

# Caractérisation sans contact de films électrodéposés de type $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ par ellipsométrie spectroscopique



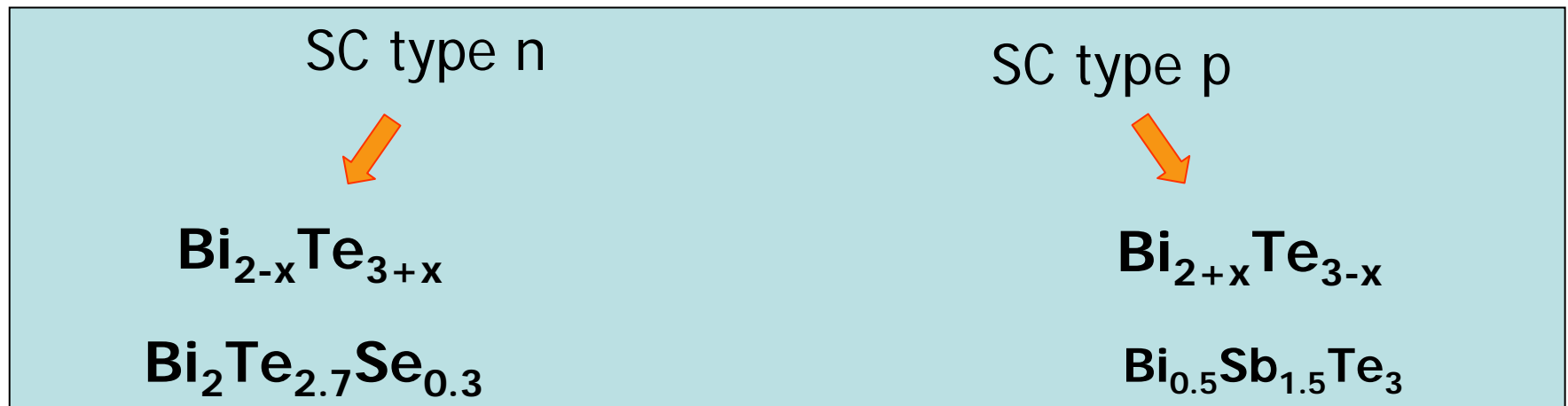
C. Boulanger, S. Diliberto, JM Lecuire, S. Roche, **N. Stein**  
Electrochimie des Matériaux  
LCSM UMR 7555

# plan

- A. Protocoles de synthèses de films par électrodéposition
- B. Caractérisations

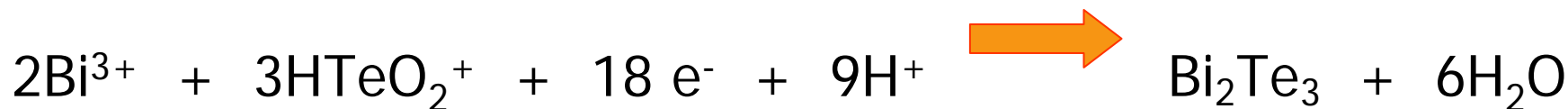
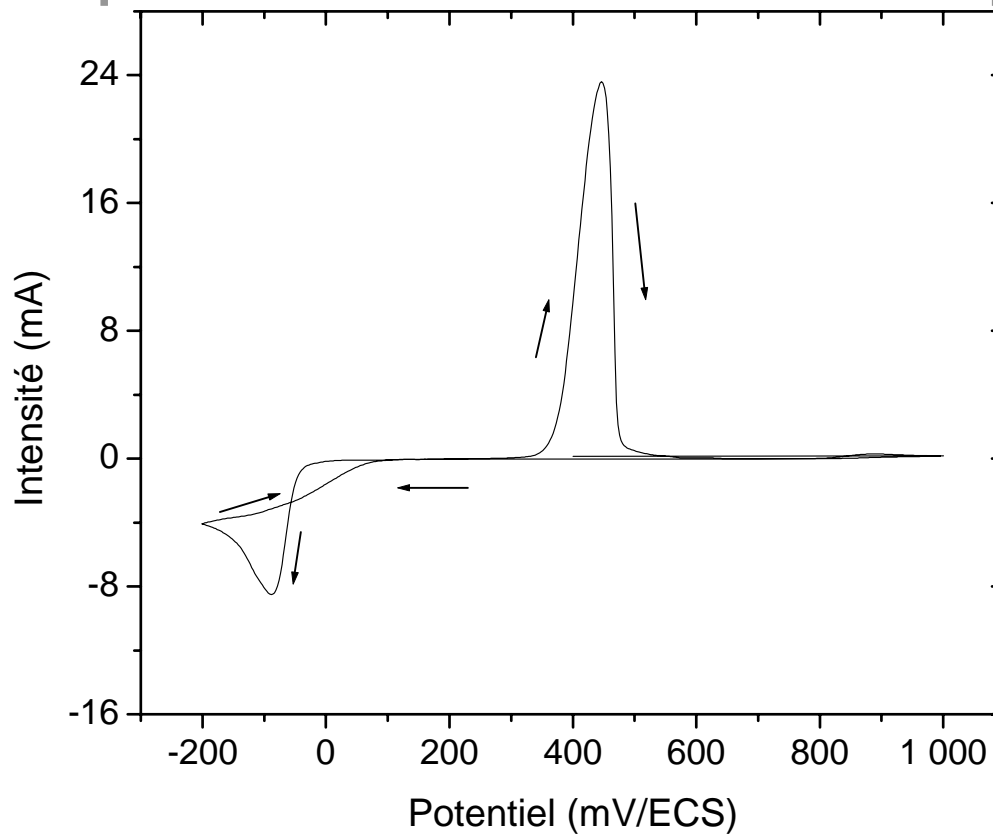
# Électrodéposition de films thermoélectriques

- Maîtrise des paramètres expérimentaux :
  - Conditions chimiques : Concentration et rapport des espèces en solution
  - Modes de dépôt : E, J, continu, pulsé
  - Contrôle de la composition des films et de leur morphologie

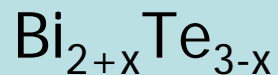
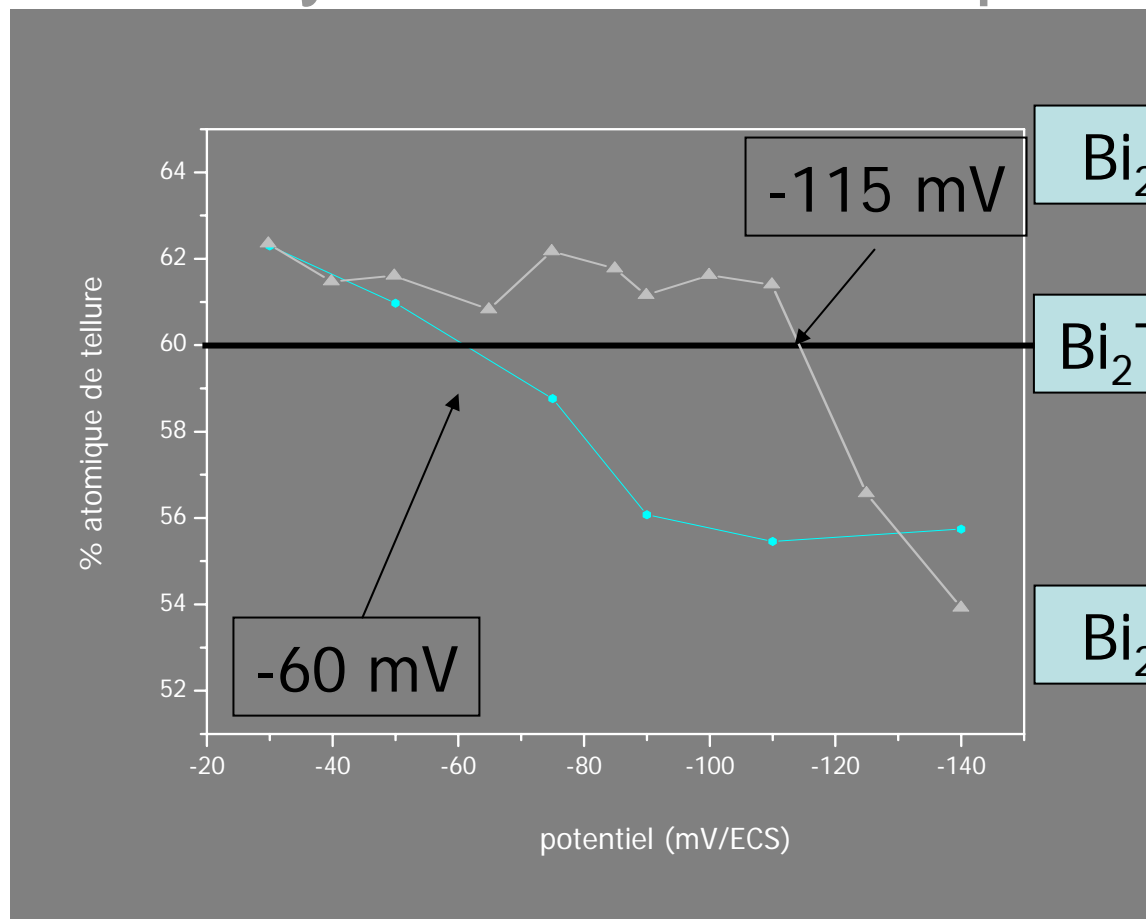


# Étude du comportement électrochimique

$[Bi^{3+}] = [HTeO_2^+] = 10^{-3} M$   
Milieu  $HNO_3$  1N



# Synthèse en mode potentiostatique



Rapport Bi/Te = 1

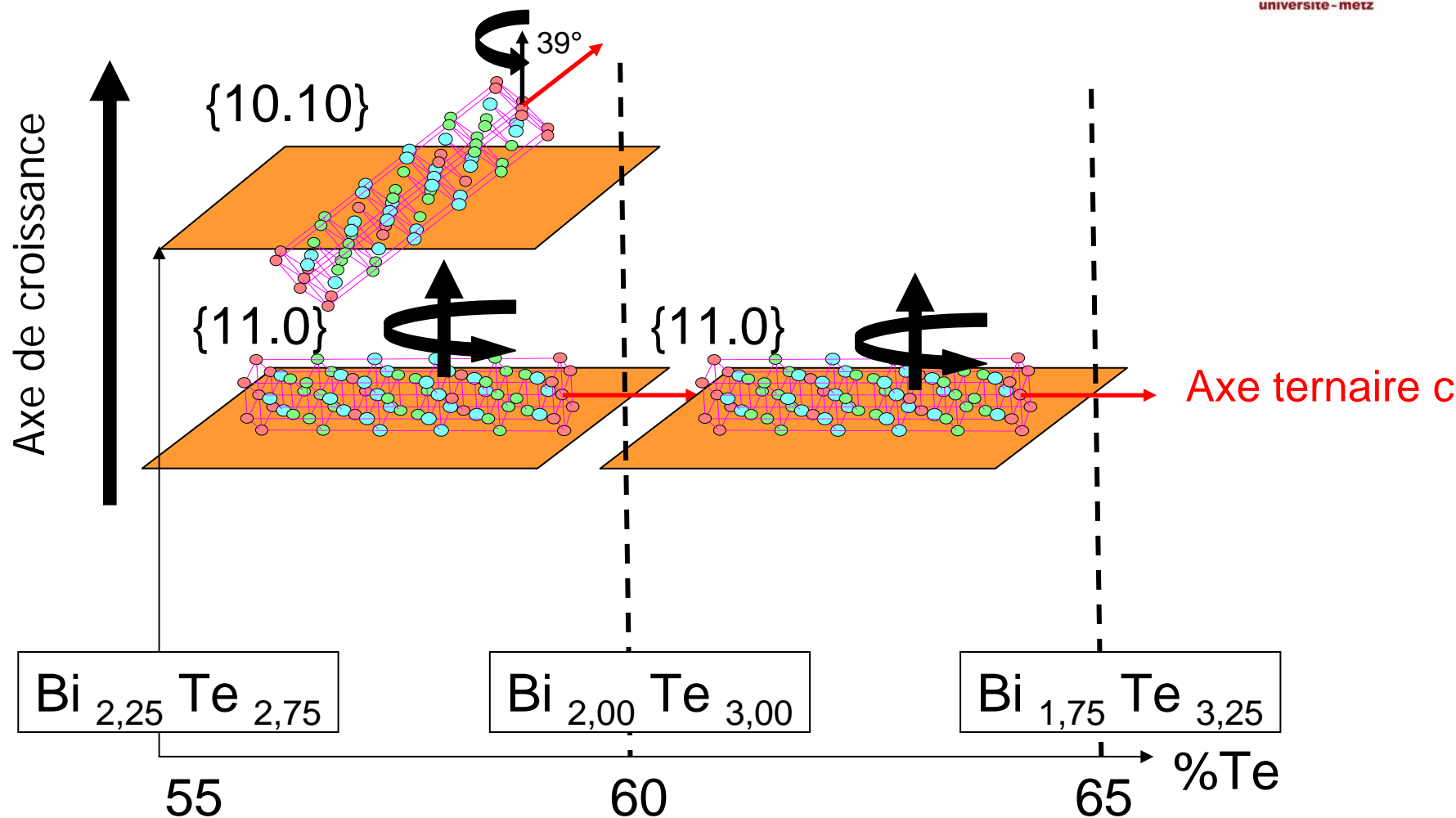
○ 10<sup>-3</sup> M

▲ 2 · 10<sup>-2</sup> M



Mode potentiostatique, galvanostatique continu

# Texture des films



 Croissance dans la direction des plans denses, meilleure conductivité

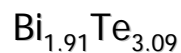
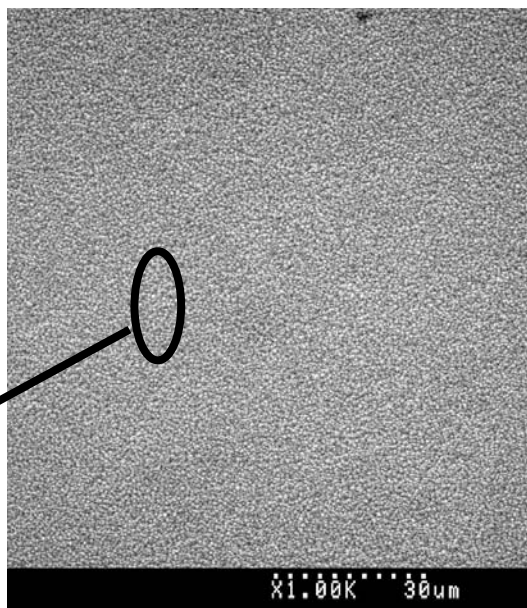
# Morphologies des électrodépôts

Mode potentiostatique

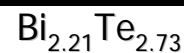
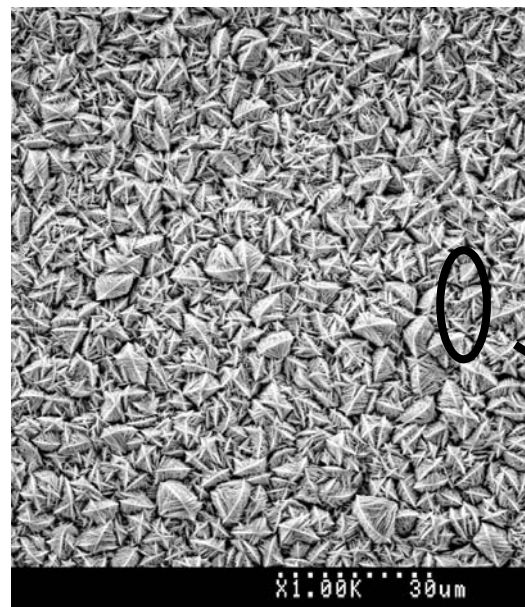
Concentrations  
 $= 10^{-2}$  M



50 nm



500 nm

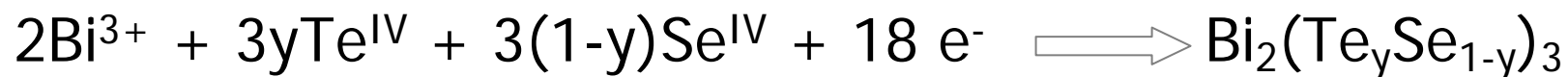


En présence de tensio actifs : rugosité  $< 10$  nm (rms)

# $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$

## Conditions expérimentales

### Principe



Electrolyte:  $|\text{HNO}_3| = 1 \text{ M}$

$|\text{Bi}^{3+}| / (|\text{Te}^{\text{IV}} + \text{Se}^{\text{IV}}|) = 1 \text{ à } 2,33$

$|\text{Bi}^{3+}| = 10^{-2} \text{ M}$

$|\text{Se}^{\text{IV}}| / |\text{Te}^{\text{IV}}| = 0,02 \text{ à } 0,15$




$\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$   
Conditions expérimentales  
Plan d'expérience



60% Bi - 36% Te - 4% Se

Electrolyte 1




$E = -55 \text{ mV/ECS}$



55% Bi - 41% Te - 4% Se

Electrolyte 2



$E = -90 \text{ mV/ECS}$

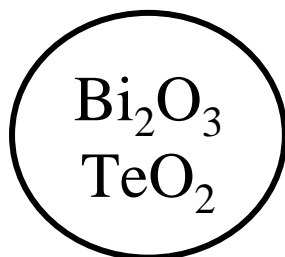
$\text{Bi}_{1.97}(\text{Te}_{0.88}\text{Se}_{0.12})_{3.03}$

$\text{Bi}_{2.20}(\text{Te}_{0.89}\text{Se}_{0.11})_{2.80}$

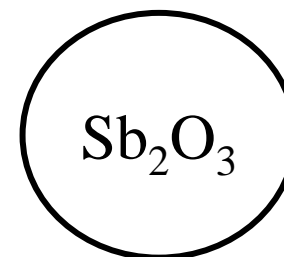


## Conditions expérimentales

### Choix de l'électrolyte



Milieu  
acide



Milieu  
acide et  
complexant

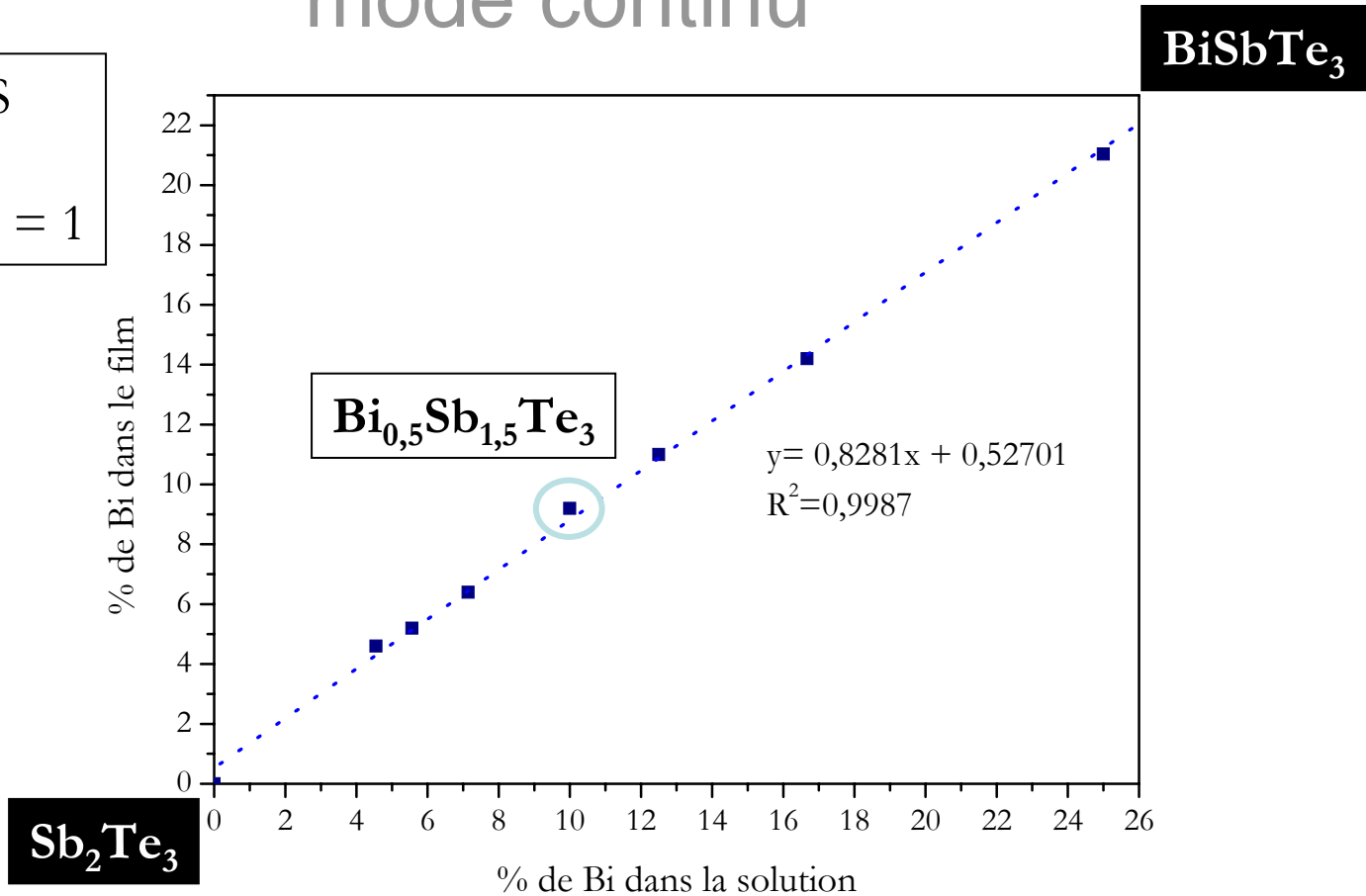
Acide perchlorique  
 $\text{HClO}_4$  1M

+

Acide tartrique  
 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  0,1M

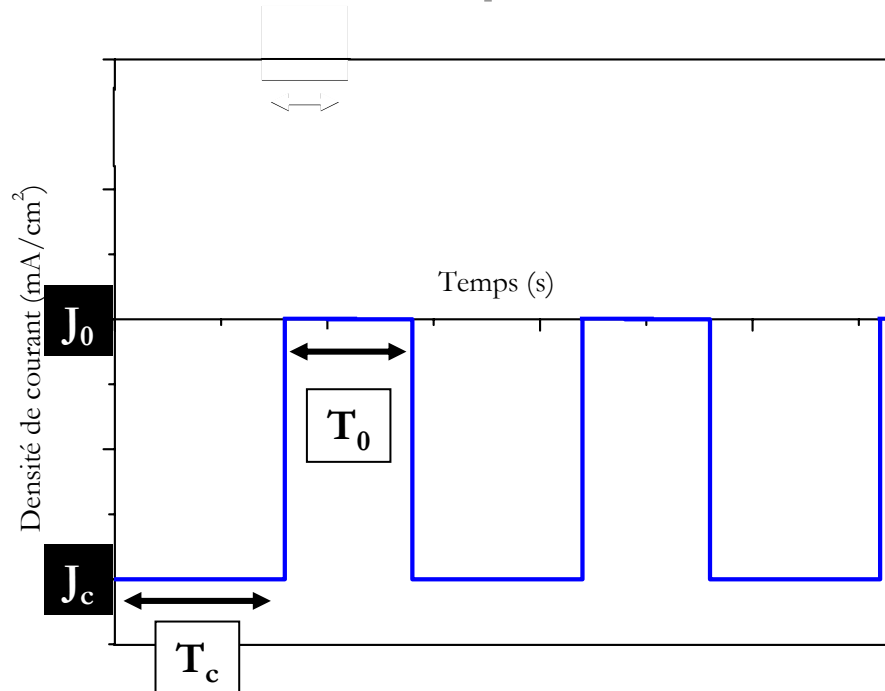
# Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> mode continu

E = -0,17 V/ECS  
[Sb]/[Bi] varie  
([Bi]+[Sb])/[Te] = 1



- Aspect pulvérulent, inhomogène, forte rugosité

# Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> mode pulsé



Première approche exploratoire

Conditions de pulse:

$T_{on} = 3 \text{ s}$  et  $T_{off} = 10 \text{ s}$

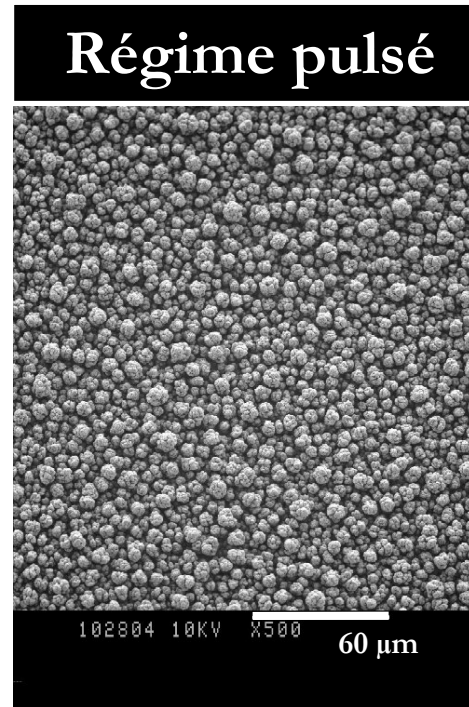
Electrolyte étudié:

Electrolyte utilisé en régime continu

$([Bi] + [Sb]) / [Te] = 10^{-2} \text{ M}$  et  $[Sb] / [Bi] = 3$

$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$   
mode pulsé

$\text{Bi}_{0,70}\text{Sb}_{0,80}\text{Te}_{3,60}$   
Rugosité = 2,24  $\mu\text{m}$



# plan

- A. Protocoles de synthèses de films par électrodéposition
- B. Caractérisations

# Caractérisations des films

- **Techniques usuelles :**

- DRX (cristallographie)
- EPMA, SFX (stoechiométrie)
- MEB, AFM (morphologie)
- Effet Hall, Van der Pauw (propriétés de transport)
- Effet Seebeck

$$Z = \frac{S^2}{\rho\kappa}$$

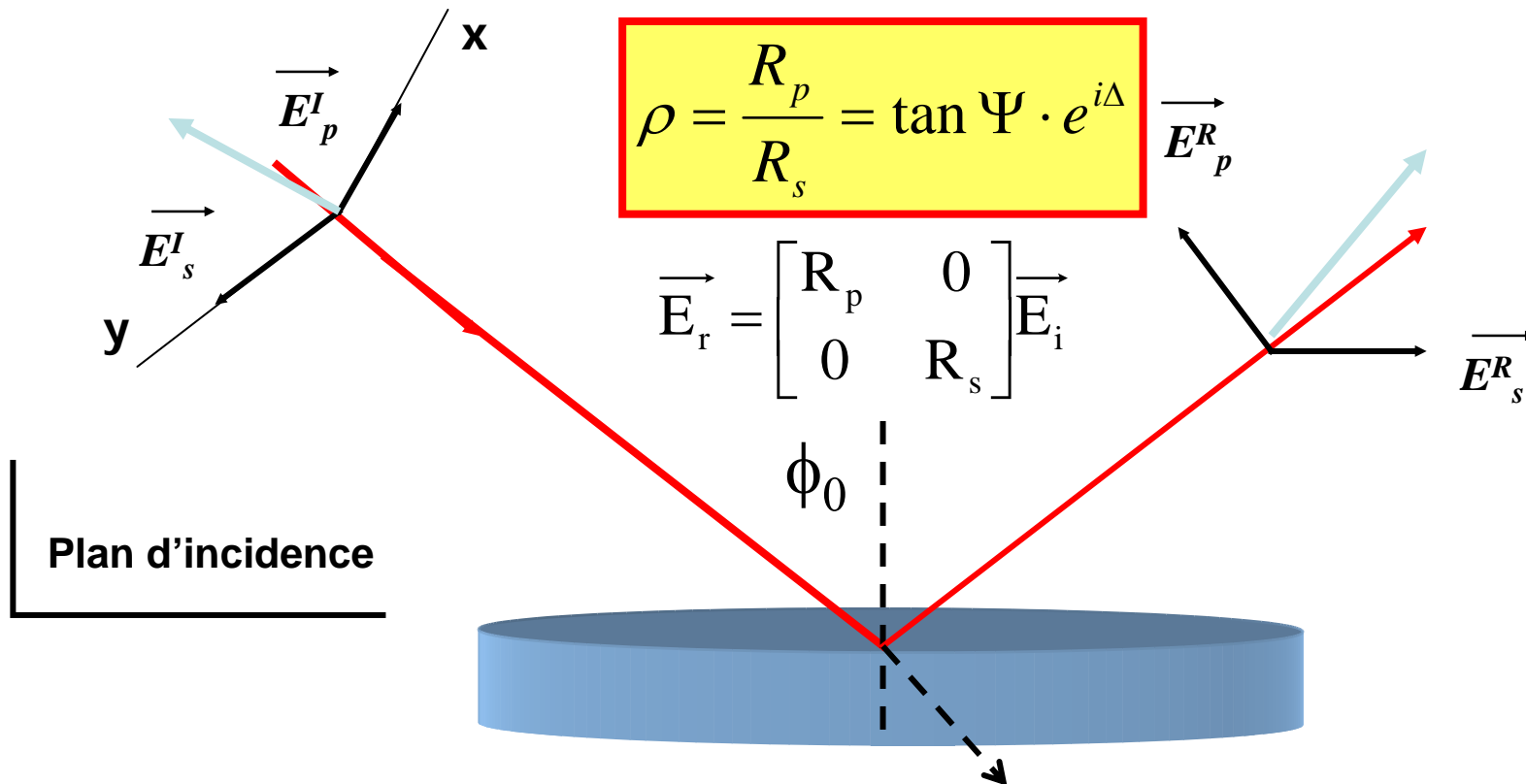
## Techniques non-contact (films minces)

### **Ellipsométrie Spectroscopique**

Spectroscopie d'Impédance

Electrochimique (Mott-Schottky)

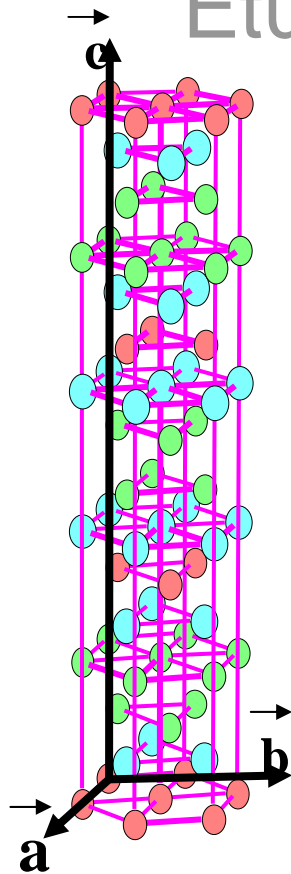
# Intérêt de l'ellipsométrie



*non destructif, mesures in situ, accès à la fonction diélectrique, morphologie...*



# Étude de l'anisotropie optique



- Maille pseudo-hexagonale
- Axe ternaire
- Anisotropie de propriétés physiques

Analyse par Matrice de Mueller

Collaboration avec la  
Division Couches Minces  
à Chilly-Mazarin (Essonne)

**HORIBA** JOBIN YVON



électrodépôt optiquement **isotrope**  
des premières monocouches atomiques  
aux films de plusieurs microns

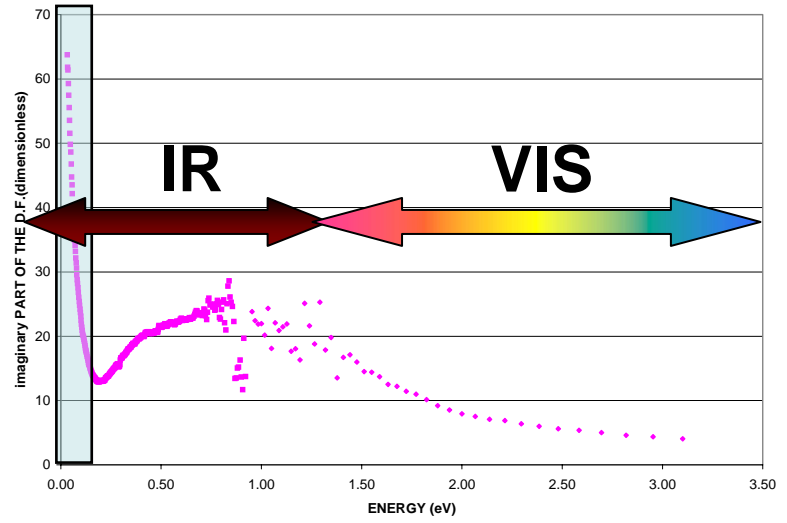
**Ellipsométrie conventionnelle suffisante**

**Film polycristallin, orientation aléatoire des cristallites sur le substrat**

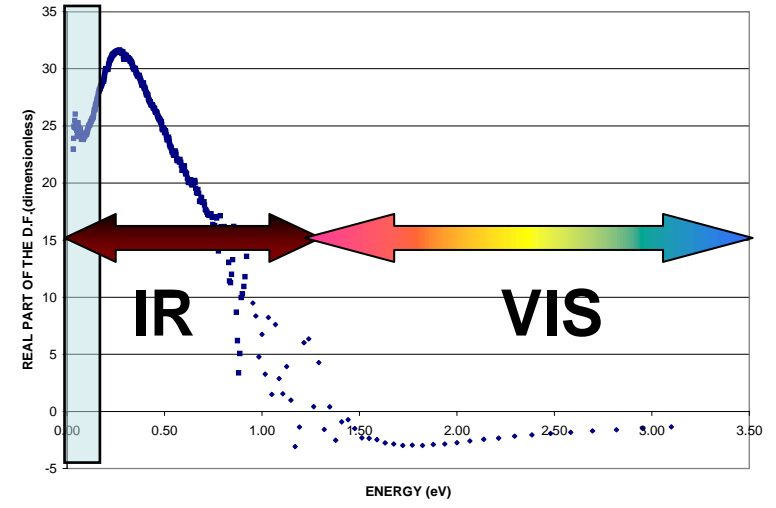


# Fonction diélectrique de $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

DIELECTRIC FUNCTION  $\epsilon$   
 (ANALYTICAL INVERSION OF THE ELLIPSOMETRIC DATAS)



DIELECTRIC FUNCTION  $\epsilon$   
 (ANALYTICAL INVERSION OF THE ELLIPSOMETRIC DATAS)



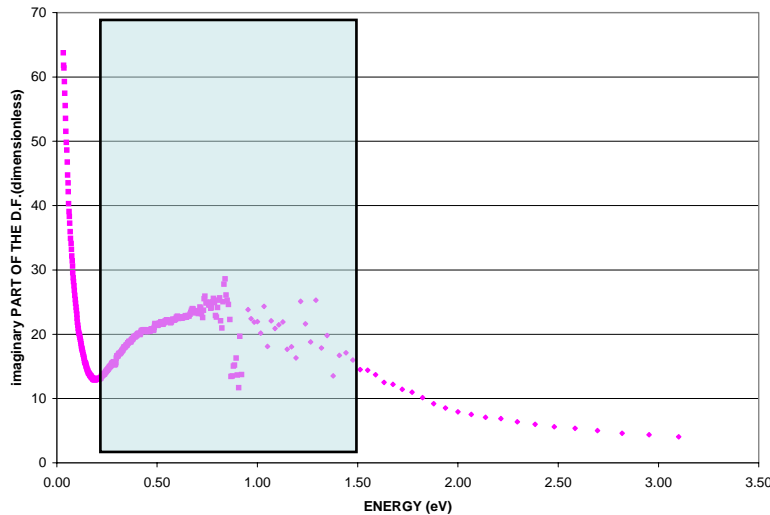
Aux plus faibles énergies :  
 Comportement métallique  
**Modèle de Drude**

$$\epsilon_{Drd}(E) = \frac{-\hbar^2}{\epsilon_0 \rho (\tau E^2 + j\hbar E)}$$

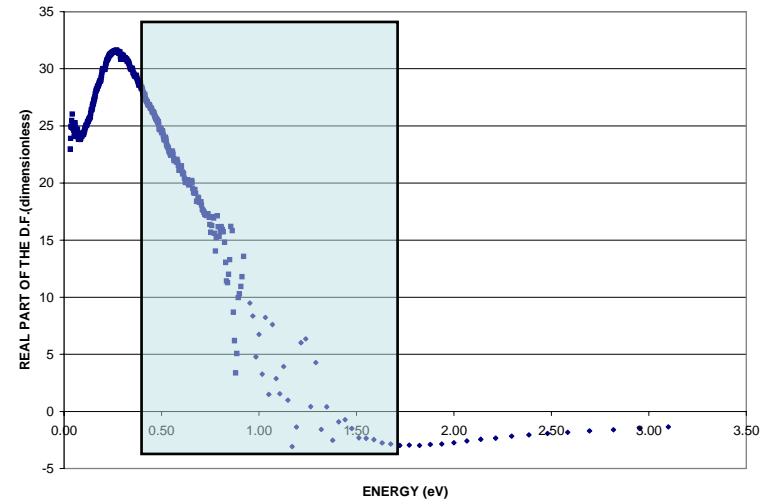
Accès à la  
 résistivité  $\rho$  et  
 au temps de  
 relaxation  $\tau$

# Fonction diélectrique de $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

DIELECTRIC FUNCTION  $\epsilon$   
(ANALYTICAL INVERSION OF THE ELLIPSOMETRIC DATAS)



DIELECTRIC FUNCTION  $\epsilon$   
(ANALYTICAL INVERSION OF THE ELLIPSOMETRIC DATAS)



Plus hautes énergies :

Comportement semi-conducteur

**Oscillateur de Tauc-Lorentz**

$$\epsilon_{TL}(E) = \epsilon_{1TL}(E) + j\epsilon_{2TL}(E)$$

$$\epsilon_{2TL}(E) = \frac{A(E - E_g)^2}{(E_2 - E_0)^2 + C^2} \frac{\Theta(E - E_g)}{E}$$

$$\epsilon_{1TL}(E) = \epsilon_1(\infty) + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \epsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi$$

Accès  
au  
gap  $E_g$

G.E. Jellison, Jr & F.A. Modine (1996)

# Résultats – $\text{Bi}_{2,02}\text{Te}_{2,98}$

- Drude

- $\rho = 29 \mu\Omega.m$
- $\tau = 2,25 \text{ fs}$

{ Film co-évaporé :  $12 \mu\Omega.m$  [1]  
 { Film électrodéposé :  $20 \mu\Omega.m$  [2]  
 Monocristal :  $40 \text{ fs}$  [3]

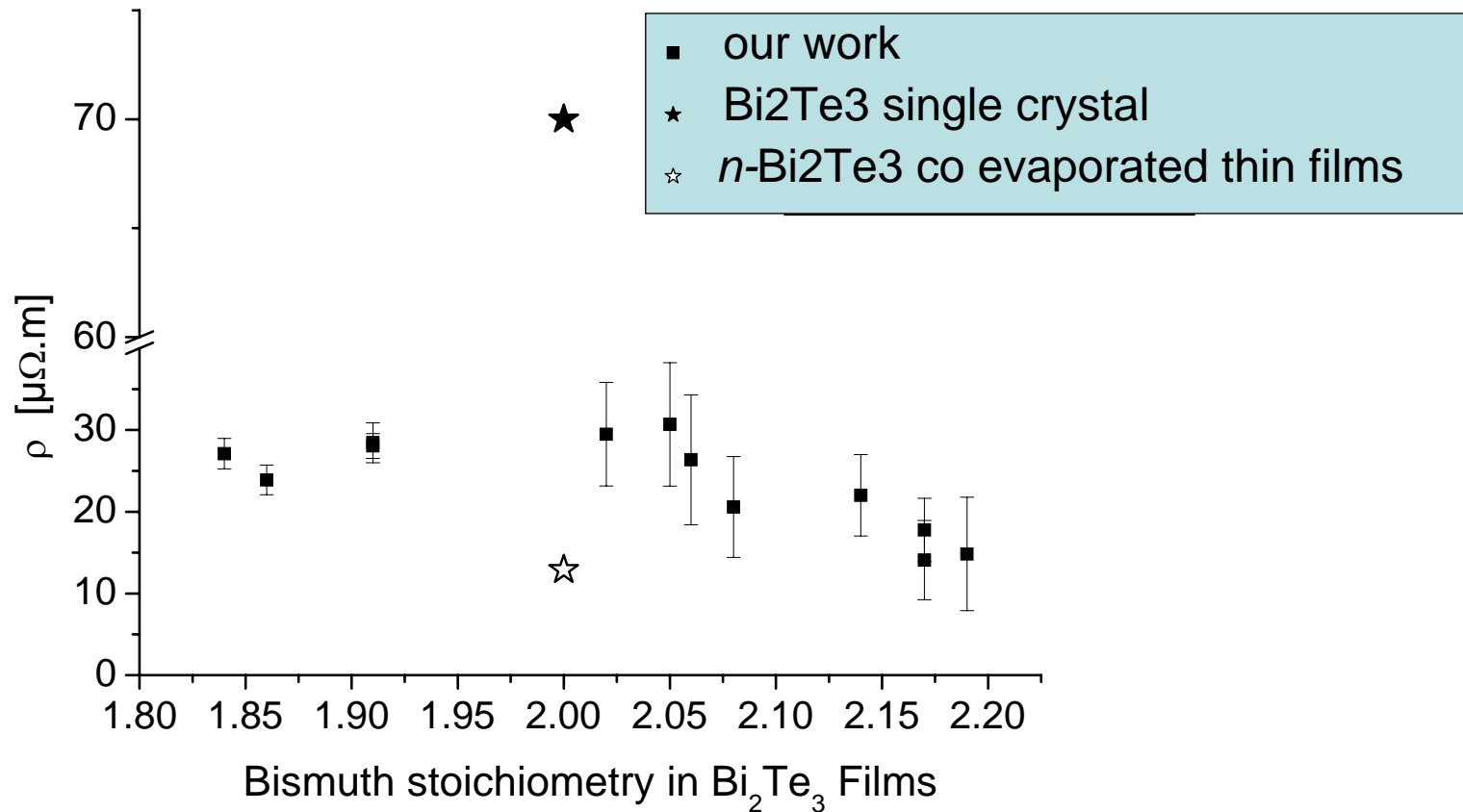
- Tauc-Lorentz

- $E_0 = 0,87$
- $A = 46$
- $C = 1,70$
- $E_g = 0,112 \text{ eV}$

**Gap optique**  
 -théorie :  $0,11-0,12 \text{ eV}$  [4,5]  
 -monocristaux :  $0,12-0,145 \text{ eV}$  [6-8]  
 -films :  $0,11 \text{ eV}$  [9]

[1] Zou *et al.* (2002) [2] Yoo *et al.* (2005) [3] Unkelbach *et al.* (1973) [4] Mishra *et al.* (1997) [5] El Kaddouri *et al.* (2000) [6] Austin (1960) [7] Sehr&Testardi (1962) [8] Greenaway & Harbeke (1965) [9] Kaddouri *et al.* (1999)

# Propriétés optiques de $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ accès à la résistivité



# Propriétés optiques de $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ autres grandeurs

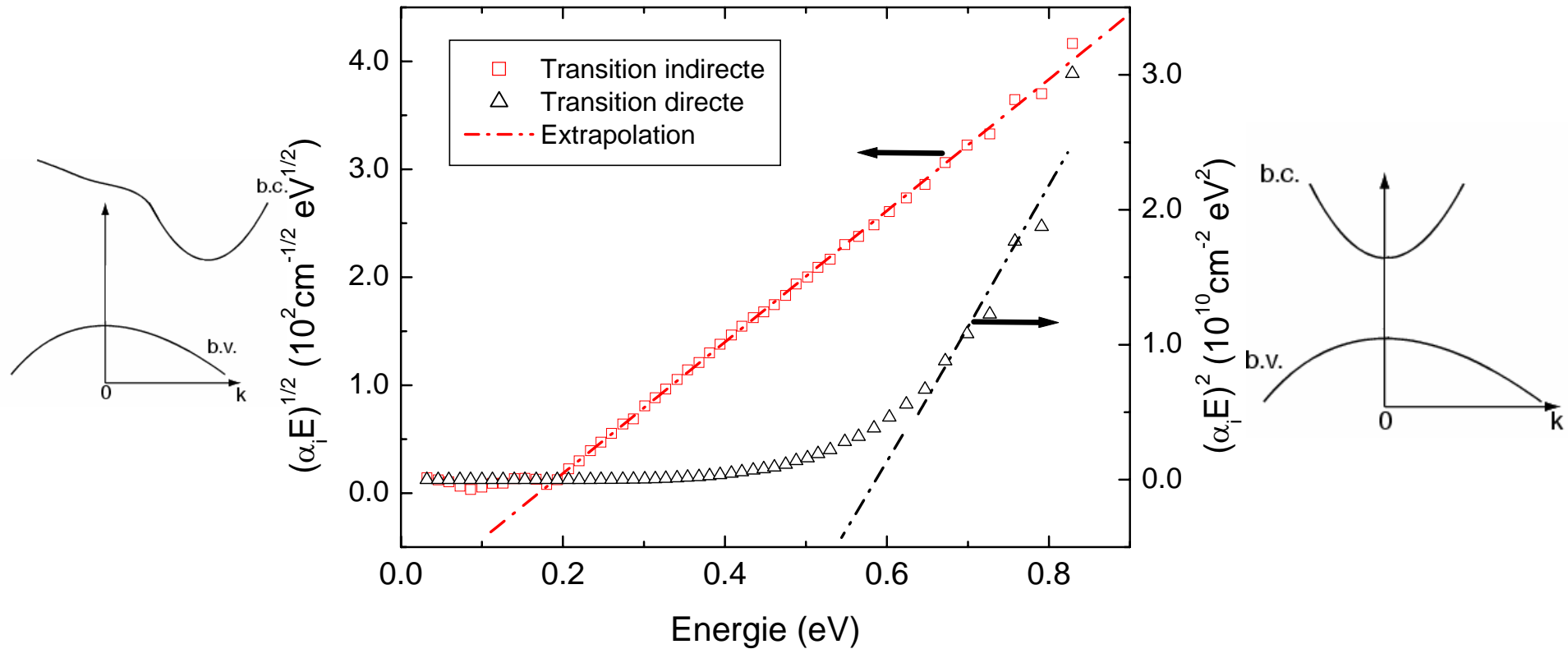
- Calcul de la **concentration en porteurs N** et de la **mobilité  $\mu$**  à partir de  $\rho, \tau$  et  $m^*$ :

( $m^* = 0,58 m_0$  pour  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ )

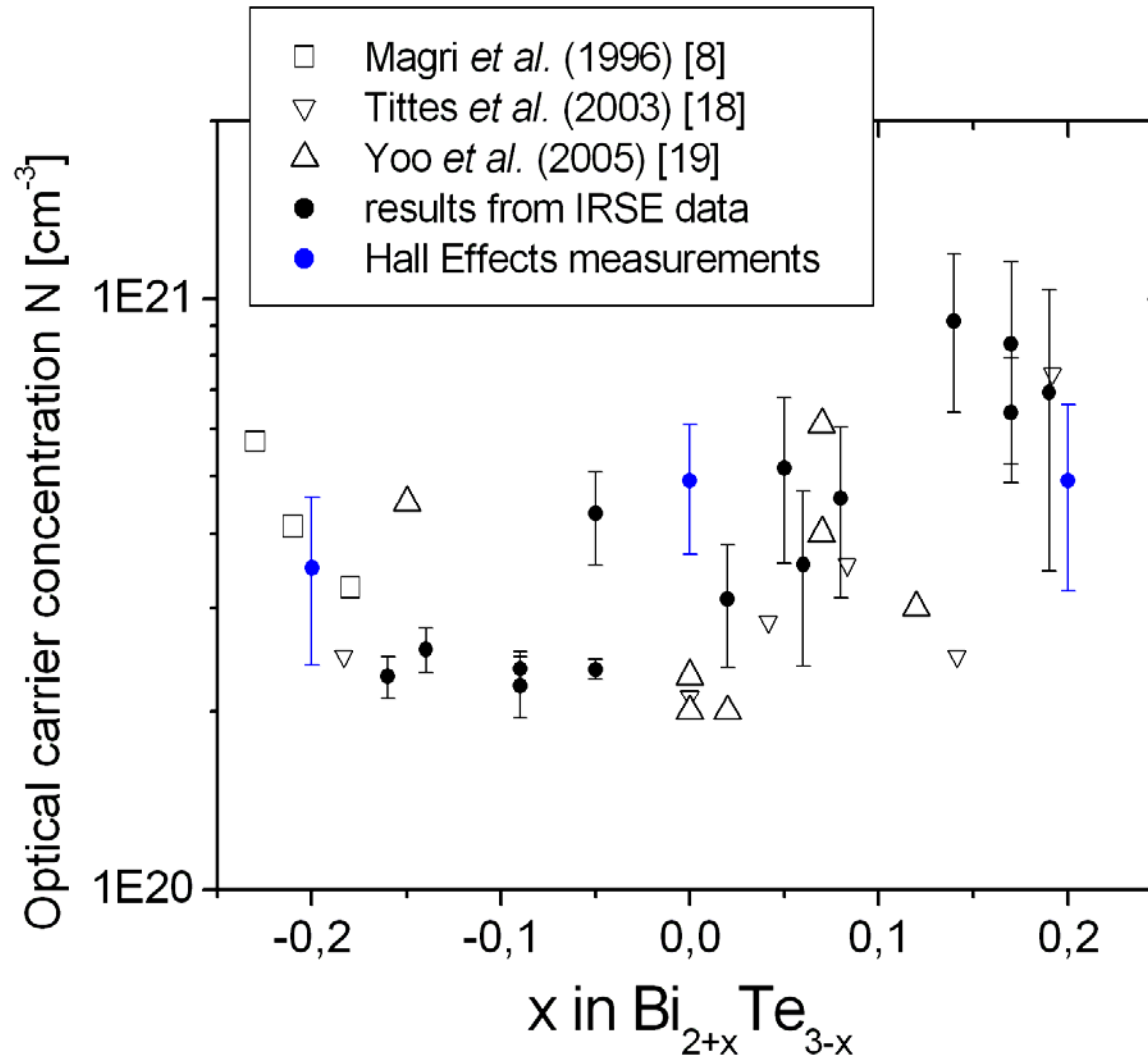
$$\rho = \frac{m^*}{Ne^2\tau} = \frac{1}{e\mu N}$$

- Accès au type de Gap : **transition indirecte** pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

# Type de transition



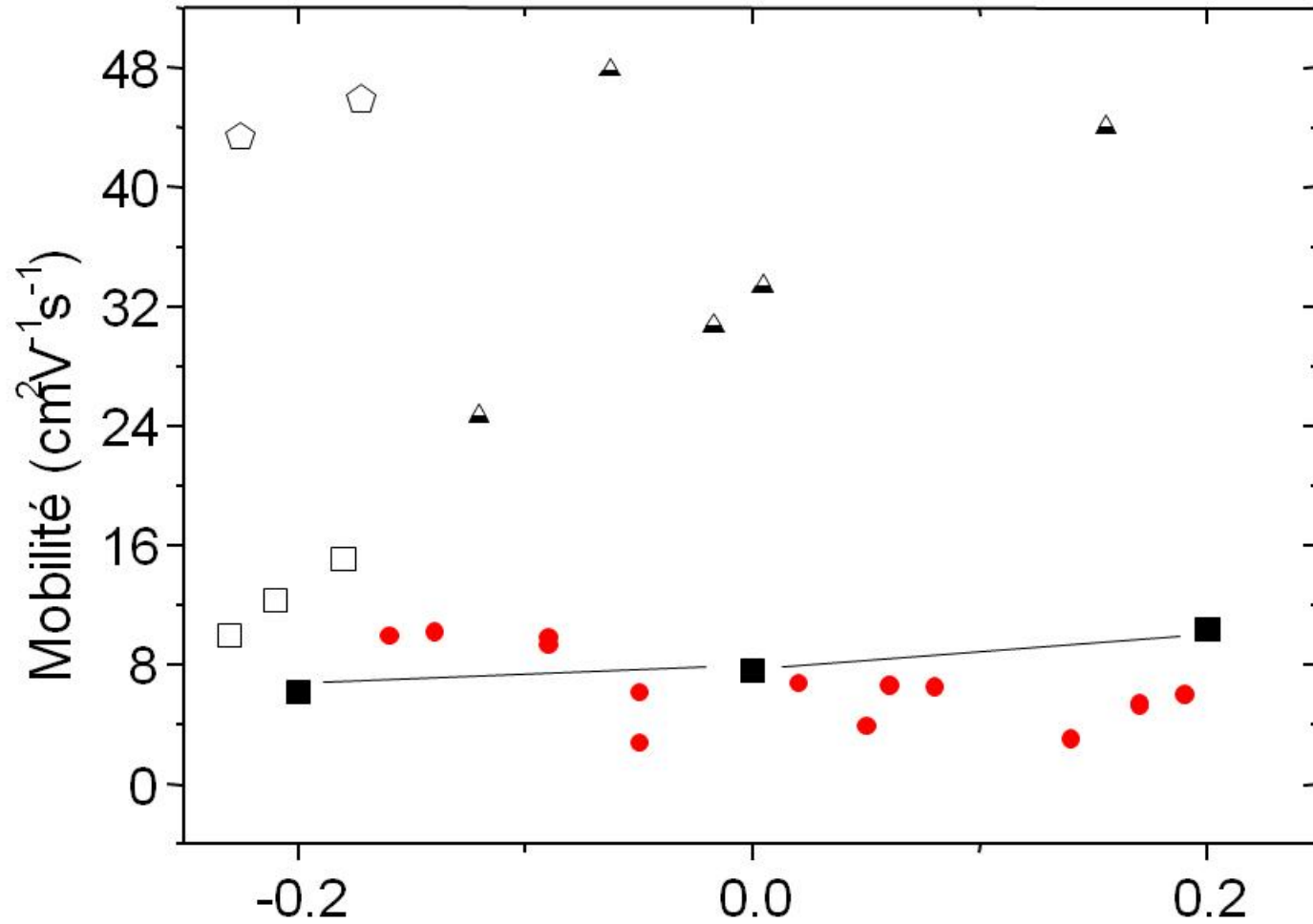
# Propriétés optiques de $\text{Bi}_2\text{Te}_3$





● Ellipsométrie

■ Effet Hall



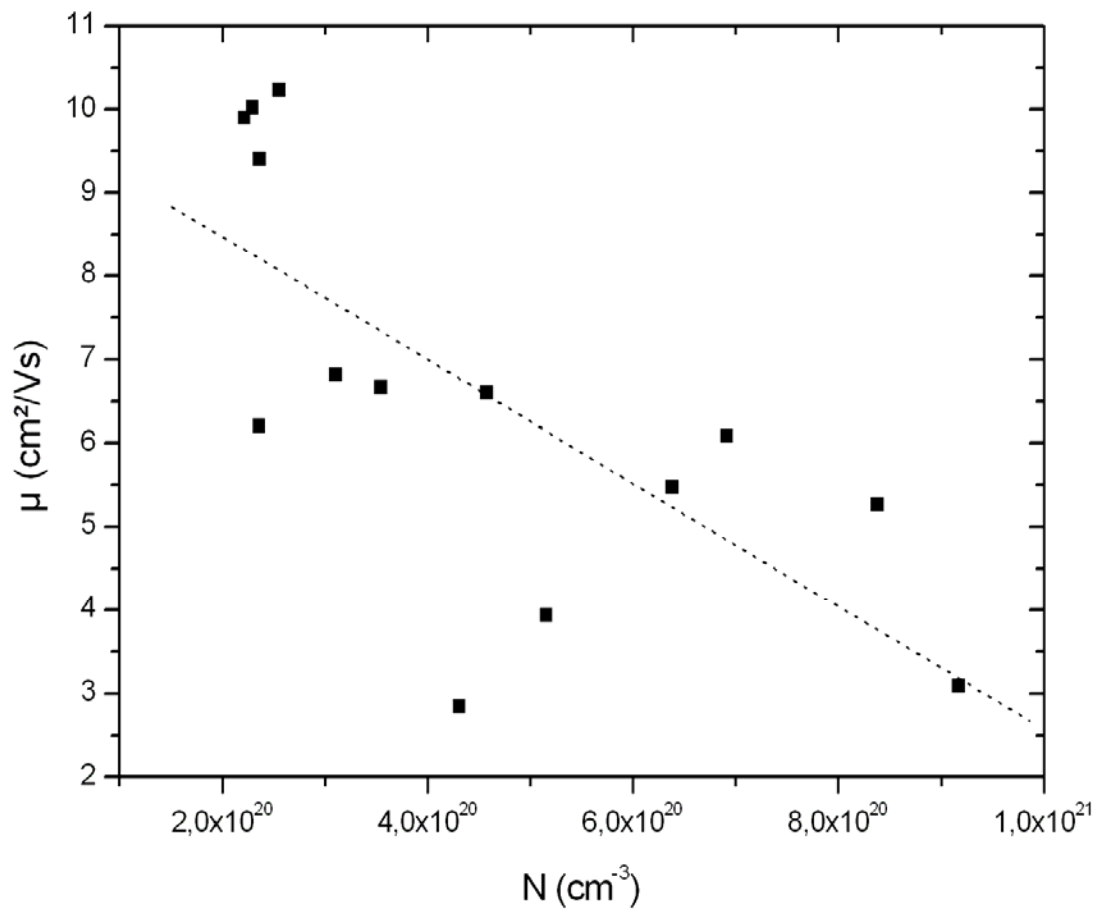
□ Magri et al. (1996)

x dans  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$

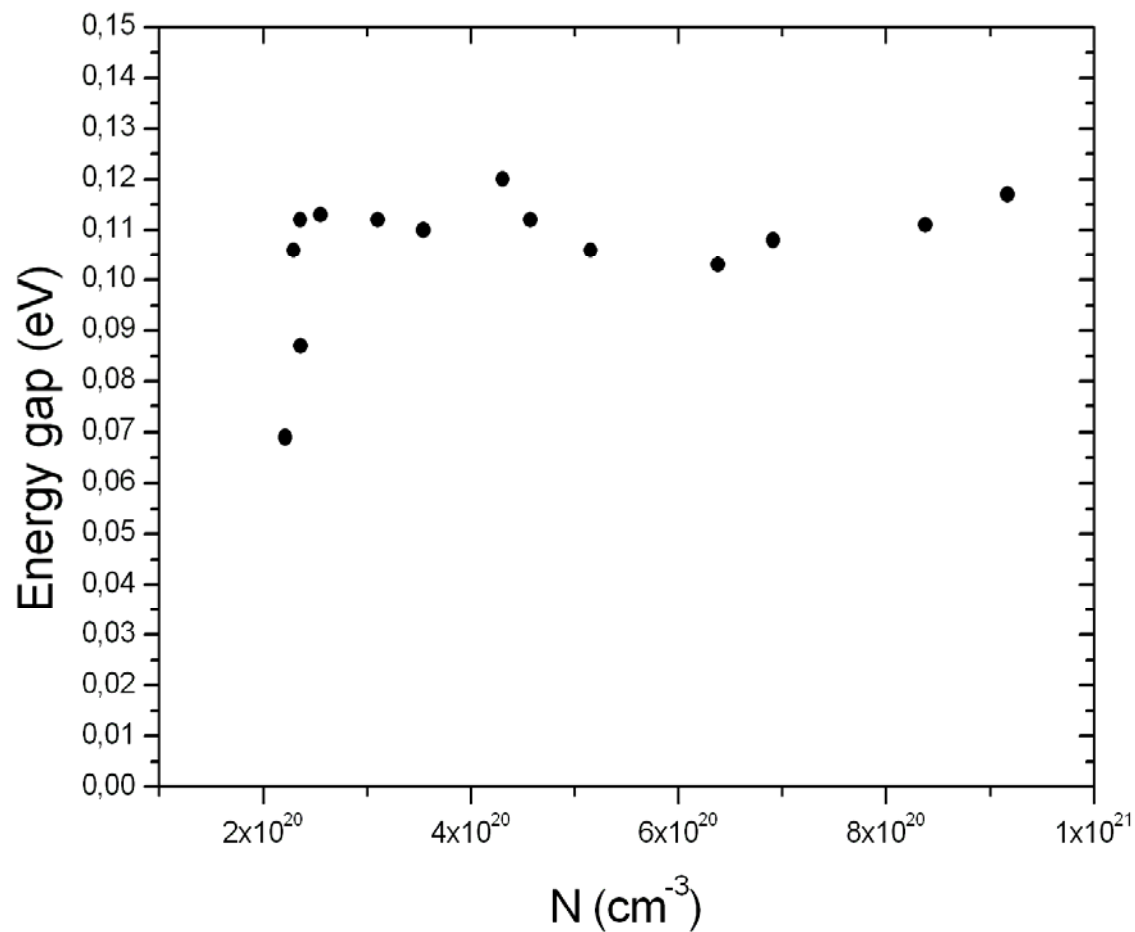
▲ Yoo et al. (2005) recuit

◊ Fleuriel et al. (1988) Monocrystal

# Mobilité et N



# Gap et N



# Propriétés thermoélectriques

- Efficacité TE à température ambiante
- Hypothèse  $\kappa = 1$  W/m/K ( $Z=S^2/\rho\kappa$ )

	Bi <sub>1,8</sub> Te <sub>3,2</sub>	Bi <sub>2,0</sub> Te <sub>3,0</sub>	Bi <sub>2,2</sub> Te <sub>2,8</sub>
S (μV/K)	-167	-115	-56
ZT	0,59	0,25	0,07

# Caractérisation sans contact de films électrodéposés de type $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ par ellipsométrie spectroscopique



C. Boulanger, S. Diliberto, JM Lecuire, S. Roche, **N. Stein**  
Electrochimie des Matériaux  
LCSM UMR 7555