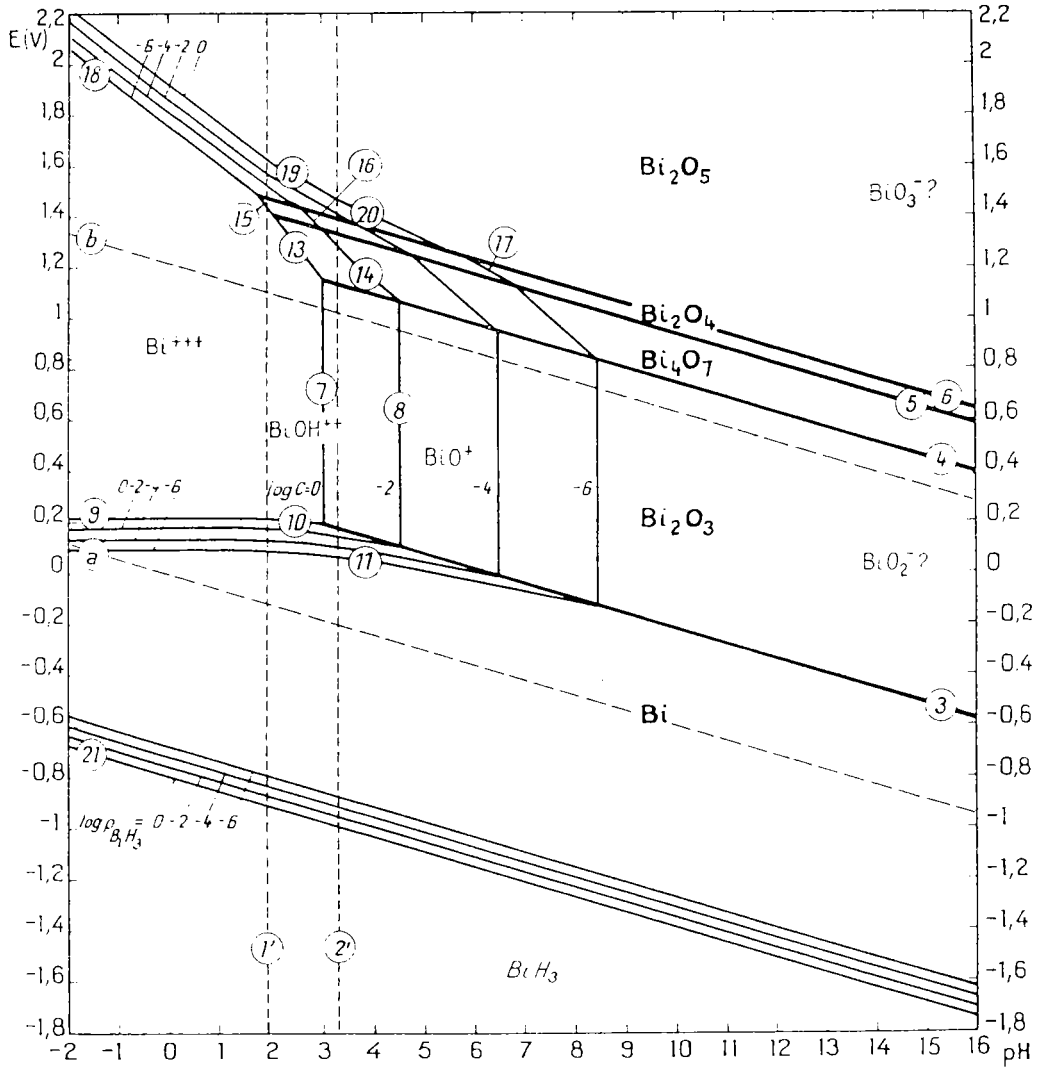


Figure 12 : Diagramme d'équilibres tension-pH du système bismuth-eau, à 25°C

2 - Conditions imposées par la chimie du tellure

Les états de valence du tellure -II, +IV, +VI, sont les plus couramment rencontrés dans la chimie du tellure de manière analogue aux éléments de la même famille, celle des chalcogènes (configuration s^2p^4). Le diagramme potentiel-pH (figure 13) témoigne de leur stabilité.

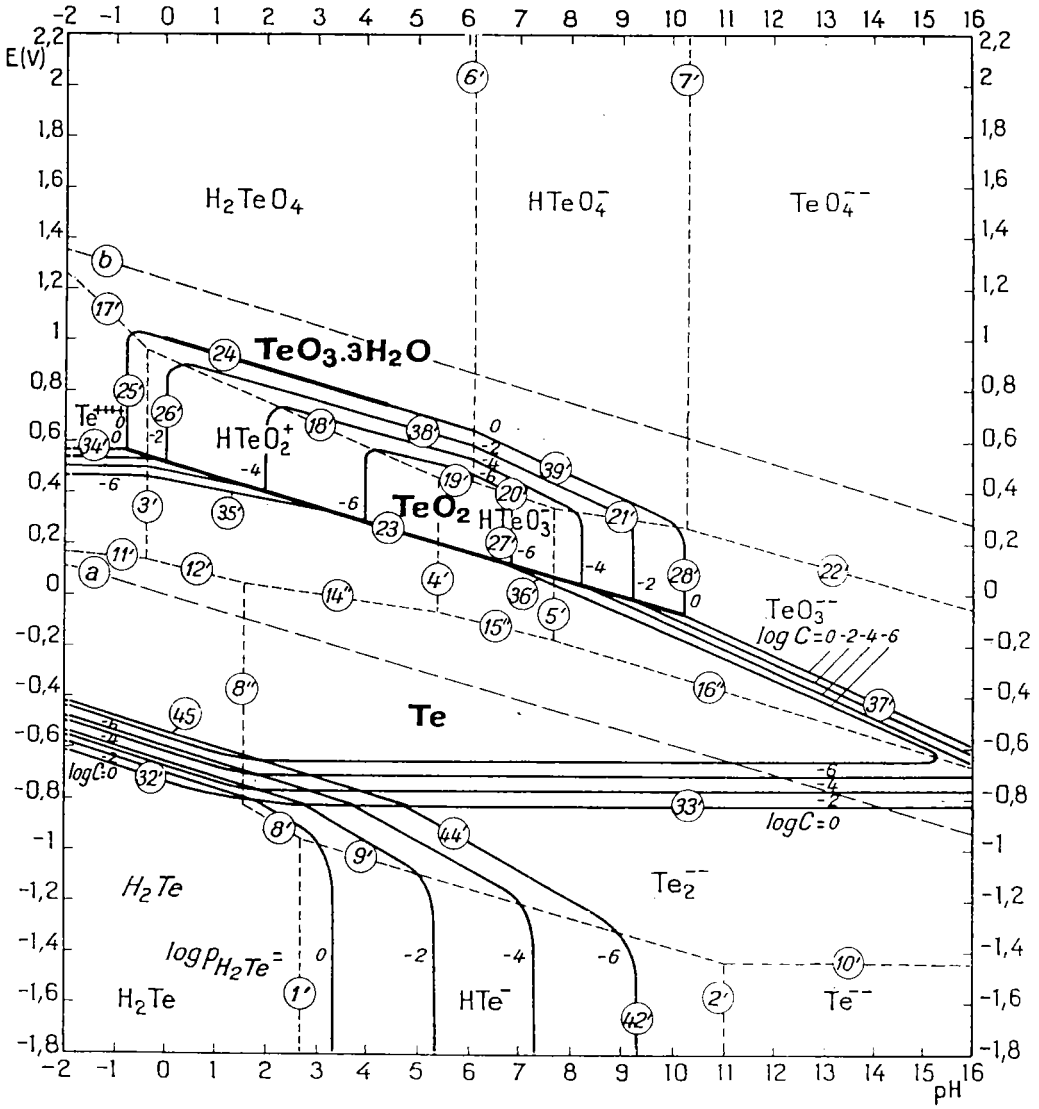


Figure13 : Diagramme d'équilibres tension-pH du système tellure-eau, à 25°C

Le tellure y apparaît comme un métal 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. Le tellure +IV possède un caractère acide très prononcé [53]:

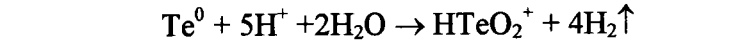
$$Te^{4+} + 2H_2O \rightarrow HTeO_2^+ + 3H^+ \qquad pK_a = -1.11$$

$$HTeO_2^+ \rightarrow TeO_2\downarrow + H^+ \qquad pK_a = 2.07$$

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

En conclusion, il ressort de l'étude du diagramme potentiel-pH que, pour préparer une solution électrolytique à base de tellure, il est nécessaire d'utiliser un milieu acide oxydant pour stabiliser une forme soluble. la voie alcaline doit-être écartée puisque inconciliable avec la chimie du bismuth +III.

Les solutions sont donc obtenues par attaque oxydante à l'acide nitrique de tellure élémentaire ou par dissolution de tellurite de potassium dans le même acide suivant la réaction :



$$Te^0 + 5H^+ + 2H_2O \rightarrow HTeO_2^+ + 4H_2\uparrow$$

Il est à noter toutefois, que les concentrations resteront limitées à des valeurs de l'ordre de 10^{-2}M pour des solutions à pH = 1 compte tenu de la faible solubilité de TeO_2 (figure 14).

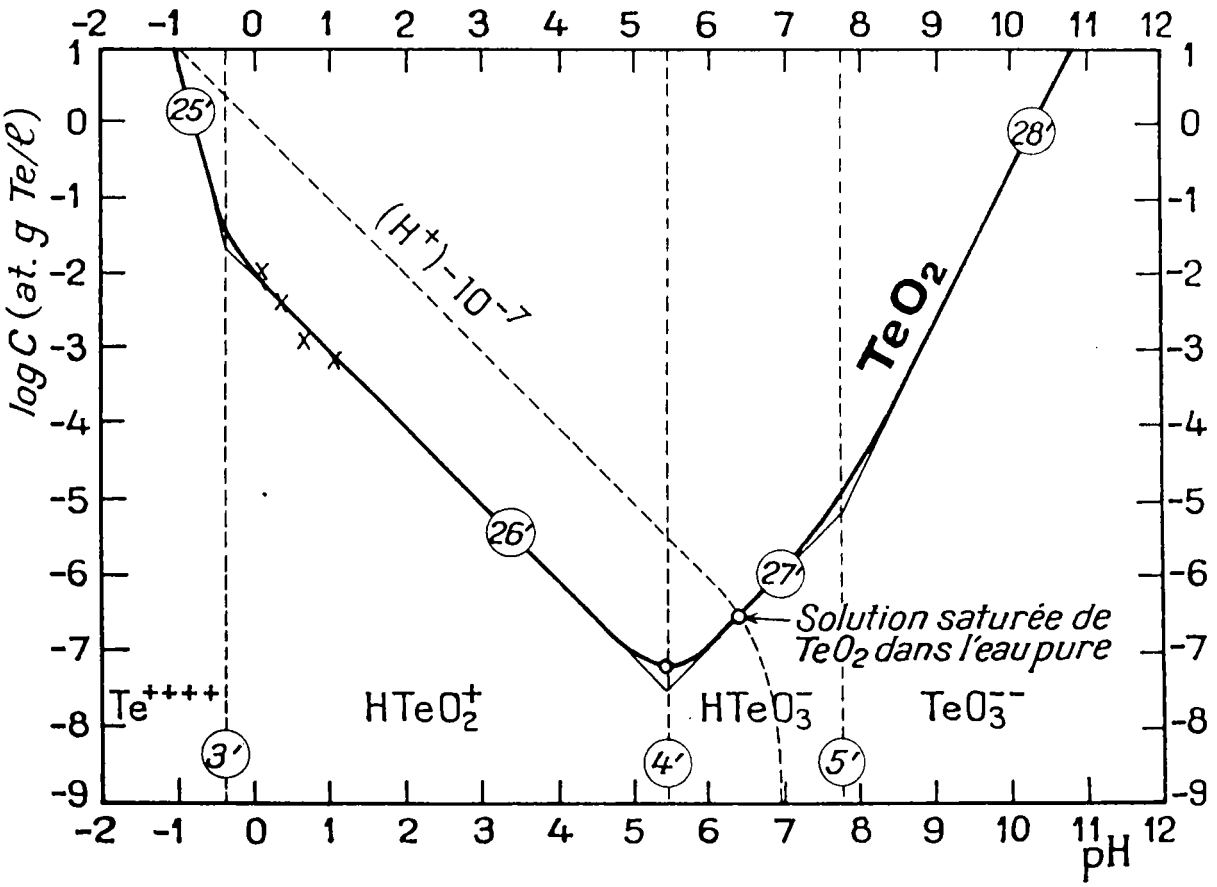
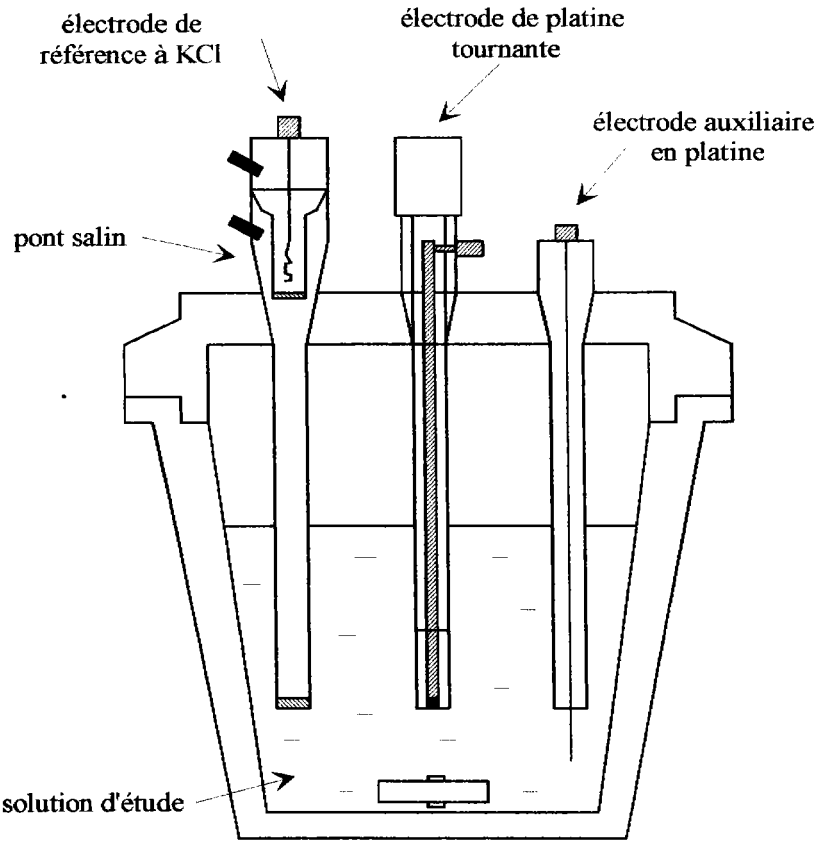


Figure 14 : Domaines de prédominance relative du tellure sous différentes formes dissoutes, à 25°C

II - SYSTEME EXPERIMENTAL ELECTROCHIMIQUE

Les expérimentations électrochimiques ont été conduites sur microélectrode à disque tournant en platine, dans une cellule classique à l'aide des techniques voltampérométriques à trois électrodes :

- l'électrode auxiliaire est constituée d'un fil de platine.
- l'électrode de référence est une électrode au calomel à KCl saturé, elle est séparée des solutions étudiées par un pont salin rempli d'une solution de KNO_3 de façon à limiter la diffusion des chlorures au travers de l'électrode, et de par là même d'éviter une précipitation du bismuth +III par formation de BiOCl↓.
- l'électrode de travail est une électrode tournante à disque de platine dont la vitesse de rotation est contrôlée électroniquement de manière à se trouver constamment en régime de convection stationnaire.



Remarque : l'oxygène étant électroactif, il donne un signal de réduction susceptible d'être gênant. Pour pallier à cet inconvénient, nous effectuons au préalable, un barbotage d'argon de façon à désoxygéner la solution et à travailler sous atmosphère inerte.

III - COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE

Les conditions d'étude étant définies, nous présentons les comportements électrochimiques des solutions de tellure +IV, de bismuth +III, et des solutions contenant les deux ions à l'aide des voltampérogrammes à balayage cyclique, afin de définir le procédé de synthèse électrochimique envisageable.

1 - Comportement électrochimique du bismuth

Après balayage, les courbes intensité-potentiel, sont tracées en appliquant à l'électrode de travail un balayage cyclique en potentiel. La courbe i = f(E), obtenue en milieu acide nitrique 1N pour une concentration en bismuth de 3.5 10^{-3} M, est donnée figure 15.

L'exploration cathodique met en évidence l'électroréduction du bismuth +III en bismuth métallique sur l'électrode sous la forme d'une vague présentant un palier caractéristique d'un courant limite de diffusion. Cette réduction se réalise suivant la réaction :

$$Bi^{3+} + 3e^- \rightarrow Bi^0$$

Elle est caractérisée par un potentiel de demi vague égal à -170 mV/ECS lors du balayage aller, et de -150 mV/ECS lors du balayage retour.
Le mur après le palier de réduction est dû à la réduction des protons dans ce milieu.

Un balayage inverse permet d'obtenir le voltampérogramme complet du système Bi^{3+}/Bi^0. Le voltampérogramme présente les caractéristiques d'un système proche d'un système rapide où le bismuth électrodéposé est réoxydable par inversion de potentiel sous la forme d'un pic de

réoxydation centré sur un potentiel de -20 mV/ECS. Le potentiel du pic de réoxydation est variable suivant la quantité de bismuth métal présent à l'électrode.

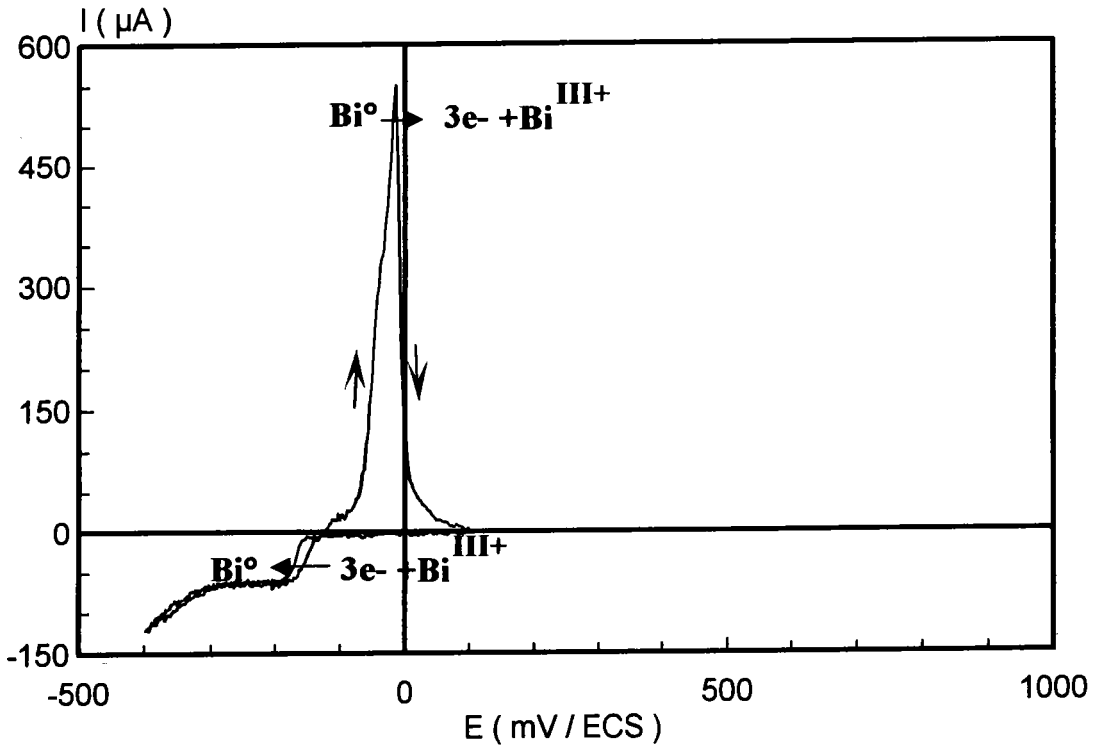


Figure 15 : comportement électrochimique d'une solution de Bi^{3+} en milieu HNO_3 1M :

électrode de travail : platine tournante

électrode de référence : ECS

électrode auxiliaire : platine

v_{bal} = 60 mV/min

2 - Comportement électrochimique du tellure

Le voltampérogramme à balayage cyclique du système $HTeO_2^+/Te^0$ représenté figure 16 montre que ce système est lent.

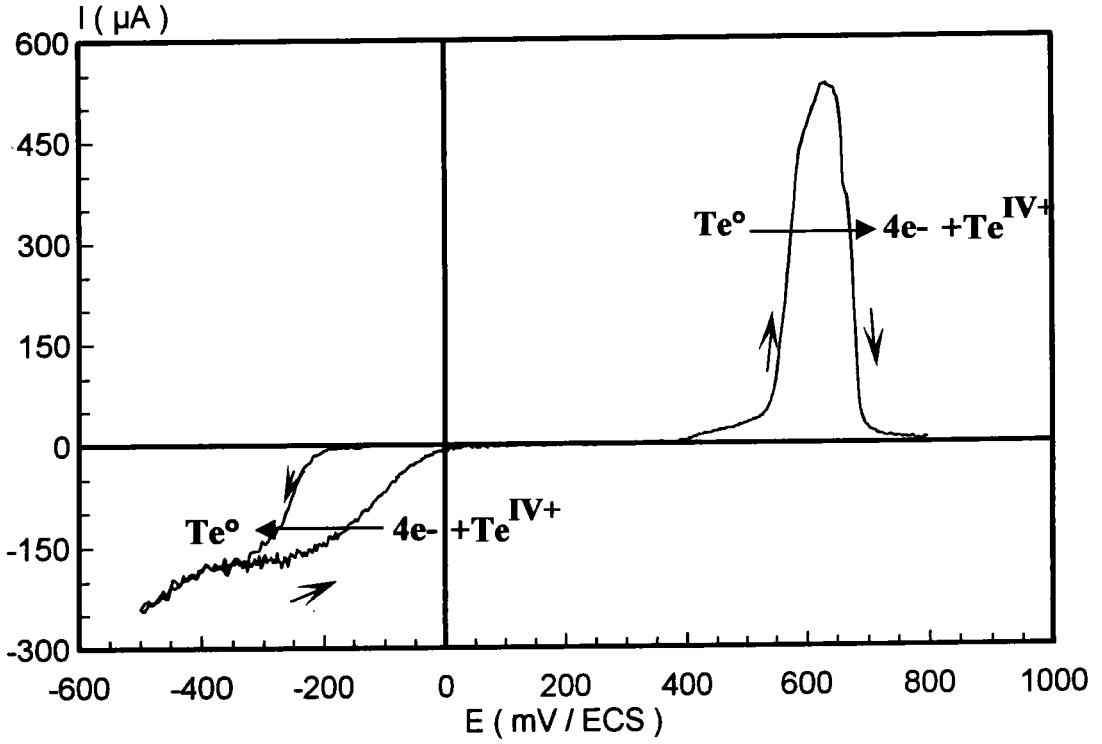


Figure 16 : comportement électrochimique d'une solution de $HTeO_2^+$ en milieu HNO_3 1M :

électrode de travail : platine tournante

électrode de référence : ECS

électrode auxiliaire : platine

v_{bal} = 60 mV/min

Le balayage en réduction développe, une vague unique de réduction à -300 mV/ECS lors du balayage aller, et lors du balayage retour le même potentiel de demi vague que le bismuth ainsi qu'un palier de courant limite de diffusion. Le mur après le palier de diffusion correspond là aussi au mur de réduction des protons dans ce milieu. Par conséquent, le système correspondant à la réduction du tellure élémentaire en tellure -II selon la réaction

$$Te^0 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2Te$$

n'est pas accessible. Le système Te^0/H_2Te n'est donc pas à prendre en compte dans les conditions adoptées. On peut en déduire que la vague est relative à la réduction du tellure +IV en tellure élémentaire suivant la réaction :

$$HTeO_2^+ + 4e^- + 3H^+ \rightarrow Te^0 + 2H_2O$$

L'exploration anodique par inversion du sens de balayage en potentiel est caractéristique de l'oxydation d'un dépôt sur l'électrode. En effet, le balayage développe un pic d'oxydation à +620 mV/ECS relatif à la réaction :

$$Te^0 + 2H_2O \rightarrow HTeO_2^+ + 4e^- + 3H^+$$

3 - Discussion

Les deux couples redox Bi^{3+}/Bi^0 et $HTeO_2^+/Te^0$ sont donc définis dans le milieu acide nitrique 1N. Il en résulte une quasi identité des deux potentiels de réduction à l'état élémentaire. Ceci nous nous laisse supposer que le procédé de synthèse par codéposition des deux éléments serait réalisable.

La différence de position des deux pics de réoxydation permettrait de vérifier si l'on dépose réellement du bismuth et du tellure sous forme élémentaire lors d'une éventuelle codéposition. Ce procédé devrait alors être complété par un traitement thermique bien approprié.

De façon à vérifier cette hypothèse, nous avons étudié le comportement électrochimique de solutions diluées de mélange de bismuth et de tellure

4 - Comportement électrochimique de solutions de rapport Bi/Te variable

Les expérimentations sont menées à l'aide de solutions diluées de rapport Bi/Te variable vis à vis de la stoechiométrie du tellurure de bismuth qui fixe ce rapport à 2/3. Les explorations sont menées jusqu'au mur de réduction des protons, et lors du balayage inverse, jusqu'à la réoxydation des composés électrodéposés.

a - Excès de bismuth : rapport Bi/Te = 4/3

Le voltampérogramme (figure 17) caractéristique d'une solution de concentration $[Bi^{3+}]$ = 7.0 10^{-3} M et $[Te^{IV+}]$ = 5.25 10^{-3} M comportant un excès de bismuth par rapport à la stoechiométrie de Bi_2Te_3 démontre la présence de deux signaux successifs. L'exploration vers les potentiels anodiques témoigne d'un comportement que nous pouvons attribuer à un dépôt biphasé avec un premier signal d'oxydation à +150 mV/ECS puis un second signal prédominant à +400 mV/ECS.

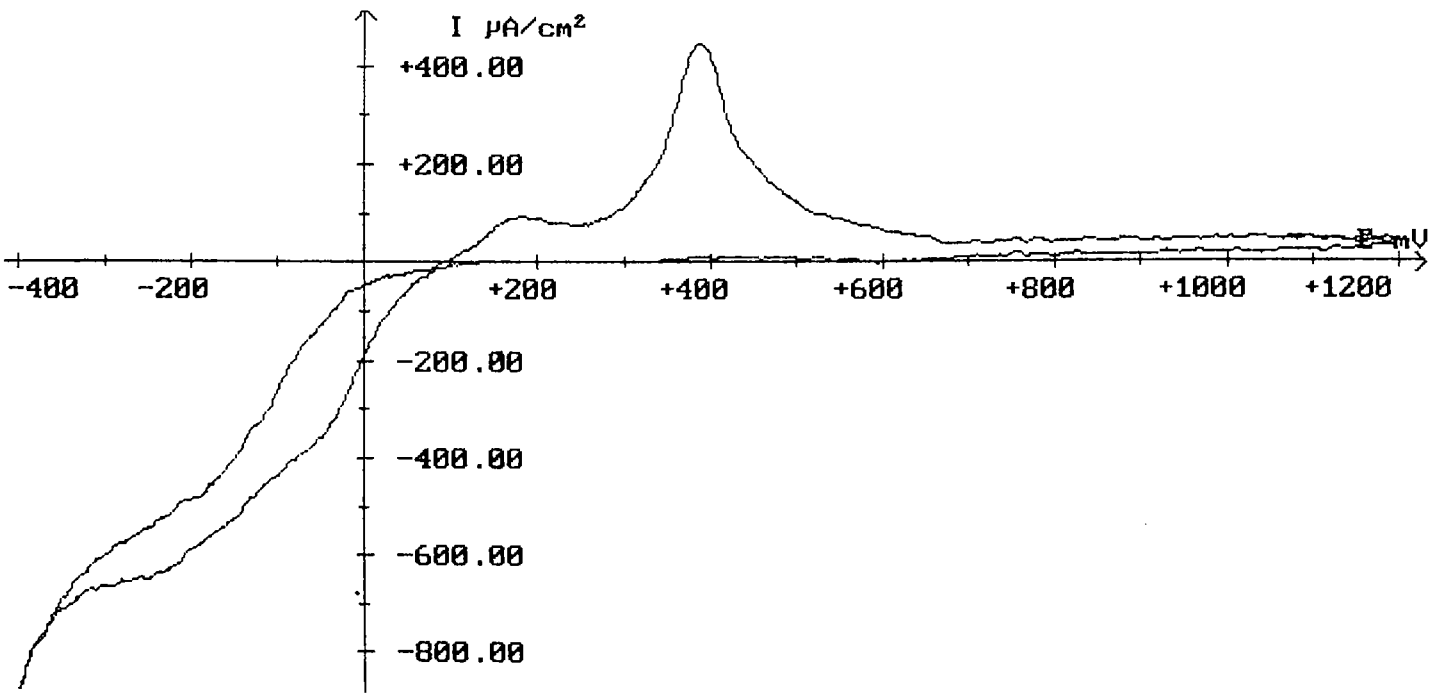


Figure 17 : comportement électrochimique d'une solution mélange de Bi^{3+} / $HTeO_2^+$ dans un rapport 4/3 en milieu HNO_3 1M : électrode de travail : platine tournante

électrode de référence : ECS

électrode auxiliaire : platine

v_{bal} = 60 mV/min

b - Excès de tellure : rapport Bi/Te = 2/4

Une telle composition de solution ($[Bi^{3+}] = 3.5\ 10^{-3}M$ et $[Te^{IV+}] = 7.0\ 10^{-3}M$) assure un excès de tellure par rapport à la stoechiométrie de Bi_2Te_3.

Le signal de réduction (figure 18) se développe sous la forme d'une vague unique avec un potentiel de demi vague égal à -50 mV/ECS.

Le comportement en réoxydation développe un signal centré sur +400 mV/ECS, déjà apparu dans l'étude précédente, mais présente également un épaulement qui compte tenu de sa position est attribuable à la manifestation électrochimique du tellure élémentaire.

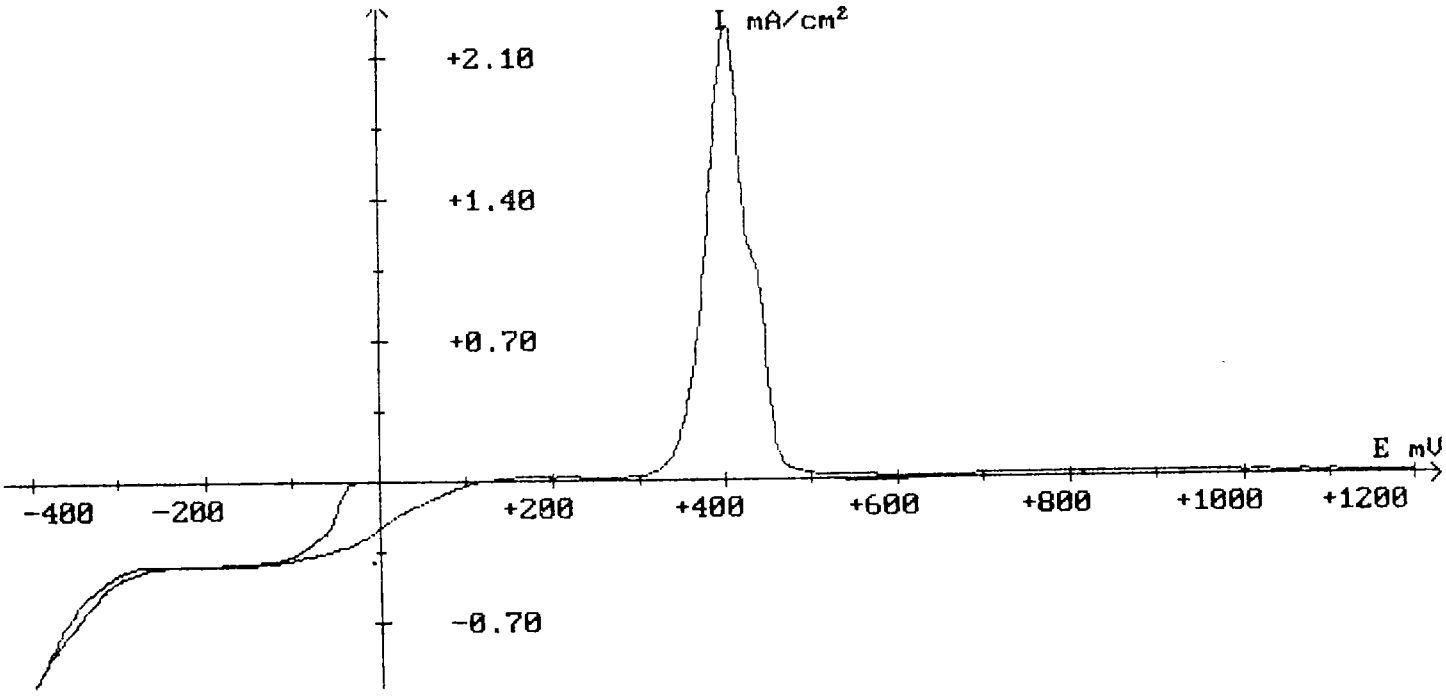


Figure 18 : comportement électrochimique d'une solution mélange de Bi^{3+} / $HTeO_2^+$ dans un rapport 2/4 en milieu HNO_3 1M : électrode de travail : platine tournante

électrode de référence : ECS

électrode auxiliaire : platine

v_{bal} = 60 mV/min

c - Mélange stoechiométrique : rapport Bi/Te = 2/3

Nous avons pour finir, étudié une solution à la stoechiométrie du composé Bi_2Te_3 ayant en concentration : $[Bi^{3+}] = 3.5\ 10^{-3}M$ et $[Te^{IV+}] = 5.25\ 10^{-3}M$.

Le tracé de courbe intensité-potentiel (figure 19) fait état d'une vague de réduction unique bien définie avec un potentiel de demi vague à -50 mV/ECS, et un seul pic de réoxydation dont la position en potentiel à +400 mV/ECS ne correspond ni à la réoxydation du bismuth, ni à celle du tellure métal.

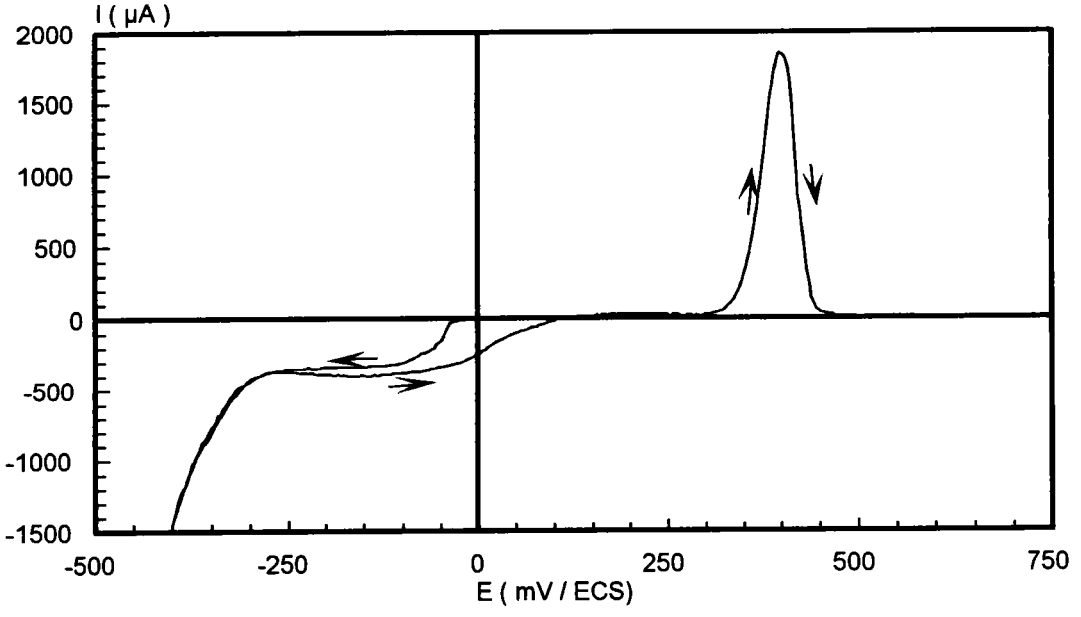


Figure 19 : comportement électrochimique d'une solution mélange de Bi^{3+} / $HTeO_2^+$ dans un rapport 2/3 en milieu HNO_3 1M : électrode de travail : platine tournante

électrode de référence : ECS

électrode auxiliaire : platine

vbal = 60 mV/min

5 - Comportement électrochimique d'un tellurure de bismuth de référence

L'étude des différentes solutions montre que les différents produits électrodéposés sont caractérisés par des comportements caractéristiques en oxydation. Nous avons alors étudié le comportement d'un composé Bi_2Te_3 de référence synthétisé par méthode T.H.M (travelling heater method) au Laboratoire de Physique du Solide du Professeur Scherrer.

a - Technologie utilisée

Le principe de cette étude repose sur le comportement en oxydation d'un composé porté en électrode. Le Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux possède une expérience déjà éprouvée de cette technologie, qu'il a appliqué notamment dans les réactions d'intercalation dans des matrices minérales [55]. Nous avons utilisé une méthode à liant de graphite permettant de fixer un lit de cristallites à la surface d'une électrode inerte. Le mode opératoire est le suivant : la surface d'un disque de platine est enduit au pinceau d'une suspension de graphite colloïdal (société Siceront KF) légèrement dilué dans un solvant organique volatil (méthylisobuthylcétone ou chloroforme par exemple). Lorsque la couche est suffisamment sèche, elle est appliquée sur un lit de l'échantillon solide broyé à étudier. Une simple pression manuelle assure l'adhérence et le contact électrique des cristallites. Comparée à une électrode massive, cette technique assure l'équipotentialité sur l'ensemble des cristallites. De plus, les faibles quantités de matière engagées, qui correspondent à de faibles épaisseurs de matériaux, permettent un traitement complet et rapide de l'ensemble des cristallites.

Remarque : ce mode opératoire simple et rapide, est en fait, équivalent à l'utilisation d'électrodes à pâte de graphite [56] ou de mélange graphite-téflon dans l'électrode de Rusicka [57].

b - étude du Bi_2Te_3 de référence

Le comportement en oxydation du tellurure de bismuth de référence de stoechiométrie $Bi_{2.04}Te_{2.96}$ est obtenu dans un montage à trois électrodes et dans des conditions expérimentales identiques à celles appliquées lors de l'étude des différentes solutions .

La courbe intensité-potentiel (figure 20) développe un seul pic d'oxydation du composé centré sur + 400 mV/ECS.

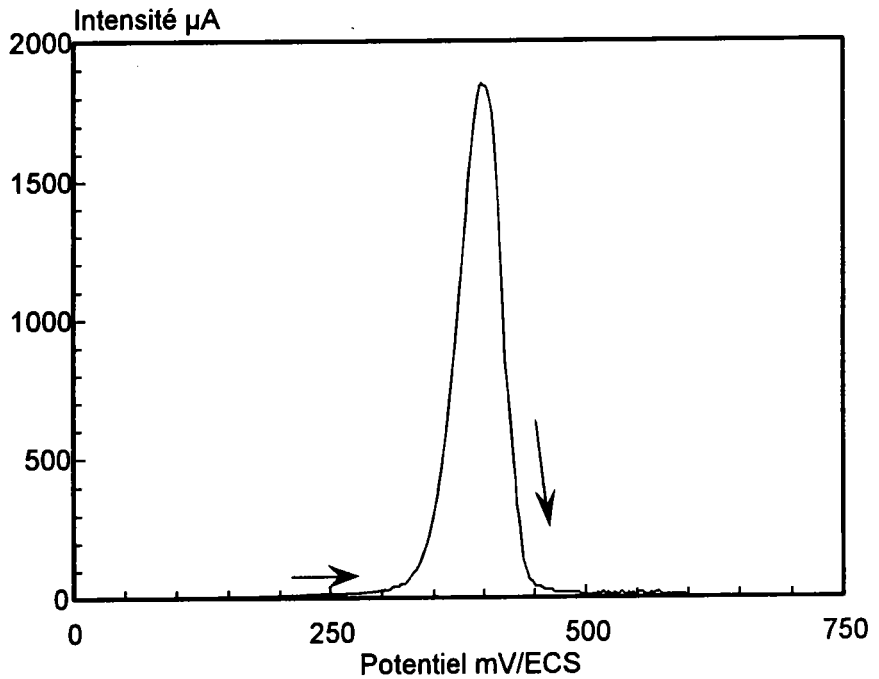


Figure 20 : comportement électrochimique en oxydation d'un tellurure de bismuth de référence en milieu HNO_3 1N : électrode de travail : Bi_2Te_3 de référence broyé sur lit de graphite

électrode de référence : ECS

électrode auxiliaire : platine

v_{bal} = 60 mV/min

6 - Discussion

Les voltampérogrammes relatifs aux solutions de mélanges, développent tous un même pic de réoxydation centré sur +400 mV/ECS, de manière analogue à ce qui est observé pour l'oxydation d'un produit Bi_2Te_3 de référence préparé par une autre voie. Le voltampérogramme

de la solution à la stoechiométrie du tellurure de bismuth (rapport Bi/Te = 2/3) est particulièrement intéressant dans la mesure où il ne développe qu'un seul signal de réduction et qu'un seul pic de réoxydation.

Le phénomène de codéposition, s'il y a lieu, doit présenter, lors d'une exploration anodique, deux pics de réoxydation relatifs l'un au bismuth métal, l'autre au tellure métal. Or nous observons dans notre cas, un signal unique caractéristique d'un système lent différent de ceux des deux éléments à l'état métallique. Donc la codéposition n'a pas lieu, et on peut supposer la mise en place d'un système redox conduisant à un alliage bismuth tellure suivant la réaction :

$$x\,Bi^{3+} + y\,HTeO_2^{+} + (3x + 4y)\,e^{-} + 3y\,H^{+} \rightarrow Bi_xTe_y + 2y\,H_2O$$

En conclusion, une solution dans un rapport Bi/Te de 2/3 semble être la composition de solution optimale pour l'obtention d'un alliage bismuth tellure par électroformation directe. De plus ce résultat est confirmé par l'étude électrochimique d'un tellurure de bismuth synthétisé par voie physique, puisque ce produit de référence et le produit électrodéposé développent le même pic de réoxydation.

IV - CARACTERISATION DE L'ALLIAGE ELECTROFORME

L'étude électrochimique initiale, fondée l'analyse des courbes intensité-potentiel prouve la synthèse d'alliage bismuth-tellure par voie électrochimique lors d'un balayage cathodique d'une solution acide contenant des ions bismuth III+ sous la forme Bi^{3+} et des ions tellurites Te^{IV+} sous la forme $HTeO_2^{+}$ en rapport Bi/Te = 2/3 vis à vis du composé Bi_2Te_3.

De manière à caractériser le matériau électroformé d'un point de vue cristallographique et composition chimique, nous avons déposé une quantité suffisante d'alliage par une méthode potentiostatique. De plus, le matériau peut également se définir par un potentiel normal du système red-ox dans lequel il s'est engagé, et par un produit de solubilité.

1 - Synthèse en mode potentiostatique

Au vue des courbes intensité-potentiel, nous avons réalisé la synthèse en mode potentiostatique d'un dépôt d'alliage bismuth-tellure. La courbe démontrant l'existence d'une vague de réduction bien définie, nous avons imposé un potentiel fixe de -150mV, situé sur le palier de courant limite de diffusion.

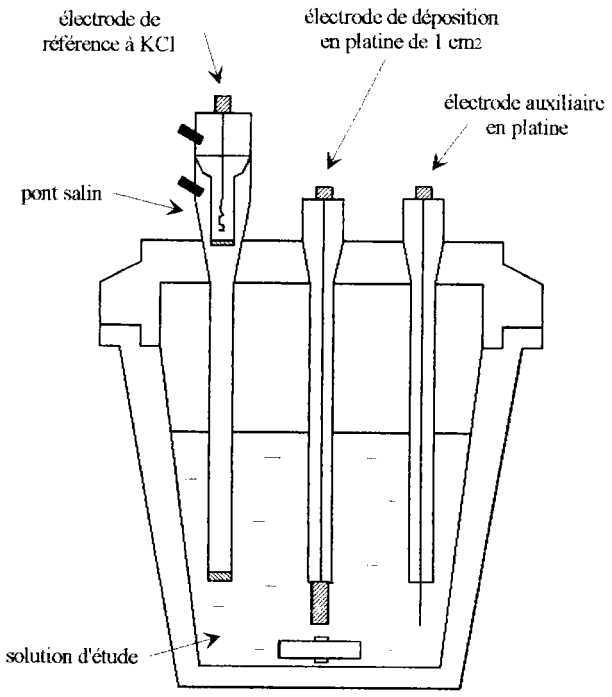


Figure 21 : schémas de la cellule de synthèse en mode potentiostatique

Ce potentiel est mesuré (figure 21) par rapport à l'électrode de référence au calomel à KCl saturé, et un suivi de l'intensité à l'électrode de travail en fonction du temps montre que le produit électroformé correspond bien au même système redox tout au long de la synthèse.

2 - Cristallographie

L'étude radiocristallographique a été effectuée au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de l'Université de Nancy I sur une partie du composé récupérée puis broyée.

Deux techniques radiocristallographiques sont utilisées :

- analyse par transmission sur chambre de Guinier IV (radiation K_α du cuivre)
- analyse par réflexion sur diffractomètre Inel (radiation K_α du cobalt)

L'examen radiocristallographique, du dépôt broyé pour retrouver un état de poudre, démontre une structure cristalline parfaitement organisée (figure 22) et conforme à la maille rhomboédrique-hexagonale du tellurure de bismuth. En effet, toutes les raies observées sont indexées et correspondent aussi bien en d_{hkl} qu'en intensité i_{hkl} au cliché théorique du tellurure de bismuth Bi_2Te_3 (tableau 4).

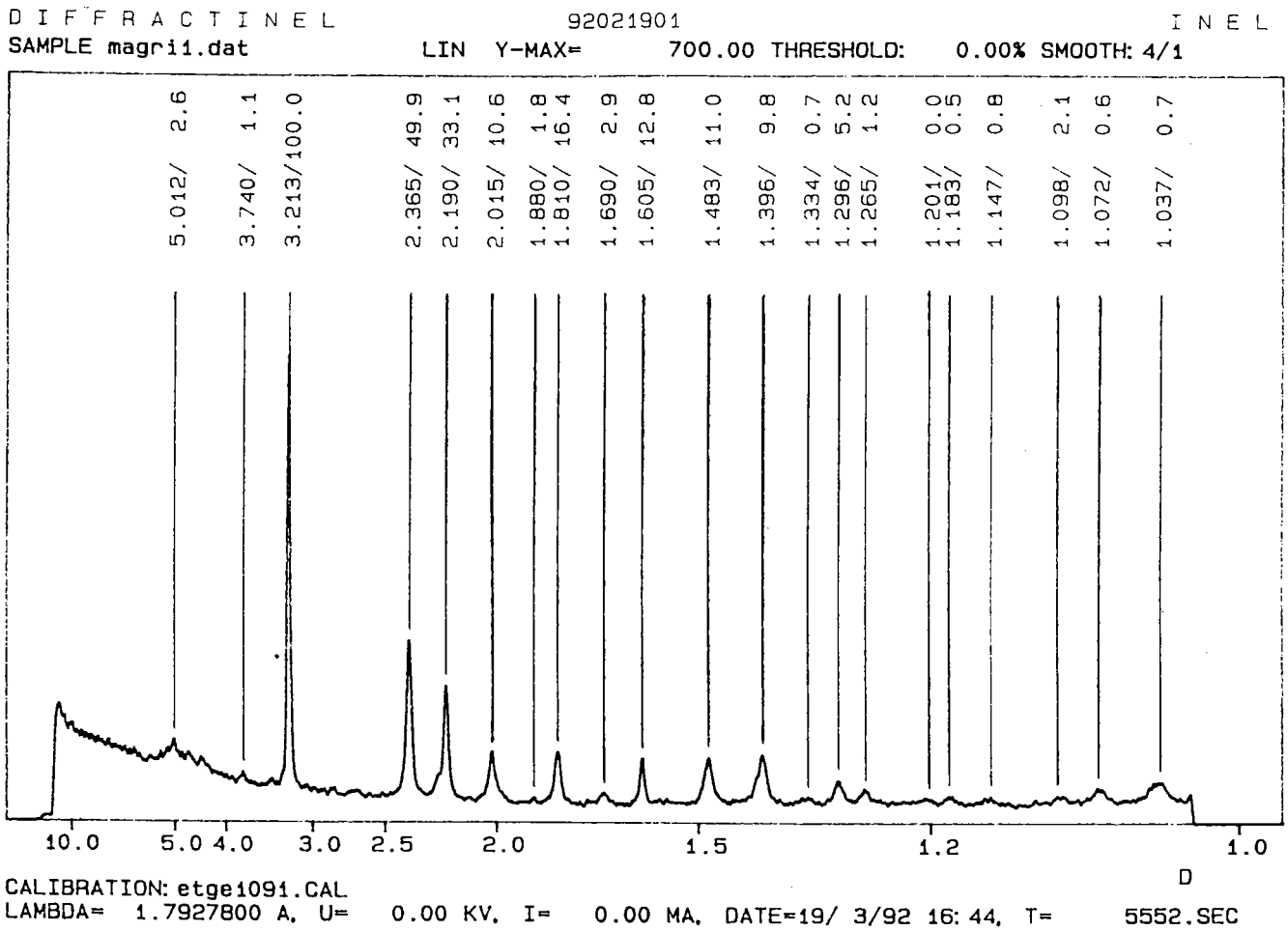


Figure 22 : diffractogramme par réflexion sur le composé electrodéposé broyé

d_{hkl}	d_{hkl} théorique	I_{hkl}	I_{hkl} théorique
3.740	3.767	1.1	4
3.213	3.222	100.0	100
2.365	2.376	49.9	25
2.190	2.192	33.1	25
2.015	2.03	10.6	6
1.810	1.812	16.4	8
1.690	1.693	2.9	1
1.605	1.611	12.8	6
1.483	1.475	11.0	2
1.396	1.397	9.8	6
1.296	1.298	5.2	4
1.265	1.266	1.2	2

Tableau 4 : d_{hkl} et i_{hkl} observées et théoriques

Les paramètres de la maille hexagonale, affinés par une méthode des moindres carrés à partir des distances réticulaires observées sont eux aussi tout à fait comparables à ceux du monocristal du tellurure de bismuth (tableau 5).

	$a_h = b_h$	c_h	
composé electrodéposé	4.384 (2)	30.11 (3)	
monocristal	4.3835	30.360	[4]

Tableau 5 : comparaison des paramètres de maille

On peut donc conclure de cette étude cristallographique que le composé électrodéposé lors de la synthèse potentiostatique est bien un alliage bismuth tellure de structure identique à celle de Bi_2Te_3.

3 - Etude de la stoechiométrie

La stoechiométrie du composé électrodéposé par mode potentiostatique est déterminée à l'aide de deux méthodes :

- une méthode de détermination directe de la stoechiométrie par microsonde électronique. Cette analyse s'effectue par une moyenne sur dix points d'analyse.
- une méthode par dosage volumétrique conduisant après mise en solution du composé à la détermination du rapport Bi/Te du produit électrodéposé (chapitre II paragraphe VI)

Les résultats obtenus par analyse microsonde et par dosages volumétriques conduisent à la même stoechiométrie du composé correspondant à un rapport bismuth sur tellure de 0.636 soit à un composé de stoechiométrie $Bi_{1.96}Te_{3.04}$.

V - THERMODYNAMIQUE ELECTROCHIMIQUE

La réaction traduisant la synthèse électrochimique de l'alliage Bi_2Te_3, compte tenu de nos conditions de milieu (pH = 0), s'écrit sous la forme :

$$2Bi^{3+} + 3HTeO_2^{+} + 9H^{+} + 18e^{-} \rightarrow Bi_2Te_3 + 6H_2O$$

Elle est caractérisée par :

$$E = E^{0}_{Te^{IV+}/Bi_2Te_3} + \frac{0.06}{18}\log\frac{\left|Bi^{3+}\right|^{2}\left|HTeO_2^{+}\right|^{3}\left|H^{+}\right|^{9}}{1} \qquad \textit{formule I}$$

Le composé Bi_2Te_3 peut se dissoudre suivant la réaction :

$$Bi_2Te_3 \rightarrow 2Bi^{3+} + 3Te^{II-}$$

avec une constante de dissociation apparente :

$$K_s^{app} = \left|Bi^{3+}\right|^{2}\left|Te^{II-}\right|^{3} \qquad \textit{formule II}$$

La réduction de Te^{IV+} en Te^{II-} s'écrit

$$3HTeO_2^+ + 9H^+ + 18e^- \rightarrow 3Te^{II-} + 6H_2O$$

Elle est caractérisée par la loi de Nernst :

$$E = E^0_{Te^{IV+}/Te^{II-}} + \frac{0.06}{18}\log\frac{\left|HTeO_2^+\right|^3\left|H^+\right|^9}{\left|Te^{II-}\right|^3}$$

et en faisant apparaître la constante de dissociation on obtient :

$$E = E^0_{Te^{IV+}/Te^{II-}} + \frac{0.06}{18}\log\frac{\left|HTeO_2^+\right|^3\left|H^+\right|^9\left|Bi^{3+}\right|^2}{\left|Te^{II-}\right|^3\left|Bi^{3+}\right|^2}$$

d'où :

$$E = E^0_{Te^{IV+}/Te^{II-}} + \frac{0.06}{18}\log\frac{\left|HTeO_2^+\right|^3\left|H^+\right|^9\left|Bi^{3+}\right|^2}{K_s^{app}} \qquad \textit{formule III}$$

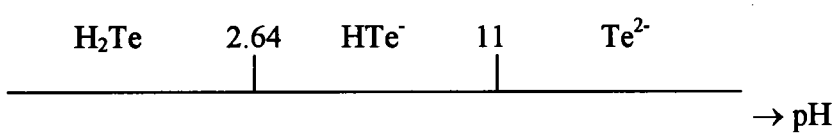
En comparant les formules I et III, nous en déduisons :

$$E^0_{Te^{IV+}/Bi_2Te_3} = E^0_{Te^{IV+}/Te^{II-}} + \frac{0.06}{18}\log\frac{1}{K_s^{app}}$$

On obtient finalement :

$$\boxed{E^0_{Te^{IV+}/Bi_2Te_3} = E^0_{Te^{IV+}/Te^{II-}} + 0.0033pK_s^{app} \qquad \textit{formule IV}}$$

De plus, Te^{II-} existe sous différentes formes en fonction du pH [53] :



avec H_2Te : $pK_{a2} = 2.64$ et $pK_{a1} = 11$

Donc :

$$\begin{aligned}\left|Te^{II-}\right| &= \left|Te^{2-}\right| + \left|HTe^{-}\right| + \left|H_2Te\right| \\ &= \left|Te^{2-}\right| + \frac{\left|H^+\right|\left|Te^{2-}\right|}{Ka_1} + \frac{\left|H^+\right|\left|HTe^{-}\right|}{Ka_2} \\ &= \left|Te^{2-}\right| + \frac{\left|H^+\right|\left|Te^{2-}\right|}{Ka_1} + \frac{\left|H^+\right|\left|H^+\right|\left|Te^{2-}\right|}{Ka_2 Ka_1}\end{aligned}$$

Donc on obtient :

$$\left|Te^{II-}\right| = \left|Te^{2-}\right| \times \left|1 + \frac{\left|H^+\right|}{Ka_1} + \frac{\left|H^+\right|^2}{Ka_1 Ka_2}\right|$$

La formule II est alors équivalente à :

$$K_s^{app} = \left|Bi^{3+}\right|^2 \left|Te^{II-}\right|^3 = \left|Bi^{3+}\right|^2 \left|Te^{2-}\right|^3 \times \left|1 + \frac{\left|H^+\right|}{Ka_1} + \frac{\left|H^+\right|^2}{Ka_1 Ka_2}\right|^3$$

et :

$$K_s^{app} = K_s^{abs} \times \left|1 + \frac{\left|H^+\right|}{10^{-2.64}} + \frac{\left|H^+\right|^2}{10^{-2.64}\,10^{-11}}\right|^3 \qquad \textit{formule V}$$

Compte tenu de la relation IV, il est nécessaire de connaître les potentiels normaux $E^0_{Te^{IV+}/Bi_2Te_3}$ et $E^0_{Te^{IV+}/Te^{II-}}$ afin de déterminer la constante de dissociation apparente pK_s^{app}.

Le premier potentiel normal est obtenu expérimentalement : nous avons mesuré le potentiel de Bi_2Te_3 électroformé dans une solution de synthèse dont la composition est la suivante :

$$\left|Bi^{3+}\right| = 3.332\ 10^{-2}\,M$$
$$\left|HTeO_2^+\right| = 5.34\ 10^{-2}\,M$$
$$\left|HNO_3\right| = 1\,M$$

La valeur expérimentale obtenue est égale à 0.275 V/ECS soit 0.517 V/ENH_2.

Par la relation I on obtient

$$E^0_{Te^{IV+}/Bi_2Te_3} = E_{experimental} - \frac{0.06}{18}\log\left|Bi^{3+}\right|^2\left|HTeO_2^+\right|^3\left|H^+\right|^9$$

donc

$$E^0_{Te^{IV+}/Bi_2Te_3} = 0.517 - 0.0033 \times \log((5.34\ 10^{-2})^3 \times (3.32\ 10^{-2})^2 \times (1)^9)$$
$$= 0.540\ V$$

En ce qui concerne le potentiel du système Te^{IV+}/Te^{II-}, nous pouvons le calculer à partir des données figurant dans le Pourbaix pour les couples $HTeO_2^+/Te^0$ et Te^0/H_2Te soit [53] :

$$E^0_{HTeO_2^+/Te^0} = 0.551 - 0.044pH$$
$$E^0_{Te^0/H_2Te} = -0.739 - 0.06pH$$

A pH = 0, on a :

$$E^0_{HTeO_2^+/H_2Te} = \frac{4 \times 0.551 + 2 \times (-0.739)}{6} = 0.121\ V$$

De la relation IV, on détermine alors pK_s^{app} :

$$pK_s^{app} = \frac{E^0_{Te^{IV+}/Bi_2Te_3} - E^0_{Te^{IV+}/Te^{II-}}}{0.0033}$$
$$pK_s^{app} = 125$$
$$d'où\ K_s^{app} = 10^{-125}$$

La constante de solubilité de Bi_2Te_3 est donc égale à

$$K_s^{abs} = \frac{K_s^{app}}{\left|1 + \frac{\left|H^+\right|}{10^{-2.64}} + \frac{\left|H^+\right|^2}{10^{-2.64} \times 10^{-11}}\right|^3}$$

à pH = 0 on obtient :

$$K_s^{abs} = \frac{K_s^{app}}{\left|1 + 10^{2.64} + 10^{13.64}\right|^3} = \frac{10^{-125}}{8.31\ 10^{40}}$$
$$pK_s^{abs} = 166$$

L'ordre de grandeur de cette valeur est cohérent avec celui du sulfure de bismuth Bi_2S_3 ($pK_s = 97$), [57-58] en remarquant qu'un tellurure est moins soluble qu'un sulfure du fait de sa covalence plus marquée.

VI - MISE EN PLACE D'UN DOSAGE PERMETTANT D'OBTENIR LA COMPOSITION DES PRODUITS ELECTRO-DEPOSES

Généralement, les mesures de stoechiométrie (Bi_xTe_y) s'effectuent à l'aide d'une microsonde électronique. Or, comme cet appareillage est relativement peu répandu et très sollicité, et pour réaliser ces contrôles d'une manière continue et en routine directement dans notre laboratoire, nous avons mis en place des protocoles de dosages originaux à base de techniques volumétriques avec suivis potentiométriques.

Nous définirons, dans un premier temps, les dosages du bismuth seul et du tellure seul avant d'étendre ces applications au contrôle des solutions de synthèse. Puis, nous étendrons ces contrôles à la détermination de la stoechiométrie d'un composé de référence pour comparer les résultats obtenus par cette méthode à ceux de la microsonde électronique. Enfin, nous appliquerons ces techniques aux composés électrodéposés après une mise en solution bien appropriée.

1 - Approche bibliographique

a - le bismuth

Dans les solutions utilisées, nous avons observé que seul la valence +III du bismuth est présente. En effet, on peut rencontrer les cations Bi^{3+} à pH=0 mais dès pH =1-2, les sels de bismuthyle commencent à précipiter. Plusieurs méthodes de dosages quantitatifs du bismuth tel

que la gravimétrie, la volumétrie, les méthodes électrochimiques et colorimétries [59-60-61-62] sont connues mais ces techniques ne sont fiables que lorsque le bismuth est isolé puisque la plupart des réactifs ne sont pas sélectifs. De plus, le tellure est un ion particulièrement gênant pour l'application de ces techniques.

Nous avons donc mis en place une méthode volumétrique quantitative avec un suivi potentiométrique du bismuth en présence de tellure permettant de contrôler la teneur en bismuth dans les solutions et les produits électrodéposés.

Le choix de la méthode est fondé sur la complexation de Bi^{3+} par l'EDTA selon la réaction :

$$Bi^{3+} + Y^{4-} \rightarrow BiY^{-}$$

La valeur de la constante absolue de complexation (pK_d=26) du bismuth par l'EDTA est suffisamment élevée pour qu'une réaction quantitative de complexation soit encore exploitable malgré l'effet de protonation de l'ion Y^{4-}.

L'absence de détection directe de point final exige la pratique d'un dosage en retour de l'excès d'EDTA par du mercure Hg^{2+}.

b - le tellure

Le tellure et ses composés présentent de nombreuses analogies avec le soufre et le sélénium. Ainsi, les différentes valences observées sont Te^{-II}, Te^{0}, Te^{+IV} et Te^{+VI}. Nous avons vu qu'une attaque à l'acide nitrique conduit au Tellure +IV par la relation :

$$Te^{0} + 5H^{+} + 2H_2O \rightarrow HTeO_2^{+} + 4H_2$$

De même que pour le bismuth, on peut doser quantitativement le tellure par gravimétrie, volumétrie, électrochimie et colorimétrie [61-62-63-64]. Dans ce cas, nous nous intéressons à la volumétrie et plus particulièrement aux réactions d'oxydoréduction. En effet, les tables de potentiels normaux montrent que le tellure +IV est oxydable en tellure +VI par du dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$.

Cependant, cette réaction présente une cinétique lente; c'est pourquoi nous effectuons là encore un dosage en retour. Le dosage de l'excès de chrome +VI par du fer +II permet, par un suivi potentiométrique à une électrode indicatrice de platine, de déterminer la concentration initiale en tellure +IV.

c - Appareillage

Les différents dosages sont effectués par un titrateur automatique T.T.Processeur-2 associé à une burette électronique EBX3 (société Tacussel). Pour la pratique de ces techniques volumétriques, nous avons développé un logiciel capable de dialoguer par voie série RS232 avec le TTP2. L'intérêt de ce logiciel était également la possibilité de stocker des données, des résultats et des courbes dans un fichier.

2 - Méthodes de dosage

a - Méthodes de dosages du bismuth

Le bismuth est dosé en retour par un excès d'EDTA. Le titrant est une solution de mercure II+ et le suivi potentiométrique s'effectue à l'aide d'une électrode à J de mercure dont le potentiel est donné par rapport à l'électrode à calomel à KCl saturé.

α - préparation et étalonnage des solutions.

Les solutions utilisées ont une concentration de M/100 et sont préparées en milieu légèrement acide. La solution d'EDTA est obtenue par pesée du sel disodique dihydraté $C_{10}H_{14}Na_2O_2,2H_2O$ de pureté analytique. La solution de mercure Hg^{2+} M/100 est obtenue par dissolution en milieu acide de nitrate de mercure $Hg(NO_3)_2,H_2O$ et la solution étalon de plomb +II par dissolution d'une pesée exacte de nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$.

Pour connaître avec précision les molarités utilisées, c'est à dire des solutions de Hg^{2+} et d'Y^{4-}, nous avons procédé à un étalonnage en deux temps.

β - dosage quantitatif du bismuth

Nous avons montré que le bismuth +III se complexe avec l'EDTA en milieu acide. Le dosage en retour de l'excès d'EDTA par du mercure +II permet donc de déterminer la concentration initiale en Bismuth +III.

Le dosage est basé sur les deux réactions suivantes :

$$Y^{4-} + Bi^{3+} \rightarrow BiY^{-}$$

$$Y^{4-} + Hg^{2+} \rightarrow HgY^{2-}$$

On obtient ainsi les relations suivantes :

$$T_{Bi^{3+}} \times V_{Bi^{3+}} = T_{Y^{4-}} \times V_{Y^{4-}consomme}$$

or $$T_{Y^{4-}} \times V_{Y^{4-}consomme} = T_{Y^{4-}} \times V_{Y^{4-}initial} - T_{Y^{4-}} \times V_{Y^{4-}exces}$$

et $$T_{Y^{4-}} \times V_{Y^{4-}exces} = T_{Hg^{2+}} \times V_{Hg^{2+}}$$

La concentration en bismuth est donc donnée par :

$$T_{Bi^{3+}} = \frac{T_{Y^{4-}} \times V_{Y^{4-}initial} - T_{Hg^{2+}} \times V_{Hg^{2+}}}{V_{Bi^{3+}}}$$

γ - Application à une solution de bismuth

Nous appliquons le dosage à une solution de bismuth +III obtenue par attaque nitrique de nitrate de bismuth ($Bi(NO_3)_3,5H_2O$).

A une prise d'essai de bismuth +III, on ajoute de l'EDTA en excès. Le milieu de dosage est une solution d'acide nitrique 0.05N.

Les résultats obtenus sont les suivants :

[Bi^{3+}] mole/litre	
1.0003 10^{-2}	
0.9952 10^{-2}	
0.9899 10^{-2}	
0.9994 10^{-2}	
0.9960 10^{-2}	
0.9942 10^{-2}	**écart type** = 0.0056 10^{-2}
0.9972 10^{-2}	
0.9982 10^{-2}	$[Bi^{3+}]_{moyen}$ = 0.9963 10^{-2} mole/litre
0.9978 10^{-2}	
1.0010 10^{-2}	
0.9996 10^{-2}	
0.9780 10^{-2}	
1.0000 10^{-2}	
1.0005 10^{-2}	
0.9966 10^{-2}	

La concentration calculée à partir de la masse pesée, est de 0.9967 10^{-2} mole/litre. Donc les résultats obtenus sont très cohérents avec la valeur attendue. Ce dosage étant bien adapté à une solution de bismuth seul, nous avons étendu cette étude avec les mêmes concentrations en bismuth mais en présence de tellure dans des proportions équivalentes à celles des solutions de synthèse.

Pour la même prise d'essai de solution de bismuth, un ajout de Te^{+IV} est effectué. Les résultats sont rassemblés ci-après

[Bi^{3+}] mole/litre	
0.9991 10^{-2}	
1.0018 10^{-2}	**écart type** = 0.0037 10^{-2}
0.9936 10^{-2}	
0.9966 10^{-2}	$[Bi^{3+}]_{moyen}$ = 0.9965 10^{-2} mole/litre

On conclut que le dosage garde la même performance en présence ou non de tellure. Le tellure n'ayant pas d'influence sur le dosage du bismuth, cette technique semble donc tout à fait adaptée aux déterminations de stoechiométrie des solutions de synthèse et des produits électrodéposés. La figure 23 donne un exemple de courbe de dosage.

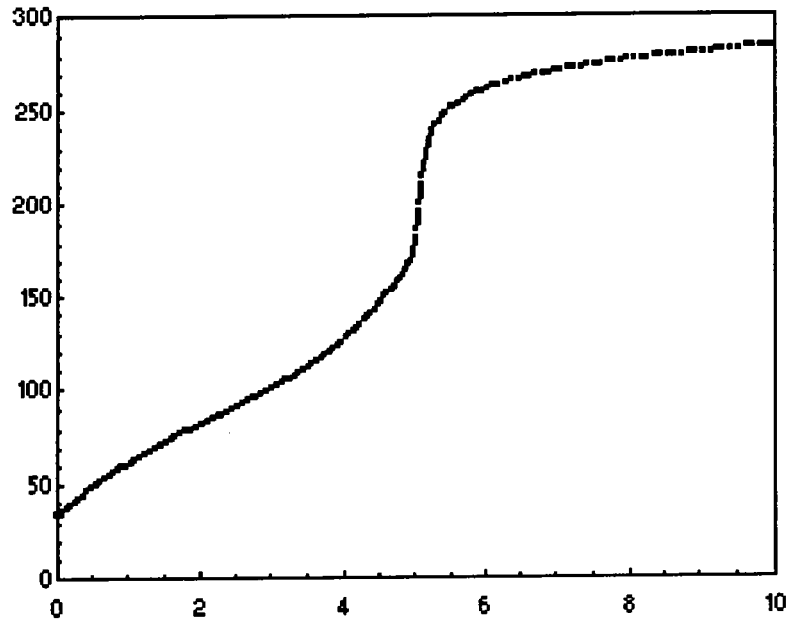


Figure 23 : Courbe de dosage de l'excès d'EDTA par Hg^{2+}:

E (mV) en fonction du volume de Hg^{2+} versé (ml)

b - Méthodes de dosage du tellure

Pour des raisons de cinétique, nous avons choisi un dosage en retour du Tellure +IV par un excès de Cr +VI avec suivi potentiométrique. En effet, les potentiels normaux d'oxydoréduction des couples Cr^{+VI}/Cr^{3+} et Te^{+VI}/Te^{+IV} sont tels que l'oxydation du tellure +IV par le chrome +VI est possible suivant les réactions :

$$6e^- + Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$2H_2O + HTeO_2^+ \rightarrow H_2TeO_4 + 3H^+ + 2e^-$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 5H^+ + 3HTeO_2^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + H_2O + 3H_2TeO_4$$

L'électrode indicatrice est une électrode de platine tandis que la référence est une électrode au calomel à KCl saturé.

α - Préparation et étalonnage des différentes solutions utilisées

Le titrant est une solution de fer +II préparée par dissolution en milieu acide de la masse de sel de Mohr $(NH_4)_2Fe(SO_4)$, $6H_2O$ correspondant à une solution N/50. La solution étalon de chrome +VI N/6 s'obtient par pesée exacte de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$.

β - Dosage quantitatif du Tellure

Le dosage de l'excès de chrome à la valence +VI par le fer +II préalablement étalonné permet de trouver la concentration initiale en Te +IV par les relations suivantes :

$$N_{Cr^{VI+}} \times V_{Cr^{VI+}_{initial}} = N_{Cr^{VI+}} \times V_{Cr^{VI+}_{consomme}} + N_{Cr^{VI+}} \times V_{Cr^{VI+}_{exces}}$$

or $$N_{Cr^{VI+}} \times V_{Cr^{VI+}_{consomme}} = N_{Te^{IV+}} \times V_{Te^{IV+}}$$

et $$N_{Cr^{VI+}} \times V_{Cr^{VI+}_{exces}} = N_{Fe^{2+}} \times V_{Fe^{2+}}$$

$$N_{Te^{IV+}} = \frac{N_{Cr^{VI+}} \times V_{Cr^{VI+}_{initial}} - N_{Fe^{2+}} \times V_{Fe^{2+}}}{V_{Te^{2+}}}$$

soit encore $$T_{Te^{IV+}} = \frac{N_{Te^{IV+}}}{2}$$

$$\Rightarrow T_{Te^{IV+}} = \frac{N_{Cr^{VI+}} \times V_{Cr^{VI+}_{initial}} - N_{Fe^{2+}} \times V_{Fe^{2+}}}{2 \times V_{Fe^{IV+}}}$$

γ - application à une solution de tellure

Une solution de tellure +IV préparée par attaque nitrique de tellurite de potassium K_2TeO_3 est dosée par ajout de chrome +VI en excès en milieu H_3PO_4/H_2SO_4. Au bout d'une heure le tellure +IV est totalement oxydé en tellure +VI. L'excès de chrome +VI est alors dosé en retour par le fer +II. les résultats obtenus sont les suivants :

[Te^{+IV}] mole/litre	
$5.1926\ 10^{-3}$	
$5.1896\ 10^{-3}$	
$5.1846\ 10^{-3}$	
$5.2024\ 10^{-3}$	**écart type** = $0.0064\ 10^{-3}$
$5.1846\ 10^{-3}$	
$5.1964\ 10^{-3}$	$[Te^{+IV}]_{moyen} = 5.1913\ 10^{-3}$
$5.1944\ 10^{-3}$	
$5.1944\ 10^{-3}$	
$5.1866\ 10^{-3}$	
$5.1826\ 10^{-3}$	

La pesée de tellurite donne une concentration de tellure +IV théorique de $5.1921\ 10^{-3}$ mole/litre. Ce dosage est donc bien adapté au dosage des solutions de tellure seul. De plus la performance de ce dosage est conservée en présence de bismuth.

Ce dosage est donc bien adapté aux dosages des solutions des différentes solutions de synthèse.

La figure 24 représente la courbe de dosage directe et sa dérivée pour un titrage de l'excès de chrome +VI par du fer +II.

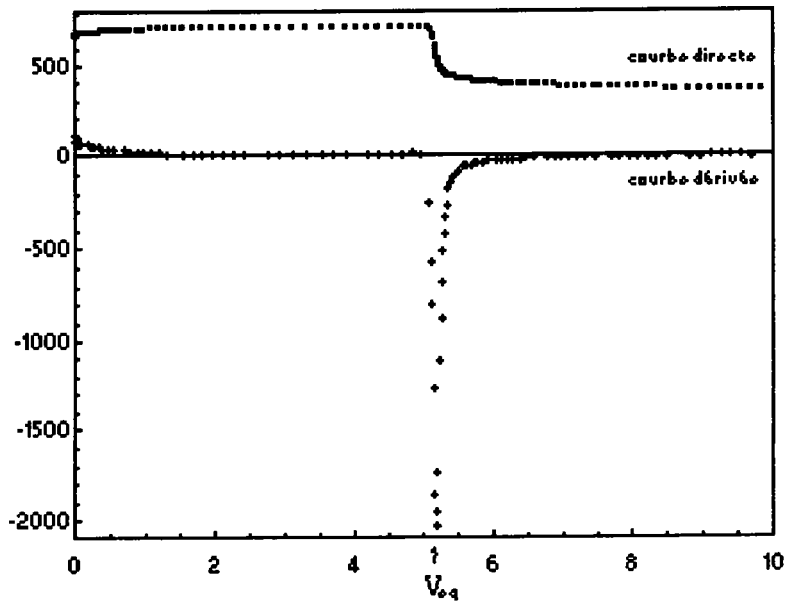


Figure 24 : Courbe de dosage de l'excès de Cr^{VI+} par Fe^{2+}:

E (mV) en fonction du volume de Fe^{2+} versé (ml)

c - application au contrôle des solutions de synthèse

Nous allons appliquer ces différents dosages aux solutions de synthèse. Ces solutions de synthèse correspondent à des solutions contenant du bismuth +III et du tellure +IV en milieu acide nitrique 1N.

Les résultats obtenus pour une solution prévue dans un rapport Bi/Te de 2/3, rapport correspondant à la stoechiométrie du composé Bi_2Te_3 sont donnés ci-après :

[Bi^{+3}] mole/litre		**[Te^{+IV}] mole/litre**	
$3.2415\ 10^{-2}$		$4.8187\ 10^{-2}$	
$3.2244\ 10^{-2}$		$4.7111\ 10^{-2}$	
$3.2498\ 10^{-2}$		$4.7888\ 10^{-2}$	
$3.2869\ 10^{-2}$		$4.7537\ 10^{-2}$	
$3.1931\ 10^{-2}$		$4.7828\ 10^{-2}$	
$3.2571\ 10^{-2}$		$4.7596\ 10^{-2}$	
écart type :	$0.0280\ 10^{-2}$		$0.0330\ 10^{-2}$
$[Bi^{+3}]_{moyen}$:	$3.2421\ 10^{-2}$	**$[Te^{+IV}]_{moyen}$:**	$4.7691\ 10^{-2}$

Les concentrations en bismuth et tellure étant déterminées, on peut définir la solution par son rapport Bi/Te soit ici 0.679. Le rapport défini peut également correspondre à une stoechiométrie Bi_xTe_y correspondant dans ce cas à un composé $Bi_{2.02}Te_{2.98}$. Ainsi, le rapport des concentrations dans les solutions de synthèse peut être comparé au rapport Bi/Te des composés électrodéposés avec la même solution.

Nous avons également vérifié la teneur de trois solutions de synthèse ayant un rapport Bi/Te nettement différent de la valeur 2/3. Les résultats figurent dans le tableau 6 sur lequel est également indiqué l'excès de Bi^{+3} par rapport à la solution de référence de rapport 2/3.

[Bi^{+3}] mole/litre	**[Te^{+IV}] mole/litre**	**% Bi^{+3} en excès**	**rapport Bi/Te**
$3.24\ 10^{-2}$	$4.77\ 10^{-2}$	6 %	0.679
$5.09\ 10^{-2}$	$4.79\ 10^{-2}$	59.5 %	1.062
$6.75\ 10^{-2}$	$4.77\ 10^{-2}$	112.9 %	1.415

Tableau 6 : Résultats de dosages de solutions de synthèse de rapports Bi/Te différents

Ces solutions ont été envisagées pour étudier l'influence de la composition de l'électrolyte sur la stoechiométrie des composés électrodéposés.

d - conclusion

Les dosages mis en place montrent que l'on peut obtenir, d'une manière quantitative, les teneurs en bismuth et tellure non seulement dans des solutions où chaque cation est seul présent, mais également dans les différentes solutions de synthèse. Devant la réalité de ces méthodes, nous avons envisagé de les appliquer à la détermination de la stoechiométrie des composés électrodéposés après une mise en solution appropriée.

3 - Contrôle de la stoechiométrie d'échantillons solides

On se propose de contrôler la stoechiométrie des échantillons électrodéposés. Après attaque acide d'une masse exacte de composé et mise en fiole de la solution obtenue, on dose le tellure et le bismuth par les méthodes de dosage décrites précédemment. On peut ainsi définir le rapport Bi/Te du composé dissout, donc exprimer la stoechiométrie du composé par rapport à Bi_xTe_y en posant $x + y = 5$, et le rapport Bi/Te = a.

On aboutit alors à :

$$y = \frac{5}{1 + a}$$

$$x = 5 - y$$

Une étude préalable s'est portée sur un échantillon de référence.

Le composé de référence est le même que celui dont on a étudié le comportement électrochimique en oxydation, et dont la stoechiométrie $Bi_{2.04}Te_{2.96}$ a été déterminée par analyse microsonde électronique.

a - mise en solution

La dissolution des composés de référence s'effectue par attaque acide à l'acide nitrique 0.5N : après pesée exacte d'une masse de produit de référence, on ajoute environ 25 ml d'acide nitrique 0.5 N et 1 ml d'acide sulfurique 36 N. On chauffe au bec Bunsen jusqu'à ébullition. Après refroidissement, on ajuste le volume dans une fiole jaugée.

b - mode opératoire

Pour le dosage du tellure, on prélève 40 ml de solution obtenue après attaque acide à laquelle on ajoute 10 ml de chrome +VI. On attend environ une heure pour que l'oxydation du tellure +IV soit totale, ensuite on ajoute H_2SO_4 et H_3PO_4 et on dose l'excès de chrome +VI par le fer +II.

Pour le bismuth, on prélève 40 ml de solution auxquels on ajoute 10 ml d'EDTA. L'excès d'EDTA est alors dosé par du mercure +II.

c - dosage du bismuth

Les résultats des dosages du bismuth sont rassemblés dans le tableau 7.

échantillon n°	***masse pesée mg***	***nb de moles de Bi^{3+} théorique***	***nb de moles de Bi^{3+} exp***	***% massique en Bi^{3+}***
1	15.3	$3.81\ 10^{-5}$	$3.86\ 10^{-5}$	52.7
2	14.9	$3.71\ 10^{-5}$	$3.99\ 10^{-5}$	56.0
3	15.0	$3.73\ 10^{-5}$	$3.78\ 10^{-5}$	52.6
4	15.7	$3.91\ 10^{-5}$	$3.23\ 10^{-5}$	43.0
5	14.9	$3.71\ 10^{-5}$	$3.83\ 10^{-5}$	53.7
6	15.2	$3.78\ 10^{-5}$	$3.98\ 10^{-5}$	54.7
7	17.0	$4.23\ 10^{-5}$	$4.15\ 10^{-5}$	51.0
8	14.8	$3.68\ 10^{-5}$	$3.77\ 10^{-5}$	53.2
9	17.0	$4.23\ 10^{-5}$	$4.38\ 10^{-5}$	53.8
10	14.5	$3.61\ 10^{-5}$	$3.85\ 10^{-5}$	55.5

Tableau 7 : Résultats du dosage du bismuth pour le composé de référence

On constate en comparant les résultats théoriques et pratiques que la méthode de dosage utilisée pour le bismuth est bien appropriée aux échantillons solides. De plus cette méthode de dosage est encore valable pour des nombres de moles de l'ordre de $3\ 10^{-5}$ M.

Les résultats expérimentaux comparés à la valeur attendue confirment la validité du dosage. Le pourcentage massique moyen de bismuth +III présent dans le composé est de 52.6 % avec un écart-type de 3.7 si on élimine le pourcentage trouvé pour l'échantillon n°4 qui paraît faux puisque totalement différent des autres résultats pour une masse équivalente.

d - dosage du tellure

Les résultats des teneurs en tellure dans les mêmes échantillons que ceux dosés ci-dessus, sont rassemblés dans le tableau 8.

échantillon n°	***masse pesée mg***	***nb de moles en Te^{4+} théorique***	***nb de moles en Te^{4+} expérimental***	***% massique Te^{4+}***
1	15.3	$5.71\ 10^{-5}$	$9.36\ 10^{-5}$	78.1
2	14.9	$5.56\ 10^{-5}$	$9.20\ 10^{-5}$	78.8
3	15.0	$5.60\ 10^{-5}$	$9.26\ 10^{-5}$	78.8
4	15.7	$5.86\ 10^{-5}$	$8.14\ 10^{-5}$	66.1
5	14.9	$5.56\ 10^{-5}$	$8.83\ 10^{-5}$	75.6
6	15.2	$5.07\ 10^{-5}$	$9.04\ 10^{-5}$	75.9
7	17.0	$6.34\ 10^{-5}$	$10.5\ 10^{-5}$	78.8
8	14.8	$5.52\ 10^{-5}$	$10.1\ 10^{-5}$	87.1
9	17.0	$6.34\ 10^{-5}$	$11.7\ 10^{-5}$	87.8
10	14.5	$5.41\ 10^{-5}$	$13.0\ 10^{-5}$	114.4

Tableau 8 : Résultats du dosage du tellure pour le composé de référence

Cette série de mesures démontre un écart important et fluctuant de la teneur en tellure par rapport à la théorie. En effet, on trouve un pourcentage massique en tellure beaucoup trop important. La méthode de dosage étant valable, il est nécessaire de déterminer les causes d'erreurs sur ce type de dosage.

On peut déjà émettre deux hypothèses :

- Soit l'attaque acide par HNO_3 apporte des ions nitrites NO_2^- qui réagissent avec le chrome +VI et par conséquent en augmentent la consommation, ce qui se traduit par un important excès de tellure.
- Soit la cinétique d'oxydation du tellure en tellure +IV est très lente. Ainsi, le tellure serait oxydé en tellure +II et pas totalement en tellure +IV, ce qui prouve un temps d'attaque acide insuffisant.

e - étude de l'influence de différents ions sur le dosage du tellure

Il se peut que l'attaque nitrique forme des ions nitrites NO_2^- qui pourraient réagir avec le chrome +VI et donc fausser le dosage. Dans un premier temps, nous nous intéressons donc à l'influence des ions nitrites sur le dosage puis à celle du brome puisque le brome permet d'éliminer les nitrites.

- Les ions nitrites

On se propose de vérifier si NO_2^- influe sur le dosage à partir de l'étalonnage du fer +II effectué en présence ou non d'ions nitrites.
Le volume équivalent en fer +II pour un étalonnage sans ions nitrites est de 4.92 ml. Ce volume équivalent en présence d'ions nitrites passe à 2.22 ml pour la même prise d'essai en chrome +VI.
On remarque donc qu'en présence d'ions nitrites, le volume équivalent de Fe^{2+} versé diminue; par conséquent le chrome +VI a réagi avec NO_2^-. On doit donc trouver un moyen de vérifier si ces ions sont présents dans nos solutions d'attaque et de les éliminer éventuellement par du Br^0.

- Le brome et les bromures

Le brome est un moyen d'oxyder les nitrites, mais cependant, la réaction libère des ions bromures susceptibles de réagir avec le chrome +IV. L'excès de Br^0 est éliminé en chauffant légèrement la solution :

$$NO_2^- + H_2O + Br_2 \rightarrow 2Br^- + NO_3^- + 2H^+$$

Nous avons vérifié l'influence des ions bromure et du Br^0 sur le dosage du tellure. Pour cela, nous avons utilisé une solution de synthèse dosée précédemment puisque la teneur en tellure y est connue (4.71 10^{-2} mole/litre).

On prépare la même prise d'essai à laquelle on ajoute quelques microlitres de Br^0. Le dosage amène à une molarité de 1.07 10^{-2} mol/l. Cette valeur étant inférieure, on peut en déduire que le brome fausse le dosage du tellure de façon inverse à celle des nitrites : en effet le brome oxyde le tellure +IV en tellure +VI d'où cette diminution de la molarité en tellure.

Nous avons, tout de même, vérifié l'influence des ions bromures Br^- sur le dosage par ajout de Br- dans la solution de synthèse. La molarité en tellure +IV est de 4.71 10^{-2} mol/l.

- conclusion

Les résultats en présence ou non de bromure sont identiques, les bromures n'ont donc pas d'influence sur le dosage. Par conséquent, on peut montrer qu'on retrouve bien la totalité du chrome +VI s'il n'y a pas d'ions nitrites en solution. donc on peut en déduire que les attaques nitriques n'apportent pas d'ions nitrites. Le problème doit se situer au niveau de l'attaque acide elle-même, notamment au niveau de la cinétique d'oxydation du tellure par l'ion nitrate.

f - influence du type d'attaque acide sur le dosage du tellure

- Influence de la concentration en acide nitrique

Notre objectif est de vérifier si la concentration en acide nitrique joue sur la cinétique d'oxydation du tellure en tellure +IV.

Trois types d'attaques sont étudiées.

On réalise une attaque acide par l'acide nitrique 7 N sur le composé de référence $Bi_{2.04}Te_{2.96}$. Après mise en fiole du composé, le dosage du tellure montre une nouvelle fois un excès de tellure par rapport à la théorie.

nombre de moles théorique	nombre de moles expérimental
5.3 10^{-5}	10.1 10^{-5}

Une attaque HNO_3 0.5 N sur le même composé de référence, donne elle aussi après dosage un excès de tellure.

nombre de moles théorique	nombre de moles expérimental
$5.6\ 10^{-5}$	$10.4\ 10^{-5}$

Enfin, une attaque acide menée sur le même composé selon :

-Dans un premier temps, attaque H_2SO_4 concentré

-Dans un deuxième temps, attaque avec quelques gouttes de HNO_3 0.5 N.

donne là aussi un excès de tellure.

nombre de moles théorique	nombre de moles expérimental
$5.5\ 10^{-5}$	$8.8\ 10^{-5}$

D'après les résultats, on constate que la concentration en acide n'influe pas sur la cinétique d'oxydation du tellure en tellure +IV. Nous pouvons émettre l'hypothèse que le facteur responsable est le temps d'attaque pour l'oxydation totale du tellure.

- Influence du temps d'attaque

Une nouvelle attaque acide avec HNO_3 0.5 N mais pendant plus d'une heure donne un résultat proche de la théorie : en effet, on trouve alors un nombre de moles expérimental de 5.9 10^{-5} alors que la théorie nous indique 5.6 10^{-5} moles. Ce résultat étant très proche de la théorie, on se propose d'effectuer des attaques acides prolongées.

Le tableau 9 regroupe les résultats obtenus pour des temps d'attaque de trois heures par différentes attaques acides.

Attaque acide	*Temps d'attaque*	*masse du composé mg*	*nb de moles de Te^{4+} théo*	*nb de moles de Te^{4+} exp*
HNO_3 0.5N	3 heures	14.9	$5.56\ 10^{-5}$	$6.47\ 10^{-5}$
HNO_3 0.5N	3 heures	14.7	$5.49\ 10^{-5}$	$5.63\ 10^{-5}$
H_2SO_4 conc 5ml HNO_3 0.5N	3 heures	14.8	$5.52\ 10^{-5}$	$5.39\ 10^{-5}$
HNO_3 7N	3 heures	14.3	$5.34\ 10^{-5}$	$5.30\ 10^{-5}$

Tableau 9 : résultats de dosage de tellure pour différents temps d'attaque

- conclusion

L'étude montre que pour des temps d'attaque trops courts, une partie du tellure reste au degré d'oxydation +II. Il faudra donc 4 électrons pour oxyder le tellure +II en tellure +VI, ainsi la consommation de chrome +VI est plus importante, d'où l'excès de tellure. Les attaques doivent être prolongées au moins sur 3 heures pour que la totalité du tellure soit amenée au degré d'oxydation +IV.

g - application au composé de référence

Maintenant que les conditions d'attaque des composés solides sont bien définies, nous avons repris quatre échantillons de départ afin de prolonger les attaques déjà effectuées. Les résultats sont rassemblés ci dessous :

n° ech	*masse mg*	*$n_{Te^{4+}}$ théo 10^{-5} mol*	*$n_{Te^{4+}}$ exp 10^{-5} mol*	*$n_{Bi^{3+}}$exp 10^{-5} mol*	*rapport Bi/Te*	*stoechiométrie*
1	15.3	5.71	5.52	3.86	0.70	$Bi_{2.06}Te_{2.94}$
2	15.0	5.60	5.44	3.80	0.70	$Bi_{2.06}Te_{2.94}$
3	15.7	5.86	4.94	3.23	0.65	$Bi_{1.98}Te_{3.02}$
4	14.9	5.56	5.41	3.83	0.71	$Bi_{2.07}Te_{2.93}$

On obtient alors un composé de stoechiométrie $Bi_{2.04}Te_{2.96}$ conforme à la théorie et aux résultats obtenus par microsonde électronique.

Pour vérifier la faisabilité de ce dosage et les conditions optimales d'attaque (HNO_3 0.5 N + H_2SO_4 36 N pendant trois heures à chaud) nous avons effectué une reproductibilité de dosage sur une masse connue d'un échantillon de référence. Les résultats obtenus sont tels que :

[Bi^{+3}] mole/litre		**[Te^{+IV}] mole/litre**	
$4.9907\ 10^{-3}$		$7.2230\ 10^{-3}$	
$5.0020\ 10^{-3}$		$7.2485\ 10^{-3}$	
$5.0210\ 10^{-3}$		$7.2895\ 10^{-3}$	
$4.9936\ 10^{-3}$	**écart type :** $0.009\ 10^{-3}$	$7.4130\ 10^{-3}$	**écart type :** $0.083\ 10^{-3}$
$4.9985\ 10^{-3}$		$7.3130\ 10^{-3}$	
$4.9946\ 10^{-3}$	$[Bi^{+3}]_{moyen}$: $5.0025\ 10^{-3}$	$7.1310\ 10^{-3}$	$[Te^{+IV}]_{moyen}$: $7.2453\ 10^{-3}$
$5.0050\ 10^{-3}$		$7.1035\ 10^{-3}$	
$5.0070\ 10^{-3}$		$7.2680\ 10^{-3}$	
$4.9965\ 10^{-3}$		$7.2150\ 10^{-3}$	
$5.0150\ 10^{-3}$		$7.2485\ 10^{-3}$	

On obtient donc un rapport Bi/Te = 0.690 soit une stoechiométrie de $Bi_{2.042}Te_{2.958}$ conforme là encore aux résultats de microsonde électronique.

4 - Conclusion

Nous avons donc mis en place une méthode chimique pour la détermination de la stoechiométrie des solutions de synthèse et des échantillons solides. Cette méthode est basée sur la mise en solution des échantillons par attaque acide HNO_3 0.5 N - H_2SO_4 36 N d'une durée au moins égale à trois heures. La teneur en bismuth est déterminée par dosage complexométrique à l'EDTA avec suivi potentiométrique à l'aide d'une électrode à J de mercure; La teneur en tellure est obtenue par oxydoréduction qui met en jeu l'oxydation du tellure par le chrome +VI. Ces techniques de dosages, bien adaptées aux solutions de synthèses, ont été appliquées aux

échantillons solides de référence et électrodéposés. Les déterminations des stoechiométries Bi_xTe_y de nombreux composés électroformés sont effectuées au moyen de ces techniques.

VII - DISCUSSION

L'étude analytique et les différentes caractérisations ont permis de démontrer la réalité d'un nouveau mode de synthèse électrochimique de tellurure de bismuth. En effet, une solution contenant des ions tellurites sous la forme $HTeO_2^+$ et des ions bismuth III+ sous la forme Bi^{3+} dans un rapport Bi/Te égal à 2/3, ceci en milieu acide nitrique 1 N afin d'assurer la solubilité des sels de bismuth, conduit lors d'un balayage cathodique à l'électrodéposition d'un alliage bismuth-tellure. Ce composé électroformé possède une stoechiométrie proche de celle de Bi_2Te_3.

Cette nouvelle réaction est basée sur l'électroréduction des ions $HTeO_2^+$ en présence d'ions Bi^{3+} pour former directement sur électrode du tellurure de bismuth suivant l'équation bilan suivante :

$$2Bi^{3+} + 3HTeO_2^+ + 18e^- + 13H^+ \rightarrow Bi_2Te_3\downarrow + 8H_2O$$

Ce nouveau couple est caractérisé par un potentiel normal égal à $E^0_{Te^{IV+}/Bi_2Te_3} = 0.540$ V/ENH$_2$. De plus le composé électrodéposé est également caractérisé par un produit de solubilité dans le milieu HNO_3 1 N : $pK_s^{abs} = 166$.

La possibilité de synthétiser du tellurure de bismuth par voie électrochimique est donc démontrée. Cependant, Il apparaît nécessaire de mettre en place un protocole de synthèse de films de grandes surfaces. .

CHAPITRE III :

MISE EN PLACE D'UN PROTOCOLE DE SYNTHESE INTENSIOSTATIQUE

I - INTRODUCTION

L'étude analytique vient de démontrer l'électroformation directe d'un composé bismuth-tellure. Cette synthèse d'un alliage de stoechiométrie proche de Bi_2Te_3, s'est jusqu'alors réalisée soit lors du tracé de courbe intensité-potentiel, soit en imposant un potentiel fixe.

Nous avons donc décidé de provoquer cette électrodéposition à intensité constante et sur des solutions concentrées en bismuth et tellure dans des proportions variables. Ce mode de synthèse, appelé synthèse intensiostatique, correspond au procédé le plus utilisé lors des synthèses électrochimiques industrielles. Il est d'une technologie simple, et permet de travailler sur des électrodes de surfaces importantes, ce qui facilite l'étude des caractéristiques physico-chimiques des produits électroformés. Ce protocole est également celui le plus adapté à une éventuelle application industrielle.

Dans ce chapitre nous étudions plus particulièrement à l'aide d'une étude en cellule de Hull, l'influence de la densité de courant appliquée en fonction de la solution de synthèse, et de l'électrode de travail.

Nous observons alors l'influence des agents tensioactifs ou brillanteurs sur les dépôts obtenus puisque ces composés permettent d'obtenir des surfaces d'aspect métallique et régulières. Une caractérisation au microscope électronique à balayage complète cette étude.

Puis, une analyse radiocristallographique sur des échantillons broyés et massifs permettra de définir si les matériaux électrodéposés développent une croissance préférentielle.

Enfin, puisque la principale propriété du tellurure de bismuth réside dans son caractère de matériau thermoélectrique, une étude qualitative de la détermination du type de conductivité et de l'effet Peltier est réalisée.

II - ETUDE INTENSIOSTATIQUE

1 - Etude en cellule de Hull

a - Paramètres de synthèse

L'étude des courbes intensité-potentiel a montré que l'obtention de films de tellurure de bismuth nécessite un choix au niveau des conditions d'électrodéposition. Les trois principaux paramètres à fixer sont :

- la concentration des solutions de synthèse
- la nature de l'électrode support
- Le choix de la densité de courant

Conformément à l'étude analytique, la solution d'électrodéposition utilisée est une solution de rapport Bi/Te égal à 2/3 et de concentration en bismuth et tellure respectivement de $3.33\ 10^{-2}$ M et $5\ 10^{-2}$ M dans l'acide nitrique 1 N afin d'assurer la solubilité des sels de tellure et de bismuth. L'électrode de travail utilisée est une plaque d'acier inoxydable. Le choix de la densité de courant optimale à appliquer pour obtenir les dépôts les plus proches d'un composé de stoechiométrie Bi_2Te_3, s'est effectué par étude en cellule de Hull.

b - Principe de la cellule de Hull

L'étude en cellule de Hull [65], préparatoire aux conditions générales d'électrodéposition, concerne la détermination des conditions optimales d'obtention de films de tellurure de bismuth pour une synthèse à intensité imposée. La mesure de densité de courant à appliquer, se réalise dans une cellule dite de Hull où la répartition des lignes de courant sur la cathode s'établit de façon logarithmique (figure 25). L'exploitation consiste en un examen visuel des dépôts et donc oriente le choix de la densité de courant à appliquer.

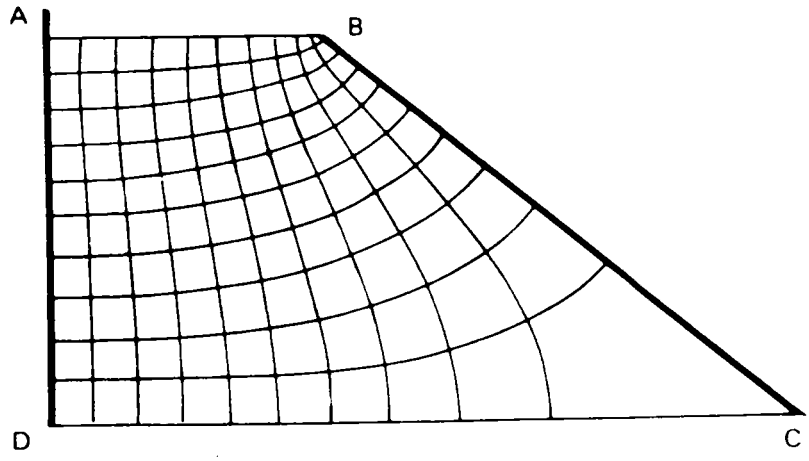


Figure 25 : représentation de la répartition des lignes de courant dans une cellule de Hull

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

$$I_{A/dm^2} = I_A\left[4.28 - 4.20\ \log x\right] \qquad \text{avec } x \text{ en cm.}$$

Nous avons donc réalisé une première électrode en cellule de Hull en appliquant à la cathode une intensité de 1.5 A pendant 5 minutes. Le résultat obtenu est présenté photo 1.

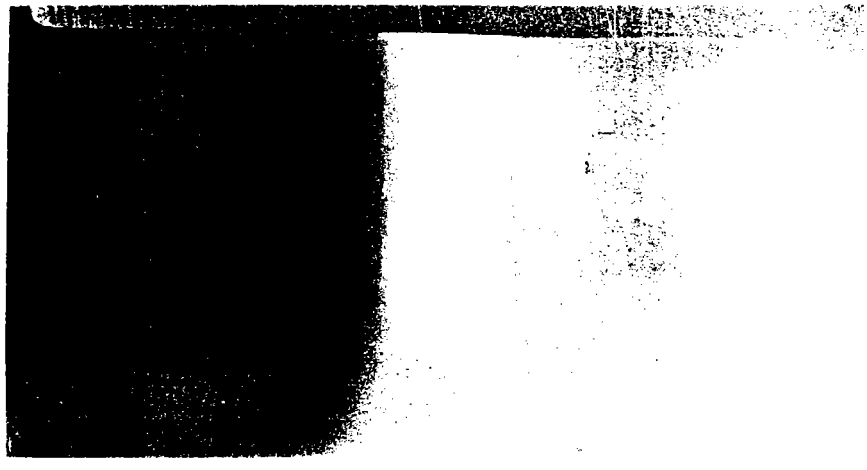


Photo 1 : Cellule de Hull sur une solution de synthèse concentrée de rapport Bi/Te égal à 2/3

intensité appliquée : 1.5 A ; temps de déposition : 5 min

Le dépôt optimal, sur électrode d'inox, est gris perle d'aspect métallique, et correspond à une densité de courant comprise entre 0.3 et 1.2 A/dm^2. Du coté des densités de courant élevées, on peut observer la présence d'un dépôt dit brûlé, c'est à dire d'un dépôt pulvérulent. Par contre, pour les très faibles densités de courant, la vitesse d'électrodéposition est très lente, donc le dépôt n'est pas encore visible.

2 - Etude de la stoechiométrie

a - solution de rapport Bi/Te = 2/3

Cette première approche nous a permis de situer la plage brûlée de l'électrodéposition à intensité constante, cependant, elle ne peut pas nous donner de renseignements sur la stoechiométrie du produit électrodéposé puisque celui-ci est présent en quantité trop faible.

Nous avons effectué une nouvelle électrode en cellule de Hull avec la même solution mère mais cette fois ci de façon à ce que le dépôt obtenu soit, d'une part, d'aspect métallique sur toute la surface de l'électrode, et d'autre part présent en quantité suffisante pour le doser par plages de densité de courant. Pour cela, l'intensité imposée est de 0.35 A, et le temps d'électrodéposition est de 30 minutes. De plus, pour éviter l'appauvrissement de la solution, et par là même un changement de concentration, une nouvelle solution de synthèse est utilisée pour chaque cellule de Hull.

Après électrodéposition, le produit obtenu est récupéré sur les plages correspondant à des gammes de densité de courant, puis dosé par la méthode volumétrique mise en place au laboratoire et décrite dans le chapitre II. Les résultats de stoechiométrie obtenus en fonction de la densité de courant sont donnés dans le tableau 10.

densité de courant A/dm^2	% de Te	Bi_xTe_y
< 0.17	69.8	$Bi_{1.51}Te_{3.49}$
0.17 → 0.25	67.6	$Bi_{1.62}Te_{3.38}$
0.25 → 0.35	66.0	$Bi_{1.70}Te_{3.30}$
0.35 → 0.47	65.0	$Bi_{1.75}Te_{1.25}$
0.47 → 0.61	64.8	$Bi_{1.76}Te_{3.24}$
0.61 → 0.70	64.5	$Bi_{1.775}Te_{3.225}$
0.70 → 0.79	64.6	$Bi_{1.77}Te_{3.23}$
0.79 → 0.90	64.5	$Bi_{1.775}Te_{3.225}$
0.90 → 1.05	64.4	$Bi_{1.78}Te_{3.22}$

Tableau 10 : Evolution de la stoechiométrie en fonction de la densité de courant

solution stoechiométrique de rapport Bi/Te = 2/3

cellule de Hull : I_A = 0.35 A ; t = 30 min

On remarque alors nettement que la stoechiométrie du composé évolue avec la densité de courant appliquée. En effet, plus la densité de courant augmente, et plus la stoechiométrie du composé se rapproche de celle de Bi_2Te_3. On peut également noter que le produit présente, quelle que soit l'intensité, un excès de tellure par rapport à la stoechiométrie ce qui laisserait supposer que le semi conducteur obtenu est de type n.

b - Solution de rapport Bi/Te supérieur à 2/3

Cette première étude en cellule de Hull démontre que le pourcentage de bismuth augmente avec la densité de courant. Cependant, nous ne pouvons pas augmenter ce paramètre puisque si l'on augmente la densité de courant, les dépôts présentent un aspect brûlé. Pour essayer de contourner cet inconvénient, nous allons augmenter la teneur en bismuth dans les solutions de synthèse de façon à étudier la relation, si elle existe, entre la teneur en bismuth dans la solution de synthèse et le pourcentage de bismuth dans le composé électrodéposé en fonction de la densité de courant.

Pour nous rapprocher au maximum de la stoechiométrie du tellurure de bismuth, nous avons étudié deux solutions de synthèse possédant des rapports Bi/Te respectivement de 3/3 et 4/3.

α - courbes intensité-potentiel

Les courbes intensité-potentiel des deux solutions de synthèse sont tracées directement dans les solutions concentrées, sur électrode tournante, avec une électrode auxiliaire de platine et une électrode de référence au calomel à KCl saturé. Les voltampérogrammes, sont effectués d'une part d'un balayage vers les potentiels cathodiques de façon à amorcer la vague de réduction, et d'autre part par un balayage en oxydation pour réoxyder le produit électrodéposé lors du balayage cathodique. Les figures 26 et 27 représentent respectivement les voltampérogrammes relatifs aux deux solutions de synthèse de rapport Bi/Te égal à 3/3 et 4/3.

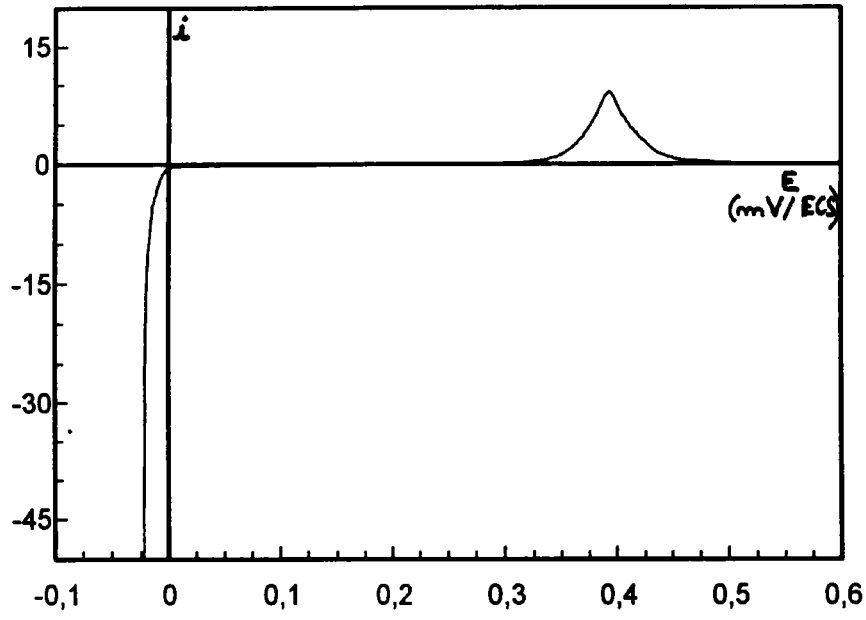


Figure 26 : comportement électrochimique d'une solution de rapport Bi/Te = 3/3 milieu HNO_3 1N

électrode de travail : platine tournante
électrode de référence : ECS
électrode auxiliaire : platine
v_{bal} = 60 mV/min

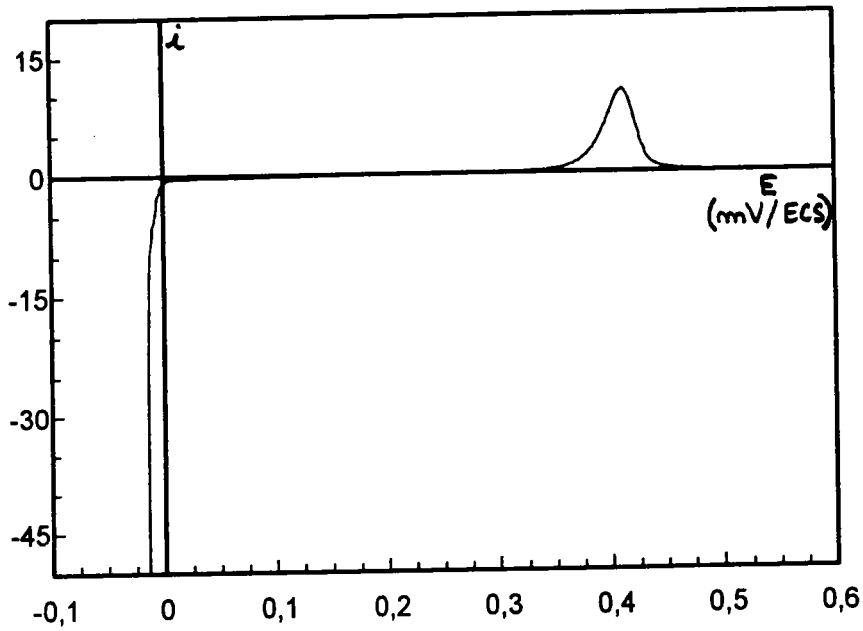


Figure 27 : comportement électrochimique d'une solution de rapport Bi/Te = 4/3 milieu HNO_3 1N

électrode de travail : platine tournante
électrode de référence : ECS
électrode auxiliaire : platine
v_{bal} = 60 mV/min

Quelle que soit la solution étudiée, le comportement électrochimique lors du tracé de courbe intensité potentiel est identique. En effet on observe lors du balayage cathodique, un mur de réduction à -25 mV/ECS. Puis, lors du balayage en oxydation, on note la présence d'un pic centré sur +400 mV/ECS caractéristique de l'oxydation d'un solide sur l'électrode et correspondant au pic de réoxydation du composé de référence étudié.

β - Evolution de la stoechiométrie en fonction de la densité de courant

Nous avons alors réalisé dans les mêmes conditions que pour la solution à la stoechiométrie, des électrodes en cellule de Hull pour chacune des deux solutions. Les produits obtenus sont récupérés par plages de densité de courant, puis dosés par méthodes volumétriques. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux 11 et 12.

densité de courant A/dm^2	% de Te	Bi_xTe_y
< 0.17	69.4	$Bi_{1.53}Te_{3.47}$
0.17 → 0.25	66.0	$Bi_{1.70}Te_{3.30}$
0.25 → 0.35	64.5	$Bi_{1.775}Te_{3.225}$
0.35 → 0.47	63.4	$Bi_{1.83}Te_{3.17}$
0.47 → 0.61	63.0	$Bi_{1.85}Te_{3.15}$
0.61 → 0.70	62.6	$Bi_{1.87}Te_{3.413}$
0.70 → 0.79	62.2	$Bi_{1.89}Te_{3.11}$
0.79 → 0.90	62.0	$Bi_{1.90}Te_{3.10}$
0.90 → 1.05	62.2	$Bi_{1.89}Te_{3.11}$

Tableau 11 : Evolution de la stoechiométrie en fonction de la densité de courant

solution de synthèse de rapport Bi/Te = 3/3

cellule de Hull : I_A = 0.35 A ; t = 30 min

densité de courant A/dm^2	% de Te	Bi_xTe_y
< 0.17	67.3	$Bi_{1.635}Te_{3.365}$
0.17 → 0.25	64.4	$Bi_{1.78}Te_{3.22}$
0.25 → 0.35	63.2	$Bi_{1.84}Te_{3.16}$
0.35 → 0.47	62.8	$Bi_{1.86}Te_{3.14}$
0.47 → 0.61	62.6	$Bi_{1.87}Te_{3.13}$
0.61 → 0.70	62.4	$Bi_{1.88}Te_{3.12}$
0.70 → 0.79	62.2	$Bi_{1.89}Te_{3.11}$
0.79 → 0.90	62.1	$Bi_{1.895}Te_{3.105}$
0.90 → 1.05	62.0	$Bi_{1.90}Te_{3.10}$

Tableau 12 : Evolution de la stoechiométrie en fonction de la densité de courant

solution de synthèse de rapport Bi/Te = 4/3

cellule de Hull : I_A = 0.35 A ; t = 30 min

On retrouve une nouvelle fois, et quelle que soit la solution étudiée, un excès de tellure par rapport à la stoechiométrie sans jamais obtenir un composé présentant un excès de bismuth. On peut néanmoins noter que pour une solution à très large excès de bismuth et pour une forte densité de courant, le composé électrodéposé est proche de la stoechiométrie de Bi_2Te_3.

La figure 28 résume pour chacune des solutions étudiées l'évolution du pourcentage de tellure dans le composé électrodéposé en fonction de la densité de courant appliquée. On peut ainsi bien observer lors de l'augmentation de la densité de courant la diminution du pourcentage de tellure qui tend vers 60 %.

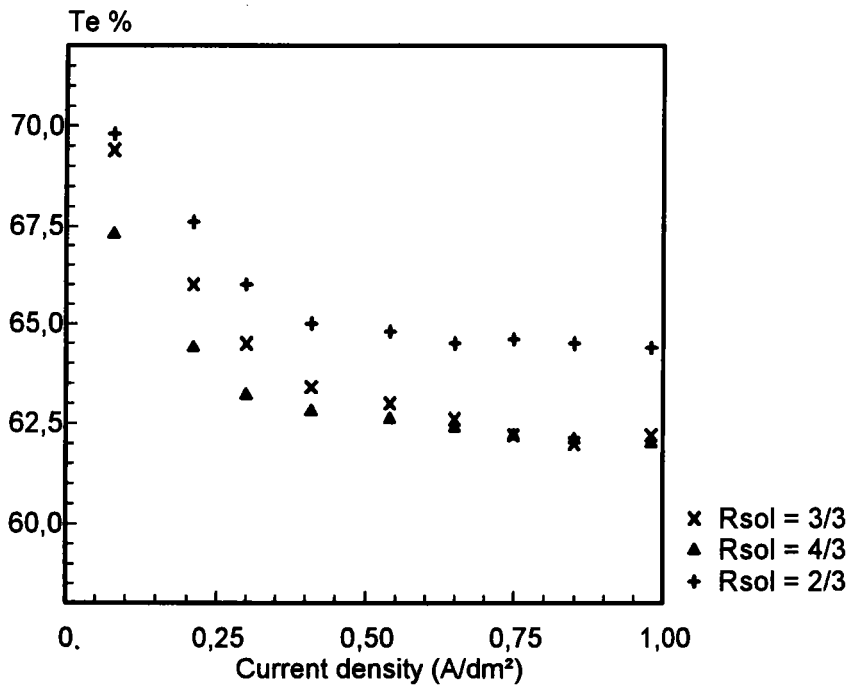


Figure 28 : Evolution du pourcentage de tellure dans le composé électrodéposé en fonction de la densité de courant et du rapport Bi/Te dans les solutions de synthèse

3 - Choix de l'électrode support

La première électrode en cellule de Hull a montré que le dépôt optimal est gris perle d'aspect métallique. Ce résultat, confirmé par les autres électrodes en cellule de Hull, montre que l'aspect visuel du dépôt ne dépend pas de sa composition. Cependant, la composition stoechiométrique du dépôt dépend fortement de la densité de courant. Nous avons alors choisi pour l'électrodéposition d'un composé proche de Bi_2Te_3 une densité de courant de 0.9 A/dm^2.

Cette densité de courant est alors appliquée pour la réalisation de dépôts électrochimiques à intensité constante sur des supports d'aluminium, de platine, d'or et de carbone vitreux. On observe alors que cette densité de courant se révèle satisfaisante pour l'aluminium et le platine alors qu'elle s'avère trop élevée pour des dépôts sur carbone vitreux et or puisque ces derniers présentent un aspect brûlé.

Pour la réalisation pratique des dépôts de tellurure de bismuth, nous avons décidé de travailler sur support en inox et en aluminium. Ces deux types d'électrodes présentent divers avantages car pour une grande surface, le coût de l'électrode est faible, et ces électrodes sont facilement usinables pour s'adapter au type de cellule d'électrodéposition utilisée au laboratoire (figure 29)

De plus, il ne faut pas oublier que les matériaux obtenus sont des semiconducteurs et qu'il sera nécessaire de les caractériser non seulement sur le plan stoechiométrie, cristallographie et morphologie mais également d'un point de vue physique. En effet, lors d'un dépôt sur électrode conductrice, les mesures des propriétés électriques et thermoélectriques correspondent à la réponse du matériau électrodéposé et à celle de l'électrode utilisée. Or la détermination des propriétés du tellurure de bismuth électroformé serait plus facile si elle se faisait de manière directe sur le composé pur et non par méthode comparative.

Ainsi, le choix des électrodes en acier inoxydable et en aluminium présente l'avantage suivant :

- un traitement de surface bien approprié à chacune des électrodes permet de décoller de leur support les films électrodéposés.

Ceci permet d'étudier les deux faces du composé : la face au contact de l'électrolyte et la face au contact de l'électrode support. De plus, il est alors possible de mesurer les caractéristiques physiques du matériau sans subir les interférences de l'électrode métallique support.

Les traitements à appliquer à chaque électrode sont :

- une légère oxydation de l'électrode d'inox avant l'électrodéposition permet le décollement du dépôt après rinçage et séchage.
- pour l'électrode d'aluminium, après électrodéposition, une dissolution de l'aluminium par de la soude 0.1 N, permet là aussi le décollement du dépôt.

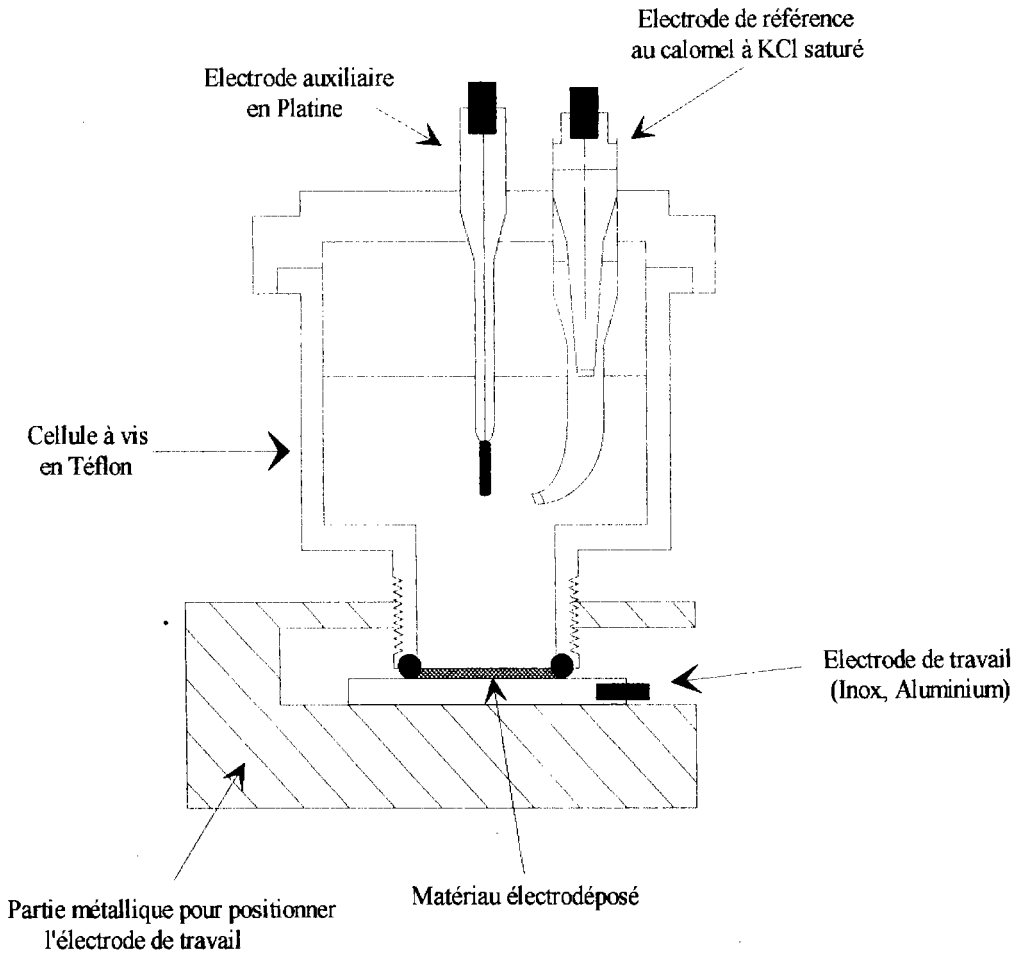


Figure 29 : Schémas de la cellule d'électrodéposition en mode intensiostatique

Il faut noter que dans notre cellule d'électrodéposition, en mode intensiostatique, l'électrode support se situe au fond de la cellule et empêche, par là même, toute agitation dans le bain. Nous avons alors vérifié que nous sommes bien en régime de diffusion pure tout au long de la synthèse pour nos conditions en solution concentré. Pour cela, une étude chronopotentiométrique est effectuée lors d'une synthèse intensiostatique d'une durée de 30 minutes. La figure 30 représente l'évolution du potentiel d'électrodéposition en fonction du temps. L'électrode de travail est un support en inox, l'électrode de référence est une électrode au calomel à KCl saturé, et l'électrode auxiliaire est un disque de platine.

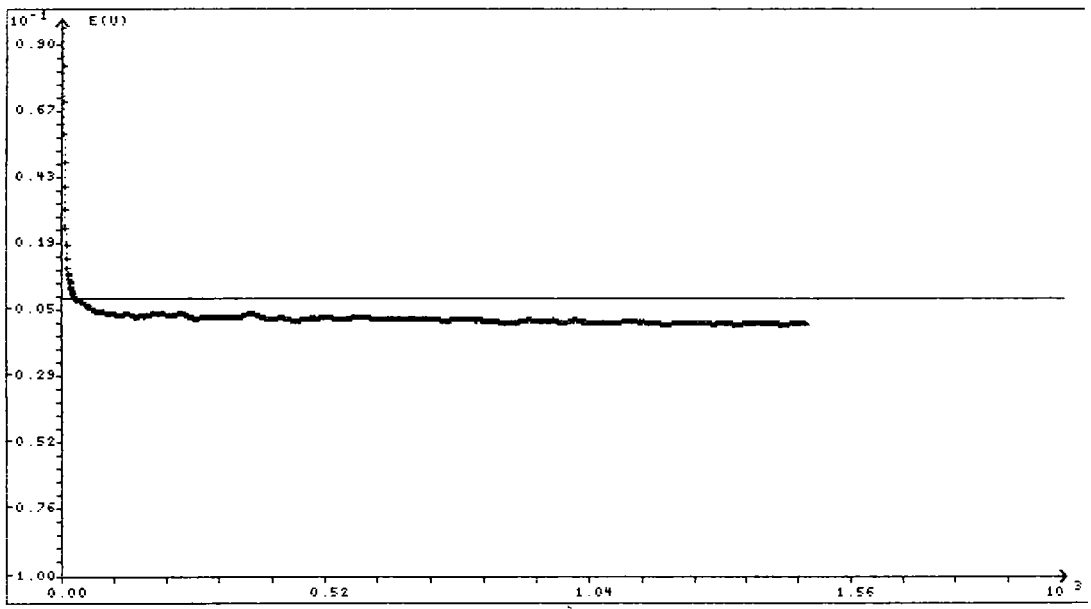


Figure 30 : Chronopotentiométrie lors de la synthèse intensiostatique de Bi_2Te_3

solution de rapport Bi/Te = 2/3
densité de courant 0.9 A/dm2
temps de déposition : 30 min

Le tracé du potentiel en fonction du temps, montre que, dès l'apparition de l'intensité dans le circuit électrique, le potentiel d'électrodéposition se stabilise à -50 mV/ECS et reste constant tout au long de la synthèse. Nos conditions de synthèse intensiostatique nous placent donc bien dans un régime de diffusion pure sans appauvrissement des ions électroactifs à l'électrode de travail. Nos conditions de synthèse, et le matériel utilisé sont donc bien adaptés au mode de synthèse intensiostatique mis en place pour la synthèse de tellurure de bismuth. Tous les

échantillons électrodéposés à intensité constante sont synthétisés avec ce montage et ces conditions.

III - MESURE DES RENDEMENTS FARADIQUES

Le contrôle des films électrodéposés lors de la synthèse intensiostatique peut également être effectué par la mesure du rendement en masse. En effet, connaissant le nombre de coulomb utilisé lors de la synthèse électrochimique, il est possible de calculer la masse de Bi_2Te_3 théoriquement déposée. Une pesée de l'électrode avant et après électrodéposition donne la masse réellement déposée. Le rendement en masse est alors donné par le rapport de la masse réellement électrodéposée sur la masse théorique de Bi_2Te_3.

Le nombre de coulomb est donné par la relation $Q = I \times t$. Or la réaction électrochimique de synthèse met en jeu 18 électrons puisque :

$$2Bi^{3+} + 3HTeO_2^+ + 18e^- + 13H^+ \rightarrow Bi_2Te_3 + 8H_2O$$

On peut alors écrire le nombre de mole de Bi_2Te_3 théoriquement électrodéposé par la relation :

$$n_{Bi_2Te_3} = \frac{Q}{n_{e^-} \times 96500}$$

$$n_{Bi_2Te_3} = \frac{I_{(A)} \times t_{(s)}}{18 \times 96500}$$

d'où une masse théorique de :

$$m_{Bi_2Te_3} = n_{Bi_2Te_3} \times M_{Bi_2Te_3}$$

$$m_{Bi_2Te_3} = \frac{I_{(A)} \times t_{(s)}}{18 \times 96500} \times 800.76$$

Le rendement faradique ou rendement massique s'écrit alors :

$$\rho_{faradique} = \frac{m_{Bi_2Te_3}^{reelle}}{m_{Bi_2Te_3}^{theorique}}$$

Le tableau 13 fait la synthèse des résultats obtenus pour les différentes solutions de synthèse dans les différentes plages de densité de courant.

évolution de la densité de courant	rendement faradique pour la solution de rapport Bi/Te = 2/3	rendement faradique pour la solution de rapport Bi/Te = 3/3	rendement faradique pour la solution de rapport Bi/Te = 4/3
A/dm^2	ρ en %	ρ en %	ρ en %
< 0.17	92.49	95.24	95.37
0.17 → 0.25	93.16	95.36	95.85
0.25 → 0.35	93.22	96.14	96.90
0.35 → 0.47	94.24	96.70	97.30
0.47 → 0.61	95.20	97.34	98.50
0.70 → 0.79	95.46	97.56	98.80
0.90 → 1.05	95.38	98.30	99.20

Tableau 13 : Evolution des rendements faradiques en fonction de la densité de courant et de la solution de synthèse utilisée.

L'observation des résultats obtenus montre que les rendements faradiques sont proches de 100 %. En effet, la valeur des rendements augmente avec la densité de courant et avec le rapport Bi/Te de la solution de synthèse utilisée, donc lorsque la stoechiométrie du composé électrodéposé se rapproche de Bi_2Te_3. En effet, si l'on regarde l'évolution théorique du rendement faradique en fonction de la stoechiométrie du matériau, on constate que pour des intensités et des temps de déposition identiques, il est fonction du nombre d'électron intervenant dans la réaction et de la masse molaire du composé électrodéposé. Ainsi lorsque l'on s'éloigne de la stoechiométrie de Bi_2Te_3 avec un excès de tellure, le nombre d'électrons augmente légèrement tandis que la masse molaire décroît rapidement. Les résultats obtenus sont donc cohérents avec la théorie. Le tableau 14 rassemble les rendements faradiques calculés pour les mêmes synthèses mais avec un calcul de masse théorique tenant compte du nombre réel d'électrons mis en jeu lors de la réaction de synthèse. La masse molaire est alors donnée par la relation : $x \times 208.98 + y \times 127.60$, et le nombre d'électron par : $x \times 3 + y \times 4$ correspondant aux réactions de réduction du bismuth et du tellure au degré d'oxydation zéro.

évolution de la densité de courant	$\rho_{faradique}$ théorique rapport Bi/Te = 2/3	$\rho_{faradique}$ théorique rapport Bi/Te = 3/3	$\rho_{faradique}$ théorique rapport Bi/Te = 4/3
A/dm^2	ρ en %	ρ en %	ρ en %
< 0.17	98.2	100.3	98.7
0.17 → 0.25	99.5	99.8	99.2
0.25 → 0.35	100.2	98.9	99.5
0.35 → 0.47	98.5	99.1	98.6
0.47 → 0.61	99.3	99.3	99.9
0.70 → 0.79	100.1	99.8	100.1
0.90 → 1.05	99.4	99.6	99.8

Tableau 13 : Evolution des rendements faradiques en fonction de la densité de courant et de la solution de synthèse utilisée.

Ce mode de suivi de la synthèse électrochimique nous permet donc de vérifier uniquement si le produit électrodéposé ne s'éloigne pas trop de la composition de Bi_2Te_3. Il ne peut en aucun cas, se substituer à la mesure de la stoechiométrie soit par analyse microsonde, soit par méthode volumétrique.

IV - ETUDE MORPHOLOGIQUE DES FILMS ELECTRO-DEPOSES

L'étude morphologique des films électrodéposés dans les conditions de synthèse optimales, a été effectuée par microscopie électronique à balayage (HITACHI S2500 LB) au service de microanalyse de Nancy I, au Laboratoire de Chimie du Solide Minérale. Après décollement, les

couches électroformées de tellurure de bismuth peuvent être observées sur leurs deux faces, c'est à dire :

- face en contact avec l'électrode support
- face en contact avec l'électrolyte

• Sur un support en acier inoxydable :

- la face contre l'électrode est plane, et présente un éclat métallique. Le seul relief présent vient des rayures laissées par le polissage. (photo 2)

- la face extérieure, au contact de l'électrolyte, correspond à un assemblage d'aiguilles accolées les unes aux autres (photo 3 et 4). Cependant, une image X en tellure, montre que quelle que soit la face considérée, le dépôt est parfaitement homogène (photo 5).

• Sur un support en aluminium, le dépôt est poreux, et correspond à un assemblage d'aiguilles sous la forme d'amas circulaires (photo 6). La face au contact de l'électrode support présente le même aspect que celui observé lors de l'électrodéposition sur inox.

Photo 2 : dépôt sur inox, face au contact de l'électrode

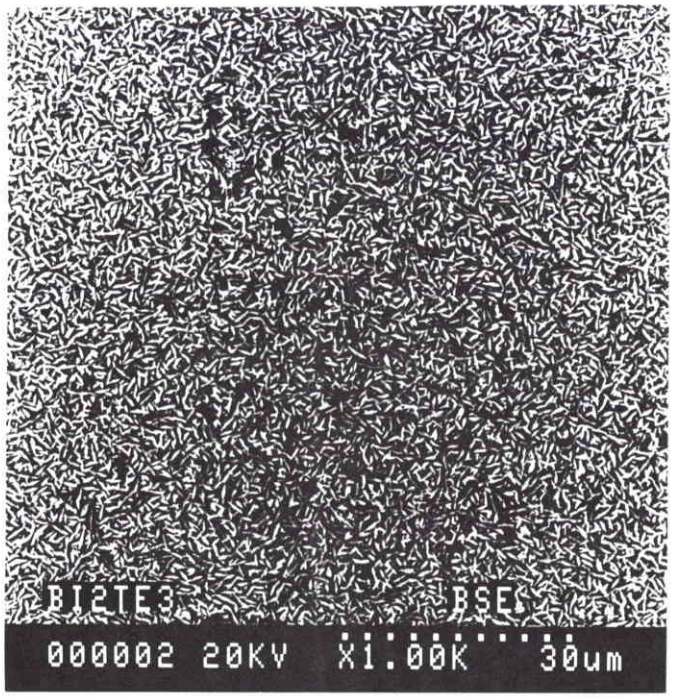


Photo 3 : dépôt sur inox, face au contact de l'électrolyte

Photo 4 : dépôt sur inox, face au contact de l'électrolyte

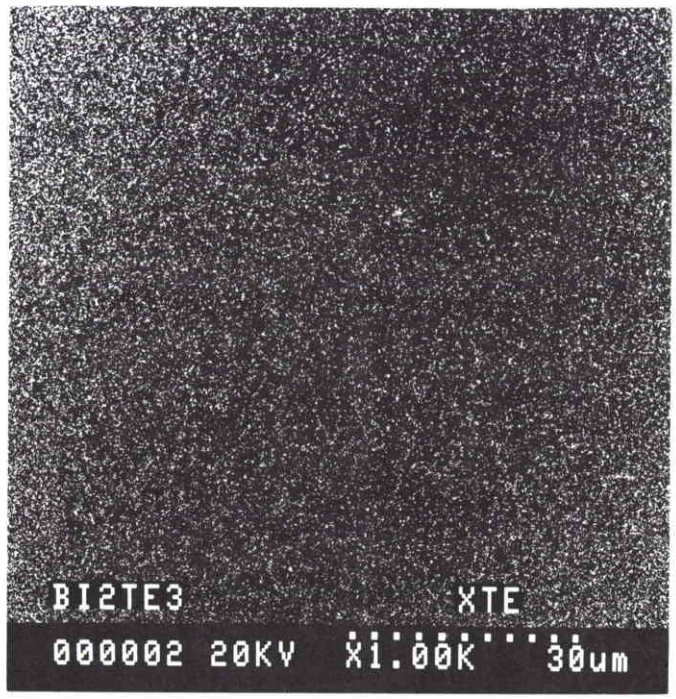


Photo 5 : Image X en tellure, dépôt sur inox, face au contact de l'électrolyte

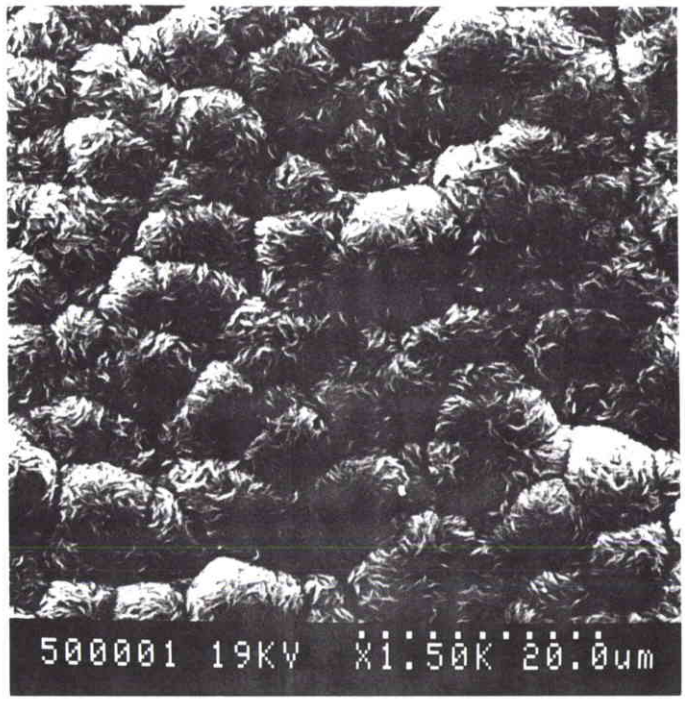


Photo 6 : dépôt sur aluminium, face au contact de l'électrolyte

V - INFLUENCE D'AGENTS TENSIOACTIFS.

Les agents tensioactifs sont appelés plus généralement agents brillanteurs [66]. Ce sont des composés électrochimiquement inactifs qui influencent la croissance des cristaux et qui permettent d'obtenir des dépôts de faible rugosité et d'éclat métallique. L'obtention de tels dépôts diminuerait, lors des caractérisations physiques, l'influence du caractère polycristallin et du nombre important de défauts dans les couches électrodéposées.

La plupart des agents tensioactifs sont des additifs organiques qui agissent en augmentant la polarisation cathodique et la surtension d'hydrogène sur l'électrode éliminant ainsi tous les effets de pointe qui provoquent localement des accroissements de la densité de courant. C'est cette uniformité de la densité de courant qui amène à des dépôts réguliers et uniformes.

Lors de cette étude, nous avons observé l'influence des agents brillanteurs suivants : urée, saccharine, coumarine, dextrine, gélatine, gomme du Sénégal. Pour cela, nous effectuons des dépôts, sur support en acier inoxydable, dans les conditions de synthèse optimale, c'est à dire avec une solution contenant un excès de bismuth et une densité de courant de 0.9 A/dm^2. La solution de synthèse est alors additionnée de 2 % d'agent tensioactif. Après électrodéposition, les dépôts sont tout d'abord rincés avec une solution d'acide nitrique (HNO_3 0.1 N) et séchés à l'éthanol, puis ils sont observés à la loupe binoculaire.

Après réalisation des dépôts, et observation optique, les agents brillanteurs sont classés en deux groupes. En effet, l'urée, la saccharine et la coumarine conduisent à des couches électrodéposées identiques à celles obtenues sans agents d'addition. A l'inverse, la dextrine, la gélatine et la gomme du Sénégal, donnent des dépôts uniformes, brillants et d'éclat fortement métallique; cependant ces couches ne sont pas exploitables pour des caractérisations physiques, des observations microscopiques et des mesures de texture, car elles se brisent en morceaux lors de la synthèse.

L'éclatement des films lors de la synthèse peut être dû à deux phénomènes : soit la densité de courant est trop élevée, soit la concentration en agent tensioactif est trop importante.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé des dépôts avec une densité de courant deux fois plus faible que celle préconisée pour la synthèse d'un composé proche de Bi_2Te_3. Cependant, les résultats observés sont identiques à ceux obtenus avec une densité de courant normale.

Nous avons alors effectué les synthèses intensiostatiques pour des teneurs en brillanteurs de l'ordre de 0.1, 1 et 2 % dans les conditions optimales. Aucune amélioration n'a été apportée aux films électroformés ; cependant, les dépôts conservent leur éclat métallique. Nous avons alors tracé la courbe intensité potentiel, correspondant à l'ajout de tensioactif dans une solution de synthèse de rapport Bi/Te = 2/3, dans un système classique à trois électrodes comportant une électrode tournante de platine, une électrode auxiliaire en platine et une électrode de référence au calomel à KCl saturé avec une vitesse de balayage en potentiel de 60 mV/min. Le voltampérogramme est donné figure 31.

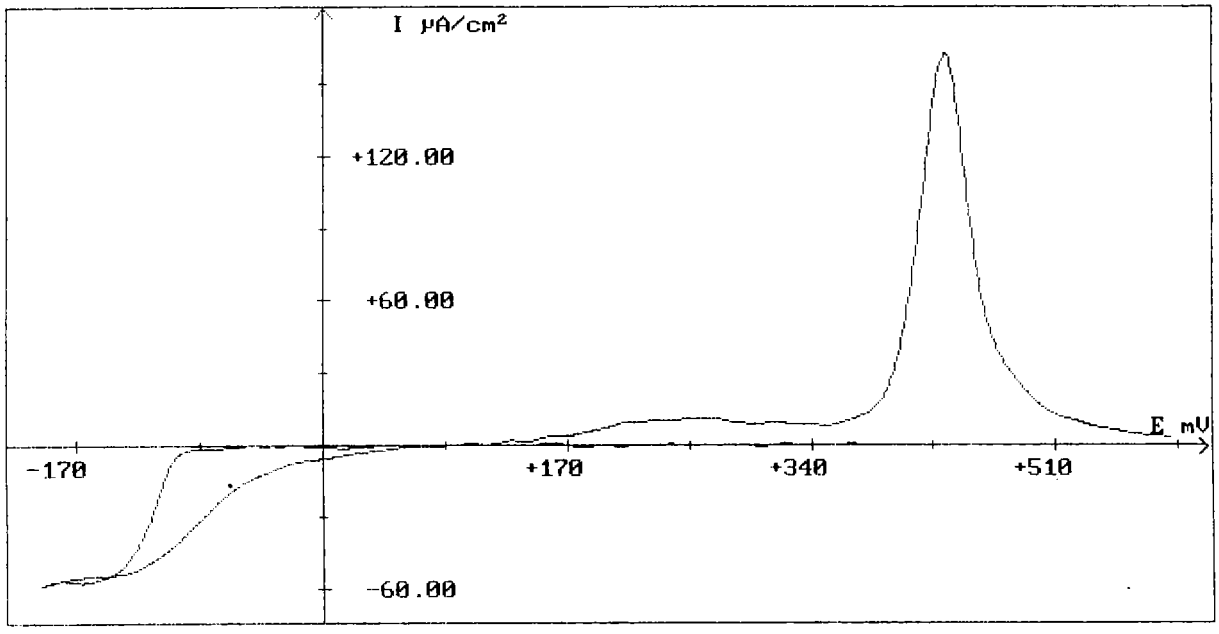


Figure 31 : comportement électrochimique d'une solution de rapport Bi/Te = 2/3 avec 2 % d'agent tensioactif en milieu HNO_3 1N

électrode de travail : platine tournante
électrode de référence : ECS
électrode auxiliaire : platine
vbal = 60 mV/min

Si l'on compare ce tracé avec celui obtenu pour une solution de synthèse seule, on observe le même pic de réoxydation centré sur +400 mV/ECS correspondant à l'oxydation du tellurure de bismuth. Le balayage en réduction diffère de celui obtenu pour la solution de synthèse. En effet on peut observer un recul du signal de réduction; celui a une valeur de -120 mV/ECS lors du balayage aller et une valeur de -70 mV/ECS.

On peut donc conclure de l'étude des agents tensioactifs que bien que leur influence soit nettement marquée au niveau de l'aspect des couches, il n'a pas été possible de caractériser ces dépôts. Cette extension au sujet n'est pas à négliger puisqu'une amélioration de la morphologie des films électrodéposés peut conduire à une amélioration de ses propriétés physiques et par là même à une amélioration de ses propriétés thermoélectriques.

VI - ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

1 - Analyse sur poudre

L'analyse cristallographique sur un composé broyé, donne un résultat identique à celui obtenu au chapitre II paragraphe IV. En effet, le composé obtenu par synthèse intensiostatique montre une structure cristalline parfaitement organisée et conforme à la maille rhomboédrique - hexagonale de Bi_2Te_3. La totalité des raies est indexée et les intensités et d_{hkl} observées correspondent aux intensités et distances réticulaires théoriques.

2 - Analyse d'échantillon massif

L'étude directe des couches électroformées par réflexion, effectuée au Laboratoire de Métallurgie Physique et Chimique du Professeur Heizmann, semble témoigner d'une électrodéposition selon une orientation préférentielle. En effet, les clichés de réflexion obtenus,

laissent apparaître des raies d'intensité différente à celle observée sur le cliché de poudre. De plus, les clichés diffèrent d'un échantillon à l'autre lorsque que la stoechiométrie du composé varie. Les figures 32, 33 et 34 représentent les clichés obtenus sur des échantillons massifs pour des pourcentages de tellure de 63.4, 68.04 et 75.4 %.

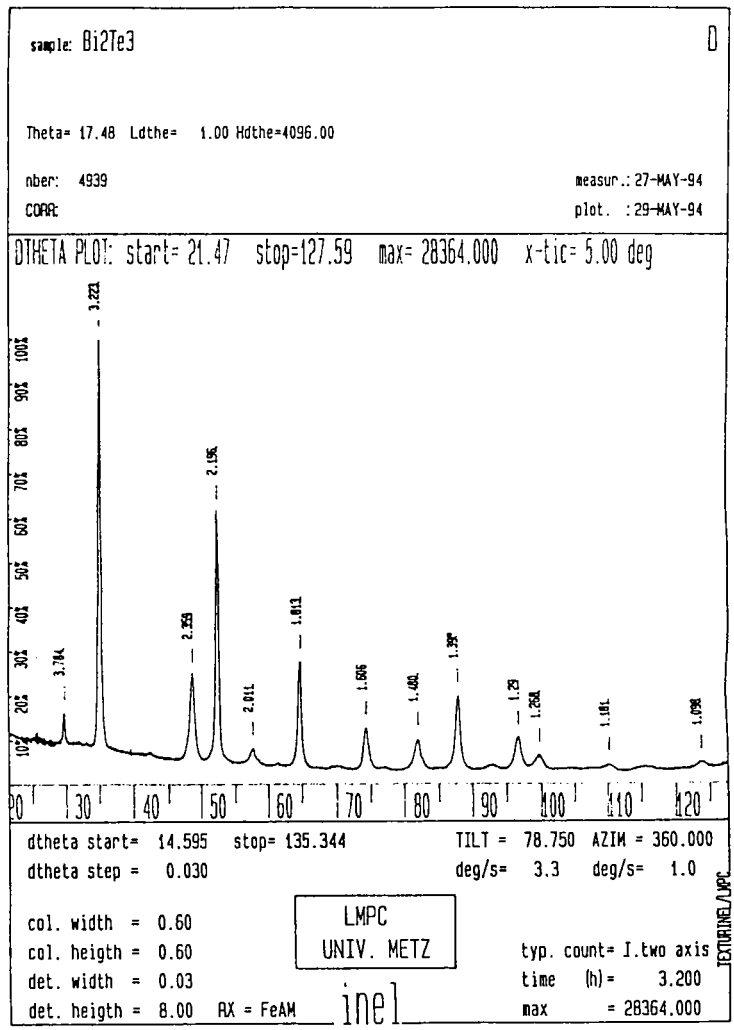


Figure 32 : cliché de réflexion sur échantillon massif à 63.4 % de tellure soit : $Bi_{1.83}Te_{3.17}$

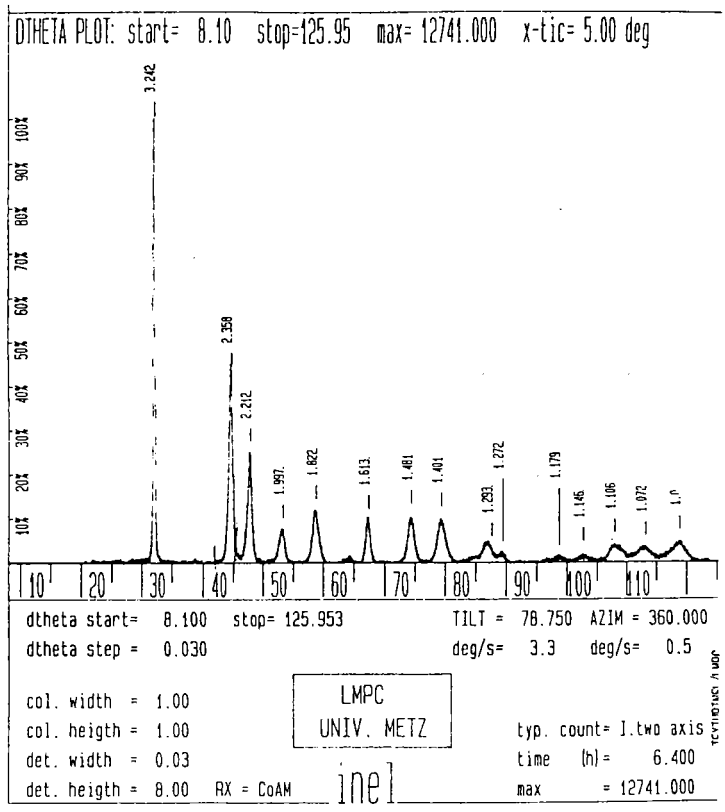


Figure 33 : cliché de réflexion sur échantillon massif à 68.04 % de tellure soit : $Bi_{1.60}Te_{3.40}$

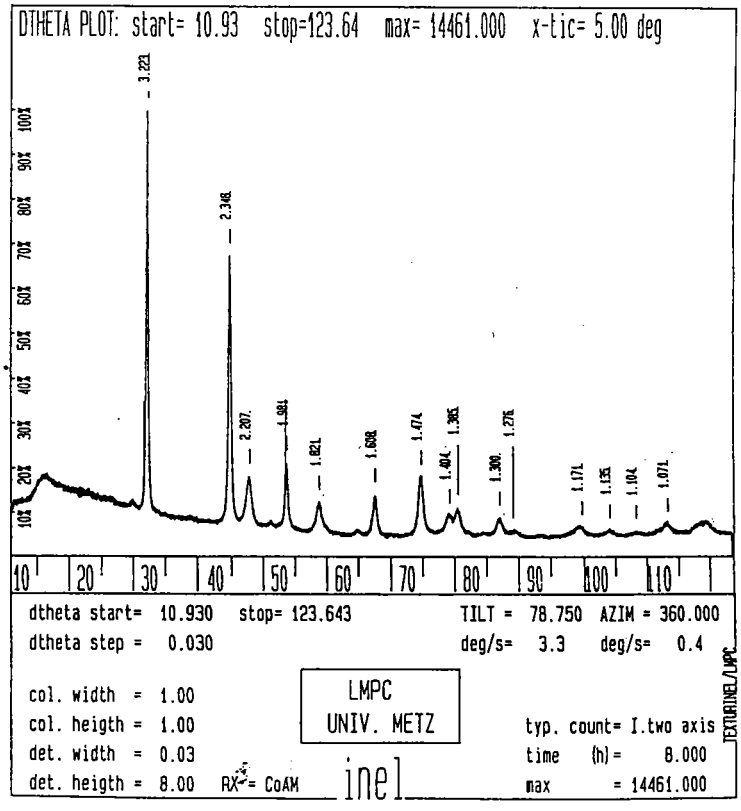


Figure 34 : cliché de réflexion sur échantillon massif à 75.4 % de tellure soit : $Bi_{1.23}Te_{3.77}$

Ce phénomène est indépendant de la nature du support utilisé, puisque les composés obtenus sur électrode d'aluminium développent les mêmes clichés de diffraction. Il laisse donc supposer une influence des conditions de synthèse électrochimique, donc de la stoechiométrie du matériau électrodéposé.

Une étude complémentaire pour déterminer l'axe de croissance préférentielle a été réalisée par la méthode de détermination des textures par figures de pôle. Ce travail est décrit au chapitre IV.

3 - Evolution des paramètres de maille

Les clichés de diffraction sur les échantillons massifs effectués en fonction de la stoechiométrie du composé électroformé ont laissé apparaître des variations d'intensité par rapport au cliché obtenu sur poudre. Cependant, les distances réticulaires observées sont elles aussi différentes de celles observées sur le cliché théorique du tellurure de bismuth.

Nous avons déterminé par affinement les paramètres de mailles, pour chaque composé, par une méthode des moindres carrés à partir des distances réticulaires observées. Le tableau 13 rassemble l'évolution de *a* et *c* en fonction du pourcentage de tellure présent dans le matériau étudié.

% tellure	a_h	c_h	
60 (monocristal de Bi_2Te_3)	4.383	30.360	[4]
63.6	4.399 (2)	30.13 (3)	
67.8	4.403 (6)	29.92 (4)	
68.04	4.409 (4)	29.97 (3)	
68.5	4.411 (2)	29.90 (4)	
75.4	4.421 (2)	29.70 (1)	
100 (monocristal de Te^0)	4.472	5.929	

Tableau 13 : évolution des paramètres de mailles affinés en fonction du pourcentage de tellure

Une représentation graphique de ces évolutions (figures 35 et 36) montre une évolution des paramètres cristallins. Le paramètre de maille a_h, augmente, depuis la valeur de a_h pour le monocristal de tellurure de bismuth jusqu'à celle pour le monocristal de tellure, lorsque le pourcentage de tellure croît.

Le paramètre de maille c_h, diminue lorsque le pourcentage de tellure croît. En effet, l'atome de tellure est nettement plus petit que celui de bismuth, et par conséquent la structure cristalline devient beaucoup plus compacte. Là encore on observe une évolution à partir du monocristal de tellurure de bismuth jusqu'au monocristal de tellure.

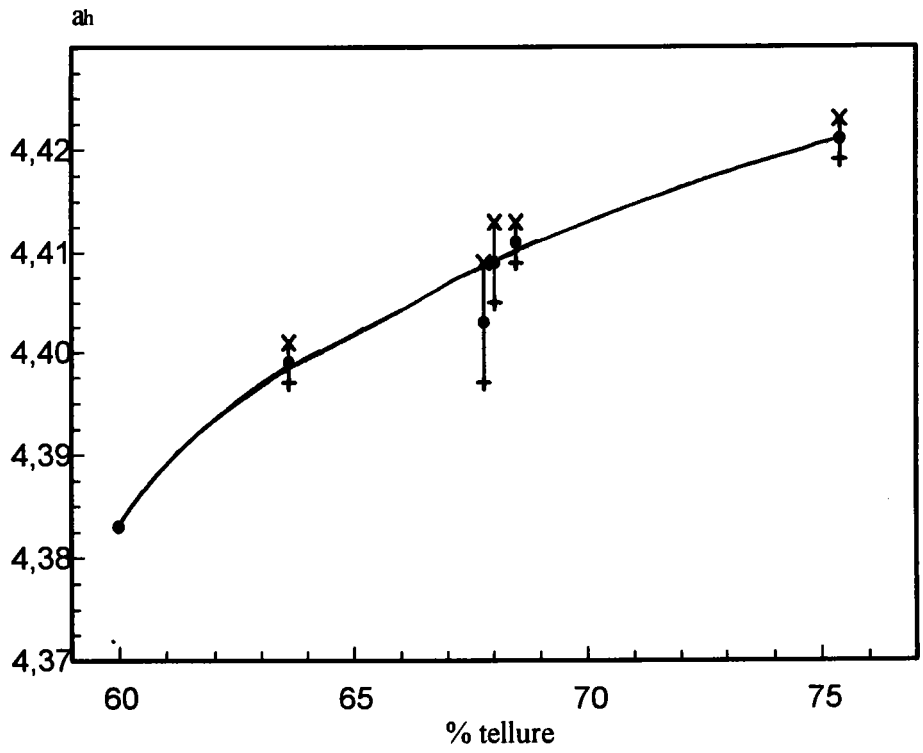


Figure 35 : évolution du paramètre de maille a_h de la structure hexagonale en fonction du pourcentage de tellure

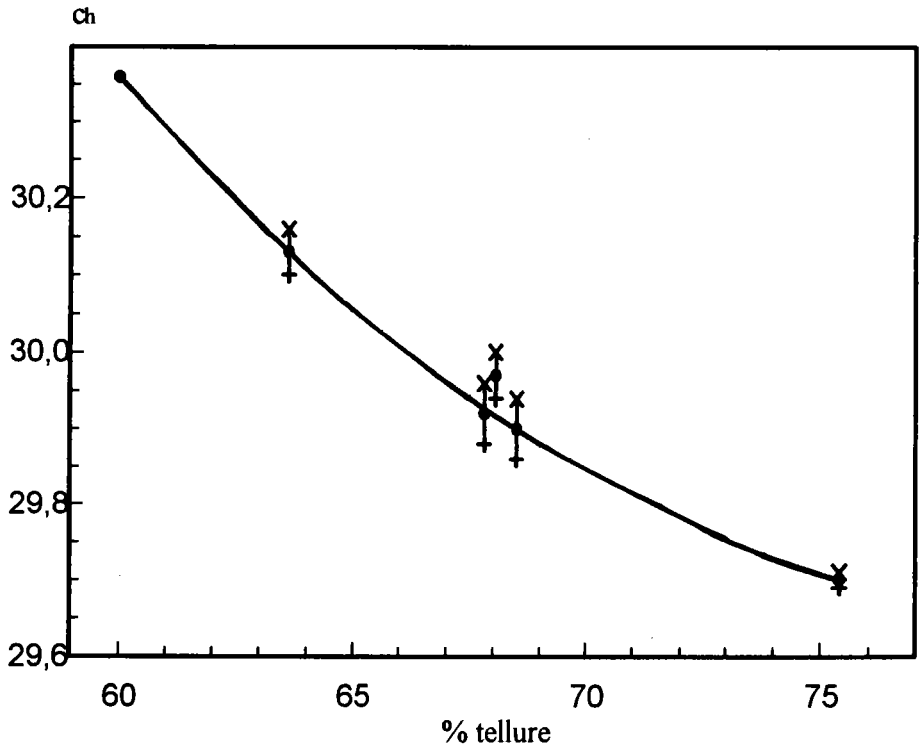


Figure 36 : évolution du paramètre de maille c_h de la structure hexagonale en fonction du pourcentage de tellure

VII - ETUDE QUALITATIVE DES PROPRIETES DU MATERIAU ELECTRODEPOSE

1 - Type de conductivité

La détermination du type de conductivité d'un semiconducteur peut s'obtenir très facilement sans mettre en oeuvre de gros appareillages. En effet, si l'on branche un millivoltmètre de part et d'autre d'un échantillon (figure 37), et si l'on chauffe l'échantillon au niveau d'une des jonctions du millivoltmètre, il en résulte une différence de potentiel. C'est le signe de cette différence de potentiel qui donne alors le type de conductivité.

Ainsi, lorsque l'on chauffe la jonction provenant du pôle négatif du millivoltmètre :

- si la différence de potentiel est *négative*, alors le semiconducteur est de type *n*
- si la différence de potentiel est *positive*, alors le semiconducteur est de type *p*

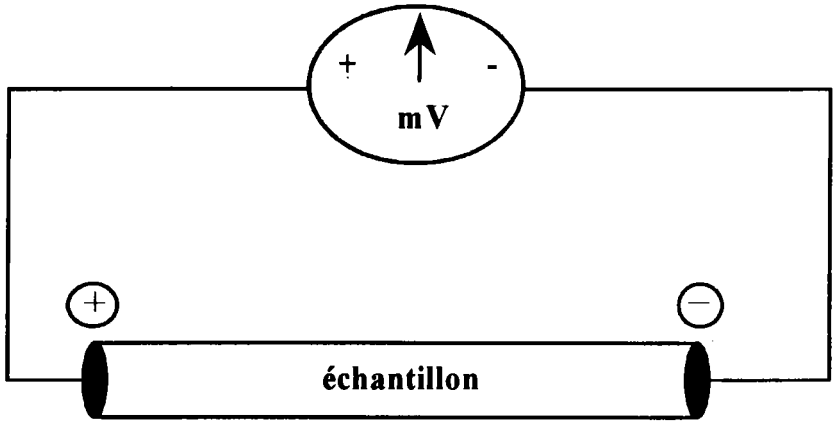


Figure 37 : Détermination qualitative du type de conductivité

L'application de cette technique à nos échantillons montre que les composés obtenus sont tous de types n ce qui est en accord avec l'excès de tellure déterminé par les mesures de stoechiométrie. La conduction au sein de nos matériaux s'effectue donc par les électrons.

2 - Effet thermoélectrique

Tout comme pour la détermination du type de conductivité, il existe une technique qualitative permettant de vérifier l'existence de propriétés thermoélectriques dans un matériau. En effet, si un courant électrique circule dans le composé, il s'établit une différence de potentiel. Cette différence de potentiel sera instable si l'intensité appliquée provoque une élévation de température de l'un des deux contacts. Il apparaît alors une différence de température entre les deux bornes de l'échantillon. L'établissement de cette différence de température peut s'effectuer en mesurant la différence de potentiel entre les deux arrivées de courant. On se retrouve alors dans le cas de la détermination du type de conductivité.

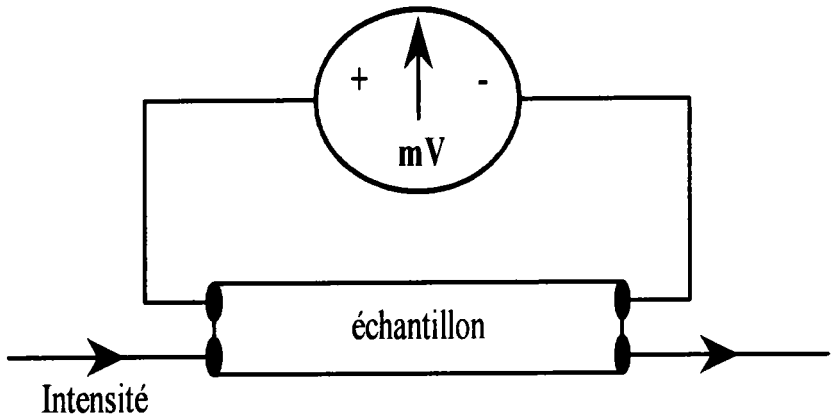


Figure 38 : Détermination qualitative de propriétés thermoélectriques

Les résultats obtenus sur les dépôts de tellurure de bismuth électrodéposés montrent une évolution du potentiel en fonction du temps. En effet, pour des intensités supérieures à 5 mA, le potentiel n'est pas stable. Deux phénomènes peuvent être à la base de cette variation : l'effet Joule et l'effet Peltier. Nos composés sont donc susceptibles de développer des propriétés thermoélectriques et il s'avère nécessaire de définir les matériaux sur les plans électrique et thermoélectrique. Ces caractérisations seront décrites au chapitre V.

VIII - CONCLUSION

L'étude de la mise en place d'un protocole de synthèse en mode intensiostatique pouvant amener à la réalisation de films de grande surface a montré que l'électrodéposition d'un composé de stoechiométrie proche de Bi_2Te_3 est optimale lorsque l'on utilise une solution de synthèse concentrée de rapport Bi/Te = 4/3, une densité de courant de 0.9 A/dm^2 et une électrode support en inox ou en aluminium.

Cette étude met en évidence la relation entre la densité de courant appliquée lors de l'électrodéposition et la stoechiométrie des films obtenus. En effet, plus on augmente la densité de courant, plus la composition du dépôt se rapproche de $Bi_{2.0}Te_{3.0}$, et inversement.

Cependant il est à remarquer que tous les composé obtenus présentent un excès de tellure et correspondent donc à des semiconducteurs de type n. Ce type de conductivité est confirmé par l'étude qualitative menée sur les couches électrodéposées. L'évolution de tous les paramètres de synthèse ne nous a pas permis d'obtenir un excès de bismuth dans le composé. Les caractérisations physiques s'effectueront donc uniquement sur des semiconducteurs de type n puisqu'il nous est impossible de synthétiser des films de type p.

L'addition d'agents tensioactifs tels que la dextrine la gélatine et la gomme du Sénégal, à la solution de synthèse conduit à la synthèse de films d'aspect uniforme et d'éclat métallique. Dans ce cas, ces dépôts ne peuvent pas être caractérisés physiquement, puisqu'ils se brisent lors de la synthèse.

L'étude cristallographique sur des échantillons massifs, démontre d'une part, une évolution des paramètres de maille en fonction du pourcentage de tellure, et d'autre part que les intensités des raies observées ne correspondent pas à celle du monocristal et laissent supposer une croissance préférentielle en fonction de la composition des films électrodéposés. L'étude de la texture en fonction de la composition, de l'épaisseur du matériau et de l'électrode support utilisée est réalisée au chapitre IV.

Enfin, les propriétés thermoélectriques pouvant être développées par les couches déposées ne sont pas à négliger comme l'a montré l'étude qualitative. Il s'avère donc nécessaire de mettre au point des appareillages permettant la caractérisation électrique et thermoélectrique. L'étude pratique et l'analyse des résultats sont décrites au chapitre V.

CHAPITRE IV :

ÉTUDE DE LA TEXTURE DES FILMS MINCES

I - INTRODUCTION

Le tellurure de bismuth électrodéposé est un composé polycristallin, donc formé d'un assemblage de grains. Chaque grain peut être considéré comme un monocristal désigné sous le nom de cristallite. Les cristallites sont définies par leur position, leur taille et leur orientation dans l'échantillon. On appelle texture, la statistique de ces orientations cristallines.

Or comme nous avons pu le voir au chapitre I lors de la présentation des propriétés du tellurure de bismuth, ce composé est un semi-conducteur lamellaire fortement anisotrope.

Les premières études radiocristallographiques en réflexion, effectuées sur des échantillons massifs lors de l'étude intensiostatique, au Chapitre III paragraphe VI, ont fait état d'une bonne estimation à partir des d_{hkl} pour une structure d'un composé Bi_2Te_3. Cependant, les intensités expérimentales des pics de diffraction n'apparaissent pas conformes avec les intensités théoriques ce qui laisse supposer la présence d'une croissance du dépôt selon une direction préférentielle qui reste à définir.

Il s'avère donc nécessaire de connaître la texture des composés électrodéposés afin de savoir si les mesures de résistivité électrique, de conductivité thermique et d'effet hall sont effectuées dans une direction parallèle ou perpendiculaire aux plans de clivage du matériau. Cette détermination du sens de mesure permet alors du fait du facteur d'anisotropie déterminé sur monocristal de comparer nos mesures à celle de la bibliographie.

Ce chapitre décrit d'une façon générale la notion de texture et décrit la technique expérimentale utilisée avant de présenter les résultats de différents échantillons obtenus par synthèse intensiostatique.

II - GENERALITES

1 - la texture cristallographique

A l'état de solide, le polycristal est constitué d'un ensemble de grains. Dans une structure homogène, chaque grain est un monocristal composé d'un empilement d'atomes dispersés en réseau (figure 39).

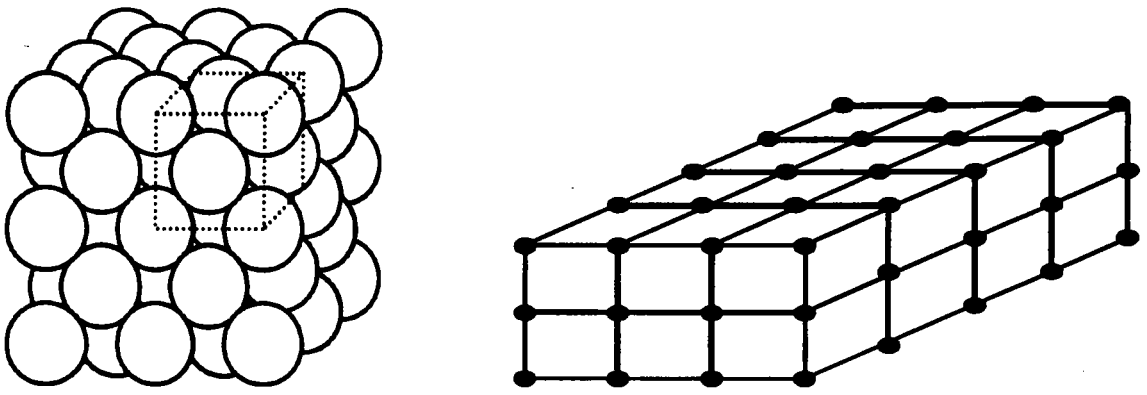


Figure 39 : exemple de réseau cristallin et schéma correspondant

Dans le monocristal, la répétition de la maille élémentaire reconstitue le réseau. Pour désigner les plans et directions dans le cristal, on utilise le système de notation universel des indices de Miller où {hkl} désigne une famille de plans cristallographiques (hkl) et <uvw> désigne une direction [uvw].

L'orientation cristalline d'un grain ou cristallite dans un matériau donné sera alors définie par la position des plans cristallographiques (hkl) de son réseau cristallin dans un repère de référence connu (R_{ref}) lié à l'échantillon (figure 40).

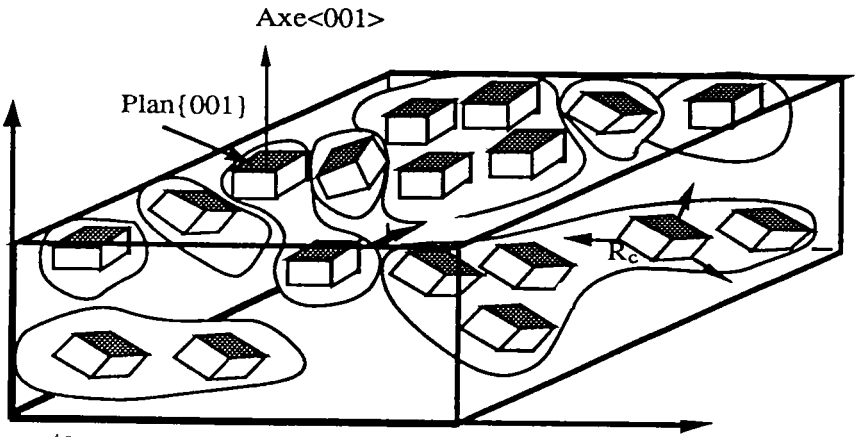


Figure 40 : repère de référence R_{ref} lié à l'échantillon et repère cristallin R_c lié aux cristallites

Dans le polycristal, plusieurs grains peuvent avoir la même orientation ou des orientations voisines (figure c). L'orientation préférentielle est alors l'orientation $g(\psi,\theta,\varphi)$ que l'on retrouve le plus souvent parmi l'ensemble des grains. ψ, θ, φ correspondent aux angles d'Euler. La détermination de ces orientations préférentielles passe alors par la mesure de figures de pôles expérimentales.

2 - Détermination des figures de pôles

On appelle couramment figure de pôles, la représentation stéréographique de la densité des normales à une famille donnée de plans réticulaires {hkl} de tous les grains d'un échantillon. On porte cette densité en chaque point de la projection stéréographique sous forme de ligne de niveau où chaque ligne relie les points de même densité.

a - projection stéréographique

La projection stéréographique permet de représenter sur un plan, des points situés sur une hémisphère (figure 41). Sa particularité est de conserver les angles après projection, ce qui permet de décrire l'orientation d'un plan cristallographique dans un repère fixe.

- l'échantillon est placé au centre d'une sphère fictive E, de rayon unitaire, appelée sphère des pôles dont les axes de références sont ceux du repère R_{ref}.
- la normale au plan (hkl) coupe la sphère au point P, appelé "pôle", du plan (hkl) et repéré par rapport aux axes du repère R_{ref} par les angles ψ, φ.
- la droite reliant P au pole sud de la sphère , coupe le plan médian π de la sphère en P'. P' est appelé projection stéréographique de P sur π.

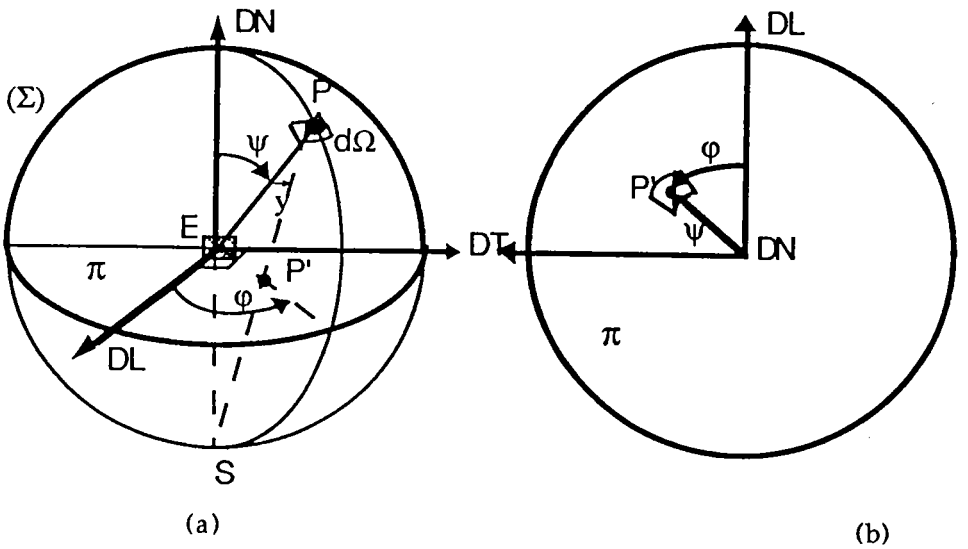


Figure 41 : principe de la projection stéréographique :

a / coordonnées polaires (ψ, φ) du vecteur représentant la normale [hkl]* à un plan (hkl) dans le repère de l'échantillon et élément de l'angle solide $d\Omega$ entourant ce vecteur.

b / les mêmes coordonnées en projection stéréographique.

b - figures de pôles

La projection stéréographique de l'ensemble des normales aux plans (hkl) de toutes les cristallites de l'échantillon projetés dans le plan π, représente la figure de pole {hkl}.

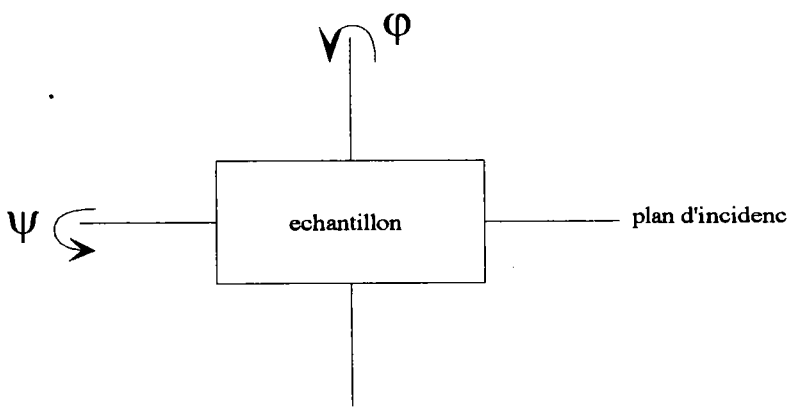
La figure de pôles indique la position des plans {hkl} mais représente aussi la densité de répartition de ces plans. En effet, à chaque point P' est associé une valeur I_{hkl} de l'intensité diffractée. Cette intensité est proportionnelle à la fraction volumique des cristallites situées en position de diffraction dans le volume diffractant soit $I_{hkl} \sim dV/V_d$ avec V_d le volume diffractant et dV la fraction volumique des cristallites en position de Bragg.

L'orientation cristalline étant parfaitement définie par 3 directions non coplanaires, il est nécessaire d'utiliser plusieurs figures de pôles pour un même échantillon afin de définir son orientation cristallographique [67, 68]. L'orientation préférentielle est généralement décrite par le plan (hkl) parallèle à la surface de l'échantillon. La plupart des mesures de textures cristallographiques sont faites à partir de la diffraction des rayons X à l'aide d'un goniomètre de texture [69, 70]

c - mesure d'une figure de pôles

Dans le repère R_{ref} lié à l'échantillon, la normale [hkl]* aux plans (hkl) est localisée. Sur le goniomètre l'échantillon tourne autour de 2 axes de rotation :

- l'axe azimutal φ perpendiculaire à la normale de l'échantillon
- l'axe de déclinaison ψ situé dans le plan de l'échantillon.



Les rayons X et les rayons diffractés sont contenus dans le même plan appelé plan d'incidence; le compteur détecte tous les plans (hkl) dont la normale est située dans le plan d'incidence.

Pour une déclinaison ψ donnée, quand l'échantillon tourne autour de φ, le compteur détecte tous les plans {hkl} dont la normale est située dans ce cône. Ce cône d'ouverture ψ est tangent au plan d'incidence et sa projection stéréographique est un cercle de rayon ψ. Toutes les figures de pôles sont décrites quand l'échantillon tourne de 2π autour de φ pour chaque valeur de ψ comprise entre 0 et $\pi/2$.

III - GONIOMETRE DE TEXTURE

Le goniomètre de texture est un goniomètre dont les mouvements permettent d'explorer systématiquement et de déterminer la densité des plans {hkl} pour tous les couples d'angle (ψ,φ) de la sphère des pôles ou de sa projection (figure de pôles).

1 - principe

La détermination de la texture nécessite l'utilisation d'une ou plusieurs figures de pôles expérimentales. Ces figures sont obtenues grâce au phénomène de diffraction des rayons X ou des neutrons sur les plans réticulaires.

Quand un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ irradie un ensemble de grains, il est diffracté par les familles de plans cristallographiques {hkl} de distance réticulaire d lorsque la loi de Bragg est satisfaite :

$$2d \sin \theta = n.\lambda$$

Le faisceau diffracté décrit un cône d'angle au sommet égal à 2θ appelé cône Debye-Scherrer (figure 42). L'intersection de ce cône avec un plan donne l'anneau de Debye.

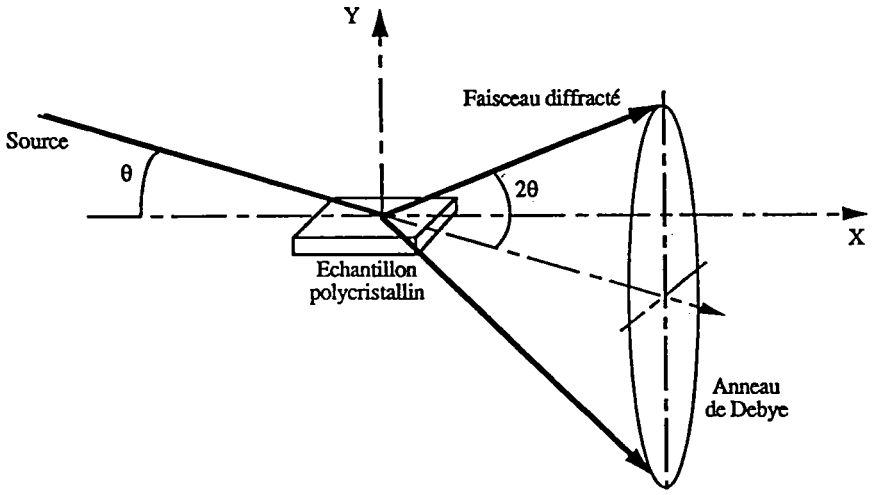


Figure 42 : Géométrie de diffraction, cas d'un échantillon isotrope

Quand la répartition des cristallites est isotrope, l'intensité de l'anneau est uniforme. Par contre, si l'échantillon est texturé, l'intensité varie le long de l'anneau de Debye, et elle est proportionnelle à la densité des normales aux plans {hkl} diffractant dans la direction considérée (figure 43).

- Le plan d'incidence π est formé par le faisceau incident issu de la source RX et le faisceau diffracté capté par le compteur.

- O,x,y est un plan du repère R_{ref} lié à l'échantillon tel que Oz soit normal à la surface.

- [hkl]* est la normale aux plans diffractants c'est à dire la bissectrice de l'angle formé par les faisceaux incidents et diffractés.

Si l'on représente plusieurs grains d'orientations différentes, seuls ceux dont les plans (hkl) sont parallèles à la surface, diffractent (figure 44). La normale [hkl]* de ces grains est la bissectrice de l'angle (π - 2θ). Les autres grains seront en position de diffraction lorsque les normales aux plans diffractant coïncideront avec la bissectrice de l'angle (π - 2θ), ce qui se produit pour d'autres positions de l'échantillon.

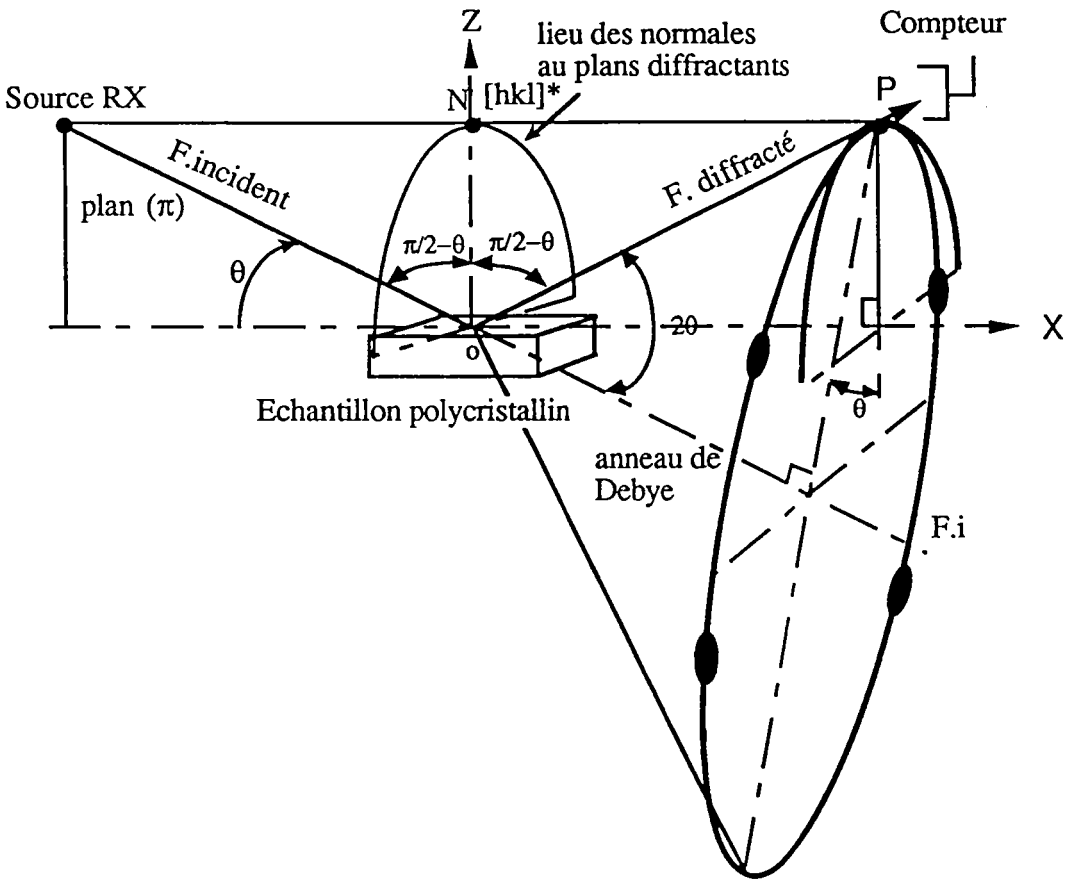


Figure 43 : principe de la détermination de la figure de pôles par diffraction des rayons X d'un échantillon anisotrope. Le pôle P, dans cet exemple, n'est pas en position de diffraction.

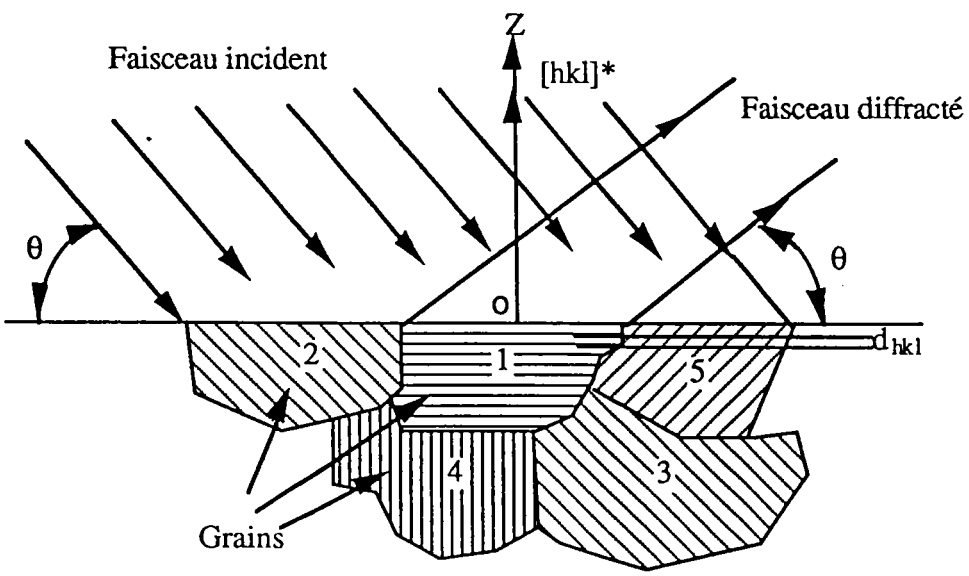


Figure 44 : seuls les grains en position de Bragg diffractent (dans cet exemple, le grain n° 1 diffracte)

2 - Goniomètre de texture

L'intensité diffractée étant proportionnelle au volume du ou des grains en position de Bragg, le problème est d'amener tous les grains de l'échantillon en position de diffraction et de comptabiliser leur intensité diffractée.

Toutes les normales [hkl]* des grains de l'échantillon étant situées sur une demi-sphère de la sphère des pôles, cette demi-sphère est balayée en effectuant deux rotations Ψ et φ. Les goniomètres de textures utilisés sont généralement des goniomètres à quatre cercles : 2θ, ω, Ψ et φ (figure 45).

- Les axes θ et ω sont perpendiculaires au plan d'incidence π.
- L'axe Ψ appartient à la fois au plan d'incidence et au plan de l'échantillon.
- L'axe φ est perpendiculaire à la surface de l'échantillon donc à Ψ.
- Le mouvement 2θ permet de fixer l'angle de Bragg et de sélectionner ainsi une famille de plan {hkl}.

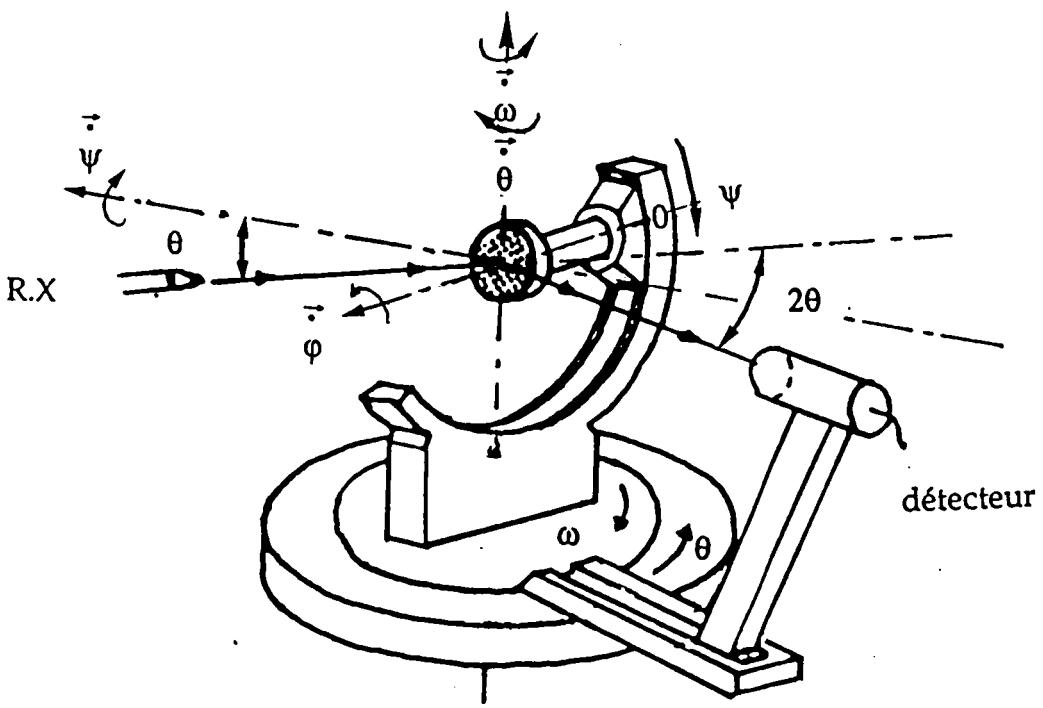


Figure 45 : axes de rotation goniométriques

IV - MULTI-FIGURES DE POLES : MFDP

Cette méthode a été développée par le Professeur Heizmann et son équipe au Laboratoire de Métallurgie Physique et Chimique (71). Elle est basée sur l'utilisation d'un détecteur courbe à localisation spatiale (INEL CPS 120) qui comporte 4096 canaux régulièrement répartis sur un angle de 120°.

Son avantage est de pouvoir enregistrer plusieurs figures de pôles simultanément. Les mouvements sont identiques à ceux d'un goniomètre classique (rotation Ψ et φ). [69]

Le compteur courbe peut-être considéré comme un ensemble de plusieurs compteurs situés dans le plan d'incidence. Si l'on considère deux compteurs C_1 et C_2 recevant deux raies de diffraction situées respectivement à $2\theta_1$ et $2\theta_2$ par rapport au prolongement du faisceau incident (figure 46). Le premier, C_1, détecte les plans $(h_1k_1l_1)$ situés dans un cône d'ouverture Ψ comme le ferait le même compteur dans un goniomètre classique. Par contre, l'échantillon n'est pas en position de Bragg pour la deuxième raie de diffraction provenant des plans $(h_2k_2l_2)$ captée par le compteur C_2. Au cours de la rotation φ, autour de la normale à l'échantillon Oz, les normales $[h_2k_2l_2]^*$ des plans $(h_2k_2l_2)$ sont situées sur un cône d'ouverture Ψ_2 différent de Ψ.

Donc pour une déclinaison donnée, quand l'échantillon tourne autour de sa normale, le compteur C_1 détecte tous les plans réticulaires $h_1k_1l_1$ dont les normales sont sur le cône Ψ et C_2 détecte tous les plans $h_2k_2l_2$ dont les normales sont sur le cône d'ouverture Ψ_2.

Pour $\Psi=0$, le cône d'ouverture Ψ_2 se réduit à un cône d'ouverture $\omega=\theta_1-\theta_2$. Au cours de la rotation Ψ, l'angle Ψ_2 ne fera que croître à partir de sa valeur minimale, ce qui conduit à une zone aveugle de rayon ω au centre de la figure de pôles mesurée par le compteur C_2. Cette zone aveugle a généralement un rayon ω faible. Il en résulte que l'information perdue est négligeable par rapport à celle récupérée aux grands angles de déclinaison.

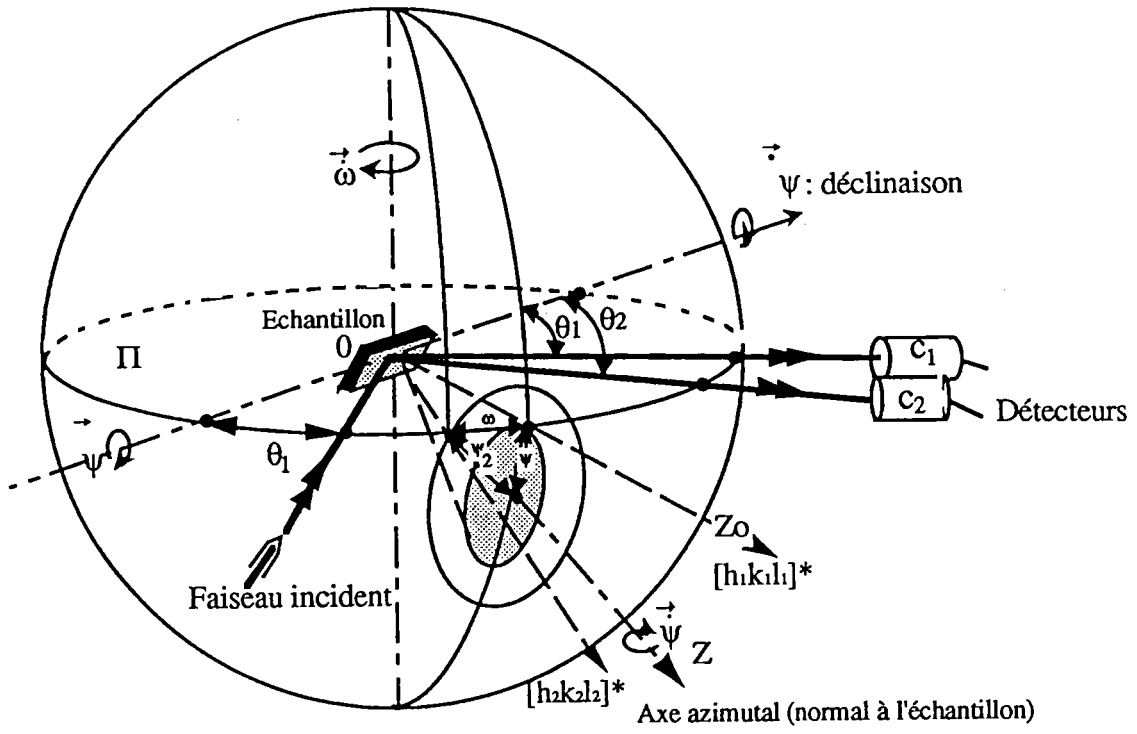


Figure 46 : Le détecteur C_1 est monté en position de Bragg, et capte les plans $\{h_1k_1l_1\}$. Le détecteur C_2, qui est dans le plan π, capte les plans $\{h_2k_2l_2\}$, leurs normales$<h_2k_2l_2>$ sont dans le cône d'ouverture Ψ_2 pendant la rotation φ

V - TEXTURE DU TELLURURE DE BISMUTH

Les figures de pôles expérimentales et les interprétations de texture ont été effectuées par Mme Chaouni [72] sous la responsabilité de M Bessières au Laboratoire de Métallurgie Physique et Chimique du Professeur Heizmann à l'Institut Scientifique de Génie Mécanique et Physique de l'Université de Metz.

Les mesures de textures sont effectuées en fonction de l'épaisseur du matériau électrodéposé, du type de l'électrode de travail utilisée et enfin en fonction de la stoechiométrie du composé électrodéposé. L'étude intensiostatique, au chapitre III, ayant montré la relation entre la densité de courant, la composition de la solution de synthèse et la stoechiométrie du composé obtenu, les caractéristiques stoechiométriques et cristallographiques des échantillons sont imposées par les conditions de synthèse. Chaque dépôt est effectué sur un support en acier inoxydable ou en aluminium préalablement poli jusqu'au diamant 1µm.

1 - Evolution en fonction de l'épaisseur

Afin de déterminer si la texture du matériau électrodéposé est maintenu quelque soit l'épaisseur, la texture a été étudiée sur des échantillons de composition identique correspondant à un pourcentage de tellure de 63.6 % soit une stoechiométrie $Bi_{1.82}Te_{3.18}$. Les produits sont synthétisés à partir d'une solution de synthèse contenant un excès de bismuth de 100% par rapport à la stoechiométrie de Bi_2Te_3 et une densité de courant de 0.9 A/dm^2. Les temps de déposition sont adaptés de façon à obtenir, pour la surface d'électrode utilisée, des épaisseurs de 1 µm, 5.3 µm et 19.6 µm. Les épaisseurs réelles sont déterminées à partir des prises de masse des électrodes.

Pour chaque dépôt, trois figures de pôles sont effectuées. Nous présentons dans la figure 47 uniquement les figures de pôles {110} :

- Pour les échantillons de faibles épaisseur (1 µm et 5.3 µm), la texture diffère pour chaque dépôt (figure 47 a et 47 b).

- Pour une épaisseur de 19.6 µm, on observe une texture correspondant aux plans (110) : le plan (110) est parallèle à la surface de l'échantillon, donc l'axe c de la maille hexagonale de Bi_2Te_3 est parallèle à la surface de l'électrode et les plans de clivage du matériau sont perpendiculaires à cette dernière. L'analyse par méthode vectorielle de la texture confirme ces résultats.

• De façon a déterminer à partir de quelle épaisseur, la texture se stabilise, nous avons étudié un dépot d'une épaisseur de 9.8 µm. La texture observée est, dans ce cas là, la même que celle de l'échantillon de 20 µm. On peut donc en conclure que l'épaisseur influe sur la texture du dépôt jusqu'à une valeur d'environ 9 µm et que après cette valeur limite, la texture reste constante et correspond aux plans (110) de la structure orientée parallèlementà la surface.

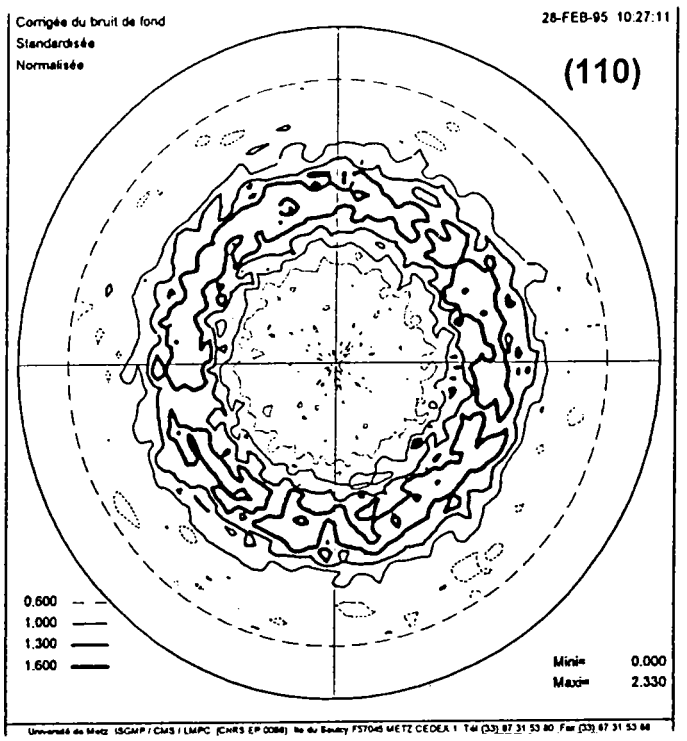


Figure 47 - a : figure de pôle de l'échantillon 1 µm sur Inox

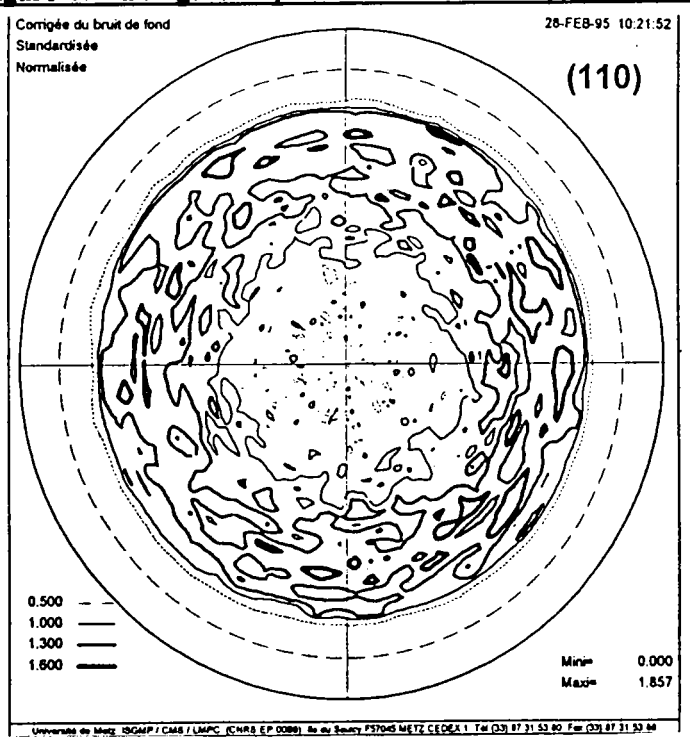


Figure 47 - b : figure de pôle de l'échantillon 5.3 µm sur Inox

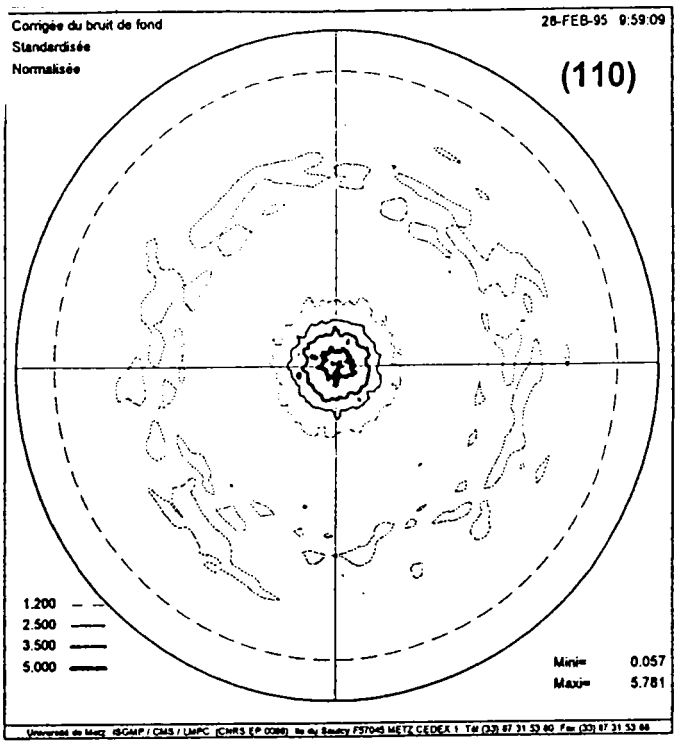


Figure 47 - c : figure de pôle de l'échantillon 19.6 µm sur Inox

2 - Evolution en fonction du support

Des mesures de texture ont été effectuées sur des échantillons synthétisés sur des supports d'aluminium polis au diamant 1 µm. Les figures de pôles {110} sont représentées figure 48 a et 48 b pour les échantillons de 5.3 µm et de 19.6 µm.

Les deux figures de pôles sont totalement différentes, en effet, on trouve pour l'échantillon de 5.3 µm une texture telle que le plan (015) est parallèle à la surface de l'électrode et pour l'échantillon de 19.6 µm une texture telle que le plan (110) est parallèle à la surface de l'électrode.

Ces résultats montrent là encore une évolution de la texture en fonction de l'épaisseur. Cependant, les textures sur inox et aluminium, à forte épaisseur sont identiques.

Nous avons alors observé les échantillons par microscopie électronique à balayage. Les photos 7, 8, 9 et 10 présentent les différentes morphologies obtenues sur les quatre dépôts étudiés.

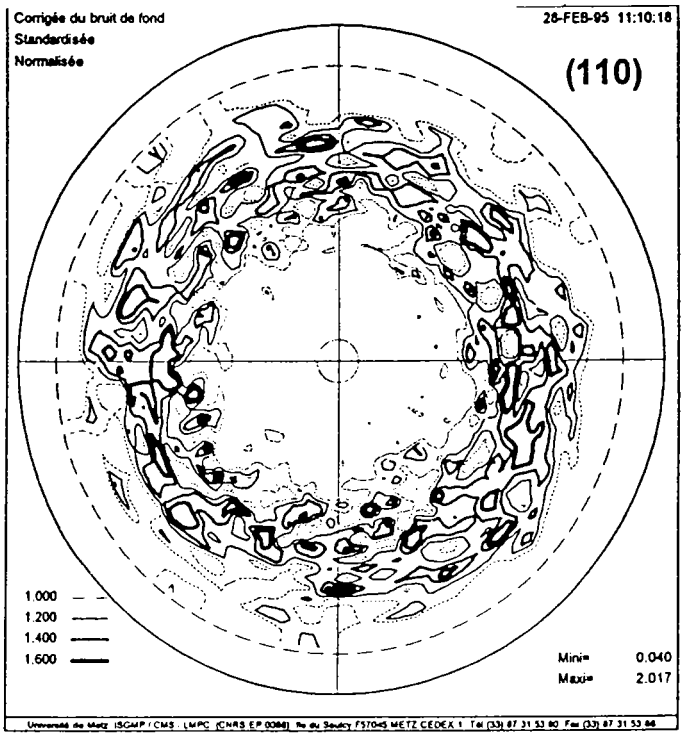


Figure 48 - a : figure de pôle de l'échantillon 5.3 µm sur Aluminium

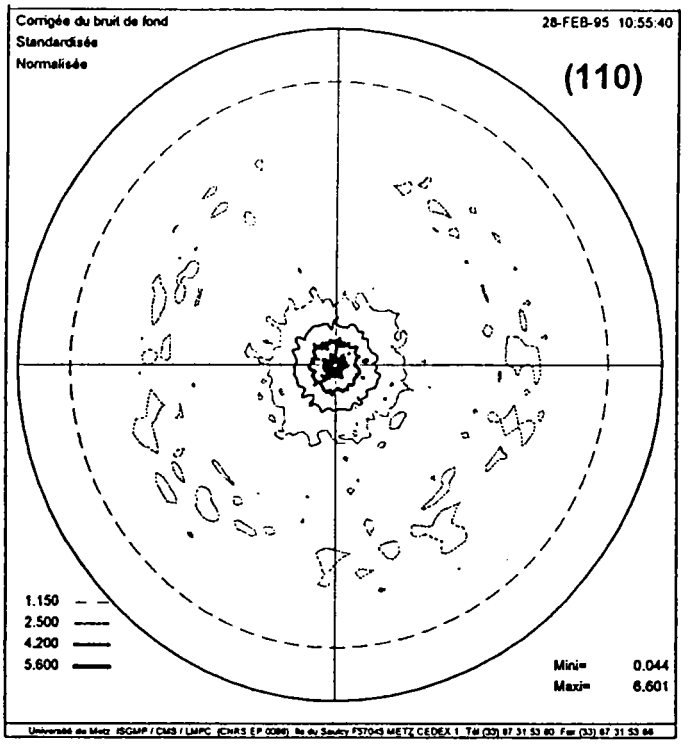


Figure 48 - b : figure de pôle de l'échantillon 19.6 µm sur Aluminium

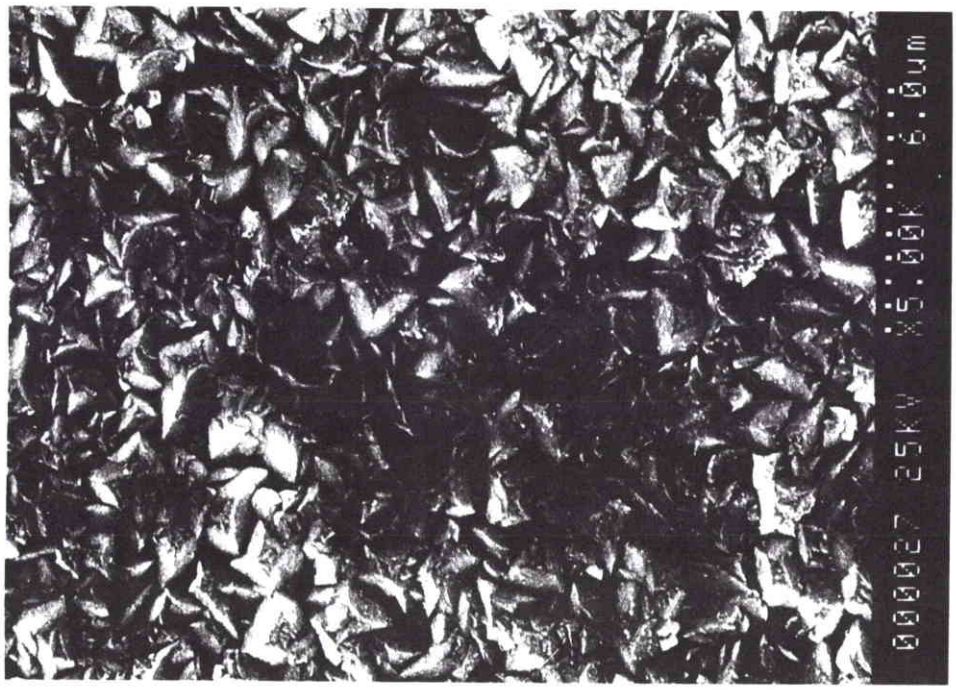


Photo 7 : image MEB de l'échantillon d'épaisseur 5.3 µm sur inox

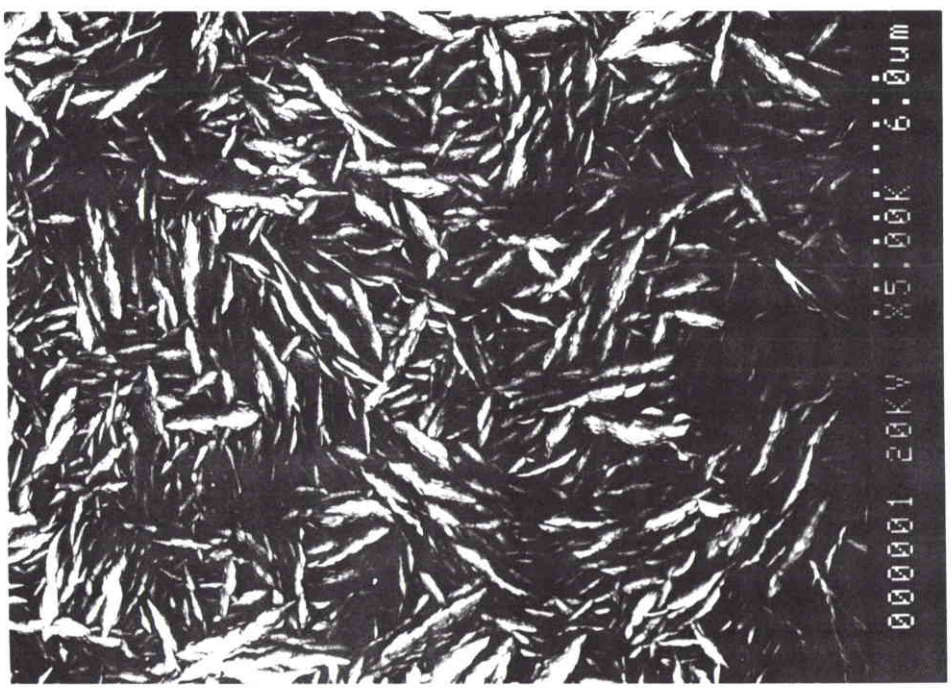


Photo 8 : image MEB de l'échantillon d'épaisseur 19.6 µm sur inox

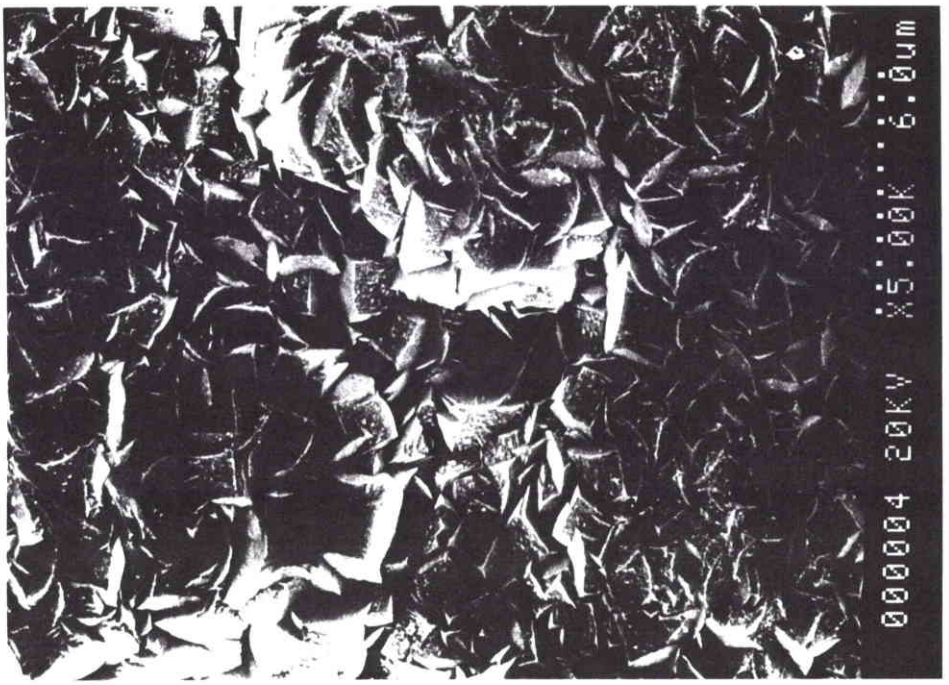


Photo 9 : image MEB de l'échantillon d'épaisseur 5.3 µm sur aluminium

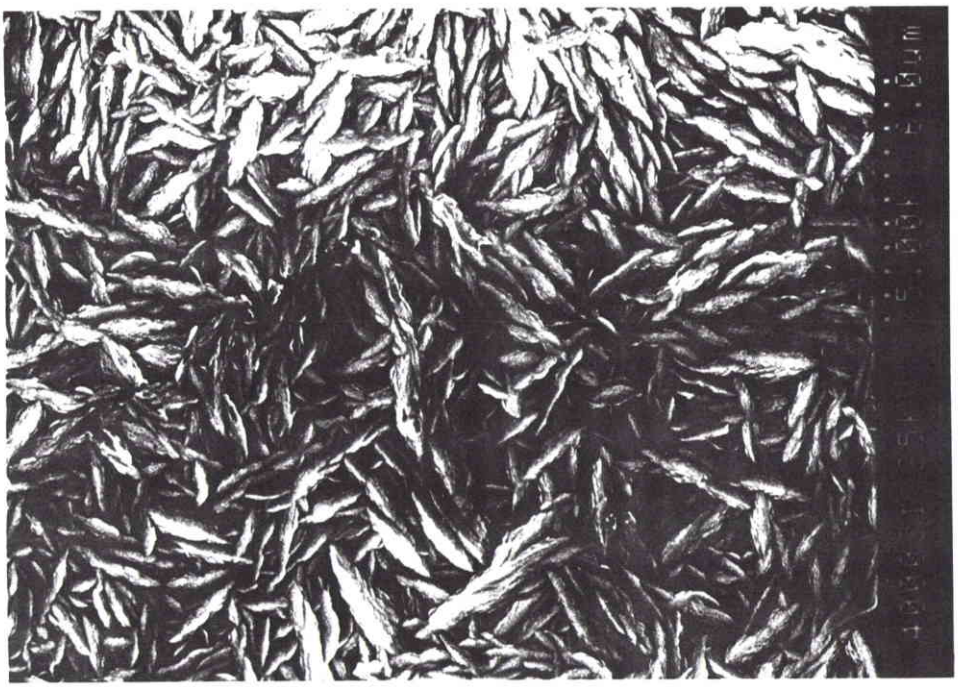


Photo 10 : image MEB de l'échantillon d'épaisseur 19.6 µm sur aluminium

On observe que le dépôt sur inox est identique à celui obtenu sur aluminium pour la forte épaisseur. Le dépôt à 5µm sur aluminium présente une morphologie différente. En effet, celui-ci correspond à des amas de boules séparés en certains endroits par des pores. On peut expliquer cette différence par le fait que l'aluminium s'oxyde très facilement à l'air pour se recouvrir d'une couche Al_2O_3. Or, l'oxyde d'aluminium est isolant, l'amorce de l'électrodéposition ne se fait donc qu'aux endroits non oxydés de l'électrode. Le dépôt pousse alors sous forme d'amas, puis lorsque le dépôt devient suffisamment épais, la surface devient uniforme et la texture observée correspond non pas à la texture du Bi_2Te_3 sur aluminium mais à celle de Bi_2Te_3 sur du Bi_2Te_3.

Ceci explique bien le fait que l'on retrouve des textures semblables, avec un axe c parallèle et des plans de clivages perpendiculaires à la surface de l'électrode, pour des composés de même composition lorsque l'épaisseur du dépôt est suffisamment importante.

Cependant, aux vues des résultats, nous préférons travailler sur des supports d'inox polis au diamant 1µm puisque ceux-ci permettent de synthétiser des couches d'épaisseur variable et de même texture.

3 - influence de la stoechiométrie sur la texture

L'étude intensiostatique a montré que les conditions de synthèse peuvent amener à de gros écarts de stoechiométrie dans le composé électrodéposé; donc, par la même, à des différences au niveau des propriétés électriques. Pour cela, le sens de mesure est primordial aussi nous avons étudiés l'influence de la stoechiométrie du composé sur la texture.

Tous les dépôts sont effectués sur des supports d'inox polis au diamant 1 µm, et les conditions de synthèse sont fixées de manière à obtenir des pourcentages de tellure allant de 63% à 75 % dans le composé électrodéposé. Pour chaque échantillon, nous avons tracé les figures de pôles {015}, {110}, {10.10}, les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 14.

% Tellure	stoechiométrie	texture observée	position de l'axe c par rapport à la surface de l'électrode
63.4	$Bi_{1.83}Te_{3.17}$	(100)	axe C // $S_{Electrode}$
63.7	$Bi_{1.82}Te_{3.18}$	(100)	axe C // $S_{Electrode}$
67.0	$Bi_{1.65}Te_{3.35}$	(110)	axe C // $S_{Electrode}$
67.85	$Bi_{1.61}Te_{3.39}$	(10.10)	axe C ≈ ⊥ $S_{Electrode}$
68.04	$Bi_{1.60}Te_{3.40}$	(10.10)	axe C ≈ ⊥ $S_{Electrode}$
68.55	$Bi_{1.57}Te_{3.43}$	(10.10)	axe C ≈ ⊥ $S_{Electrode}$
69.8	$Bi_{1.51}Te_{3.49}$	(10.10)	axe C ≈ ⊥ $S_{Electrode}$
71.34	$Bi_{1.44}Te_{3.56}$	(015)	axe C ≈ ⊥ $S_{Electrode}$
71.80	$Bi_{1.41}Te_{3.59}$	(01.10)	axe C ≈ ⊥ $S_{Electrode}$
75.44	$Bi_{1.23}Te_{3.77}$	(001)	axe C ⊥ $S_{Electrode}$

Tableau 14 : stoechiométrie et texture de différents échantillons

On peut donc noter une évolution sensible de la texture en fonction de la stoechiométrie du matériau; en effet l'axe c de la maille hexagonale est parallèle à la surface de l'électrode pour un pourcentage de tellure de 63.4 % et devient perpendiculaire à cette dernière lorsque le pourcentage de tellure devient supérieur à 68 % et s'éloigne de la stoechiométrie de Bi_2Te_3.

Donc, les composés les plus adaptés à la mise en place directe d'éléments thermoélectriques correspondent aux produits les plus proches de la stoechiométrie de Bi_2Te_3 (soit 60% en tellure). Dans le cas de matériaux ayant une teneur en tellure proche de 60%, le dépôt croît dans le sens de la résistivité électrique la plus faible et dans le sens du facteur de mérite le plus élevé. En effet, du fait de l'anisotropie du matériau, le facteur de mérite Z est plus important dans le sens parallèle aux plans de clivage [70].

VI - CONCLUSION

L'étude par figure de pôles montre que le tellurure de bismuth électrodéposé est bien texturé malgré sa forte polycristallinité. La texture dépend de la composition du produit obtenu et de son épaisseur. Cependant pour des épaisseurs supérieures à 9 µm, la texture reste constante.

Ainsi pour des composés proches de la stoechiométrie de Bi_2Te_3, et compte tenu des impératifs technologiques dus à l'appareillage utilisé, la résistivité électrique sera déterminée perpendiculairement aux plans de clivages (résistivité dénommée ρ_{33}) ce qui correspond à la résistivité la plus élevé. Les mesures d'effets Hall seront, quant-à-elles, définies avec une intensité perpendiculaire et un champ magnétique parallèle aux plans de clivage.

Inversement, pour des échantillons de stoechiométrie éloignée de Bi_2Te_3 (% Te > 67 %), nous obtiendrons ainsi une résistivité électrique parallèle aux plans de clivage (résistivité dénommée ρ_{11}) et des mesures d'effet Hall avec une intensité parallèle et un champ magnétique perpendiculaire aux plans de clivage.

CHAPITRE V :

CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE ET THERMOÉLECTRIQUE

I - INTRODUCTION

Les matériaux thermoélectriques se caractérisent par leur facteur de mérite Z dépendant de trois grandeurs physiques [13] (la résistivité électrique ρ, le pouvoir thermoélectrique α, la conductivité thermique λ) par la relation suivante :

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

Généralement, la détermination du facteur de mérite Z résulte des mesures de ces trois grandeurs. Or si la résistivité électrique et le pouvoir thermoélectrique peuvent être obtenus sans trop de difficultés majeures, la conductivité thermique reste un paramètre délicat à mesurer. Ce chapitre rappelle les différentes techniques permettant d'obtenir ces trois grandeurs.

La première partie est basée sur la caractérisation électrique du matériau et en particulier la résistivité et l'effet Hall. La mesure de ces paramètres est aisée pour des matériaux massifs. Cependant, l'application à des matériaux thermoélectriques nécessite des contraintes supplémentaires. Les mesures d'effet Hall ont été effectuées au Laboratoire de Métallurgie Physique des professeurs SCHERRER à l'Ecole des Mines de Nancy, après avoir adapté l'appareillage au cas particulier des couches minces.

La deuxième partie de ce chapitre s'attache quant à elle à la caractérisation des propriétés thermoélectriques avec en particulier les mesures de pouvoir thermoélectrique et de conductivité thermique. La difficulté de mise en place des techniques permettant d'obtenir ces paramètres nous amène à décrire une technique alternative consistant à déterminer directement le facteur de mérite. Cette méthode connue sous le nom de Harman est simple dans sa mise en oeuvre. Nous avons donc développé au laboratoire un appareillage basé sur ce principe.

Le problème de la caractérisation thermoélectrique des couches minces a été résolu en partie grâce à une collaboration entreprise avec le Laboratoire de Physico-Chimie et Physique des Matériaux du professeur ISSY à Louvain la Neuve (Belgique) qui possède une grande connaissance des matériaux thermoélectriques et un grand potentiel technique. En effet, ce laboratoire a mis au point un potentiomètre thermique permettant de mesurer la résistivité

électrique, le pouvoir thermoélectrique et la conductivité thermique pour une gamme de température de 4.2 à 300 K. Le principe et la description de ce dispositif est explicité dans la dernière partie de ce chapitre.

II - MESURES ELECTRIQUES

1 - La résistivité électrique

La résistivité électrique ρ de nos échantillons se déduit de la mesure de la résistance R. Pour cela, et selon la technique utilisée [73], il est nécessaire de connaître avec précision certains facteurs géométriques, c'est à dire l'épaisseur e, la distance entre les contacts d_H, et la largeur de l'échantillon l. On mesure alors la différence de potentiel ΔV aux bornes de l'échantillon lorsqu'il est traversé par un courant d'intensité I. Cependant il faut noter que le caractère thermoélectrique et la faible conductivité électrique du tellurure de bismuth induit une différence de potentiel supplémentaire $\alpha\Delta T$ à la différence de potentiel ohmique. Il en résulte que la différence de potentiel réelle aux bornes de l'échantillon est :

$$\Delta V = R.I + \alpha.\Delta T$$

$$\text{et} \quad \rho = \frac{R.l.d_H}{e}$$

Si le temps nécessaire à l'établissement d'un gradient de température est suffisamment long, il est alors possible de réaliser une mesure du terme ohmique RI à l'instant de l'établissement du courant pour des intensités faibles inférieures à 100 µA.

Pour des intensités élevées (supérieures à 1 mA), afin d'éliminer le terme $\alpha\Delta T$, on laisse s'établir un régime permanent de passage du courant ce qui permet à l'effet thermoélectrique de se mettre en place. Une première lecture de tension est faite, puis après inversion du courant on obtient immédiatement une seconde lecture de façon à ne pas modifier la distribution de température précédente. La résistivité recherchée est obtenue à partir de la moyenne de ces deux lectures.

a - Méthode de Van der Pauw [74, 75]

Si on considère un solide sous forme de plaque infinie et quatre points alignés A, B, C et D sur cette plaque (Figure 49) :

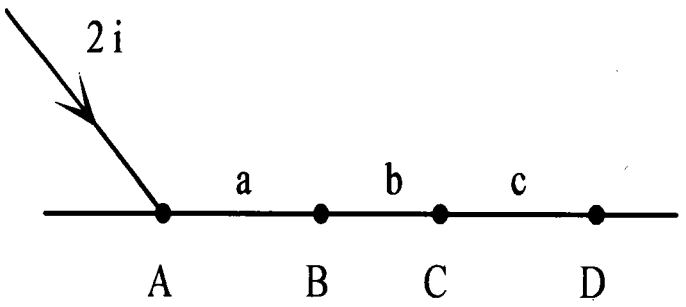


Figure 49 : Principe de la méthode de Van der Pauw

Au point A nous injectons un courant d'intensité *2i* qui est recueilli à l'infini. Si *e* est l'épaisseur de la plaque et ρ sa résistivité, la densité de courant en un point situé à une distance *r* de A est :

$$J = \frac{2.i}{2.\pi.r.e}$$

Le champ électrique qui en découle a pour intensité :

$$E = J.\rho = \frac{\rho.i}{\pi.r.e}$$

On peut alors calculer la différence de potentiel entre C et D :

$$V_D - V_C = \frac{\rho.i}{\pi.e} \times \ln\left|\frac{a+b}{a+b+c}\right|$$

La distribution des lignes de courant est symétrique par rapport au plan normal à la plaque contenant A, B, C et D. La différence de potentiel V_D-V_C est celle mesurée entre C et D lorsqu'on considère une plaque ayant la forme d'un demi-plan et que l'on injecte un courant *i* en A.

Si on suppose qu'un courant i est prélevé en B et injecté à l'infini sur cette seconde plaque, on a la relation :

$$V_D - V_C = \frac{-\rho.i}{\pi.e} \times \ln\left|\frac{b}{b+c}\right|$$

Si on superpose les deux régimes électriques précédent, on est amené au cas où i est injecté en A et prélevé en B. La différence de potentiel mesurée est alors égale à :

$$V_D - V_C = \frac{\rho.i}{\pi.e} \times \left|\ln\left|\frac{a+b}{a+b+c}\right| - \ln\left|\frac{b}{b+c}\right|\right|$$

Si on considère

$$R_{AB.DC} = \frac{V_D - V_C}{i_{AB}}$$

avec V_D - V_C la différence de potentiel entre D et C et i_{AB} l'intensité du courant injecté en A et prélevé en B, on peut alors écrire :

$$R_{AB.DC} = \frac{\rho}{\pi.e} \times \ln\left|\frac{(a+b)(b+c)}{b(a+b+c)}\right|$$

d'où :

$$\frac{b(a+b+c)}{(a+b)(b+c)} = \exp\left|\frac{-\pi.e}{\rho} \times R_{AB.DC}\right|$$

De même on trouve pour une intensité injectée en B et prélevée en D (i_{BD}) et la différence de potentiel V_C - V_A :

$$\frac{a.c}{(a+b)(b+c)} = \exp\left|\frac{-\pi.e}{\rho} \times R_{BD.CA}\right|$$

Si on additionne ces deux équations on obtient :

$$\exp\left|\frac{-\pi.e}{\rho} \times R_{AB.DC}\right| + \exp\left|\frac{-\pi.e}{\rho} \times R_{BD.CA}\right| = 1$$

Donc, la seule mesure des résistances $R_{AB.DC}$ et $R_{BD.CA}$ permet d'obtenir la valeur de ρ. De plus, si la plaque possède un axe de symétrie $R_{AB.DC} = R_{BC.DA}$

La valeur de résistivité est alors donnée par :

$$\rho = \frac{\pi.e}{\ln 2} \times R_{AB.DC}$$

Cette technique de mesure donne la résistivité électrique de l'échantillon dans un seul sens de mesure. Dans le cas d'un matériau anisotrope, on préfère utiliser la technique de Van der Pauw à quatre points non alignés (figure 50).

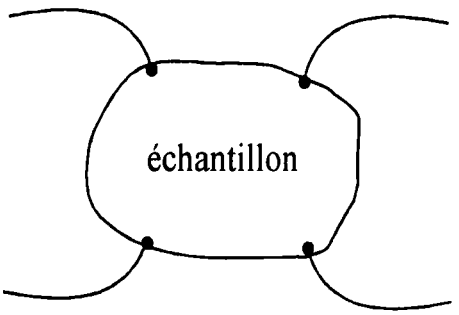


Figure 50 : Principe de la méthode de Van der Pauw pour quatre points non alignés

Comme dans le cas précédent, on peut écrire :

$$R_{AB.DC} = \frac{V_D - V_C}{i_{AB}}$$

Pour pallier aux défauts d'anisotropie de l'échantillon, il est préférable d'assurer une permutation circulaire de l'injection et du prélèvement du courant. On mesure ainsi quatre résistances correspondant à :

$$R_{AB.DC} = \frac{V_D - V_C}{i_{AB}}$$

$$R_{BC.AD} = \frac{V_A - V_D}{i_{BC}}$$

$$R_{CD.BA} = \frac{V_B - V_A}{i_{CD}}$$

$$R_{DA.CB} = \frac{V_C - V_B}{i_{DA}}$$

La résistivité obtenue a pour valeur :

$$\rho = \frac{\pi.e}{\ln 2} \times \left| \frac{R_{AB.DC} + R_{BC.AD} + R_{CD.BA} + R_{DA.CB}}{4} \right| \times f$$

où f n'est fonction que du rapport k et satisfait à :

$$k = \left| \frac{R_{AB.DC} + R_{CD.BA}}{R_{BC.AD} + R_{DA.CB}} \right|$$

$$\frac{k-1}{k+1} = \frac{f}{\ln 2} \times \text{arc.cosh} \left| \frac{\exp\left| \frac{\ln 2}{f} \right|}{2} \right|$$

Expérimentalement, on détermine les valeurs des quatre résistivités puis on calcule quatre produits de résistance tels que :

$$R_{AB.DC} \times R_{DA.CB} = \frac{\pi \times \left| \frac{R_{AB.DC} \times R_{DA.CB}}{2} \right| \times f}{\ln 2}$$

De même, on calcule :

$$R_{DA.CB} \times R_{CD.BA} ; R_{CD.BA} \times R_{BC.AD} ; R_{BC.AD} \times R_{AB.DC}$$

où f est fonction de :

$$x = \frac{R_{AB.DC}}{R_{DA.CB}}$$

et satisfait à l'équation :

$$\frac{x-1}{x+1} = \frac{f}{\ln 2} \times \text{arc.cosh} \left| \frac{\exp\left| \frac{\ln 2}{f} \right|}{2} \right|$$

Par simplicité, les valeurs de f sont déterminées dans des tables reliant le rapport x (avec $x > 1$) directement à f.

La résistivité est obtenue par :

$$\rho = \frac{(R_{AB.DC} \times R_{DA.CB}) + (R_{DA.CB} \times R_{CD.BA}) + (R_{CD.BA} \times R_{BC.AD}) + (R_{BC.AD} \times R_{AB.DC})}{4}$$

b - Résistivité par la méthode proposée par Harman [76]

La mesure de résistivité selon Harman est basée sur la première partie de la méthode de Van der Pauw. Ainsi si l'on considère un échantillon parallélépipède de géométrie connue dont les caractéristiques sont décrites figure 51, et où L et e correspondent respectivement à la longueur et l'épaisseur du matériau, et où d_H correspond à la distance entre les contacts de prise de potentiel.

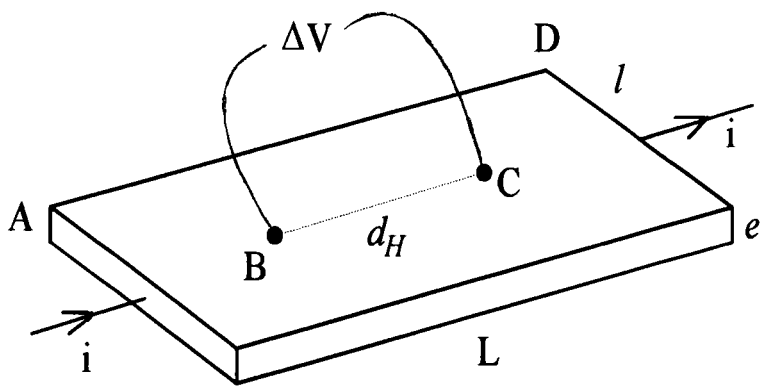


Figure 51 : Principe de la méthode de Harman

Soit un courant d'intensité i_{AD} injecté en A et prélevé en D. Les lignes de courant étant symétriques par rapport à la plaque, on peut alors définir la résistivité du matériau par :

$$\rho = \frac{V_{BC}}{i_{AD}} \times \frac{l.e}{d_H}$$

Le problème de la technique réside principalement dans la détermination précise des paramètres géométriques et particulièrement dans la position des deux contacts de prise de potentiel. Ces mesures sont effectuées à l'aide d'une loupe binoculaire équipée d'un vernier.

c -Dispositif de mesure de la résistivité électrique

La mesure de résistivité correspond au paramètre intervenant dans le facteur de mérite qui est le plus facilement mesurable. En effet, nous avons vu précédemment que le potentiel aux bornes de l'échantillon, lorsque celui-ci est traversé par un courant d'intensité I est donné par la relation :

$$\Delta V = RI + \alpha.\Delta T$$

Cependant, même si cette expression fait intervenir le pouvoir thermoélectrique, l'emploi de courant d'intensité très faible tend à éliminer le terme $\alpha\Delta T$ puisque la différence de température devient négligeable.

En fait, le gros problème réside dans la mise au point d'un appareillage fiable, permettant les mesures de tensions.

S'il est facile d'imaginer un échantillon massif sur lequel viennent s'appliquer quatre contacts électriques, ces contacts deviennent, de suite, plus difficilement réalisables, lorsque l'on s'attaque à des couches de quelques dizaines de microns, voire de quelques microns. En effet, les tensions de fil sont très importantes sur de tels échantillons et des fissures apparaissent très rapidement autour des contacts.

Pour pallier à cet inconvénient, nous avons imaginé un système où les fils seraient fixes et où l'échantillon serait amené au contact électrique à l'aide d'un dispositif à vis de serrage (figure 52).

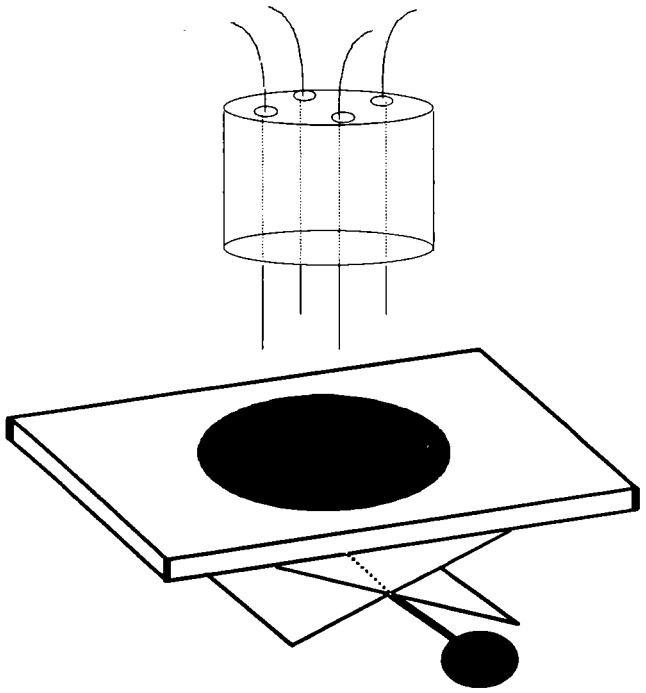


Figure 52 : Dispositif à fils électriques fixes

Ce système n'a pas donné les résultats attendus, et a été très vite abandonné. Nous avons alors conçu un palet de PVC comportant in situ quatre contacts électriques. Pour cela, nous avons taillé un bloc de PVC dans lequel nous avons percé quatre petits trous. Quatre monobrins de fil de cuivre sont placés dans ces orifices et coulés dans de l'araldite .

La face d'où sortent les quatre monobrins est polie de façon à obtenir une surface régulière et de niveau. Dans ce système, l'échantillon est posé entre les quatre fils et le contact électrique est assuré par un mince filet de laque d'argent ; le support en PVC permet d'éviter les gradients de température au sein de l'échantillon (figure 53).

Une fois l'échantillon monté, le bloc de PVC est mobile et on peut alors le placer sous vide et faire les mesures de résistivité par la méthode de Van der Pauw.

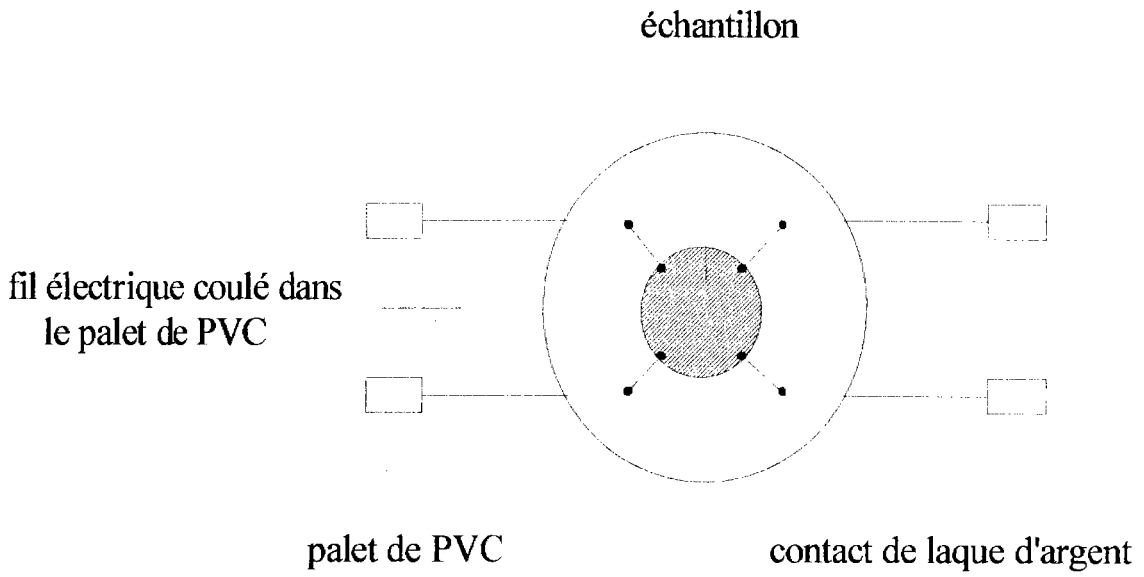


Figure 53 : Dispositif à palet de PVC

Remarques : • l'échantillon étant très fragile, la moindre pression qui pourrait s'exercer sur l'échantillon, le fait éclater. De plus, le fait que les plans de clivage soient perpendiculaires à la surface augmente cette fragilité. Cet aspect nous oblige à utiliser un pinceau à un poil monté sur un petit ressort de tungstène pour réaliser les contacts électriques à la laque d'argent afin d'éviter toute pression sur l'échantillon.

• l'appareillage conduisant à la mesure de la résistivité électrique par la méthode de Harman est décrit dans le paragraphe II de ce chapitre.

d - Résultats obtenus sur les films électrodéposés

Pour les échantillons de stoechiométrie proche de Bi_2Te_3, (pourcentage de tellure < 67 %) les mesures de résistivité électrique sont effectuées de façon perpendiculaire aux plans de clivage. Nous obtenons ainsi la résistivité notée ρ_{33} d'une part en fonction de l'épaisseur du matériau électroformé et d'autre part en fonction de sa composition. La résistivité ρ_{33} est, compte tenu de

l'anisotropie du matériau, la composante la plus élevée. Les intensités appliquées sont inférieures à 100 µA, et une feuille type de résultat est donnée figure 54.

Pour les échantillons de stoechiométrie s'éloignant de Bi_2Te_3 (ayant un pourcentage de tellure supérieur à 67 %), la mesure de la résistivité correspond à celle de ρ_{11}. Elle s'effectue parallèlement aux plans de clivage.

Mesures électriques : méthode Van der Pauw

échantillon n° : 553

épaisseur : 74 µm

I_{AB}	E_{CD}	I_{AD}	E_{BC}	I_{DC}	E_{AB}	I_{BC}	E_{AD}
100	3.6	100	5.2	100	3.5	100	5.5
80	2.9	80	4.1	80	2.9	80	4.4
60	2.1	60	2.8	60	2.3	60	3.4
40	1.3	40	1.6	40	1.6	40	2.2
20	0.6	20	0.6	20	0.8	20	1.2
-20	-0.8	-20	-1.5	-20	-0.5	-20	-1.0
-40	-1.4	-40	-2.5	-40	-1.3	-40	-2.0
-60	-2.1	-60	-3.5	-60	-1.9	-60	-3.1
-80	-2.8	-80	-4.5	-80	-2.8	-80	-4.2
-100	-3.5	-100	-5.5	-100	-3.4	-100	-4.7

cor : 0.9996 R_{AB} = 0.03535	cor : 0.9991 R_{AD} = 0.05320	cor : 0.9994 R_{DC} = 0.03492	cor : 0.9999 R_{BC} = 0.05372

$R_{AB}R_{AD} = 0.19788$

$R_{AD}R_{DC} = 0.19668$ $\qquad R_{\square} = 0.1978$

$R_{DC}R_{BC} = 0.19776$ $\qquad \rho = R_{\square} * e$

$R_{BC}R_{AB} = 0.19888$

$\rho = 13.53\ \mu\Omega.m$

Figure 54 : Représentation d'une feuille de résultat type pour la mesure de résistivité électrique

α - Influence de l'épaisseur

Des échantillons d'épaisseur différente allant de 5 µm à 74 µm sont synthétisés, sur des supports d'inox, en mode intensiostatique avec une solution de synthèse de rapport Bi/Te = 2/3 correspondant à la stoechiométrie de Bi_2Te_3 et à une densité de courant de 0.9 A/dm^2. Les composés obtenus ont alors une composition égale à un pourcentage de tellure de 64.5 % correspondant à une stoechiométrie de $Bi_{1.77}Te_{3.23}$.

Après être décollés de leur support, les échantillons sont rincés à l'eau légèrement acidifiée en acide nitrique 0.1N, de manière à éviter la précipitation des sels de bismuth provenant de la solution, puis sont séchés à l'éthanol. Une fois sec, les échantillons sont installés sur le support en PVC et les quatre contacts sont effectués à la laque d'argent. Les mesures de résistivités électriques sont effectuées lorsque la laque est sèche.

Les résultats de ρ_{33} obtenus sur deux échantillons sont rassemblés tableau 15.

épaisseur (µm)	5	10	15	20	38	45	56	74
ρ_{33} (µΩ.m)	12.07	12.66	13.20	12.23	12.72	12.24	11.48	13.26
	12.15	12.70	13.29	11.97	12.64	12.32	11.65	13.53

Tableau 15 : résistivité électrique en fonction de l'épaisseur

Les différentes valeurs de résistivité électrique montrent que quelle que soit l'épaisseur du film électrodéposé, elles sont constantes et équivalentes à environ 12.5 µΩ.m. Ces mesures effectuées dans un sens perpendiculaire aux plans de clivages laissent supposer que la résistivité ρ_{11} mesurée parallèlement aux plans de clivages est nettement plus faible du fait de l'anisotropie du matériau [77, 78, 79, 80]. Ces résultats confirmeraient alors la croissance du composé dans le sens d'une résistivité électrique très faible. Cependant les faibles épaisseurs étudiées ne nous ont pas permis de mesurer les valeurs de ρ_{11} et par là même de définir le rapport d'anisotropie de la résistivité électrique.

β - Influence de la composition

L'étude précédente n'ayant montré aucune influence de l'épaisseur, nous avons étudié l'évolution de la résistivité électrique en fonction de la composition des matériaux électrodéposés. Pour cela nous avons synthétisé, sur rondelles d'inox préalablement traitées, en mode intensiostatique des échantillons de composition différente en modifiant lors de la synthèse les valeurs de densité de courant appliquées. Les stoechiométries des composés étudiés ont été déterminées par analyse microsonde. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 16.

% tellure	70	69.2	64.7	64.2	63.6
stoechiométrie	$Bi_{1.5}Te_{3.5}$	$Bi_{1.54}Te_{3.46}$	$Bi_{1.77}Te_{3.23}$	$Bi_{1.79}Te_{3.21}$	$Bi_{1.82}Te_{3.18}$
ρ μΩ.m	12.06	9.43	11.09	12.33	12.74

Tableau 16 : influence de la composition du matériau électrodéposé sur la résistivité électrique

Du fait de l'anisotropie du matériau, les échantillons à 69.2 et 70 % en tellure nous donnent la valeur de la résistivité ρ_{11}. Les résistivités électriques des autres échantillons sont quasiment constantes et égales à environ 12 μΩ.m, malgré les fortes variations de stoechiométrie. Il ne faut cependant pas conclure trop hâtivement sur l'évolution de la résistivité électrique en fonction de la composition du matériau. En effet l'anisotropie du matériau peut être masquée par la très forte concentration de défauts au sein de la couche comme l'a montrée l'observation au microscope électronique à balayage (chapitre III paragraphe V)

γ - Comparaison avec les valeurs obtenues par la méthode de Harman

Les valeurs obtenues par la méthode de Harman sur les mêmes échantillons montrent que les valeurs sont du même ordre de grandeur, mais légèrement supérieures de l'ordre de 1 μΩ.m à celles obtenues par la méthode de Van der Pauw.

Cette différence vient du fait que les approximations sont plus importantes dans la méthode de Harman puisqu'il est nécessaire d'avoir un échantillon parfaitement rectangulaire de manière à obtenir des lignes de courant parallèles. De plus, cette méthode nécessite la mesure de quatre grandeurs (longueur, largeur, épaisseur et distance entre contacts). Si les mesures d'épaisseur, de longueur et de largeur n'apportent qu'une très faible erreur, l'erreur majoritaire provient principalement de la distance entre contacts puisque cette dernière s'effectue à l'aide d'une loupe binoculaire et que les contacts à la laque d'argent doivent être les plus ponctuels possibles.

C'est la somme de toutes ces imprécisions qui amène des résultats supérieurs de $1\mu\Omega.m$ à ceux obtenus par Van der Pauw. Pour ces raisons, la méthode de Van der Pauw a été largement plus utilisée que la méthode de Harman.

e - discussion

Du fait de la croissance préférentielle de nos films électrodéposés, la mesure de résistivité électrique s'effectue pour des échantillons à pourcentage de tellure inférieur à 67 %, dans un sens perpendiculaire aux plans de clivage et correspond à la résistivité la plus élevée ρ_{33}. Les résultats obtenus évoluent ni avec l'épaisseur, ni avec la stoechiométrie du matériau. Cette absence d'évolution peut être expliquée par la forte concentration de défauts et de joints de grains au sein des échantillons. L'étude en fonction de la température réalisée avec les mesures d'effet Hall, complète ces résultats.

2 - L'effet Hall

a - Principe

L'effet Hall, dans un échantillon, donne une mesure directe du nombre de porteurs majoritaires ; de plus, si on associe à cette mesure celle de la résistivité, il devient alors possible de calculer la mobilité des porteurs majoritaires [73].

On considère, pour simplifier, que l'échantillon est de forme parallélépipédique (figure 55), et que si on applique un champ magnétique B_z suivant l'axe z sur l'échantillon parcouru par un courant suivant l'axe x, les faces P et N se polarisent inversement. Il en résulte un champ transversal E_y dit champ de Hall qui exerce une force opposée à celle engendrée par B_z sur les porteurs de charges animés d'une vitesse V_x, soit :

$$B_z \times V_x = E_y$$

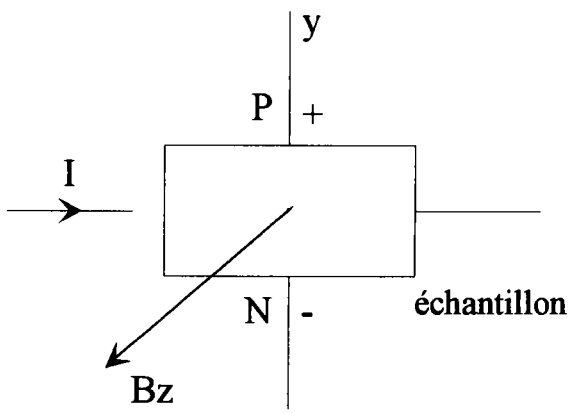


Figure 55 : Principe de la mesure d'effet Hall

Or par définition même de la constante de Hall, on a :

$$E_y = R_H \times i_x \times B_z$$

avec R_H = constante de Hall (cm^3 / Coulomb) ;

i_x = densité de courant ;

B_z = champ magnétique exercé (Gauss)

Il en résulte que :

$$R_H = \frac{V_H \times e}{I \times B_z} \times 10^8$$

avec V_H = tension de Hall (Volt) ;

e = épaisseur (cm) ;

I = courant injecté (A) ;

On peut donc déterminer le nombre de porteurs majoritaires dans un modèle à un seul type de porteurs :

soit pour les électrons : $n = \frac{-r}{R_H \times e}$

soit pour les trous : $\rho = \frac{r}{R_H \times e}$

Dans ce cas, *r* est un facteur qui dépend du mode de diffusion des porteurs majoritaires (à 300 K, *r* est voisin de 1).

Toutefois, les mesures d'effet Hall sont délicates puisque les tensions parasites dues aux effets thermoélectriques et galvanométriques s'ajoutent aux tensions de Hall.

Ainsi, on dénombre quatre effets :

- l'effet ETTINGHAUSER, se traduit par un gradient de température dans la direction du champ de Hall. Il en résulte, par effet SEEBECK, une différence de potentiel qui se superpose à la tension de Hall.

- lors du passage du courant électrique dans l'échantillon il s'établit, le long de celui-ci, un courant thermique par effet PELTIER.

Ce courant thermique donne naissance à :

- un gradient de potentiel qui se superpose au champ de Hall : effet NERNST.

- un gradient de température qui, de façon similaire à l'effet ETTINGHAUSER, provoque un gradient de potentiel : l'effet RHIGHI-LEDUC.

Ainsi la valeur mesurée est décrite par l'équation :

$$E = V_H + V_E + V_N + V_{RL}$$

On constate donc que, excepté V_E, on peut éliminer ces tensions parasites en faisant deux séries de mesures à $+B$ et $-B$ en inversant le courant, puisque dans cette hypothèse on a :

$$E_1 = V_H + V_E + V_N + V_{RL}$$
$$E_2 = V_H + V_E - V_N - V_{RL}$$

Par conséquent, on peut éliminer les tensions parasites dues aux effets Nernst et Rhighi-Leduc. La tension V_E de l'effet Ettinghauser due à l'établissement d'un gradient de température n'apparaît qu'après un temps de passage assez long du courant et ne disparaît pas immédiatement. V_E peut être éliminée soit en mesurant instantanément la valeur de V_H (V_E n'ayant pas le temps d'apparaître) soit en mesurant V_E juste après la coupure du courant et en la retranchant à la valeur de E mesurée.

b - Dispositif de mesures simultanées de résistivité et d'effet Hall

Les mesures de résistivité et d'effet Hall ont été effectuées pour bon nombre d'échantillons, dans un domaine de température allant de 100 à 300K.

Ces mesures ont été réalisées au Laboratoire de Métallurgie Physique - Sciences des Matériaux (URA 155) à l'Ecole des Mines de Nancy sous la direction de Messieurs les professeurs Hubert et Stanislas SCHERRER.

Un dispositif expérimental permet d'effectuer des mesures simultanées d'effet Hall et de résistivité en fonction de la température dans une gamme allant de la température de l'azote liquide à la température ambiante. La mesure de résistivité électrique est basée sur la méthode de Van der Pauw. L'appareillage schématisé, figure 56, se compose de plusieurs parties bien distinctes:

- Un cryostat à azote liquide fonctionnant par convection, muni d'une queue placée entre les pièces polaires d'un électroaimant.

- Une canne avec un porte échantillon (figure 57) s'insère dans la queue du cryostat. Il est possible de réchauffer le gaz environnant et le porte échantillon à l'aide d'une sonde platine légère dans la partie supérieure du bloc de cuivre contrôlée par un régulateur en température.

- Un électroaimant et son alimentation 90V - 10A : l'intensité du champ magnétique est de 8700 Gauss. L'alimentation permet d'inverser automatiquement le champ magnétique.

- Une source de courant suivant les différents schémas employés lors de l'utilisation de la méthode de Van der Pauw.
A cet effet, on utilise une alimentation stabilisée Adret électronique et un nanovoltmètre Keithley auxquels on adjoint un scanner Keithley à 10 voies permettant de sélectionner suivant le canal utilisé telle ou telle configuration de mesure.

- Un régulateur auto-adaptif de température à microprocesseur Kativois capable de réaliser des paliers de température très précis et de réguler, grâce à la grande inertie du cryostat, la température de l'échantillon au 1/10ème de degré près .

- Un micro-ordinateur Victor P.C. chargé de coordonner l'ensemble des opérateurs grâce aux liaisons IEEE entre l'alimentation stabilisée, le scanner, le nanovoltmètre et l'alimentation de l'électroaimant.
Un logiciel adéquat a été développé afin de conduire de façon continue les mesures d'effet Hall et de résistivité de 100 à 300 K.

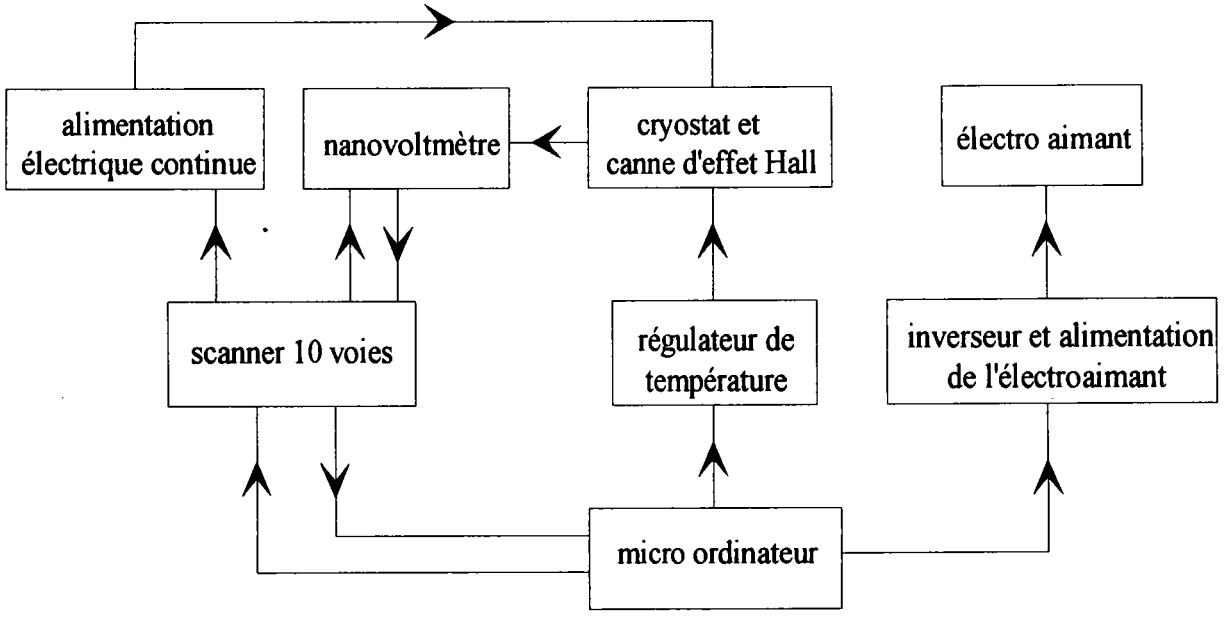


Figure 56 : Organisation du processus de mesures électriques

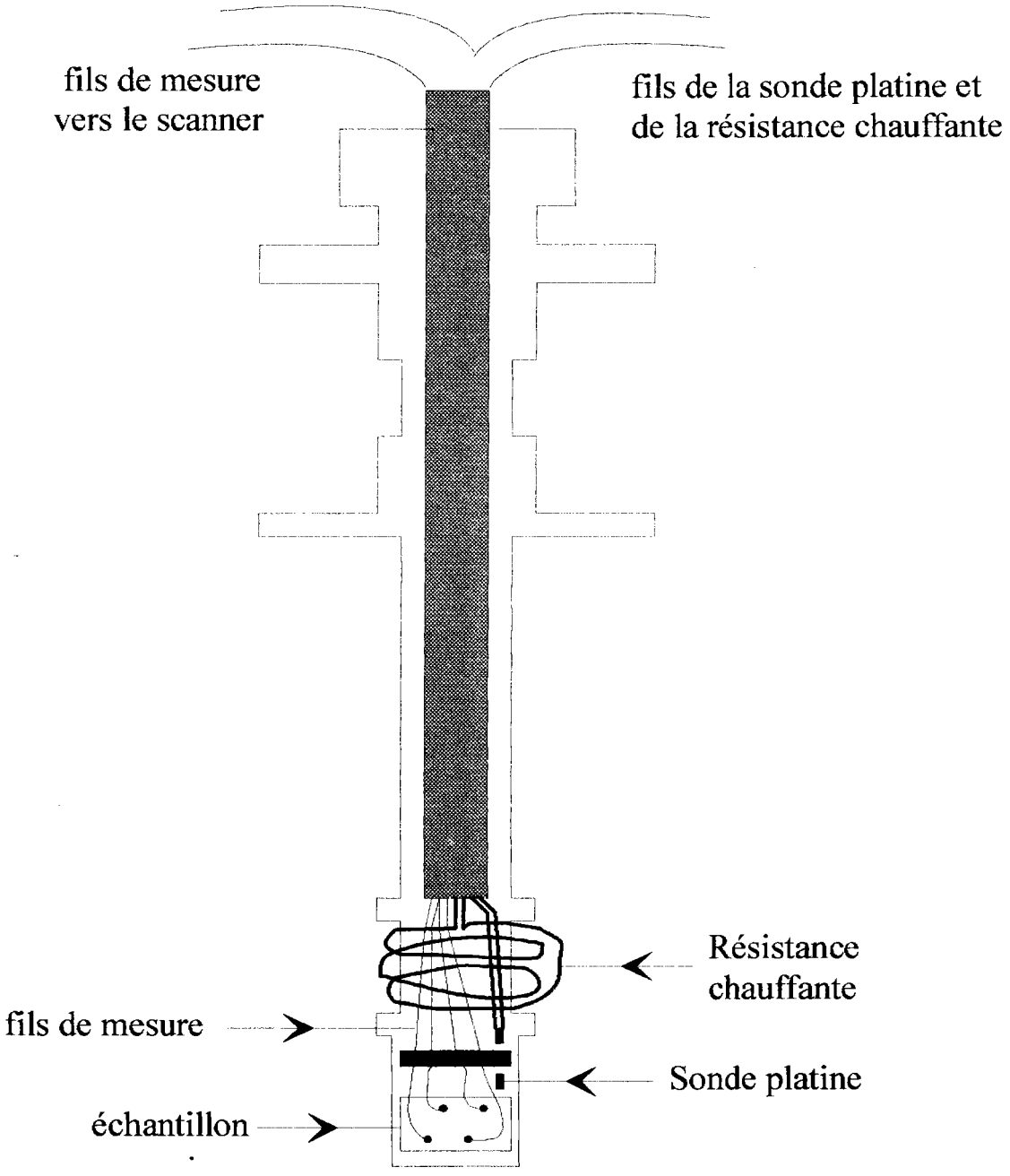


Figure 57 : Canne porte-échantillon pour les mesures électriques en fonction de la température de 100 à 300 K

On aboutit ainsi, à partir des intensités et tensions impliquées dans le processus, aux paramètres physiques suivants : la résistivité ρ, la constante de Hall R_H, la concentration de porteur C_p, la mobilité η et la température de mesure T. Une feuille type de résultats est présentée sur la figure 58.

Fichier
Vérification

canal 1	tension : $-1.516\ 10^{-4}$	écart-type : $4.415\ 10^{-8}$
canal 2	tension : $1.516\ 10^{-4}$	écart-type : $0.000\ 10^{-0}$
canal 5	tension : $1.142\ 10^{-4}$	écart-type : $5.960\ 10^{-8}$
canal 6	tension : $-1.413\ 10^{-4}$	écart-type : $5.960\ 10^{-8}$
canal 3	tension : $-1.086\ 10^{-5}$	écart-type : $2.660\ 10^{-8}$
canal 4	tension : $1.090\ 10^{-5}$	écart-type : $2.910\ 10^{-8}$
canal 3	tension : $-9.739\ 10^{-6}$	écart-type : $2.220\ 10^{-8}$
canal 4	tension : $9.722\ 10^{-6}$	écart-type : $4.608\ 10^{-8}$

Fichier
Résultat

Date : 12 - 07 - 94

échantillon n° : 265

épaisseur : 0.07 mm

intensité 5 mA

température	Résistivité	R_h	C. Porteurs	Mobilité
K	$\Omega.m$	$cm^3.C^{-1}$	cm^{-3}	$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$
277.125	$+9.810\ 10^{-6}$	$-1.007\ 10^{-2}$	$-6.206\ 10^{+20}$	-10.26

Figure 58 : feuille-type de résultats pour les mesures d'effet Hall et de résistivité électrique

c - Adaptation de l'appareillage d'effet Hall aux couches minces

Lorsque la canne est en position de mesure, l'échantillon se trouve exactement au centre des pièces polaires de l'électroaimant avec la possibilité de l'orienter convenablement.

Pour cela, lorsque l'on travaille avec des échantillons massifs, on maintient l'échantillon à l'aide d'une graisse conductrice assurant le bon contact thermique et on soude quatre fils d'or de 0,5 mm de diamètre pour assurer les contacts électriques en utilisant une brasure bismuth-étain puisque aucun de ces contacts ne se révèle redresseur quelle que soit la température.
Bien qu'étant un principe "lourd", le fait de souder les fils d'or sur l'échantillon avec la brasure ne pose pas de problème particulier.

Cependant, des problèmes sont apparus lors des mesures en fonction de la température : lors de la descente à température de l'azote liquide, les fils d'or se contractent et provoquent des tensions sur l'échantillon. Comme le système ne présente aucune souplesse, la tension se fait trop forte et des fissures apparaissent. Le contact électrique entre les points de soudures et l'échantillon n'est alors plus assuré ce qui fausse tous les résultats.

Nous avons alors décidé de remplacer ces gros fils d'or par des fils d'or plus souples de 50µm de diamètre. De plus, pour minimiser les risques de tension sur l'échantillon, les fils sont torsadés autour des fils d'or de 0,5 mm pour leur donner une forme de ressort. Les tensions qui apparaissent, lors des descentes en température, sont alors absorbées par le ressort et non par l'échantillon. Les mesures en fonction de la température ont été obtenues avec ce type de montage.

Dans chaque cas, le champ magnétique à une valeur de 0.87 Tesla et l'intensité appliquée, du fait de la faible masse de nos échantillons, est de 1 mA.

d - résultats obtenus sur les films électrodéposés

α - étude préliminaire sur un échantillon massif

Avant d'effectuer les mesures d'effet Hall sur nos films, nous avons appliqué les modifications apportées à l'appareillage à un échantillon de tellurure de bismuth à 15 % en Bi_2Se_3 obtenu par méthode THM. Les différences entre ce genre de matériau massif et nos films résident d'une part dans la masse de l'échantillon donc dans l'intensité à imposer, et d'autre part dans l'axe de croissance de l'échantillon puisque les films poussent perpendiculairement à l'axe *c* alors que les massifs poussent parallèlement à l'axe *c*.

Nous avons donc effectué sur l'échantillon massif des mesures à température ambiante avec des intensités différentes (1 mA et 50 mA) et dans des sens de mesure tels que le champ magnétique soit parallèle à l'axe *c* (échantillon clivé) puis perpendiculaire à l'axe *c* (échantillon massif).

L'échantillon massif est découpé dans le sens de tirage du lingot de synthèse THM sous forme d'une rondelle de 1.45 mm d'épaisseur. L'échantillon clivé est découpé perpendiculairement au sens de tirage du lingot et mesure 1.80 mm d'épaisseur.

• La croissance du matériau nous a amené à étudier tout d'abord l'influence de la position de l'axe *c* par rapport au champ magnétique B. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 17.

	température K	**résistivité μΩ.m**	**R_h $cm^3.C^{-1}$**	**concentration de porteurs cm^{-3}**	**mobilité $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$**
échantillon massif	302.485	25.62	$-2.076\ 10^{-3}$	$-3.011\ 10^{19}$	-81.02
	303.325	25.94	$-2.107\ 10^{-3}$	$-2.966\ 10^{19}$	-81.22
échantillon clivé	302.065	12.17	$-0.934\ 10^{-3}$	$-6.693\ 10^{19}$	-76.71
	302.035	10.97	$-0.797\ 10^{-3}$	$-7.840\ 10^{19}$	-72.69

Tableau 17 : Influence de la position de l'axe *c* par rapport au champ magnétique B pour une intensité appliquée de 50 mA

On remarque que les valeurs entre l'échantillon massif et l'échantillon clivé sont différentes. En effet, on retrouve dans ces mesures l'influence de l'anisotropie du matériau. Pour l'échantillon massif, les mesures de résistivité sont effectuées perpendiculairement aux plans de clivages alors que pour l'échantillon clivé elles sont réalisées parallèlement, d'où une résistivité plus importante pour le massif. Le facteur d'anisotropie pour la résistivité est alors de l'ordre de 2. Pour l'échantillon massif, les mesures de la constante de Hall, de la concentration de porteur et de la mobilité, s'effectuent avec un champ magnétique perpendiculaire à l'axe *c* donc parallèle aux plans de clivage. On trouve, dans ce cas, que la valeur de R_h pour l'échantillon massif est environ 2.2 fois plus élevée que celle de l'échantillon clivé.

Il faut noter que les films électrodéposés se comporteront de la même façon que les échantillons massifs puisque l'axe *c* est parallèle à la surface de l'électrode et par conséquent les plans de clivages sont perpendiculaires à l'échantillon.

• Nous avons alors étudié, du fait de la faible masse de nos échantillons, l'influence de l'intensité sur les résultats. Pour cela nous avons repris l'échantillon massif précédent auquel nous avons appliqué des intensités de 50 mA, 10 mA et 1 mA. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 18.

intensité mA	**température K**	**résistivité µΩ.m**	**R_h $cm^3.C^{-1}$**	**concentration de porteurs cm^{-3}**	**mobilité $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$**
50	302.485	25.62	$-2.076\ 10^{-3}$	$-3.011\ 10^{19}$	-81.02
10	302.035	25.23	$-2.015\ 10^{-3}$	$-3.101\ 10^{19}$	-79.87
1	302.065	24.11	$-1.925\ 10^{-3}$	$-3.246\ 10^{19}$	-79.84

Tableau 18 : influence de l'intensité sur les mesures d'effet Hall pour un échantillon massif

Quelle que soit l'intensité appliquée, les résultats sont identiques. On peut donc à présent appliquer toutes les modifications apportées à l'appareillage à nos films électrodéposés puisqu'elles n'influent en rien sur les résultats des échantillons massifs.

β - évolution des propriétés électriques en fonction de l'épaisseur

Nous avons étudié l'influence de l'épaisseur des couches électrodéposées sur les différents paramètres obtenus à partir de la mesure d'effet Hall. Pour cela, nous avons, pour chacune des trois solutions de synthèse, réalisé trois dépôts d'épaisseur respective de 38, 56 et 74 µm. Les stoechiométries des couches sont déterminées par analyse microsonde.

- analyse du composé de stoechiométrie $Bi_{1.50}Te_{3.50}$:

épaisseur µm	température K	résistivité µΩ.m	R_h $cm^3.C^{-1}$	concentration de porteurs cm^{-3}	mobilité $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$
38	304.580	12.725	$-4.371\ 10^{-3}$	$-143.0\ 10^{19}$	-3.435
56	305.377	11.405	$-4.174\ 10^{-3}$	$-149.7\ 10^{19}$	-3.660
74	300.040	12.875	$-6.785\ 10^{-3}$	$-96.61\ 10^{19}$	-4.478

Tableau 19 : évolution des propriétés électriques en fonction de l'épaisseur composé $Bi_{1.50}Te_{3.50}$

- analyse du composé de stoechiométrie $Bi_{1.73}Te_{3.27}$:

épaisseur µm	température K	résistivité µΩ.m	R_h $cm^3.C^{-1}$	concentration de porteurs cm^{-3}	mobilité $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$
38	305.800	10.38	$-9.030\ 10^{-3}$	$-69.22\ 10^{19}$	-8.69
56	306.245	10.39	$-8.905\ 10^{-3}$	$-70.19\ 10^{19}$	-8.57
74	303.500	9.115	$-8.236\ 10^{-3}$	$-75.88\ 10^{19}$	-9.04

Tableau 20 : évolution des propriétés électriques en fonction de l'épaisseur composé $Bi_{1.73}Te_{3.27}$

• analyse du composé de stoechiométrie $Bi_{1.77}Te_{3.23}$:

épaisseur µm	température K	résistivité µΩ.m	R_h $cm^3.C^{-1}$	concentration de porteurs cm^{-3}	mobilité $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$
38	301.310	11.92	$-11.77\ 10^{-3}$	$-53.10\ 10^{19}$	-9.88
56	304.255	10.87	$-10.84\ 10^{-3}$	$-57.67\ 10^{19}$	-9.97
74	303.805	10.27	$-10.38\ 10^{-3}$	$-60.43\ 10^{19}$	-10.12

Tableau 21 : évolution des propriétés électriques en fonction de l'épaisseur composé $Bi_{1.77}Te_{3.23}$

• conclusion :

On peut constater que, pour une stoechiométrie donnée, l'épaisseur n'influe pas sur les résultats. En effet, la constante de Hall, la mobilité et la concentration de porteurs ne varient pas avec l'épaisseur. Ce résultat confirme celui observé lors de l'étude de la résistivité puisque elle aussi était indépendante de l'épaisseur.

Il est également important de noter que la constante de Hall est toujours négative. Les matériaux électrodéposés sont donc tous de type n et la conduction est assurée par les électrons. Ces résultats confirment donc les premiers essais qualitatifs effectués au chapitre III paragraphe VII.

γ - évolution des propriétés électriques en fonction de la stoechiométrie

Compte tenu des résultats précédents sur l'étude de l'influence de l'épaisseur, nous avons étudié l'effet de la stoechiométrie des composés électrodéposés sur les différents paramètres électriques [81, 82]. Pour cela, nous avons synthétisé des échantillons de composition allant de 63.6 à 70 % de tellure. Les résultats sont décrits tableau 22 et correspondent à des moyennes de 4 mesures par échantillon.

% tellure	Bi_xTe_y	R_h $cm^3.C^{-1}$	concentration de porteurs cm^{-3}	mobilité $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$
70.0	$Bi_{1.50}Te_{3.50}$	$-4.20\ 10^{-3}$	$-146.3\ 10^{19}$	-3.54
69.2	$Bi_{1.54}Te_{3.46}$	$-6.37\ 10^{-3}$	$-98.47\ 10^{19}$	-6.75
65.4	$Bi_{1.73}Te_{3.27}$	$-8.72\ 10^{-3}$	$-71.76\ 10^{19}$	-8.76
64.7	$Bi_{1.77}Te_{3.23}$	$-11.02\ 10^{-3}$	$-57.06\ 10^{19}$	-9.99
64.2	$Bi_{1.79}Te_{3.21}$	$-15.25\ 10^{-3}$	$-40.99\ 10^{19}$	-12.37
63.6	$Bi_{1.82}Te_{3.18}$	$-19.26\ 10^{-3}$	$-32.45\ 10^{19}$	-15.12

Tableau 22 : évolution des paramètres électriques en fonction de la stoechiométrie des films électroformés

On constate que les valeurs de R_h et de concentration de porteurs de charges diminuent lorsque le pourcentage de tellure dans l'échantillon se rapproche de 60 %.

La mobilité augmente lorsque la stoechiométrie du composé se rapproche de Bi_2Te_3.

Dans cette étude, il est à noter que le sens de mesure pour les échantillons ayant un pourcentage de tellure supérieur à 67 % est différent de celui pour les échantillons ayant un pourcentage de tellure inférieur à 67 %. Cependant, on peut constater que l'évolution globale des mesures effectuées va dans le même sens quel que soit le sens de la mesure.

Les couches électrodéposées sont fortement polycristallines, et les joints de grains doivent contribuer à la diffusion des porteurs de charge. Pour avoir une idée des mécanismes de diffusion des porteurs, nous avons étudié l'évolution des paramètres électriques en fonction de la température sur une plage allant de l'azote liquide à l'ambiante.

δ - évolution de la résistivité en fonction de la température

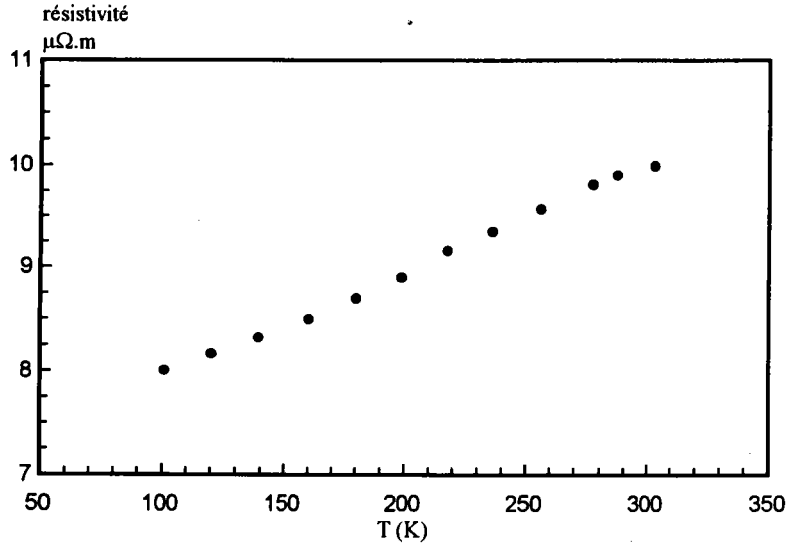


Figure 59 : évolution de la résistivité en fonction de la température pour deux échantillons de stoechiométrie $Bi_{1.79}Te_{3.21}$

La figure 59 représente l'évolution de la résistivité électrique en fonction de la température pour un échantillon de stoechiométrie $Bi_{1.79}Te_{3.21}$

On constate que la résistivité électrique croît avec la température et semble vouloir atteindre un maximum après une température d'environ 270 K conformément aux travaux de SMIRNOV [82] et de SATTERTHWAITE [8].

ε - évolution des propriétés électriques en fonction de la température

Le même échantillon que précédemment a donné pour la constante de Hall, la concentration de porteurs et la mobilité les résultats du tableau 23.

température K	R_h $cm^3.C^{-1}$	concentration de porteurs cm^{-3}	mobilité $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$
100.980	$-12.27\ 10^{-3}$	$-50.92\ 10^{19}$	-15.34
120.345	$-11.81\ 10^{-3}$	$-52.88\ 10^{19}$	-14.47
139.370	$-11.36\ 10^{-3}$	$-55.00\ 10^{19}$	-13.66
160.170	$-10.91\ 10^{-3}$	$-57.31\ 10^{19}$	-12.85
180.195	$-11.38\ 10^{-3}$	$-54.93\ 10^{19}$	-13.09
198.845	$-10.77\ 10^{-3}$	$-58.01\ 10^{19}$	-12.11
217.525	$-10.80\ 10^{-3}$	$-57.86\ 10^{19}$	-11.80
236.145	$-10.40\ 10^{-3}$	$-60.09\ 10^{19}$	-11.13
255.910	$-10.11\ 10^{-3}$	$-61.84\ 10^{19}$	-10.56
275.440	$-10.19\ 10^{-3}$	$-61.34\ 10^{19}$	-10.42
277.125	$-10.07\ 10^{-3}$	$-62.06\ 10^{19}$	-10.26
287.225	$-9.785\ 10^{-3}$	$-63.88\ 10^{19}$	-9.88
303.080	$-9.648\ 10^{-3}$	$-64.78\ 10^{19}$	-9.78
304.170	$-9.689\ 10^{-3}$	$-64.50\ 10^{19}$	-9.82

tableau 23 : évolution des propriétés électriques en fonction de la température pour un composé de stoechiométrie $Bi_{1.79}Te_{3.21}$

• Les variations de la constante de Hall R_h en fonction de la température sont représentées figure 60. On constate que R_h est quasiment constant sur toute la plage de température. Ce comportement est conforme à celui d'un semi-conducteur à forte concentration de porteurs [8, 79, 80, 81].

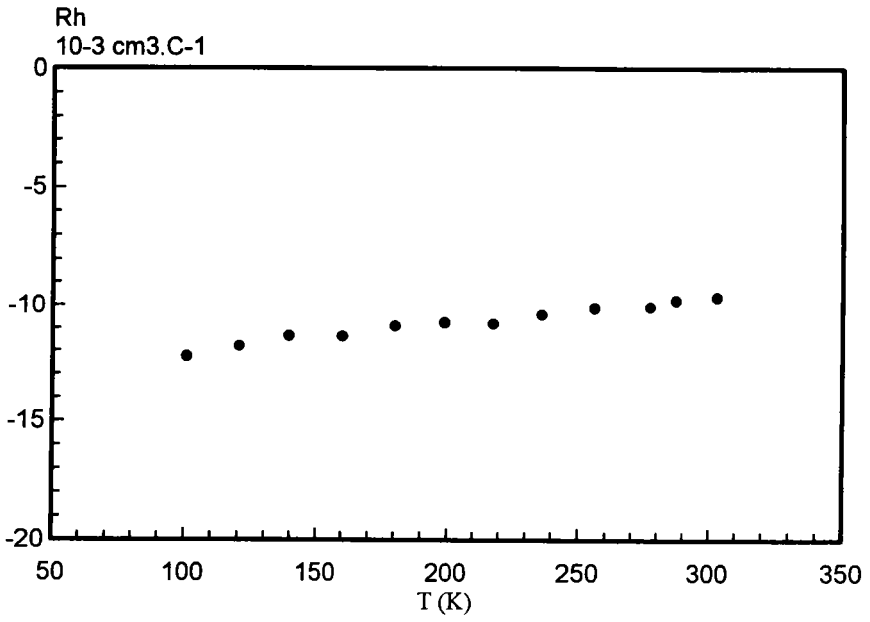


Figure 60 : évolution de Rh en fonction de la température

• La concentration de porteur est liée à la constante de Hall par la relation suivante :

$$\eta = \frac{r \times b}{e \times R_h}$$

où : r est un facteur dépendant du mode de diffusion

b est un facteur lié à l'anisotropie du matériau

η représente la concentration de porteurs

Cette relation est valable puisque les échantillons possèdent une concentration de porteurs de l'ordre de 10^{20} cm^{-3}. Ceci suppose que le matériau est dégénéré et devient intrinsèque qu'à haute température [83, 84, 85, 86].

Les variations de la concentration de porteurs en fonction de la température sont représentées figure 61.

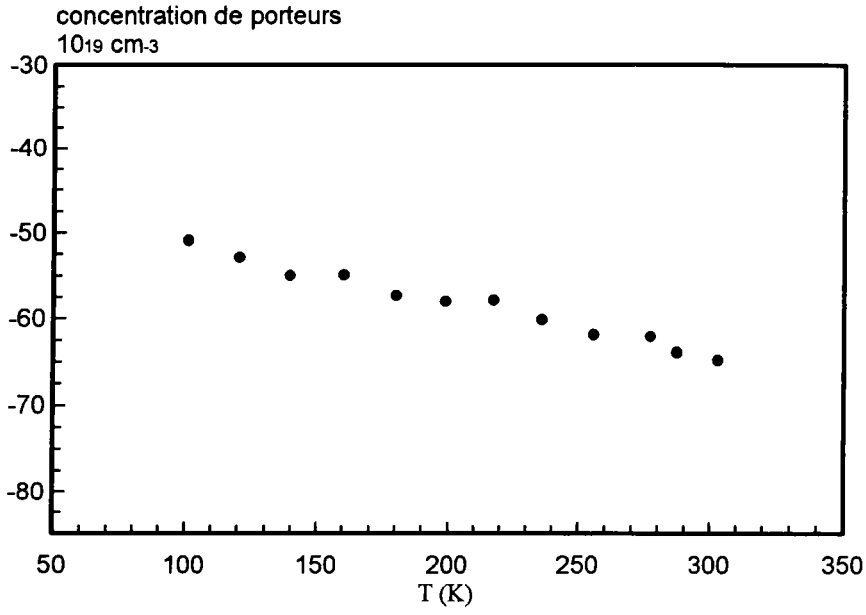


Figure 61 : Représentation de la concentration de porteurs en fonction de la température

On constate que la concentration de porteurs chute avec la température, ce comportement est donc identique à celui d'un monocristal. Cependant, les faibles valeurs observées, sont très certainement due à la forte concentration de joints de grains, et à la grande majorité de défauts provenant de la morphologie du dépôt puisque la concentration de porteurs est directement liée à la concentration en défauts.

• La mobilité de Hall est donnée par le produit $R_h \times \sigma$. Dans le cas d'un seul type de porteurs on peut écrire :

$$\mu_h = R_h \times \sigma = \frac{R_h}{\rho} = r \times \mu$$

Ainsi, dans le cas d'un seul type de porteurs, la mobilité correspond à la mobilité de conduction. Dans la région extrinsèque de l'échantillon (domaine où R_h est constant), le produit $R_h \times \sigma$ représente le comportement de la mobilité de conduction.

On peut alors représenter la mobilité de Hall en fonction de la température par la relation :

$$\mu_h = \mu_0 \times T^{-x}$$

La figure 62 représentant l'évolution de la mobilité en fonction de la température, montre que la mobilité diminue bien avec la température mais l'exposant x obtenu a une valeur de 0.5. Cette valeur n'est pas aberrante puisque lorsque la concentration de porteurs augmente, l'exposant x diminue. Mais, les variations de l'exposant par rapport à la valeur habituellement admise de 1.5 ne sont pas négligeables.

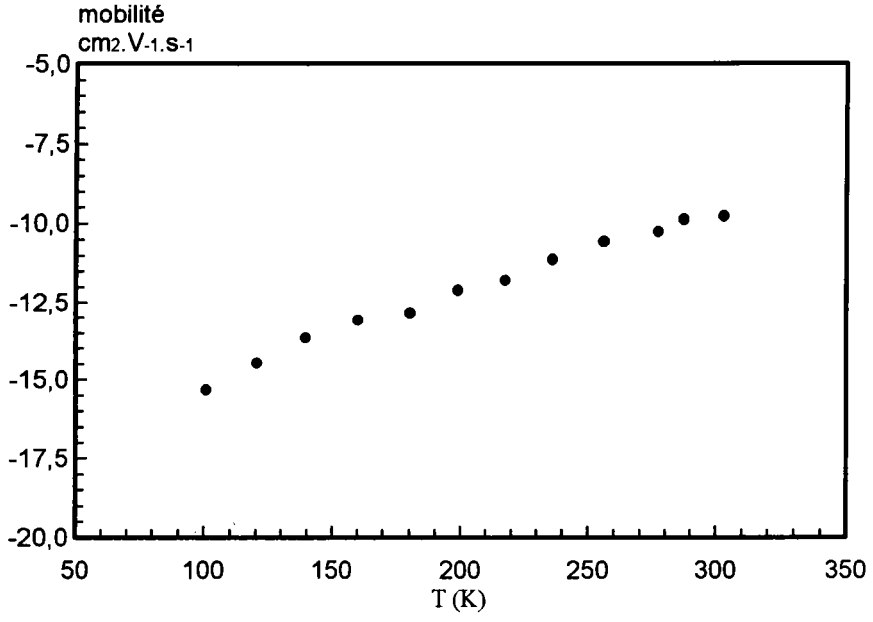


Figure 62 : évolution de la mobilité de Hall en fonction de la température

3 - Discussion

L'analyse de la mobilité de Hall, de la conductivité et de la constante de Hall doit nous apporter des informations sur le mécanisme de diffusion des porteurs de charge.

Dans le cas d'un matériau massif monocristallin, on peut écrire pour la mobilité et la conductivité électrique une loi en fonction de la température :

$$\mu = \mu_0 \times T^{-x}$$
$$\sigma = \sigma_0 \times T^{-x}$$

Pour nos échantillons, la valeur ainsi obtenue de l'exposant x est 0.25. On peut constater que l'exposant est plus faible pour la conductivité électrique que pour la mobilité. Cette valeur est totalement différente de celle attendue sur un monocristal.

En effet, pour un monocristal, le mécanisme de diffusion des porteurs de charge par les phonons acoustiques conduit à une variation de μ en $T^{-3/2}$. Les expressions de la mobilité et de la conductivité s'expriment par :

$$\mu \approx T^{S-1} \times (m^*)^{-5/2}$$
$$\sigma \approx T^{S-1} \times (m^*)^{-1}$$

où *s* représente le paramètre de diffusion des porteurs (*s* = -1/2 pour le processus de diffusion par les phonons acoustiques)

*m** représente la masse effective de densité d'état

Les écarts par rapport à la loi classique proviennent du fait que d'autres processus plus complexes entrent en jeu :

① Combinaison des mécanismes de diffusion par les phonons acoustiques et optiques. Ce processus s'opère uniquement pour des échantillons proches du changement de type de conductivité, où la mobilité dépend fortement de la température et où le comportement du semi-conducteur est intrinsèque [8, 87].

② Diffusion par des processus à un ou deux phonons. Ce processus correspond à une variation de μ en T^{-3} or la valeur de x obtenue étant largement inférieure à -3, ce mécanisme ne peut se réaliser [80].

③ Diffusion mixte par les phonons acoustiques et par les impuretés ionisées. Ce mécanisme conduit à une loi en $T^{-3/2}$.

④ Diffusion par des processus à un phonon en supposant que la masse effective varie avec la température. Dans ce processus, et pour de fortes concentrations de porteurs, la masse effective diminue lorsque la température augmente. Une étude menée par Fleurial [4] a montré que les valeurs de x sont directement liées à la concentration de porteurs et que ces valeurs sont comprises entre 0.5 et 2.5.

En conclusion, nous pouvons donc supposer que les processus de diffusion ne sont pas clairement définis, puisque très différents de ceux observés sur un monocristal. Ils sont certainement masqués par la forte concentration de défauts et de joints de grains

III - CARACTERISATION THERMOELECTRIQUE

1 - Méthodes de mesures usuelles [88]

a - Mesure du coefficient de Seebeck

Comme nous l'avons démontré au début de ce chapitre, le coefficient de Seebeck ou pouvoir thermoélectrique (α) se définit de la façon suivante :

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

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

La figure 63 représente de façon schématique la méthode de mesure du coefficient de Seebeck

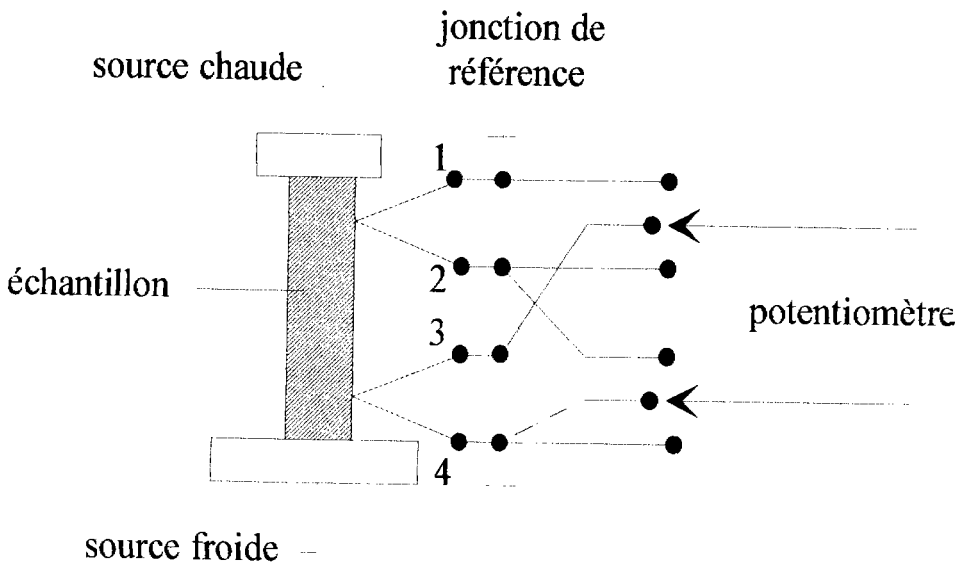


Figure 63 : principe de mesure de l'effet Seebeck

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

La différence de potentiel est évaluée à partir des branches positives ou négatives des thermocouples. Mais, si la mesure de ΔV ne pose pas de problème particulier, il n'en est pas de même pour la mesure de ΔT. Les sources d'erreurs résident dans le fait que le gradient de température n'est pas rigoureusement dirigé suivant la direction dans laquelle s'effectue la mesure : il existe des pertes thermiques le long des sondes de température ainsi que des pertes par convection et rayonnement. Ce sont ces pertes qui modifient le gradient de température qui règne dans l'échantillon.

De plus, comme Bi_2Te_3 possède une faible conductivité thermique, il est préférable de mesurer les températures des sources chaudes et des sources froides (figure 64). Il est alors important que les deux sources soient constituées de bons conducteurs thermiques comme le cuivre. De plus les interfaces de contacts source-échantillon doivent être particulièrement soignées.

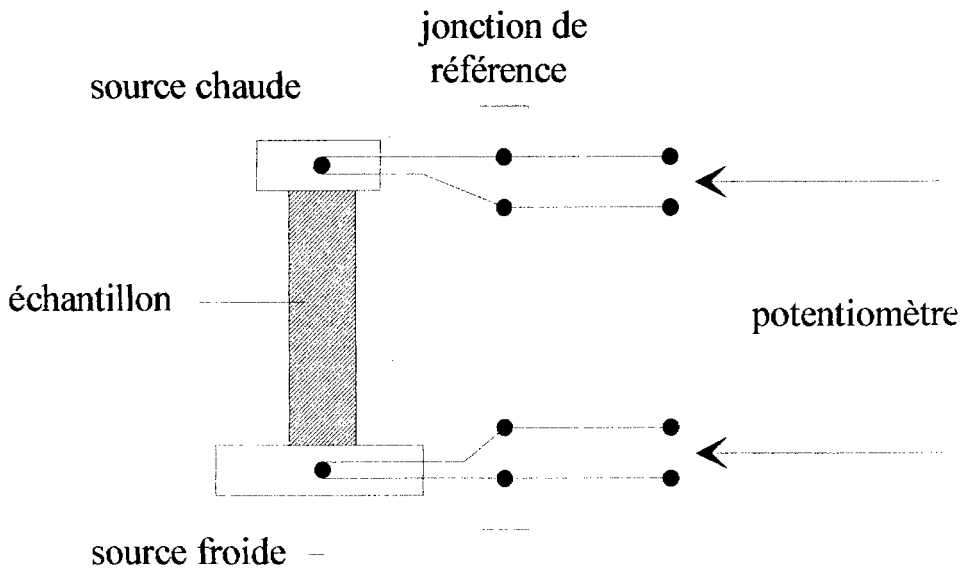


Figure 64 : Mesure de l'effet Seebeck pour un matériau de faible conductivité thermique

Cette deuxième méthode, ne permet que deux mesures de tension : dans le premier cas, on mesure une différence de potentiel ΔV_1 entre les branches du thermocouple 1. Dans le second cas, on mesure ΔV_2 pour le thermocouple 2. Si ΔT est alors la différence de température le long de l'échantillon on peut alors écrire :

$$\Delta V_1 = (\alpha - \alpha_1) \times \Delta T$$
$$\Delta V_2 = (\alpha - \alpha_2) \times \Delta T$$

où α, α_1, α_2 représentent, respectivement, les coefficients de Seebeck absolus de l'échantillon et de chaque branche des thermocouples.

Le coefficient Seebeck de l'échantillon s'écrit alors :

$$\alpha = \frac{\alpha_2 \Delta V_1 - \alpha_1 \Delta V_2}{\Delta V_1 - \Delta V_2}$$

b - Conductivité Thermique

La conductivité thermique λ d'un échantillon est définie par rapport au flux de chaleur J traversant un barreau où règne un gradient de température :

$$J = -\lambda \times \frac{dT}{dx}$$

avec λ en $W.\ m^{-1}.\ K^{-1}$

Sa détermination dans le cas d'un solide, constitue un problème ardu car l'isolation thermique n'est jamais aussi bien réalisée que l'isolation électrique, ce qui entraîne des échanges de chaleur par conduction, convection et rayonnement.

On distingue des méthodes de mesures statiques dynamiques et comparatives :
Les méthodes statiques sont basées sur une détermination longue de la conductivité thermique.
Les méthodes dynamiques sont plus courtes mais de précision moins grande : on définit alors λ par rapport à la quantité de chaleur perdue par unité de temps selon :

$$C_c \times \frac{dT_c}{dt} = \lambda \times (T_c - T_f) \times \frac{s}{e}$$

où C_c désigne la capacité thermique de la source chaude.

Dans la pratique, cette méthode nécessite des corrections car les paramètres géométriques doivent être parfaitement définis et il faut tenir compte des différences de capacité calorifique entre la source chaude et l'échantillon, des transports de chaleur avec l'environnement et entre l'échantillon et la source froide.

Ce sont toutes ces contraintes qui font que l'on utilise préférentiellement la méthode comparative aux méthodes statiques et dynamiques : la figure 65 présente le principe de cette méthode :

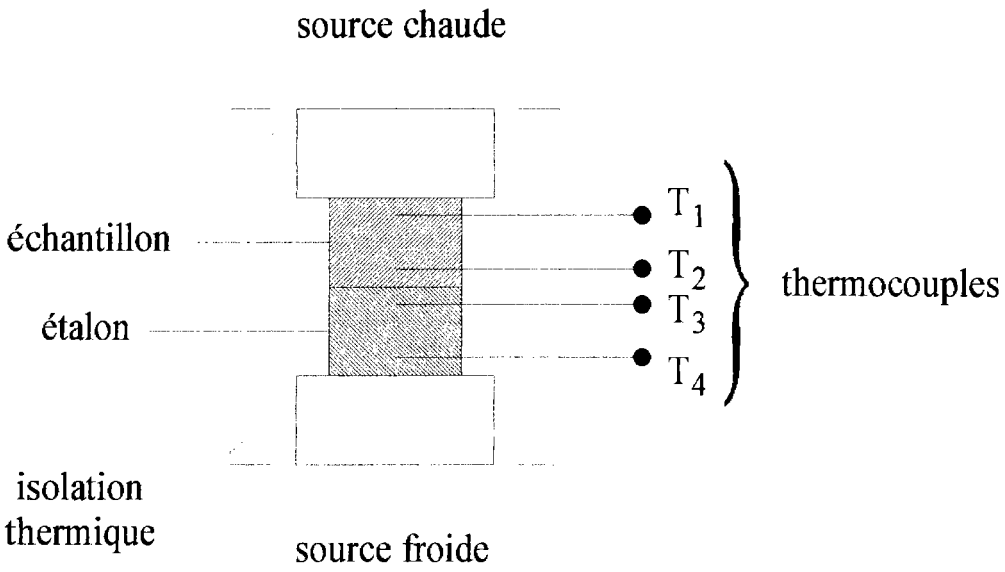


Figure 65 : mesure de la conductivité thermique par méthode comparative

Deux échantillons, l'un à tester (noté 1) et l'autre étalon (noté 2), sont placés en série entre une source chaude et une source froide. La méthode comparative est basée sur la conservation du flux de chaleur provenant de la source chaude et traversant les deux échantillons, se traduit par la relation :

$$\lambda_1 \times \frac{S_1 \times \Delta T_1}{e_1} = \lambda_2 \times \frac{S_2 \times \Delta T_2}{e_2}$$

où ΔT_1 et ΔT_2 représentent les différences de température entre T_1 T_2 et T_3 T_4

λ_1, λ_2, les conductivités thermiques de 1 et 2

S_1 e_1 , S_2 e_2 les sections et épaisseurs respectives.

c - Problème de la couche mince

Les techniques de mesure de pouvoir thermoélectrique et de conductivité thermique présentent toutes des sources d'erreurs non négligeables.

Bien que ces techniques soient adaptées aux échantillons massifs, on peut noter pour la détermination de la conductivité thermique par méthode comparative, le problème posé pour l'obtention de matériau étalon de même géométrie et de conductivité thermique voisine de

l'échantillon à tester. Ce problème devient encore plus crucial pour des couches minces car il faut un étalon de même épaisseur.

Le deuxième problème réside dans la position des thermocouples : si cette position ne présente pas d'inconvénient dans la mesure du coefficient de Seebeck (car soudés sur les sources), elle présente un inconvénient majeur dans la mesure de λ. En effet, il est nécessaire de positionner quatre thermocouples dans le sens de l'épaisseur, ce qui devient impossible pour les couches minces. Nous avons alors orienté nos recherches vers d'autres techniques de caractérisation. Une première technique qui pourrait être adaptable à des couches minces pour déterminer la conductivité thermique serait la méthode flash laser [88]. Cependant, nous n'avons pas donné suite à cette méthode puisqu'en 1959, une méthode directe d'obtention du facteur de mérite Z a été développée par Harman [73].

2 - Méthode de Harman

L'originalité de cette méthode réside dans le fait que le facteur de mérite Z est donné par le biais du rapport de deux tensions :

Supposons qu'un courant continu traverse longitudinalement un matériau thermoélectrique homogène de forme rectangulaire de longueur L et de section S. Par effet Peltier, de la chaleur est absorbée aux jonctions entre les fils d'amenée de courant et le matériau. On peut alors écrire en régime stationnaire :

$$V_s = \frac{\rho \times L}{S} \times I + |\alpha| \times \Delta T$$

Si on néglige l'effet Joule et les pertes thermiques, après un temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, le flux de chaleur traversant l'échantillon dû à l'effet Peltier, est exactement compensé par un flux opposé résultant de la conduction thermique. On peut alors établir la relation suivante :

$$|\alpha| \times I \times T = \frac{\lambda \times S \times \Delta T}{L}$$

La différence de température ΔT conduit à l'apparition d'une tension thermoélectrique aux bornes de l'échantillon qui est donnée par :

$$|\alpha| \times \Delta T = \frac{\alpha^2 \times I \times T \times L}{\lambda \times S}$$

On peut donc écrire V_S sous la forme :

$$V_s = \frac{\rho \times L}{S} \times I + \frac{\alpha^2 \times T}{\lambda \times S} \times L \times I$$

En l'absence de gradient de température, c'est à dire sous des conditions isothermes, la tension est purement ohmique est s'écrit :

$$V_o = \frac{\rho \times L}{S} \times I$$

d'où :

$$V_s = V_o \times \left| 1 + \frac{\alpha^2}{\lambda \times \rho} \times T \right|$$

en tenant compte de l'expression :

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

Le facteur de mérite est fonction, pour une température donnée, de la tension V_S représentant les effets ohmiques et thermoélectriques sur la tension V_0 purement ohmique soit :

$$Z = \left| \frac{V_s}{V_o} - 1 \right| \times \frac{1}{T}$$

L'hypothèse fondamentale de ce calcul repose sur la nullité des pertes thermiques. Cette condition étant très difficile à réaliser expérimentalement, la mesure est entachée d'une erreur sensible et difficilement évaluable par rapport aux conditions optimales. Néanmoins, c'est cette technique que nous avons retenu pour une tentative de mesure du facteur de mérite Z.

3 - Application de la technique de Harman aux films minces

La méthode de Harman donne directement accès au facteur de mérite d'un matériau suivant le montage donné figure 66 :

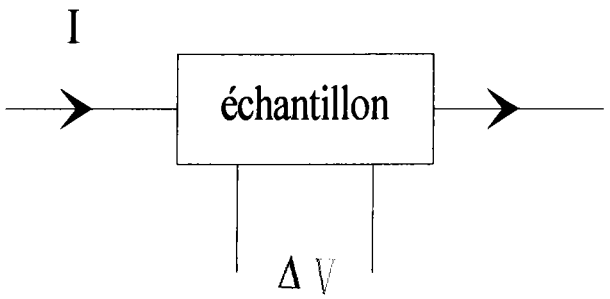


Figure 66 : principe général de la méthode de Harman

puisque d'après la relation obtenue précédemment on a :

$$Z = \left| \frac{V_s}{V_o} - 1 \right| \times \frac{1}{T}$$

Or si on ajoute 2 thermocouples aux mêmes positions géométriques que les prises de potentiel, on peut obtenir le pouvoir thermoélectrique puisque :

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

Nous avons donc décidé de réaliser un appareillage, basé sur ce principe, conduisant à la mesure de Z, α et ρ.

a - principe

L'échantillon étudié doit être isolé thermiquement afin d'introduire aucune autre source de chaleur supplémentaire que celle due au passage du courant. La masse en tant que chaleur spécifique des fils et des contacts doit être négligeable par rapport au film à étudier. Pour cela,

nous utilisons des fils de plomb (de faible chaleur spécifique) pour arrivée de courant. Les prises de température se font à partir de thermocouples Chromel-Alumel de très petite taille (50µm de diamètre) positionnés de façon symétrique entre les deux arrivées de courant. La différence de potentiel se mesure quant à elle sur les branches positives ou négatives des thermocouples (figure 67).

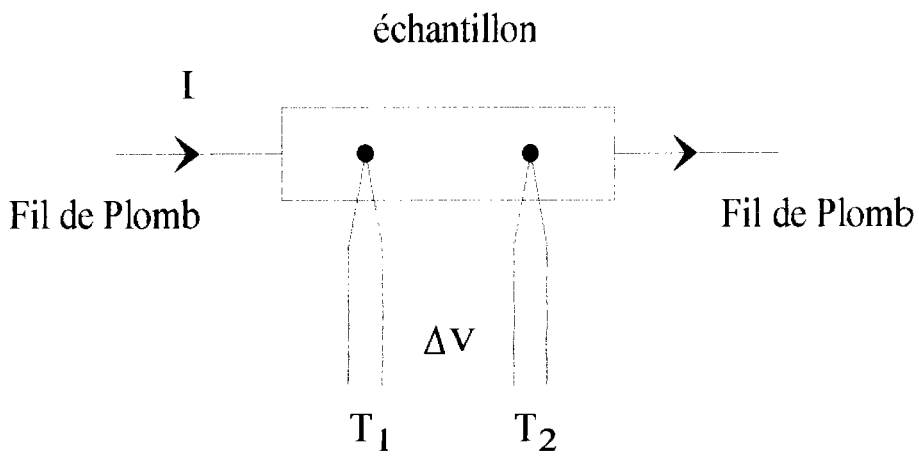


Figure 67 : Schéma de mesure de la méthode de Harman

Le tout est mis dans un vide primaire de 10^{-3} mm de mercure, effectué à l'aide d'une pompe à palettes afin de minimiser les pertes thermiques par convection.

Ainsi on peut atteindre le pouvoir thermoélectrique α et la résistivité ρ par les formules suivantes :

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

$$\rho = \frac{V}{T} \times \frac{l \times d_H}{e}$$

avec l : largeur de l'échantillon

d_H : distance entre les contacts

e : épaisseur de l'échantillon

Enfin, si on enregistre l'évolution du potentiel en fonction du temps (figure 68), on obtient le facteur de mérite Z selon :

$$Z = \left| \frac{V_s}{V_o} - 1 \right| \times \frac{1}{T}$$

avec V_0 : tension ohmique pure

V_S : somme de la tension ohmique et du terme $\alpha \Delta T$

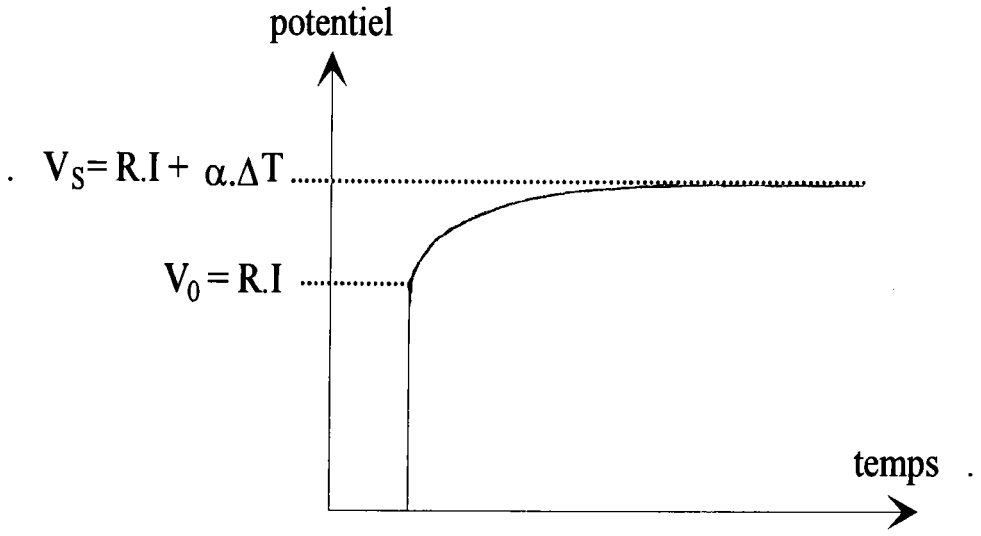


Figure 68 : évolution du potentiel en fonction du temps

b - appareillage

α - tête de la canne

La canne est constituée d'un tube d'inox avec une tête en cuivre servant d'ancrage thermique (figure 69). Les quatre picots, reliés deux à deux par des fils de plombs, servent d'arrivée de courant. Les thermocouples sont soudés sur un petit circuit imprimé, puis sont reliés à un boîtier de commutation permettant la lecture des différents potentiels sur un microvoltmètre.

Les fils de thermocouples de 50 µm de diamètre sont isolés dans une gaine Téflon de manière à tirer le moins possible de chaleur. Ils mesurent environ un mètre de longueur mais ils sont torsadés pour minimiser l'encombrement. Les températures sont données par rapport aux soudures froides qui trempent dans un bain de glace fondante.

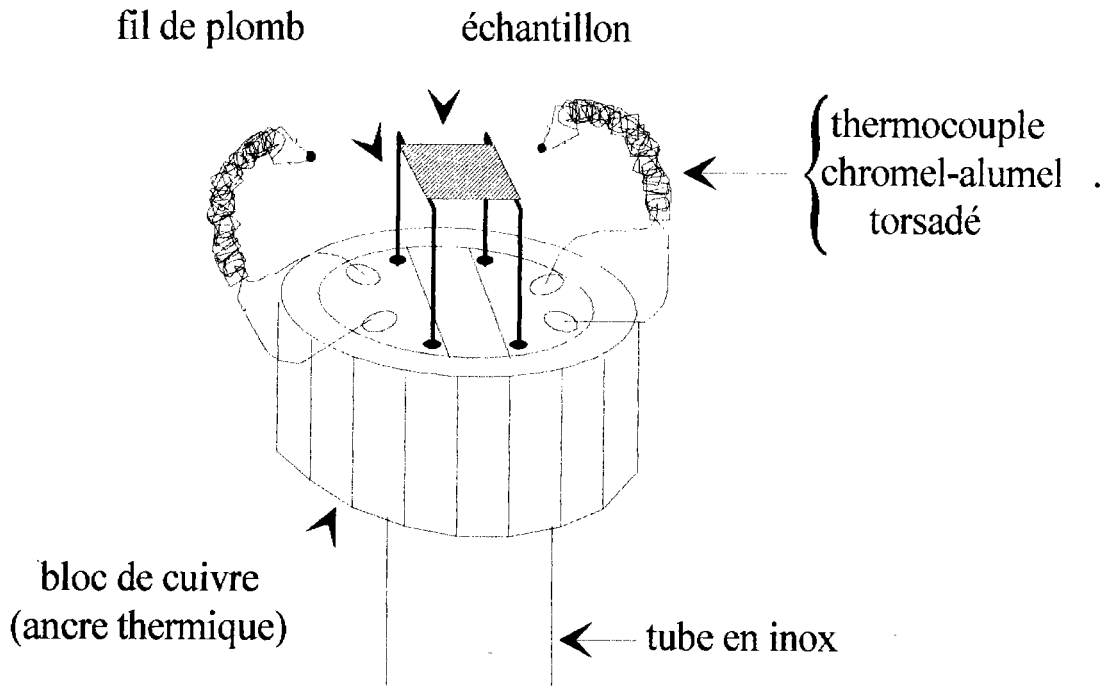


Figure 69 : tête de la canne pour la méthode de Harman

L'échantillon est monté sur les fils de plomb et collé à la laque d'argent. Une fois en équilibre sur les arrivées de courant, on amène les deux thermocouples, et sans créer de tensions sur l'échantillon, on les colle à l'aide d'une micro goutte de laque d'argent. Quand la qualité des contacts électriques est vérifiée, on recouvre le tout avec le capuchon en cuivre et on positionne la canne dans une enveloppe d'inox pour y créer le vide.

β - Boîtier de commutation

De la canne sortent six fils : deux pour le courant et quatre pour les thermocouples (2 chromels et 2 alumels). La mesure de potentiel se fait sur les deux chromels. Les deux fils de courant sont directement branchés sur l'alimentation stabilisée de courant et les quatre fils de thermocouples sont branchés sur le boîtier de commutation.

Le boîtier de commutation est constitué d'un circuit imprimé permettant la mesure de la température du thermocouple 1, du thermocouple 2 et de la différence de potentiel entre les chromels des deux thermocouples sur le même microvoltmètre. Pour cela, nous avons utilisé 6 relais à mercure montés sur une carte de circuit imprimé suivant le principe de la figure 70 et 71:

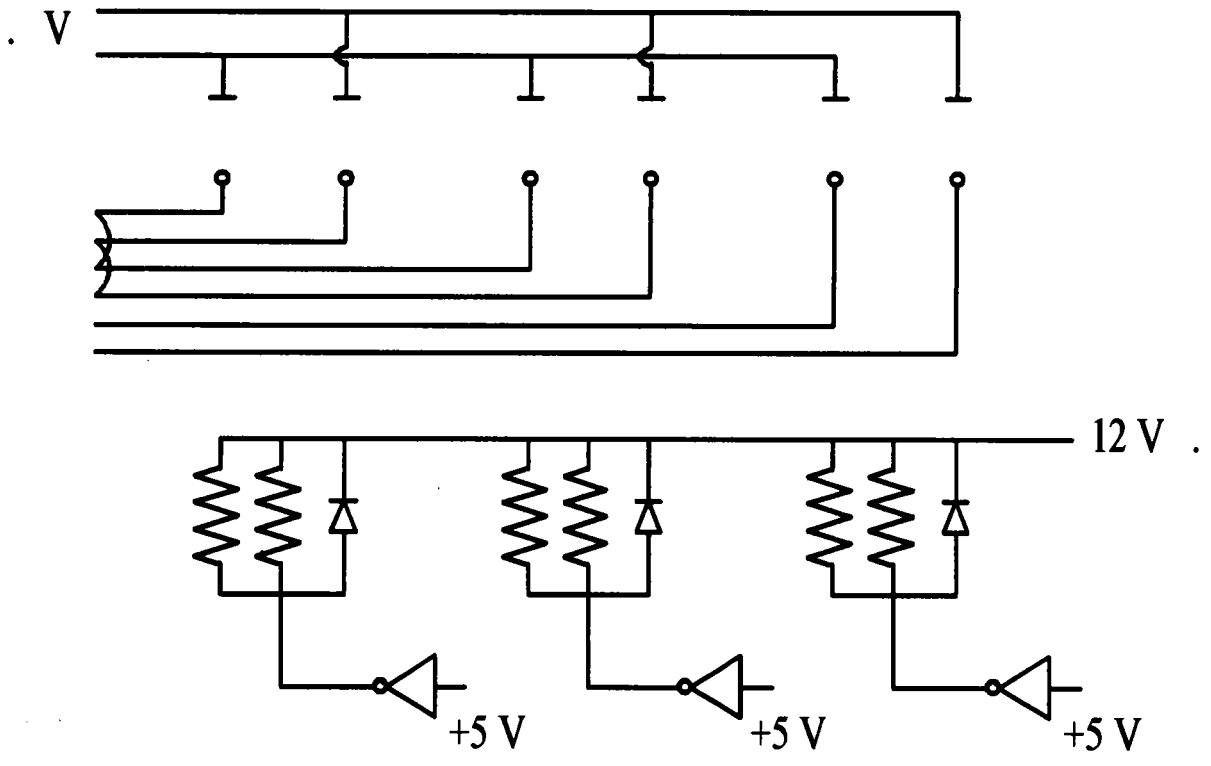


Figure 70 : schéma électrique du boîtier de commutation

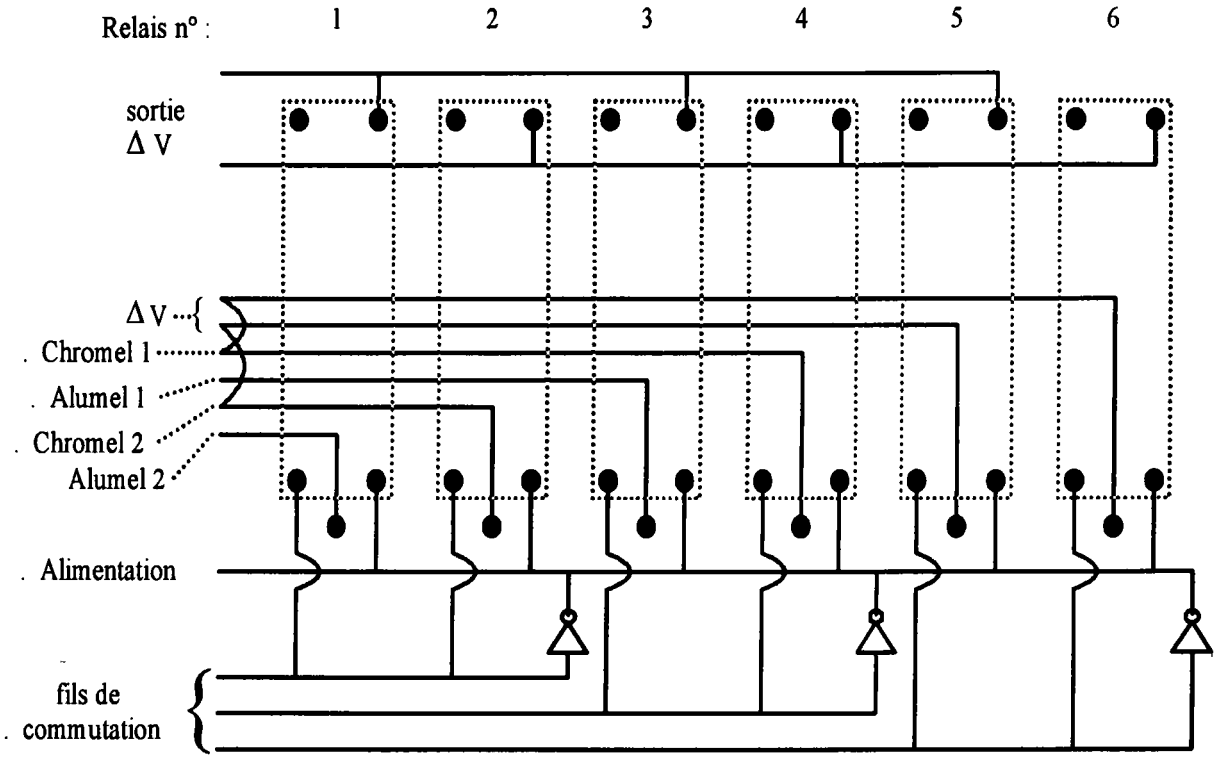


Figure 71 : circuit imprimé du boîtier de commutation

L'organigramme du processus d'automatisation de ce système est donné figure 72 :

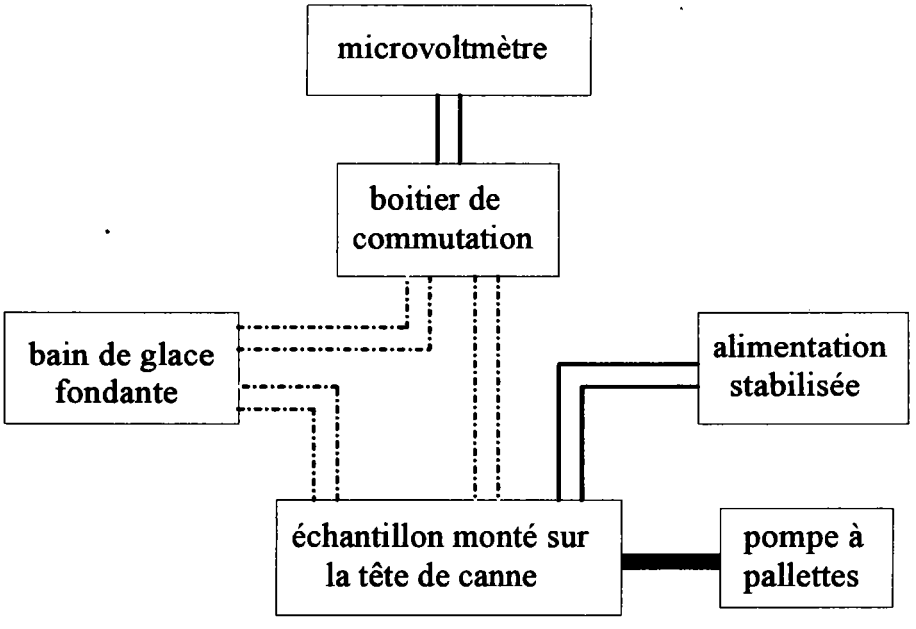


Figure 72 : organigramme de l'automatisation du boîtier de commutation

c - Vérification de l'appareillage sur des échantillons massifs

Nous avons tout d'abord vérifié si la technique employée ne donnait pas de résultats totalement aberrant. Pour cela, nous avons étudié un échantillon de BiSbTe de forme géométrique connue. Les caractéristiques géométriques de l'échantillon sont mesurées à l'aide d'un vernier monté sur une loupe binoculaire. On trouve ainsi :

longueur	$15.0\ 10^{-3}$ m
largeur	$3.0\ 10^{-3}$ m
épaisseur	$1.5\ 10^{-3}$ m
distance entre contacts	$10.2\ 10^{-3}$ m

La mesure de résistivité donne une valeur de 19.14 μΩ.m. Les enregistrements de ΔV en fonction du temps montrent que plus on augmente l'intensité, plus l'effet thermoélectrique est important et s'installe rapidement. Les valeurs de α et Z sont rassemblées dans le tableau 24.

i (mA)	ΔT (K)	ΔV (μV)	α (μV/K)	Z (K^{-1})
50	5.875	1260	+214.46	$1.750\ 10^{-3}$
60	7.325	1570	+214.33	$1.841\ 10^{-3}$
70	7.900	1860	+219.10	$1.949\ 10^{-3}$
80	9.450	2050	+216.93	$1.842\ 10^{-3}$

tableau 24 : valeurs de α et Z pour BiSbTe

On remarque que quelle que soit l'intensité, on obtient des valeurs de α et Z quasiment constantes, cependant les valeurs sont inférieures aux valeurs théoriques. Ces écarts sont dus aux pertes thermiques qui sont trop importantes. Les mesures sont donc entachées d'erreurs.

Nous avons refait la même manipulation sur un cristal de BiTeSe. Ces caractérisations géométriques sont telles que :

longueur	$15.0\ 10^{-3}$ m
largeur	$3.2\ 10^{-3}$ m
épaisseur	$1.4\ 10^{-3}$ m
distance entre contacts	$12.5\ 10^{-3}$ m

La mesure de résistivité donne pour ce composé 11.07 µΩ.m . Les valeurs de pouvoir thermoélectrique et de facteur de mérite sont rassemblées dans le tableau 25.

i (mA)	ΔT (K)	ΔV (µV)	α (µV/K)	Z (K^{-1})
30	1	-272.5	-272.5	$1.52\ 10^{-3}$
40	1.5	-412.5	-275.0	$1.74\ 10^{-3}$
50	2.075	-550.0	-265.0	$1.84\ 10^{-3}$
60	2.70	-715.0	-264.0	$2.00\ 10^{-3}$
70	3.4	-885.0	-260.0	$2.13\ 10^{-3}$
80	4.15	-1200.0	-289.0	$2.73\ 10^{-3}$
90	5.05	-1300.0	-257.0	$2.40\ 10^{-3}$
100	5.60	-1550.0	-276.0	$2.59\ 10^{-3}$

tableau 25 : valeurs de α et Z pour BiTeSe

Dans ce cas les valeurs sont également inférieures à la théorie ($3\ 10^{-3}\ K^{-1}$) mais cependant on obtient une valeur approchée de la valeur théorique.

De plus, si l'on connaît les termes α, ρ et Z, on peut en déduire la valeur de la conductivité thermique par la relation définissant le facteur de mérite soit :

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

$$\Rightarrow \quad \lambda_{BiSbTe} \approx \frac{(-269.75)^2}{2.12 \cdot 10^{-3} \times 11} \approx 3.12\ W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$et \quad \lambda_{BiTeSe} \approx \frac{(216.205)^2}{1.845 \cdot 10^{-3} \times 19.14} \approx 1.32\ W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$$

Les grandeurs mesurées de α, ρ et Z ne sont pas totalement incorrectes, mais donnent un ordre de grandeur des différents paramètres recherchés. Les erreurs sont dues aux hypothèses que l'on fait puisque le développement théorique de la méthode d'Harman repose sur l'équation suivante :

$$\pi \times I = \alpha \times I \times T = \lambda \times \Delta T \times \frac{S}{L}$$

Cette équation est satisfaite si les effets Joules et Thomson sont négligeables, si les pertes thermiques sont nulles et si le gradient thermique est uniquement créé par l'effet Peltier. Or nos conditions de mesures ne satisfont pas ces conditions mais les minimisent. Il est possible de détailler l'équation précédente d'un point de vue thermique en tenant compte des contraintes ci dessus, mais le terme correctif est difficile à évaluer puisqu'il comprend des coefficients de radiation thermique [13].

d - mesures de couches minces

Ce n'est qu'après avoir brisé un grand nombre d'échantillons lors du montage sur la canne que les premières mesures ont pu être effectuées. En effet, si la mise en place sur les fils de plomb d'arrivée de courant ne pose que très peu de d'inconvénients, le positionnement des thermocouples est beaucoup plus délicat.

Nous avons tout de même étudié des échantillons de composition identique mais d'épaisseur variable allant de 5 à 70 µm. Pour tous les échantillons, la réponse en potentiel est la même.

Cette réponse en potentiel, est inexploitable puisque V_0 est indéfinissable. On peut tout de même tenter d'expliciter ce phénomène par deux hypothèses :

• hypothèse n°1 : on peut imaginer que la réponse thermoélectrique est trop rapide et de même ordre de grandeur temporel que le temps de réponse de l'enregistreur. Pour le vérifier, nous avons effectué des manipulations à des intensités différentes puisque pour de faibles intensités, le phénomène de thermoélectricité ne doit pas s'établir. Or les réponses obtenues sont toutes identiques quelle que soit l'intensité appliquée.

• hypothèse n°2 : La réponse thermoélectrique n'est pas trop rapide, mais la mesure est masquée par les pertes thermiques par radiation de l'échantillon et la masse de l'échantillon est trop faible par rapport aux masses des contacts électriques sur les fils de plomb et thermocouples.

Des deux hypothèses, l'hypothèse n°2 semble la plus probable puisqu'à des faibles courants, le potentiel mesuré correspond au potentiel théorique obtenu à partir de la résistivité et des paramètres géométriques de l'échantillon. Pour des intensités plus élevées, les valeurs de potentiel obtenues sont supérieures aux valeurs théoriques mais conduisent à des valeurs de pouvoir thermoélectrique inférieures à 10 μV/K et des valeurs de facteur de mérite de l'ordre de 10^{-4} K^{-1}. Ces résultats montrent bien que ces résultats sont faux et entachés d'erreurs énormes.

La possibilité de déterminer directement les termes du pouvoir thermoélectrique et du facteur de mérite à l'aide de notre appareillage est donc fortement compromise mais cependant il ne faut pas négliger l'apport qu'il peut réaliser au niveau de couches plus épaisses et les différentes améliorations technologiques qui sont encore nécessaires pour obtenir au moins le pouvoir thermoélectrique d'une couche mince.

e - Amélioration à apporter à notre appareillage

Comme nous venons de le montrer, l'appareillage réalisé ne permet pas l'obtention de résultats corrects sur des films minces. Nous avons tout de même imaginé les différentes améliorations technologiques qu'il faut lui apporter mais qui n'ont pas encore pu être mises en place.

L'ancre thermique doit être thermostatée et sa température mesurée par une sonde platine. Tous les fils d'arrivée de courant, de thermocouple, de prise de potentiel, doivent être enroulés autour de l'ancre thermique. Les fils d'amenée de courant doivent avoir une faible conductance afin de minimiser les pertes par conduction c'est à dire que le diamètre des fils doit être suffisamment petit pour que le flux de chaleur soit petit.

Il faudrait également ajouter deux fils de façon à faire la mesure de potentiel de manière indépendante. Pour cela, au lieu de faire un contact ponctuel pour les thermocouples, il faut un filet de laque d'argent autour de l'échantillon et positionner les contacts de potentiel sur ce filet. Ainsi les lignes de potentiel seront automatiquement bien réparties.

IV - DETERMINATION DE ρ, λ ET α PAR LE POTENTIOMETRE THERMIQUE

1 - principe

La caractérisation thermoélectrique de nos films de tellurure de bismuth a été rendue possible grâce à une collaboration entreprise avec le Laboratoire de Physico-Chimie et Physique des Matériaux du professeur ISSY de l'Université Catholique de Louvain La Neuve (Belgique). En effet, ce laboratoire possède une grande connaissance des matériaux thermoélectriques et un grand potentiel technique dont principalement le potentiomètre thermique que nous allons utiliser ici [89].

La résistivité électrique ρ et la conductivité thermique λ sont mesurées en faisant traverser un échantillon parallélépipédique de section S soit par un courant électrique soit par un flux de chaleur (méthode statique) et en mesurant la chute soit de tension, soit de température, le long de cet échantillon. Ces grandeurs sont données par les relations suivantes :

$$\rho = \frac{V_i}{I} \times \frac{S}{L}$$

$$\lambda = C \times \frac{L}{S} = \frac{P}{\Delta T} \times \frac{L}{S}$$

Où I est le courant électrique traversant l'échantillon, V_i la chute de tension dans des conditions isothermes, P la puissance dissipée dans l'échantillon, et ΔT la différence de température. L est la distance entre les points de mesure de la tension ou de la différence de température et C la conductance thermique de l'échantillon.

Le pouvoir thermoélectrique est déterminé en mesurant en même temps que ΔT, la différence de potentiel ΔV qui apparaît entre les deux points de l'échantillon distants de L. Le pouvoir thermoélectrique est déterminé en absolu.

De manière à mesurer correctement les propriétés thermiques et électriques, une méthode de mesure à quatre contacts est nécessaire pour éviter les problèmes liés aux résistances de contact. Les pertes thermiques (pertes par conduction le long des fils de mesure, pertes par rayonnement du four et de l'échantillon) peuvent dissiper une partie plus ou moins importante de la puissance injectée P et entraîner une surestimation de la conductivité thermique. C'est précisément la maîtrise de ces pertes thermiques qui fait du potentiomètre thermique un outil puissant de caractérisation [89].

2 - le potentiomètre thermique

Le schéma de la cellule de mesure est présenté figure 73. Dans ce système, quatre fours sont utilisés : le premier four, est le four de l'échantillon H_s qui générera le gradient de température ΔT et les trois autres sont des fours de compensation qui chaufferont les gardes.
La première garde G_0 écrante le four de l'échantillon de manière à réduire à la fois les pertes thermiques provenant des radiations du four mais aussi les pertes par conduction le long des fils d'amenée de l'intensité et de prise de potentiel du four qui sont thermiquement ancrés sur G_0. Un thermocouple différentiel Chromel - Constantan ΔT_0 mesure la différence de température entre le four H_s et la garde G_0 qui pourra être ajustée au moyen du four H_0 collé sur la garde en cuivre G_0. Les fils du thermocouple différentiel ΔT_0 sont soigneusement ancrés thermiquement sur la garde G_0.

De manière à réduire les pertes par conduction le long des thermocouples utilisés pour la mesure du gradient de température entre deux points de l'échantillon C_1 et C_2, deux autres gardes G_1 et G_2 sont utilisées. Deux fours de compensation H_1 et H_2 sont collés sur les gardes G_1 et G_2 et deux thermocouples différentiels Chromel-Constantan servent à la mesure de température ΔT_1 et ΔT_2 entre les gardes et les points de contact sur l'échantillon.

Pour réduire les pertes par radiation à partir de la surface de l'échantillon, celui-ci est placé à l'intérieur d'une boite en cuivre à parois fines qui joue le rôle d'écran de radiation. De manière à ajuster le profil thermique de cette boite à celui de l'échantillon, la boite est ancrée thermiquement sur les fours H_1 et H_2. Ainsi le profil thermique est sensiblement le même que celui de l'échantillon.

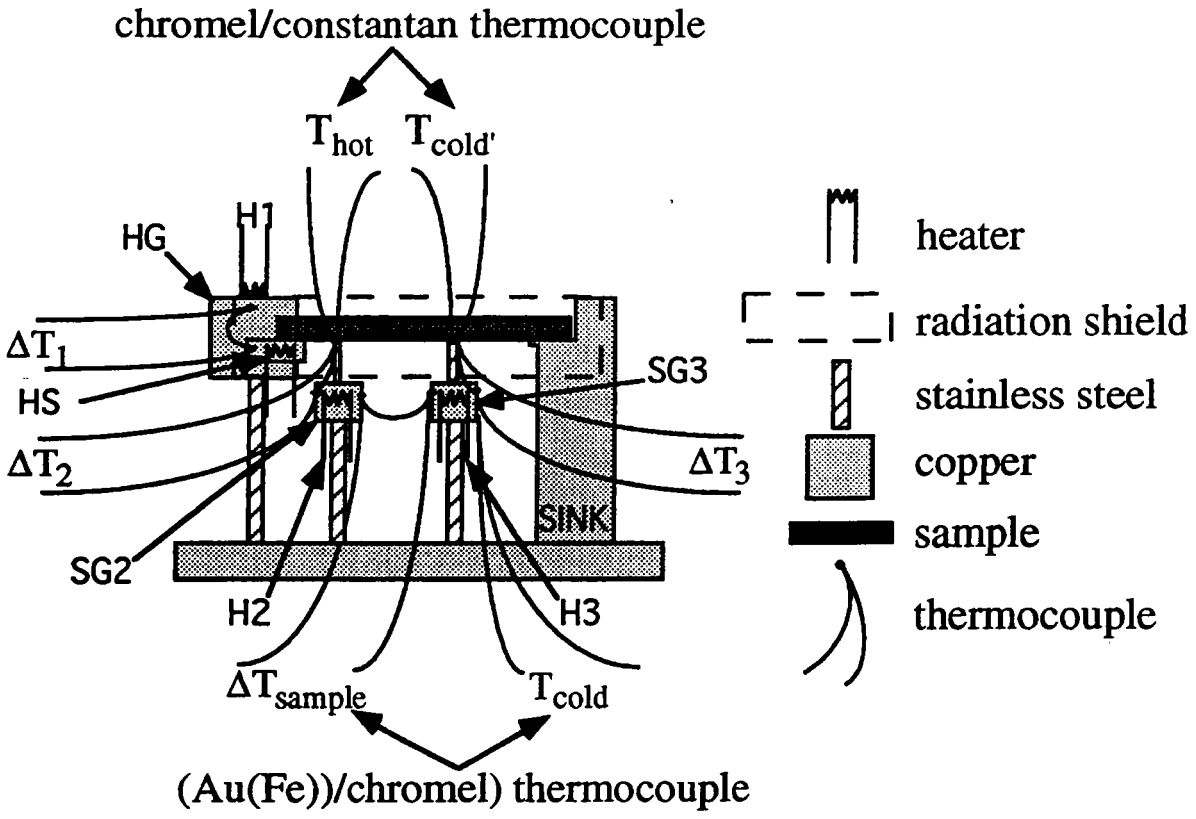


Figure 73 : représentation du potentiomètre thermique pour la mesure de ρ, λ et α

(figure tirée de la thèse de M. Cassart [89])

Quand le four H_s est allumé, des gradients de température apparaissent dans tout le dispositif. Les courants dans les four de compensation (H_0, H_1 et H_2) sont ajustés de façon à annuler les différences de température ΔT_0, ΔT_1 et ΔT_2 lues à l'aide des thermocouples entre les gardes et l'échantillon ou le four H_s. Le four H_s se trouve alors à la même température que la garde G_0. Les pertes par radiation du four sont donc minimisées. Les points C_1 et C_2 sont aux mêmes températures que leurs gardes respectives G_1 et G_2. Pratiquement, la puissance thermique ne peut donc s'écouler du four H_s ou des points C_1 et C_2 vers les gardes respectives au travers des supports ou au travers des fils du four et des thermocouples. Presque toute la puissance dissipée dans H_s s'écoule au travers de l'échantillon vers le réservoir thermique. La différence de

température entre les gardes G_1 et G_2, mesurée par le thermocouple ΔT_s est l'image exacte de la différence entre les deux points C_1 et C_2 puisque ΔT_1 et ΔT_2 sont annulées.

La différence de température ΔT_s peut être obtenue indépendamment au moyen de deux thermocouples additionnels T_h et T_c, qui mesurent la différence de température entre deux points de l'échantillon (C_1 et C_2) et celle du réservoir thermique. Après avoir été rallongés, ces deux thermocouples sont ancrés thermiquement sur les gardes respectives G_1 et G_2. En dessous de 77K, les thermocouples différentiels Au(Fe) - Chromel sont utilisés pour la mesure du gradient de température entre G_1 et G_2. A plus haute température, les deux thermocouples Chromel - Constantan, T_h et T_c, sont utilisés (la sensibilité étant plus grande que celle des Au(Fe) - Chromel à plus hautes températures). La différence de potentiel sur l'échantillon, pour la mesure de la résistivité ou du pouvoir thermoélectrique, est obtenue à l'aide des deux fils de Chromel des thermocouples T_h et T_c .

L'échantillon est déposé et fixé sur le réservoir thermique, sur le four et sur les deux contacts C_1 et C_2 au moyen de vernis (GE7031). Les contacts électriques pour la mesure de la tension, sont effectués avec un mince filet de pâte d'argent (Demetron 200) qui est déposé sur le pourtour de l'échantillon.

3 - Automatisation du système

Le potentiomètre thermique nécessite un temps relativement long pour effectuer une mesure de conductivité thermique à une température donnée. En effet, entre la température de l'azote liquide et la température ambiante, il faut environ six heures pour faire une mesure. Si les mesures sont faites manuellement, un seul point peut être obtenu par jour. Pour augmenter le nombre de mesures, le système a été automatisé.

Après la stabilisation de la température du réservoir thermique et la mesure des tensions résiduelles, l'ordinateur mesure la résistivité électrique de l'échantillon pour différentes intensités. Cette mesure s'effectue avec des courants de très faibles intensités en inversant à chaque fois le sens du courant. La lecture de la tension quasi instantanée et l'emploi de faibles intensités, permettent de négliger la contribution thermoélectrique.

L'ordinateur enclenche successivement les quatre fours et après stabilisation des tensions, mesure l'influence de chacun des fours sur chaque thermocouples. A partir de ces influences, il calcule les courants exacts à injecter dans les trois fours de gardes pour compenser l'influence du four de l'échantillon sur les thermocouples de gardes c'est à dire pour ramener les tensions lues sur ΔT_0, ΔT_1 et ΔT_2 près de leur valeur résiduelle. Après modification des différents courants et stabilisation des tensions des thermocouples des trois gardes sur leur valeur résiduelle, l'ordinateur peut mesurer les tensions finales et calculer le pouvoir thermoélectrique et la conductivité thermique. Lorsque la mesure est effectuée, l'ordinateur donne la consigne au régulateur pour la température de mesure suivante.

4 - mesures des couches minces électrodéposées

a - échantillons mesurés

Afin d'obtenir le maximum de résultats sur les propriétés thermoélectriques de nos couches minces, nous avons synthétisé un grand nombre d'échantillons. Cependant, du fait de la grande fragilité des films, seul deux échantillons ont pu être montés sur le potentiomètre thermique et mesurés non sans problème.

Les échantillons étudiés sont obtenus par synthèse intensiostatique sur une électrode support en inox. La densité de courant et le temps d'électrodéposition appliqués sont tels que les dépôts obtenus font respectivement 28 µm et 74 µm d'épaisseur et présentent une stoechiométrie, déterminée par microsonde, correspondant à un composé $Bi_{1.77}Te_{2.23}$.

Les films décollés de leur support sont alors découpés en fines lamelles rectangulaires afin de pouvoir les adaptés aux dimensions du potentiomètre thermique. Une fois les échantillons montés, les mesures sont effectuées de 300 K à 50 K. Malgré les précautions prises lors des descentes en température afin d'éviter tout choc thermique, les échantillons mesurés se sont tout de même fissurés.

b - résultats

α - résistivité électrique

Les résultats obtenus pour la résistivité électrique des deux couches ont été perturbés par l'apparition de fissures lors des descentes en température. Ce sont ces fissures qui donnent à la courbe retraçant la résistivité électrique en fonction de la température (figure 74) son caractère anormal en dessous de 200 K. Nous présentons ici uniquement la courbe de l'échantillon de 28µm d'épaisseur puisque celle du deuxième échantillon est identique et présente le même caractère anormal.

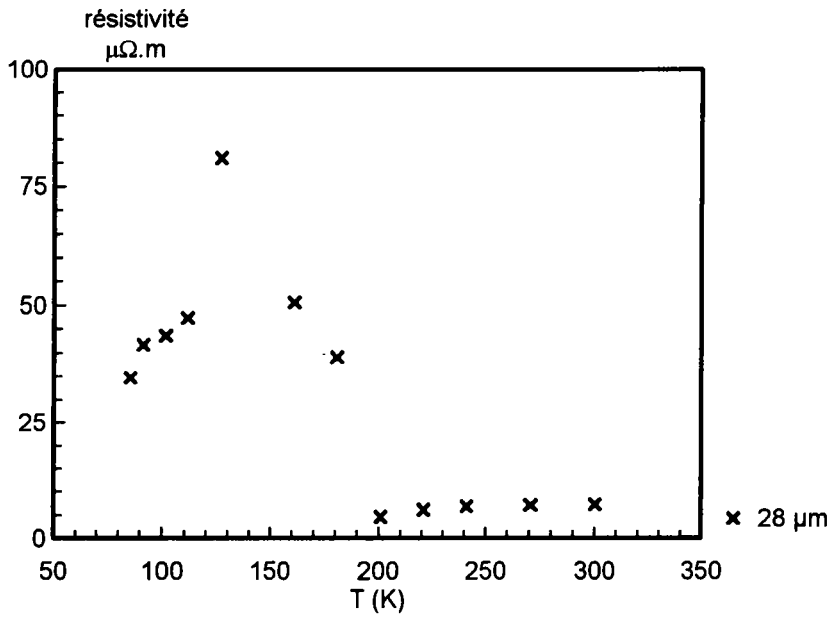


Figure 74 : résistivité électrique en fonction de la température
échantillon d'épaisseur 28 µm

L'évolution en fonction de la température laisse tout de même apparaître une croissance exponentielle de la résistivité électrique, avec aux alentours de la température ambiante un palier où la résistivité est constante. Les valeurs de résistivité avant l'apparition de la fissure sont représentées figure 75.

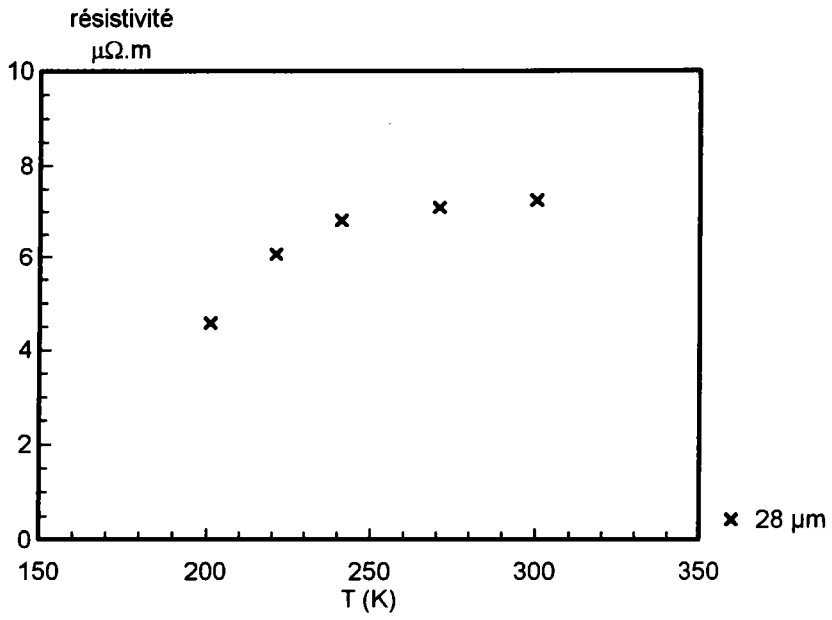


Figure 75 : résistivité électrique en fonction de la température avant l'apparition des fissures - échantillon d'épaisseur 28 µm

L'échantillon présente une résistivité électrique de l'ordre de 8 10^{-6} µΩ.m. Cette valeur est comparable à celle obtenue pendant les mesures de l'effet Hall. Ces résultats montrent que, pour un matériau thermoélectrique, à température ambiante, la résistivité électrique est un paramètre facilement abordable avec quelques précautions.

En dessous de 200 K, l'apparition des fissures nous empêche toute interprétation. il semble cependant qu'à partir de 240 K, la résistivité électrique diminue.

β - Pouvoir thermoélectrique

La mesure du pouvoir thermoélectrique n'est pas gênée par l'apparition des fissures. Les résultats obtenus pour les deux échantillons sont reportés figure 76.

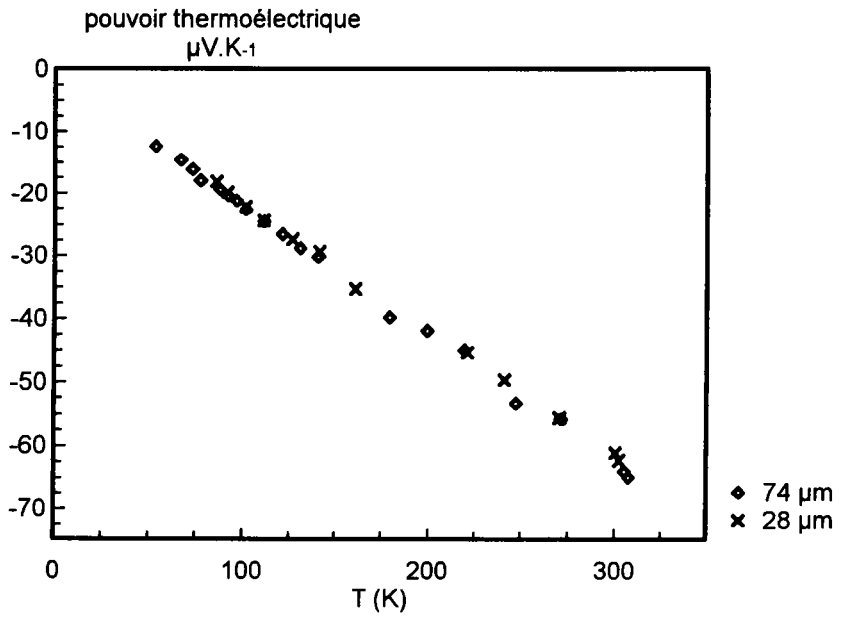


Figure 76 : évolution du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température

On peut noter que les deux courbes se superposent parfaitement et ainsi que l'épaisseur de l'échantillon n'influe en rien sur le pouvoir thermoélectrique. L'évolution en fonction de la température, montre une diminution du pouvoir thermoélectrique de la température ambiante à 50 K conformément aux travaux de GOLDSMID [86] et de WALKER [90]

Ces faibles valeurs de pouvoir thermoélectrique, de l'ordre de -60 $\mu V.K^{-1}$, sont en accord avec les faibles mobilités et les fortes concentrations de porteurs obtenues lors des mesures d'effet Hall. En effet, il faudrait des concentrations de porteurs de l'ordre de 10^{+19} cm^{-3} pour obtenir des valeurs de pouvoir thermoélectrique de l'ordre de 200 $\mu V.K^{-1}$.

γ - Conductivité thermique

La conductivité thermique n'a pu être déterminée sur aucun des échantillons. En effet, il semble que la valeur de la conductivité thermique soit très faible (inférieure à 2 $W.m^{-1}.K^{-1}$). Du fait de cette faible valeur, les échanges thermiques par pertes par radiation dominent. Pour compenser cet inconvénient, il serait nécessaire de synthétiser des échantillons plus épais, voire de

quelques centaines de micromètres. Une augmentation aussi sensible de l'épaisseur n'est pas réalisable dans nos conditions de synthèse puisqu'à partir d'environ 100 µm, les couches poussent sous forme de dendrites et ne correspondent plus à un film régulier.

5 - Discussion

L'étude des propriétés thermoélectriques des couches minces électrodéposées de tellurure de bismuth à l'aide d'un potentiomètre thermique, permet d'obtenir les valeurs de résistivité électrique et de pouvoir thermoélectrique en fonction de la température. Malgré quelques problèmes techniques, nous empêchant d'aboutir au facteur de mérite du matériau puisque la valeur de la conductivité thermique ne peut être atteinte, les matériaux électrodéposés ont pour des températures proches de l'ambiante un pouvoir thermoélectrique de l'ordre de -60 $\mu V.K^{-1}$.

Pour confirmer notre approche sur le mode de diffusion des porteurs, nous avons représenté l'évolution du pouvoir thermoélectrique en fonction du logarithme de la température (figure 77). En effet, on peut exprimer le pouvoir thermoélectrique par la relation :

$$\alpha = \pm \frac{3k}{2e} \times \ln(m^* \times T) \pm cste$$

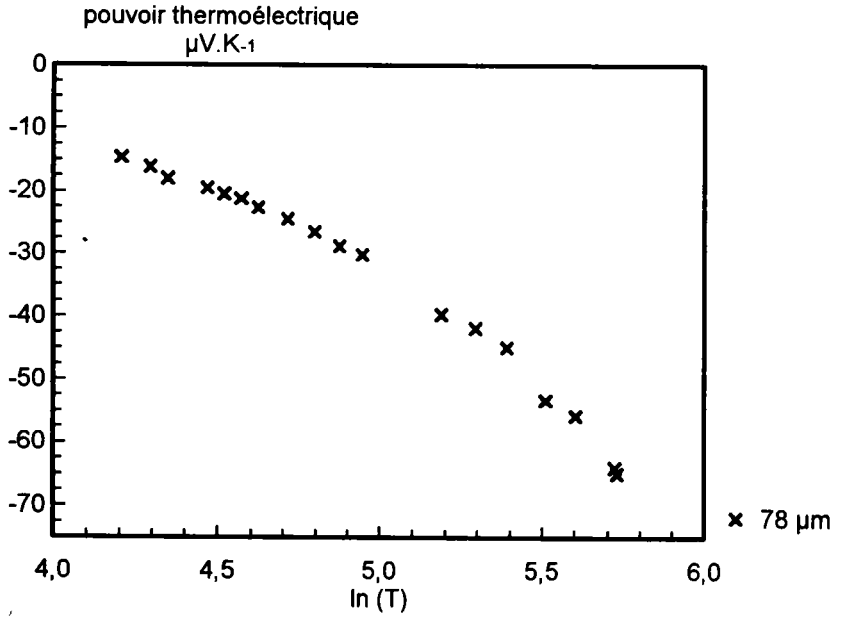


Figure 77 : évolution du pouvoir thermoélectrique en fonction du logarithme de la température

Pour un échantillon monocristallin, les travaux de Goldsmid [86] ont montré que si l'on exprime le pouvoir thermoélectrique en fonction du logarithme de la température, le coefficient α augmente avec la température, donc lorsque la concentration de porteurs diminue.

Dans notre cas, la concentration de porteur est si élevée que la pente est très faible et a pour valeur -32.4 $\mu V.K^{-1}$. On retrouve la encore le problème des échantillons très polycristallins et donc de l'effet de la forte concentration de défauts et de joints de grains.

V - CONCLUSION

Les matériaux électrodéposés développent un caractère thermoélectrique. Ces propriétés thermoélectriques ont été caractérisées non sans problèmes. Nous avons tout de même obtenus quel que soit le sens de mesure, une résistivité électrique de l'ordre de 10 $\mu\Omega.m$. Les mesures d'effet Hall montrent une faible mobilité et une très forte concentration de porteurs de charge. L'analyse thermoélectrique n'a pas abouti à la mesure de la conductivité thermique mais a défini une valeur de pouvoir thermoélectrique de -60 $\mu V.K^{-1}$. Cette faible valeur est due aux faibles valeurs de mobilité.

Nous ne pouvons tirer aucune conclusion sur le mode de diffusion des porteurs de charge puisque nos films présentent un caractère fortement polycristallin et une très forte concentration de défauts et de joints de grains.

Une amélioration de l'état cristallin de nos couches entraînerait une augmentation de la mobilité et une diminution de la concentration de porteurs, et donc une augmentation du pouvoir thermoélectrique.

CHAPITRE VI :

EXTENSION DU SUJET

AU COMPOSÉ TERNAIRE BI-TE-SE

I - PRESENTATION DU TERNAIRE $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$

Nous venons de montrer qu'il est possible d'obtenir du tellurure de bismuth par synthèse électrochimique. Les conditions optimales d'obtention de ces couches sont telles qu'il faut utiliser : une solution de synthèse de tellure IV+ et de bismuth III+ contenant un fort excès de bismuth proportionnellement au rapport Bi/Te égal à 2/3 dans Bi_2Te_3, une densité de courant optimale de 0.9 A/dm^2 et une électrode de travail en acier inoxydable ou en aluminium.

Les couches réalisées développent des propriétés thermoélectriques et un travail expérimental important a été effectué pour accéder à des caractérisations précises. Cependant, le tellurure de bismuth n'est pas le composé le plus performant à température ambiante puisque les composés ternaires bismuth - tellure - sélénium [91] et bismuth - antimoine - tellure [92], correspondent respectivement aux meilleurs matériaux n et p.

De même que pour le tellurure de bismuth, une application en couche mince augmenterait, là aussi, le facteur de mérite Z des matériaux. Sans négliger le travail restant au niveau du Bi_2Te_3, et de manière à étendre la synthèse électrochimique non seulement aux composés binaires mais également aux composés ternaires, nous avons vérifié la faisabilité de notre mode de synthèse sur le ternaire bismuth - tellure - sélénium.

Le composé ternaire bismuth - tellure - sélénium, comme le tellurure de bismuth, cristallise dans le système rhomboédrique R-3m [93, 94, 95]. Cependant, pour faire apparaître l'empilement des couches des différents atomes, on préfère décrire la maille hexagonale. Nous avons vu au chapitre I que l'empilement des atomes pour le Bi_2Te_3 est le suivant :

$$Te^{1} - Bi - Te^{2} - Bi - Te^{1}$$

De plus, la liaison Bi - Te^{2} est plus faible que la liaison Bi - Te^{1}. Ainsi, pour le composé ternaire, un atome de sélénium substituera un atome de tellure puisque le sélénium est plus électronégatif que le tellure. Cet atome occupera tout d'abord les sites de tellure 2 et augmentera ainsi l'ionicité de la liaison. Lorsque tous les sites de Te^{2} sont substitués (composé de stoechiométrie Bi_2Te_2Se), la substitution se poursuit sur les sites de Te^{1}.

L'étude des courbes intensité potentiel, et une adaptation de notre mode de synthèse du Bi_2Te_3 à une solution de bismuth / tellure / sélénium a été amorcée de manière à étudier les phénomènes électrochimiques mis en jeu.

Enfin, les produits obtenus sont soumis aux caractérisations physiques et physico-chimiques (MEB, cristallographie, propriétés électriques).

II - ETUDE ANALYTIQUE

1 - Electrolyte

La solution étudiée est une solution de synthèse de Bi_2Te_3 dans laquelle est rajouté du sélénium IV+. L'excès de bismuth est tel que l'on peut théoriquement former du Bi_2Te_3 contenant 25 % de Bi_2Se_3 tout en étant dans des conditions de milieu où la stoechiométrie du composé électroformé rapproche le pourcentage de bismuth de 40 %.

Compte tenu des conditions de solubilité des différents ions, l'électrolyte support est une solution d'acide nitrique 1N. Le sélénium IV+ dans ce milieu, est obtenu par dissolution de sélénite de sodium de pureté analytique

2 - Comportement électrochimique de la solution

Le comportement électrochimique de notre solution de synthèse d'un composé ternaire est menée par technique voltampérométrique sur électrode de platine dans un montage classique à trois électrodes, sous atmosphère d'argon et à température ambiante. Les potentiels sont exprimés par rapport à l'électrode de référence au calomel à KCl saturé. La contre électrode est elle aussi en platine.

Du fait que l'on travaille directement sur une solution concentrée, les voltampérogrammes sont réalisés sans agitation, et de la façon suivante : un aller vers les potentiels cathodiques sur le signal de réduction, puis arrêt du balayage et réoxydation du composé électroformé par inversion de potentiels à partir du point d'équilibre.

La figure 78 représente le voltamperogramme obtenu pour une vitesse de balayage de 60 mV/min

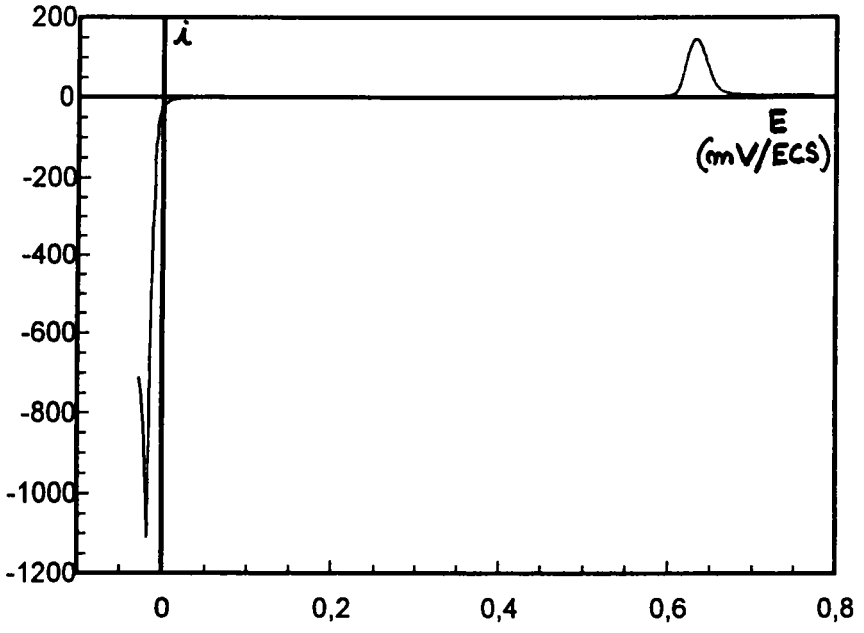


Figure 78 : Comportement électrochimique d'une solution de Bi/Te/Se en milieu HNO_3 1M :

électrode de travail : platine

électrode de référence : ECS

électrode auxiliaire : platine

vbal : 60 mV/min

Le voltampérogramme développe une vague de réduction à 0 mV/ECS. Un balayage retour vers les potentiels anodiques présente un pic de réoxydation caractéristique d'un solide à l'électrode centré sur + 650 mV/ECS.

Ce potentiel de réoxydation coïncide ni au potentiel du bismuth seul, du tellure seul, du sélénium seul, ni à celui du tellurure de bismuth. Le produit électroformé correspond soit à un nouveau composé ternaire, soit à un composé bismuth - sélénium. Cependant la courbe intensité potentiel d'une solution bismuth/sélénium présente un pic de réoxydation centré sur +700mV. Le composé obtenu avec la solution ternaire est donc bien relatif à un nouveau composé bismuth - tellure - sélénium.

3 - Synthèse intensiostatique

La densité de courant appliquée lors de cette étude préliminaire du ternaire bismuth - tellure - sélénium est identique à celle utilisée pour des dépôts de tellurure de Bismuth puisque celle ci donne des films d'aspect métallique avec la nouvelle solution de synthèse étudiée.

De plus l'électrodéposition sur électrode d'inox et d'aluminium est correcte et permet là aussi le décollement des films après traitement des électrodes.

III - CARACTERISATION DE L'ALLIAGE ELECTRODEPOSE

1 - cristallographie

Le composé électrodéposé sur l'électrode, est récupéré, broyé puis analysé aux rayons X par réflexion (figure 79).

L'examen radiocristallographique montre une structure cristalline parfaitement organisée et conforme à la maille rhomboédrique - hexagonale. L'analyse des d_{hkl} et I_{hkl} montre que le composé possède une structure plus proche de celle de Bi_2Te_3 que de celle de Bi_2Te_2Se comme le montre le tableau 26. Or le composé électrodéposé n'a pas le comportement électrochimique d'un tellurure de bismuth. Il ne nous est donc pas possible d'identifier directement ce matériau par sa structure cristalline.

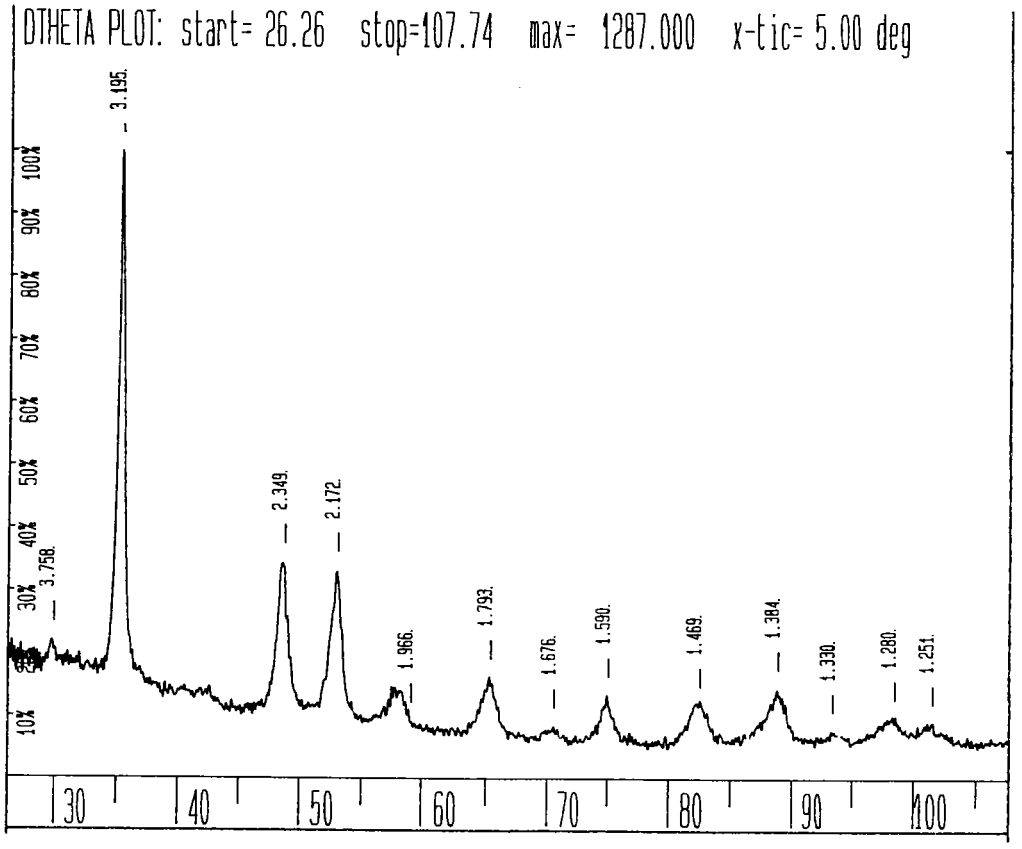


Figure 79 : cliché de réflexion du composé ternaire électroformé

composé électrodéposé		Bi_2Te_3		Bi_2Te_2Se	
d_{hkl}	I_{hkl}	d_{hkl}	I_{hkl}	d_{hkl}	I_{hkl}
3.758	2	3.767	4	3.68	9
3.195	100	3.222	100	3.15	10350
2.349	27	2.376	25	2.32	30
2.172	27	2.192	25	2.140	5
1.966	7	2.003	6	1.966	5
1.793	10	1.812	8	1.770	16
1.676	3	1.693	1	1.667	2
1.590	9	1.611	6	1.575	8
1.469	8	1.475	2	1.458	9
1.384	9	1.397	6	1.364	12
1.330	1	1.344	2	1.311	4
1.280	4	1.298	4	1.268	7
1.251	2	1.266	2	1.23	6

Tableau 26 : comparaison des d_{hkl} et I_{hkl}

2 - microsonde électronique

L'analyse de la stoechiométrie effectuée par microsonde électronique montre un composé de formule : $Bi_{1.5}Te_{2.5}Se_1$

3 - Morphologie

L'observation au microscope électronique à balayage est effectuée au service de microanalyse de Nancy I, au Laboratoire de Chimie du Solide Minérale. Les dépots présentent la même morphologie que celle observée sur les films de tellurure de bismuth : la surface au contact de l'électrolyte correspond à un assemblage d'aiguilles accolées les unes aux autres (photo 11)

Un spectre d'émission X est également effectué sur le dépôt étudié (figure 80). Les raies du sélénium, du bismuth et du tellure y sont présentes dans les proportions données dans le tableau 27, ce qui correspond alors a un composé de stoechiométrie $Bi_{1.678}Te_{2.317}Se_{1.005}$.

élément et raie	% masse	% atomic
Se - K_α	10.94	20.10
Te - K_α	40.74	46.34
Bi - K_α	48.32	33.56

Tableau 27 : Composition en masse et atomique du composé ternaire Bi - Te - Se

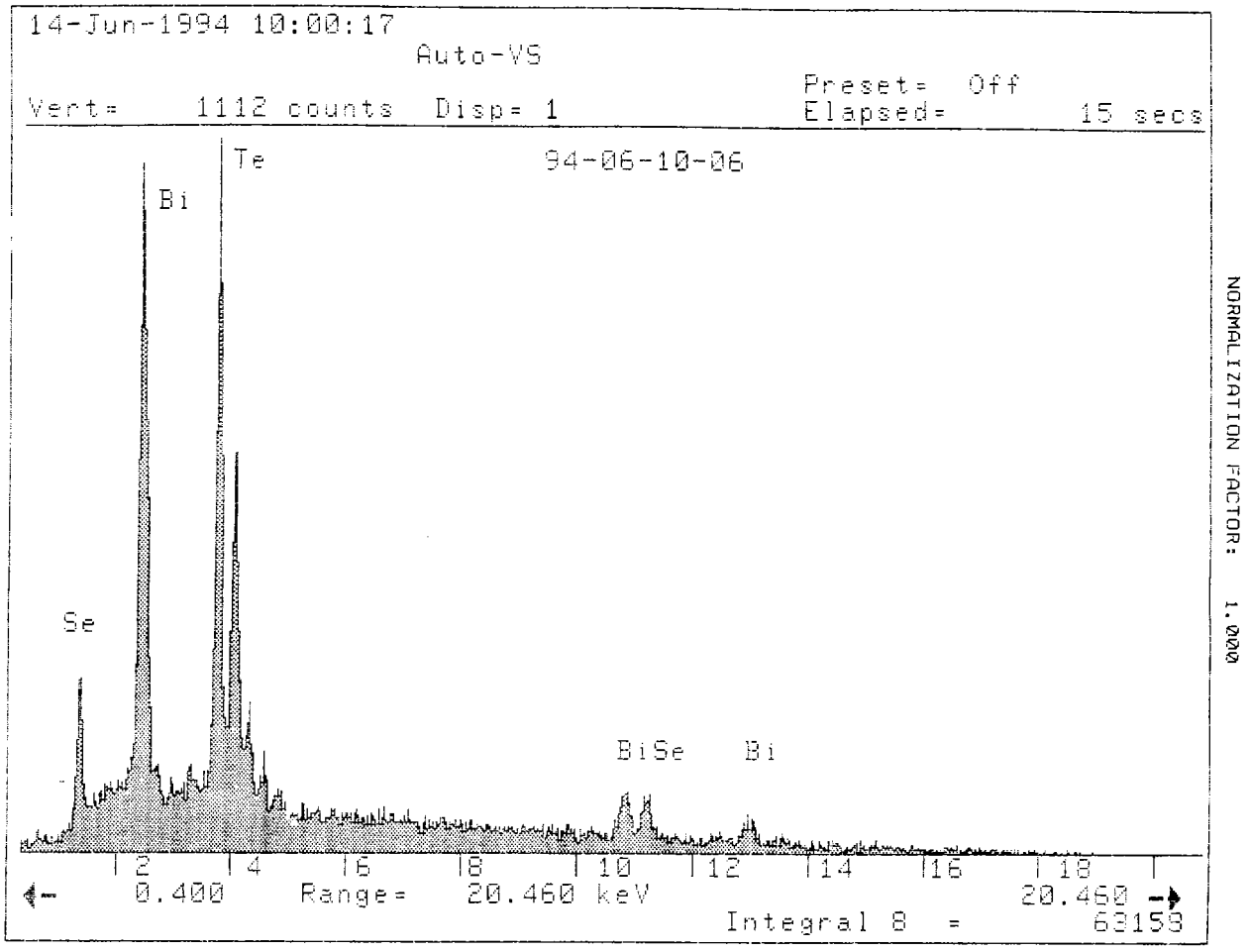


Figure 80 : Spectre d'émission X du composé ternaire Bi - Te - Se

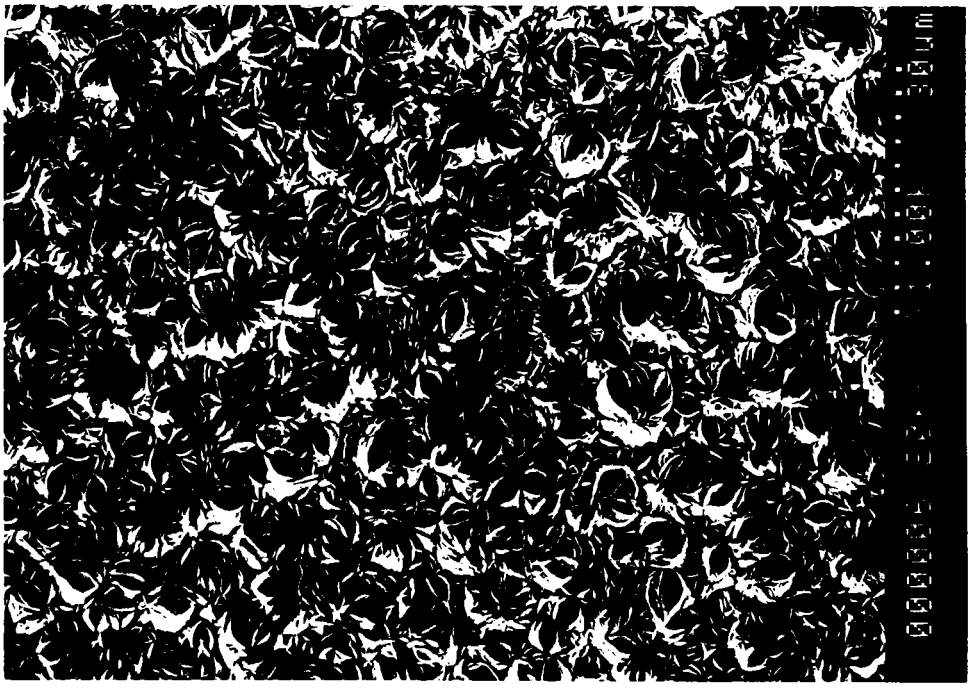


Photo 11 : composé ternaire Bi - Te - Se, face au contact de l'électrolyte

4 - Mesures électriques

Les mesures de résistivité électrique, de concentration de porteurs et de mobilité ont été effectuées au Laboratoire de Métallurgie Physique des Professeurs SCHERRER à l'INPL de Nancy, sur les appareillages décrits au chapitre V.

Les mesures sont réalisées à température ambiante, et les résultats sont rassemblés dans le tableau 28 :

Température K	Résistivité µΩ.m	Rh $cm^3.C^{-1}$	C. Porteurs cm^{-3}	Mobilité $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$
307.205	17.94	$-1.542\ 10^{-2}$	$-40.54\ 10^{19}$	-8.59
307.530	17.94	$-1.661\ 10^{-2}$	$-37.63\ 10^{19}$	-9.26

Tableau 28 : mesure des propriétés électriques du composé ternaire Bi - Te - Se

Si l'on compare ces résultats à ceux obtenus sur nos films de tellurure de bismuth, on observe une augmentation de la résistivité, et une diminution de la concentration de porteurs. Ces deux tendances font augmenter la mobilité ce qui est nécessaire pour l'obtention de bonnes propriétés thermoélectriques. Ces observations vont bien dans le sens d'un composé ternaire.

IV - CONCLUSION

Les premières expérimentations, conduites dans un contexte exploratoire, démontrent que des composés monophasés ternaires Bi - Te - Se peuvent être obtenus par électrodéposition. Ce type de composé semble posséder des propriétés électriques allant dans le sens d'une amélioration des caractéristiques recherchées par rapport aux composés binaires Bi - Te.

Une étude plus approfondie doit être entreprise pour définir :

- les processus électrochimiques mis en jeu.

- la stoechiométrie du matériau et son optimisation en fonction de la composition de l'électrolyte et des paramètres intensiostatiques imposables.

- les effets ou conséquences de texture sur la croisance des matériaux

- les caractérisations électriques et thermoélectriques des produits obtenus.

CONCLUSION

Nous avons voulu, par ce présent travail, étudier les possibilités de synthèse électrochimiques de semi-conducteurs issus des alliages bismuth - tellure. Le choix de ce type de composé est lié aux propriétés de transport qu'ils peuvent développer induisant des propriétés thermoélectriques exploitables pour le transfert statique de chaleur. Si le bilan bibliographique démontrait l'intérêt du tellurure de bismuth pour ce type d'application, il faisait également état de l'originalité d'une méthode d'électrodéposition pour son élaboration.

Un premier développement a reposé sur une étude analytique du procédé fondée sur le comportement des espèces solubles du bismuth et du tellure et de leur mélange. Cette étude a conclu à l'électroformation directe d'un tellurure de bismuth de stoechiométrie proche de Bi_2Te_3. Pour le suivi du procédé, a été mis au point des méthodes originales d'analyse de stoechiométrie par volumétrie.

L'étude s'est ensuite portée sur la définition d'un protocole de synthèse en mode intensiostatique. Pour l'optimisation des paramètres, il a été fait appel à la technique de la cellule de Hull. Ce développement a permis d'établir une relation entre la stoechiométrie du composé électroformé avec la densité de courant et la composition de la solution. Le rapport Bi/Te dans les produits formés, reste toujours inférieur à 0.66, impliquant des semi-conducteurs de type n.

Les films électroformés croissent avec un effet de texture, lié principalement à la stoechiométrie , donc à la densité de courant. ce point est particulièrement important pour le développement des propriétés thermoélectriques puisque le facteur de mérite Z est lui même anisotrope dans Bi_2Te_3.

La réalité d'un procédé de synthèse par électrodéposition passait par la caractérisation des propriétés thermoélectriques des films électrodéposés. Différentes techniques ont été sollicitées pour mesurer les propriétés de transport sans pouvoir accéder totalement à la conductivité thermique. La morphologie des échantillons, qui se présentent sous la forme de films séparés de leur support de synthèse, se prête difficilement aux études classiques relatives des semi-conducteurs massifs ou monocristallins. Les technologies pour films minces sont en cours d'élaboration dans les laboratoires spécialisés dans ces caractérisations. Seules des technologies de haut niveau pourraient permettre une caractérisation totale des propriétés thermoélectriques.

En se référant aux études menées sur les composés ternaires, il apparaissait que ceux engageant du bismuth - tellure - sélénium constituaient une voie potentielle d'amélioration des propriétés. Dans une courte étude, il a été montré que ce type de composés était réalisable par électroformation directe confirmant ainsi l'intérêt et les possibilités potentielles des procédés d'électrodéposition pour la synthèse de films à propriétés thermoélectriques.

Nous pensons que le travail mené ouvre la voie à d'autres études à caractère fondamental au sujet des composés ternaires ou quaternaires qui pourraient être obtenus par synthèse électrochimique à température ambiante. Ces développements doivent passer par la réalisation de techniques de caractérisations physico-chimiques adaptées aux films thermoélectriques. La souplesse et la fiabilité des méthodes électrochimiques doivent être mises à profit pour l'élaboration de films multicouches de compositions adaptées qui seraient une solution envisageable pour la fabrication de dispositif performant pour le transfert de chaleur.

BIBLIOGRAPHIE

1 DÖNGES, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1951, p.56

2 AINSWORTH, *Proc. Phys. Soc.*, London, B 69, 1956, p. 606

3 HARMON, *J. Phys. Chem.*, 2, 1957, p. 181

4 J. P. FLEURIAL, *Thèse de l'I.N.P.L.*, Nancy, 1988

5 F. A. KRÖGER, *J. Phys. Chem. Solids*, 7, 1958, p. 276

6 H. J. GOLDSMID, *G. E. C. S. J.*, 29, 1962, p. 158

7 H. J. GOLDSMID, *Thermoelectric Refrigeration*, Temple Press, 1964

8 C.D SATTERTHWAITE, R.W. URE, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 1164

9 T. HARMAN, B. PARIS, S. MILLER, H. GEORGING, *J. Phys. Chem. Solids*, 2, 1957, p. 281

10 J. HORAK, P. LOSTAK, A. MONTANER, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 119, 1983, K 17

11 U. A. KUTASOV, I. A. SMIRNOV, *Phys. Stat. Sol.*, 18, 1966, p. 479

12 KULLMANN & al., *Phys. Stat. Sol. (b)*, 125, 1984, p. 131

13 A. F. IOFFE, *Semiconductors Thermoelements and Thermoelectric Cooling*, Info Search, London, 1957

14 M. CHITROUB, *Thèse de l'I.N.P.L.*, Nancy, 1986

15 S. SCHERRER, H. SCHERRER, M. CHITROUB, J. P. FLEURIAL, *6th Int. Conf. on Thermoelectricity Energ. Conv.*, Arlington-Texas (USA), 1986

16 U. BIRKHOLZ, *Z. Naturforsch.*, 13 a, 1958, p. 780

17 F. D. ROSI, B. ABELES, R. V. JENSEN, *J. Phys. Chem. Solids*, 10, 1959, p. 191

18 N. C. ABRIKOSOV & al., *Neorg. Mat.*, 14, 1978, p. 43

19 W. M. YIM, F. D. ROSI, *Solid. Stat. Electronics*, 15, 1972, p. 1121

20 T. CAILLAT, M. CARLE, P. PIERRAT, H. SCHERRER, S. SCHERRER, *Phys. Chem. Solids*, 53, 1992, p. 1121

21 T. OHTA, T. UESUGI, T. TOKIAI, N. NOSAKA, T. KAJIKAWA, Proceedings of the 8th International Conference on Thermoelectric Energy Conversion, 1988 p. 7

T. OHTA, T. UESUGI, T. TOKIAI, N. NOSAKA, T. KAJIKAWA, *Trans. IEEE of Japan*, 111-B, 1991, p. 670

22 R. GRIOT, G. BRUN, J. C. TEDENAC, *Proceedings of the 8th International Conference on Thermoelectric Energy Conversion*, 1988, p. 27

23 S. SUANO, I. MITSUHIRO, K. YUKIE, *Proceedings of the 13th International Conference on Thermoelectrics*, 1994, C5-1

24 J. PRZYLUSKI, K. BORKOWSKI, *Proceedings of the 6th International Conference on Thermoelectrics*, 1986, p. 100

25 C. MACHET, P. LEBON, A. SEPTIER, *Le vide - les couches minces*, 211, 1982, p. 125

26 F. VOLKLEIN, V. BAIER, U. DILLNER, E. KESSLEM, *Thin Film Solids*, 187, 1990, p. 253

27 Y. SHING, Y. CHANG, A.MIRSHAFII, L. HAYASHI, S. S. ROBERTS, J. JOSEFOURIEZ, N. TRAN, *J. Vac. Sci. Technol.*, A1, 1983, p. 503

28 E. CHARLES, E. GROUBERT, A. BOYER, *J. Materials Science Letters*, 7, 1988, p. 579

29 S. & H. SCHERRER, *Communication personnelle*

30 L. D. HICKS, M. S. DRESSELHAUS, *Phys. Rev. B*, 47, 19, 1993, p. 12727

31 L. D. HICKS, M. S. DRESSELHAUS, *Phys. Rev. B*, 47, 24, 1993, p. 16631

32 C. LOKHANDE, S. PAWAR, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 111, 1989, p. 17-40

33 C. DE MATTEI, R. FEIGELSON, *Electrochemistry of Semiconductors and Electronics : processes and devices*, edited by J. Mc HARDY and F. LUDWIG, NOYES Publication, New Lersey, USA, 1992, p. 1-53

34 M. MURAKI, D. M. ROWE, *Proceeding of the 9th Int. Conf. on Thermoelectricity*, Passadena, Californie , USA, 1990, p. 62-75

35 A. BRENNER, *Electrodeposition of alloys : Principles and Practice*, Academic Press, New-York and London, 1963

36 J. SALAUZE, *Traité de Galvanoplastie*, DUNOD, Paris, 1956

37 E. RAUB, *der Aufbau der Galvanischen Legierungniederschläge VII, die Kupfer-Wismut und die Kupfer-Antimon legierungen*, Z. Erzberbau Metallhüttenwesen, 5, 1950, p. 153-160

38 A. BRENNER, *the Electrodeposition of Copper-Bismuth Alloys from a Perchlorate Bath*, Ph. D. Thesis, University of Maryland, 1939

39 C. FINK, O. GRAY, *Trans. Electrochem. Soc.*, 62, 1932, p. 123-128

40 E. RAUB, A. ENGEL, *der Aufbau der Galvanischen Legierungniederschläge III, die Kupfer-Blei und Silber-Wismuth Legierungen,* Z. Erzberbau Metallhüttenwesen, 41, 1950, p. 185-491

41 R. Van Der ZYPEN & Co., *British Patent*, 526, 037-1940, *French Patent*, 851, 193-1940

42 B. MILLER, A. HELLER, *Nature*, 262, 1976, p. 680-681

43 B. MILLER, S. MENEZES, A. HELLER, *J. Electroanal. Chem.*, 94, 1978, p. 85-97

44 L. PETER, *J. Electroanal. Chem.*, 98, 1979, p. 49-58

45 P. MAHAPATRA, C. ROY, *Solar Cells*, 7, 1982-1983, p. 225-232

46 A. BARANSKI, W. FAWCETT, C. GILBERT, *J. Electrochem. Soc.*, 130, 1983, p. 2423-2427

47 P. PRAMANIK, R. BHATTACHARYA, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 9, 1980, p. 2087

48 P. PRAMANIK, R. BHATTACHARYA, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 1980, p. 1857-1858

49 R. BHATTACHARYA, P. PRAMANIK, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 2, 1982, p. 332-335

50 S.BISWAS, A. MONDAL, D. MUKHERJEE, P. PRAMANIK, *J. Electrochem. Soc.*, 133, 1, 1986, p. 48-52

51 P. PRAMANIK, R. BHATTACHARYA, *J. Sol. Stat. Chem.*, 44, 1982, p. 425

52 C. D. LOKHANDE, V. YERMUNE, S. PAWAR, *J. Electrochem. Soc.*, 135, 7, 1988, p. 1852-1859

53 M. POURBAIX, *Atlas d'Equilibres Electrochimiques*, Editions GAUTHIER-VILLARS, 1963

54 G. CHARLOT, *Les Réactions Chimiques en Solution,l'Analyse Qualitative Minérale*, Editions MASSON, 1969

55 C. BOULANGER, *Thèse de l'Université de Nancy I*, 1987

56 J. M. LECUIRE, *Thèse d'Etat, Nancy I*, 1974

57 J. RUSICKA, C. G. LAMM, J. C. TJELL, *Anal. Chim. Acta*, 62, 1972, p. 15-28

58 Y. LOURIE, *Aide Mémoire de Chimie Analytique, Editions de Moscou*, 1975

59 PASCAL, *Bismuth, Tome XI*, 1958

60 C. DUVAL, *Traité de Microanalyse minérale, Tome IV*, 1957, p. 515-541

61 G. CHARLOT, *Chimie Analytiqe Quantitative, Tome II, Méthodes Sélectionnées d'Analyse Chimique des Eléments*, Editions MASSON, 1974

62 G. CHARLOT, *Chimie Analytiqe Quantitative, Tome I, Méthodes Chimiques et Physicochimiques*, Editions MASSON, 1974

63 PASCAL, *Tellure, Tome XIII, 2ème fascicule*, 1961

64 C. DUVAL, *Traité de Microanalyse minérale, Tome IV*, 1957, p. 692-707

65 L. LACOURCELLE, *Protection Contre la Corrosion*, P. U. F., 1976, p. 148-152

66 V. TADOROV, *Surfaces*, 209, 1989, p. 41-42

67 D. RUER, R. BARO, *J. Appl. Crist.*, 4, 1971, p. 321

68 A. VADON, D. RUER, R. BARO, *J. Texture*, 1, 1974, p. 195

69 SCHULZ, *J. Appl. Phys.*, 20, 1949, p. 1033

70 FIELD, MERCHANT, *J. Appl. Phys.*, 20, 1949, 741

71 J. J. HEIZMANN, C. LARUELLE, A. VADON, *J. Appl. Crist.*, 19, 1986, p. 467-472

72 H. CHAOUNI, Thèse de l'Université de Metz, 1995

73 H. H. WIEDER, *Laboratory Notes on Electrical and galvanomagnetic Measurments*, Editions ELSEVIER, 1979

74 L. J. Van Der PAUW, *Philips Res. Reports.*, 13, 1958, p. 1-9

75 L. J. Van Der PAUW, *Philips Tech. Rev.*, 20, 1958, p. 220-230

76 T. C. HARMAN, J. H. CAHN, M. J. LOGAN, *J. Appl. Phys.*, 30, 1959, 1351-1359

77 J. R. DRABBLE, R. D. GROVES, R. XOLFE, *Proc. Phys. Soc.*, 71, 1958, p. 430

78 H. J. GOLDSMID, *J. Appl. Phys.*, 32, 10, 1961, p. 2198

79 R. T. DELVES & Al., *Proc. Phys. Soc.*, 78, 1961, p. 838

80 B. A. YEFIMOVA & Al., *Fiz. Tverd. Tela*, 3, 1961, p. 2746

81 R. W. URE, *Proc. 6th Int. Conf. Phys. Semicond.*, Exeter, 1962, p. 659

82 I. A. SMIRNOV, E. V. SHADRICHEV, V. A. KUTASOV, *Soviet Physics Solids State*, 11, 1970, p. 2681

83 C. CHAMPNESS, L. KIPLING, *Canad. J. Phys.*, 44, 1966, p. 769

84 J. R. DRABBLE, *Proc. Phys. Soc.*, 72, 1958, p. 380

85 J. BLACK, E. M. CONWELL, L. SEIGLE, C. W. SPENCER, *J. Phys. Chem. Solids*, 2, 1957, p. 240

86 H. J. GOLDSMID, *Proc. Phys. Soc.*, 71, 1958, p. 633

87 B. M. GOLTSMAN, V. A. KUDINOV, I. A. SMIRNOV, *Semiconductor Thermoelectric Materials Based on Bi_2Te_3*, Nauka, Moscou, 1972

88 KIREEV, *La Physique des Semiconducteurs*, Editions de MOSCOU, 1975

89 M. CASSART, *Thèse de l'Université Catholique de Louvain La Neuve*, Belgique, 1994

90 P. A. WALKER, *Proc. Phys. Soc.*, 76, 1960, p. 113

91 M. CARLE, *Thèse de l'I.N.P.L.*, Nancy, 1992

92 T. CAILLAT, *Thèse de l'I.N.P.L.*, Nancy, 1991

93 V. F. BANKINA, N. Kh. ABRIKOSOV, *Russian J. Inorg. Chem.*, 9, 4, 1964, p. 509

94 G. R. MILLER, CHE-YU LI, C. W., *J. Appl. Phys.*, 34, 5, 1963, p. 1398

95 S. NAKIJAMA, *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 1963, p. 479

Résumé :

Ce travail démontre la possibilité de synthèse électrochimique de semi-conducteurs d'alliage bismuth-tellure développant des propriétés thermoélectriques.

L'étude analytique prouve l'électroformation directe d'un tellurure de bismuth de stoechiométrie proche de Bi_2Te_3 suivant la réaction :

$$2Bi^{3+} + 3HTeO_2^{+} + 9H^{+} + 18e^{-} \rightarrow Bi_2Te_3 + 6H_2O$$

Elle amène à la mise en place d'un protocole de synthèse intensiostatique correspondant à l'approche d'un processus industrialisable.

La stoechiométrie du matériau électrodéposé est étudiée en fonction de l'épaisseur du matériau, de la composition de la solution de synthèse, de la densité de courant appliquée, et de l'électrode support utilisée. Une étude identique conduite sur la croissance des couches montre que la texture est directement liée à la stoechiométrie et donc à la densité de courant.

Les caractérisations des propriétés électriques et thermoélectriques sont effectuées en fonction de l'épaisseur, de la stoechiométrie et de la température. Les valeurs de résistivité électrique et de pouvoir thermoélectrique sont mesurées par des technologies de haute pointe (potentiomètre thermique).

Une courte étude sur les composés ternaires à base de bismuth-tellure-sélénium, démontre les possibilités potentielles des procédés d'électrodéposition pour la synthèse de matériaux de type ternaire ou quaternaire à propriétés thermoélectriques.

Summary :

This statement shows that an electrochemical synthesis is possible for bismuth-tellurium alloys developping thermoelectrics proprieties.

The analytical study proves the direct electroformation of near stoechiometric bismuth telluride compounds. This result sets up an intensiostatic process, connected to the approach of an industrial proceeding.

The stoichiometry is studied according to the thickness, the solution composition, the applied current density and the support electrode. A same study on the compounds growth shows that the texture is directly connected to the stoichiometry and thus to the current density.

The physico-chemical, electrical and thermoelectrical caracterisations are done according to the thickness and the stoichiometry. The electrical resistivity and the thermoelectric power are measured by high technology. Measurement of the Hall effect are realised according to the temperature.

A short study on bismuth-tellurium-selenium compounds shows the possibilities of this kind of electrodeposition process for ternaries thermoelectrics compounds.