République Algérienne Démocratique et Populaire وزارة التعليم العالمي والبحث العلمي Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi –Bordj حمعة محد البشير الإبراهيمي «برج بوعريريج » Bou Arreridj Faculté des Sciences et de la Technologie Département Sciences de la Matière



# Mémoire de fin d'étude

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE : Master

> Filière : Chimie Option : Chimie Analytique

## THÈME :

### Étude de l'effet du temps de déposition sur les propriétés des couches minces de sulfure de cadmium

Préparé par :

Benkhadra Intissar Djebar Sara

Soutenu le : 12/10/2020

Devant le jury :Président :S. TabtiMCAUniv. Bordj Bou-ArréridjRapporteur 1 :Y. MessaoudiMCBUniv. Bordj Bou-ArréridjRapporteur 2 :M.R. KhelladiMCAUniv. Bordj Bou-ArréridjExaminateur :I. ChikoucheMCAUniv. Bordj Bou-Arréridj

Année Universitaire 2019-2020

République Algérienne Démocratique et Populaire وزارة التعليم العالمي والبحث العلمي Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi –Bordj حمعة محد البشير الإبراهيمي «برج بوعريريج » Bou Arreridj Faculté des Sciences et de la Technologie Département Sciences de la Matière



# Mémoire de fin d'étude

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE : Master

> Filière : Chimie Option : Chimie Analytique

## THÈME :

### Étude de l'effet du temps de déposition sur les propriétés des couches minces de sulfure de cadmium

Préparé par :

Benkhadra Intissar Djebar Sara

Soutenu le : 12/10/2020

Devant le jury :Président :S. TabtiMCAUniv. Bordj Bou-ArréridjRapporteur 1 :Y. MessaoudiMCBUniv. Bordj Bou-ArréridjRapporteur 2 :M.R. KhelladiMCAUniv. Bordj Bou-ArréridjExaminateur :I. ChikoucheMCAUniv. Bordj Bou-Arréridj

Année Universitaire 2019-2020

### Remerciements

Nous rendons d'abord grâce à Dieu, le tout puissant, pour nous avoir donné la force, le courage, la volonté, l'amour du savoir et surtout la patience d'en arriver là, car sans lui rien n'est possible.

Ce fut un plaisir pour nous de faire ce travail dans le laboratoire de chimie analytique, Département des sciences des matériaux, Collège des sciences et technologies, Université Mohamed EL Bashir EL brahimi - Bordj Bou Arreridj.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à nos superviseurs Monsieur **Messaoudi Yazid**, pour ses aides, ses encouragements et ses conseils judicieux durant toute la période du travail.

Je remercie chaleureusement monsieur Khelladi Mohamed Redha, pour l'aide et les conseils qu'il nous a prodigués, sa présence constante, sa grande expérience et sa grande sympathie.

En définitive, je remercie toute personne qui a participé de prés ou de loin, de façon directe ou indirecte, à la réussite de ce travail.

### INTISSAR ET SARA

## Dédicace

Je dédie ce modeste travail à:

Mes chers parents qui ont toujours été présents avec leur soutient, leur encouragement et leur priseuse aide dont ils ont toujours fait preuve pondant toutes ces années.

Mes aimables frères et sœurs ILYES, IBRAHIM, IKHLAS et à toute ma famille qui m'ont toujours soutenu dans ma vie.

Mes chers enseignants qui, de près ou de loin ont contribué à notre réussite dans le milieu scolaire et universitaire que ce soit par un encouragement ou un conseil.

A tous mes amis et à tous ceux qui ont pris place dans mon cœur.

INTISSAR

### Dédicace

Je dédie ce travail à ma famille qui m'a encouragé et soutenu durant mes études et particulièrement à : Ma mère chérie et à mon père adoré qui ont toujours été à mes côtés et cru en mes potentialités sans oublier leur inspiration pour la persévérance et la quête de la réussite. Mes parents qui m'ont toujours soutenu et étaient ma " force motrice " pour travailler avec plus de courage et persévérance et à qui j'éprouve un profond respect. À mon frère DJALAL À mes sueurs IkRAM, ARWA, SALMA À mes meilleurs amis, À tous les enseignants (e) et les étudiants de l'université de Bordj Bou Arreridj.

SARA

# Table des matières

AbréviationsI
Liste des tableauxIV
Liste des figuresV
Introduction1
Chapitre I : Couches minces CdS et ses Applications
I.1. Les couches minces
I.2. Différentes techniques de déposition de couche mince2
I.2.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)
A. Dépôt par évaporation sous vide
B. Evaporation par pulvérisation
I.2.2. Dépôt Chimique
A. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)4
B. Dépôt par spray pyrolyse5
C. Dépôt par bain chimique5
D. Électrodéposition
I.3. Les semi-conducteurs II-VI
I.4. Propriétés des couches minces de CdS9
I.4.1. Structure cristalline de CdS9
I.5. Propriétés optiques
I.6.Propriétésmorphologiques11
I.7. Propriétés électriques
I.8. Applications du CdS en couches minces
Références

### Chapitre II : Méthodes expérimentales

II.1. Conditions d'élaboration	19
II.1.1. Dispositif expérimental	19
II.1.2. Préparation des substrats	21
II.1.3. Bain d'électrodéposition	21
II.2. Techniques de caractérisation électrochimiques "in-situ "	22
II.2.1. Voltampérométrie cyclique (VC)	22
II.3. Techniques de caractérisation "Ex-situ"	23
II.3.1. Caractérisation morphologique	23
A. Microscope Electronique à Balayage (MEB)	23
B. Microscopie à Force Atomique (AFM)	25
C. Analyse chimique par spectroscopie de dispersion des rayons X (EDX)	26
II.3.2. Caractérisations structurales	
A. Diffraction des rayons X (DRX)	26
B. Détermination de la taille des grains	
II.3.3. Caractérisation optiques	
A. Spectrophotométrie Ultraviolet-Visible (UV-Vis)	
Références	30

### Chapitre III: Résultats et discussions

III.1. Etude électrochimique	32
III.2. Caractérisation des dépôts CdS	33
III.2.1. Estimation des Epaisseur des couches déposées	34
III.3. Caractérisation morphologique	34
III.3.1. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)	34
III.3.2. Analyse par microscope à force atomique (AFM)	35
III.4. Caractérisation structurale par DRX	37
III.5. Caractérisation Optique par spectroscopie UV-Visible	37
Références	40
Conclusion	41

# Abréviations

#### Abréviations

#### Général

**PVD** : Dépôt physique en phase vapeur.

Ar : Gaz rare.

- CVD : Dépôt chimique en phase vapeur.
- **PECVD** : Dépôt chimique assisté par plasma.
- **LCVD** : Dépôt chimique assisté par laser.
- **CBD** : Dépôt par bain chimique, Chemical Bath Deposition.
- MEB : Microscope électronique à balayage.
- **AFM :** Microscope à force atomique.
- **EDX :** Spectroscopie de dispersion des rayons X.
- **DRX** : Diffraction des rayons X.
- RMS : La rugosité en surface (Root mean square).
- UV-Vis : Ultraviolet-Visible.
- VC : Voltampérométrie cyclique.

CFC : Cubique à faces centré.

- **ECS :** Electrode au calomel saturée.
- **ENH :** Electrode normale à Hydrogène.
- CdS : Sulfure de Cadmium.
- **ITO :** Oxyde d'indium-étain.
- Pt : Platine.
- CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>: Acétone.

CH<sub>3</sub>OH : Méthanol.

Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Thiosulfate de sodium.

CdCl<sub>2</sub>: Chlorure de cadmium.

HCl: Acide chlorhydrique.

**2D** : Croissance bidimensionnelle.

**3D** : Croissance tridimensionnelle.

#### **Symboles**

e-: Electron.

Ipa, Ipc : Courants de pic anodique et cathodique.

Epa, Epc : Potentiels de pic anodique et cathodique.

Epa/2, Epc/2 : Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.

 $\Delta Ep$  : Différence de potentiel entre Epa et Epc.

i : Densité du courant appliquée.

**n** : Nombre d'électrons d'échange.

**D** : Coefficient de diffusion.

 $\lambda$ : Longueur d'onde des rayons X (Å).

 $\epsilon$ : Coefficient d'extinction molaire.

C : Concentration de la substance à analyser.

L : Epaisseur de la cellule à échantillon.

d<sub>hkl</sub>: Distance entre les plans (hkl) d'un réseau cristallin.

**D** : La taille des grains.

 $\lambda$ : La longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

 $\Delta$  (20),  $\beta$  : La largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction.

**pH**: Potentiel hydrogène.

**v**<sub>b</sub>: Vitesse de balayage.

**T** : Température (°C).

t: Temps (s).

t<sub>max</sub>: Temps maximum (s).

i<sub>max</sub>: Densité du Courant maximum (A/cm-<sup>2</sup>).

**Q** : Quantité de charge (C.cm<sup>-2</sup>).

z : Nombre d'électrons échangés.

**n** : Nombre de moles (mol).

**F**: Constante de Faraday (96500c).

**m**: Masse (g).

**M** : Masse molaire  $(g.mol^{-1})$ .

 $\rho$ : Masse volumique (g.cm<sup>-3</sup>).

V: Volume déposé (cm<sup>3</sup>).

A : Surface de déposition (cm<sup>2</sup>).

e : Epaisseur du dépôt (cm).

μm : Micromètre.

N<sub>D</sub>: La densité de porteurs de charge.

**E**<sub>bp</sub>: Le potentiel de la bande plate.

E<sub>g</sub>: L'énergie du gap.

# Liste des tableaux

### Liste des tableaux

<b>Tableau I.1 :</b> Classification des procédés de dépôt de couches minces
<b>Tableau I.2 :</b> Extrait du tableau périodique des éléments chimiques. (Colonnes II et VI)8
<b>Tableau I.3 :</b> Gap optique Eg (eV), énergie d'Urbach (Eu), seuil d'absorption et         transmittance des films de CdS déposé par bain chimique publiés dans la littérature11
<b>Tableau II.1 :</b> Composition de bain électrolytique et conditions expérimentales
Tableau III.1 : Conditions d'élaboration
<b>Tableau III.2 :</b> Valeur théoriques de l'épaisseur des couches déposées
<b>Tableau III.3 :</b> Composition chimique des échantillons obtenue par EDX des films de Cd.35

# Liste des figures

### Liste des figures

Figure I.1 : Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique
<b>Figure I.2 :</b> Schéma synoptique de la cellule électrolytique utilisée pour le dépôt d'un métal M
Figure I.3 : Maille blende
Figure I.4 : Maille Wurtzite
Figure I.5 : Images MEB des films de CdS déposés sur différents Substrats : (A) Verre/CdS,
(B) Verre/ITO/CdS, (C) PC/ CdS, (D) PET/CdS, E) PET/ITO/CdS, (F) Si/CdS12
Figure I.6 : Analyse AFM des films de CdS déposés à 20 min avec différentes concentrations
chimiques : (a) [CdSO <sub>4</sub> ]= 5 mM,[TU]= 10 mM ; (b) [CdSO <sub>4</sub> ]= 1 mM, [TU]= 10mM13
Figure I.7 : Structure d'une cellule solaire à base d'hétérojonction CIGS/CdS14
Figure II.1 : Montage électrochimique à trois électrodes
Figure II.2 : Schéma du système utilisé pour les différents types de dépôt20
Figure II.3 : Schéma de principe d'un circuit d'étude électrochimique
Figure II.4 : L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs
caractéristiques
Figure II.5 : Schéma d'un microscope électronique à balayage
Figure II.6 : Schéma de principe d'un MEB24
Figure II.7 : Schéma de principe d'un AFM25
Figure II.8 : Géométrie pour la diffraction des rayons X
Figure II.9 : Schéma de principe d'un diffractogramme
Figure II.10 : Principe de l'UV-visible

Figure III.1 : Voltampérogrammes du substrat d'ITO plongé dans bain électrochimique (0,1	l
M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) avec 0,01 M CdCl <sub>2</sub> à une vitesse de balayage $V_b$ =100 mV/Sec et pH=1,5,	
T=55°C	2
Figure III.2 : Image MEB de la surface des couches minces CdS sur le substrat ITO	
électrodéposé à différentes temps	5
Figure III.3 : Image d'AFM 2D et 3D des nanostructures de CdS déposées sur un substrat	
ITO à différentes temps du dépôt	6
Figure III.4 : Spectre de rayons X des échantillons de CdS, déposés à une température de	
solution fixée à 55°C pendant 20 min	7
Figure III.5 : Spectres de transmission du CdS sur un substrat d'ITO déposé à différentes	
temps	8
<b>Figure III.6 :</b> Variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction hv du CdS déposé à différente Temps de	
déposition	9

# Introduction

#### Introduction

Le sulfure de cadmium est un semi-conducteur à gap direct de type n dont la largeur de la bande interdite est de l'ordre de 2.44 eV et qui a un paramètre de maille voisin de celui du ternaire CIS (CuInSe<sub>2</sub>). Ce qui le rend un partenaire idéal des CIG(S,Se) en tant que couche tampon « buffer » pour la formation de la jonction n/p et pour accommoder la différence de paramètre de maille entre le film fenêtre ZnO (3.3 eV) et l'absorbeur (1 eV) permettant l'alignement des bandes de conductions et de valence des deux films. D'autre part, ce matériau constitue une protection pour l'absorbeur favorisant la stabilité de la structure en empêchant la diffusion entre les deux couches extrêmes dans la cellule solaire de structure :  $n^+ ZnO/i - ZnO/CdS/CIS - CIGS/Mo/Verre$ .

Les couches minces CdS peuvent être préparées par plusieurs méthodes. Parmi ces méthodes l'électrodéposition reçoit un intérêt particulier à cause de ces nombreux avantages à savoir : la technique est polyvalente, simple, pas de contamination de l'environnement, pas besoin d'installation de vide, faible gaspillage de matériaux, facilité de production de dispositifs de grande surface, croissance à basse température et possibilité de contrôler l'épaisseur et la morphologie de film en ajustant facilement les paramètres électriques ainsi que la composition de la solution électrolytique

Ce travail porte sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces de sulfure de cadmium par la technique d'électrodéposition dans le but d'optimiser leurs propriétés .

Ce mémoire est constitué d'une introduction, trois chapitres et d'une conclusion.

Le premier chapitre présente les différentes techniques de déposition de couche mince et les propriétés structurales, optiques et morphologiques du sulfure de cadmium.

Le deuxième chapitre présente les différentes techniques de caractérisation utilisées.

Le troisième chapitre présente la discussion des résultats obtenus.

Enfin, nous présentons une conclusion qui résume les résultats essentiels de ce travail.

## Chapitre I :

## Couches minces de CdS et ses Applications

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes techniques de déposition de couche mince. Nous allons aussi le consacré à une étude bibliographique sur les semi-conducteurs II-VI dont fait partie le sulfure de cadmium (CdS), et nous présenterons les propriétés structurales, optiques, morphologiques avec quelques applications.

#### I.1. Les couches minces :

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en Angstrom et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnelle) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [1].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui peuvent être prépondérants [2].

#### I.2. Différentes techniques de déposition de couche mince :

La classification des techniques de déposition est présentée sur le tableau (I.1) [3].

Tableau I.1 : Classification des procédés de dépôt de couches minces [3].

Techniques générales pour déposer une couche mince			
Procédé physique (PVD) Procédé chimique			chimique
En milieu vide	En milieu plasma	En milieu de gaz	En milieu liquide
poussé	-Pulvérisation	réactif	-Spray pyrolyse
-Evaporation sous vide	cathodique	-dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	-Dépositionchimique par bain chimique - électrodéposition

#### I.2.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD) :

Les espèces à déposer sont obtenues par voie physique soit par :

- Evaporation thermique sous vide d'une matière solide dont la vapeur se condense sur le substrat.

- Pulvérisation cathodique sous vide du matériau de la source bombardée par les ions positifs d'un plasma de gaz rare comme l'argon, les atomes arrachés à la source se condensant ensuite sur le substrat.

- Dépôt ionique : l'espèce à déposer est obtenue par évaporation thermique sous vide se condense sur le substrat dans un plasma de gaz rare (Ar) [4].

Les dépôts physiques en phase vapeur consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat quelconque.

#### A. Dépôt par évaporation sous vide :

La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur les substrats. La charge du matériau à déposer est placée dans un creuset (en tungstène). Cette technique est applicable notamment pour le dépôt d'aluminium, la température d'évaporation de ce métal étant inférieure à la température de fusion du creuset (en tungstène) [5].

#### **B.** Evaporation par pulvérisation :

Dans cette technique, le matériau à déposer est introduit dans l'enceinte à vide figure (I.1) sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur et de dimension sensiblement égale à celle de la pièce à couvrir. La surface du matériau cible jouant le rôle de cathode est bombardée par des ions énergétiques de gaz inerte (Ar+) de quelque keV. Les atomes éjectés sont ensuite condensés sur un substrat d'une façon similaire à celle des atomes évaporés [6].

Les paramètres de dépôt des couches minces par pulvérisation sont :

- ✤ Les pressions résiduelles et de travail de l'enceinte.
- La composition de gaz résiduels.
- ✤ La puissance appliquée sur la cible.

- ✤ La tension de polarisation du porte substrat.
- ✤ La densité de courant.
- ✤ La géométrie de l'ensemble.
- ✤ La présence ou non de champs magnétiques [7].



Figure I.1 : Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique [3].

#### I.2.2. Dépôt Chimique :

Les techniques de dépôt chimique en milieu de gaz réactif ou en milieu liquide permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat [3].

#### ✓ En milieu de gaz réactif

#### A. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Le dépôt en phase vapeur chimique CVD (Chemical Vapor Deposition) est une méthode dans laquelle les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur au niveau du substrat chauffé [3].

Les procédés CVD peuvent être classés de façon suivante :

• CVD thermique ; CVD assisté par plasma (PECVD) ; CVD assisté par laser (LCVD) et MOCVD à partir de précurseurs organométalliques.

#### ✓ En milieu liquide

#### B. Dépôt par spray pyrolyse :

Dans le dépôt par spray pyrolyse une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr.

La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit :

(1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec.

(2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse [8,9].

#### C. Dépôt par bain chimique :

Le dépôt par bain chimique (Chemical Bath Deposition ; CBD) se rapporte au dépôt des films sur un substrat solide par une réaction produite dans une solution aqueuse [10]. Le dépôt par bain chimique peut se produire de deux façons selon le mécanisme de dépôt : par nucléation homogène en solution et par hétéronucléation sur un substrat [11].

#### **D.** Électrodéposition :

#### **Historique :**

L'électrodéposition (en angl. Electrodeposition) est une technique de dépôt en phase liquide des métaux, des semi conducteurs et aussi des couches minces d'oxydes conducteurs. Dès la découverte, à la fin du XVIII<sup>ème</sup> siècle, des processus électriques par Galvani et Volta l'étude des phénomènes d'électrodéposition n'est pas cessé. Les premiers dépôts ont été réellement développés à la fin XIX<sup>ème</sup> siècle, en utilisant des batteries comme source de courant [12].

Les principes théoriques des phénomènes d'électrodéposition ont été mis en 1897 par Nernst, puis par Kremann en 1914 et Foster en 1915.

Par rapport aux autres techniques, l'électrodéposition présente les avantages suivants: la possibilité de déposition des couches sur des substrats de grandes surfaces et de formes géométriques compliquées, la simplicité de ses équipements, le dépôt des couches à des températures considérablement inférieures vis-à-vis d'autres techniques et la non nécessité du vide. Ces avantages font de l'électrodéposition, une technique non coûteuse [13].

Actuellement, l'électrodéposition a été l'objectif de plusieurs travaux pour la réalisation des structures nanocristalline telle que les membranes nano poreuses et l'aluminium anodisé, les alliages de zinc pour l'industrie automobile, les alliages Fe-Ni pour les têtes de lecture et les circuits imprimés [12], les couches minces photovoltaïques [14,15], etc.

Plusieurs groupes de recherche ont utilisé la technique d'électrodéposition pour la préparation des couches photovoltaïques, notamment les couches CuInX<sub>2</sub>(X=Se, Te) [16-17].

#### **Principe :**

L'électrodéposition d'un métal repose sur la réduction des cations métalliques M<sup>+z</sup>, présents dans la solution électrolytique, suivant la réaction de réduction [18]:

$$M^{+z} + z \notin \to M \tag{I.1}$$

Le montage standard pour l'électrodéposition d'un métal consiste en une cellule contenant une solution électrolytique, deux électrodes qui sont la cathode appelé l'électrode de travail et l'anode appelé la contre-électrode ou bien l'électrode auxiliaire et un générateur de courant. Le montage utilisé est schématisé sur la figure (I.2).

L'électrodéposition peut être mise en oeuvre en mode potentiostat ou galvanostat. Dans le mode potentiostat une différence de potentiel constante est appliquée entre la cathode et l'électrode de référence, cependant dans le mode galvanostat un courant est appliqué entre la cathode et l'anode.

Les équations de réduction et d'oxydation qui se produisent respectivement au niveau de la cathode et de l'anode s'écrient comme suit:

$$M^{+z} + z \notin \to M \tag{I.2}$$

$$M \rightarrow M^{+z} + z \acute{e}$$
 (I.3)



Figure I.2 : Schéma synoptique de la cellule électrolytique utilisée pour le dépôt d'un métal M.

#### Mécanismes d'électrodéposition :

Le mécanisme de l'électrodéposition d'un métal M sur une électrode peut être décrit par les trois processus élémentaires suivants: transfert de masse, transfert de charges et les réactions de surface.

#### • Transfert de masse :

Le transfert de masse, dite également transfert de matière, correspond au transfert des ions entre la solution et la surface de l'électrode. Le déplacement de ces espèces est effectué selon trois modes de transport, à savoir, la diffusion, la migration et la convection [19].

- La diffusion : qui est le déplacement des espèces sous l'effet du gradient de concentration au voisinage de l'interface électrode-solution.

- La migration : qui est le déplacement des ions sous l'effet du champ électrique provoqué par la différence de potentiel entre la cathode et l'anode.

- La convection : qui est le déplacement des espèces sous l'effet d'un gradient de température ou une agitation mécanique.

#### • Transfert de charges:

Le transfert de charges correspond à l'association des électrons aux ions métalliques au voisinage de la surface de l'électrode.

#### • Les réactions de surface :

Ces réactions englobent les réactions de croissance de germe métallique ainsi que les phénomènes d'adsorption et de désadsorption au niveau des électrodes.

Les propriétés du matériau déposé sont influencées par plusieurs paramètres expérimentaux à savoir: la concentration des ions dans la solution électrolytique, le pH de la solution, le potentiel de dépôt, la température de dépôt, la nature des électrodes, l'agitation, etc.

L'optimisation de ces conditions est facile dans le cas du dépôt d'un seul élément mais elle devient difficile dans le cas de la co-déposition de deux ou de plusieurs éléments, ce qui est notre cas. Pour que deux ou plusieurs éléments soient déposés simultanément, il est nécessaire que leurs potentiels de dépôt soient les mêmes. Pour rapprocher les potentiels de déposition des éléments, diverses solutions peuvent être envisagées, telle que l'utilisation des agents complexants ou additifs. L'adjonction de certaines substances peut engendrer des modifications de cinétique et de croissance de dépôt, autrement dit modifier les propriétés physico-chimiques du dépôt résultant.

#### I.3. Les semi-conducteurs II-VI :

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association des atomes de la colonne II avec ceux de la colonne VI de la table périodique des éléments chimiques tableau (I.2) [20].

IIA-B	VIB
Be <sup>4</sup>	<b>O</b> <sup>8</sup>
$Mg^{12}$	S <sup>16</sup>
$Zn^{30}$	Se <sup>34</sup>
Cd48	Te <sup>52</sup>

Tableau I.2 : Extrait du tableau périodique des éléments chimiques (Colonnes II et VI).

Ces atomes ne possèdent que 2 électrons de valence sur leur dernière orbitale s contre 4 sur les orbitales s et p. La liaison II-VI résulte donc de l'hybridation sp3 des orbitales atomiques (liaison covalente) avec, en plus, une partie ionique non négligeable due à la différence de la nature chimique entre le cation (élément II) et l'anion (élément VI) très électronégatif [21].

#### I.4. Propriétés des couches minces de CdS :

#### I.4.1. Structure cristalline de CdS :

Le sulfure de cadmium est un semi conducteur qui cristallise dans deux types de structures : La structure cubique zinc blende de la sphalérite figure (I.3) et la structure hexagonale de la wurtzite figure (I.4). Toutes les deux, se caractérisent par une disposition tétraédrique des atomes. La structure du type blende est une structure cubique à faces centrées (CFC) dont la maille primitive contient 4 cations (Cd<sup>2+</sup>) et quatre anions (S<sup>2</sup>) [22]. Chaque espèce d'un constituant est entourée à égale distance par quatre atomes de l'autre constituant. L'ensemble définit un tétraèdre régulier dont les atomes occupent les sommets [23].



Figure I.3 : Maille blende [24]

Figure I.4 : Maille Wurtzite[24]

#### I.4.2. Propriétés optiques :

Les propriétés optiques les plus généralement rapportées sont : la transmission optique, le gap optique et l'énergie d'Urbach.

A partir de la littérature, les films CdS ont une transparence optique très élevée variant entre 60 et 90%, dans les régions visibles du spectre solaire (520-850) nm, ce qui permet de les

utiliser comme des couches fenêtres dans les cellules solaires (cellules photovoltaïques) [25]. Cependant, ces films sont uniformes, ont une forte adhérence et une excellente transmission dans le spectre visible [26]. La transmission est liée directement à l'épaisseur, au gap optique et à la structure du film [27].

Le gap diminue de 2,46 à 2,4 eV avec l'augmentation de l'épaisseur de film de 26 à 95 nm [28,29]. Cette diminution du gap est due à l'influence de divers facteurs tels que la taille des grains, les paramètres structuraux, la concentration des porteurs, la présence des impuretés, le décalage de la stoechiométrie du film et la diminution de la contrainte du réseau [30-31].

A.Kariper et al [32] ont étudié les propriétés structurale, électrique et optique du CdS déposé par bain chimique en fonction du pH de la solution. Ils ont fait l'étude de la transmittance dans la gamme de longueur d'onde entre 300 et 1100 nm pour obtenir les informations sur les propriétés optique des films minces de CdS obtenues pour différentes valeurs de pH. Ils ont trouvé que dans la gamme 400 -700 nm la transmittance est la plus élevée 79 % pour pH =10 et diminue à 76 % pour le pH = 12. Parmi les films déposés, les films déposés pour pH=10 ont la meilleures cristallinité et la transmittance la plus élevée dans la région du visible. Ils ont conclue que la diminution de la valeur du pH dans la solution du bain chimique améliore la transmission optique des films et de même pour la cristallinité. Dans l'intervalle de longueur d'onde entre 400- 1100 nm le coefficient d'absorption optique était dans l'ordre de  $10^5$  cm<sup>-1</sup>. Dans leur recherche, le gap optique diminue de 2.45 à 2.28 eV avec l'augmentation du pH, et les valeurs de l'indice de réfraction n et l'indice d'extinction k changent dans la gamme 4.145-1.839 et 0.059 -0.017, respectivement dans le visible.

Plusieurs auteurs ont fait des études sur les propriétés optiques des films minces déposés par bain chimique. Le tableau (I.3) donne le gap optique Eg (eV), l'énergie d'urbach (Eu), la transmittance et le seuil d'absorption.

Eg (eV)	E <sub>u</sub> (eV)	T(%)	Limite	Références
			d'absorption	
2.0-3.4	0.180-0.470	70	490 nm	[42]
2.22-2.34	0.54-0.58	80-85	450 nm	[26]
2.38	1.069	85	420 nm	[29]
2.2-2.44	0.42-0.52	85	~500 nm	[43]
2.44	-	80	425 nm	[41]

**Tableau I.3 :** Gap optique Eg (eV), énergie d'Urbach (Eu), seuil d'absorption et transmittance des films de CdS déposé par bain chimique publiés dans la littérature.

#### I.4.3. Propriétés morphologiques :

La morphologie du film est souvent déterminée par la méthodologie de préparation du film et le processus de croissance des matériaux. De plus les conditions spécifiques de la réaction dans la solution affectent profondément la morphologie du film [33]. Le taux de la réaction a un rôle décisif et convainquant sur la morphologie et la propriété des films de CdS, ce dernier est déterminé par le taux de décomposition des complexes et les concentrations des ions [34]. La déposition du CdS se produit par deux mécanismes l'ion par ion et cluster par cluster. Les différentes réactions du mécanisme de croissance influent sur la morphologie et la conformation du film.

Jae-Hyeong Lee [35] a étudié les propriétés morphologiques par MEB du CdS sur différents substrats figure (I.5), ces films sont déposés à température de la solution égale à 75°C et un temps de dépôts de 50 min. Les films de CdS formés sur le verre figure (I.5.A.B) montre une structure compact et granulaire avec des joins de grains bien définis. Tandis que des particules adsorbées avec des vides et des surfaces fortement poreuses sont observés dans les films déposés sur des substrats de PC et PET figure (I.5.C.D). Il est à noter que les films de CdS déposés sur Si montrent des surfaces plus compactes et plus lisses que celles des films déposés sur le verre figure (I.5.F).



## Figure I.5 : Images MEB des films de CdS déposés sur différents Substrats : (A) Verre/CdS,(B) Verre/ITO/CdS, (C) PC/ CdS, (D) PET/CdS, E) PET/ITO/CdS, (F) Si/CdS.

M. A. Martinez et al [36] ont fait les analyses AFM des films de CdS déposés par bain chimique, ces films sont préparés à différentes concentrations chimiques, une température de dépôt de 70°C et un temps de dépôt de 20 min. Comme il est mentionné sur la figure (I.6) le film déposé avec les concentrations suivantes :  $[CdSO_4]=5$  mM, [TU]=10 mM présente une rugosité en surface (RMS) de 13 nm et une rugosité moyenne Ra = 11 nm figure (I.6.a). Tandis que le film déposé avec ces concentrations :  $[CdSO_4]=1$  mM, [TU]=10mM présente une rugosité en surface (RMS) de 10 nm et une rugosité moyenne Ra = 7 nm.



**Figure I.6 :** Analyse AFM des films de CdS déposés à 20 min avec différentes concentrations chimiques : (a) [CdSO<sub>4</sub>]= 5 mM,[TU]= 10 mM ; (b) [CdSO<sub>4</sub>]= 1 mM,[TU]= 10mM.

#### I.4.4. Propriétés électriques :

Le CdS est un semi conducteur de type n, son large gap direct le rend le matériau le plus utilisé pour les applications électroniques et optoélectroniques. Dans les films de CdS par CBD, la résistivité est souvent très élevée. Ceci peut-être attribué au degré de la stoechiométrie obtenue pour les films. C. Guilleu et al ont déposé du CdS sur des substrats de verre et ils ont utilisé le CdSO<sub>4</sub>, la thiourée et l'ammoniaque comme précurseurs chimiques, un pH égal à 11 à une température de 70°C pendant 20 min. et ils ont trouvé, pour un rapport S/Cd de 0.96, une résistivité à l'obscurité égale à 1.5 108 ( $\Omega$  .cm) et une résistivité à sous illumination égale à 1.4 104 ( $\Omega$ .cm). Ce résultat est expliqué par ces auteurs par la grande sensibilité du CdS à l'oxygène adsorbé dans les joins de grains. L'oxygène adsorbé agit comme impureté accepteur et comme un piège pour les porteurs [3].

#### I.5. Applications du CdS en couches minces :

Le sulfure de cadmium (CdS) dû à sa bonne transparence optique est le matériau le plus utilisé en optoélectronique. Il est employé en couche mince dans divers dispositifs.

Le CdS est utilisé principalement dans les pigments, notamment les pigments fluorescents (couleur de projection TVs et les matériaux d'écran laser), comme colorant pour les textiles, le papier, le caoutchouc, les plastiques, les verres et les émaux (décorations). Il est également utilisé dans l'industrie électronique (transistors à effet de champ), dans le domaine de l'optoélectronique.

- Diodes luminescentes,
- détecteurs optiques,
- filtres optiques,
- fabrication des cellules photoélectriques,
- détecteurs nucléaires de rayonnement.

Les films du CdS très minces sont utilisés comme des couches tampons de type **n** dans les cellules solaires en couches minces basées sur les deux héterojonctions (CuInSe<sub>2</sub>, CuInGaSe) ou CdTe. Plusieurs groupes de recherches ont effectués des travaux fondamentaux sur les hétérojonctions CdS en utilisant le CuInSe<sub>2</sub> (CIS) ou le CdTe dans leurs procédés, le CdS agissant en tant qu'interface figure (I.7).



Figure I.7 : Structure d'une cellule solaire à base d'hétérojonction CIGS/CdS.

Des études prévoient que l'épaisseur du CdS doit être mince pour avoir un rendement élevé de la cellule.

Un rendement de 10 % a été reporté par Tyan et Perez-Albuerne en 1982 [37] des cellules solaires CdS/CdTe. Après, en 1993 Ferek-ides et al [38] ont reporté un rendement de 15.8 %. Au cours de l'année 2008, on a aboutit à un rendement de conversion de 16.6% pour les

cellules solaires CdS/CdTe. En 1990, une couche mince de CdS, déposée par bain chimique et intégrée dans la structure Mo-CuInSe<sub>2</sub>-CdS-ZnO, a produit un rendement de conversion de 11 %. Cela a été suivi par un projet qui a amélioré le rendement à 17 % dont le CdS est y déposé chimiquement avec une épaisseur de 50 nm. Très récemment ; en 2001 le groupe NREL (National Renewabl eEnergy Laboraory) reporte un rendement de 16.5 %. En mars 2008, le Groupe NERL reporte un rendement de 19.9 % pour la cellule solaire à base de CdS/CIGS  $1(CuInxGa_{1-x}Se_2)$  [3].

#### Références

[1] N. Bouhssira, Mémoire de Magister, « *Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc par Evaporation »*, Université Mentouri, 2005.

[2] M. Mosbah Daamouche, Mémoirede Magister, « *Mise au point d'une technique d'élaboration des couches minces métalliques par voie électrochimique »*, Université de Batna, 2009.

[3] H. Moualkia, Thèse de Doctorat, « *Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS) »*, Université Mentori de Constantine, 2010.

[4] R. Gheriani, Thèse de Doctorat, « *influence de la proportion de phase dans le domaine T* (400°C-1000°C) sur des films de Ti et de Cr, déposes sur des substrats en aciers », Université Constantine, 2005.

[5] Elaboration des couches minces et techniques expérimentales par le Professeur Abdelhakim MAHDJOUB Année Universitaire, 2010/2011.

[6] N. Benyounes, Mémoire de Magister, « *Contribution à l'étude de la réaction à l'état solide Cu/Si-Effet d'une barrière de diffusion de titane »*, Université m'sila, 2008.

[7] S. Mahjoub, Mémoire de Magister, « *Elaboration et Etude des Couches Minces du Carbure de Silicium* », Université Constantine, 2010.

[8] G.K. Wehner, Phys. Rev (1971) 690.

[9] L. Baghriche, Thèse de Doctorat, « *Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Pulvérisation Réactive et Spray Ultrasonique »*, Université de Freres Mentouri, 2015.

[10] R. Zhai, S. Wang, H.Y. Xu, H. Wang, H. Yan, Materials Letters, 59 (2005) 1497.

[11] A.A. Swadi, S.K.J. Al-Ani, M.A. Mahdi, S.J. Kasim, J.J. Hassen International Journal of Nanoelectronics and Materials 2 (2009) 163.

[12] É. Chassaing, « Alliages électrodéposés », Technique de l'ingénieure M1 620,1.

[13] M.E. Calixto, P.J. Sebastian, R.N. Bhattacharya, R. Noufi, Sol. Energy Mater. Sol. Cells (1999) 59. [14] C.J. Huang, T.H. Meen, M.Y. Lai, W.R. Chen, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 82 (2004)553.

[15] N.B. Chaure, J. Young, A.P. Samantilleke, I.M. Dharmadasa, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 81 (2004) 125.

[16] J.L. Xu, X.F. Yao, J.Y. Feng, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 73 (2002) 203.

[17] G.E.A. Muftah, A.P.Samantilleke, P.D. Warren, S.N. Heavens, I.M. Dharmadasa, J.Mater. Sci: Mater Electron 21 (2010) 373.

[18] C. Boulord, Thèse Doctorat, « Développement de techniques de métallisation innovantes pour cellulesphotovoltaïques à haut rendement », Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, 2011.

[19] Q.H. Luan, Thèse Doctorat, « Etude et mise en oeuvre de techniques d'assemblage hybrides pourl'intégration tridimensionnelle en électronique de puissance », Université Toulouse II- Paul Sabatier, 2010.

[20] P. Baranki, V. Klotchkov, I. Potykévitch, *« Electronique des semi-conducteurs »*. 2éme partie, Edition de Moscou (1978).

[21] H. Vincent Huard, Thèse Doctorat, *«Etude optique des interactions dans des gaz d'électronsbidimensionnels dans des puits quantiques de CdTe.»*, Université Joseph Fourier – Grenoble 1, 2000.

[22] I.N. Orgorodnikov, V. A. Pustovarov, V. S. Chermnykh, Optics and Spectroscopy (2001)95.

[23] A. Virginie, Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc 1997.

[24] R. Castro- Rodriguez, A. I. Oliva, V. Sosa, F. Caballero- Briones, J. L. Pena- Appl. Surf. Sci. 161 (2000) 340.

[25] J. Hiie, T. Dedova, V. Valdna, K. Muska, Thin Solid Films, 511 (2006) 443.

[26] Li Wenyi, Cai. Xun, Chen. Qiulong, Zhou. Zhibin, Materials Letters, 59 (2005) 1.

[27] G. Hodes, *« Chemical Solution Deposition of Semiconductor Film »*, Marcel Dekker. Inc 2002.

[28] E. Çetinörgü, C. Gümüş, R. Esen, Thin Solid Films, 515 (2006) 1688.

[29] J. Pantoja Enríquez, X. Mathew, « Influence of the thickness on structural, optical and electrical properties of chemical bath deposited CdS thin films», Solar Energy Materials & Solar Cells 76 (2003) 313.

[30] A.E. Rakhshani, A.S. Al-Azab, J. Phys. Condens. Matter 12 (2000) 8745.

[31] M. Pattabi, J. Uchil, Solar Energy Mater. Solar Cells 63 (2000) 309.

[32] A. Kariper, E. Guneria, F. Gode, C. Gumus, T. Ozpozan, Materials Chemistry and Physics 129 (2011) 183.

[33] L. Wei, F.L. Huan, C.Y. Ping, Z.J. Quan, Z.J. Gui, C. Wei, W.L. Li, L. bing, S. Ye, C.D. Lin, L.W. Jian, Mater, Res. Symp. Proc 744 (2003) 8.

[34] N.D. Betenkov, V.P. Medvedev, A.S. Zhukovskaya, G.A. Kitaev, Sov: Radiochem 20 (1979) 524.

[35] S. Natalia. Kozhenikova, A. Andrey . Rempel, F. Hergert, A. Magerl. Thin Solid Films 517 (2009) 2586.

[36] M.A. Martinez, C. Guillen, J. Herrero Applied Surface Science 136 (1998) 8.

[37] Y.S. Tyan, E.A. Perez-Albuerne, *« Efficient Thin Film CdS/CdTe Solar Cells ».* In: Proceeding of 16 th IEEE Photovoltaic Specialists Conference. IEEE Publishing, New York, (1982) 794.

[38] C. Ferekids, Ja.Y. Britt, Y. Killian, *«High Efficiency CdTe Solar Cells by Close Spaced Sublimation »*. In: Proceedings of Twenty- Third Photovoltaics- Specialists- Conference IEEE, New York, USA, (1993) 389.

## Chapitre II :

## Méthodes expérimentales

Nous décrirons dans ce chapitre la nature des produits chimiques, les électrodes et la cellule, utilisés au cours de ce travail. Nous présentons aussi les méthodes et les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation à savoir : la voltampérométrie cyclique (VC), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM), la dispersion d'énergie de rayon (EDX), diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie UV-Vis. Ces méthodes sont utilisées pour caractériser les couches minces de CdS.

#### II.1. Conditions d'élaboration :

#### II.1.1. Dispositif expérimental :

La cellule électrochimique est constituée d'une cellule en verre PYREX d'une capacité de 150 ml contenant un électrolyte (dont nous donnerons la composition plus loin) dans lequel plongent les électrodes de travail, auxiliaire et de référence. La température de l'électrolyte est maintenue constante à l'aide d'un bain thermostaté figure (II.1).



Figure II.1 : Montage électrochimique à trois électrodes.

#### Les électrodes :

• L'électrode de travail : Les dépôts de CdS sont effectués sur des substrats en verre recouvert d'une couche conductrice d'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) dopé par l'indium (I) nommé communément ITO. Ces substrats sont transparents à la lumière, ce qui facilite leurs

utilisations dans les mesures optiques. La surface active de ces derniers est de  $1 \times 2 \text{ cm}^2$  avec une résistance qui varie entre 10 et 20  $\Omega$  /cm<sup>2</sup>.

• L'électrode de référence : c'est elle qui nous permet de mesurer le potentiel appliqué à l'électrode de travail. L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée (ECS: Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl) dont le potentiel standard par rapport à l'électrode normale à Hydrogène à 25°C (ENH) est égal à + 0.241 V.

• L'électrode auxiliaire : (anode ou contre électrode) est une lame de platine (Pt). Le montage électrochimique consiste à relier les électrodes à un potentiostat-galvanostat (VoltaLab 40PGZ 301) interfacé avec un micro-ordinateur doté d'un logiciel Voltamaster 4, prédestiné pour le commander. Le potentiostat-galvanostat impose une perturbation en courant (en potentiel) et mesure la réponse en potentiel (en courant). Le micro-ordinateur permet de piloter le potentiostat-galvanostat, de collecter et traiter les données [1,2].



Figure II.2 : Schéma du système utilisé pour les différents types de dépôt.

Les trois électrodes sont reliées aux bornes d'un Potentiostat/Galvanostat. Il est alors possible d'appliquer soit l'intensité du courant entre l'électrode de travail et la contre électrode, soit une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Le dispositif électrochimique généralement utilisé est schématisé sur la figure (II.3) suivante :



Figure II.3 : Schéma de principe d'un circuit d'étude électrochimique.

#### II.1.2. Préparation des substrats :

Avant de faire les dépôts sur le ITO, le substrat a été soumis à un nettoyage spécifique pour éliminer les saletés superficielles (graisse, poussière...) collectées après leur fabrication et pendant leur stockage. Ces étapes de nettoyage sont des traitements de surface qui facilitent la nucléation du CdS sur la surface de l'ITO et rendent le dépôt plus adhérent et uniforme. Le procédé de nettoyage consiste, tout d'abord, à tremper les substrats pendant 15 minutes sous ultrasons dans des solvants différents : acétone (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>) puis le méthanol (CH<sub>3</sub>OH) [3]. Après chaque passage dans un solvant, les substrats sont rincés avec de l'eau distillée et finalement ils sont séchés à l'air.

#### II.1.3. Bain d'électrodéposition :

L'électrodéposition de CdS a été réalisée dans une cellule électrochimique d'une capacité de 150 ml en bain sulfate. Le bain et les conditions expérimentales utilisés pour les dépôts de CdS sont décrits dans le tableau ci-dessous :

Composition du bain	Nom	Formule ChimiqueConcentrationCdCl20.01 MNaSO30.1 M	
	Dicloro de cadmium		
	Tiossulfato de sodium Pentahidraté		
Conditions Expérimentales	РН	1.5 – 2 55 c°	
	Température		
	temps de dépôt	10 min 20 min 30 min	
	Contre électrode	fil de platine	
	Electrode de travail	Substrat de ITO (SNO <sub>2</sub> : I)	

**Tableau II.1 :** Composition de bain électrolytique et conditions expérimentales.

#### II.2. Techniques de caractérisation électrochimiques "in-situ " :

#### II.2.1. Voltampérométrie cyclique (VC) :

Le principe général de la voltampérométrie cyclique est l'obtention d'une réponse (lecourant) à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant une exploration et variation progressive du potentiel d'électrode (balayage de potentiel) [4]. Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont données sur la figure (II.4).



Figure II.4 : L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs Caractéristiques.

Avec :

Ipa, Ipc : Courants de pic anodique et cathodique.

Epa, Epc : Potentiels de pic anodique et cathodique.

Epa/2, Epc/2 : Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.

 $\Delta Ep$  : Différence de potentiel entre Epa et Epc.

#### II.3. Techniques de caractérisation "Ex-situ" :

II.3.1. Caractérisation morphologique :

#### A. Microscope électronique a balayage MEB :

Le microscope électronique à balayage (Scanning Electron Microscopy: SEM) est une technique de microscope électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

Le MEB conventionnel fonctionne dans un vide ordinaire (10-5 à 10-6 mbar); les échantillons peuvent être massifs, de dimension allant de 1nm (particules) à une dizaine de cm de diamètre, voire plus (prélèvements industriels).



Figure II.5 : Schéma d'un microscope électronique à balayage.

Le schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour Scanning Electron Microscopy) est reporté sur la figure (II.6). Un faisceau d'électrons (1 à 40 KeV) est balayé à la surface de l'échantillon à analyser. En chaque point, les électrons secondaires et/ou rétrodiffusés qui s'échappent de l'échantillon sont détectés. L'image est formée sur un écran image en balayage synchrone avec le balayage sur l'échantillon [5].



Figure II.6 : Schéma de principe d'un MEB [6].

#### B. Microscopie à Force Atomique (AFM) :

Le microscope à force atomique a été inventé en 1986, permet de voir les atomes individuels aussi bien sur des surfaces conductrices qu'isolantes [7].

Le microscope à force atomique (AFM, Atomic force microscope) [8] permet d'observer les atomes à la surface d'échantillons cristallins, sous vide ou dans l'air [9].

La microscopie à force atomique (AFM) est couramment utilisée pour la caractérisation de matériaux à l'échelle nanométrique [10].

Le principe de l'AFM est de mesurer les différentes forces d'interaction entre une pointe idéalement atomique fixée à l'extrémité d'un bras de levier et les atomes de la surface d'un matériau (forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...). La déflexion du cantilever est suivie en positionnant un faisceau laser sur la face supérieure du cantilever, le faisceau est réfléchi sur un miroir puis tombe sur des photo détecteurs qui enregistrent le signal lumineux figure (II.7). Les déplacements x, y, z se font grâce à une céramique piézo-électrique. Le balayage en x, y peut aller de quelques nanomètres à 140µm. La sensibilité en z étant de la fraction de nanomètre et le déplacement en z peut aller jusqu'à 3.7µm [11].



Figure II.7 : Schéma de principe d'un AFM [5].

#### C. Analyse élémentaire par spectroscopie de dispersion des rayons X (EDX) :

L'analyse dispersive des rayons X est une technique associées aux observations par microscopie électronique à balayage afin d'analyser l'échantillon sur des endroits de la surface bien déterminée.

La technique EDX est basée sur la détection des photons X émis parla suite des interactions des électrons avec des atomes de l'échantillon [12], puis par un amplificateur et enfin transmis à une chaine d'analyse multi canal qui va classer les différentes raies des éléments en fonction de leur énergie. Le spectre d'émission caractéristique du matériau étudié dépend de la nature des éléments présents et des niveaux électroniques mis enjeu.

#### **II.3.2.**Caractérisations structurales :

#### A. Diffraction des rayons X (DRX) :

L'outil principal utilisé, pour la détermination de la cristallinité des matériaux, est la diffraction des rayons X (DRX). Lorsqu'un faisceau de rayon X frappe un cristal (solide ordonné), sous un angle  $\theta$  figure (II.8), l'interaction des rayons X avec la matière entraîne une diffusion cohérente laquelle est caractérisée par le fait que le champ électromagnétique des rayons X incidents fait vibrer les électrons des atomes du cristal. Chaque atome devient alors une source de rayons de même longueur d'onde que les rayons X incidents [13].



Figure II.8 : Géométrie pour la diffraction des rayons X.

Les ondes diffractées à partir de différents plans d'atomes s'interfèrent entre elles et donnent un diagramme de diffraction. Les atomes qui sont arrangés d'une manière périodique donnent des figures de diffraction avec des maxima d'interférence fins dits pics de diffraction. Les pics de diffraction sont reliés aux dimensions de la maille élémentaire. Un pic de diffraction apparaît si la loi de Bragg est vérifiée. Cette loi relie la distance  $d_{hkl}$  entre les plans cristallins parallèles, la longueur d'onde des rayons X et l'angle  $\theta$  par :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \tag{II.1}$$

 $n = 1, 2, \dots$  ordre de diffraction

La résolution structurale consiste à déterminer les positions atomiques dans la maille et cela à partir de la mesure des intensités diffractées ; ainsi, on peut décrire la façon dont les atomes sont arrangés et le lien qui existe entre eux à l'aide de différentes considérations que l'on peut faire à partir des distances inter atomiques et des angles de valence.

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 20 formé avec le faisceau direct figure (II.9). L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurelles de l'échantillon.

Les positions angulaires des pics de diffraction sont les caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des pics de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des pics permettent de calculer les distances interréticulaires des plans atomiques diffractant et d'accéder ainsi aux paramètres de la maille.



Figure II.9 : Schéma de principe d'un diffractogramme [14].

Les positions et les intensités des pics de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données.

L'analyse des spectres de diffraction des rayons X permet d'obtenir les informations

Suivantes :

- Les phases cristallines (positions des pics)
- ✤ La finesse du pic renseigne sur la qualité cristalline.
- ✤ Le nombre de pics donne des indications sur le caractère mono ou poly cristallin.
- ✤ La largeur à mi-hauteur des pics permet de mesurer la taille des grains.

#### **B.** Détermination de la taille des grains :

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffractions de rayons X. La taille D des grains est calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer [15,16]:

$$d = \frac{(0.9\lambda)}{\Delta(2\theta).\cos\theta} \tag{II.2}$$

Où : **D** est la taille des grains,  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident,  $\Delta$  (2 $\theta$ ) =  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et  $\theta$  est la position du pic de diffraction considéré. Les distances sont exprimées en [Å] et les angles en radian.

#### II.3.3. Caractérisation optiques :

#### A. Spectrophotométrie Ultraviolet-Visible (UV-Vis) :

#### Principe de la méthode:

La spectroscopie absorptions UV-visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance figure (II.10). Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur.

Quand le rayonnement apporte une énergie E = hv, un électron de valence passe dans un niveau excité et le rayonnement incident est absorbé. Toute spectroscopie d'absorption correspond à une transition d'un état d'énergie faible vers un état d'énergie plus élevé [17]. Les spectres enregistrés dans le visible et l'ultraviolet des molécules organiques sont des spectres d'absorption. On les obtient à l'aide d'un spectrophotomètre qui compare, pour chaque longueur d'onde, l'énergie transmise à l'énergie incidente. La plus part des états excités ont une durée de vie courte. La majorité de l'énergie ultraviolette, absorbée et remise par fluorescence ou, phosphorescence ou peut être transformée en énergie thermique.



Figure II.10 : principe de l'UV-visible

La longueur d'onde de la radiation qui correspond au maximum d'absorption est désignée par  $\lambda_{max}$  et l'intensité d'une bande est exprimée en générale en fonction du coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  à partir de la loi de Beer-Lambert [17]:

$$A = \varepsilon C I \tag{II.3}$$

Où :

- $\epsilon$ : Coefficient d'extinction molaire.
- C : Concentration de la substance à analyser.
- L : Epaisseur de la cellule à échantillon.

#### Références

[1] L. Lacourcelle, "Traite de galvano technique", Edition Galva-Conseils, (1997).

[2] S. Gilman, J. ECS Trans. Faraday Soc. 62 (1966) 466.

[3] Y. Zhai, H. Fan, Q. Li, W. Yan, Appl. Surf. Sci, 258 (2012) 3232.

[4] M.R. Khelladi, Mémoire de Magister, « *Croissance et étude des propriétés des nanostructures de cobalt obtenues par électrodéposition*», Université Ferhat Abbas -Sétif-1,2007.

[5] N. Laouadi, Memoir de Master, «*Etude des propriétés de couches minces de sulfure de cadmium déposées par bain chimique*», Université Larbi Ben M'Hidi de Oum El Bouaghi, 2012.

[6] k. Daoudi, Thése de Doctorat, Université Claude Bernard – lyon1, 2003.

[7] T.A. Nieman, J.F. Holler, D.A. Skoog, Principes d'analyse Instrumentale, SK006.

[8] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, Atomic force microscope. Phys Rev Lett 56 (1986) 930.

[9] S. Kasas, La microscopie à force atomique dans la recherche en biologie. Med Sci 8 (1992) 140.

[10] N. Randall, " caractérisation de matériaux, La nano dureté bénéficie du microscope à force atomique" Mesure 732 - Février 2001.

[11] www.biophyresearch.com/pdf/afm.pdf la microscopie a force atomique (afm).

[12] H. Zouaoui, Thèse de Doctorat, «*Etude des propriétés électrochimiques et spectroscopiques des couches composites à base de polymère conducteur et d'oxyde métalliques»*, Université Ferhat Abbas, 2017

[13] H. Moualkia, Thèse de Doctorat, *«Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS) »*, Université Mentori de Constantine, 2010.

[14] S. Ilicana, Y. Caglara, M. Caglara, F. Yakuphanoglu, Physica E 35 (2006) 131.

[15] L.A. Goodman, RcA, Rev 35 (1974) 613.

[16] C.M. Lampert, Sol. Energy. Mater (1981) 6.

[17] D.S. Lin, C.T. Chou, Y.W. Chen, K.T. Kou, J. Yang, Appl.Polym.Scienc 100 (2006) 4023.

Chapitre III :

Résultats et discussions

L'objet de ce chapitre est de présenter les résultats obtenus dans ce travail concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) déposées par voie électrochimique. Nous débutons cette partie par une étudie électrochimique menée par la technique dite voltamètrie cyclique pour comprendre le mécanisme de dépostion des couches mince de CdS. Ensuit nous présentant les résultats de caractérisations effectuées à savoir l'analyse morphologique par MEB et AFM, l'analyse élémentaire par EDX, l'analyse structurale par DRX pour terminer avec l'analyse optique par la spectroscopie UV-Vis.

#### III.1. Etude électrochimique :

Les résultats de l'analyse voltamètrique sont représentés sur les voltampérogrammes qui désignent l'évolution de l'intensité du courant en fonction de potentiel E appliqué i=f(E). Les courbes s'y référant permettent de déterminer la gamme de potentiel et l'intensité de courant pour lesquelles l'électrodéposition est envisageable. Tous les potentiels sont référencés par rapport à l'électrode au calomel saturée (ECS).



Figure III.1 : Voltampérogrammes du substrat d'ITO plongé dans bain électrochimique (0,1 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) avec 0,01 M CdCl<sub>2</sub> à une vitesse de balayage  $V_b$ =100 mV/Sec et pH=1,5, T=55°C.

La figure (III.1) représente la courbe voltamétrique du substrat d'ITO plongé dans un bain d'électrodéposition (0,1 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,01 M CdCl<sub>2</sub>), le pH de la solution est ajustée à 1,5 par l'ajoute de HCl.

D'après cette figure on constate la présence de deux pics de réduction dans la partie cathodique située à -0,120 et -1 V/ECS. Le premier pic est attribué à la réduction des ions  $Cd^{2+}$  en Cd métallique selon la réaction (III.1) [1,2].

$$Cd^{2+}+2\acute{e} \longrightarrow Cd^{0}$$
 (III.1)

Tandis que le deuxième pic peut être lié à la formation de CdS suivant la réaction (III.2).

$$S_2O_3^{2^-}+Cd^{2^+}+2\acute{e} \longrightarrow CdS + SO_3^{2^-}$$
 (III.2)

En inversant le balayage un seul pic d'oxydation apparait dans la partie anodique indiquant l'oxydation du dépôt formé lors du balayage allé.

#### III.2. Caractérisation des dépôts CdS :

L'élaboration des échantillons destinés à la caractérisation a été réalisée suivant les conditions présentées dans le tableau (III.1) :

	Echantillons		Conditions	
				d'élaboration
	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	-Température de bain
				55°C.
Temps (min)	10	20	30	
				- pH de Solution $\approx$
Composition				1,5
$Na_2S_2O_3$	0.1	0.1	0.1	
CdCl <sub>2</sub>	0.01	0.01	0.01	

 Tableau III.1 : Conditions d'élaboration.

#### III.2.1. Estimation des Epaisseur des couches déposées :

Les épaisseurs des couches de CdS électrodéposées ont était estimées on utilisant la loi de Faraday [3] :

$$Q = \frac{z\rho AFe}{M} \tag{III.3}$$

Où

Z: Nombre d'électrons échangés pour la réaction considérée,

**F** : Constante de Faraday.

**M** : Masse molaire  $(g.mol^{-1})$ .

 $\rho$  : Masse volumique (g.cm<sup>-3</sup>).

A : Surface de déposition (cm<sup>2</sup>).

e: Epaisseur du dépôt (cm).

Cette équation n'est valable qu'en supposant un rendement faradique de 100% pour la réaction de réduction, c'est-à-dire on néglige le rapport de quantité de charge qui sert à la réaction de réduction des ions H<sup>+</sup>. Les valeurs de l'épaisseur calculée dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.2 : Valeurs théoriques des épaisseurs des couches déposées.

Echantillons	e (nm)
E <sub>1</sub>	5833
E <sub>2</sub>	7580
E <sub>3</sub>	5157

Ce tableau montre que les épaisseurs sont de l'ordre de quelque micromètre (µm).

#### III.3. Caractérisation morphologique :

#### III.3.1. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) :

Il est important d'observer la morphologie de nos dépôts et d'examiner les modifications engendrées par différences en temps de dépôt. Pour observer cette modification nous avons utilisé la technique de microscopie électronique à balayage (MEB) [4].



**Chapitre III** 

 $E_1$   $E_2$   $E_3$ 



La figure (III.2) montre les images MEB des surfaces des films minces CdS déposés. On remarque sur ces images que les dépôts CdS ont une surface spongieuse avec différentes taille de pores, cette dernière augmente avec l'augmentation du temps de déposition [4].

L'analyse élémentaire des compositions des couches a été effectuée par l'Energie Dispersive de rayons X (EDX) associé au Microscope Electronique à Balayage (MEB), permettant une analyse locale ou globale des échantillons.

Echantillons	Le pourcentage massique (%)	
·	(Cd)	(8)
$E_1$	57.525	42.475
E <sub>2</sub>	64.028	35.972
E <sub>3</sub>	42.016	57.984

#### III.3.2. Analyse par microscope à force atomique (AFM) :

La rugosité de surface est une propriété importante dans la physique des couches minces. Dans ce travail l'état de surface des couches CdS a été révélé par Microscopie à Force

Atomique AFM. La figure (III.3) présente les images AFM en 2D et 3D des couches CdS déposées,  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$ , respectivement.

En première vus, on a constaté que la topographie des couches mince de CdS est très sensibles à la variation de temps de dépôt, où une diminution des tailles des grains avec l'augmentation du temps de déposition, ce changement de taille des grains et accompagné par une diminution des rugosités.

• E<sub>1</sub>:



Figure III.3 : Image d'AFM 2D et 3D des nanostructures de CdS déposées sur un substrat ITO à différentes temps du dépôt.

#### **III.4.** Caractérisation structurale par DRX :

Pour confirmer la déposition du CdS sur l'ITO, une analyse structurelle par diffraction de rayons X s'est avérée nécessaire. En effet, la figure (III.4) présente le diffractogramme DRX réalisé sur un dépôt de CdS préparé à une température fixe à 55°C pendant 20 min.



Figure III.4 : Spectre de rayons X des échantillons de CdS, déposés à une température de solution fixée à 55°C pendant 20 min.

L'observation de l'ensemble des pics de diffraction du diffractogramme indique que les nanostructures du CdS cristallisent selon la phase Hexagonale poly cristallin (Wurtzite). Tous les pics sont en accord avec la structure de wurtzite (Fiche JDPDS n° 36-1451). Le spectre de diffraction révèle la présence des principaux pics de la structure hexagonale de CdS à savoir les pics (002) à 2  $\theta$  =26,26° et (101) à 2  $\theta$  =29,61°. Les pics marqués par les étoiles correspondent à la phase tétragonale de (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopé SnO<sub>2</sub>) (ITO) [4].

#### III.5. Caractérisation Optique par spectroscopie UV-Visible :

La caractérisation optique a été réalisée avec un spectrophotomètre type UV-1800 de marque SHIMADZU. Dans cette partie, nous avons étudié l'effet du temps de déposition sur les propriétés optiques des couches du CdS. Les spectres de transmission des dépôts CdS déposé électrochimiquement  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$  dans la gamme 300 à 800 nmsont présentée sur la figure (III.5) :



Figure III.5 : Spectres de transmission des dépôts CdS préparer à différents temps de déposition.

A partir de la figure (III.5), on constate que l'allure générale des spectres se ressemble et on distingue trois domaines distincts de transmission selon la longueur d'onde :

- Dans le domaine ultraviolet (300 nm<λ<500 nm), une forte absorption et une faible transmission (les électrons de la bande de valence absorbent la lumière et transitent vers la bande de conduction).
- Dans le domaine de visible (500 nm <λ<800 nm), la transmission des films tend vers des valeurs situées entre 40% à 60% [5].</p>

La figure (III.6) présente les courbes de Tauc pour déduire les énergies du gap optique  $E_g$  des couches CdS. Les gaps optiques obtenus ont 2,49 eV pour  $E_1$  et 2,45 eV pour  $E_2$  et 2,42 eV pour  $E_3$ . On constate que l'énergie de gap optique de CdS a légèrement augmenté avec la diminution des temps de dépôt jusqu'à la valeur maximale Eg=2,49 eV pour dépôt à  $E_1$  [6,7].



**Figure III.6 :** Variation de  $(\alpha hv)^2$  en fonction hv du CdS déposé à différents Temps de déposition.

#### Références

[1] H. Mehnane, Mémoire de Master II, « *Elaboration des couches minces hybrides organiques/inorganiques : en vue d'application photovoltaïque* », Université Ferhat Abbas-Setif-1, 2018.

[2] W. Baka, Mémoire de Master II, « *Déposition électrochimique de couches minces de cobalt* », Université Ferhat Abbas-Sétif-1, 2011.

[3] A. Herbadj, Memoir de Master II, « *Etude électrochimique et caractérisation de films minces à base d'oxyde de cuivre* », Université Ferhat Abbas-Sétif-1, 2016.

[4] Y. Messaoudi, Thése de Doctorat, « *Effet des additifs organiques sur les propriétés de nanostructures de Co-Mo obtenues par déposition électrochimique* », Université Ferhat Abbas-Sétif-1, 2014.

[5] R. Kara, Mémoire de Master II, « *Electrodéposition des nanostructures d'oxyde de cuivre* (*Cu<sub>2</sub>O*) », Université Ferhat Abbas -Sétif-1, 2017.

[6] M.R. Khelladi, Thése de Doctorat, « *Etude des mécanismes de l'électrodéposition des alliages Co-Cu sur un substrat semi-conducteur* », Université Ferhat Abbas -Sétif-1, 2012.

[7] Kh. Djebbar, Kh. Zerroug, Memoir de Master II, « *Elaboration par bain chimique et étude des couches minces de sulfure cadmium (CdS) et sulfure de cuivre (CuS)* », Université Oum El-Bouaghi, 2017.

# Conclusion

#### Conclusion

L'objectif du présent mémoire est l'élaboration et la caractérisation de couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par la technique de l'électrodéposition. Nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence du temps de déposition sur les propriétés structurelles, morphologiques, optiques des films de CdS dans le but d'optimiser leurs propriétés et fabriquer des couches minces de CdS dans pour son utilisation comme couches interfaces dans les cellules solaires à base d'hétérojonction ZnO/CdS/CuInSe<sub>2</sub>.

Nos résultats ont bien montré que les films de CdS déposés par voie électrochimique en utilisant la voltamètrie cyclique ont été effectivement revêtus sur l'ITO sous forme de structure wurzite hexagonale.

L'analyse morphologique menée par MEB et AFM montre que les électrodépots de CdS présentent une surface spongieuse avec différentes taille de pores et la topographie des couches mince de CdS est très sensibles à la variation de temps de dépôt, où une diminution des tailles des grains est enregistrée avec l'augmentation du temps de déposition, ce changement de taille des grains et accompagné par une diminution des rugosités.

Les films de CdS déposés ont des transmittances élevées dans le visible qui varient entre 40% et 60%. Les courbes de Tauc des films déposés présentent des bandes d'énergie localisée à 2.49, 2.42 et 2.45 eV, ces énergies sont proche de la valeur du gap optique et correspondent à la transition bande à bande.

#### Résumé :

Ce travail de recherche porte sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS), obtenus par électrodéposition sur un substrat l'ITO dans un bain sulfate thermostaté, Notre objectif est de donner une étude compréhensive sur l'effet de temps de dépôt sur les propriétés physiques de couches minces de CdS, les films de CdS déposés par voie électrochimique en utilisant du voltamètrie cyclique ont été effectivement revêtus sur l'ITO sous forme de structure wurzite hexagonale. Pour confirmer la structure exacte des films CdS, étudier la morphologie de surface et ses dépendances avec d'autres propriétés de ces films on utilise le microscope électronique à balayage (MEB) ou le microscope à force atomique (AFM). Et pour confirmer la déposition du CdS sur l'ITO, on utilise une analyse structurelle par diffraction de rayons X et la Caractérisation Optique par spectroscopie UV-Visible.

Mots clés : Sulfure de cadmium (CdS), électrodéposition, Propriétés physiques.

#### Abstract :

Our objective is to give a comprehensive study on the effect of deposition time on the physical properties of thin films of CdS, the CdS films deposited electrochemically using cyclic voltametry have been effectively coated on the ITO in the form of hexagonal wurzite structure. To confirm the exact structure of the CdS films, to study the surface morphology and its dependencies with other properties of these films we use the scanning electron microscope (SEM) or the atomic force microscope (AFM). And to confirm the deposition of CdS on the ITO, structural analysis by X-ray diffraction and Optical Characterization by UV-Visible spectroscopy are used.

Keywords : Cadmium Sulfide (CdS), electroplating, Physical Properties.

ملخص :

يركز هذا العمل البحثي على تطوير وتوصيف طبقات رقيقة من كبريتات الكادميوم (CdS) ، التي تم الحصول عليها عن طريق الترسيب الكهربائي على ركيزة ITO في حمام كبريتات حراري. هدفنا هو تقديم دراسة شاملة عن التأثير وقت الترسيب على الخواص الفيزيائية لأغشية CdS الرقيقة ، تم تغليف أفلام CdS المودعة كهربائياً باستخدام مقياس الفولتية الدوري بشكل فعال على ITO كهيكل Surzite سداسي الأضلاع. لتأكيد التركيب الدقيق لأفلام CdS ، قمنا بدراسة مورفولوجيا السطح واعتماده على الخصائص الأخرى لهذه الأفلام ، نستخدم المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) أو مجهر القوة الذرية (AFM). ولتأكيد ترسب CdS على CdS ، نستخدم التحليل الهيكلي عن طريق حيود الأشعة السينية والتوصيف البصري بواسطة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية.

الكلمات المفتاحية : كبريتات الكادميوم (CdS) ، الطلاء الكهربائي ، الخصائص الفيزيائية.