MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET CHIMIE DES MATÉRIAUX

N° ...../...../.....

MÉMOIRE DE MASTER

FILIÈRE : Physique
SPÉCIALITÉ : Nanophysique

Présenté par :

IFTICENE Lotfi

Thème :

Analyse des premiers stades de dépôt de bismuth sur n-Si(111) par les modèles Scharifker et Hills (SH), Scharifker et Mostany (SM) et Stranski-Krastanov (SK).

Soutenu le 02/07/2025 devant le jury composé de :

Mme.	HAMADOU	Lamia	Professeur	U.M.M.T.O.	Présidente
Mr.	BOUDINAR	Salem	MCA	U.M.M.T.O.	Encadreur
Mme.	BENBRAHIM	Nassima	Professeur	U.M.M.T.O.	Co-encadreur
Mr.	BEKDA	Ahmed	MCA	U.M.M.T.O.	Examinateur
Mme.	AINOUCHE	Lynda	MCB	U.M.M.T.O.	Examinatrice

Année universitaire : 2024/2025

Remerciements

Je remercie Dieu pour m'avoir accordé la force, la patience nécessaire pour que je puisse réaliser ce travail.

Mes remerciements s'adressent tout particulièrement à mon encadreur Monsieur BOUDINAR Salem pour sa disponibilité, ses conseils précieux tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier également Madame Benbrahim Nassima ma co-encdreur pour avoir suivi et corrigé ce travail.

Je remercie également les professeurs et les membres du jury de m'avoir fait l'honneur de présider et d'examiner ce mémoire.

Je tiens à exprimer mes remerciements les plus profonds à tous les enseignants du département de Physique, et à tous les membres d'équipes de laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) pour l'accueil, les ressources et le cadre de travail stimulant qu'ils m'ont offert.

Dédicaces

À la mémoire de mon père,
ta sagesse, tes valeurs, et ta présence silencieuse
continuent de m'accompagner chaque jour.
Que Dieu t'accorde Sa paix.

À ma chère mère,
dont les encouragements tendres et les immenses sacrifices
ont créé un climat d'amour et de confiance
propice à l'épanouissement de mes études.
mon respect, ma reconnaissance et mon affection.

À toute ma famille,
merci de tout cœur pour votre amour et vos encouragements.

À mes amies,
merci pour votre présence constante et votre amitié fidèle.

Et à toutes celles et ceux
qui m'ont soutenu et aidé tout au long de ce parcours,
je vous remercie infiniment.

Table des matières

Introduction générale **1**

1 Étude bibliographique **2**
1.1 Introduction : . . . 2
1.2 Silicium : . . . 2
1.2.1 Propriétés physiques de silicium : . . . 2
1.3 Le bismuth : . . . 3
1.4 Électrocristallisation : . . . 4
1.4.1 Généralités sur l'electrochimie : . . . 4
1.4.2 Processus de formation et de croissance d'un dépôt électrochimique : . . . 5
1.4.3 Étude expérimentale d'un dépôt par voie électrochimique : . . . 7
1.5 Modèle de nucléation et de croissance d'un dépôt électrochimique : . . . 8
1.5.1 Modèle de Scharifker et Hills (S-H) . . . 9
1.5.2 Modèle de Scharifker et Mostany (S-M) : . . . 12
1.5.3 Modèle de Stranski-Krastanov (S-K) : . . . 12
1.6 Conclusion : . . . 14

2 Résultats et discussions **15**
2.1 Introduction : . . . 15
2.2 Étude par voltammétrie cyclique : . . . 15
2.3 Etude chronoampérométrique : . . . 16
2.4 Modélisation des courants de transition : . . . 17
2.4.1 Simulation avec le modèle Scharifker et Hills (SH) : . . . 17
2.4.2 Simulation avec le modèle Scharifker et Mostany (SM) : . . . 19
2.4.3 Simulation avec la relation de cottrell : . . . 22
2.4.4 Simulation avec le modèle Stranski-Krastanov (S-K) : . . . 23
2.5 Comparaison des résultats obtenus : . . . 26
2.6 Conclusion : . . . 28

Conclusion générale **30**

Bibliographie **31**

Table des figures

1.1 Structure cristallographique du silicium (type diamant) [3]. 2
1.2 Structure de bandes du silicium monocristallin [5]. 3
1.3 Structure cristalline du bismuth. 3
1.4 Illustration des différentes étapes de germination et de croissance d'un métal sur un substrat métallique. 6
1.5 État de surface du substrat suite à l'application d'un échelon de potentiel. (a) substrat, (b) nucléation instantanée, (c) nucléation progressive. 6
1.6 Illustration des différents modes de croissance. (a) tridimensionnel (3D), (b) bidimensionnel. 7
1.7 (a) Courbe typique d'une voltammètrie cyclique en présence d'un croisement, (b) Allure générale d'une courbe transitoire suite à l'application d'un échelon de potentiel [16]. 7
1.8 Courbes théoriques de nucléation 3D selon le modèle de Scharofker et hills (SH) [14]. 11

2.1 Voltammétrie cyclique de la réaction d'oxydoréduction du bismuth sur un substrat de silicium n(111). $V_b = 2$ mV $\cdot$ s^{-1}, pH = 2,5. 16
2.2 Transitoires de courant du dépôt de bismuth sur silicium pour différents potentiels appliqués. 16
2.3 Tracés individuels des courbes normalisées 17
2.4 Courbes expérimentales normalisées $(i/i_{\max})^2 = f(t/t_{\max})$ comparées avec le modèle 3D de Scharifker et Hills pour les différents potentiels appliqués. 18
2.5 Tracé des paramètres cinétiques tirés du modèle **(SH)** pour différents potentiels appliqués**(A)** vitesse de nucléation, **(B)** coefficient de diffusion. 19
2.6 Courbes de transition expérimentales et courbes théoriques du modèle **(SM)** pour chaque potentiel appliqué :**(A)** $U = -0.30$ V, **(B)** $U = -0.31$ V, **(C)** $U = -0.32$ V, **(D)** $U = -0.33$ V. 20
2.7 Tracé des paramètres cinétiques tirés par le modèle **(SM)** pour différents potentiels appliqués **(A)** nombre de sites actifs,**(B)** constante de nucléation,**(C)** vitesse de nucléation, **(D)** coefficient de diffusion. 21
2.8 Courbes de transition expérimentale et théorique de la relation de **Cottrell** tracés individuellement pour chaque potentiel de dépôt. 22
2.9 Différentes contributions du courant pour le potentiel de dépôt $U_1 = -0.30V/ECS$ 23
2.10 Différentes contributions du courant pour le potentiel de dépôt $U_2 = -0.31V/ECS$ 23
2.11 Différentes contributions du courant pour le potentiel de dépôt $U_3 = -0.32V/ECS$ 24
2.12 Différentes contributions du courant pour le potentiel de dépôt $U_4 = -0.33V/ECS$ 24
2.13 Tracé des paramètres cinétiques tirés du modèle (SK) pour différent potentiels appliqués (A) nombre de sites actifs, (B) constante de nucléation, (C) vitesse de nucléation, (D) coefficient de diffusion. 25

2.14 Nombre de sites actifs (N_0) calculé à partir des différents modèles théoriques en fonction du potentiel. 26
2.15 Constante de nucléation (A) calculée à partir des différents modèles théoriques en fonction du potentiel. 27
2.16 Vitesse de nucléation (AN_0) calculée à partir des différents modèles théoriques en fonction du potentiel. 27
2.17 Coefficient de diffusion (D) calculé à partir de différents modèles utilisés en fonction du potentiel. 28

Liste des tableaux

2.1 Paramètres cinétiques calculés avec le modèle 3D de Scharifker et Hills. 18
2.2 Paramètres cinétiques de dépôt de Bi obtenus avec le modèle (SM). 20
2.3 Coefficients de diffusion de bismuth obtenus à l'aide de la relation de Cottrell. . 22
2.4 Différents paramètres cinétiques de dépôt du bismuth calculés avec le modèle Stranski-Krastanov. 24
2.5 Valeurs moyennes des paramètres cinétiques calculés avec les déférents modèles théoriques. 26

Introduction générale

La recherche sur la fonctionnalisation des surfaces a reçu une attention considérable en raison de nombreuses applications innovantes telles que la catalyse, les piles à combustible, le stockage de données magnétiques, et les cellules solaires. Les nanostructures (films minces, nanofils, nanodots, etc), qui sont caractérisés par des surfaces spécifiques élevées, ont des propriétés magnétiques, optiques, électroniques et catalytiques différentes et parfois nouvelles, comparées à celles des matériaux massifs.

La nucléation et la croissance sont deux processus importants et étroitement liés dans la synthèse et l'ingénierie des nanomatériaux. La compréhension des mécanismes fondamentaux liés aux processus de nucléation et de croissance bien que difficile, est d'une importance capitale pour l'obtention de nanostructures avec des caractéristiques morphologiques et chimiques bien contrôlées.

Dans ce contexte, nous nous intéressons dans ce travail à l'étude du processus de nucléation et de croissance lors d'un dépôt électrochimique. Nous examinons en premier lieu les concepts théoriques classiques, puis nous mettons l'accent sur les études des différents mécanismes mis en jeu.

L'objectif fixé pour ce travail de master est de comprendre le mécanisme de nucléation et de croissance électrochimique du bismuth sur une surface de silicium monocristallin en vue d'une identification et d'une compréhension des différents phénomènes intervenant dans ce mode d'élaboration, qui fait intervenir un grand nombre de paramètres expérimentaux.

Ce manuscrit est structuré de la manière suivante :

- Le premier chapitre présente un bref exposé sur l'aspect théorique des modèles de nucléation et de croissance électrochimique utilisés dans le cadre de ce travail.

- Le deuxième chapitre est consacré à l'étude du mécanisme de l'électrocristallisation du bismuth sur du silicium monocristallin par les modèles Scharifker-Hills (S-H), Scharifker-Mostany (S-M) et Stranski-Krastanov (SK).

Ce travail est clôturé par une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats obtenus.

1 Étude bibliographique

1.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons quelques propriétés physique et chimique du silicium et le bismuth comme leurs structures cristallographiques, leurs propriétés optiques et électriques etc .Ensuite nous présentons les différentes étapes mises en jeux au cours d'un dépôt par voie électrochimique, et aussi quelques modèles théoriques qui décrivent le processus de germination à savoir les modèles de Scharifker et Hills (SH), Scharifker et Mostany (SM) et Stranski-Krastanov (SK).

1.2 Silicium :

Le silicium qui a pour symbole chimique (Si) est un matériau semi-conducteur tétravalent de numéro atomique 14 et de masse atomique $28.084 g/mol$, avec une structure électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Le silicium est résistant aux acides forts. Il s'oxyde facilement à haute température pour former une couche de SiO_2 [1].

La maille du silicium, présentée dans la figure 1.1 a une structure cristallographique de type cubique diamant, de paramètres de maille $a = 5.43$Å, caractérisée par deux réseaux cubiques à faces centrées d'origine $(0, 0, 0)$ et $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Dans ce système, chaque atome est entouré par 4 atomes équidistance de rayon atomique r=0.11 nm, pour former un tétraèdre [2]. Les distances interatomiques sont de 2.35 Å et sa densité est de 2,329 g/cm^3 [3].

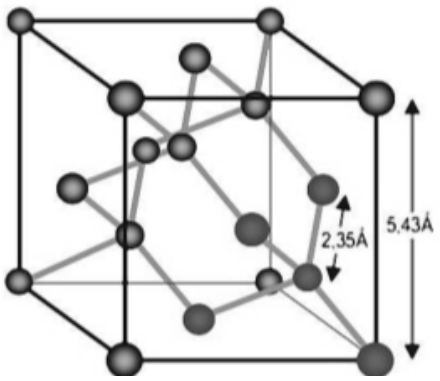

FIGURE 1.1 – Structure cristallographique du silicium (type diamant) [3].

1.2.1 Propriétés physiques de silicium :

La température de fusion du silicium est de 1414 °C, et celle de d'ébullition est de 3265 °C. La conductivité thermique de silicium est égal à 149 W/mk à la température 300k [4], l'énergie néces-

saire pour fusionner le silicium est de 50,2 KJ/mol et l'énergie de vaporisation est de 559 KJ/mol.

Le silicium à un indice de réfraction de 3,42 à la longueur d'onde $\lambda = 632,8nm$, La bande interdite (gap) est égale à $1.12eV$ à température ambiante et il est indirect, puisque le minimum de la bande de conduction ne coïncide pas avec le maximum de la bande de Valence dans la zone de Brillouin, la figure1.2 illustre la répartition des niveaux d'énergie de silicium monocristalline et met en évidence le caractère et indirect de ce gap [5]. De par la valeur de son gap, le silicium absorbe dans le domaine infrarouge [6]. Sa conductivité électrique et de 1,56 $\times 10^{-3}$ s/m.

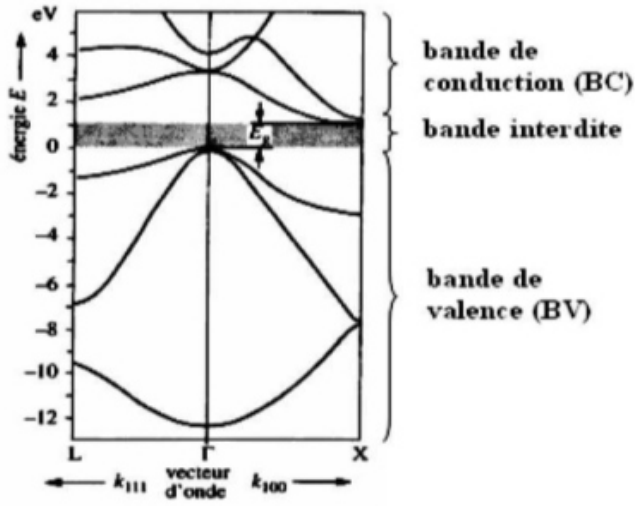

FIGURE 1.2 – Structure de bandes du silicium monocristallin [5].

1.3 Le bismuth :

Le bismuth a un symbole chimique (Bi) est un métal de numéro atomique 83 et de masse atomique 208.98 g/mol et de structure électronique [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$.

Le bismuth adopte une structure cristalline rhomboédrique, avec une maille primitive de 2 atomes par maille (fig1.3) et avec une maille conventionnelle qui admis une forme hexagonale avec 6 atomes par maille et de paramètres de maille $a = 4.5332$ Å et $b = 11.796$ Å, et un rayon atomique $r = 0.152$ nm.

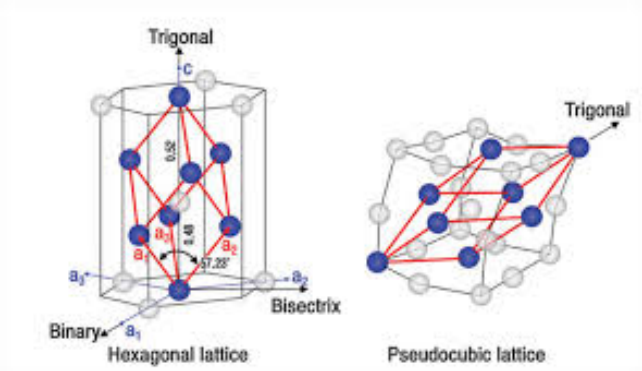

FIGURE 1.3 – Structure cristalline du bismuth.

Le bismuth a un point de fusion à 271.4°C et un point d'ébullition à 1564 °C. L'énergie de fusion de ce matériau est 51816 Jkg^{-1}, et pour évaporer ce matériau, il faut fournir une énergie égale à 151 KJ/mol. Le bismuth a un faible gap et une très faible densité de charges libres et il est classé parmi les semi-métaux.

Le gap du bismuth a des propriétés physiques remarquables. La bande de conduction et la bande de valence se recouvrent peu [7]. Si on exclut le mercure, c'est le bismuth qui a la conductivité thermique la plus basse de tous les métaux et c'est aussi le matériau le plus diamagnétique. Sa résistance électrique et son effet Hall sont considérables.

Le bismuth a des propriétés thermoélectriques importantes [8, 9]. Ce matériau a la possibilité de transformer l'énergie thermique en énergie électrique et vice-versa. Le potentiel d'équilibre de ce matériau est positif ($E = 0,308$ V/SHE). c'est donc un matériau presque noble. Le bismuth est utilisé dans les alliages polymères conducteurs pour renforcer leur résistance contre la corrosion.

Par ailleurs, le bismuth a des propriétés optiques remarquables. En effet, lorsque les nanoparticules (NP_s) de Bi interagissent avec la lumière, elles sont le siège d'oscillations collectives des électrons libres de la bande de conduction c'est le phénomène de résonance plasmonique de surface (SPR) [10, 11]. Ce phénomène présente une forte absorption optique dans le domaine UV et le visible [11, 12].

1.4 Électrocristallisation :

Pour élaborer des couches minces, il existe plusieurs techniques physiques (Epitaxie par jet moléculaire, pulvérisation cathodique, ablation laser, etc ...), ainsi que d'autres méthodes plus simples et moins coûteuses, comme la CVD (dépôt chimique en phase vapeur) et l'électrodéposition (dépôt électrolytique) à laquelle on s'intéresse dans cette étude.

Le dépôt électrolytique permet l'obtention d'une couche métallique sur un substrat conducteur, par réduction électrochimique des espèces métalliques présentes en solution sous forme ionique. Cette technique permet de varier plusieurs paramètres expérimentaux comme le temps, la température, le potentiel, le mode de dépôt, etc... . Ce qui permet le contrôle du mode de germination et de croissance des métaux et alliages aux premiers instants de dépôt.

1.4.1 Généralités sur l'electrochimie :

Si une électrode métallique (conducteur électrique), est immergée dans une solution électrolytique qui contient des ions M^{n+}, il se produit une surface de contact entre l'électrode métallique et l'électrolyte et cette surface est appelée l'interface électrochimique.

L'échange électronique entre les deux phases est appelé : réaction d'oxydo-réduction.

$$M \rightarrow M^{n+} + ne^- \tag{1.1}$$

$$M^{n+} + ne^- \rightarrow M \tag{1.2}$$

À l'équilibre, l'équation (1.2) est associée à un potentiel d'équilibre qui suit la loi de Nernst :

$$U_{eq}(M^{n+}/M) = U_0(M^{n+}/M) + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{Ox}{Red}\right) \tag{1.3}$$

Avec :
— U^0 : le potentiel standard du couple (ox/red) (V).
— R : la constante des gaz parfaits (8.314 J.K^{-1}.mol^{-1}).
— T : la température à laquelle s'effectue la réaction (K).
— n : le nombre d'électrons échangés.
— F : la constante de Faraday (96500 C/mol d'électrons).
— (Ox) : activité de l'espèce oxydante.
— (Red) : activité de l'espèce réductrice.

Lorsque le potentiel appliqué à "l'électrode de travail"est inférieur au potentiel d'équilibre, c'est la réaction de réduction qui est favorisée, donc un dépôt métallique. Mais si le potentiel appliqué est supérieur au potentiel d'équilibre, c'est la réaction d'oxydation qui est favorisée, donc une dissolution (et/ou) oxydation/passivation du dépôt métallique.

1.4.2 Processus de formation et de croissance d'un dépôt électrochimique :

1.4.2.1 Processus de formation d'un dépôt électrochimique :

Lorsqu'une polarisation cathodique est appliquée à l'électrode de travail (substrat) l'équilibre entre le métal et la solution est perturbé. Cette perturbation génère la réduction des ions métalliques, qui se déposent sur la cathode, formant ainsi un dépôt électrochimique. Ce phénomène, appelé électrocristallisation, modifie la surface de l'électrode et se décompose en plusieurs étapes principales : le transfert de masse, le transfert de charge et la cristallisation.

A- Transfert de masse :
— **La migration** : les ions sont entraînés par le champ électrique créé par la différence de potentiel entre les électrodes
— **La diffusion** : les ions se déplacent également en réponse à un gradient de concentration à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte, causé par la consommation des ions à la cathode.
— **La convection** : ce phénomène résulte du mouvement du fluide, provoqué par une agitation mécanique, thermique ou autre.

B- Transfert de charge :
Dans cette étape, les ions sont présents dans la double couche électrochimique. Cette région, située à proximité de l'électrode, est le siège d'interactions de type Van Der Waals, pouvant induire à une physisorption ou une chimisorption si les interactions sont de courte portée. Les ions ainsi adsorbés sont appelés adions. Par la suite ces adions évoluent jusqu'à leur incorporation dans le réseau cristallin.

C. Cristallisation :
Pendant la cristallisation, les adatomes participent à l'agrandissement des cristaux existants ou à la création de nouveaux cristaux. La figure suivante montre les différentes étapes de formation d'un dépôt par voie électrochimique.

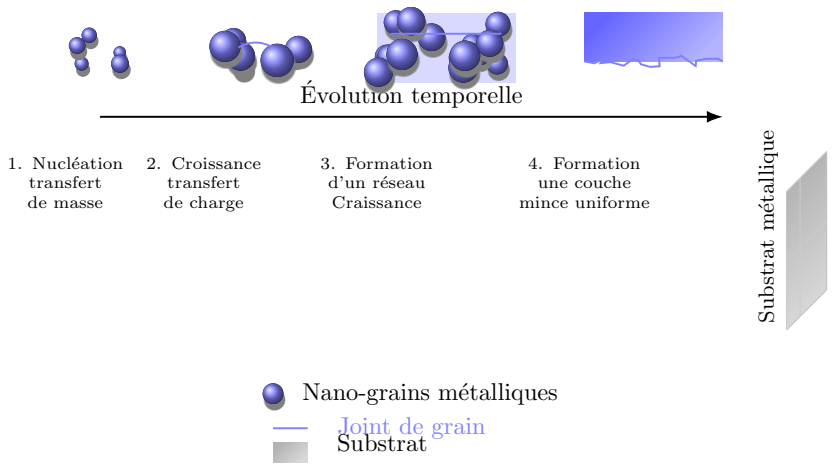

FIGURE 1.4 – Illustration des différentes étapes de germination et de croissance d'un métal sur un substrat métallique.

1.4.2.2 Nucléation et croissance d'un dépôt électrochimique :

1.4.2.3 Nucléation électrochimique :

La nucléation ou la germination des dépôts électrochimiques consistent en l'absorption et la diffusion des adatomes sur la surface du substrat (Fig 1.5(a)) lors de l'application d'un potentiel de réduction à l'électrode de travail. Pour une meilleure stabilité, ces adatomes vont se combiner pour forme des clusters (germes) avec de différentes tailles [13].

Pour comprendre les mécanismes rentrant en jeu dans le processus de nucléation, plusieurs études ont été entreprises, celles-ci ont permis d'aboutir à plusieurs modèles théoriques [14, 15] (Fig 1.5(a)) selon deux processus :

La germination instantanée : les germes se forment de manière simultanée à la surface de substrat et tous les sites actifs sont occupés (Fig 1.5(b)).

La germination progressive : la formation des germes se fait de manière aléatoire sur la surface du substrat et tous les sites actifs ne sont pas entièrement occupés(Fig 1.5(c)).

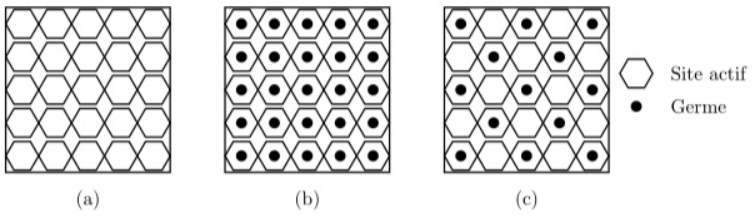

FIGURE 1.5 – État de surface du substrat suite à l'application d'un échelon de potentiel. (a) substrat, (b) nucléation instantanée, (c) nucléation progressive.

1.4.2.4 Différentes modes de croissance :

Une fois que les germes sont formés sur la surface de l'électrode, ils vont continuer à se développer, c'est le processus de croissance. La croissance électrochimique sur la surface du substrat, se fait de deux manières : la première en suivant toutes les directions c'est la croissance tridimensionnelle (3D) (Fig1.6(a)) et la deuxième en suivant uniquement deux directions, c'est la croissance bidimensionnelle (2D) (Fig 1.6(b)).

FIGURE 1.6 – Illustration des différents modes de croissance. (a) tridimensionnel (3D), (b) bidimensionnel.

1.4.3 Étude expérimentale d'un dépôt par voie électrochimique :

Pour étudier expérimentalement l'évolution de différentes étapes d'un dépôt électrochimique on adopte deux techniques la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie.

La voltammétrie cyclique (Fig 1.7(a)), peut nous donner des informations qualitatives sur l'apparition du phénomène de nucléation et de la formation d'une nouvelle phase sur la surface de l'électrode. L'apparition d'un croisement sur la courbe aller et retour de la voltammétrie cyclique est le signe de l'apparition d'une nouvelle phase sur l'électrode.

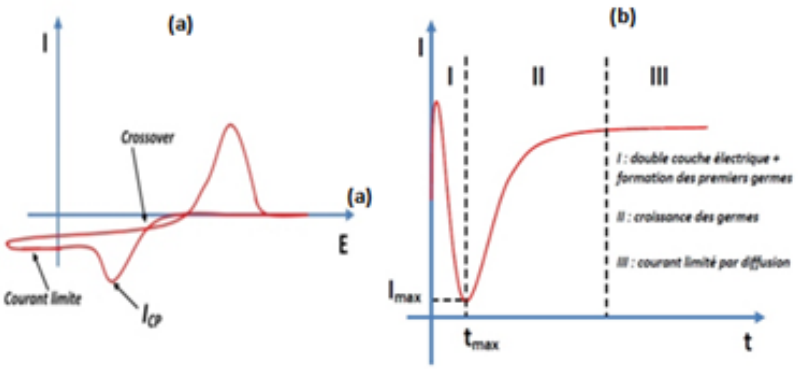

FIGURE 1.7 – (a) Courbe typique d'une voltammètrie cyclique en présence d'un croisement, (b) Allure générale d'une courbe transitoire suite à l'application d'un échelon de potentiel [16].

Le principe de la chronoampérométrie (Fig 1.7(b)) est de soumettre l'électrode de travail à un potentiel (saut de potentiel) en s'appuyant sur le résultat de voltammétrie cyclique et on mesure le courant en fonction de temps $I = f(t)$

Cette courbe peut être divisée en trois régions différentes :

Région I : décharge de la double couche électrique et formation des premiers germes.

Région II : croissance des premiers germes.

Région III : courant limité par diffusion.

La vitesse de la réaction en région III est contrôlée par la diffusion de l'espèce électroactive. L'expression du courant est donnée par l'équation de Cottrell suivante :

$$i(t) = zFSc\sqrt{\frac{D}{\pi t}} \tag{1.4}$$

Avec :
- 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 (cm^2)
- c : concentration interfaciale (mol.cm^{-3})
- D : coefficient de diffusion (cm^2.s^{-1})

1.5 Modèle de nucléation et de croissance d'un dépôt électrochimique :

La théorie de l'electrocristallisation a comme objectif de d'écrire la nucléation et la croissance à partir de la phase liquide. Le premier modèle a été proposé par Erdey-Gruz-volmer en 1930[16].

$$I = I_0\left[\exp\left(\frac{\alpha zF}{RT}(E - E_{eq})\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)zF}{RT}(E - E_{eq})\right)\right] \tag{1.5}$$

Ce modèle relie la densité de courant total (I) de l'électrode à la surtension (E) appliquée et au potentiel d'équilibre (E_{eq}). Ce modèle présente un inconvénient majeur du fait qu'il considère que le substrat agit comme un cristal inactif. Pour cela, une autre théorie a été développée, faisant intervenir la notion du nombre de sites actifs.
La vitesse de formation des germes est définie par la relation suivante :

$$\frac{dN}{dt} = A(N - N_0) \tag{1.6}$$

Par intégration de la relation 1.6, on obtient l'expression de la densité de germes en fonction du temps :

$$N = N_0 \left[1 - \exp(-At)\right] \tag{1.7}$$

Avec :
A : constante de nucléation
N : densité des sites actifs à l'instant t
N_0 : densité totale des sites actifs de nucléation .

Selon la valeur de la vitesse de nucléation (A), deux cas limites peuvent se présenter :

1^{er}.Cas $A \gg 1$: L'équation 1.7 devient : $N = N_0$. La nucléation est instantanée, ce qui signifie que tous les sites actifs disponibles à la surface du substrat sont occupés par des germes dès les premiers instants du dépôt.

$2^{ème}$.Cas $A \ll 1$: L'équation 1.7 devient : $N = N_0 At$. La nucléation est progressive (les sites actifs sont occupés progressivement par les germes).

1.5.1 Modèle de Scharifker et Hills (S-H)

Scharifker et Hills ont mis en place une théorie [14] pour modéliser les courbes chronoampérométriques de nucléation tridimensionnelle ($3D$).

Scharifker et Hills ont supposé que les germes sont hémisphériques, et peuvent se développer à la surface de l'électrode en suivant toutes les directions. La densité de courant à la surface de l'électrode est exprimée à partir de la relation de Cottrell, corrigée ensuite par la fonction de la fraction réelle $\theta(t)$ de la surface occupée par les germes.

$$i(t) = zFc\sqrt{\frac{D}{\pi t}} \times \theta \tag{1.8}$$

La densité de courant pour ce type de nucléation est donnée par :

$$i(t) = zFc\sqrt{\frac{D}{\pi t}} \left[1 - \exp\left(-Nk\pi Dt\right)\right] \tag{1.9}$$

On constate deux cas limites pour N(t) :
1-A est élevé, alors on est dans le cas de nucléation instantanée alors $N = N_0$ et l'équation la équation 1.9 va devenir :

$$i(t) = zFcD^{3/2}N_0 k t^{1/2} \tag{1.10}$$

Avec k est donné par la relation suivante

$$k = \sqrt{\frac{8\pi cM}{\rho}} \tag{1.11}$$

— t : temps ;
— z : nombre d'électrons échangés (mol)
— M : masse moléculaire ;
— ρ : la densité du dépôt ;

Le courant maximal I_{max} qui est atteint ou temps t_{max} est obtenu en dérivent la fonction $I(t)$, et on obtient l'équation suivante :

$$t = \frac{12564}{N_0 \pi K D} \tag{1.12}$$

Et :

$$I_m = 0.6382\, zFDc\,(kN_0)^{1/2} \tag{1.13}$$

Pour calculer le coefficient de diffusion D on doit résoudre l'équation suivante :

$$I_{\max}^2 t_m = 0.1629(zFc)^2 D \tag{1.14}$$

Alors (D) et donne par :

$$D = \frac{I_{\max}^2 t_{\max}}{0.1629(zFc)^2} \tag{1.15}$$

Le nombre total des germes N_0 qui apparaissent à la surface de l'électrode et présenté par la relation suivante :

$$N_0 = 0.065 \left(\frac{8\pi cM}{\rho}\right)^{-1/2} \left(\frac{zFc}{I_{\max} t_{\max}}\right)^2 \tag{1.16}$$

2-A est faible, alors on est en présence d'une nucléation progressive alors l'équation 1.9 devient :

$$i(t) = zFc\sqrt{\frac{D}{\pi t}} \left[1 - \exp\left(\frac{-AN_0 \pi K' D t^2}{2}\right)\right] \tag{1.17}$$

Avec K' donné par la relation soivont :

$$k' = \frac{3}{4}\sqrt{\frac{8\pi cM}{\rho}} \tag{1.18}$$

Les deux relations qui déterminent t_{max} et I_{max} dans ce cas sont :

$$t_m = \left(\frac{4.6733}{AN_0 \pi k' D}\right)^{1/2} \tag{1.19}$$

$$I_m = 0.4615 zF D^{3/4} c\,(k' AN_0)^{1/2} \tag{1.20}$$

A partir du produit $t_{max}^2 t_m$ déterminé par la relation suivante :

$$I_{\max}^2 t_m = 0.2598(zFc)^2 D \tag{1.21}$$

On peut calculer la constante de diffusion (D) dans le cas de la nucléation progressive, par la relation suivante :

$$D = \frac{I_{\max}^2 t_{\max}}{0.2598(zFc)^2} \tag{1.22}$$

La vitesse de nucléation (AN_0) est également obtenue par la relation suivante :

$$AN_0 = 0.2898 \left(\frac{8\pi cM}{\rho}\right)^{-1/2} \left(\frac{zFc}{I_{\max}^2 t_{\max}^3}\right)^2 \tag{1.23}$$

On peut représenter les courants de transition par une forme non dimensionnelle en traçant $(I/Imax)^2$ en fonction de $(t/tmax)$ ce qui nous permet d'obtenir les expressions suivantes :

Pour une nucléation instantanée, l'expression du courant normalisé est :

$$\left(\frac{I}{I_{\max}}\right)^2 = \frac{1.9542}{\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)}\left[1-\exp\left(-1.2564\cdot\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)\right)\right]^2 \tag{1.24}$$

Pour une nucléation progressive, on a :

$$\left(\frac{I}{I_{\max}}\right)^2 = \frac{1.2254}{\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)}\left[1-\exp\left(-2.3367\cdot\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^2\right)\right]^2 \tag{1.25}$$

On va obtenir ainsi les courbes théoriques de nucléation (3D) représentée sur la figure suivante :

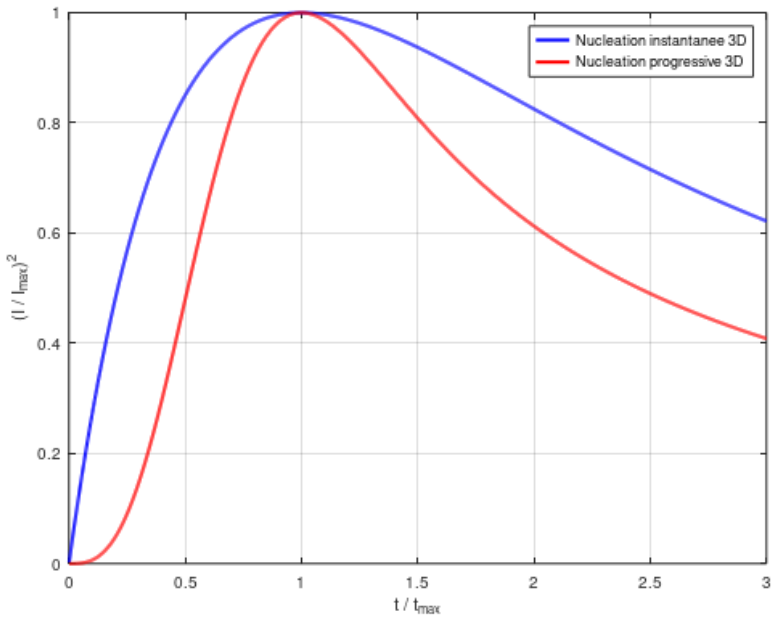

FIGURE 1.8 – Courbes théoriques de nucléation 3D selon le modèle de Scharofker et hills (SH) [14].

1.5.2 Modèle de Scharifker et Mostany (S-M) :

Le modèle de Scharifker et Hills (SH) consiste à décrire les courbes potentiostatiques pour une nucléation tridimensionnelle ($3D$).
D'autres modèles sont apparus, comme le modèle de Scharifker et Mostany (S-M). Ils ont réussi à élaborer une équation générale pour les cas limites du rapport $\frac{N_0}{A}$.

Pour une nucléation instantanée, on a $\frac{N_0}{A} \ll 1$, et pour une nucléation progressive, $\frac{N_0}{A} \gg 1$ [16].

Le modèle (SM) [17] adopte une approche permettant de prendre en considération les différents instants de création des germes. Il considère que le temps est la variable la plus adaptée pour décrire la taille des germes créé à un instant t qui représente simplement l'âge des germes.

Dans le modèle de Scharifker et Mostany (SM), le courant I(t) est exprimé par la relation suivante :

$$I(t) = zFc\sqrt{\frac{D}{\pi t}} \times \left\{1 - \exp\left[-\frac{\pi k D N_0}{A}\left(At - 1 + \exp(-At)\right)\right]\right\} \tag{1.26}$$

Le premier terme de cette équation correspond à l'équation de Cottrell, tandis que le second terme décrit la fraction de la surface occupée par les germes [16].

Cas particulier : Pour $\frac{N_0}{A} \gg 1$ (c'est-à-dire pour des valeurs élevées de N_0 et faibles de A), on l'équation (1.26) devient :

$$I(t) = zFc\sqrt{\frac{D}{\pi t}} \times \left\{1 - \exp\left[-\frac{1}{2}\pi k D N_0 A t^2\right]\right\} \tag{1.27}$$

1.5.3 Modèle de Stranski-Krastanov (S-K) :

Le modèle de Stranski-Krastanov (S-K) [18] suppose que le dépôt d'une couche mince sur la surface d'un substrat se fait d'abord par une couche bidimensionnelle 2D par adsorption d'une monocouche, ensuite il y a une formation d'une couche tridimensionnelle 3D.

Ce modèle a été observé expérimentalement, par exemple dans la croissance de nanoparticules d'or sur $Si(111)$ [19] ou pendant la fabrication des boîtes quantiques dans des semi-conducteurs [20]. Malgré l'importance de la transition de la croissance 2D à 3D, notre compréhension actuelle de la cinétique de ce processus reste limitée.

L'analyse des transitoires de densité de courant a été réalisée en utilisant un modèle développé initialement par Palomar-Pardavé et al [21] qui a présenté un modèle pour séparer la contribution des deux courants, celui des ions métalliques et celui de la réduction du proton. Stranski-Krastanov (SK) à élaborer un modèle qui prend en compte les trois contributions, la contribution 3D, 2D et l'équilibre d'adsorption des espaces à la surface de l'électrode.

L'équilibre d'adsorption-désorption de type Langmuir avec transfert de charge est décrit par :

$$J_{ad-lb}(t) = k_1 \exp(-k_2 t) \tag{1.28}$$

avec :

$$k_1 = \frac{E}{R_s} \tag{1.29}$$

$$k_2 = \frac{1}{R_s C} \tag{1.30}$$

La nucléation 2D instantanée avec une croissance limitée dans le temps est décrit par :

$$j_{2D-li}(t) = k_3 t \exp(-k_4 t^2) \tag{1.31}$$

avec :

$$k_3 = \frac{2\pi z F M h N_0 K_g^2}{\rho} \tag{1.32}$$

$$k_4 = \frac{\pi M^2 N_0 K_g^2}{\rho^2} \tag{1.33}$$

La nucléation 3D avec croissance contrôlée par la diffusion est décrit par le modèle de Scharifker et Mostany est donné par l'équation suivante :

$$j_{3D-dc}(t) = \left(P_1 t^{-1/2}\right)\left(1 - \exp\left\{-P_2\left[t - \frac{1-\exp(-At)}{A}\right]\right\}\right) \tag{1.34}$$

avec :

$$P_1 = \frac{zFD^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}} \tag{1.35}$$

$$P_2 = N_0 \pi k D \tag{1.36}$$

Enfin, la densité de courant totale d'après ce modèle est donnée par :

$$j(t) = J_{ad-lb}(t) + J_{2D-li}(t) + J_{3D-dc}(t) \tag{1.37}$$

Avec
— t : temps ;
— E : potentiel appliqué ;
— R_s : résistance de la solution ;
— C : capacité de la double couche ;
— K_g : constante de vitesse de croissance des noyaux (mol $cm^{-2}s^{-1}$) ;
— M : masse moléculaire ;
— h : hauteur de la couche formée ;
— ρ : la densité du dépôt ;
— z : nombre d'électrons échangés (mol)
— N_0 : densité surfacique de noyaux.

1.6 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté un bref aperçu sur les propriétés physicochimiques du silicium et du bismuth.

Ensuite, nous avons vu le principe de l'électrocristallisation, en décrivant les différentes étapes de la formation d'un dépôt par voie électrochimique, depuis la germination jusqu'à la croissance.

Enfin, nous avons présenté quelques modèles théoriques qui permettent de décrire les dépôts électrochimiques, comme les modèles de Scharifker et Hills (SH), Scharifker et Mostany (SM) et Stranski-Krastanov (S-K).

2 Résultats et discussions

2.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous présenterons les différents résultats obtenus au cours de ce travail. En utilisant les différents modèles théoriques relatifs à la croissance/germination des dépôts électrolytiques (voir chap I), nous déterminerons les paramètres cinétiques des dépôts de bismuth sur le silicium ainsi que leur évolution en fonction du potentiel appliqué et du modèle théorique utilisé.

2.2 Étude par voltammétrie cyclique :

La première étape du travail expérimental consiste en une caractérisation électrochimique par voltammétrie cyclique (Figure 2.1) de la cinétique de dépôt de bismuth sur la surface de silicium n-Si(111). Le bain est composé de 10^{-3} M Bi, 2.5 M $(NH_4)_2SO_4$,0.5M H_3BO_3.

En partant du potentiel d'abondant ($E_0 = -0.08V/ECS$) dans la direction cathodique, une légère diminution de courant est notée, qui est liée à la formation des premiers germes de Bi sur la surface de silicium suite à la réduction des ions Bi^{3+} (voir équation 2.1). Par la suite, un pic de réduction est enregistré suivi d'un palier du courant mettant en évidence le dépôt de Bi en régime limite de diffusion.

$$\mathrm{Bi}^{3+} + 3e^- \rightarrow \mathrm{Bi} \tag{2.1}$$

Au balayage retour un croisement apparait à -0.30 V/ECS, signe de la formation d'une nouvelle phase sur le substrat de silicium $n - Si(111)$. Néanmoins aucun pic de dissolution n'est noté dans la partie anodique du voltammogramme, ceci serait dû au fait que la quantité déposée au balayage aller est trop faible pour être détectée au balayage retour.

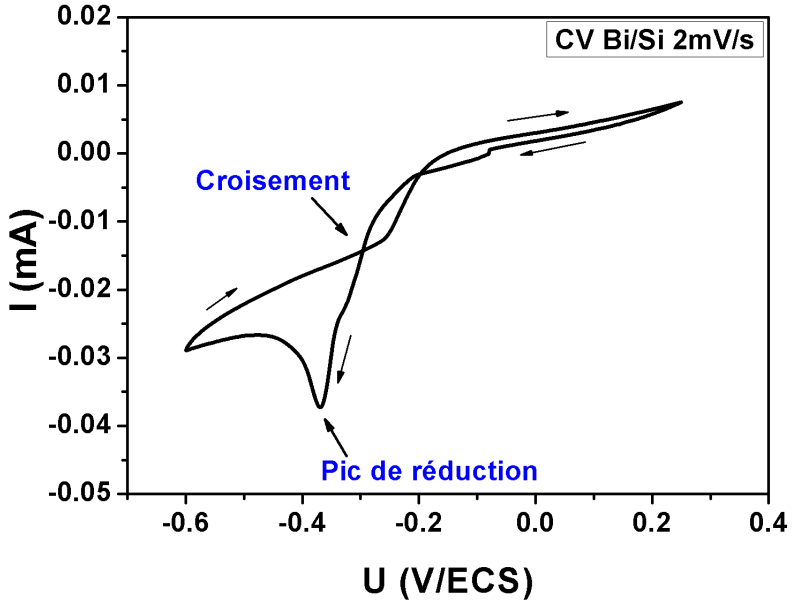

FIGURE 2.1 – Voltammétrie cyclique de la réaction d'oxydoréduction du bismuth sur un substrat de silicium n(111). $V_b = 2$ mV $\cdot$ s^{-1}, pH = 2,5.

2.3 Etude chronoampérométrique :

On se basant sur l'étude menée par voltammétrie cyclique présentée sur la Figure 2.1, nous avons pu fixer les conditions du dépôt de bismuth, et nous avons réalisé des mesures chronoampérométriques pour différents potentiels cathodiques (-0.30,-0.31,-0.32 et -0.33 V/ECS).
La Figure 2.2 montre l'évolution de courants de transition enregistrés en fonction du temps pour différents potentiels de dépôt de bismuth sur un substrat de silicium.

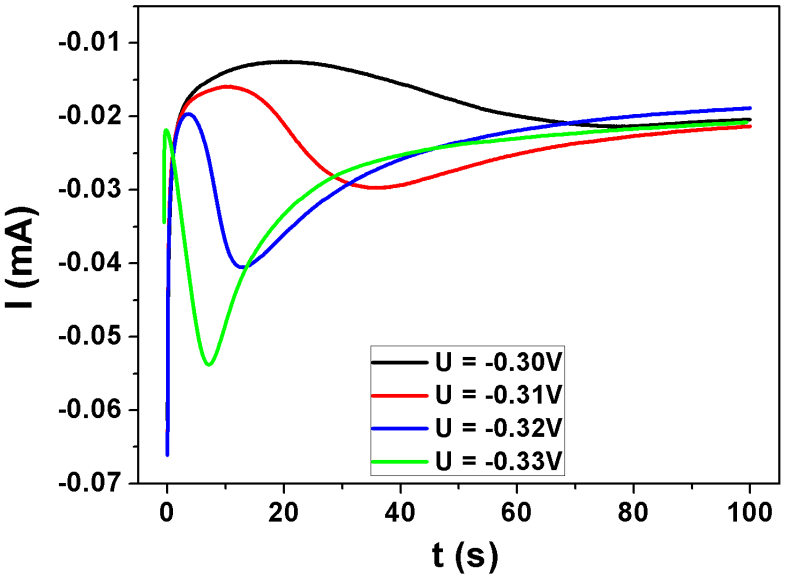

FIGURE 2.2 – Transitoires de courant du dépôt de bismuth sur silicium pour différents potentiels appliqués.

Les résultats obtenus au cours du processus de formation et de croissance du bismuth montrent relativement le même comportement, nous distinguons trois phases différentes.

1- Aux premiers instants, nous constatons une augmentation rapide du courant jusqu'à ce qu'il atteint une valeur maximale (i_{max}) correspondant à un temps maximal noté (t_{max}), il correspond à la décharge de la double couche électrochimique et à la formation des premiers germes de Bi sur la surface de silicium.

2- A ($t > t_{max}$), dans cette région, le courant diminue en fonction du temps. Cela correspond à la croissance des premiers germes formés durant la première phase.

3- Le courant se stabilise au cours du temps car le courant est limité par diffusion. Cela est décrit par la relation de Cottrell ($I = f(t^{-1/2})$). On remarque aussi que l'amplitude du courant augmente plus rapidement à des potentiels plus cathodiques, ce qui signifie que la vitesse de nucléation est en relation proportionnelle avec le potentiel.

2.4 Modélisation des courants de transition :

2.4.1 Simulation avec le modèle Scharifker et Hills (SH) :

Afin de pouvoir mettre en évidence le mode du nucléation et de croissance au cours du processus de dépôt du bismuth sur un substrat de silicium par voie électrochimique et calculer les paramètres cinétiques de croissance, nous avons réalisé des simulations avec le modèle de Scharifker et Hills [14] à partir des transitoires de courant expérimentales [25] pour les différents potentiels de dépôt. Les résultats obtenus sont illustrés dans les Figures 2.3 et 2.4

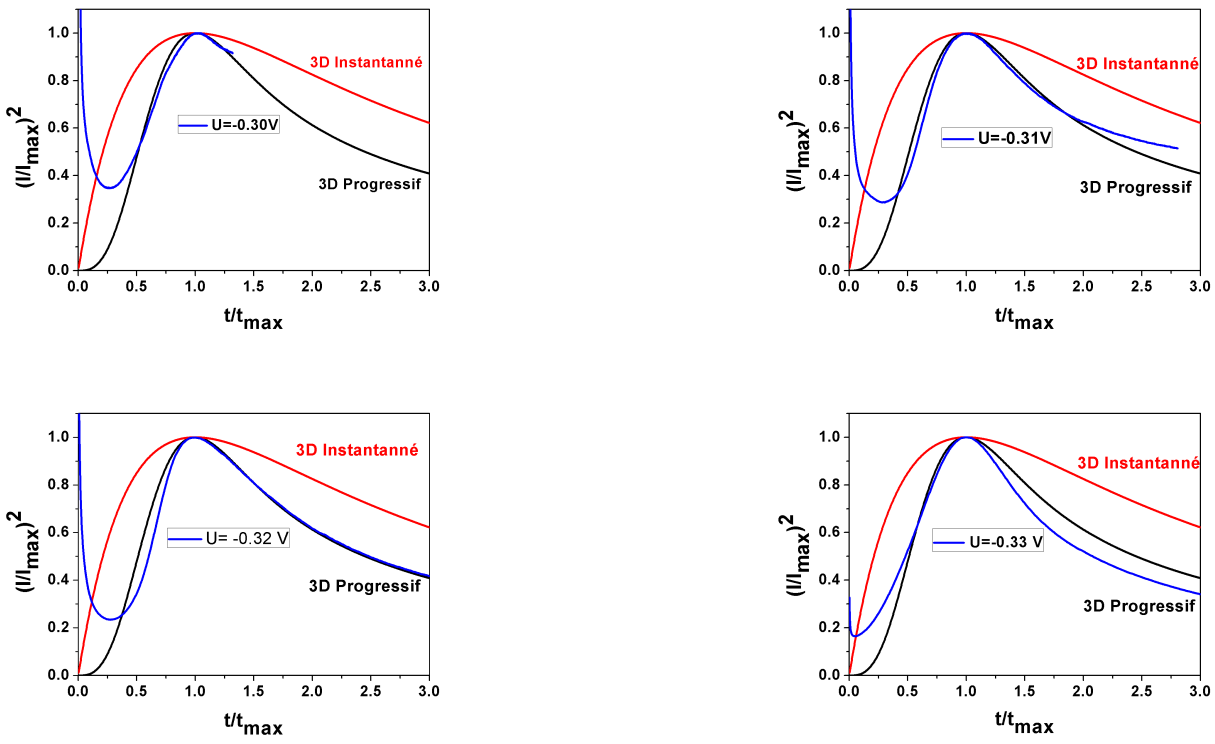

FIGURE 2.3 – Tracés individuels des courbes expérimentales normalisées $(i/i_{\max})^2 = f(t/t_{\max})$ comparées avec le modèle 3D de Scharifker et Hills.

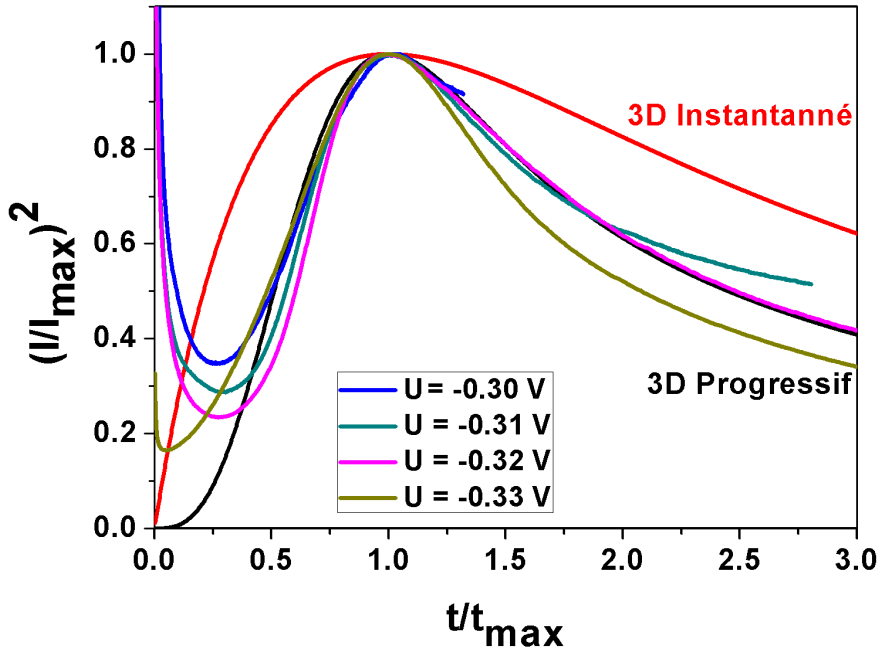

FIGURE 2.4 – Courbes expérimentales normalisées $(i/i_{\max})^2 = f(t/t_{\max})$ comparées avec le modèle 3D de Scharifker et Hills pour les différents potentiels appliqués.

Les résultats obtenus montent que quelque soit le potentiel de dépôt, les courbes expérimentales normalisées convergent vers le modèle **3D progressive** de Scharifker et Hills. Dans ce cas **(croissance progressive)**, les sites actifs à la surface du substrat sont occupés partiellement et progressivement par les atomes de bismuth.

Les paramètres cinétiques comme le coefficient de diffusion (D) et la vitesse de nucléation (AN_0) sont calculés par les Eqs 1.22 et 1.23 respectivement.

Les valeurs de ces paramètres cinétiques sont regroupées dans tableau ci-dessous.

Potentiel (-U/ECS)	t_{max} **(s)**	$-I_{max}$ **(mA)**	AN_0 **($cm^{-2}{\cdot}s^{-1}$)**	D_{SH} **($cm^2.s^{-1}$)**
0.30	75.83	0.02133	0.0008×10^3	1.58×10^{-6}
0.31	35.66	0.02972	0.02×10^3	1.45×10^{-6}
0.32	12.95	0.04056	2.60×10^3	0.98×10^{-6}
0.33	7.71	0.05377	18.90×10^3	1.02×10^{-6}

TABLE 2.1 – Paramètres cinétiques calculés avec le modèle 3D de Scharifker et Hills.

La représentation graphique des paramètres cinétiques que nous avons déterminés grâce au modèle de Scharifker et Hills est illustrée dans la Figure 2.5 (A, B).

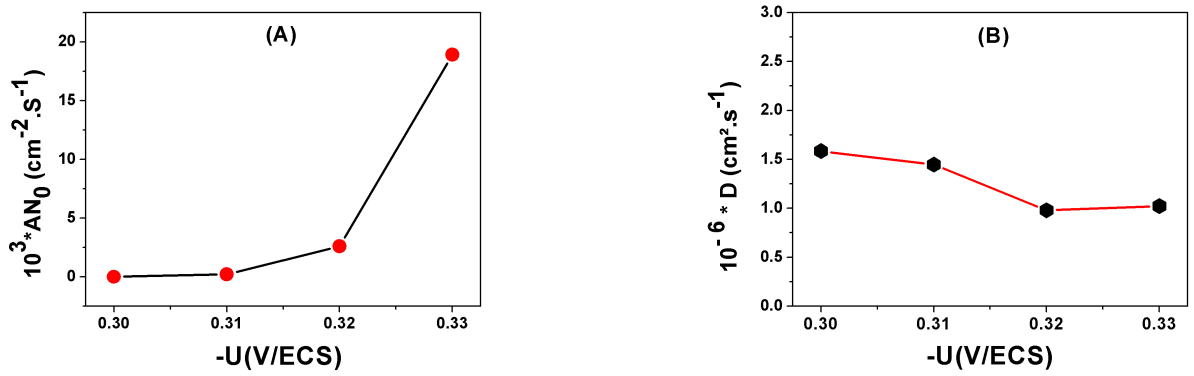

FIGURE 2.5 – Tracé des paramètres cinétiques tirés du modèle **(SH)** pour différents potentiels appliqués**(A)** vitesse de nucléation, **(B)** coefficient de diffusion.

La Figure 2.5 (A) montre l'évolution de la vitesse de nucléation (AN_0) du Bi en fonction du potentiel appliqué. On peut constater que la vitesse de nucléation augmente de manière exponentielle au fur et à mesure que le potentiel appliqué devient plus cathodique, ce qui est en accort avec les courbes chronoampérométriques présentées dans la Figure 2.2. Cela est dû au fait que de nouveaux sites actifs sont apparus sur la surface de l'électrode [26]. La vitesse moyenne de nucléation dans notre cas est : $AN_0 = 5.38 \times 10^3\ cm^{-2}s^{-1}$.

La Figure 2.5 (B) représente le coefficient de diffusion calculé selon le même modèle par l'équation 1.22, on peut noter que le coefficient de diffusion (D) est pratiquement constant en fonction du potentiel de dépôt [27]. Comme les potentiels appliqués ne sont pas suffisamment élevés alors on considère que ce coefficient est indépendant du potentiel appliqué [14, 28] , la valeur moyenne obtenue est égale à $D = 1.26 \times 10^{-6}\ cm^2.s^{-1}$ comparable à celui déterminé par Yang et al [27].

2.4.2 Simulation avec le modèle Scharifker et Mostany (SM) :

Après avoir déterminé le mode de croissance et calculé les paramètres cinétiques le coefficient de diffusion (D) et la vitesse de nucléation (AN_0) mathématiquement avec le modèle de Scharifker et Hills, déterminons maintenant ces paramètres cinétiques avec le modèle de Scharifker et Mostany, qui est basé sur la comparaison directe des transitoires de courant expérimentales en tenant compte des différentes phases de nucléation et de croissance.

La Figure 2.6 représente les transitions obtenues expérimentalement avec les superpositions correspondantes obtenues grâce aux modèles théoriques de Scharifker et Mostany Eqs1.26 pour chaque potentiel de dépôt.

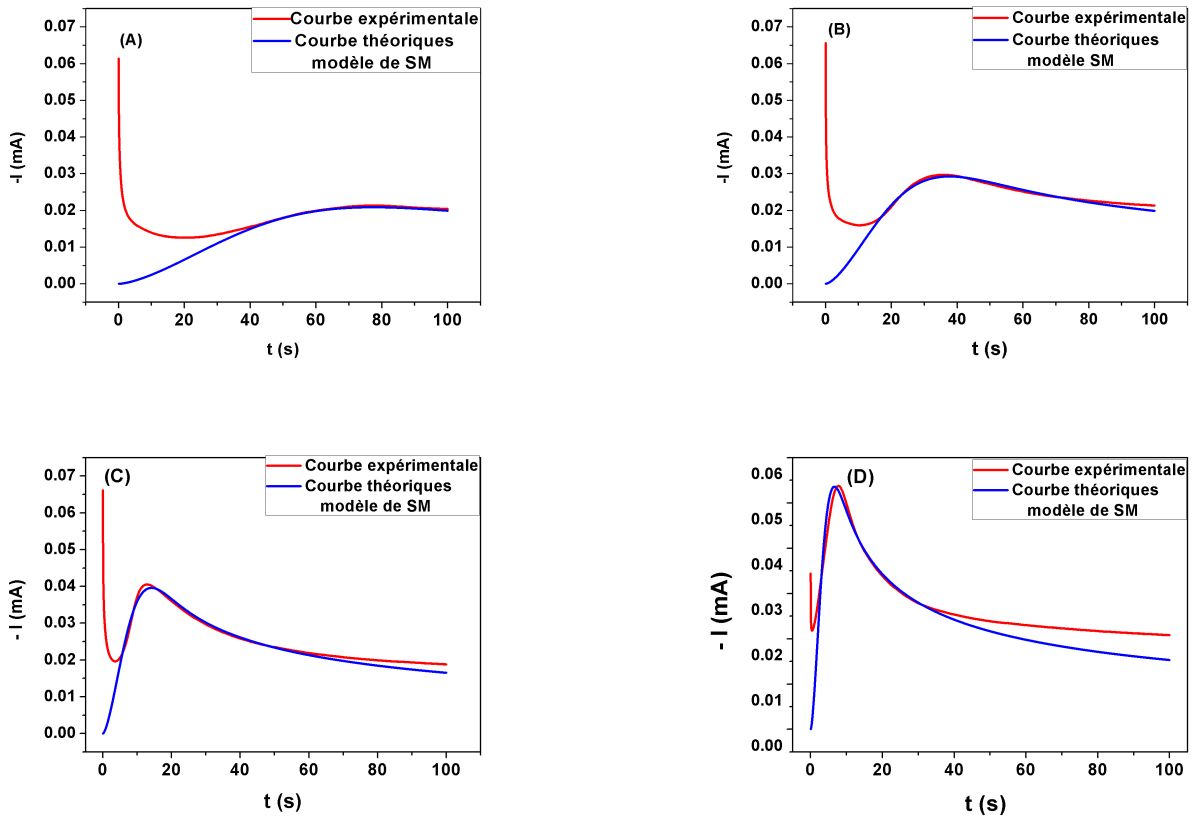

FIGURE 2.6 – Courbes de transition expérimentales et courbes théoriques du modèle **(SM)** pour chaque potentiel appliqué :**(A)** $U = -0.30$ V, **(B)** $U = -0.31$ V, **(C)** $U = -0.32$ V, **(D)** $U = -0.33$ V.

Les courbes théoriques obtenues montrent relativement un bon accord avec les courbes expérimentales et convergent vers la même valeur de courant pour tous les potentiels de dépôt. Cependant, nous avons constaté une divergence entre les deux courbes théorique et expérimentale surtout à des potentiels plus cathodique ($U = -0.32V$ et $U = -0.33V$) pour des temps de dépôt élevés ($t_{dépôt} > 40s$), cela est du au fait que le recouvrement de la surface se fait rapidement et par conséquent un changement significatif de l'état de surface de l'électrode, ou au début de réduction des ions H^+.

Les paramètres cinétiques de ces dépôts obtenus avec le modèle de (SM) sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Potentiel (-U/ECS)	N_0 **(cm^{-2})**	A **(s^{-1})**	AN_0 **(cm^{-2}·s^{-1})**	D_{SM} **(cm^2.s^{-1})**
0.30	0.70×10^6	0.03×10^{-2}	0.22×10^3	1.55×10^{-6}
0.31	1.60×10^6	0.06×10^{-2}	0.97×10^3	1.50×10^{-6}
0.32	2.40×10^6	0.40×10^{-2}	9.60×10^3	1.02×10^{-6}
0.33	3.0×10^6	1.80×10^{-2}	54.0×10^3	0.88×10^{-6}

TABLE 2.2 – Paramètres cinétiques de dépôt de Bi obtenus avec le modèle (SM).

La représentation graphique des différents paramètres cinétiques est illustrée sur la Figure 2.7 :

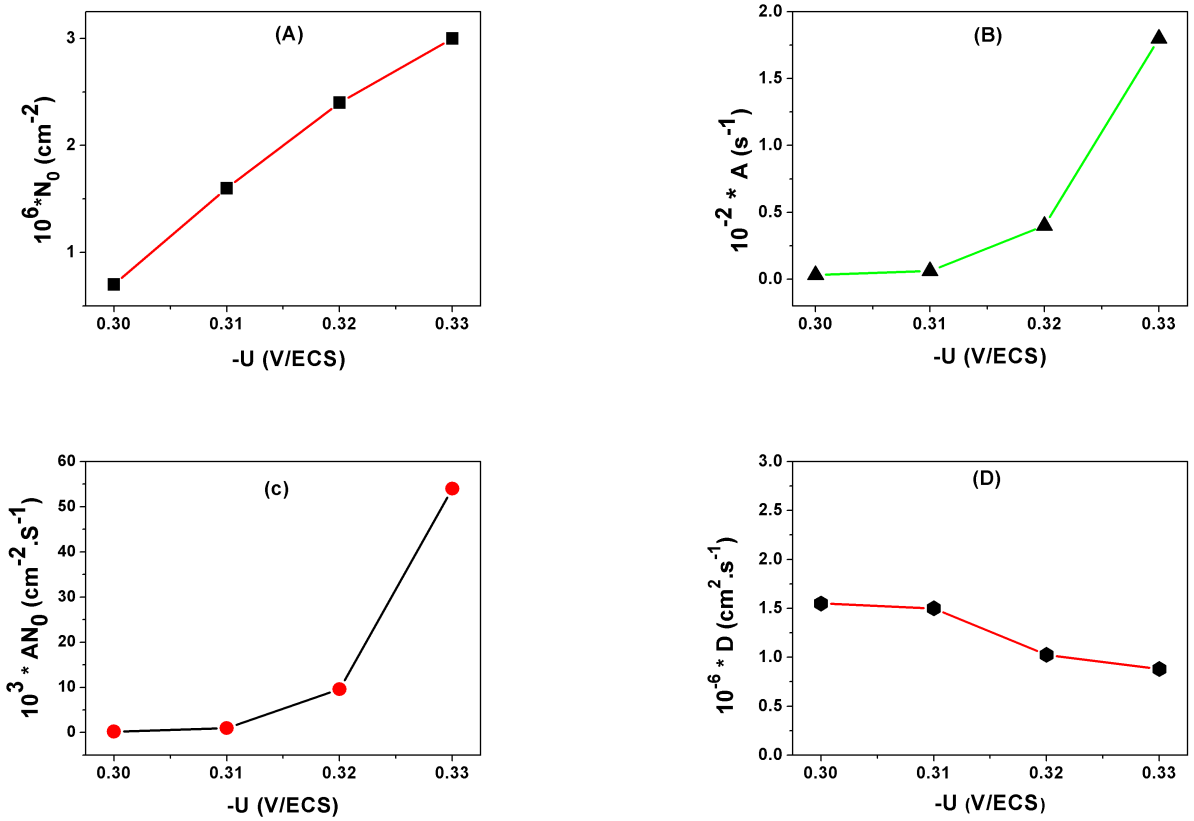

FIGURE 2.7 – Tracé des paramètres cinétiques tirés par le modèle **(SM)** pour différents potentiels appliqués **(A)** nombre de sites actifs,**(B)** constante de nucléation,**(C)** vitesse de nucléation, **(D)** coefficient de diffusion.

On peut noter que le nombre de sites actifs (N_0) (Figure 2.7 A) et la constante de nucléation (A) (Figure 2.7 B), dépendent du potentiel de dépôt. En effet, lorsque le potentiel devient plus cathodique, les valeurs de ces deux paramètres augmentent, ce qui est prévisible du fait que la vitesse de dépôt augmente avec l'augmentation du potentiel appliqué à l'électrode de travail. Leur valeur moyenne est égale à $1.92 \times 10^6 cm^{-2}$ et $0.57 \times 10^{-2} s^{-1}$ respectivement. Ce résultat implique que la vitesse de nucléation ($A.N_0$) (Figure 2.7 C) augmente aussi avec l'augmentation de la surtension, sa valeur moyenne est $AN_0 = 16.20 \times 10^3 cm^{-2} s^{-1}$.

Cependant, l'évolution du coefficient de diffusion (D) en fonction du potentiel appliqué est négligeable (Figure 2.7 D) et sa valeur moyenne $D = 1.46 \times 10^{-6} cm^2.s^{-1}$.

2.4.3 Simulation avec la relation de cottrell :

Dans ce cas, on s'intéresse à la région ($t > tmax$) car le processus du dépôt est limité par diffusion. Pour cela, nous avons utilisé la relation de **Cottrell** Eq 1.4 afin de fiter les différentes courbes expérimentales et déduire les valeurs du coefficient (D).

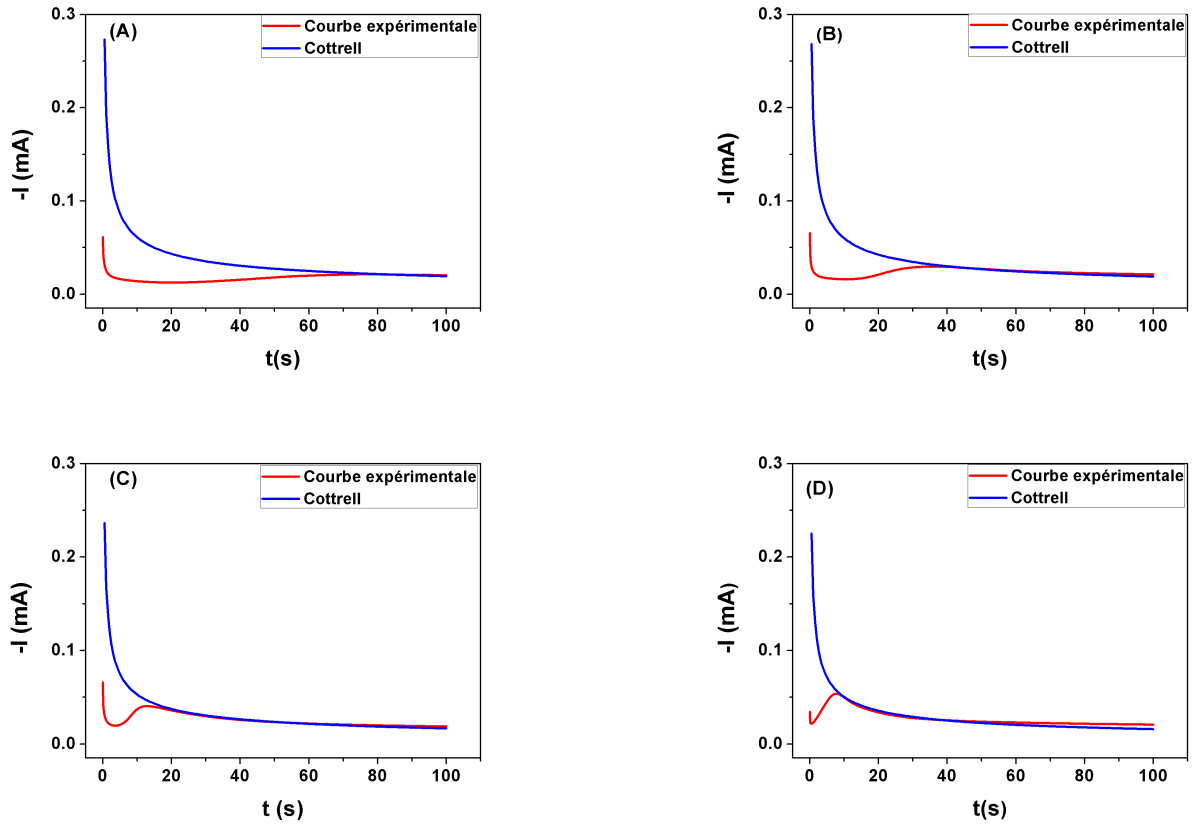

FIGURE 2.8 – Courbes de transition expérimentale et théorique de la relation de **Cottrell** tracés individuellement pour chaque potentiel de dépôt.

La relation de **Cottrell**, décrit bien les courbes expérimentales, les différentes valeurs du coefficient de diffusion obtenues sont données dans le tableau suivant.

Potentiel (-U/ECS)	D $(cm^2 s^{-1})$
0.30	1.30×10^{-6}
0.31	1.35×10^{-6}
0.32	1.05×10^{-6}
0.33	0.95×10^{-6}

TABLE 2.3 – Coefficients de diffusion de bismuth obtenus à l'aide de la relation de Cottrell.

La valeur moyenne du coefficient de diffusion (D) est égale à $D = 1.16 \times 10^{-6} cm^2.s^{-1}$.

2.4.4 Simulation avec le modèle Stranski-Krastanov (S-K) :

Les modèles que nous avons vus précédemment permettent bien de décrire l'évolution électrochimique d'un dépôt, de déterminer le type de croissance et de calculer les paramètres cinétiques, mais ces modèles ne tiennent pas compte de toutes les contributions de courant tels que la contribution 2D [18] et le courant d'adsorption (I_{ab}) des espèces métalliques à la surface de l'électrode. Alors, nous avons adopté un autre modèle qui prend en considération toutes ces contributions, c'est le modèle de Stranski-Krastanov (S-K) eq 1.37.

Le courant total est la somme de trois contributions (I_{3D}, I_{2D}, I_{ab}). Les résultats obtenus sont illustrés dans les Figures 2.9, 2.10, 2.11 et 2.12.

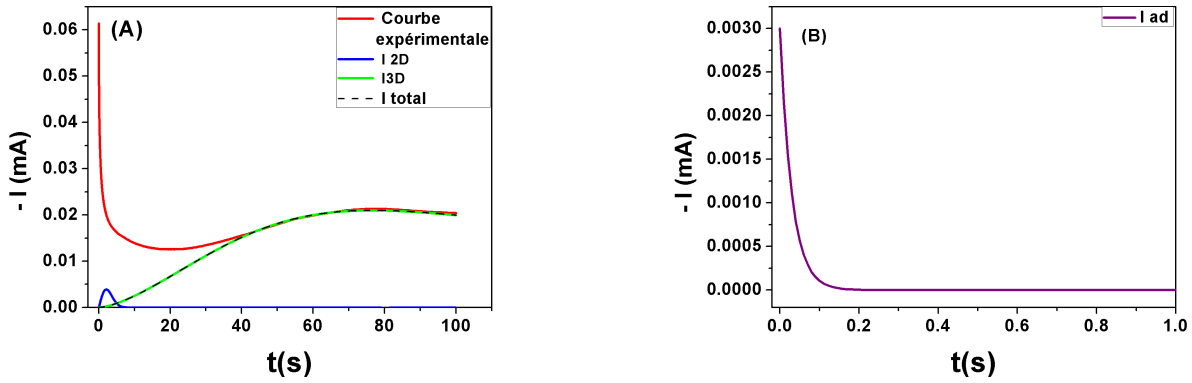

FIGURE 2.9 – Différentes contributions du courant pour le potentiel de dépôt $U_1 = -0.30V/ECS$

.

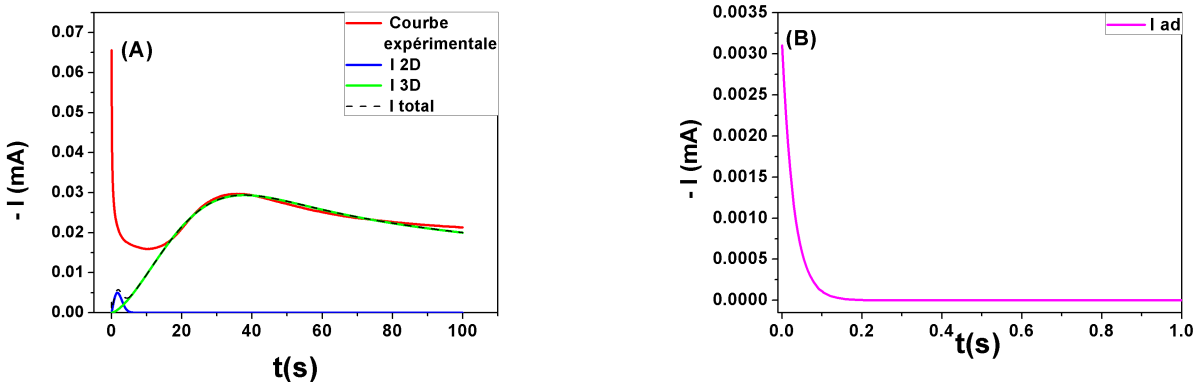

FIGURE 2.10 – Différentes contributions du courant pour le potentiel de dépôt $U_2 = -0.31V/ECS$

.

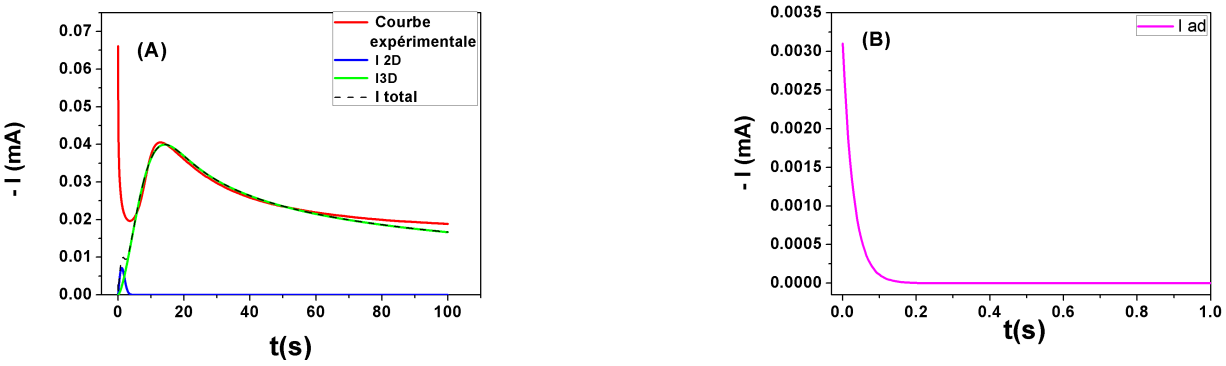

FIGURE 2.11 – Différentes contributions du courant pour le potentiel de dépôt $U_3 = -0.32V/ECS$

.

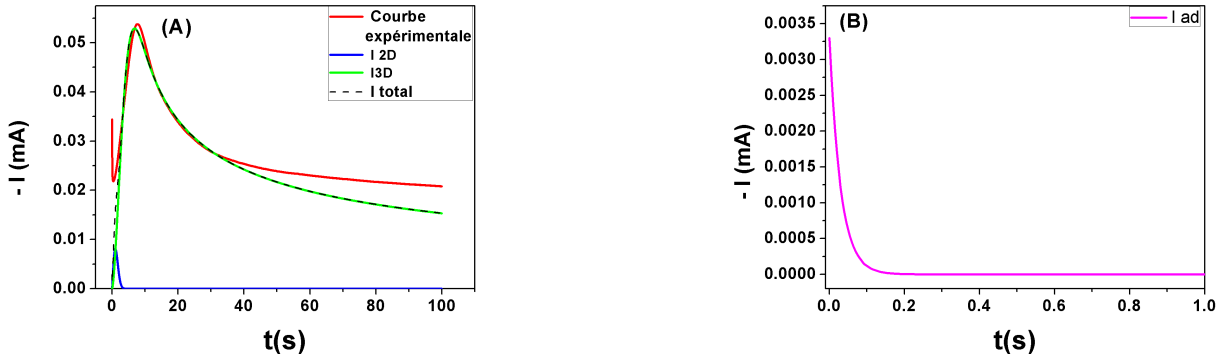

FIGURE 2.12 – Différentes contributions du courant pour le potentiel de dépôt $U_4 = -0.33V/ECS$

.

Après analyse des résultats obtenus, nous avons constaté l'existence de très faibles courants dus à la contribution 2D et au courant d'absorption I_{ad} dans les premiers instants de dépôt, ensuite la contribution 3D prends place rapidement avec une contribution dominante.

Les paramètres cinétiques de ces dépôts obtenus avec le modèle de (SK) sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Potentiel ($-U/ECS$)	$N_0 \times 10^6$ (cm^{-2})	$A \times 10^{-2}$ (s^{-1})	$AN_0 \times 10^3$ ($cm^{-2}s^{-1}$)	$D \times 10^{-6}$ ($cm^2.s^{-1}$)	$k_1 \times 10^{-4}$ ($mA.cm^2$)	k_2 (s^{-1})	k_3 ($cm^{-2}s^{-1}$)	$k_4 \times 10^3$ (s^{-2})	P_1 ($mA\,cm^{-2}\,s^{1/2}$)	P_2 (s^{-1})
0.30	0.35	0.03	0.10	1.55	15.0	14.04	10.64	3.92	0.20	2.81
0.31	0.57	0.07	0.40	1.50	15.0	14.05	17.33	6.38	0.20	4.51
0.32	1.17	0.36	4.31	1.04	16.0	14.05	37.05	14.20	0.17	6.55
0.33	1.50	1.45	21.75	0.88	16.0	14.05	47.50	18.20	0.15	7.00

TABLE 2.4 – Différents paramètres cinétiques de dépôt du bismuth calculés avec le modèle Stranski-Krastanov.

La présentation graphique des différents paramètres cinétiques est illustrée dans la Figure 2.13 :

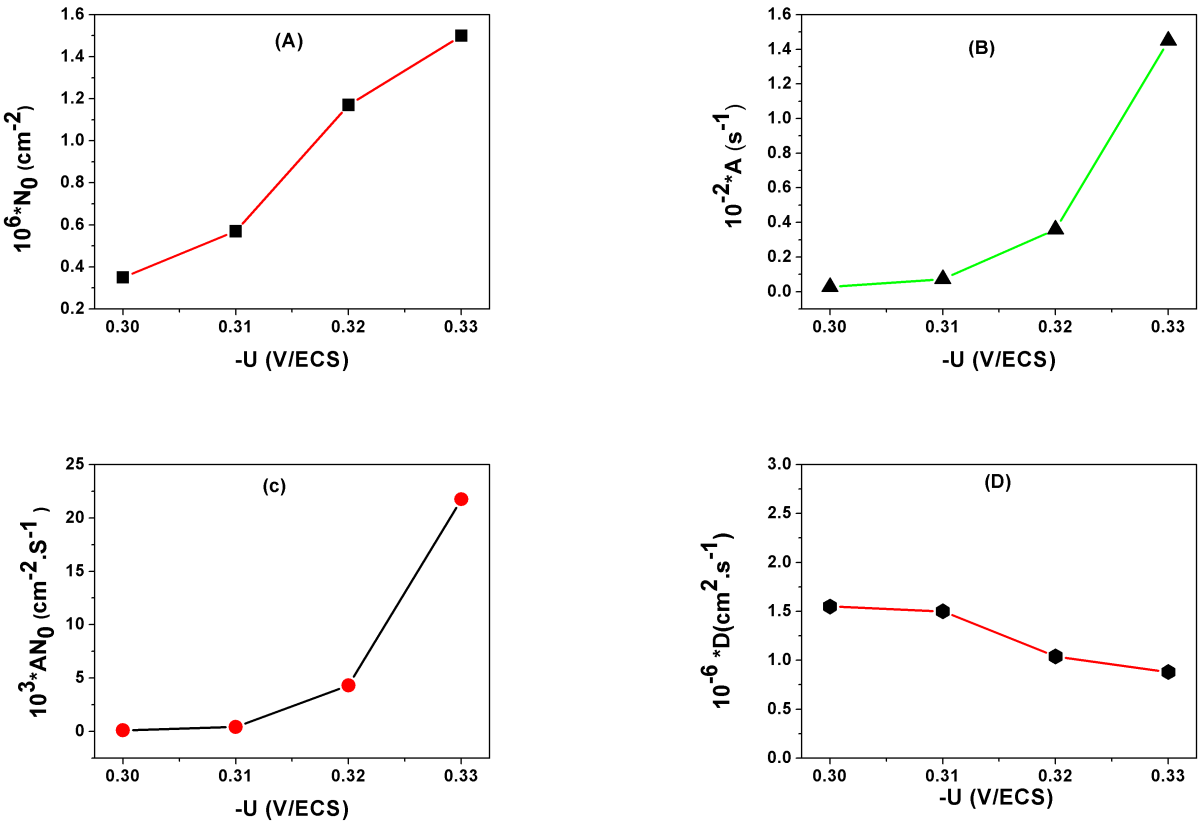

FIGURE 2.13 – Tracé des paramètres cinétiques tirés du modèle (SK) pour différent potentiels appliqués (A) nombre de sites actifs, (B) constante de nucléation, (C) vitesse de nucléation, (D) coefficient de diffusion.

Ce modèle de simulation confirme les résultats que nous ave obtenus précédemment. Le nombre du sites actifs (N_0) (Figure 2.13 A) augmente en fonction du potentiel appliqué, il atteint une valeur moyenne de $0.90 \times 10^{6} cm^{-2}$.

La constante de nucléation (A) (Figure 2.13 B) augmente également avec le potentiel de dépôt. La valeur moyenne calculée est de $0.48 \times 10^{-2} s^{-1}$. La vitesse de nucléation (AN_0) (Figure 2.13 C) augmente aussi avec l'augmentation de la surtension cathodique, la valeur moyenne de la vitesse de nucléation dans notre cas est $AN_0 = 4.29 \times 10^{3} cm^{-2} s^{-1}$.

L'évolution de coefficient de diffusion (D) (Figure 2.13 D) en fonction de potentiel appliqué est négligeable, la valeur moyenne dans ce cas est de $D = 1.46 \times 10^{-6} cm^{2}.s^{-1}$.

2.5 Comparaison des résultats obtenus :

Nous allons comparer maintenant les différents résultats obtenus avec les différents modèles théoriques.

Le tableau ci-dessous regroupe les valeurs moyennes des paramètres cinétiques obtenus avec les déférents modèles utilisés.

Potentiel (-U/ECS)	**Modèle Scharifker et Hills**	**Modèle Scharifker et Mostany**	**relation de Cottrell**	**Modèle Stranski-Krastanov**
N_0 (cm^{-2})	-	1.92×10^{6}	-	0.90×10^{6}
$A \times 10^{-2}$ (s^{-1})	-	0.57×10^{-2}	-	0.48×10^{-2}
AN_0 ($cm^{-2} \cdot s^{-1}$)	5.38×10^{3}	16.20×10^{3}	-	4.29×10^{3}
D ($cm^2 s^{-1}$)	1.26×10^{-6}	1.46×10^{-6}	1.16×10^{-6}	1.46×10^{-6}

TABLE 2.5 – Valeurs moyennes des paramètres cinétiques calculés avec les déférents modèles théoriques.

Les paramètres cinétiques déterminés grâce aux modèles théoriques sont tracés en fonction de chaque potentiel. Les tracés sont représentés dans les Figures 2.14, 2.15, 2.16 et 2.17 .

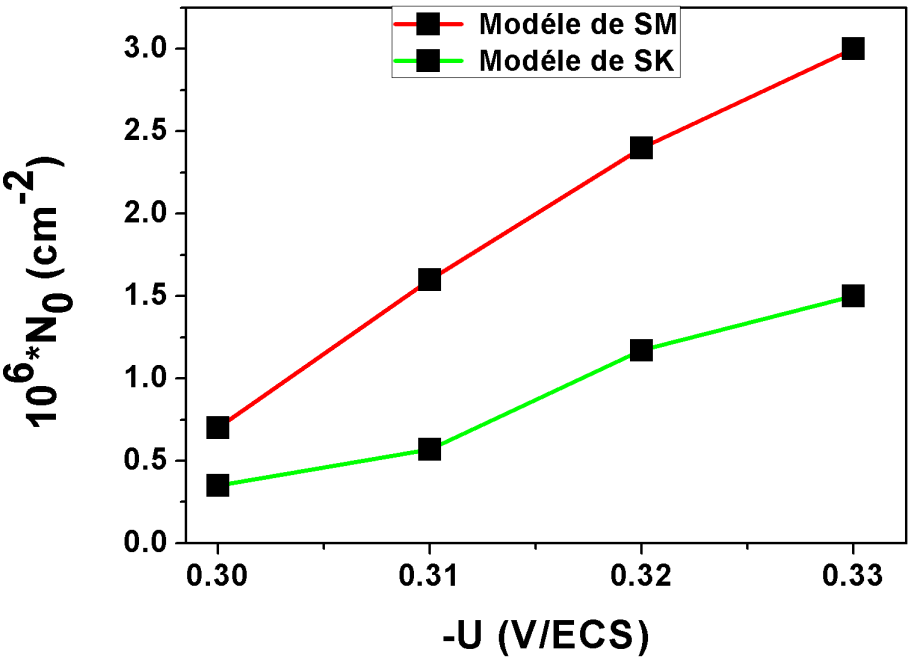

FIGURE 2.14 – Nombre de sites actifs (N_0) calculé à partir des différents modèles théoriques en fonction du potentiel.

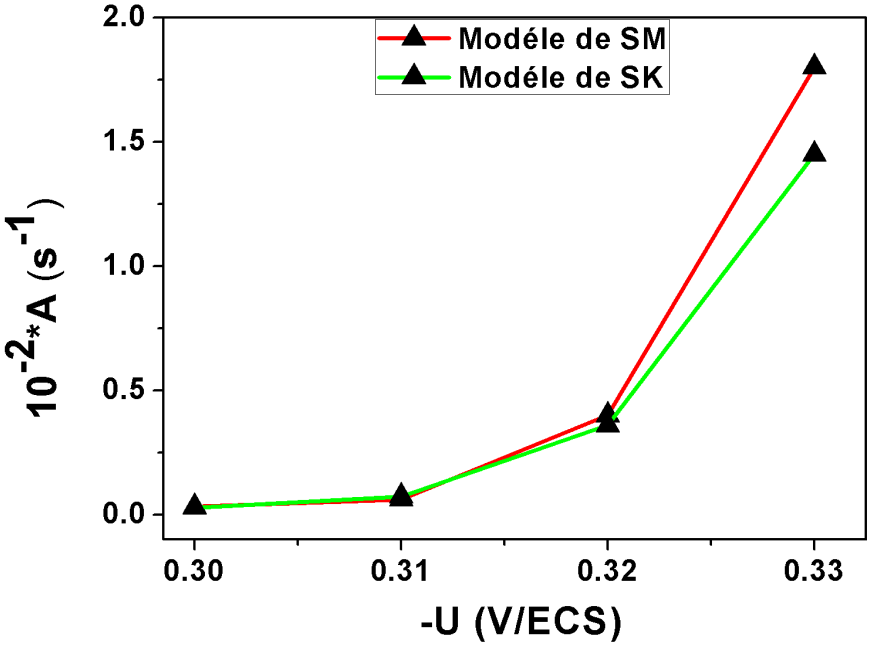

FIGURE 2.15 – Constante de nucléation (A) calculée à partir des différents modèles théoriques en fonction du potentiel.

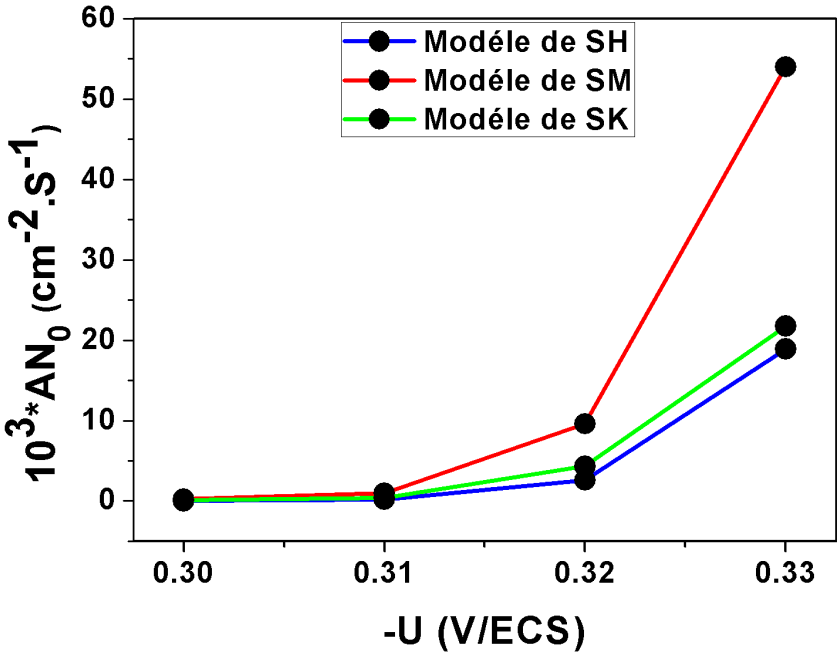

FIGURE 2.16 – Vitesse de nucléation (AN_0) calculée à partir des différents modèles théoriques en fonction du potentiel.

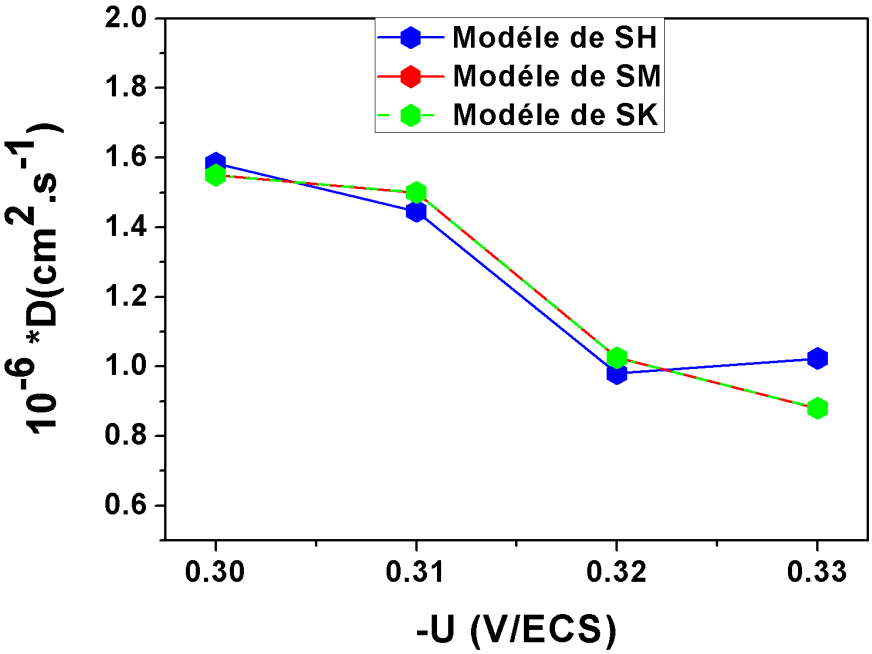

FIGURE 2.17 – Coefficient de diffusion (D) calculé à partir de différents modèles utilisés en fonction du potentiel.

Les Figures 2.14, 2.15, 2.16 et 2.17, montrent l'évolution des paramètres cinétiques (A, N_0, AN_0, D) en fonction du potentiel appliqué et cela pour les différents modèles exploités. D'une manière générale, tous les paramètres cinétiques présentent la même évolution en fonction du potentiel de dépôt.

Tous les paramètres cinétiques présentent le même ordre de grandeur, sauf le nombre de sites actifs (N_0). Le nombre de sites actifs (N_0) calculé avec le modèle Stranski-Krastanov est légèrement inférieur à ceux calculés avec les autres modèles, du fait que les autres modèles surestiment la contribution de N_0, par contre le modèle Stranski-Krastanov sépare toutes les contributions de courant et par conséquent présente une meilleure convergence vers la vraie valeur du nombre de sites actifs.

2.6 Conclusion :

Dans ce chapitre, plusieurs modèles théoriques ont été exploités afin de comprendre le mécanisme de nucléation et de croissance électrochimique du bismuth sur un substrat monocristallin de silicium et de déterminer les paramètres cinétiques comme le coefficient de diffusion, la vitesse de nucléation et nombre de sites actifs.

— Le modèle 3D du Scharifker et Hills a révélé un mode de croissance tridimensionnel progressif.

— La constante de nucléation (A), le nombre de sites actifs (N_0) et la vitesse de nucléation (AN_0) dépendent du potentiel appliqué.

— Les valeurs du coefficient de diffusion (D) restent relativement stables dans tous les modèles théoriques quelque soit le potentiel de dépôt.

— Le modèle Stranski-Krastanov a mis en évidence une très faible contribution du mode de nucléation de croissance bidimensionnelle (2D) comparée au mode de nucléation tridimensionnelle.

Conclusion générale

Dans ce mémoire, nous avons étudié les premiers stades de dépôt électrochimique du bismuth sur un substrat monocristallin de silicium n-Si(111), en combinant une approche expérimentale basée sur l'étude de voltammétrie cyclique et de chronoampérométrie et une approche théorique basée sur plusieurs modèles.

Dans la première partie, nous avons présenté les différentes propriétés du silicium et du bismuth, et quelques modèles théoriques de nucléation et de croissance électrochimique tels que les modèles de Scharifker Hills (SH), Scharifker Mostany (SM) et Staranski Krastanov (SK). Ces modèles nous ont permis de mieux comprendre les mécanismes de germination et de croissance à l'échelle nanométrique (aux premiers instants de dépôt).

La seconde partie, a été consacrée à l'analyse des résultats de voltammétrie cyclique, de chronompérométrie et des données de simulation obtenues à partir des différents modèles théoriques utilisés.

L'étude menée par voltammétrie cyclique a mis en évidence la formation d'une nouvelle phase de dépôt de Bi Sur le substrat de silicium et a permis de déterminer la gamme des potentiels de dépôt de Bi sur Si.

La confrontation des courbes expérimentales courant-temps avec le modèle théorique de Scharifker-Hills (SH), présente un bon accord avec le mode de nucléation tridimensionnelle progressive.

Le modèle de Scharifker et Monstany a permis de faire une analyse quantitative et à déterminer les paramètres électrochimiques de dépôt tels que la constante de nucléation (A), le nombre des sites actifs (N_0), la vitesse du nucléation (AN_0) en fonction du potentiel de dépôt.

Le modèle Stranski-Krastanov (SK) a mis en évidence une très faible contribution 2D aux instants initiaux de dépôt avant qu'une croissance 3D ne prenne la relève et ne domine, et cela donne une description plus complète du processus et permet une détermination plus réaliste des paramètres cinétiques, du fait qu'il tienne compte du courant additionnel associé à la contribution 2D et au courant dû au phénomène d'adsorption.

Perspectives :

En perspectives, il serait très intéressant de mener une étude expérimentale plus approfondie avec une microbalance à cristal de quartz, afin de faire une confrontation avec les différents modèles utilisés.

Bibliographie

[1] S. Wolf and R. N. Tauber, *Silicon Processing for the VLSI Era, Volume 1*, Lattice Press, 1986.

[2] M. Gerl and J. P. Issi, *Traité des matériaux : Physique des matériaux*, Vol. 8, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1997.

[3] M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd edition, Wiley, New York, 2007.

[4] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd ed., Wiley, 2006.

[5] Francis Lévy, *Traité des Matériaux : Physique et technologie des semi-conducteurs*, Vol. 18, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1995.

[6] M.A. Green, *Silicon Solar Cells : Advanced Principles & Practice*, Centre for Photovoltaic Engineering, 1995.

[7] P. Magri, C. Boulanger, J.-M. Lecuire, J. Mater. Chem. **6** (1996) 773-779.

[8] F. Xiao, C. Hangarter, B. Yoo, Y. Rheem, K.-H. Lee, N. V. Myung, Electrochim. Acta **53** (2008) 8103-8117.

[9] S. I. Cordoba, I. A. Carlos, J. Electroanal. Chem. **414** (1996) 11-16.

[10] J. Toudert, R. Serna, M. J. de Castro, J. Phys. Chem. C **116** (2012) 20530-20539.

[11] F. Dong, Q. Li, Y. Sun, W.-K. Ho, ACS Catal. **4** (2014) 4341-4350.

[12] F. Dong, Z. Zhao, Y. Sun, Y. Zhang, S. Yan, Z. Wu, Environ. Sci. Technol. **49** (20) (2015) 12432-12440.

[13] M. Punovie, M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, Wiley-Interscience, 2006.

[14] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta* **28** (1983) 879-889.

[15] M. Sluyters-Rehbach, J. H. O. J. Wijenberg, E. Bosco, J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* **236** (1987) 1-20.

[16] S. Boudinar. Thèse de doctorat *Électroérosion du système manganèse-bismuth : cinétique de dépôt*. UMMTO 2015.

[17] B. R. Scharifker, J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.* **177** (1984) 13-23.

[18] J. E. Prieto and I. Markov, Stranski-Krastanov *Surface Science*, vol. 664, pp. 172–184, 2017.

[19] M. Romero-Romo, J. Aldana-González, L. E. Botello, M. G. Montes de Oca, M. T. Ramírez-Silva, S. Corona-Avendaño, et M. Palomar-Pardavé, Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 791, pp. 1–7, 2017.

[20] X. Li, Y. Cao, et G. Yang, Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 12, pp. 4768–4772, 2010.

[21] M. Palomar-Pardavé, I. González, et N. Batina, Journal of Physical Chemistry B, vol. 104, pp. 3545–3555, 2000.

[22] E. N. Schulz, A. Ruderman, G. J. Soldano, S. G. García, et E. Santos, Electrochimica Acta, vol. 178, pp. 813–822, 2015.

[23] J. Ustarroz, Current Opinion in Electrochemistry, vol. 19, pp. 144–152, 2020.

[24] D. C. Alonzo et B. R. Scharifker, Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 274, pp. 167–178, 1989.

[25] S. Boudinar, N. Benbrahim, L. Hamadou, B. Benfedda, E. Chainet,*physica status solidi (a)*, 2400429 (2024).

[26] B. Scharifker, R. Rugeles, J. *Electrochimica Acta*, vol. 29, pp. 261-266, 1984.

[27] M. Yang, Z. Hu, Journal of Electroanalycal chemistry, **583**, 2005, 46-55.

[28] M. Palomar-Pardavé, M.T. Ramirez, I. Gonzalez, A. Serruya, B.R. Scharifker, J. Electrochim. Soc., **143** (1996) 1551.

Analyse des premiers stades de dépôt de bismuth sur n-Si(111) par les modèles Scharifker et Hills (SH), Scharifker et Mostany (SM) et Stransky-Krastanov (SK)

L'objectif de notre étude est d'identifier le mécanisme de nucléation et de croissance des couches minces de bismuth sur un substrat monocristallin de silicium et de déterminer les paramètres cinétiques de nucléation/croissance. Dans une première étape, des mesures par voltammétrie cyclique et par chronoampérométrie ont été effectuées à différents potentiels de dépôt. L'analyse des courbes transitoires avec le modèle SH a montré que la croissance des dépôts de bismuth se fait d'une manière 3D progressive. L'analyse quantitative des courbes expérimentales avec le modèle SM a permis d'obtenir les paramètres cinétiques de nucléation/croissance comme la constante de nucléation (A), le nombre des sites actifs (N_0) ainsi que la vitesse du nucléation (AN_0) et leur évolution en fonction du potentiel de dépôt. Le modèle de Stranski-Krastanov (SK) a permis de remonter également aux différentes contributions du courant total enregistré (croissances 2D et 3D, courant d'absorption).

Mots-clés : Bismuth, Silicium, Nucléation /Croissance, Modèles théoriques

Analysis of the initial stages of bismuth deposition on n-Si(111) using the Scharifker and Hills (SH), Scharifker and Mostany (SM) and Stransky-Krastanov models.

The aim of our study is to identify the nucleation and growth mechanisms of bismuth thin films electrodeposited on n-Si(111) substrates and also to determine the growth kinetic parameters. First of all, cyclic voltammetry and chronoamperometry measurements were performed at various deposition potentials. Analysis of the transient curves using the SH model revealed that the growth of the bismuth deposit occurs progressively in three dimensions. Quantitative analysis of the experimental curves using the SM model enabled us to determine kinetic parameters, such as the nucleation constant (A), the number of active sites (N_0) and the nucleation rate (AN_0), as well as their evolution with respect to the deposition potential. The Stranski-Krastanov (SK) model revealed also the contributions of each process to the recorded total current (2D and 3D growth, absorption current).

Key words :Bismuth, Silicon substrate, Nucleation/Growth, Theoretical models