

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE-PHYSIQUE

THEME

**Etude de l'électrocristallisation du bismuth sur un substrat
monocristallin de silicium**

Présenté par : **CHEBLI Souad**

Soutenu publiquement, le 02/ 07/ 2019, devant le Jury composé de :

<i>KADRI Abdelaziz</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Président</i>
<i>BOUDINAR Salem</i>	<i>MCB</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Encadreur</i>
<i>BENBRAHIM Nassima</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>HAMADOU Lamia</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examinatrice</i>

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou
Faculté des sciences
Département de chimie



*Laboratoire de Physique
et Chimie des Matériaux*



MEMOIRE DE MASTER

SPECIALIE : CHIMIE

OPTION: CHIMIE-PHYSIQUE

Présenté par :

M^{ELLE} CHEBLI Souad

**Etude de l'électrocristallisation du bismuth sur un substrat monocristallin
de silicium**

Devant le jury d'examen composé de :

<i>KADRI Abdelaziz</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Président</i>
<i>BOUDINAR Salem</i>	<i>MCB</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Encadreur</i>
<i>BENBRAHIM Nassima</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>HAMADOU Lamia</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examinatrice</i>

Remerciements

Je remercie en premier lieu **DIEU** de m'avoir donné le courage et la patience pour réaliser et finir ce travail.

Ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

À travers ces quelques mots, je souhaiterais dire un grand merci à toutes les personnes qui ont participé au bon déroulement de ce travail de master et celles qui m'ont soutenu.

Je commencerais par exprimer ma profonde reconnaissance à mon encadreur Mr **BOUDINAR Salem**, Maître de Conférences B à l'UMMTO pour avoir suivi et corrigé mes travaux, pour sa disponibilité, ses précieux conseils ainsi que l'aide et le temps qu'il a bien voulu me consacrer.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Madame le Professeur **BENBRAHIM Nassima**, directrice du LPCM, d'avoir accepté d'effectuer mon stage de master au sein de son laboratoire, et aussi pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant d'être membre de jury de ce mémoire.

Je tiens à exprimer aussi ma profonde reconnaissance à Monsieur **KADRI Aziz**, Professeur à l'UMMTO pour ses précieux conseils, sa générosité et pour m'avoir initié à ce domaine. Merci d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire

Je remercie également Madame **HAMADOU Lamia** professeur à l'UMMTO, d'avoir accepté d'être membre de jury.

Mes prochains remerciements s'adressent à Mr **MERZOUK Tahar**, Ingénieur de Laboratoire LPCM pour son hospitalité et sa gentillesse.

Mes remerciements vont également à tous mes camarades et aux membres d'équipes de laboratoire de recherche LPCM pour leurs accueils chaleureux et leurs gentillesse.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Que ce travail témoigne de mes respects :

À mes chers parents

Grâce à leurs tendres encouragements et leurs grands sacrifices, ils ont pu créer le climat affectueux et propice à la poursuite de mes études. Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération et mes profonds sentiments envers eux. Je prie le bon Dieu de les bénir, de veiller sur eux, en espérant qu'ils seront toujours fiers de moi.

À mon fiancer Sofiane

Merci pour ton soutien, ta confiance et ta présence à mes côtés. Tes conseils ont été toujours pour moi un immense trésor.

À ma très chère grand-mère

L'ange de ma vie.

À mes très chères frères et sœurs

Dieu vous bénissent.

À toute ma famille

Un grand merci.

À mes amies

Qui me soutienne.

Un grand Merci pour toutes les personnes qui m'ont aidé

Tables des Matières

Introduction générale.....	1
<i>Chapitre I : Etude bibliographique</i>	
I.1. Généralités sur le bismuth	3
I.1.1. Diagramme E-pH du bismuth.....	4
I.2. Principe d'un dépôt électrochimique.....	5
I.2.1. Généralités	5
I.2.2. Notions d'électrochimie.....	6
I.2.3. Courants Faradiques	7
I.3. Processus de formation d'un dépôt électrochimique	7
a-Transfert de masse.....	7
b-Transfert de charge.....	8
c-Cristallisation... ..	8
I.4. Nucléation et croissance cristalline.....	9
I.4.1. Principe de l'électrocristallisation.....	9
I.4.2. Nucléation électrochimique.....	9
I.4.3. Croissance cristalline.....	10
I.5. Cinétique de nucléation.....	10
I.6. Modèle de Scharifker et Hills (nucléation 3D)	11
I.7. Description énergétique de semiconducteur (SC), électrolyte (EL) et de l'interface SC/EL.....	14
I.7.1. Semiconducteur.....	14
I.7.2. Electrolyte.....	15
I.7.3. Interface semiconducteur (n-SC) /électrolyte	15
I.7.4. Diagramme énergétique.....	16
<i>Chapitre II : Techniques et Méthodes expérimentales</i>	
II.1. Techniques et conditions expérimentales	20
II.1.1. Montage et appareillage électrochimique	20
II.1.2. Description du milieu d'étude.....	21
II.1.3. Préparation des échantillons.....	21
II.2. Techniques de caractérisation.....	22
II.2.1. Voltammétrie cyclique	22
II.2.2. Chronoampérométrie	23
II.2.3. La microscopie électronique à balayage.....	24
II.2.4. La diffraction des rayons X	25
II.2.5. Mesures de Mott-Schottky.....	26
II.2.6. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	26

II.2.7. La spectroscopie Ultraviolet-Visible	27
II.2.8. Photoluminescence	27

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction.....	28
III.2. Processus de transfert de charges à l'interface SC/EL.....	28
III.2.1. Construction du diagramme d'énergie de bandes n-Si / Electrolyte (Bi ³⁺ /Bi)	28
a- Calcul de potentiel thermodynamique de Nernst.....	28
b- Détermination des caractéristiques semiconductrices de Silicium à partir de l'analyse de la courbe Mott-Schottky.....	29
III.3. Analyse électrochimique de la cinétique de dépôt.....	32
a- Etude voltammétrique.....	32
b- Etude chronoampérométrique	34
III.4. Modélisation des courants de transition du bismuth.....	35
III.5. Simulation avec la relation de Cottrell	39
III.6. Etude par microscopie électronique à balayage (MEB).....	40
a- Etude en fonction du potentiel.....	41
b- Etude en fonction du temps.....	42
III.7. Caractérisation structurale des films de bismuth.....	42
III.8. Caractérisations électroniques et optiques des films de bismuth.....	44
III.8.1. Caractérisations électroniques.....	44
a- Mesure de Mott-Schottky.....	44
b- Courbes d'impédance.....	45
III.8.2. Caractérisations optiques.....	47
a- Spectroscopie UV-Visible.....	47
b- Etude par photoluminescence	49
III.10. Application : Photoréactivité des films de bismuth.....	50
III.10.1. Présentation de l'acide Gallique	50
III.8.2. Dégradation photocatalytique de l'acide Gallique.....	51
Conclusion générale.....	54

Références bibliographiques

Introduction générale

L'étude de la croissance des films minces sur des surfaces semiconductrices a suscité un grand intérêt auprès de la communauté scientifique. En effet, le dépôt des films minces sur un substrat semiconducteur combinant les propriétés individuelles du métal et du semiconducteur présente des applications technologiques très actuelles dans plusieurs domaines d'application comme la photocatalyse, la conversion d'énergie, en particulier l'énergie solaire dite énergie propre, où le défi est de capter le maximum de rayonnement du spectre solaire. Ces dernières impliquent généralement l'aspect électronique de l'interface métal/semiconducteur qui dépend de la taille et de la forme du métal mais aussi de sa nature. Le bismuth (Bi) est un semimétal à faible gap ($\sim 0.4\text{eV}$) [1], qui a fait l'objet de plusieurs études en raison de ces propriétés physiques remarquables : une large magnéto-résistance, thermoélectricité importante, etc. Très récemment, le bismuth sous formes de nanoparticules (NPs) et de films minces a également montré des propriétés plasmoniques intéressantes [2,3]. L'interaction des nanoparticules de Bi avec la lumière provoque une oscillation collective des électrons libres de la bande de conduction pour induire le phénomène de résonance plasmon de surface (SPR). Ce phénomène se traduit par une forte absorption optique résonante notamment dans le domaine des radiations UV. Dans ce contexte, notre choix s'est porté sur l'électrodéposition du bismuth sur un substrat monocristallin de silicium.

Dans la première partie du présent travail, nous nous sommes intéressés aux mécanismes de nucléation et de croissance du bismuth sur un substrat monocristallin de silicium en utilisant le modèle de Scharifker et Hills (SH). La deuxième partie a été consacrée aux caractérisations morphologiques, structurales, électroniques et optiques des films de bismuth.

Pour bien mener notre travail, ce mémoire est divisé en trois chapitres :

Le **premier chapitre** : synthèse bibliographique, est consacré à l'étude bibliographique relative à notre thème de recherche. Nous avons commencé par la présentation de quelques propriétés du bismuth. Par la suite, un aperçu sur le processus de formation et de croissance d'un dépôt électrochimique et sur l'interface semiconducteur / électrolyte.

Le **deuxième chapitre** est réservé à la description des techniques et méthodes expérimentales utilisées pour la synthèse et la caractérisation des films minces de bismuth.

Le **troisième chapitre** intitulé : résultats et discussions, regroupe les différents résultats expérimentaux obtenus.

- ❖ La première partie est consacrée à la caractérisation de l'interface n-Si(111)/électrolyte.
- ❖ La seconde partie porte sur l'étude du mécanisme de la nucléation et de la croissance électrochimique des films de bismuth.
- ❖ La troisième partie présente la synthèse des films de bismuth et leurs caractérisations morphologiques, structurales, électroniques et optiques. Enfin, nous avons discuté les résultats relatifs aux tests préliminaires de la dégradation photocatalytique de l'acide Gallique en présence des films de Bi.

Nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus.

Chapitre I :

Etude bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Généralités sur le bismuth :

Le bismuth est un élément chimique à reflet rougeâtre brillant, lourd, dur et cassant. Il est obtenu à partir de son minerai (le bismute). Le bismuth est un élément de numéro atomique 83, du groupe V du tableau périodique et de configuration électronique s^2p^3 . Sa structure électronique correspond à $[\text{Xe}] (4f)^{14} (5d)^{10} (6s)^2(6p)^3$ justifie ses degrés d'oxydation (+III) et (+V) par la perte de 3 ou 5 électrons respectivement. D'autre part, il fait partie des éléments semimétalliques à faible gap, caractérisé par un très petit nombre de charges libres. Ce gap présente des propriétés physiques particulières qui le distingue des autres métaux et des semiconducteurs. Ceci provient du fait que la bande de conduction et la bande de valence de ce solide se recouvrent peu [4]. Cet élément est le plus diamagnétique de tous les métaux, et sa conductivité thermique est inférieure à n'importe quel autre métal sauf le mercure. Il a une résistance électrique élevée, et un effet Hall le plus élevé par rapport aux autres métaux (c.-à-d : une résistance électrique importante une fois placé dans un champ magnétique). Le bismuth présente aussi des propriétés thermoélectriques remarquables [5,6], il est capable de convertir l'énergie thermique en énergie électrique et vice-versa. En raison de son potentiel d'équilibre positif ($E=0,308 \text{ V/SHE}$), le bismuth peut être utilisé comme renfort dans les alliages polymères conducteurs pour améliorer leur tenue à la corrosion.

Le bismuth est connu aussi pour ses propriétés plasmoniques intéressantes. Les nanoparticules de bismuth (NPs) en interaction avec la lumière sont le siège d'oscillations collectives des électrons libres de la bande de conduction pour induire le phénomène SPR. Ce phénomène donne lieu à une forte absorption optique dans le domaine UV-Visible [7,8].

Et par rapport à ses propriétés cristallines, le bismuth se cristallise dans une structure rhomboédrique. La maille rhomboédrique est une maille primitive avec 2 atomes par maille (Fig.1, en trait vert). Au regard de la maille conventionnelle, celle-ci a une forme hexagonale ($a = 4,5332 \text{ \AA}$ et $c = 11,7967 \text{ \AA}$) et comporte 6 atomes par maille (Fig I.1) (trait rose en pointillé).

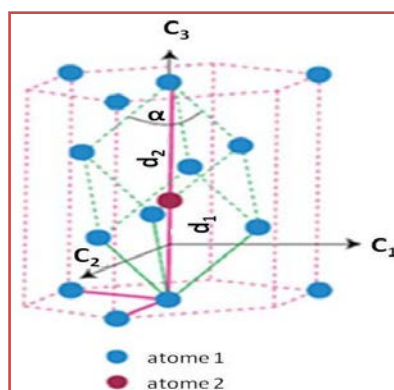


Figure I.1 : Structure cristalline du bismuth.

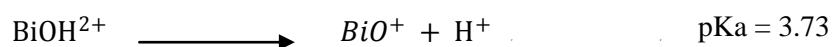
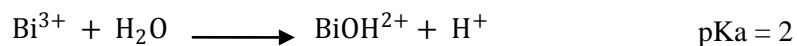
Les différentes propriétés physico-chimiques du bismuth sont résumées dans le Tableau I.1 suivant :

Tableau I.1 : Récapitulatif de quelques propriétés physico-chimiques du bismuth.

Nom, symbole	Bismuth, Bi
Numéro atomique	83
Groupe, période, bloc	5, 6, p
Configuration électronique	[Xe] 4f14 5d10 6s2 6p3
Système cristallin	rhomboédrique et monoclinique
Electronégativité de pauling	1.9
Rayon atomique	0.152nm
Masse atomique	208.98 g.mol ⁻¹
Masse volumique	9.79 g.cm ⁻³
Point de fusion	271.4 °C
Point d'ébullition	1564 °C
Energie de fusion	51816 J.Kg ⁻¹
Energie de vaporisation	151 KJ.mol ⁻¹
Conductivité électrique	0.867.10 ⁶ S.m ⁻¹
Conductivité thermique	7.87 W.m ⁻¹ .K ⁻¹

I.1.1. Diagramme E-pH de bismuth:

Vu que la taille et la charge du bismuth, le cation Bi³⁺ développe un caractère acide en solution aqueuse qui se caractérise par les couples suivants :



Le bismuth apparait comme un élément stable dans le diagramme d'équilibre E-pH en milieu aqueux avec la formation d'ions Bi^{3+} , BiOH^{2+} et BiO^+ en fonction du pH (Fig I.2). Par contre en milieu très acide le bismuth se présente sous forme d'espèce dissoute de degré d'oxydation (+III).

Pour une bonne stabilité des solutions et afin d'éviter la précipitation du bismuth et favoriser la formation des espèces Bi^{3+} , il est nécessaire de travailler en milieu très acide ($\text{pH} \leq 2$). Par contre, le bismuth est très peu soluble en milieu neutre ou basique. Pour maintenir cette forme en milieu non acide, il est nécessaire de travailler en milieu complexé.

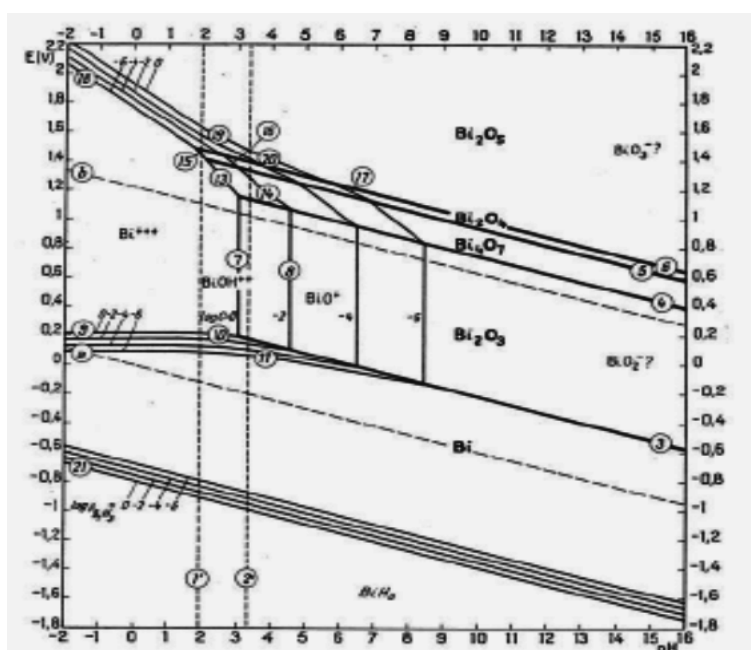


Figure I.2 : Diagramme d'équilibre E-pH du système bismuth-eau à 25°C.

I.2. Principe d'un dépôt électrochimique :

I.2.1. Généralités :

En plus de toutes les techniques physiques (évaporation sous vide, épitaxie par jet moléculaire, etc) de préparation des films minces, il existe d'autres procédés nettement moins

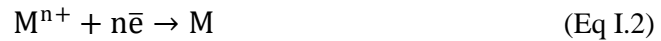
couteux et simples qui permettent d'obtenir des films minces de bonne qualité, à titre d'exemple, nous pouvons citer la CVD (dépôt chimique en phase vapeur), le dépôt par sol-gel, et plus particulièrement l'électrodéposition .

Dans notre étude l'électrodéposition a été utilisée pour l'étude de l'électrocristallisation de bismuth sur un substrat monocristallin de silicium, cette technique permet de faire varier plusieurs paramètres expérimentaux comme le potentiel, le temps, le pH de la solution, la température et le mode de dépôt, etc, et par conséquent contrôler le mode de germination et de croissance des films dès les premiers stades de dépôt, donc agir sur leurs propriétés morphologiques et physicochimiques.

1.2.2. Notions d'électrochimie :

Lors de la mise en contact d'une électrode solide (conducteur électronique) avec un électrolyte (conducteur ionique) contenant des ions métalliques M^{n+} , il se produit une interface entre l'électrode métallique et l'électrolyte, ce qu'on appelle par l'interface électrochimique.

L'échange électronique entre les deux phases est appelé : réaction d'oxydoréduction.



À l'équilibre l'équation (I.1) est associée à un potentiel d'équilibre qui suit la loi de Nernst :

$$U_{\text{eq}(M^{n+}/M)} = U^0_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{Ox})}{(\text{Red})} \quad (\text{Eq I.3})$$

Avec :

U^0 : le potentiel standard du couple (ox/red) (V).

R : la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}$).

T : la température à laquelle s'effectue la réaction (K).

n : le nombre d'électrons mis en jeu.

F : la constante de Faraday ($96500 \text{ C/mol d'électrons}$).

(Ox) : activité de l'espèce oxydante

(Red) : activité de l'espèce réductrice

Lorsque l'électrode métallique est soumise à un potentiel (U_{app}) différent de son potentiel d'équilibre (U_{eq}), on provoque une réaction, qui peut être une réaction d'oxydation (Eq I.1) ou une réaction de réduction (Eq I.2).

En particulier, lorsque le potentiel appliqué est inférieur à U_{eq} , il y a réduction de l'ion métallique en solution et par conséquent formation d'un dépôt métallique sur l'électrode.

La différence de potentiel entre le potentiel de l'électrode et le potentiel d'équilibre est appelée la surtension (η). Elle s'exprime de la manière suivante :

$$\eta = U_{app} - U_{M^{n+}/M} \quad (\text{Eq I.4})$$

I.2.3. Courants Faradiques :

La polarisation cathodique de l'électrode de travail à un potentiel suffisamment inférieur à son potentiel d'équilibre, engendre un courant d'électrolyse. C'est le courant associé au transfert de charge permettant la réduction des ions métalliques à la surface de la cathode, il s'exprime de la manière suivante :

$$I = I_f = I_m + I_d + I_C \quad (\text{Eq I.5})$$

Avec:

I_m : est un courant de migration.

I_d : est un courant de diffusion.

I_C : est un courant de convection.

I.3. Processus de formation d'un dépôt électrochimique :

Lorsque l'électrode de travail est polarisée cathodiquement, une réaction de réduction aura lieu conduisant à la formation d'un dépôt métallique, ce processus de formation se fait essentiellement en trois étapes.

a/ Transfert de masse :

Le transport des espèces électroactives de l'électrolyte vers l'interface électrochimique est assuré par trois mécanismes :

- **La migration** : elle correspond aux mouvements des espèces chargées sous l'influence d'un gradient de potentiel électrique créée entre les électrodes.
- **La diffusion** : il s'agit du mouvement des espèces sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique, créé essentiellement par un gradient de concentration établi entre l'électrolyte interface électrochimique et le cœur du bain électrolytique. Ce gradient résulte de la consommation des espèces ioniques à la cathode.
- **La convection** : concerne le mouvement hydrodynamique du fluide sous l'influence d'une agitation mécanique, thermique,...etc.

b/Transfert de charge :

Dans cette étape, les ions contenus dans la double couche électrochimique se dirigent directement vers la surface de l'électrode où ils se désolvatent, s'adsorbent et se déchargent.

c/ Cristallisation :

Les adatoms formés diffusent sur la surface du substrat vers des sites privilégiés de croissance où se forment des germes à partir desquels le cristal va croître. L'intégration de ces adatoms au réseau cristallin fait intervenir deux processus fondamentaux : la nucléation et la croissance cristalline [9].

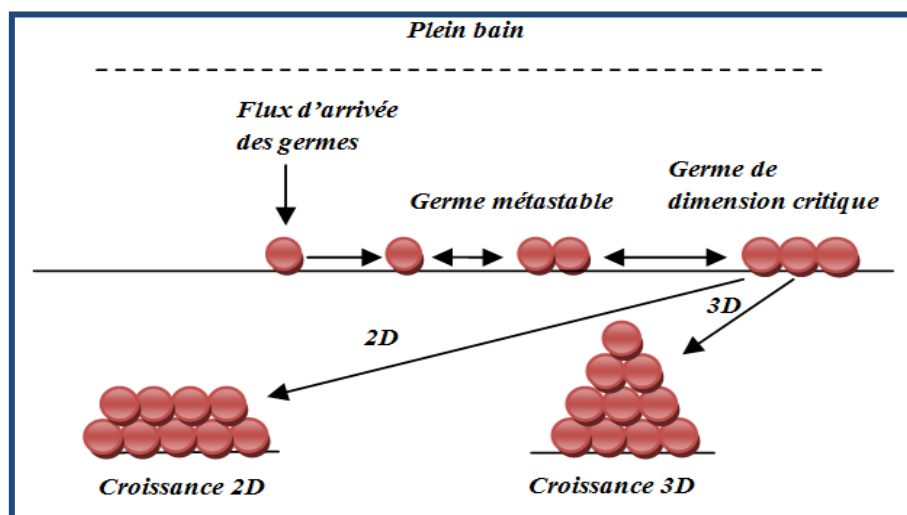


Figure I.3 : Différentes étapes mises en jeu lors de la formation d'un dépôt électrochimique.

I.4. Nucléation et croissance cristalline :

I.4.1. Principe de l'électrocristallisation :

On s'intéressera ici à la nucléation et aux stades initiaux de la croissance, c'est-à-dire au bref intervalle de temps où la totalité de la surface du substrat n'est pas encore recouverte. Le processus d'électrocristallisation se déroule sous compétition permanente entre les phénomènes de germination et de croissance.

I.4.2. Nucléation électrochimique:

La nucléation ou germination des dépôts électrolytiques correspond aux étapes d'adsorption et de diffusion des adatoms à la surface du substrat (Fig I.3). Pour augmenter leur stabilité, ces adatoms vont ensuite se combiner sous forme de clusters (ou germes) de tailles variables [10].

Les mécanismes de nucléation ont fait l'objet de nombreuses études et ont donné lieu à la création de plusieurs modèles théoriques [11-13]. La plupart des modèles s'accordent sur l'existence de deux mécanismes limites résultant de la compétition entre la création de nouveaux germes et la croissance de ceux existants :

- **La germination instantanée** pour laquelle les germes se forment de manière simultanée sur la surface de substrat où les sites actifs sont saturés dès les premiers instants de dépôt (Fig I.4.a). Les germes possèdent alors des tailles similaires.
- **La germination progressive**, elle correspond à la formation et à la croissance aléatoire des germes à la surface de substrat où les sites actifs sont occupés progressivement au cours du temps (Fig I.4.b). Dans ce cas, la taille des germes est différente.

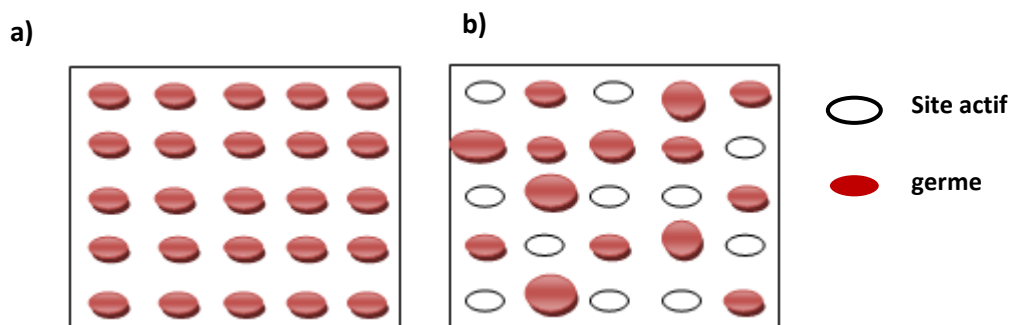


Figure I.4 : Représentation schématique de l'état de surface au cours d'une nucléation (a) instantanée, (b) progressive.

I.4.3. Croissance électrochimique :

Les germes formés durant la première étape (nucléation) continuent à se développer, c'est le processus de croissance. La croissance électrochimique peut avoir lieu sous deux formes : elle peut se faire sur la surface du substrat selon deux directions, dans ce cas on parlera d'une croissance **bidimensionnelle (2D)** (Fig I.5.a) ou alors dans toutes les directions: c'est la **croissance tridimensionnelle (3D)** (Figure I.5.b).

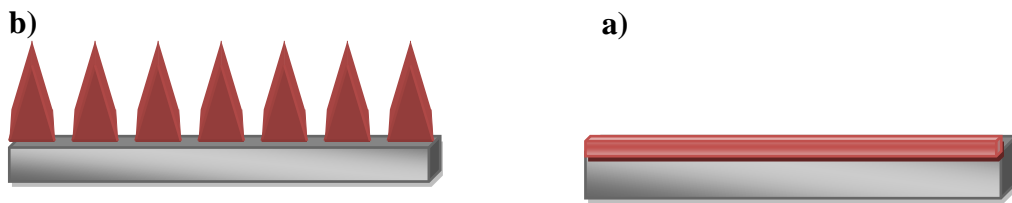


Figure I.5 : Différents modes de croissance. (a) bidimensionnel (2D), (b) tridimensionnel (3D).

En résumé, la formation d'un dépôt électrochimique peut avoir lieu de deux manières : Soit par une nucléation tridimensionnelle (3D) instantanée ou progressive ou par une nucléation (2D) instantanée ou progressive.

I.5. Cinétique de nucléation :

La théorie de nucléation électrochimique est basée sur le concept de sites actifs capables de recevoir un germe à la surface du substrat.

L'évolution de l'état de surface du substrat aux premiers instants de dépôt est décrite par une équation mathématique représentant la vitesse de germination par unité de surface donnée par:

$$\frac{dN}{dt} = (N_0 - N) \quad (\text{Eq I.6})$$

N : densité de germes (nombre de germes.cm⁻²)

t : temps (s)

N₀ : densité maximale de germes

A : constante de vitesse de germination (s⁻¹)

L'intégration de l'équation précédente donne l'expression de la densité totale des germes en fonction du temps :

$$N = N_0[1 - \exp(-At)] \quad (\text{Eq I.7})$$

Les deux cas limites évoqués précédemment dépendent de la constante de vitesse de germination (A) :

- Lorsque At est largement supérieur à 1 ; $N \approx N_0$, cela traduit un mécanisme de germination instantanée où tous les germes sont formés dès le début de la perturbation en potentiel.
- Lorsque At est largement inférieur à 1 ; $N \approx N_0 At$, la germination est progressive car le nombre de germe devient de plus en plus grand au cours du temps.

1.6. Modèle de Scharifker et Hills (SH) (3D) :

Ce modèle est largement utilisé dans la littérature pour décrire les mécanismes de nucléation 3D [14,15]. Le courant s'exprime selon l'équation de Cottrell pour un flux de diffusion de géométrie plane sur une surface θ [11].

D'après le modèle de (SH), aux premiers instants du dépôt la croissance est en 2D et pour des temps plus longs, il y a compétition entre les croissances 2D et 3D. Le germe supposé hémisphérique peut croître à la surface de l'électrode dans toutes les directions.

L'expression de la densité de courant sur la surface de l'électrode peut être alors donnée par la relation de Cottrell corrigée par la fraction réelle de la surface (θ) occupée par les germes :

$$i(t) = zFc \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \times \theta \quad (\text{Eq I.8})$$

Le théorème d'Avrami [16] permet de relier cette surface à la fraction de la surface couverte par tous les germes :

$$\theta = 1 - \exp(-\theta_{ex}) \quad (\text{Eq I.9})$$

Le courant sera exprimé par :

$$i(t) = zFc \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \times [1 - \exp(-\theta_{ex})] \quad (\text{Eq I.10})$$

Dans cette théorie le rayon d'un germe supposé sphérique est donné par :

$$r(t) = (kDt)^{1/2} \quad (\text{Eq I.11})$$

k : est une constante qui dépend des condition expérimentales.

D : est le coefficient de diffusion.

La surface (zone de diffusion) occupée par un germe de rayon $r(t)$ est exprimée par la relation suivante :

$$\theta(t) = \pi(r(t))^2 = \pi kDt \quad (\text{Eq I.12})$$

Pour N germes (N centres de croissance), nous avons :

$$\theta(t) = \theta_{\text{ex}}(t) = N\pi kDt \quad (\text{Eq I.13})$$

Dans le cas du modèle de Scharifker et Hills [11] les courants totaux pour les deux types de nucléation instantanée et progressive sont donnés par les équations (I.14) et (I.15).

$$i(t) = zFc \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \times [1 - \exp(-Nk\pi Dt)] \quad \text{Nucléation instantanée} \quad (\text{Eq I.14})$$

$$i(t) = zFc \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \times \left[1 - \exp\left(-\frac{AN}{2} \frac{0\pi K'D t^2}{2}\right)\right] \quad \text{Nucléation progressive} \quad (\text{Eq I.15})$$

En dérivant par rapport au temps les expressions $i(t)$, les équations I.14 et I.15 peuvent être représentées sous une forme non-dimensionnelle en calculant $(I/I_{\text{max}})^2 = f(t/t_{\text{max}})$.

$$\left(\frac{I}{I_{\text{max}}}\right)^2 = \frac{1,9542}{\left(\frac{t}{t_{\text{max}}}\right)} \left[1 - \exp(-1,2564) \left(\frac{t}{t_{\text{max}}}\right)\right]^2 \quad \text{Nucléation instantanée} \quad (\text{Eq I.16})$$

$$\left(\frac{I}{I_{\text{max}}}\right)^2 = \frac{1,2254}{\left(\frac{t}{t_{\text{max}}}\right)} \left[1 - \exp(-2,3367) \left(\frac{t}{t_{\text{max}}}\right)^2\right]^2 \quad \text{Nucléation progressive} \quad (\text{Eq I.17})$$

L'allure des courbes théoriques nondimensionnelles de nucléation 3D instantanée et progressive est représentée sur la Figure suivante :

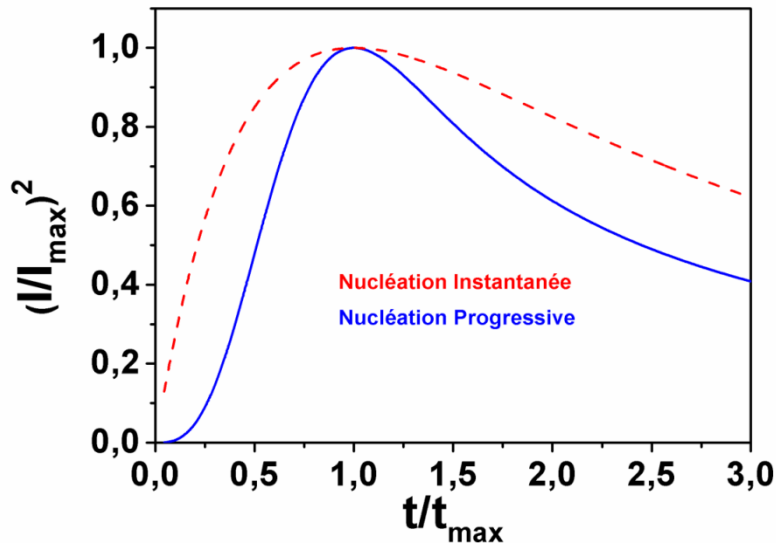


Figure I.6 : Courbes théoriques de nucléation 3D selon le modèle proposé par SH [11].

Le Modèle de SH permet le calcul des paramètres cinétiques pour les deux modes de nucléation 3D. Le Tableau I.2 résume les différentes expressions des paramètres électrochimiques obtenus de l'analyse des maxima du courant pour la nucléation instantanée et progressive du modèle de Sharifker et Hills.

Tableau I.2 : Différentes expressions caractéristiques du modèle de nucléation tridimensionnelle.

Nucléation instantanée	Nucléation progressive
$D = \frac{i_{\max}^2 t_{\max}}{0.1629(zFc)^2}$	$D = \frac{i_{\max}^2 t_{\max}}{0.1629(zFc)^2}$
$N_0 = 0.065 \left(\frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{zFc}{I_{\max} t_{\max}} \right)^2$	$AN_0 = 0.2898 \left(\frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{zFc}{I_{\max}^2 t_{\max}^3} \right)^2$
$i(t) = zFc^{1/2} D^{3/2} N_0 kt^{1/2}$	$i(t) = zFc^{1/2} D^{3/2} AN_0 kt^{3/2}$
$k = \left(\frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}}$	$k = \frac{4}{3} \left(\frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}}$

Avec :

- D** : coefficient de diffusion
- N₀** : le nombre de sites actifs
- AN₀** : vitesse de nucléation

I.7. Description énergétique de semiconducteur (SC), électrolyte (EI) et de l'interface SC/EI:

Dans ce paragraphe, nous décrivons d'une manière brève les différents aspects énergétiques d'un semiconducteur, d'un électrolyte et de l'interface semiconducteur / électrolyte.

I.7.1. Semiconducteur :

Dans un semiconducteur les bandes de valence et de conduction sont séparées par une bande de niveaux d'énergie dont la largeur est appelée largeur de bande interdite, désignée par le terme anglais gap, noté : $E_g = E_c - E_v$. Un semiconducteur est caractérisé par son énergie de Fermi (E_F). Le niveau de Fermi E_F , se trouve dans une bande interdite. Il suffit alors d'un gain énergétique faible pour que les électrons puissent occuper des niveaux plus élevés et passer dans la bande de conduction permettant ainsi la conduction électronique. Selon le dopage la valeur de l'énergie de Fermi change et donc on peut distinguer trois types de semiconducteurs à savoir les semiconducteurs intrinsèques, de types n et p.

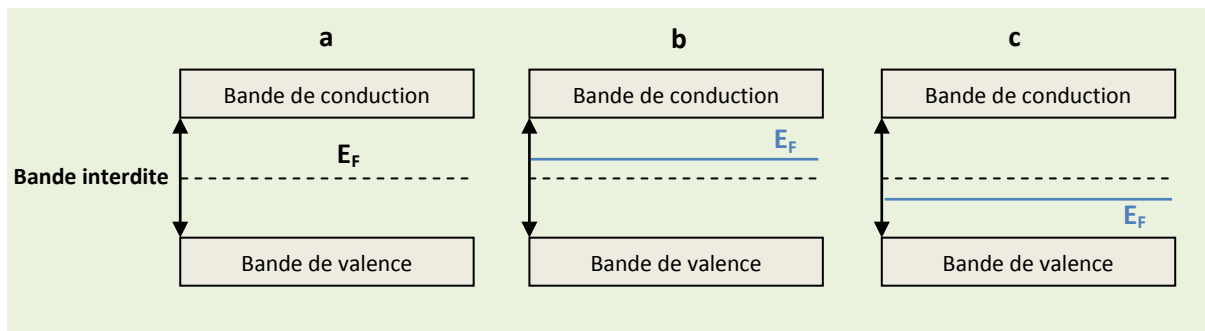


Figure I.7 : Aspects énergétiques d'un semiconducteur : a) intrinsèque b) de type n c) de type p.

I.7.2. Electrolyte :

Par analogie, Gueriseher [17] a proposé une description des états énergétiques et électroniques dans un électrolyte comparable à celle des solides, élucidée par la théorie de bandes d'énergie [18]. Un couple redox est représenté par un niveau énergétique correspondant à un état d'énergie électronique occupé pour la forme réduite ou vide pour la forme oxydée. Ils ont attribué des fonctions de distribution à chacune des espèces Ox et Red qui rendent compte de l'interaction avec le solvant. Ces fonctions considérées comme des Gaussiennes centrées sur E_{ox} et E_{red} qui sont les énergies les plus probables pour les états respectivement inoccupés (Ox) et occupés (Red) dans la solution (séparés par 2λ avec en général $\lambda=0.5 - 1eV$) (Figure (I.8)).

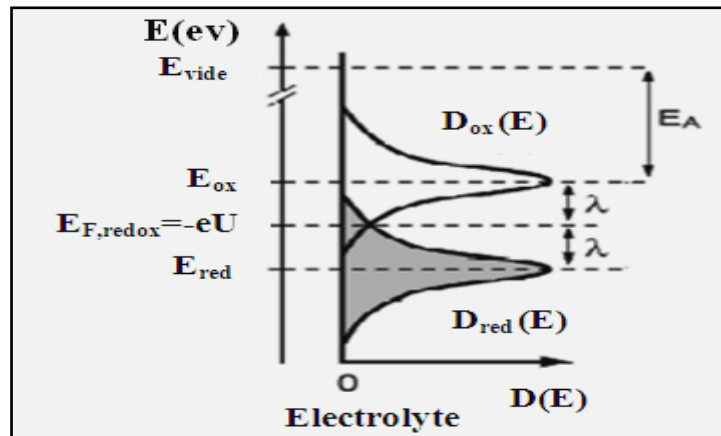


Figure I.8 : Description énergétique dans un électrolyte.

Dans un électrolyte, le niveau de Fermi redox ($E_{F, redox}$) à l'équilibre est défini comme étant le potentiel d'oxydo-réduction du système. L'énergie de Fermi $E_{F, redox}$ est reliée au potentiel du couple redox $U_{Ox/Red}$ (Volt/ENH) par la relation [19] :

$$E_{F,redox} (eV) = -eU_{Ox/Red} (V/ENH) + E_F^{ER} \quad (\text{Eq I.18})$$

Avec : $E_F^{ER} = -4.7 eV$.

I.7.3. Interface semiconducteur (n-SC) / électrolyte :

La mise en contact d'une électrode semiconductrice avec une solution contenant un couple redox, fait développer un état d'équilibre par le transfert de charges entre le semiconducteur et

l'électrolyte. Cela se traduit par un appauvrissement ou une accumulation de charges dans le semiconducteur au voisinage de sa surface. L'état d'équilibre correspondra donc à une égalisation entre le niveau de Fermi du semiconducteur et celui du couple redox au sein de la solution ($E_{F,SC} = E_{F,redox}$).

Selon les positions des niveaux d'énergie de Fermi du semiconducteur ($E_{F,SC}$) et de l'électrolyte ($E_{F,Red/Ox}$), trois situations peuvent être distinguées dans le cas d'un semiconducteur de type n (Fig I.9).

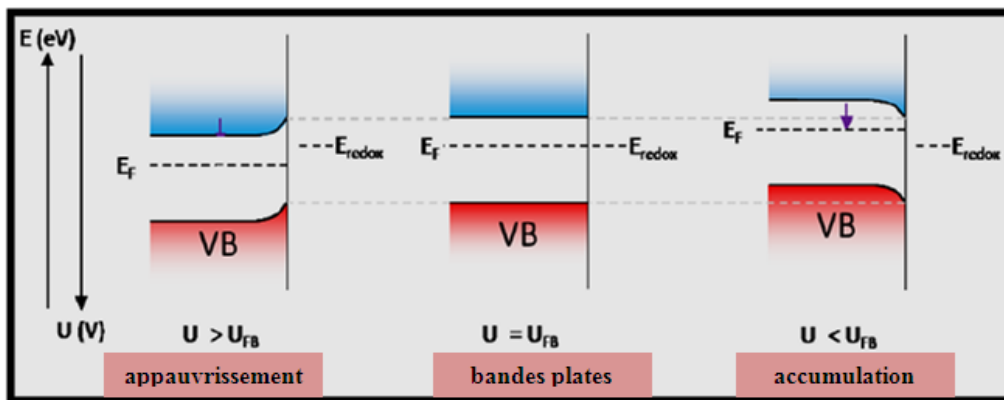


Figure I.9 : Différentes situations d'équilibre d'une interface n-SC / électrolyte.

- Situation de bandes plates ($U = U_{FB}$) : il n'y a pas de transfert de charges entre les deux côtés de l'interface.
- Situation d'appauvrissement ($U > U_{FB}$) : les électrons vont se déplacer du semiconducteur vers la solution, d'où création d'une zone appauvrie en porteurs de charges majoritaires du côté du semiconducteur. Une barrière énergétique (barrière Schottky ($\Delta\phi_{SC}$)) se forme à l'interface avec une courbure de bandes vers le haut.
- Situation d'accumulation ($U < U_{FB}$) : dans ce cas, les électrons vont se mouvoir de l'électrolyte vers le semiconducteur, d'où création d'une zone accumulée en porteurs majoritaires du côté du semiconducteur. Dans ce cas, une barrière énergétique se forme à l'interface avec une courbure de bandes vers le bas.

1.7.4. Diagramme énergétique :

Le diagramme énergétique de l'interface silicium/solution peut être établi à partir des mesures expérimentales selon les étapes suivantes :

- Dans un premier temps, on mesure le potentiel à l'abandon de l'électrode n-Si immergée dans la solution, celui-ci est noté par U_{ocp} .
- La seconde valeur caractéristique est le potentiel de bandes plates U_{FB} qui est déterminé à partir des mesures de Mott-Schottky (M-S).

Si on se place à des fréquences assez élevées (1 à 10 KHz), la capacité de la zone de charge d'espace en fonction du potentiel appliqué est donnée par l'équation de Mott-Schottky [20, 21] :

$$\frac{1}{C_{Sc}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_d} \left(U - U_{FB} - \frac{K_B T}{e} \right) \quad (\text{Eq I.19})$$

La Figure (I.10), illustre la variation de la capacité de l'interface semiconducteur / solution en fonction du potentiel appliqué dans le cas d'un semiconducteur de types n et p.

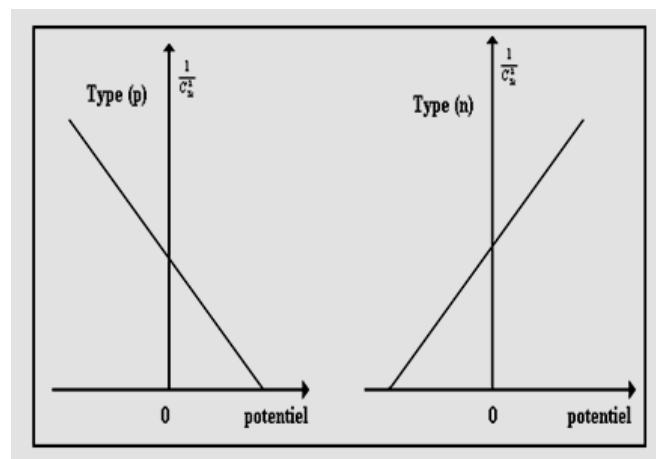


Figure : I.10 : Diagrammes de Mott-Schottky de l'interface semiconducteur / électrolyte.

Le potentiel de bandes plates U_{FB} et la densité des porteurs de charges N_d du silicium peuvent être déterminés dans la zone linéaire de la courbe $C_{Sc}^{-2} = f(U)$ (Fig I.10).

- Le potentiel de bandes plates U_{FB} sera déterminé par l'intersection de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe M-S avec l'axe des potentiels correspondant à $C_{Sc}^{-2} = 0$.

Où

$$C_{Sc}^{-2} = \left(U - U_{FB} - \frac{K_B T}{e} \right) = 0 \quad (\text{Eq I .20})$$

à T=298K ; $\frac{K_B T}{e} = 0.0257V$.

La pente du tracé $C^{-2} = f(U)$ est donnée par :

$$p = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_d} \quad (\text{Eq I .21})$$

On déduit la densité des donneurs de charges N_d :

$$N_d = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e} * \frac{1}{p} \quad (\text{Eq I .22})$$

Les valeurs des constantes sont :

$e=1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $\epsilon_0= 8.85 \cdot 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$ et $\epsilon_{Si}=12$.

Le potentiel de la bande plate (U_{FB}), permet de connaître la position de bandes en surface du semiconducteur :

$$U_{c,s} = U_{FB} - \frac{\mu_c}{e} \quad (\text{Eq I.23})$$

$$U_{v,s} = U_{FB} - \frac{\mu_v}{e} \quad (\text{Eq I.24})$$

$U_{c,s}$: Potentiel de la bande de conduction en surface

$U_{v,s}$: Potentiel de la bande de valence en surface

$\frac{\mu_c}{e}$: est la différence de potentiel entre la bande de conduction et le niveau de Fermi en volume.

$\frac{\mu_v}{e}$: est la différence de potentiel entre la bande de valence et le niveau de Fermi en volume.

Généralement elles sont égales à 0.25 V.

Le potentiel de la bande de conduction en surface du semiconducteur $U_{C,S}$ est donné par la relation (I.25) :

$$U_{C,S} = U_{FB} - \frac{K_B T}{e} \ln \frac{N_c}{N_d} \quad (\text{Eq I .25})$$

De la même façon pour l'énergie de la bande de conduction du SC, elle est donnée par :

$$E_{C,S} = E_{FB} - \frac{K_B T}{e} \ln \frac{N_c}{N_d} \quad (\text{Eq I .26})$$

Avec :

$N_d = 2.06 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (valeur calculé précédemment) ;

$N_c = 2.08 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$;

à $T = 298\text{K}$:

$$\frac{k_B T}{e} \ln \frac{N_c}{N_d} = 0.25 \text{ V} \quad (\text{Eq I .27})$$

La position de la bande de valence peut être déduite à partir de la relation suivante :

$$E_{V,S} = E_{C,S} - E_g \quad (\text{Eq I .28})$$

Avec : $E_{g,\text{Si}} = 1.12 \text{ eV}$.

U_{ocp} et U_{FB} peuvent être placés directement sur l'échelle des potentiels. La différence entre ces deux potentiels représente la courbure de bandes ($\Delta\Phi_{Sc}$) du semiconducteur à l'équilibre.

$$\Delta\Phi_{Sc} = U_{ocp} - U_{FB} \quad (\text{Eq I.29})$$

Du côté électrolyte le potentiel du couple redox présent dans la solution ($U_{Ox/Red}$) exprimé en V/ECS) est placé de même sur l'échelle des potentiels.

Lorsque l'équilibre semiconducteur / électrolyte est établi, leurs énergies de Fermi sont égales.

$$\begin{aligned} E_{F,SC} &= E_{F,redox} \\ -eU_{ocp} &= -eU_{ox/red} \end{aligned} \quad (\text{Eq I .30})$$

Chapitre II :
Techniques et méthodes
expérimentales

Chapitre II : Techniques et méthodes expérimentales

II.1. Techniques et conditions expérimentales :

II.1.1 Montage et appareillage électrochimique :

Toutes les expériences électrochimiques réalisées dans ce mémoire ont été menées à l'aide d'un montage classique à trois électrodes contrôlé par un potentiostat/galvanostat, ce montage est composé essentiellement des éléments suivants :

Cellule d'électrolyse classique à trois électrodes en verre, de volume de 250 ml, à double paroi qui permet de travailler à une température contrôlée à l'aide d'un bain thermostaté. La cellule est composée de cinq orifices, dont trois servent pour l'entrée des trois électrodes, une électrode de travail en silicium, une contre électrode (auxiliaire) en platine dite souvent contre électrode qui permet le passage du courant. Une électrode de référence au calomel saturé (ECS) par rapport à laquelle est mesuré le potentiel (0.242V/ENH). Les deux autres orifices sont réservées à l'entrée et à la sortie de gaz (N_2) permettant ainsi de travailler en milieu désaéré.

Potentiostat/galvanostat est un appareil de mesure qui nous offre le choix de travailler en deux modes différents, potentiostatique ou galvanostatique. Il sert à imposer et à contrôler les variables électriques (potentiel, courant, etc). Ce dernier est relié à un micro-ordinateur comme le montre la Figure II.1.

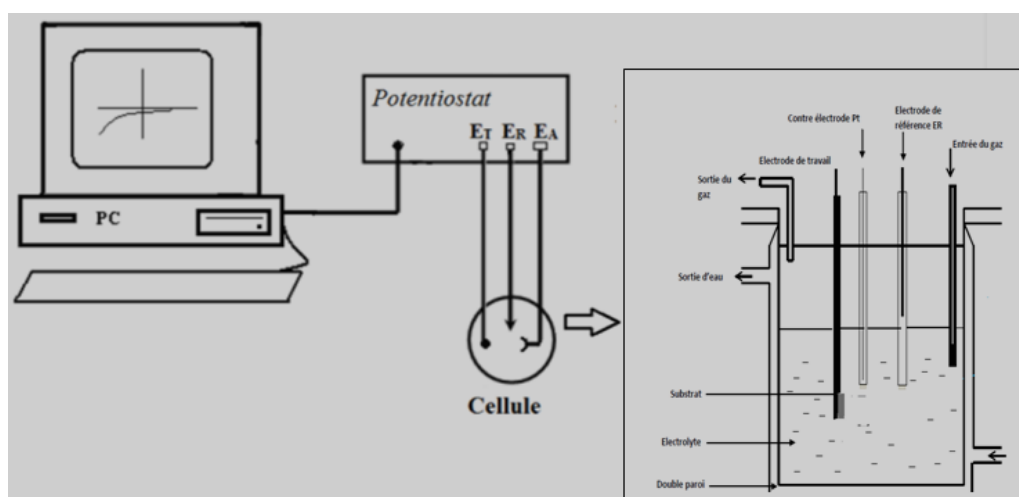


Figure II.1 : Dispositif de mesures électrochimiques.

II.1.2. Description du milieu d'étude :

Le bain utilisé au cours de cette étude est un milieu composé de trois éléments. Il contient le nitrate de bismuth (source d'ions métalliques à déposer) et deux autres additifs comme l'acide borique qui joue le rôle d'un tampon qui génère les ions H^+ , ce qui permet de maintenir le pH de la solution (pH=2) et le sulfate d'ammonium pour améliorer la conductivité du bain. La composition du bain électrolytique utilisé pour l'électrodéposition du bismuth est donnée dans le Tableau suivant :

Tableau II.1 : Composition du bain électrolytique utilisé pour le dépôt de bismuth.

	Formule chimique	Concentration (mol. L ⁻¹)	Masse (g. L ⁻¹)
Nitrate de bismuth	Bi(NO ₃), 5H ₂ O	0.001	0.48
Acide borique	H ₃ BO ₃	0.5	30.90
Sulfate d'ammonium	(NH ₄) ₂ SO ₄	2.5	330.36

II.1.3. Préparation des échantillons:

Les dépôts ont été réalisés sur un substrat monocristallin de silicium Si(111) de résistivité 30-50 Ω .cm. Les échantillons ont été découpés en morceaux de dimensions de (1 x 1 cm²) et digressés à l'acétone pendant 10 minutes sous ultrason. Par la suite, ils sont nettoyés successivement avec l'éthanol et l'eau distillée. Ensuite, les échantillons sont traités chimiquement dans un mélange d'acide H₂SO₄:H₂O₂ (3:1 en volume) pendant 30 minutes à 80 °C. Le contact électrique est assuré par l'application d'un eutectique GaIn sur la face arrière de silicium. Enfin, les substrats de silicium sont collés sur une feuille de cuivre et isolés avec une résine inerte chimiquement pour avoir une électrode de travail comme le montre la Figure II.2. Juste avant le dépôt, les échantillons sont attaqués avec l'acide fluorhydrique (HF 1%) pendant 1 minute, ceci sert à saturer les liaisons pendantes par l'hydrogène afin de minimiser leur oxydation.

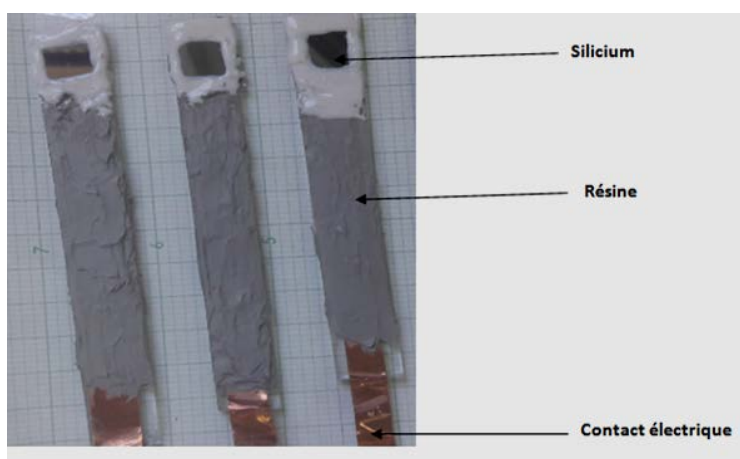


Figure II.2 : Photographie des électrodes du silicium.

II.2. Techniques de caractérisation:

Expérimentalement, l'étude électrochimique des deux processus cités dans le chapitre I (nucléation et croissance) est basée principalement sur deux méthodes d'analyses électrochimiques à savoir la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie. Pour l'observation de l'état de surface de l'électrode aux premiers instants de dépôt, nous avons utilisé le microscope électronique à balayage (MEB).

II.2.1. Voltammétrie cyclique :

Elle permet de situer qualitativement les différents processus électrochimiques qui peuvent se produire dans une zone de potentiel bien définie. La méthode consiste à imposer à l'électrode de travail, un balayage en potentiel en fonction du temps et à mesurer l'intensité du courant résultant des réactions électrochimiques (réduction, oxydation). La courbe présentant la variation de l'intensité de courant en fonction du potentiel est appelé voltamogramme (Fig II.3). Cette technique nous renseigne aussi sur la formation d'une nouvelle phase sur l'échantillon (présence d'un croisement dans cette courbe)

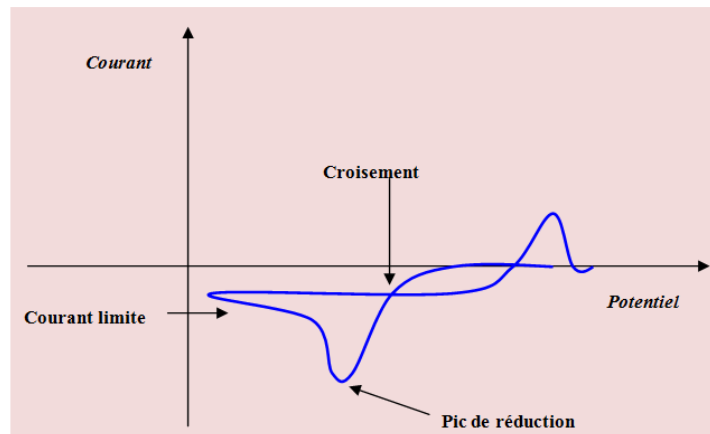


Figure II.3 : Voltammétrie cyclique en présence d'un croisement.

II.2.2. Chronoampérométrie :

Son principe consiste à appliquer un saut de potentiel à l'électrode de travail inférieure à son potentiel d'équilibre pendant une durée de temps et à mesurer le courant résultant en fonction du temps. La courbe courant-temps ($I=f(t)$) enregistrée est appelée chronoampérogramme (Fig II.4). La chronoampérométrie est très utilisée pour l'étude du processus de nucléation et de croissance électrochimique des métaux et alliages.

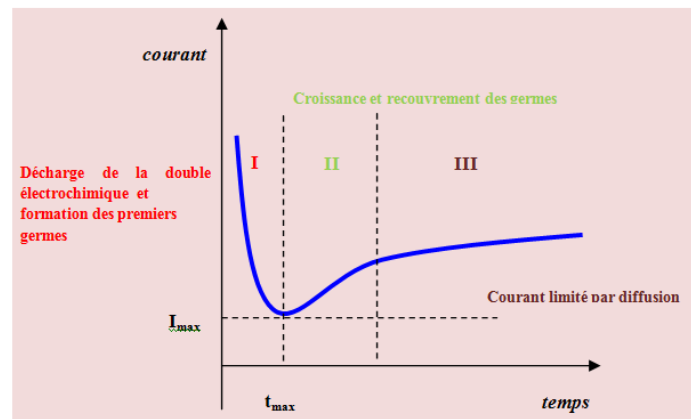


Figure II.4 : Décharge de la double couche.

Sur la courbe précédente, on peut distinguer trois régions principales :

- **Région I** : la décroissance de la densité de courant dans cette étape est associée à la décharge de la double couche électrochimique et à la formation des premiers germes.

- **Région II:** l'augmentation de la densité de courant dans la zone II est la conséquence d'une croissance de premiers germes formés durant la première étape.
- **Région III:** une baisse de la densité de courant est due à une baisse de la surface active de l'électrode de travail mais également à une baisse de la concentration en espèces électroactives dans la zone interfaciale.

Notons que dans la région III, la vitesse de la réaction est contrôlée par la diffusion des espèces électroactives. L'expression du courant est donnée par l'équation de **Cottrell** suivante :

$$i(t) = zFSc \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (\text{Eq II.1})$$

Où :

- I** : courant (A)
- t** : temps (s)
- z** : nombre d'électrons échangés (mol)
- F** : constante de Faraday (96485 C.mol⁻¹)
- S** : surface de l'électrode (cm²)
- c** : concentration interfaciale (mol.cm⁻³)
- D** : coefficient de diffusion (cm².s⁻¹)

II.2.3. La microscopie électronique à balayage :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation de la topographie des surfaces. Son principe repose sur l'interaction d'un faisceau d'électron avec la surface à analyser. Suite à cette interaction plusieurs signaux peuvent être émis comme les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, photons X qui seront récoltés par les différents détecteurs du microscope. D'une manière très brève un microscope électronique à balayage comporte quatre parties essentielles :

- La source d'électrons.
- La colonne
- Les détecteurs.
- Système de formation de l'image.

Dans notre cas, le microscope électronique à balayage utilisé est celui de l'université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou. La Figure (II.5) présente un schéma montrant les différentes parties d'un MEB.

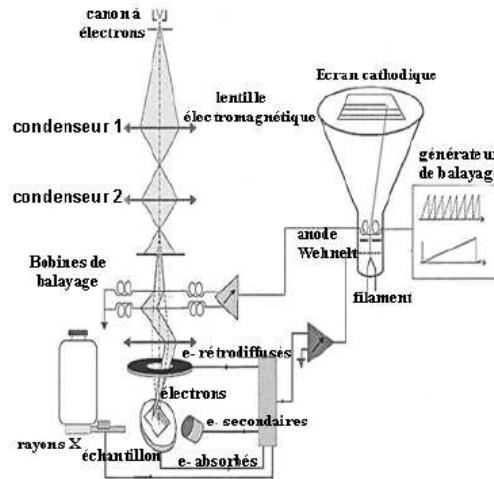
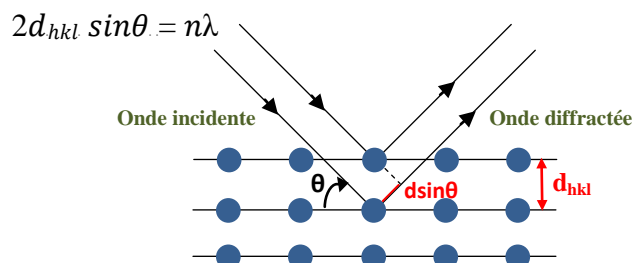


Figure II.5 : Différentes parties constituant un microscope électronique à balayage.

Selon les informations recherchées et le type de détecteur utilisé (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, rayons X), on peut avoir des informations sur la morphologie de la surface analysée (forme, taille,...), sur le contraste chimique et sur la composition chimique élémentaire du matériau (éléments chimiques présents, distribution).

II.2.4. La diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation de la structure cristalline d'un matériau donné. Son principe de base repose sur la diffusion élastique du rayonnement X monochromatique par un matériau cristallin. Dans la technique θ - 2θ , un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ , généralement la raie K_{α} du cuivre ($\text{Cu}_{K\alpha} = 1.5405 \text{ \AA}$) arrive sur l'échantillon en faisant un angle θ avec une famille de plans réticulaires d'indices hkl. La diffraction aura lieu lorsque la relation de Bragg est satisfaite.



d : distance entre deux plans réticulaires.

θ : angle d'incidence des rayons X.

n : ordre de la diffraction.

λ : longueur d'onde de diffraction.

Figure II.6 : Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl).

L'identification des phases et les structures cristallographiques se fait par comparaison des positions des raies expérimentales de diffraction avec les positions théoriques des fiches J.C.P.D.S (*Joint Committee Powder Diffraction Standard*). Elle permet aussi d'obtenir d'autres informations comme la texture, la taille de cristallites et le taux de microcontrainte.

II.2.5. Mesures de Mott-Schottky :

Dans la littérature, les mesures de capacités interfaciales ont été généralement employées pour la caractérisation des semiconducteurs. Le principe consiste à soumettre l'électrode de travail à un balayage de potentiel à une fréquence fixe et suivre la variation de la capacité interfaciale en fonction du potentiel. L'exploitation du tracé de l'inverse du carré de la capacité en fonction du potentiel ($1/C^2=f(U)$) (courbe de Mott-Schottky (M-S)) permet de déterminer les propriétés électroniques des semiconducteurs (types, concentrations en porteurs de charges et potentiel de bandes plates). La méthode est détaillée dans chapitre I (Section I.6.3).

II.2.6. Spectroscopie d'impédance électrochimique :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface métal/ solution.

La représentation dans le plan Nyquist est en coordonnées cartésienne, en traçant :

$$-Z_{Im}(w) = f(Z_{Re}(w))$$

Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée, les diagrammes enregistrés permettent d'extraire les paramètres électriques comme la résistance de l'électrolyte (R_e), la résistance de transfert de charge (R_t), et de la capacité de la double couche (C_d). La Figure II.7, montre un tracé qui permet d'extraire les paramètres électriques.

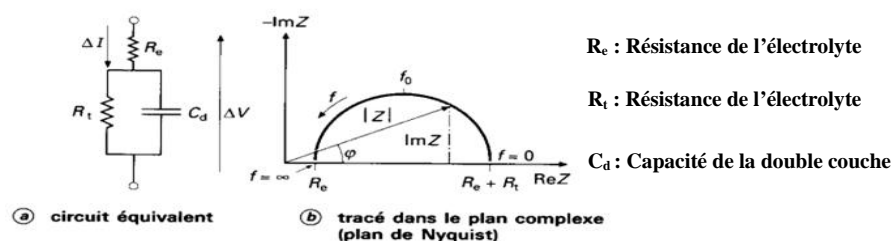


Figure II.7 : Tracé d'impédance d'une cellule électrochimique.

II.2.7. La spectroscopie Ultraviolet-Visible :

Cette technique repose sur l'interaction d'une onde électromagnétique avec l'échantillon à analyser (solide ou liquide), dont la longueur d'onde est comprise entre 200 et 400 nm (domaine UV) et dans l'intervalle de 400 à 800 nm pour le domaine visible (Vis). Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Pour chaque longueur d'onde l'absorbance est mesurée et les absorbances obtenues sont tracées en fonction de longueur d'onde pour avoir un spectre UV-Visible. L'absorbance (A) est définie comme étant le rapport de l'intensité émise par le spectrophotomètre (I_0) et l'intensité transmise à travers l'échantillon (I), donnée par :

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

II.2.8. Photoluminescence :

La photoluminescence (PL) est un phénomène physique par lequel un matériau excité optiquement absorbe des photons et émet spontanément de la lumière. Cette émission est due à une transition électronique dans la matière.

Dans un matériau semiconducteur ou semimétallique, les électrons de la bande de valence sont excités avec une énergie suffisante pour atteindre un niveau d'énergie plus élevé (bande de conduction), cet état est instable, par conséquent les électrons tendent à revenir à l'état d'équilibre. Ce retour vers l'état d'équilibre s'accompagne par l'émission d'un photon de longueur d'onde λ . La lumière émise est appelée photoluminescence.

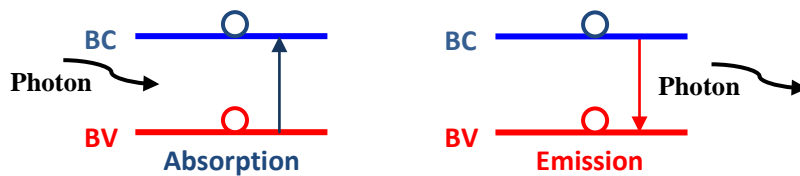


Figure II.8: Principe d'absorption et d'émission dans un semiconducteur.

Chapitre III :

Résultats et discussions

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction :

Afin de bien comprendre l'évolution du mécanisme de la nucléation des films Bi en fonction du potentiel appliqué, nous avons trouvé utile de représenter le diagramme de bandes d'énergie de l'interface étudiée. Il est largement reconnu que l'électrodéposition sur des électrodes semiconductrices est plus complexe que les électrodes métalliques en raison de la structure électronique particulière des semiconducteurs. En effet, les positions de bande de conduction (BC) et de bande de valence (BV), influencent fortement la cinétique de dépôt. Cette dernière, dépend de la position relative du potentiel d'équilibre des espèces électroactives dans la solution et des bords de bandes du semiconducteur.

III.2. Processus de transfert de charges à l'interface SC/EL :

III.2.1. Construction du diagramme d'énergie de bandes n-Si/Electrolyte (Bi^{3+}/Bi) :

La construction du diagramme d'énergie de l'interface n-Si/Electrolyte (Bi^{3+}/Bi) se fait en plusieurs étapes.

a) Calcul du potentiel thermodynamique de Nernst :

Pour construire le diagramme d'énergie n-Si(111)/solution (Bi^{3+}/Bi), nous avons commencé notre étude par le calcul des potentiels de Nernst :

$$U_{\text{eq}(M^{n+}/M)} = U^0_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M^{n+}]}{[M]} \quad (\text{Eq III.1})$$

1) Pour le couple (Bi^{3+}/Bi) :

$$U_{\text{eq}(\text{Bi}^{3+}/\text{Bi})} = U^0_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}} + \frac{0.06}{3} \text{Log} [\text{Bi}^{3+}]$$

Sachant que : $U^0_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}} = 0.3\text{V}/\text{ENH}$

$$\text{D'où } U^0_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}} = 0.058\text{V}/\text{ECS}$$

Donc:

$$U_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}} = -0.002\text{V}/\text{ECS}.$$

2- Pour le couple H^+/H_2

$$U_{eq(H^+/H_2)} = U_{H^+/H_2}^0 - 0.06 \text{ pH}$$

Ce qui donne

$$U_{H^+/H} = -0.38 \text{ V/ECS}$$

La relation suivante relie le potentiel avec l'énergie

$$E = E_{Ref} + q.U \quad (\text{Eq III.2})$$

Où : $E_{Ref} = -4.7 \text{ eV}$ et $q = -1 \text{ e}$.

Donc

$$E_{Bi^{3+}/Bi} = -4.69 \text{ eV} \quad \text{et} \quad E_{H^+/H} = -4.34 \text{ eV}$$

b) Détermination des caractéristiques semiconductrices de silicium à partir de l'analyse de la courbe de Mott-Schottky :

La deuxième étape consiste à déterminer les caractéristiques semiconductrices de silicium par des mesures classiques de sa capacité interfaciale en fonction du potentiel. Cela consiste à effectuer à une fréquence donnée, la mesure de la capacité de l'interface à différents potentiels de l'électrode (diagramme de Mott-Schottky).

La Figure (III.1), montre la variation de l'inverse du carré de la capacité de l'interface Silicium/Solution en fonction du potentiel appliqué (U). La mesure a été obtenue à une fréquence de 10 KHz et une amplitude du signal de 10 mV.

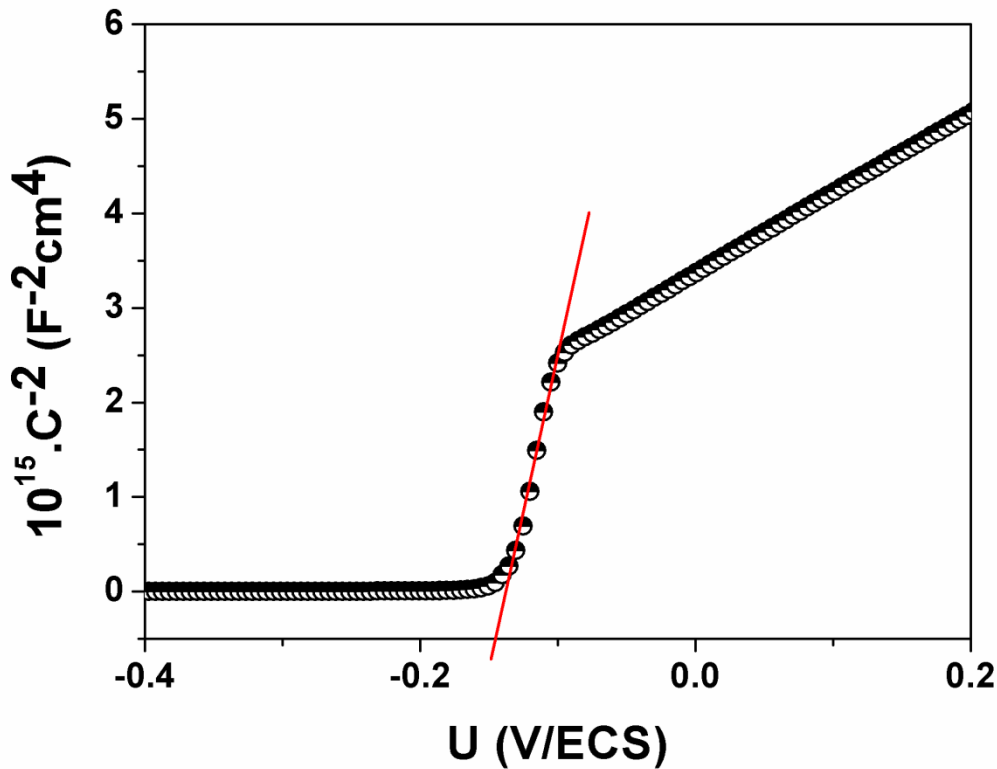


Figure III.1 : Courbe de Mott-Schottky de n-Si (111) en contact avec la solution.

La représentation de $1/C_{SC}^2$ en fonction du potentiel appliqué U montre la présence d'une partie linéaire (comportement de type M-S), s'étalant sur un potentiel allant de -0.09 à -0.14V/ECS. D'autre part, on peut noter que la pente de la courbe est positive, ce qui met en évidence un comportement semiconducteur de type n, c'est-à-dire que les porteurs de charges majoritaires sont les électrons.

L'intersection de la droite avec l'axe des potentiels ($1/C^2 \rightarrow 0$) représente le potentiel de la bande plate (U_{FB}). La pente de la courbe de M-S représente la densité des donneurs N_d .

D'après les équations citées dans le chapitre I (Eqs I.20 et I.22), on obtient :

$$U_{FB} = -0.17 \text{ V/ECS} \text{ et } N_d = 15.10^{13} \text{ cm}^{-3}.$$

On se basant sur les équations (I.20 au I.30) citées dans la chapitre I et les valeurs de U_{FB} , $U_{Bi^{3+}/Bi}$ nous avons construit les diagrammes d'énergie illustrés par la Figure III.2.

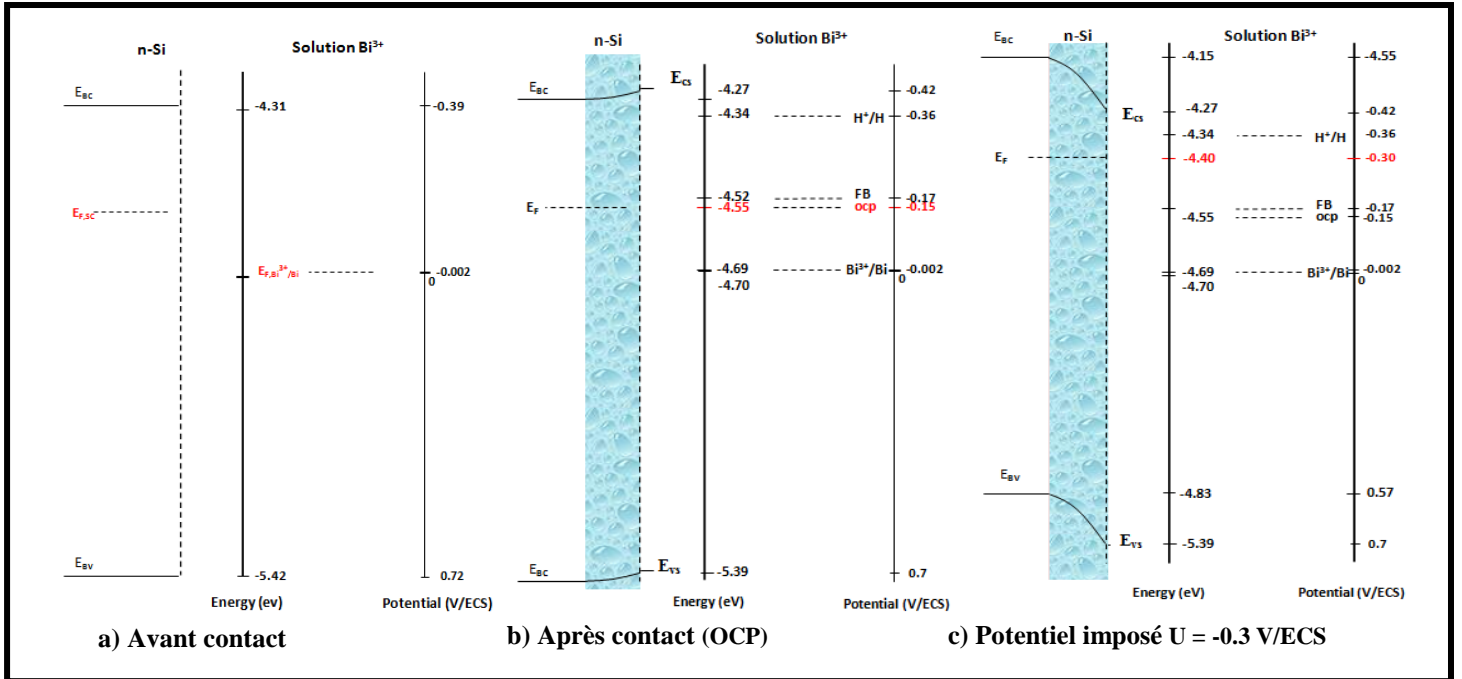


Figure III.2 : Diagrammes de bandes d'énergie de l'interface n-Si(111)/solution Bi³⁺.

Comme nous venons de voir ci-dessous, la Figure III.2 montre trois diagrammes d'énergies (a, b et c) :

Premièrement, avant formation de l'interface Si/Bi³⁺ le système est formé de deux phases distinctes. Leur situation énergétique est décrite par la Figure III.2a, le semiconducteur est caractérisé par ses bandes de conduction et de valence (BC et BV respectivement) et son niveau de Fermi ($E_{F,SC}$) proche de la bande de conduction (SC de type n). Par contre l'électrolyte est caractérisé par un seul niveau, qui est décrit par son potentiel redox ($U_{F,Bi^{3+}/Bi}$).

Lorsqu'on met en contact le semiconducteur et l'électrolyte, un équilibre s'instaure entre les deux phases, ce qui correspond à un ajustement des niveaux de Fermi ($E_{F,SC}=E_{F,redox}$). Cet équilibre se traduit par un transfert de charges entre les deux phases. Comme nous avons $E_{F,SC} > E_{F,redox}$, une situation d'appauvrissement s'est établie, les électrons vont se mouvoir du semiconducteur vers l'électrolyte, par conséquent les ions donneurs N_d^+ (SC de type n) ne sont pas compensés par les charges négatives. Il apparaît donc au voisinage de la surface une zone de charge d'espace (ZCE) positive appelée zone d'appauvrissement. Une barrière

énergétique (barrière Schottky) se forme à l'interface avec une courbure de bandes vers le haut (Fig II.2.b).

D'autre part, il est à noter que le potentiel du couple redox (Bi^{3+}/Bi) est localisé dans la bande interdite et plus positif que le potentiel de bandes plates (U_{FB}) (Fig III.2.b).

Comme nous avons constaté, le potentiel du couple redox (Bi^{3+}/Bi) est plus positif que le potentiel de bandes plates (U_{FB}), l'électrode doit être polarisée à des potentiels plus négatifs que U_{FB} (conditions d'accumulations) pour obtenir l'électrodéposition du métal.

Pour un potentiel appliqué de -0.3 V/ECS, ($U_{\text{appliqué}} < U_{\text{FB}}$), le transfert d'électrons se fait de l'électrolyte vers semiconducteur d'où la création d'une zone de charges d'espace négative (accumulation de charges négatives). La densité électronique à la surface de Si est beaucoup plus importante, par conséquent une quantité suffisante d'électrons est disponible pour le déroulement des réactions de réduction des ions Bi^{3+} à la surface. Une barrière énergétique se forme à l'interface avec une forte courbure de bandes vers le bas (situation d'accumulation de charges) (Fig III.2.c).

Cette étude constitue une étape préliminaire pour la suite de notre travail, elle nous permettra d'optimiser la borne cathodique qui sera fixée lors de la caractérisation électrochimique du bain électrolytique.

III.3. Analyse électrochimique de la cinétique de dépôt :

a) Etude voltammétrique:

Cette étude nous donne des informations sur les potentiels de réduction et d'oxydation du couple (Bi^{3+}/Bi) sur un substrat de silicium. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure III.3.

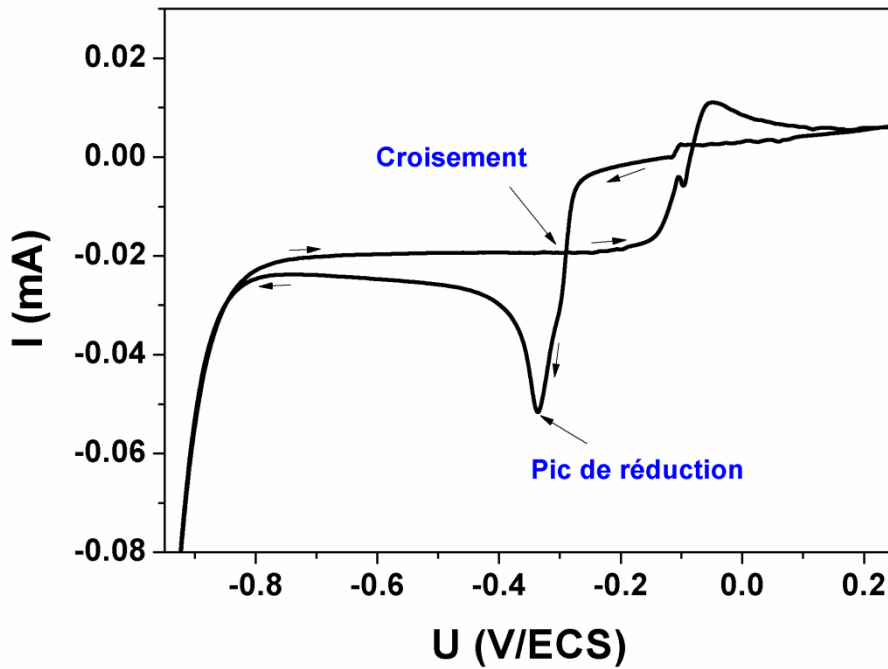


Figure III.3 : Voltammétrie cyclique d'oxydo-réduction de bismuth sur le substrat de silicium, pH=2, $V_b=1\text{mV/s}$.

En partant du potentiel de circuit ouvert de cette électrode ($U_{\text{OCP}} = -0.15\text{V/ECS}$) et en balayant vers des potentiels plus cathodiques, une augmentation du courant cathodique est observée à -0.28V/ECS , elle est attribuée à la formation des premiers germes de bismuth sur la surface de Si. Un pic de réduction suivi d'un palier de courant est noté à -0.35V/ECS , correspondant à la nucléation du bismuth suivie par un processus de croissance limitée par diffusion.

Dans le balayage retour, un pic de dissolution lié au bismuth commence à apparaître à un potentiel de -0.11V/ECS mettant en évidence le dépôt de Bi durant le balayage aller.

La courbe voltammétrique présente un croisement entre les branches cathodique et anodique, ce qui est caractéristique de la formation d'une nouvelle phase (bismuth) sur la surface de silicium [22].

b) Etude chronoampérométrique :

Après avoir fixé les conditions du dépôt de bismuth à travers l'étude voltammétrique (Fig III.3), nous avons par la suite effectué des mesures chronoampérométriques à différents potentiels, ceci dans le but de mettre au point l'effet du potentiel appliqué.

La Figure III.4 représente les transitoires de courants relatifs à l'électrodéposition du bismuth sur un substrat de Si obtenus à différents potentiels.

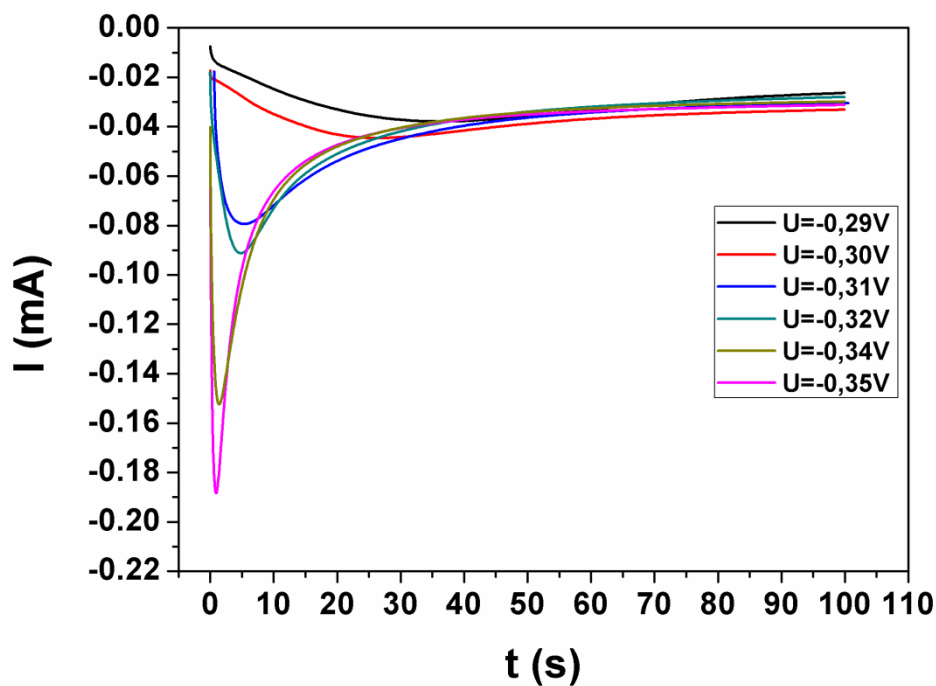


Figure III.4: Transitoires de courant de dépôt de bismuth enregistrés à différents potentiels appliqués.

Globalement, les réponses courant-temps enregistrées au cours de la formation et de la croissance de bismuth montrent le même comportement, initialement, on note une augmentation rapide du courant jusqu'à un courant maximal (i_{\max}) correspondant à un temps maximal (t_{\max}), cette étape peut être attribuée à la décharge de la double couche électrochimique et à la formation et /ou à l'augmentation du nombre de germes formés. À ($t > t_{\max}$) les courants enregistrés diminuent proportionnellement avec le temps et convergent vers la même valeur de courant qui se stabilise au cours du temps, tel qu'il est décrit par l'équation

de Cottrell ($I=f(t^{-1/2})$) et cela pour les différents potentiels appliqués. On peut remarquer aussi qu'à des potentiels plus cathodiques l'amplitude du courant augmente rapidement, ce qui indique que la vitesse de nucléation augmente.

III.4. Modélisation des courants de transition du bismuth :

Dans cette étude, nous avons utilisé le modèle théorique 3D [11] développé par Sharifker et Hills dans le but de déterminer le mode de germination et de croissance électrochimique du Bi sur un substrat de Silicium. La Figure III.5 illustre le tracé des transitoires expérimentaux normalisés et les modèles théoriques correspondants.

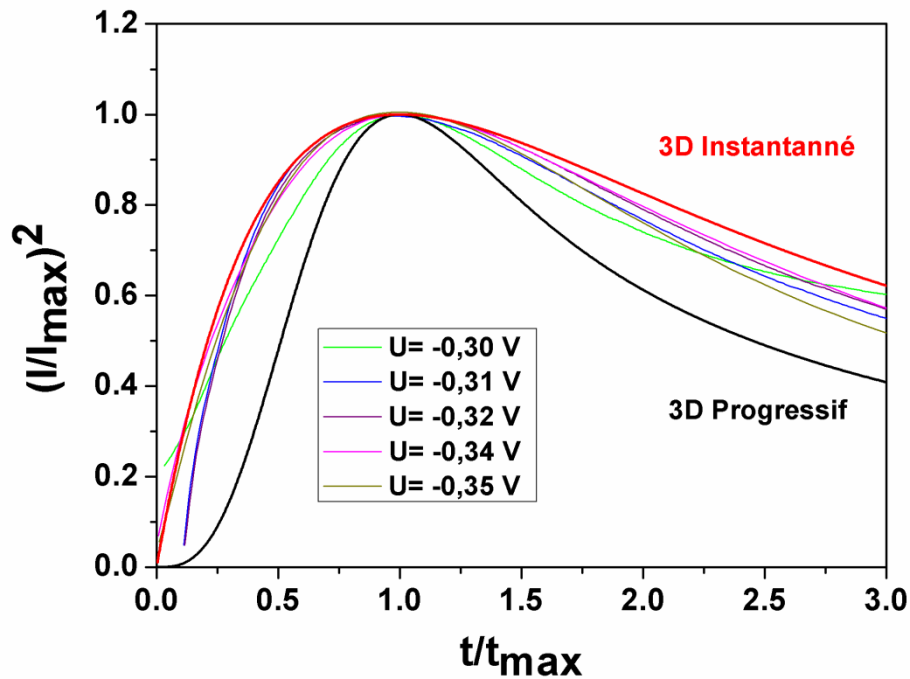


Figure III.5 : Courbes expérimentales normalisées $(I/I_{\max})^2=f(t/t_{\max})$ comparées au modèle 3D de Sharifker-Hills.

Dans ce modèle deux types de nucléation peuvent être envisagés: instantanée ou progressive. D'une manière générale, on peut noter que quelque soit le potentiel appliqué les courbes expérimentales convergent bien vers le modèle de nucléation instantanée, ce qui indique que l'électrodéposition de Bi est gouvernée par une nucléation 3D instantanée. Dans le modèle de croissance instantanée, les germes de bismuth occupent instantanément tous les sites actifs

disponibles sur le substrat de Silicium. C'est le phénomène de saturation qui a lieu où les sites de nucléation sont activés simultanément et occupés dès les premiers instants de dépôt.

Une autre approche peut être utilisée pour confirmer le mode de germination et de croissance électrochimique du bismuth au cours des premiers temps de dépôt en traçant $-I$ en fonction de $t^{1/2}$. décrit par l'équation suivante :

$$i(t) = zFCD^{3/2}N_0kt^{1/2} \quad (\text{Eq III.3})$$

La Figure III.6 montre une bonne linéarité des courbes aux premiers instants de formation des germes de Bi et cela pour chaque potentiel étudié, ce qui confirme encore que le mode de germination et de croissance du bismuth est 3D instantané.

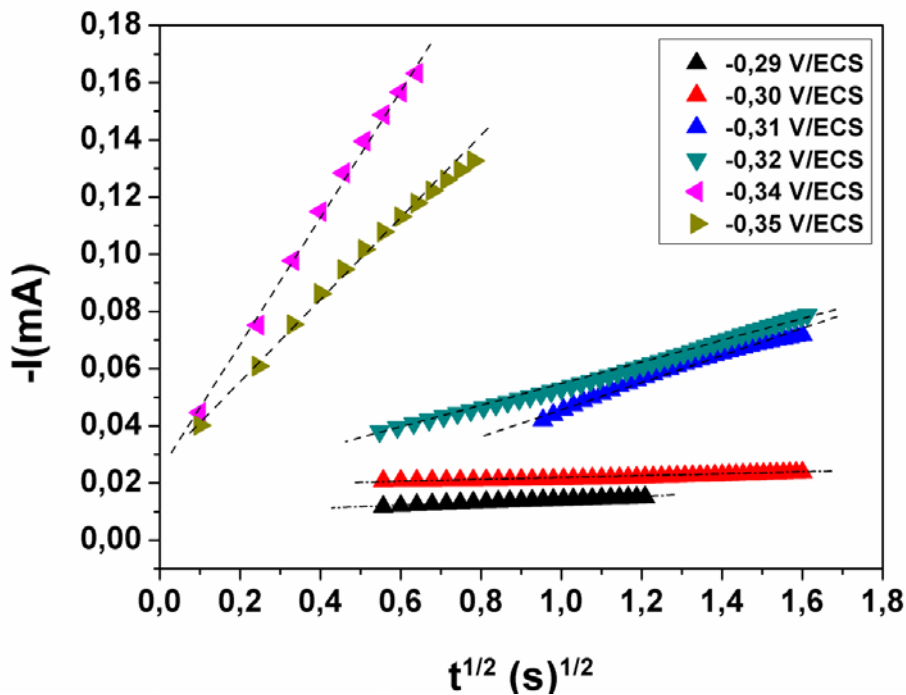


Figure III.6 : Tracé de $-I = f(t^{1/2})$ des premiers instants de formation des germes de Bi.

On se basant sur le mode de nucléation et les courbes courant-temps de la Figure II.4, les paramètres cinétiques tels que les coefficients de diffusion (D) et la densité de sites actifs (N_0) ont été calculés pour la nucléation instantanée à partir du produit $i_{\max}^2 \cdot t_{\max}$ donnée par les Eqs III. 7 et III.8 respectivement [11,23].

$$D = \frac{i_{\max}^2 t_{\max}}{0.1629(zFc)^2} \quad (\text{Eq III.4})$$

$$N_0 = 0.065 \left(\frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{-1/2} \left(\frac{zFc}{i_{\max} t_{\max}} \right)^2 \quad (\text{Eq III.5})$$

Les valeurs obtenues sont regroupées dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : Paramètres électrochimiques calculés à partir du modèle de Sharifker-Hills.

Potentiels (V/ECS)	t_{\max} (s)	I_{\max} (mA)	$D_{SH} \cdot 10^6$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$N \cdot 10^5$ (cm^{-2})	$D \cdot 10^6$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) (premiers instants)
-0.29	36.595	-0.038	2.87	1.22	2.26
-0.30	26.088	-0.045	2.92	1.71	2.21
-0.31	5.455	-0.066	2.51	12.46	3.08
-0.32	5.248	-0.080	2.79	13.72	2.61
-0.34	1.383	-0.150	2.28	54.65	2.40
-0.35	0.936	-0.188	2.22	82.86	2.54

Les Figures 7 et 8 ci-dessous présentent les tracés des paramètres électrochimiques en fonction du potentiel appliqué.

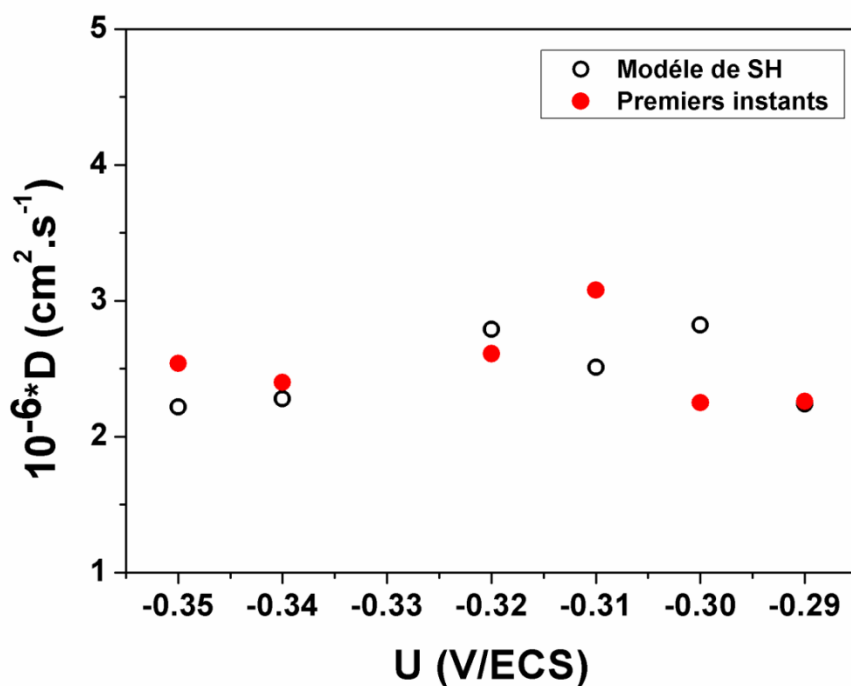


Figure III.7 : Variation du coefficient de diffusion en fonction du potentiel appliqué.

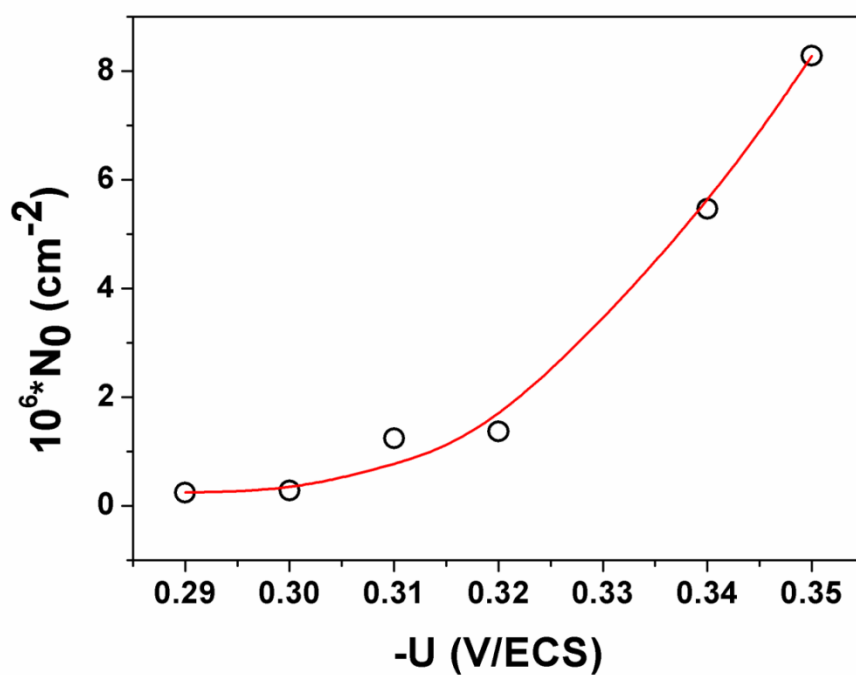


Figure III.8 : Evolution du nombre de sites actifs en fonction du potentiel appliqué.

La Figure III.7 montre que les coefficients de diffusion calculés à partir du modèle SH (Eq III.7) et ceux calculés aux premiers instants (Eq III.6) sont pratiquement indépendants du potentiel.

Les valeurs moyennes calculées pour les deux approches utilisées sont respectivement de $2.60 \cdot 10^{-6}$ et $2.51 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ces valeurs sont proches de celles rapportées dans la littérature [24].

Un autre paramètre électrochimique important a été aussi déterminé : c'est le nombre de sites actifs. La Figure III.8 présente l'évolution de sites actifs (N_0) du bismuth en fonction du potentiel appliqué. On peut remarquer que le nombre de germes augmente en fonction du potentiel, ce qui est en accord avec les courbes chronoampérométriques, où une augmentation rapide du courant jusqu'à un courant maximal (i_{max}) peut être expliquée par l'augmentation du nombre de sites actifs sur la surface de l'électrode. L'augmentation exponentielle du nombre de sites actifs avec la surtension cathodique est en accord avec la théorie classique de nucléation électrochimique [25].

III.5. Simulation avec la relation de Cottrell :

En tenant compte du fait que le processus de dépôt du bismuth est limité par diffusion, nous avons utilisé la relation de Cottrell pour déterminer le coefficient de diffusion et le comparer aux valeurs trouvées par les différentes approches utilisées.

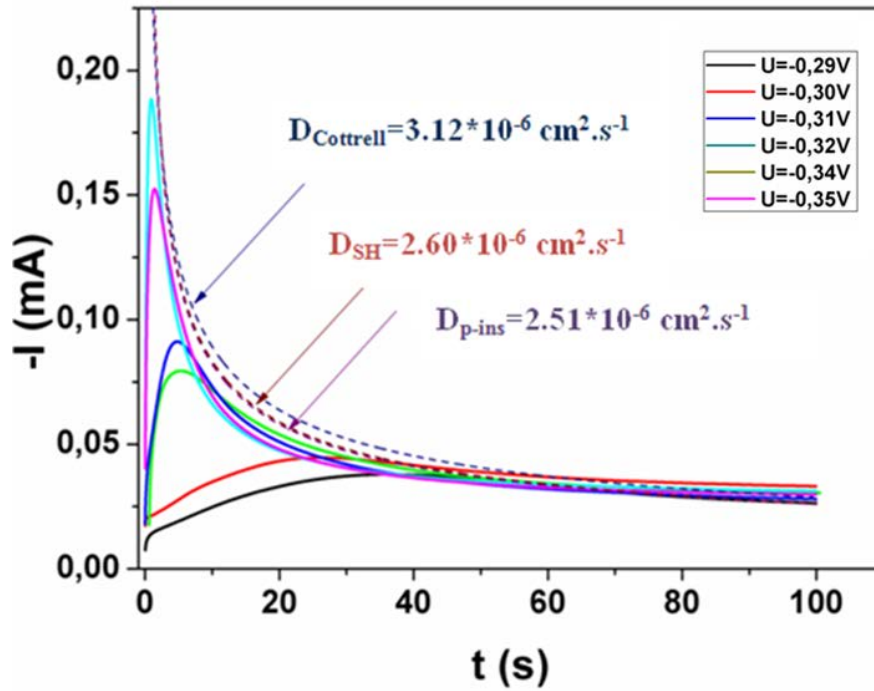


Figure III.9 : Tracé de la relation de Cottrell pour différentes valeurs de D.

La Figure III.9 montre bien que le tracé de la relation de Cottrell pour les différentes valeurs de D (optimisé par la relation de Cottrell ou calculé par le modèle de SH ou bien celui obtenu aux premiers instants) présente un bon fit des courbes expérimentales. La comparaison des valeurs de D obtenues par ces trois approches utilisées montre que le D_{Cottrell} est légèrement supérieur à ceux calculés par le modèle de SH et aux premiers instants.

III.6. Etude par microscopie électronique à balayage (MEB) :

Un autre moyen peut être utilisé pour déterminer le mode de germination et de croissance du bismuth qui repose sur l'observation directe du dépôt par microscopie électronique à balayage (MEB).

Nous avons préparé plusieurs séries de dépôt pour mettre en évidence l'influence de certains paramètres expérimentaux sur le mode de germination du bismuth. Pour se faire, nous avons préparé des échantillons en faisant varier le potentiel dans la première série et le temps dans la deuxième série.

a) Etude en fonction du potentiel :

La Figure III.10 montre des images MEB de dépôt du Bi sur un substrat de silicium à différents potentiels appliqués et pour une seule durée du temps ($t=100$ s).

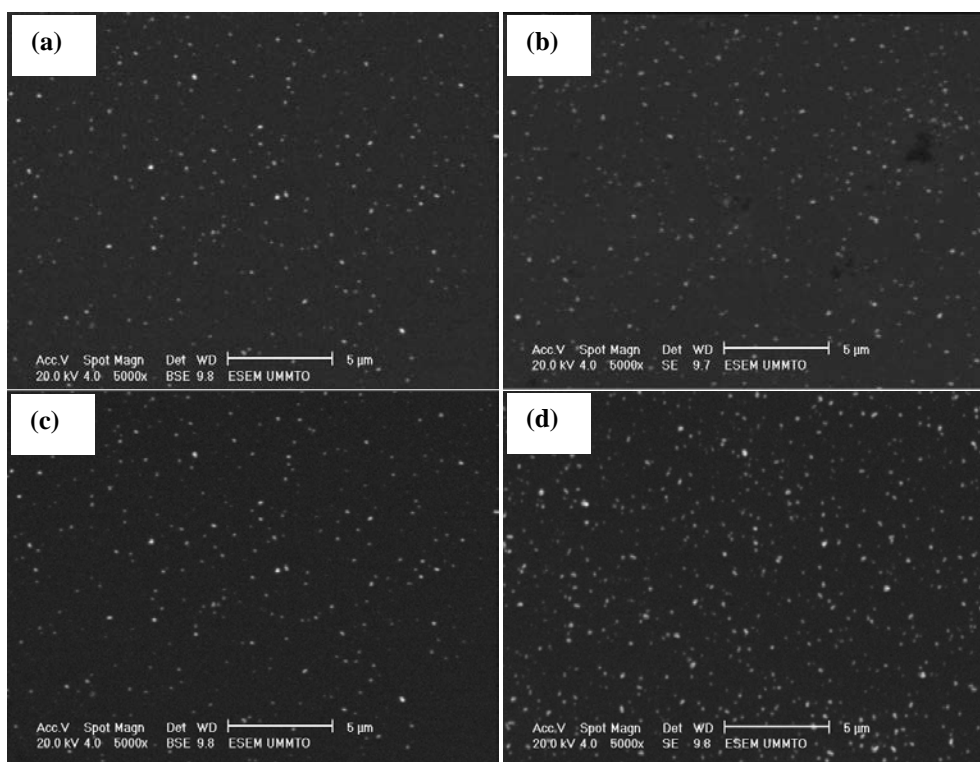


Figure III.10 : Etat de surface du substrat obtenu à différents potentiels, (a) $U=-0.30$ V/ECS, (b) $U=-0.32$ V/ECS (c) $U=-0.33$ V/ECS, (d) $U=-0.35$ V/ECS, $t = 100$ s.

Les images MEB obtenues montrent que les germes de bismuth ont une forme granulaire et sont répartis aléatoirement sur la surface du substrat. On peut remarquer aussi que le nombre des germes formés sur le substrat augmente avec l'augmentation de la surtension cathodique, ce qui est la conséquence de l'augmentation de la vitesse de dépôt avec le potentiel (constaté déjà par les mesures chronoampérométriques). Cette observation montre que le nombre de sites actifs dépend du potentiel appliqué.

b) Etude en fonction du temps :

Une autre série a été réalisée à un potentiel fixe (-0.3 V/ECS) et à différents temps de dépôt ($t = 20, 40$ et 60 min), la Figure III.11 montre les images MEB obtenues à ces différents temps de dépôt.

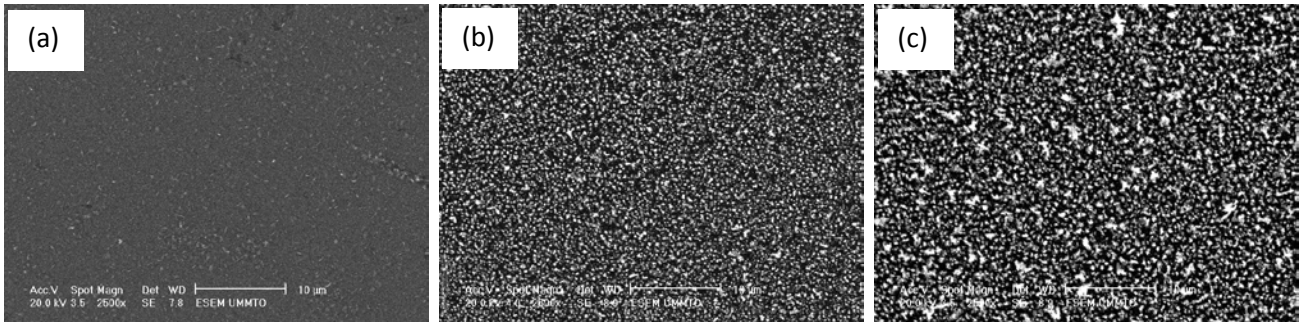


Figure III.11 : Etat de surface du substrat obtenu à différents temps de dépôt, (a) $t = 20$ min, (b) $t = 40$ min et (c) $t = 60$ min à $U = -0.30$ V/ECS.

Les images MEB présentées sur la Figure III.11 révèlent un état de surface homogène et des tailles de grains uniformes pour chaque temps de dépôt réalisé. On note une différence de tailles de grains lorsque le temps varie. En effet, pour $t = 20$ minutes, la surface du substrat est totalement recouverte par les germes du bismuth de tailles assez fines. Au fur et à mesure que le temps de dépôt augmente ($t = 40$ et 60 min), les germes croissent pour former un dépôt avec un aspect granuleux.

III.7. Caractérisation structurale des films de bismuth:

Les diffractogrammes des rayons X des films de bismuth électrodéposés à -0.3 V /ECS pendant 40 et 60 minutes mettent en évidence une bonne cristallinité des dépôts. Les films de bismuth présentent une orientation préférentielle le long de la direction $[012]$ de la structure cristalline rhomboédrique de Bi (groupe d'espace $R\bar{3}m$) (Fiche ICSD 98-006-4704), ce qui indique que les films de bismuth sont fortement texturés dans cette direction sans aucun

traitement de recuit. D'autres orientations cristallographiques ont été révélées par le diffractogramme dont les intensités sont faibles.

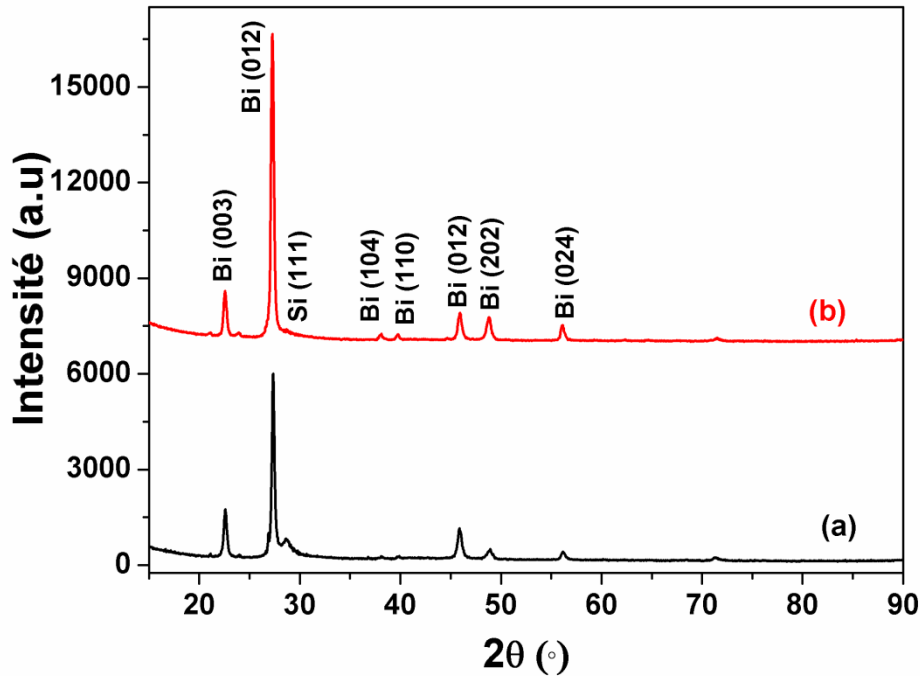


Figure III.12 : Diffractogrammes de rayons X des films de bismuth électrodeposés à $U=-0.3V/ECS$, (a)=40min, (b)=60min.

La taille moyenne des cristallites a été estimée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction le plus intense, le long de la direction [012] à l'aide de la formule de Scherrer :

$$D = K \cdot \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eq III.6})$$

Où D est la taille des cristallites, β est l'élargissement de la raie de diffraction mesurée à la moitié de son intensité maximale, λ est la longueur d'onde des rayons X ($1,54060 \text{ \AA}$) et θ est l'angle de diffraction. Les tailles de cristallites obtenues sont d'environ 26.89 et 25.920 nm pour les deux dépôts réalisés à 40 et à 60 minutes respectivement.

III.8. Caractérisations électroniques et optiques des films de bismuth:

III.8 .1. Caractérisations électroniques

a) Mesures de Mott-Schottky :

La caractérisation électronique des films de bismuth a été faite au moyen des mesures de Mott-Schotky.

La Figure III.13 représente les variations de l'inverse du carré de la capacité en fonction du potentiel appliqué ($C_{SC}^{-2} = f(U)$) des films de bismuth électrodéposés à différents temps de dépôt.

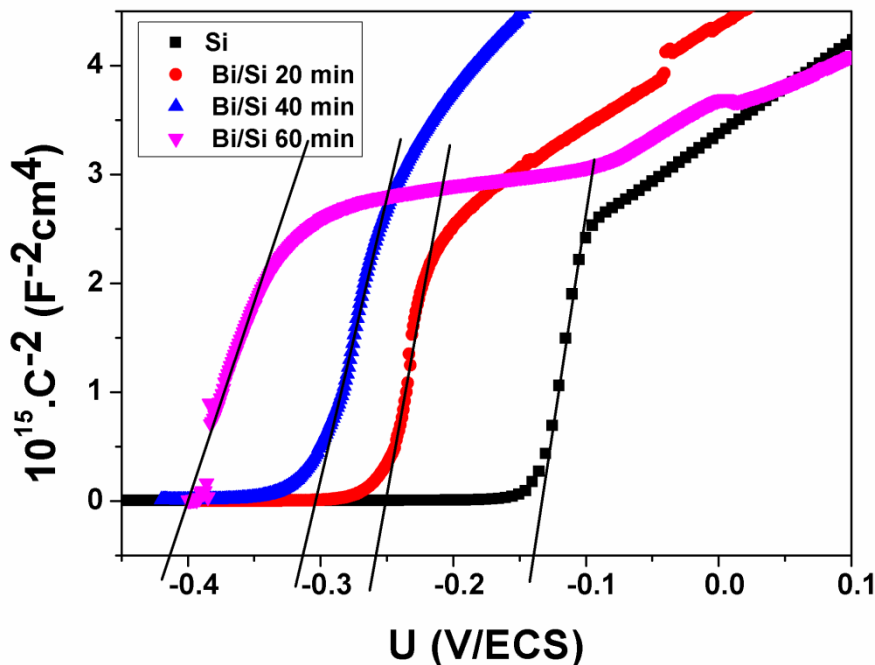


Figure III.13 : Courbes de Mott-Schottky de l'électrode Si pur et des films de Bi obtenus à différents temps de dépôt.

D'une manière générale, les courbes ont une forme similaire et présentent un comportement M-S (présence d'une partie linéaire sur les courbes) avec des pentes différentes. D'autre part, il est à noter que les pentes de ces courbes sont positives, ce qui met bien en évidence un comportement semiconducteur de type n des jonctions Bi /Si obtenues.

L'augmentation du temps de dépôt de Bi induit une augmentation importante de la densité des porteurs de charge. Ceci indique que l'augmentation de la densité électronique de la jonction

Bi/Si est due probablement à l'aspect semimétallique de Bi caractérisé par sa très grande densité électronique. L'augmentation de la densité électronique entraîne aussi l'augmentation de la conductivité électrique de Si. Cependant, on peut remarquer que les courbes (M-S) sont caractérisées par la présence de deux pentes, ce qui est interprétée dans la littérature par la présence de niveaux profonds et peu profonds [26]. La valeur de la densité de donneurs la plus élevée est de $37 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, elle est obtenue pour le film de Bi électrodéposé pendant 60 minutes.

Concernant le potentiel de bandes plates (U_{FB}), nous avons noté que les valeurs de U_{FB} diminuent au fur et à mesure que la concentration des donneurs de charges augmente.

Le Tableau III.2 regroupe les différentes valeurs de (N_d) et (U_{FB}) obtenues.

Tableau III.2 : Evolution de potentiels de la bande plate (U_{FB}) et la densité de donneurs de charges (N_d) en fonction du temps de dépôt.

	Pente* 10^{15}	U_{FB} (V/ECS)	N_d (cm^{-3})* 10^{13}
Si	78.01	-0.17	15
Bi /Si 20 min	64.04	-0.28	18.4
Bi /Si 40 min	51.74	-0.34	22.7
Bi /Si 60 min	31.32	-0.44	37

b) Courbe d'impédance :

La caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) des films de Bi a été effectuée dans l'électrolyte support correspondant au bain d'électrodéposition (0.5M H_3BO_3 , 2.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Les diagrammes d'impédances ont été tracés pour les trois électrodes de Bi/Si (Bi est déposé sur silicium à différents temps 20 min, 40 min et 60 min), dans un domaine de fréquences allant de 0.01Hz à 10 KHz.

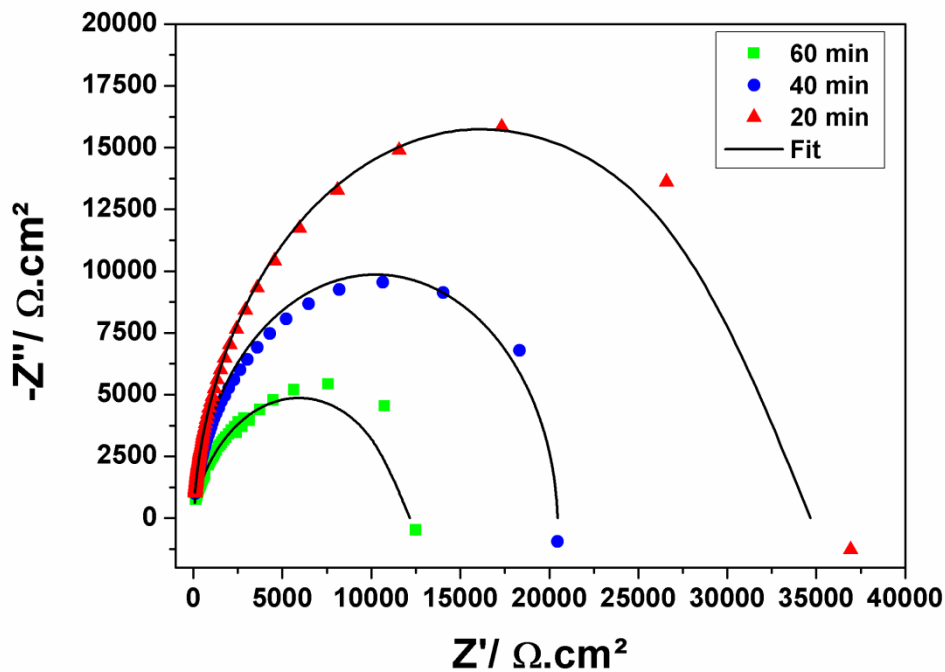


Figure III.14 : Courbes d'impédances tracées dans le plan de Nyquist pour les trois films de Bi.

Les spectres d'impédances représentés sur la Figure III.14 montrent clairement une même allure, présence d'une seule boucle. Le film de Bi électrodéposé pendant 20 minutes présente le demi-cercle le plus important, associé à la résistance de transfert de charge la plus élevée et possède donc la plus faible conductivité électrique. Le demi-cercle de plus faible diamètre est observé sur le film de Bi obtenu après 60 minutes de dépôt indiquant que sur ce film, le transfert d'électrons est beaucoup plus important par rapport aux deux autres films.

Suivant la méthode décrite dans chapitre II, on peut déterminer plusieurs paramètres tels que la résistance d'électrolyte (R_e), la résistance de transfert de charge (R_t) et la capacité de la double couche (C_{dc}).

Le Tableau III.3 présente les résultats du fit des diagrammes d'impédances des films de Bi électrodéposés à différentes durées.

Tableau III.3 : Paramètres du fit des spectres d'impédance électrochimique obtenus à potentiel en circuit ouvert et à différents temps de dépôt.

	$10^{-8} \cdot C_{dc}$ (F)	R_e ($\Omega \cdot cm^2$)	R_{tc} ($K\Omega \cdot cm^2$)
Bi/Si 20min	3.76	29.7	37.1703
Bi/Si 40min	4.42	23.7	20.3763
Bi/Si 60 min	6.62	19	12.381

D'autre part, nous avons remarqué que la résistance de transfert de charge décroît avec l'augmentation du temps de dépôt. Ce résultat obtenu par les mesures d'impédance électrochimiques est parfaitement en accord avec les observations microscopiques.

La présence d'une jonction Bi/Si plus riche en Bi a contribué considérablement à la mobilité des électrons.

Ce résultat présente un bon accord avec les mesures de M-S où nous avons constaté une augmentation de la densité des donneurs de charges.

III.8.2. Caractérisations optiques

Les propriétés optiques des films de Bi préparés ont été étudiées par spectrophotométrie UV-Visible et Photoluminescence (PL).

a) Spectroscopie UV-Visible :

La Figure III.15 illustre des spectres d'absorbance des différents films de Bi obtenus.

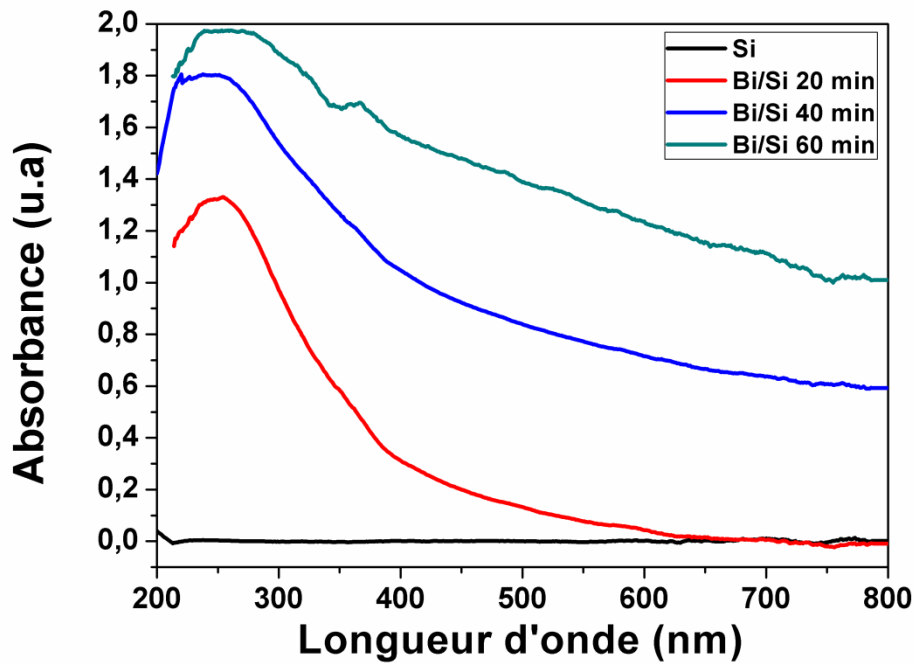


Figure 15: Spectres d'absorbance des films de Bi déposés à différents temps de dépôt.

On peut clairement distinguer deux bandes d'absorption dans la gamme de longueurs d'onde UV; une première bande d'absorption intense localisée à 250 nm, et une deuxième bande d'absorption moins intense à 380 nm.

L'augmentation des intensités des pics d'absorption en fonction du temps de dépôt peut être attribuée simultanément à la modification de la constante diélectrique de la surface de silicium en présence des films de Bi et à la contribution d'absorption de plasmons de surface des films de Bi. Les pics d'absorption sont larges, ce qui peut être lié au fait que les nanoparticules de Bi sont très proches et différentes les unes par rapport aux autres. En effet, les films de Bi consistent en une distribution de nanoparticules de tailles et de forme différentes connectées entre elles. L'effet de la résonance de plasmons de surface localisée propre à chaque nanoparticule conduit à une forte absorption sur une large gamme des longueurs d'onde, ce qui induit un élargissement du pic SPR.

b) Etude par photoluminescence :

La Figure III.16 montre l'évolution de la photoluminescence (PL) des trois films de Bi obtenus à différents temps de dépôt ($t = 20, 40$ et 60 min).

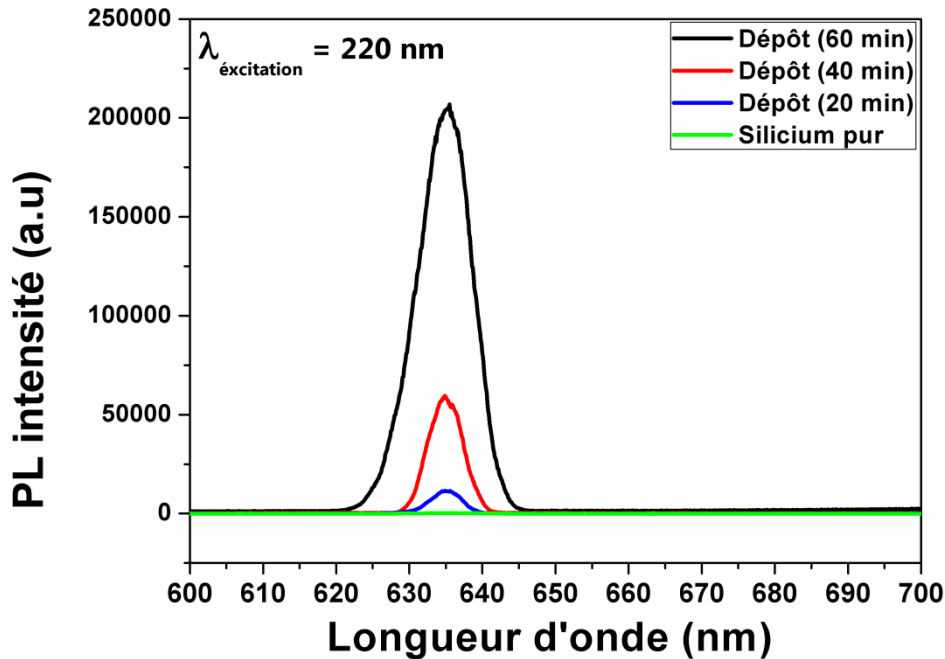


Figure III.16 : Spectres de photoluminescence des films de bismuth élaborés à différents temps.

Il apparaît clairement que les spectres correspondant aux films de bismuth sont constitués d'une large bande centrée à environ 635 nm (domaine du visible), dont son intensité et sa largeur dépendent du temps de dépôt. L'intensité émise décroît lorsque l'épaisseur des films diminue, où l'intensité maximale est obtenue pour un temps de dépôt 60 minutes. La diminution de l'intensité de PL pour les temps de dépôt 40 et 20 minutes est probablement engendrée par la diminution de la densité des films de bismuth et/ou degré de cristallinité des films. D'autre part, on peut noter que la longueur d'onde du pic des spectres PL ne dépend pas de l'épaisseur de dépôt. Ce résultat est en bon accord avec celui rapporté par de Romann et al [27].

III.10. Application : Photoactivité des films de Bismuth :

Dans cette partie, nous avons choisi une seule électrode correspondant au film de Bi obtenu après 60 minutes de dépôt, afin de tester son effet sur la dégradation d'un polluant organique à savoir l'acide Gallique (AG).

III.10.1. Présentation de l'acide Gallique :

L'activité photocatalytique de film de Bi a été testée sur la dégradation d'un polluant organique (l'acide Gallique). Il s'agit d'un d'acide organique, connu sous le nom acide 3,4,5 trihydroxybenzoïque qui fait partie d'acide phénolique. L'acide Gallique se présente sous forme d'une poudre blanche ou jaune pâle, il est soluble dans le méthanol, l'éthanol, l'eau et l'acétate d'éthyle. Sa formule semi-développée est présentée dans la Figure ci-dessous :

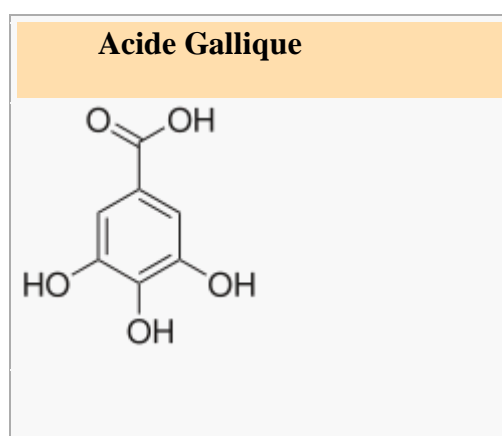


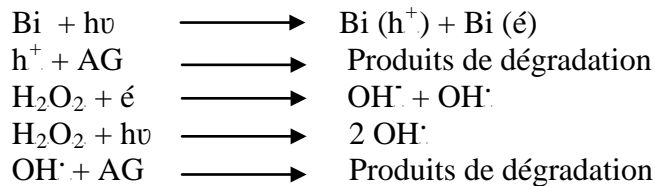
Figure III.17 : Structure de l'acide Gallique.

Tableau III.4 : Propriétés physico-chimiques de (AG).

Masse molaire	170.119 g.mol ⁻¹
Masse volumique	1.694 g.cm ⁻³
Température de fusion	210 °C
Solubilité	11.90 g.l ⁻¹ (eau)

III.10.2. Dégradation photocatalytique de l'acide Gallique :

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du photocatalyseur par un rayonnement lumineux. Le processus suggéré pour la dégradation photocatalytique de (AG) est décrit par les équations suivantes :



La méthode expérimentale suivie consiste à immerger le film de Bi dans une solution de l'acide Gallique (50mg/L). Le bécher contenant la solution est fixé à une distance de 9 cm de la lampe UV (125W). Pour voir avec précision l'influence du catalyseur sur le processus de dégradation de cet acide nous avons suivi la démarche suivante :

- Au départ la solution est illuminé sans catalyseur (film de Bi) pendant 2 heure et caractérisé par la suite à différents intervalles de temps.
- Ensuite, la cinétique de dégradation de l'AG a été suivie en présence de film de Bi, dans les mêmes conditions précédentes.
- La dernière étape consiste à ajouter à la solution contenant le film de Bi 2 ml de H_2O_2 , la même démarche avec les deux premières étapes est suivie.

La Figure (III.17 (a-c)) montre les spectres d'absorption de AG photodégradé sous lumière UV en présence et en absence de film de Bi.

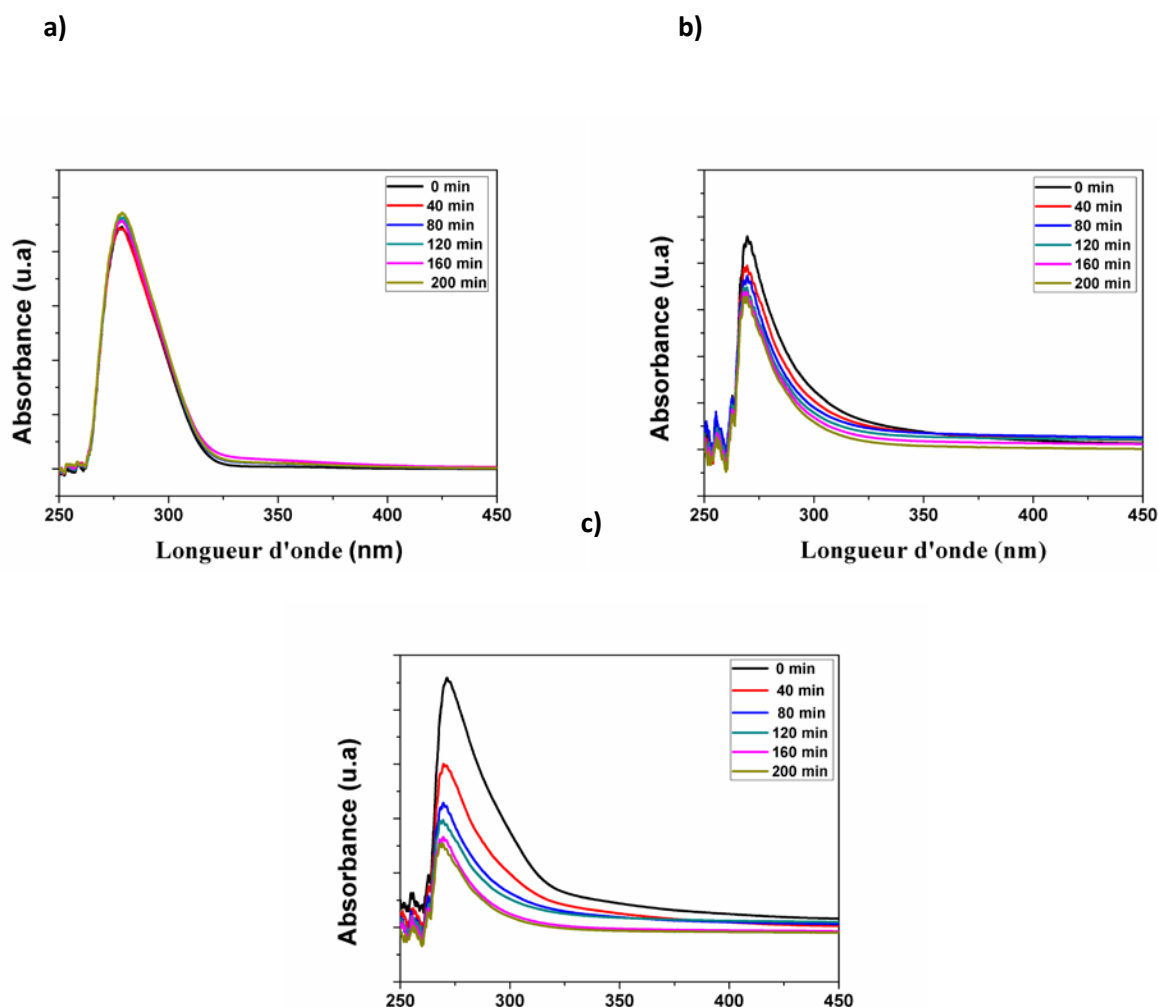


Figure III.18 : Spectres d'absorbance de dégradation photocatalytique de AG (a) seul (b) en présence de film du Bi (c) en présence de film de Bi+H₂O₂.

Globalement, on peut noter que tous les spectres d'absorption présentent un pic caractéristique de l'acide localisé à 260 nm.

La Figure III.18 a illustre les spectres d'absorbance de l'acide Gallique seul à différents temps d'éclairement. Lorsque le temps d'éclairement augmente l'absorbance de l'AG reste constante ce qui signifie que le polluant n'est pas dégradé. Après l'immersion de film Bi (Fig III.18 b), l'intensité du pic d'absorption diminue au fur et à mesure que le temps d'excitation augmente. L'addition de 2 ml de H₂O₂ à l'acide Gallique entraîne une augmentation de la vitesse de dégradation de cet acide où la réaction devient plus rapide (Fig III.18 c), ceci se manifeste par

une diminution significative de l'intensité du pic d'absorption. Nous avons noté aussi l'apparition des petits pics (Fig III.18 (b) et (c)) qui peut être attribués au début de la formation des composés de dégradation.

Afin de comparer les rendements de dégradation de l'acide Gallique nous avons calculé le taux de dégradation en fonction du temps. La Figure III.19 montre l'évolution de taux de dégradation en fonction du temps.

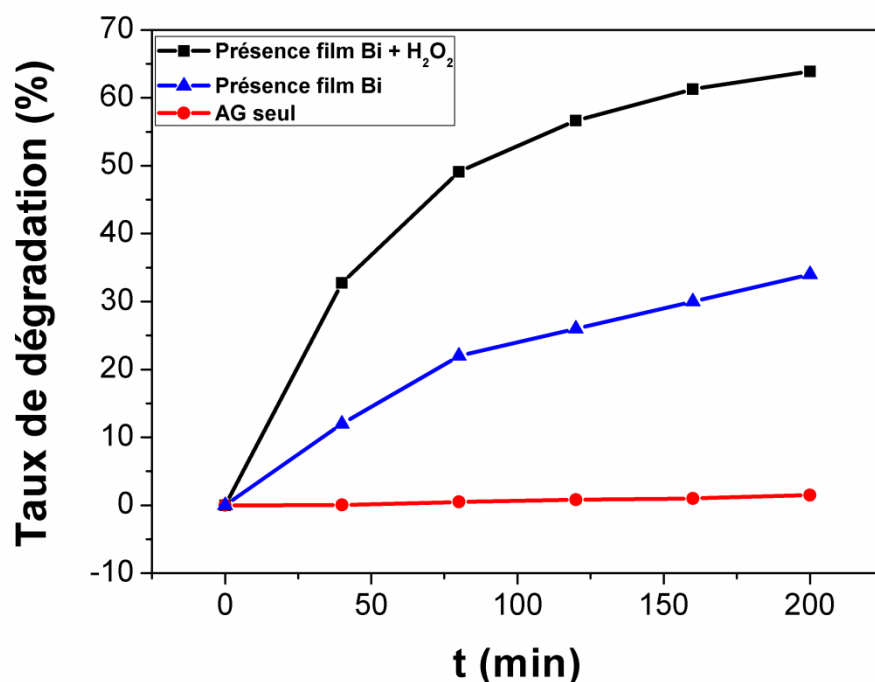


Figure III.19 : Taux de dégradation de (AG) en présence d'un film de bismuth.

On remarque qu'au bout de 200 minutes d'éclairement, l'acide Gallique présente un taux de dégradation négligeable (1%). En présence de film du Bi, la dégradation est remarquable (33,76 %). Le pourcentage de dégradation le plus élevé a été obtenu en présence de film Bi et H₂O₂ (64,04%).

Conclusion générale

L'objectif de ce mémoire de master était d'étudier le mécanisme de germination et de croissance électrochimique des films de Bi sur un substrat monocristallin de silicium et par la suite leurs caractérisations morphologiques, structurales, électroniques et optiques.

La caractérisation par Mott-Schottky de l'interface n-Si(111) / Electrolyte (Bi^{3+}/Bi) nous a permis de déterminer le potentiel de la bande plate ($U_{\text{FB}} = -0.17 \text{ V/ECS}$) et la densité des donneurs de charges ($N_{\text{d}} = 15 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$).

Le diagramme d'énergie de bandes n-Si / Electrolyte (Bi^{3+}/Bi) a révélé que le potentiel de la bande plate est situé dans la bande interdite du semiconducteur (Si).

L'étude de la cinétique du dépôt de bismuth par voltammétrie cyclique nous a permis de cerner les potentiels de dépôt et de dissolution de cet élément. Le bismuth commence à se réduire à partir de -0.28 V/ECS .

Le modèle de Sharifker-Hills a été utilisé pour identifier le mode de germination et de croissance des films de Bi et également pour déterminer les paramètres cinétiques du dépôt (coefficient de diffusion et nombre de sites actifs). La comparaison des courbes expérimentales avec le modèle de SH présente un très bon accord avec le mode de nucléation 3D instantanée.

Les caractérisations morphologiques menées par microscopie électronique à balayage (MEB) ont indiqué une croissance 3D des films de Bi.

La caractérisation structurale par DRX a révélé des films hautement ordonnés de structure rhomboédrique avec une orientation préférentielle suivant la direction [012].

Les mesures de Mott-Schottky ont permis de révéler le caractère semiconducteur de type n des jonctions Bi/Si. Les densités des donneurs augmentent avec l'augmentation du temps de dépôt.

L'augmentation du temps dépôt du film de Bi dans la jonction Bi/Si conduit à une augmentation de l'absorption notamment dans la gamme de longueurs d'onde UV, caractérisé par une large bande de plasmon de surface.

La caractérisation optique par photoluminescence a indiqué que les films de Bi préparés sont photoluminescents dans le domaine du visible (635 nm).

Le test de dégradation de l'acide Gallique en présence du film Bi a montré un rendement de photodégradation autour de 34% après 200 min d'irradiation.

Perspectives :

L'exploitation des propriétés plasmoniques des nanoparticules et/ou films de bismuth pour améliorer les propriétés de divers systèmes optiques n'est pas encore suffisamment exploitée. Dans l'avenir, il serait très intéressant d'élaborer d'autres structures à base de bismuth électrodéposé sur du silicium poreux et de tester leurs performances optiques.

Références bibliographiques

- [1] R.T.Isaacson, G.A.Williams, Alfvén-wave propagation in solid state plasmas. III. Quantum oscillations of the Fermi surface of bismuth. *Phys. Rev.* 185 (1969) 682-688.
- [2] J.Toudert, R. Serna, M. J. de Castro, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 20530-20539.
- [3] F.Dong, Q. Li, Y.Sun, W-K. Ho, *ACS Catal.* 4 (2014) 4341-4350.
- [4] P.Magri, C. Boulanger, J.M. Lecuire, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 773-779.
- [5] F. Xiao, C. Hangarter, B. Yoo, Y.Rheem, K-H.Lee, N.V. Myung, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 8103-8117.
- [6] S. I. Cordoba, I. A. Carlos, *J. Electroanal. Chem.* 414 (1996) 11-16.
- [7] F.Dong, Q. Li, Y.Sun, W-K. Ho, *ACS Catal.* 4 (2014) 4341-4350.
- [8] F. Dong, Z. Zhao, Y.Sun, Y.Zhang, S.Yan, Z. Wu, *Environ. Sci. Technol.* 49 (20) (2015) 12432-12440.
- [9] S. Boudinar, thèse de Doctorat en physique Electrodeposition du système manganèse-bismuth : cinétique de dépôt, Université de Tizi-Ouzou, Algérie (2015).
- [10] Paunovic, M. & Schlesinger, M. *Fundamentals of electrochemical deposition.* Wiley-Interscience, 2006.
- [11] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochimica Acta* 28, (1983) 879-889.
- [12] B. R. Scharifker, & Mostany, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 177, (1984) 25-37.
- [13] M. Sluyters-Rehbach, J.H.O. Wijenberg, E.Bosco, J. H. Sluyters, *Chem. Interfacial Electrochem.* 236 (1987) 1-20.
- [14] D. Grujicic, B. Pesic, *Electrochimica Acta* 50, (2005) 4426-4443.
- [15] F. Nasirpour, S.M. Janjan, S.M. Peighambari, M.G. Hosseini, A. Akbari, A.S. Samardak. *J. Electroanal. Chem.* 690, (2013) 136-143.
- [16] M. Avrami, *J.Chem. Phys.* 8 (1940) 212-224.
- [17] H. Gericher, *Advance in electrochemistry engineering*, Interscience, publ New York (1961).
- [18] W.C.Dunlap, *An introduction to semiconductors*, John Wiley and Sons, (1957).
- [19] A.J.Bard, L.A.Paulkner, *électrochimie principes, méthodes et applications*, Masson, Paris, (1983), ISBN : 2-225-78595-3.
-

- [20] N.F. Mott, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 171, (1939) 27-38.
- [21] W.Schottky, Z. Phys., (a): 113, 367-414 (1939); (b): 118, (1942) 539-92.
- [22] S. Fletcher, Electrochim. Acta. 28 (1983) 917-923.
- [23] E. Bosco, S.K. Rangarajan, J. Electroanal. Chem.134 (1982) 213-224.
- [24] P. M. Vereecken, P. C. Searson, J. Electrochem Soc. 148 (11) (2001) C733-C739.
- [25] B. Scharifker, R. Rugeles, J. Mozota, Electrochimica. Acta. 29 (1984) 261-266.
- [26] H.-H. Ge, G.-D.Zhou, W.-Q. Wu, Appl. Surf. Sci. 211 (2003) 321-334.
- [27] T. Romann , E. Anderson , S. Kallip , H. Mändar , L. Matisen , E. Lust , Thin Solid Films 518 (2010) 3690-3693.