

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

Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj

Faculté des Sciences et de la technologie

Département des Sciences de la Matière



Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi - B.B.A. -



Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi - B.B.A. -

Mémoire Présenté en vue de l'Obtention du Diplôme de Master

FILIERE : Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Intitulé :

*Étude Electrochimique d'un alliage binaire du sulfure
d'étain (SnS) dans un milieu acide*

Présenté par :

Abderrahmane BRAHIMI

Soutenu le : 11/06/2025

Devant le jury :

Président :	Dr. Hamza Behloul	MCB	Université de Bordj Bou Arréridj
Encadreur :	Dr. Meriem Hamla	MCA	Université de Bordj Bou Arréridj
Examineur :	Dr. Oualid Dilmi	MCA	Université de Bordj Bou Arreridj
Invité :	Dr. Farid Tennah	MCB	Université de Bordj Bou Arréridj

Année Universitaire : 2024/2025

Dédicaces

À Gaza,

Terre meurtrie, symbole de résistance et de courage.

**À toutes les âmes innocentes perdues dans l'injustice,
Que ce modeste travail soit un hommage à leur mémoire.**

Pour la Palestine libre.

Remerciements

Tout d'abord, je rends louange et gratitude à Allah, Le Tout-Puissant, Le Clément, Le Miséricordieux, qui m'a guidé sur le droit chemin et m'a accordé, par Sa grâce infinie, la force, la patience, le courage et la volonté d'accomplir ce travail jusqu'à son terme.

J'adresse mes sincères remerciements à mon encadrant, Madame **Meriem HAML**A, pour son suivi, son encadrement et son soutien tout au long de ce travail de recherche, malgré un emploi du temps très chargé. Je lui témoigne toute ma gratitude pour m'avoir transmis une partie de son savoir, notamment en électrochimie et en électrodéposition. Merci infiniment.

Je suis honoré que Monsieur **Hamza BEHLOUL** ait accepté de présider le jury de ce mémoire. Je le remercie chaleureusement.

Je remercie également Monsieur **Oualid DILMI** pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail, ainsi que Monsieur **Farid TENNAH** pour sa participation en tant que membre invité.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur **Hamza BEHLOUL** et à Madame **Amina BELAKHDAR** pour leur aide précieuse dans la partie dédiée à la corrosion. Merci beaucoup.

Je tiens à remercier Monsieur **Sliman AIT MAMER**, ingénieur du laboratoire, pour son accueil, sa disponibilité, sa gentillesse et nos échanges scientifiques enrichissants.

Je remercie également mes collègues de la promotion de chimie analytique 2025 et mes collègues du laboratoire, en particulier **Rafik AY**, **Ikram BOUDEKAK** et **Imene BOUAISSI**, pour leur sympathie, leur soutien et leurs encouragements.

J'adresse enfin mes remerciements à toutes les personnes, de près ou de loin, qui ont contribué à la réussite de ce travail.

Un hommage particulier à ma famille, et surtout à mes parents, pour leur amour inconditionnel, leur soutien indéfectible et leurs encouragements constants. Sans eux, je ne serais pas la personne que je suis aujourd'hui.

Enfin, je veux me remercier moi-même. Je veux me remercier de croire en moi. Je veux me remercier pour tout le travail acharné que j'ai accompli. Je veux me remercier de ne jamais prendre de jours de congé. Je veux me remercier de ne jamais abandonner. Je veux me remercier d'être toujours une personne généreuse qui essaie de donner plus que de recevoir. Je veux me remercier d'essayer de faire plus de bien que de mal. Je veux me remercier d'être simplement moi-même en tout temps.

Abderrahmane BRAHIMI

“La science sans conscience n’est que ruine de l’âme.”

— François Rabelais, Pantagruel (1532)

Table des matières

Liste des abréviations, acronymes et symboles.....	i
Liste des figures	v
Liste des tableaux	viii

Introduction Générale	1
Références bibliographiques.....	2

Chapitre I : Approche Bibliographique

Introduction.....	3
Partie 1 : Énergies renouvelables et photovoltaïques.....	4
I.1. Énergies renouvelables	4
I.1.1. Énergie éolienne	4
I.1.2. Bioénergie et biomasse	4
I.1.3. Énergie géothermique	4
I.1.4. Énergie hydraulique	5
I.1.5. Énergie océanique.....	5
I.1.6. Énergie solaire	5
I.2. Énergie solaire Photovoltaïque	6
I.2.1. Historique et avancées de la Photovoltaïque	6
I.2.2. Domaine d'application du Photovoltaïque.....	7
I.3. Cellule solaire Photovoltaïque.....	7
I.3.1. Principe de fonctionnement de la cellule solaire photovoltaïque	7
I.3.2. Structure de la cellule solaire photovoltaïque	8
I.3.3. Caractéristiques de la cellule solaire photovoltaïque.....	9
I.4. Filières technologiques des cellules Photovoltaïques	10
I.4.1. Cellules photovoltaïques inorganiques	10
I.4.1.1. Cellules solaires à base de silicium	10
I.4.1.2. Cellules solaires en couches minces	11
I.4.2. Cellules photovoltaïques organiques	12
I.4.3. Cellules sensibilisées par colorant (Grätzel)	13
I.5. Cellule solaire en couche mince	13

Partie 2 : Matériau absorbant SnS et son élaboration électrochimique	15
I.6. Matériau absorbant SnS	15
I.6.1. Propriétés physico-chimiques.....	15
I.6.2. Propriétés structurales	15
I.6.3. Propriétés optiques.....	17
I.6.3.1. Transmittance	17
I.6.3.2. Coefficient d'absorption et gap optique.....	17
I.6.4. Propriété électrique	18
I.6.5. Diagramme de phase du système Sn-S	18
I.7. Techniques d'élaboration des couches minces.....	19
I.7.1. Méthodes physiques.....	19
I.7.2. Méthodes chimiques	19
I.8. Elaboration du SnS par voie électrochimique	20
I.8.1. Principe de l'électrodéposition.....	20
I.8.2. Aspect thermodynamique de l'électrodéposition	21
I.8.3. Mécanismes d'électrodéposition	21
I.8.3.1. Transfert de masse	21
I.8.3.2. Transfert de charge	22
I.8.3.3. Cristallisation.....	22
I.8.4. Nucléation et croissance électrochimique	23
I.8.4.1. Modes de croissance	23
I.8.4.2. Le modèle de Scharifker-Hills	24
I.8.5. Électrodéposition de couches minces de SnS en présence de citrate de sodium ...	27
Références bibliographiques	28

Chapitre II : Techniques Expérimentales

Introduction.....	31
II.1. Dispositif expérimental.....	31
II.1.1. Montage et appareillage électrochimique	31
II.1.1.1. Potentiostat/Galvanostat.....	31
II.1.1.2. Cellule électrochimique	31
II.1.1.3. Électrodes.....	31
II.1.2. Description du milieu d'étude	33
II.1.3. Préparation des substrats.....	33
II.2. Techniques électrochimiques	33
II.2.1. Voltampérométrie cyclique	33

II.2.2.	Chronoampérométrie	36
II.2.3.	Chronocoulométrie	37
II.2.4.	Droite de Tafel.....	38
II.2.5.	Spectroscopie d'impédance électrochimique	39
II.3.	Traitement thermique des films minces	41
II.4.	Caractérisation optique	41
II.4.1.	Spectroscopie UV-Visible.....	41
II.4.2.	Détermination du gap optique	43
	Références bibliographiques	44

Chapitre III : Résultats et Discussion

Introduction.....	46
III.1. Élaboration des solutions précurseurs	46
III.2. Etude par Voltampérométrie cyclique.....	46
III.2.1. Etude du comportement électrochimique du citrate de sodium	47
III.2.2. Etude du comportement électrochimique de l'étain	47
III.2.3. Etude du comportement électrochimique du soufre	48
III.2.4. Etude du comportement électrochimique d'un alliage binaire de sulfure d'étain	50
III.2.5. Effet de l'électrolyte support.....	51
III.2.6. Effet de la vitesse de balayage.....	54
III.3. Etude par Chronoampérométrie	57
III.3.1. Chronoampérométrie	57
III.3.2. Mécanisme de nucléation-croissance.....	59
III.3.3. Détermination de quelques paramètres cinétiques	60
III.4. Etude par la méthode des droites de Tafel.....	62
III.5. Etude par Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	63
III.6. Etude par Spectroscopie UV-Vis	65
III.6.1. Transmission optique	65
III.6.2. Gap optique	66
Références bibliographiques	67
Conclusion Générale	69
Annexes	70

Liste des abréviations, acronymes et symboles

	Nom complet (Français)	Nom complet (Anglais)
AN_0	Nombre totale de nucléons	Total number of nucleons
C_{dc}	Capacité de la double couche	Double layer capacity
C_0	Concentration de l'espèce qui diffuse	Concentration of the diffusing species
D_0	Coefficient de diffusion	Diffusion coefficient
$E_{(M^{n+}/M)}^0$	Potentiel standard du couple (M^{n+}/M)	Couple's standard potential
E_{corr}	Potentiel de corrosion	Corrosion potential
E_f	Potentiel final	Final potential
E_g	Énergie de gap	Gap energy
E_i	Potentiel initial	Initial potential
E_{pa}	Potentiel de pic anodique	Anodic peak potential
E_{pc}	Potentiels de pic cathodique	Cathodic peak potential
E_s	Potentiel d'inversion	Switching potential
$E^{0'}$	Potentiel redox standard	Standard redox potential
$E_{1/2}$	Potentiel du point médian	Midpoint potential
I_{cc}	Courant de court-circuit	Short circuit current
I_{corr}	Courant de corrosion	Corrosion current
I_m	Courant maximale	Maximum current
M^{n+}	Ion métallique	Metal ion
N_0	Densité de nucléation	Nucleation density
P_{IN}	Puissance lumineuse incidente	Incident light power
Q_c	Charge capacitif	Capacitive charge
Q_f	Charge faradique	Faradic charge
R_{ct}	Résistance de transfert de charge	Charge transfer resistance
R_p	Résistance de polarisation	Polarization resistance
R_s	Résistance de la solution	Solution resistance
V_m	Tension maximale	Maximum voltage
V_{oc}	Tension de circuit-ouvert	Open circuit voltage
W_c	Watt crête	Watt peak

$a_{M^{n+}}$	Activité de l'espèce M^{n+}	Activity of species M^{n+}
a_M	Activité de l'espèce M	Activity of species M
i_c	Courant capacitif	Capacitive current
i_f	Courant faradique	Faradic current
i_{max}	Courant maximal	Maximum current
i_{pa}	Courant de pic anodique	Anodic peak current
i_{pc}	Courant de pic cathodique	Cathodic peak current
t_{max}	Temps maximal	Maximum time
β_a	Constant de Tafel anodique	Anodic Tafel constant
β_c	Constant de Tafel cathodique	Cathodic Tafel constant
λ_{max}	Longueur d'onde maximal	Maximum wavelength
\emptyset	Angle	Angle
ΔE_p	Différence de potentiel	Potential difference
$\mu\text{-Si}$	Silicium microcristallin	Microcrystalline silicon
A	Absorbance	Absorbance
A	Constante	Constant
A	Surface de l'électrode	Electrode surface
AM	Masse d'Air	Air Mass
a-Si	Silicium amorphe	Amorphous silicon
a-Si:H	Silicium amorphe hydrogéné	Hydrogenated amorphous silicon
a-SiC	Silicium amorphe carbure	Amorphous silicon carbide
a-SiGe	Silicium amorphe germanium	Amorphous silicon germanium
a-SiN	Silicium amorphe nitrure	Amorphous silicon nitride
C	Concentration	Concentration
CA	Chronoampérométrie	Chronoamperometry
CB	Bande de Conduction	Conduction Band
CC	Chronocoulométrie	Chronocoulometry
CIGS	Sélénure de cuivre-indium-gallium	Copper indium gallium selenide
CIS	Sélénure de cuivre et d'indium	Copper Indium Selenide
CSP	Énergie Solaire Concentrée	Concentrated Solar Energy
CVD	Dépôt Chimique en phase Vapeur	Chemical Vapour Deposition
D	Coefficient de diffusion	Diffusion coefficient

d	Épaisseur de la couche	Film thickness
D/A	Donneur/Accepteur	Donor/Acceptor
DSSC	Cellules solaires à colorant	Dye-Sensitized Solar Cells
E	Potentiel d'électrode	Electrode potential
EDTA	Éthylènediaminetétraacétique	Ethylenediaminetetraacetic
EJM	Épitaxie par Jets Moléculaires	Molecular Beam Epitaxy
F	Constante de Faraday ($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Faraday constant
f	Fréquence	Frequency
FF	Facteur de Forme	Fill Factor
h	Constante de Planck ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)	Planck's constant
i	Courant de circuit	Circuit current
ITO	Oxyde d'étain et d'indium	Indium Tin Oxide
j	Densité de courant	Current density
M	Métal	Metal
m	Masse	Mass
M	Masse molaire	Molar mass
n	Nombre d'électrons échangés	Number of electrons exchanged
NASA	Administration Nationale de l'Aéronautique et de l'Espace	National Aeronautics and Space Administration
OR	Orthorhombique	Orthorhombic
OTC	Oxyde Transparent Conducteur	Transparent Oxide Conductor
Ox	Oxydant	Oxidant
PV	Photovoltaïque	Photovoltaic
R	Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	Perfect gas law constant
Red	Réducteur	Reducer
S	Surface de l'électrode	Electrode surface
SGA	Systèmes Géothermiques Améliorés	Improved Geothermal Systems
T	Température	Temperature
t	Temps	Time
T	Transmittance	Transmittance
UHV	Vide Ultra Poussé	Ultra High Vacuum

UV	Ultra-violet	Ultraviolet
VB	Bande de Valence	Valence Band
Z(ω)	Impédance électrochimique	Electrochemical impedance
ZB	Zinc Blende	Zinc Blend
α	Coefficient d'absorption	Absorption coefficient
α	Coefficient de transfert électronique	Electron transfer coefficient
η	Rendement de conversion	Conversion yield
ν	Fréquence	Frequency
ν	Vitesse de balayage	Scanning rate
ρ	Masse volumique	Density
ϕ	Éclairement	Illumination
ωt	Pulsation du signal	Signal pulse

Liste des figures

Figure I-1. Diagramme de bande d'une cellule solaire	8
Figure I-2. Structure commune d'une cellule photovoltaïque	8
Figure I-3. Cellule en silicium monocristallin	10
Figure I-4. Photo d'un substrat de silicium poly cristallin (échelle : $10 \times 10 \text{ cm}^2$)	11
Figure I-5. Structures de cellules solaires au silicium : hétérojonction en configuration à jonction arrière.....	12
Figure I-6. Schéma d'une cellule solaire DSSC.....	13
Figure I-7. Schéma de la structure d'une cellule photovoltaïque en couches minces.....	14
Figure I-8. Structure cristalline du SnS Orthorhombique (a) et du SnS Zinc Blende (b) ; vue en plan du SnS Orthorhombique de (0 0 1) (c) et (0 1 0) (e) ; et vue en plan du SnS Zinc Blende de (0 0 1) (d) et (1 1 1) (f)	16
Figure I-9. Spectres d'absorptions pour le matériau de sulfure d'étain SnS	17
Figure I-10. Diagramme de phase du système Sn-S	18
Figure I-11. Schéma du mécanisme de l'électrodéposition	22
Figure I-12. Modes de croissance, (a) 2D (Frank-Van der Merve), (b) 3D (Volmer-Weber) et (c) 2D suivi par 3D (Stranski-Krastanov)	24
Figure I-13. Image topographique (AFM) d'une nucléation instantanée	25
Figure I-14. Image topographique (AFM) d'une nucléation progressive.....	26
Figure I-15. Courbe théorique adimensionnelles d'une nucléation instantanée et d'une nucléation progressive	26

Figure II-1. Système électrochimique à trois électrodes.	32
Figure II-2. (a) Forme d'onde des potentiels appliqués en fonction du temps lors d'une voltampérométrie cyclique avec un composé électroactif ($E^{0'} = 0,5 \text{ V}$).	34
Figure II-3. Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D)	37
Figure II-4. Représentation schématique d'un système de corrosion (échelle semi-log)	38
Figure II-5. Schéma de principe de l'impédance électrochimique.....	40
Figure II-6. Schéma d'un spectrophotomètre UV-Vis à double faisceau.....	42
Figure II-7. Spectrophotomètre UV-Vis (Shimadzu UV-1900I).	42
Figure III-1. Voltammogramme cyclique enregistré sur un substrat de Pt plongé dans une solution contenant 0,15 M de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, avec une vitesse de balayage de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	47
Figure III-2. Voltammogramme cyclique enregistré sur un substrat de Pt plongé dans une solution contenant 0,02 M de SnCl_2 , à pH 4,2 et avec une vitesse de balayage de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	48
Figure III-3. Voltammogramme cyclique enregistré sur un substrat de Pt plongé dans une solution contenant 0,02 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, à pH 4,2 et avec une vitesse de balayage de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$...	49
Figure III-4. Voltammogramme cyclique enregistré sur un substrat de Pt plongé dans une solution contenant 0,02 M de SnCl_2 et 0,02 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, à pH 4,2 et avec une vitesse de balayage de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	50
Figure III-5. Voltammogrammes cycliques enregistrés sur un substrat de Pt plongé dans des solutions contenant 0,02 M de SnCl_2 (a) et 0,02 M de SnCl_2 + 0,15 M de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (b), à pH 4,2 et avec une vitesse de balayage de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	51
Figure III-6. Voltammogrammes cycliques enregistrés sur un substrat de Pt plongé dans des solutions contenant 0,02 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (a) et 0,02 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + 0,15 M de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (b), à pH 4,2 et avec une vitesse de balayage de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	52

Figure III-7. Voltammogrammes cycliques enregistrés sur un substrat de Pt plongé dans des solutions contenant (a) 0,02 M de SnCl ₂ et 0,02 M de Na ₂ S ₂ O ₃ , et (b) 0,02 M de SnCl ₂ , 0,02 M de Na ₂ S ₂ O ₃ et 0,15 M de Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , à pH 4,2 et avec une vitesse de balayage de 100 mV · s ⁻¹	53
Figure III-8. Voltammogrammes cycliques enregistrés sur un substrat de Pt plongé dans des solutions contenant : (a) 0,02 M de SnCl ₂ et 0,15 M de Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , (b) 0,02 M de Na ₂ S ₂ O ₃ et 0,15 M de Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , et (c) 0,02 M de SnCl ₂ , 0,02 M de Na ₂ S ₂ O ₃ et 0,15 M de Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ; à pH 4,2 et pour différentes vitesses de balayage.	54
Figure III-9. Variation de l'intensité du pic cathodique (i _{pc}) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (v ^{1/2}) et de potentiel du pic cathodique (E _{pc}) en fonction de logarithme de la vitesse de balayage (log v) pour l'électrodéposition de : Sn (a-b), S (c-d) et SnS (e-f), sur un substrat de Pt à Ph = 4,2.....	56
Figure III-10. Courbes transitoires Courant-Temps pour l'électrodéposition de SnS sur su substrat de Pt à pH = 4,2 et pour différents potentiels.	58
Figure III-11. Transitoires de courant normalisées (i/i _{max}) ² en fonction de t/t _{max} , obtenues à partir de courbes expérimentales à différents potentiels appliqués lors de l'électrodéposition de SnS sur un substrat de Pt. Les courbes théoriques correspondant aux mécanismes de nucléation progressive et instantanée sont également présentées.....	59
Figure III-12. Courbes de Cottrell pour une croissance linéaire limitée par la diffusion lors de l'électrodéposition du SnS sur un substrat de Pt.	61
Figure III-13. Courbes de polarisation des dépôts de SnS dans une solution de NaCl à 3,5 %, obtenues pour différents potentiels d'électrodéposition	62
Figure III-14. Courbes de Nyquist en solution (NaCl 3.5 %) des dépôts du SnS obtenus à différents potentiels d'électrodépositions.	64
Figure III-15. Spectre de transmission (T) en fonction de la longueur d'onde (λ) du couche mince de SnS électrodéposé à un potentiel de -1 V.....	65
Figure III-16. Variation de (αhv) ² en fonction de l'énergie des photons incidents (hv) du couche mince de SnS électrodéposé à un potentiel de -1 V.....	66

Liste des tableaux

Tableau I-1. Propriétés physiques de sulfure d'étain	15
Tableau III-1. Composés chimiques utilisés dans la solution précurseur pour la synthèse du SnS	46
Tableau III-2. Valeur de i_{\max} et t_{\max} à différents potentiels d'électrodéposition du SnS sur un substrat de Pt.	58
Tableau III-3. Valeur de i_{\max} , t_{\max} , D et AN_0 à différents potentiels d'électrodéposition du SnS sur un substrat de Pt.....	60
Tableau III-4. Comparaison de coefficient de diffusion (D) obtenus à partir de i_{\max} et t_{\max} et suivant l'équation de Cottrel pour l'électrodéposition du SnS sur un substrat de Pt.....	61
Tableau III-5. Paramètres cinétiques (E_{corr} , I_{corr} , R_p , β_a et β_c) relatifs aux dépôts de SnS dans une solution de NaCl à 3,5 %, obtenus pour différents potentiels d'électrodéposition. ...	63
Tableau III-6. Valeurs de R_s , R_{ct} et C_{dc} extraites du diagramme d'impédance électrochimique du SnS dans une solution de NaCl à 3,5 %.	64

Introduction

Générale

Introduction Générale

La croissance démographique mondiale entraîne une demande importante de l'énergie. Il est donc essentiel de trouver un équilibre entre l'accès à une énergie peu coûteuse et la protection de l'environnement. L'énergie solaire, source renouvelable et abondante, peut être convertie en électricité grâce aux cellules photovoltaïques. Ce processus repose sur l'absorption de la lumière, la création de paires électron-trou, puis leur séparation par un champ électrique interne. Pour réduire les coûts de production, la technologie des cellules solaires à couches minces apparaît comme une solution efficace [1].

Parmi les semi-conducteurs utilisés en photovoltaïque, le sulfure d'étain (SnS) se démarque par sa disponibilité, son faible coût, sa non-toxicité et sa stabilité chimique. Grâce à une bande interdite d'environ 1,3 eV, un fort coefficient d'absorption, une bonne mobilité électronique et une densité de porteurs ajustable, le SnS s'impose comme un matériau prometteur pour les cellules solaires à couches minces [2, 3].

De nombreuses méthodes ont été explorées pour la fabrication de couches minces de SnS, incluant notamment la déposition en phase vapeur [4], la pulvérisation cathodique [5], la déposition par bain chimique [6], ou encore l'évaporation thermique [7]. Toutefois, dans le cadre de ce travail, l'électrodéposition a été privilégiée pour ses nombreux avantages : simplicité de mise en œuvre, faible coût, fonctionnement sous conditions modérées et contrôle précis des paramètres de dépôt [8].

Ce mémoire est consacré à l'étude et à la synthèse électrochimique de l'alliage binaire de sulfure d'étain SnS. Pour structurer ce mémoire de manière claire et cohérente, il a été divisé en trois chapitres principaux :

- Le premier chapitre présente les notions théoriques sur l'énergie solaire, les cellules photovoltaïques, et les propriétés du SnS, avec un focus sur l'électrodéposition.
- Le deuxième chapitre détaille les conditions expérimentales, les méthodes électrochimiques utilisées pour déposer les couches minces, ainsi que les techniques de caractérisation comme la spectroscopie UV-Visible.
- Le troisième chapitre présente les résultats de la synthèse et la caractérisation des couches minces de SnS, en mettant l'accent sur l'étude électrochimique (voltamétrie, Tafel, impédance), les mécanismes de nucléation, et les propriétés optiques des dépôts.

Enfin, une conclusion générale résumera les principaux résultats obtenus.

Références bibliographiques

1. M. A. Green, « Consolidation of Thin-film Photovoltaic Technology: The Coming Decade of Opportunity », *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 14, p. 383–392, 2006. doi: 10.1002/pip.702.
2. K. J. Norton, F. Alam et D. J. Lewis, « A Review of the Synthesis, Properties, and Applications of Bulk and Two-Dimensional Tin (II) Sulfide (SnS) », *Appl. Sci.*, vol. 11, p. 2062, 2021. doi: 10.3390/app11052062.
3. S. A. Zaki, M. I. Abd-Elrahman, A. A. Abu-Sehly, M. Almokhtar, A. S. Soltan et N. M. Shaalan, « Solar cell fabrication from semiconducting binary tin sulfide alloy on Si substrate », *Sol. Energy*, vol. 228, p. 206–215, 2021. doi: 10.1016/j.solener.2021.09.069.
4. P. Kevin, D. J. Lewis, J. Raftery, M. A. Malik et P. O'Brien, « Thin films of tin(II) sulphide (SnS) by aerosol-assisted chemical vapour deposition (AACVD) using tin(II) dithiocarbamates as single-source precursors », *J. Cryst. Growth*, vol. 415, p. 93–99, 2015. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2014.07.019.
5. T. S. Reddy et M. C. Santhosh Kumar, « Co-evaporated SnS thin films for visible light photodetector applications », *RSC Adv.*, vol. 6, p. 95680–95692, 2016. doi: 10.1039/c6ra20129f.
6. S. H. Chaki, M. D. Chaudhary et M. P. Deshpande, « SnS thin films deposited by chemical bath deposition, dip coating and SILAR techniques », *J. Semicond.*, vol. 37, no. 5, 2016. doi: 10.1088/1674-4926/37/5/053001.
7. R. W. Miles, O. E. Ogah, G. Zoppi et I. Forbes, « Thermally evaporated thin films of SnS for application in solar cell devices », *Thin Solid Films*, vol. 517, p. 4702–4705, 2009. doi: 10.1016/j.tsf.2009.03.003.
8. S. Hu, Y. Liu, J. Liu, Z. Zhang, J. Ji, Z. Li et F. Wang, « Electrodeposition and texture control of Ag-doped SnS thin films with high-electrical transmission properties », *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2020. doi: 10.1007/s10854-019-02829-1.

Chapitre I

Approche Bibliographique

Introduction

Ce chapitre se divise en deux parties :

- La première traite des énergies renouvelables, en particulier de l'énergie solaire et des cellules photovoltaïques, en présentant leur fonctionnement, structure et technologies, notamment les cellules en couches minces.
- La seconde partie se concentre sur le sulfure d'étain (SnS), en détaillant ses propriétés et les techniques d'élaboration des couches minces, avec un accent sur l'électrodéposition et ses mécanismes.

Partie 1 : Énergies renouvelables et photovoltaïques

I.1. Énergies renouvelables

Les sources d'énergie non renouvelables, comme le pétrole, le charbon et le gaz naturel, polluent l'air et l'eau, contribuent au changement climatique et épuisent les ressources naturelles. À l'inverse, les énergies renouvelables améliorent l'environnement, répondent aux besoins énergétiques et favorisent l'emploi et les conditions de vie.

I.1.1. Énergie éolienne

L'énergie éolienne convertit le vent en électricité grâce à des turbines, présentes dans de nombreuses régions du monde. Elles transforment l'énergie cinétique du vent en électricité pour les besoins locaux et les réseaux électriques. Les turbines de grande taille peuvent alimenter environ 1000 foyers, tout en étant efficaces et recyclables. L'énergie éolienne est sans émissions, renforce la sécurité énergétique, crée des emplois et réduit les coûts, bien que des impacts sur la faune et le bruit nécessitent une planification soignée [1].

I.1.2. Bioénergie et biomasse

La biomasse est une matière organique issue des êtres vivants, produite principalement par la photosynthèse chez les plantes. Elle stocke l'énergie solaire sous forme chimique et peut être exploitée pour produire chaleur, électricité et carburants. Les sources de biomasse incluent le bois, les résidus agricoles et forestiers, les huiles végétales et divers déchets organiques. La bioénergie désigne l'énergie tirée de cette biomasse, qu'elle soit utilisée directement ou après conversion en biocarburants solides, liquides ou gazeux [2].

I.1.3. Énergie géothermique

L'énergie géothermique est extraite de l'intérieur de la Terre par des processus naturels, incluant l'eau et la vapeur qui transportent cette énergie vers la surface. Diverses technologies, telles que le chauffage urbain, les pompes à chaleur géothermiques et les réservoirs hydrothermaux, sont utilisées, avec des Systèmes Géothermiques Améliorés (SGA) en développement. Considérée comme durable, fiable et économique, elle peut être exploitée partout. Respectueuse de l'environnement, elle offre une grande capacité, améliore la sécurité énergétique et les conditions de vie. Toutefois, son utilisation peut générer des émissions de gaz à effet de serre, bien inférieures à celles des combustibles fossiles. Des préoccupations existent concernant son épuisement potentiel et ses coûts initiaux élevés [3].

I.1.4. Énergie hydraulique

L'hydro power, ou énergie hydroélectrique est une énergie issue du mouvement de l'eau, convertie en électricité via des turbines. Principalement produite par des barrages, elle peut aussi exploiter les vagues et les marées. Alimentée par le cycle hydrologique sous l'effet du soleil et de la gravité, elle varie en puissance de quelques watts à plusieurs gigawatts. Les plus grands projets sont Itaipu (14000 MW) au Brésil et Trois Gorges (22400 MW) en Chine. La production est concentrée dans cinq pays : Chine, Brésil, Canada, États-Unis et Russie [4].

I.1.5. Énergie océanique

L'énergie océanique, issue de l'interaction entre le vent et les vagues, se divise en six catégories : énergie des vagues, amplitude et courant de marée, courant océanique, énergie thermique des océans et gradient de salinité. L'énergie des vagues est la plus répandue, générée par de forts vents formant de grandes vagues captées par des convertisseurs pour produire de l'électricité. Renouvelable, prévisible et disponible en continu, elle présente un faible impact environnemental, sans émissions ni déchets. Toutefois, les coûts élevés des technologies et leurs impacts socio-économiques et environnementaux nécessitent une attention particulière, d'autant que ces systèmes sont encore en développement et requièrent plus de recherche [3].

I.1.6. Énergie solaire

L'énergie solaire permet de produire de l'électricité et de la chaleur en exploitant le rayonnement du soleil. Elle est utilisée à travers plusieurs technologies bien établies, notamment le photovoltaïque (PV), l'énergie solaire concentrée (CSP) et les systèmes de chauffage et de refroidissement solaires. Les systèmes photovoltaïques convertissent directement l'énergie solaire en électricité grâce à des cellules semi-conductrices formant des modules de 50 à 200 W. La CSP utilise des miroirs pour concentrer le rayonnement solaire et chauffer un fluide, un solide ou un gaz, qui est ensuite exploité pour produire de l'électricité. Contrairement au PV, la CSP repose sur la réflexion plutôt que sur la réfraction par des lentilles. Enfin, les technologies de chauffage et de refroidissement solaires captent l'énergie thermique du soleil pour fournir de l'eau chaude, du chauffage et du refroidissement dans des applications résidentielles, commerciales et industrielles [4].

Comme notre recherche se concentre sur le SnS, un matériau important pour la conversion photovoltaïque, nous allons aborder dans les prochaines sections l'énergie photovoltaïque, qui est l'un des aspects de l'énergie solaire.

I.2. Energie solaire Photovoltaïque

L'énergie solaire, en tant que source d'énergie la plus propre, sûre et fiable de l'avenir, est exploitée au mieux par l'effet photovoltaïque, qui permet de convertir directement la lumière solaire en électricité.

I.2.1. Historique et avancées de la Photovoltaïque

Le phénomène photovoltaïque a été découvert en 1839 par Alexandre Edmond Becquerel, un physicien français, lors d'expériences électrochimiques sur des électrodes en argent et en platine exposées à la lumière. En 1877, Adams et Richard Day ont développé la première cellule solaire en sélénium, avec une efficacité de 0,5 %, améliorée un an plus tard par Charles Fritts en utilisant une structure en couches minces.

En 1905, Albert Einstein a proposé la théorie photoélectrique, expliquant l'interaction entre photons et électrons. Cette avancée lui valut le prix Nobel de physique en 1921. En 1939, Russell Ohl découvrit les régions de type n et p dans le silicium et leur effet photoélectrique, ouvrant la voie aux transistors et aux cellules photovoltaïques modernes. En 1940, il développa la première cellule solaire en silicium aux Bell Labs.

Les premières applications industrielles étaient limitées en raison de leur faible efficacité, et ces dispositifs furent d'abord utilisés comme capteurs, notamment par Werner Siemens. Ce n'est qu'en 1954 que Calvin Fuller et Gerald Pearson, grâce au dopage du silicium, créèrent une jonction p-n avec une efficacité de 6 %. Un an plus tard, une cellule solaire alimenta un réseau de télécommunications en Géorgie.

L'essor des cellules solaires fut accéléré par la conquête spatiale. En 1958, le satellite Vanguard-I de la NASA fut le premier à utiliser des cellules photovoltaïques, suivi rapidement par Sputnik-3 du programme spatial soviétique. Ces succès démontrèrent l'intérêt de l'énergie solaire pour les applications spatiales.

Dans les années 1970, Joseph Lindmeyer améliora l'efficacité des cellules en silicium de 50 % et cofonda Solarex en 1973, ce qui marqua le début du marché photovoltaïque commercial, stimulé par la crise pétrolière. La recherche s'orienta alors vers des technologies plus abordables, menant à l'adoption du silicium polycristallin et amorphe. Depuis, le photovoltaïque a connu de nombreuses évolutions, se structurant en différentes générations de cellules solaires selon les matériaux et techniques utilisées, avec une volonté constante d'améliorer l'efficacité et de réduire les coûts de fabrication [5].

I.2.2. Domaine d'application du Photovoltaïque

Le photovoltaïque trouve ses applications dans deux grands domaines : les systèmes autonomes et les systèmes raccordés au réseau. Les applications autonomes, non connectées au réseau électrique, incluent les satellites artificiels, les dispositifs portables comme les calculatrices, montres, téléphones et micro-ordinateurs, ainsi que des usages professionnels tels que les relais de télécommunication, balises maritimes et signalisation routière. En parallèle, les applications raccordées, intégrées au réseau public de distribution d'électricité, se déclinent en trois catégories : les systèmes attachés aux bâtiments, ceux posés sur ou intégrés dans des structures, et les parcs photovoltaïques au sol [6].

I.3. Cellule solaire Photovoltaïque

La cellule solaire photovoltaïque, est un composant fondamental d'un système photovoltaïque. Elle capte l'énergie lumineuse et la convertit directement en courant électrique [6].

I.3.1. Principe de fonctionnement de la cellule solaire photovoltaïque

Les cellules solaires photovoltaïques fonctionnent grâce à un mécanisme de séparation des charges qui se produit à l'interface entre deux matériaux semi-conducteurs de types distincts. Lorsqu'elles sont exposées à la lumière, elles interagissent avec les photons incidents, pouvant soit les absorber, soit les réfléchir, soit les transmettre. Seuls les photons effectivement absorbés participent au processus photovoltaïque, déclenchant une excitation des électrons présents dans le semi-conducteur de type p, qui agit comme un collecteur d'énergie lumineuse. Une fois excités, ces électrons acquièrent une énergie suffisante pour migrer vers le semi-conducteur de type n, un phénomène illustré dans la Figure I-1. Ce processus repose sur l'absorption des photons, qui induit la transition des électrons de la bande de valence (VB) vers la bande de conduction (CB) du semi-conducteur de type p. Cette élévation énergétique est conditionnée par la présence d'une bande interdite (ou gap énergétique), une caractéristique propre aux semi-conducteurs dont la largeur varie en fonction de leur composition chimique et de leur structure cristalline. Cette valeur énergétique spécifique définit la quantité minimale d'énergie requise pour permettre aux électrons de quitter la VB et d'atteindre la CB. Une fois dans cet état excité, les électrons se déplacent sous l'effet du champ électrique interne vers le semi-conducteur de type n. Ils y sont ensuite injectés dans un circuit électrique externe, générant ainsi un courant exploitable. La jonction p-n joue un rôle clé en créant une différence de potentiel qui oriente le déplacement des électrons. Cette polarisation assure un flux unidirectionnel, garantissant la continuité du courant électrique produit [7].

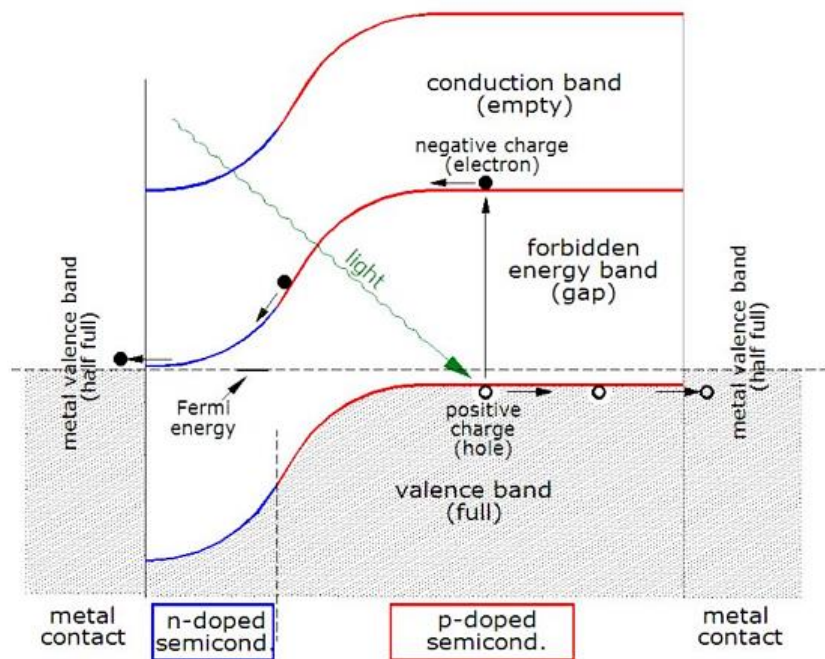


Figure I-1. Diagramme de bande d'une cellule solaire [7].

I.3.2. Structure de la cellule solaire photovoltaïque

La Figure I-2 illustre un schéma typique d'une cellule solaire. De haut en bas, la cellule est généralement constituée d'un encapsulant (en verre ou autre matériau) qui protège les composants internes, surmonté d'une couche antireflet pour optimiser l'absorption de la lumière. Ensuite, se trouve une grille de contact avant, qui est un conducteur métallique chargé de collecter les électrons. La cellule renferme ensuite le semi-conducteur de type n, suivi du semi-conducteur de type p, souvent constitué de silicium dopé ou d'un autre matériau. Enfin, un contact arrière métallique recouvre la face arrière de la cellule [7].

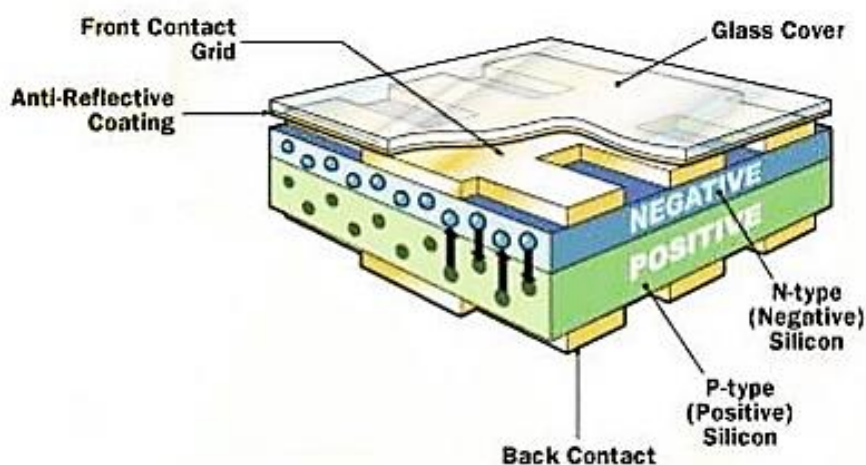


Figure I-2. Structure commune d'une cellule photovoltaïque [7].

I.3.3. Caractéristiques de la cellule solaire photovoltaïque

Il est désormais envisageable de comparer les cellules entre elles en utilisant divers paramètres qui standardisent les conditions de fonctionnement et mettent en évidence les performances des dispositifs.

a. Puissance crête

La puissance crête d'une photopile, notée W_c (Watt crête), correspond à la puissance mesurée dans les conditions de test standard, à savoir un éclairement de $\phi = 1000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, une température de $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, et une répartition spectrale du rayonnement AM 1,5 [8].

b. Courant de court-circuit (I_{cc})

Il s'agit du courant généré lorsque les bornes de la cellule sont court-circuitées. Il augmente linéairement avec l'intensité lumineuse reçue par la cellule et dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement, de la mobilité des porteurs ainsi que de la température [8].

c. Tension de circuit-ouvert (V_{oc})

La tension à circuit ouvert est obtenue lorsque le courant traversant la cellule est nul. Cette tension diminue avec la température et varie peu en fonction de l'intensité lumineuse [8].

d. Facteur de forme (FF)

Le facteur de forme (Fill Factor) est défini comme le rapport entre la puissance maximale pouvant être extraite (I_m, V_m) de la photopile sous des conditions de mesure standardisées et le produit (I_{cc}, V_{oc}) [8] :

$$FF = \frac{V_m \cdot I_m}{V_{oc} \cdot I_{cc}} \quad \dots(I-1)$$

Pour une cellule fabriquée industriellement, le facteur de forme est généralement de l'ordre de 70 %.

e. Rendement de conversion (η)

Le rendement (η) des cellules photovoltaïques désigne l'efficacité de conversion de la puissance. Il est défini comme le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente (P_{IN}) [8] :

$$\eta = \frac{FF \cdot V_{oc} \cdot I_{cc}}{P_{IN}} \quad \dots(I-2)$$

I.4. Filières technologiques des cellules Photovoltaïques

I.4.1. Cellules photovoltaïques inorganiques

Les cellules photovoltaïques inorganiques dominent le marché avec 99 % des ventes mondiales de panneaux solaires. Cette filière, dont la technologie est la plus avancée, présente une faible différence entre le rendement théorique de 27 % et les meilleurs modules de laboratoire, qui atteignent 20,8 %. Les meilleurs modules commerciaux de grande taille (1 m) affichent un rendement de 15,3 %. Actuellement, les cellules photovoltaïques à hauts rendements de photo-conversion sont basées sur des matériaux inorganiques. Plusieurs types de cellules existent dans cette catégorie [9] :

I.4.1.1. Cellules solaires à base de silicium

La filière du silicium constitue la majorité de la production mondiale de panneaux solaires. Ce matériau stable et non toxique permet de modifier ses propriétés électriques en y intégrant des dopants, comme le Bore pour un dopage de type p, ou le Phosphore pour un dopage de type n. Cette technologie se divise en plusieurs sous-catégories en fonction du type de silicium employé et de sa méthode de fabrication [9] :

- **Cellules en silicium monocristallin** : Celles-ci offrent le meilleur rendement parmi les panneaux disponibles dans le commerce, avec des performances entre 13 % et 15 %. Bien que nécessitant moins de cellules pour atteindre une puissance donnée, leur coût élevé les réserve aux applications où l'espace est limité, nécessitant environ 7 m² pour obtenir 1 kilowatt-crête (kWc) [9].



Figure I-3. Cellule en silicium monocristallin [9].

- **Cellules en silicium polycristallin** : Moins coûteuses en termes d'énergie et de matériaux, ces cellules tolèrent mieux les impuretés que les cellules monocristallines. Elles utilisent généralement du silicium de pureté inférieure, moins cher et plus facile à produire. Pour contrôler la taille des cristaux formés lors de la solidification du silicium fondu, le refroidissement est ajusté. La taille des cristaux influe sur la performance photovoltaïque, car les joints de grains peuvent réduire le rendement. Ces cellules affichent un rendement d'environ 12 % et une durée de vie similaire aux monocristallins, entre 20 et 30 ans, mais voient leur efficacité baisser sous faible ensoleillement [9].



Figure I-4. Photo d'un substrat de silicium poly cristallin (échelle : $10 \times 10 \text{ cm}^2$) [9].

I.4.1.2. Cellules solaires en couches minces

Les cellules en couches minces se distinguent par leur épaisseur réduite et de meilleures performances dans des conditions de faible éclairage. Fabriquées avec des matériaux semi-conducteurs comme le tellure de cadmium (CdTe), le séléniure de cuivre-indium-gallium (CIGS) ou le silicium amorphe (a-Si), elles allient légèreté, flexibilité et esthétique, favorisant des modules solaires souples. Ils offrent de meilleures propriétés mécaniques, idéales pour les applications flexibles, mais au risque d'une efficacité réduite [10]. Les types sont les suivants, avec leurs caractéristiques :

- **Cellules à base de silicium amorphe (a-Si)** : Les cellules solaires en silicium amorphe (a-Si) sont la technologie de film mince la plus répandue, avec un rendement compris entre 5 à 7 %, atteignant 8 à 10 % pour les structures à double et triple jonction. Parmi ses variantes figurent le silicium amorphe carbure (a-SiC), germanium (a-SiGe), microcristallin (μ -Si) et nitrure (a-SiN). L'hydrogène est requis pour le dopage, formant du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). Les cellules photovoltaïques en a-Si sont généralement fabriquées par dépôt en phase gazeuse sur un substrat métallique ou gazeux [10].

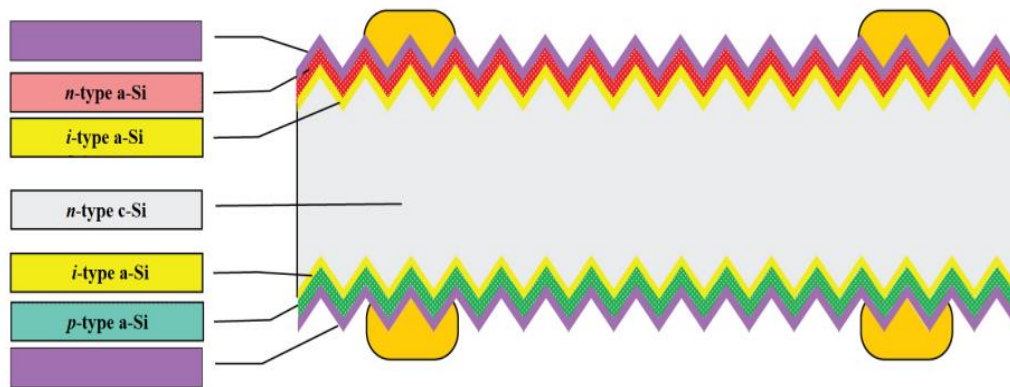


Figure I-5. Structures de cellules solaires au silicium : hétérojonction en configuration à jonction arrière [10].

- **Cellules à base de tellure de cadmium (CdTe) :** Le CdTe est particulièrement bien adapté au spectre solaire grâce à son excellente capacité d'absorption et à ses propriétés thermiques favorables. La rareté du Tellure pousse les chercheurs à optimiser l'épaisseur des cellules, actuellement réduite à 3-5 micromètres, afin de minimiser l'utilisation de ce matériau. Bien que le cadmium présente une toxicité connue, les risques environnementaux associés aux cellules photovoltaïques en CdTe restent faibles selon les études actuelles [11].
- **Cellules à base de CIS et CIGS :** Les cellules CIS, composées de cuivre, indium et sélénium (CuInSe_2), se distinguent comme des couches minces très prometteuses dans le domaine photovoltaïque. Afin d'améliorer la bande interdite et la tension, le gallium (Ga) est souvent ajouté, donnant ainsi naissance aux cellules CIGS. Cette technologie offre les meilleurs rendements parmi les couches minces inorganiques, avec des cellules atteignant 19,9 % en laboratoire et des modules commerciaux autour de 12 % [12, 13].

I.4.2. Cellules photovoltaïques organiques

Les cellules photovoltaïques organiques, basées sur des matériaux organiques et polymères, offrent un coût réduit, des matières premières abondantes et une mise en œuvre simplifiée. La recherche vise des solutions entièrement polymères, optimisant la dissociation des excitons via des réseaux donneur/accepteur (D/A). Avec un rendement de 3,6 %, leur développement dépend d'une meilleure compréhension des mécanismes de vieillissement, limitant pour l'instant leur usage à des applications jetables [14].

I.4.3. Cellules sensibilisées par colorant (Grätzel)

Connues sous le nom de DSSC (Dye-Sensitized Solar Cells) ou cellules Grätzel, ces cellules utilisent une couche de dioxyde de titane (TiO_2), un semi-conducteur de type n, qui est recouverte d'un colorant organique pour absorber la lumière. Ce dispositif est en contact avec un électrolyte, une solution aqueuse contenant un couple redox, permettant le transfert des charges générées. Ce mécanisme unique est illustré dans la Figure I-6 [9, 15].

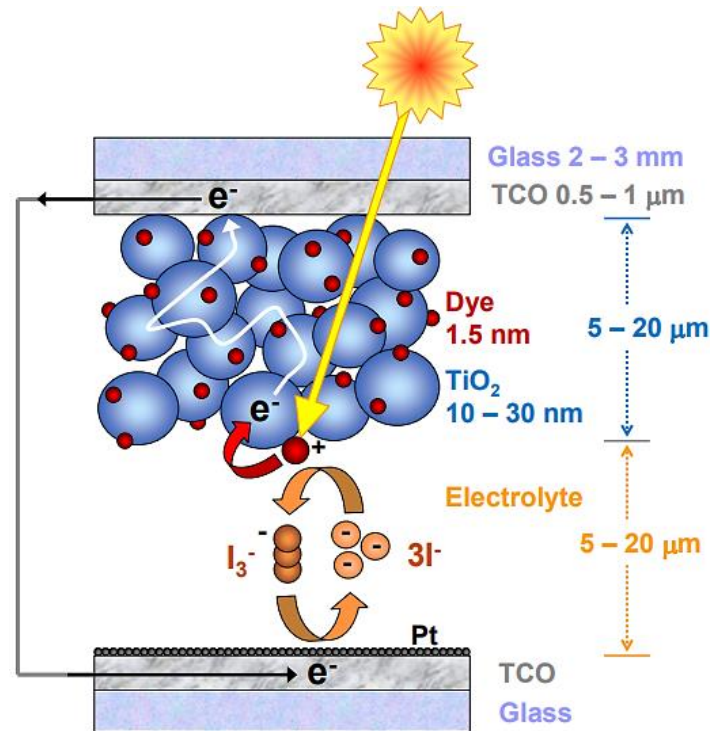


Figure I-6. Schéma d'une cellule solaire DSSC [15].

I.5. Cellule solaire en couche mince

Une cellule solaire en couche mince, également appelée cellule photovoltaïque en couche mince, est constituée de l'application d'une ou plusieurs couches minces de matériau photovoltaïque sur un substrat. L'épaisseur de ces couches est variable, allant de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres [16].

Dans une cellule solaire en couche mince, six couches principales composent la structure générale (voir Figure I-7) :

- a. **Substrat** : Le substrat, généralement en verre, peut aussi être flexible ou métallique selon les exigences spécifiques de conception [12].
- b. **Contact inférieur** : Ce contact est souvent ohmique, fait de molybdène (Mo) ou d'oxyde d'indium-étain (ITO) [12].

- c. Couche absorbante :** C'est la couche principale, assurant la capture de la lumière et la génération de charges, constituée de matériaux ayant une bande interdite directe, dont la valeur soit de l'ordre de 1,1-1,7 eV, comme le silicium (Si), le tellure de cadmium (CdTe), le sélénure de cuivre-indium (CuInSe_2), le sélénure de cuivre-indium-gallium (Cu(InGa)Se_2) ou le sélénure de cuivre-zinc-étain ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$). Elle est de type p, avec un coefficient de conductivité de l'ordre de $1 - 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ [12].
- d. Couche tampon :** Placée entre la couche absorbante et la couche d'oxyde transparent conducteur (OTC), elle optimise la jonction et réduit les pertes de courant. Elle est de type p, assure une transition énergétique fluide entre les bandes interdites de la couche absorbante et de l'OTC avec une bande interdite de 2,4 à 3,2 eV. Elle présente une conductivité inférieure à celle de la couche absorbante, autour de $10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, pour minimiser les courants de fuite dus à des désordres structuraux [16].
- e. Couche d'oxyde transparent conducteur (OTC) :** Ce film, en oxyde de zinc (ZnO) ou ITO, doit être transparent dans le spectre visible avec une transmission de plus de 80 % et une conductivité de $10^3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Souvent, une couche de ZnO non dopée est appliquée d'abord pour réduire les fuites de courant avant une couche dopée (ZnO ou ITO) pour une meilleure conductivité. Si une couche tampon épaisse, telle que le CdS, est utilisée, la couche de ZnO non dopée peut parfois être omise [17].
- f. Contact supérieur :** Enfin, un contact supérieur, généralement une grille métallique en nickel-aluminium (Ni-Al), permet de collecter les charges générées [12].

Dans certaines configurations, une couche antireflet de fluorure de magnésium (MgF_2) est ajoutée pour maximiser l'absorption de lumière incidente, optimisant encore le rendement de la cellule solaire [12].

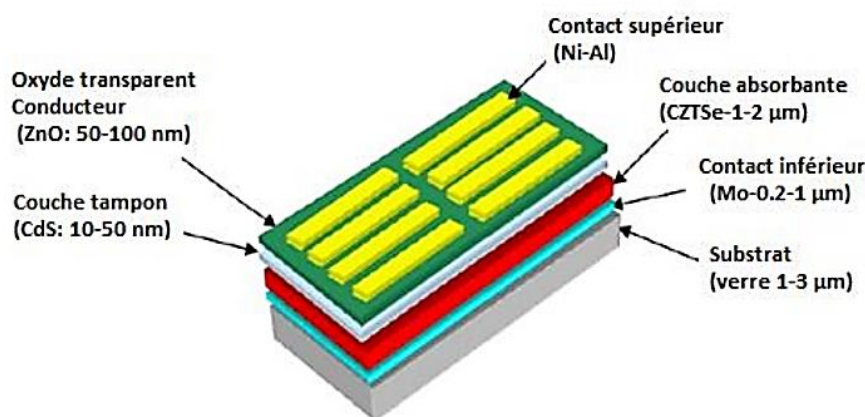


Figure I-7. Schéma de la structure d'une cellule photovoltaïque en couches minces [12].

Partie 2 : Matériau absorbant SnS et son élaboration électrochimique

I.6. Matériau absorbant SnS

Les recherches sur le matériau SnS remontent au début du XX^e siècle, avec une première mention par le minéralogiste allemand HERZENBERG en 1932. Ce composé binaire du système Sn-S possède un fort potentiel pour les applications optoélectroniques et photovoltaïques [18].

I.6.1. Propriétés physico-chimiques

Le sulfure d'étain, de formule chimique SnS, est un solide grisâtre ou brunâtre, insoluble dans l'eau mais soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et le sulfure d'ammonium ((NH₄)₂S). Il présente une structure en couches similaire à celle du phosphore noir et peut, de la même manière, être exfolié en phase liquide pour produire des couches minces atomiques de SnS. Ces dernières possèdent des propriétés semi-conductrices et une largeur de bande interdite supérieure à celle du cristal massif [18].

Tableau I-1. Propriétés physiques de sulfure d'étain [6].

Propriété	Valeur
Paramètres de maille	$a = 4,3291 \text{ \AA} ; b = 11,1923 \text{ \AA} ; c = 3,9838 \text{ \AA}$
Masse volumique	$5,22 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Masse molaire	$150,76 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Point de fusion	$882 \text{ }^\circ\text{C}$
Point d'ébullition	$1230 \text{ }^\circ\text{C}$

I.6.2. Propriétés structurales

Le matériau SnS possède principalement deux types de structures cristallines : Orthorhombique (OR) et Zinc Blende (ZB).

À température ambiante, la structure du SnS est orthorhombique. Elle se compose de doubles couches perpendiculaires à l'axe Z, où les atomes de Sn et de S sont maintenus ensemble par de faibles forces de Van der Waals [18].

Dans la structure Zinc Blende, les ions d'étain (Sn) sont coordonnés aux ions de soufre (S) selon une géométrie tétraédrique. Chaque tétraèdre SnS₄ partage ses quatre sommets avec des tétraèdres voisins [19, 20].

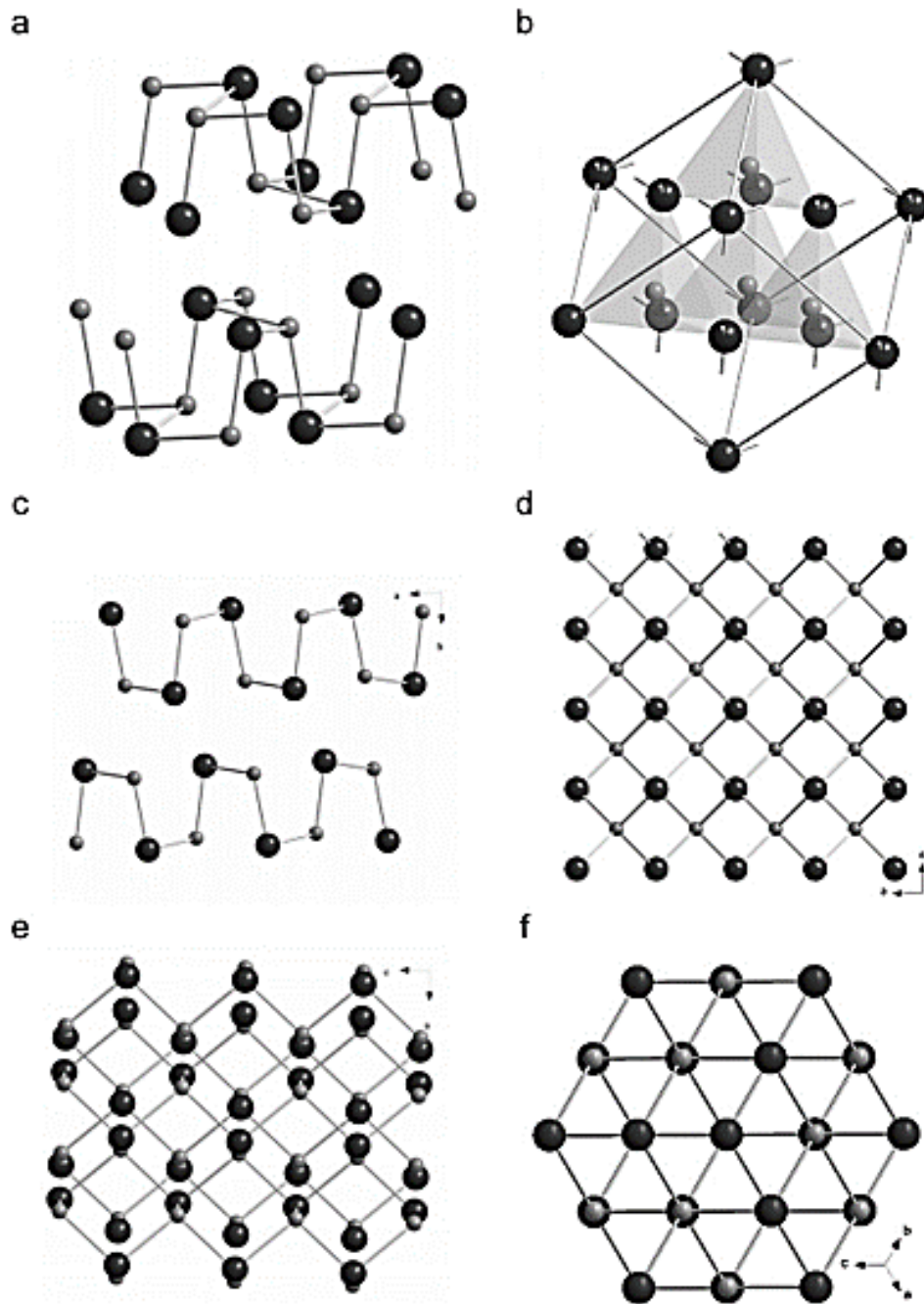


Figure I-8. Structure cristalline du SnS Orthorhombique (a) et du SnS Zinc Blende (b) ; vue en plan du SnS Orthorhombique de (0 0 1) (c) et (0 1 0) (e) ; et vue en plan du SnS Zinc Blende de (0 0 1) (d) et (1 1 1) (f) [20].

En comparant ces deux structures, on observe que la structure Zinc Blende est plus compacte et dure que la structure orthorhombique, comme illustré dans la Figure I-8. Le sulfure d'étain peut adopter diverses phases, notamment SnS (orthorhombique ou Zinc blende), SnS₂ (hexagonale ou trigonale), Sn₂S₃ (orthorhombique) et Sn₃S₄ (tétraгонаle). Cette diversité s'explique par la polyvalence des propriétés de coordination de l'étain et du soufre, Parmi ces phases, le matériau SnS est le plus stable et le plus fréquent [19, 6].

I.6.3. Propriétés optiques

L'étude des propriétés optiques du SnS est essentielle en raison de son rôle comme couche absorbante dans les cellules solaires. Parmi ces propriétés, la transmittance, l'absorbance et le gap optique sont particulièrement importantes pour la conversion photovoltaïque.

I.6.3.1. Transmittance

Les films minces de sulfure d'étain (SnS) présentent une faible transmittance dans la région visible du spectre solaire, comprise entre 400 et 800 nm. Cette propriété en fait un matériau idéal pour servir d'absorbeur dans les cellules photovoltaïques [21].

I.6.3.2. Coefficient d'absorption et gap optique

Le SnS présente un coefficient d'absorption très élevé, comme indiqué au-delà de sa bande interdite. Il possède un gap direct entre 1,2 et 1,5 eV, ainsi qu'un gap indirect de 1,1 eV [19].

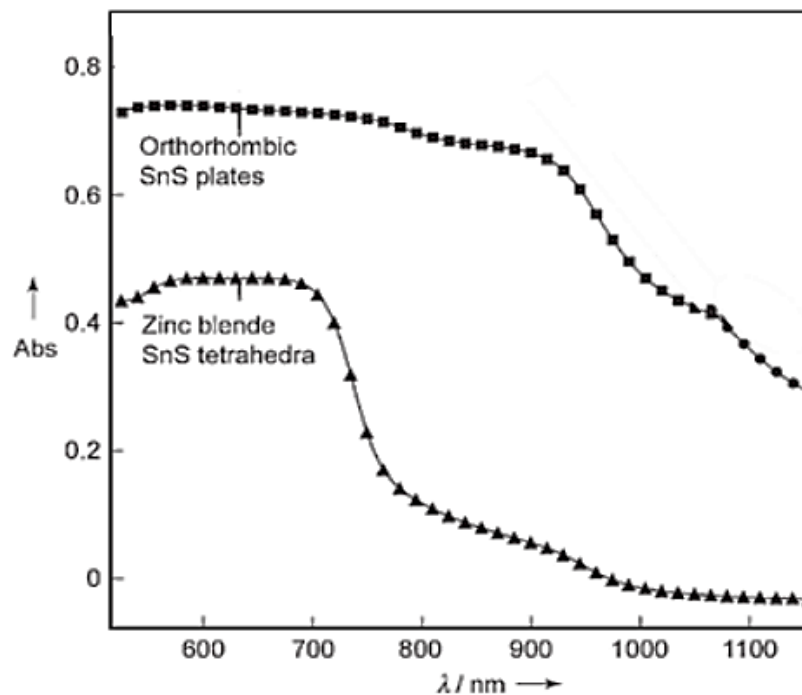


Figure I-9. Spectres d'absorption pour le matériau de sulfure d'étain SnS [22].

Comme indiqué sur la Figure I-9, les spectres d'absorption des deux structures orthorhombique et zinc blende du sulfure d'étain sont présentés. Le semi-conducteur SnS, avec une transition directe, affiche un coefficient d'absorption élevé, supérieur à 10^5 cm^{-1} dans le domaine visible et proche infrarouge [22]. On remarque que la structure orthorhombique présente une forte absorption à partir de 980 nm, liée à son gap direct, ainsi qu'une limite d'absorption plus faible autour de 1100 nm pour son gap indirect. En revanche, la structure zinc blende se distingue par une absorption élevée autour de 700 nm.

I.6.4. Propriété électrique

La résistivité électrique des films de SnS en structure orthorhombique, mesurée dans l'obscurité, varie entre 10^5 et $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, tandis que celle en structure zinc blende atteint environ $1,7 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$. Une résistivité élevée limitant l'efficacité des cellules solaires, de nombreuses recherches visent à améliorer ses propriétés électriques [19].

I.6.5. Diagramme de phase du système Sn-S

Les composés binaires du système Sn-S présentent un fort potentiel d'utilisation dans les dispositifs optoélectroniques. Le sulfure d'étain existe sous différentes phases, telles que SnS, SnS₂, Sn₂S₃ et Sn₃S₄. Techniquement, le monosulfure d'étain (SnS), le disulfure d'étain (SnS₂) et le composé Sn₂S₃ sont les plus stables et prometteurs [23]. Comme le montre la Figure I-10, le diagramme de phase du système Sn-S révèle quatre composés stœchiométriques. À moins de 505 K, la phase SnS + Sn est stable, mais devient instable entre 505 K et 1133 K. La phase SnS la plus stable est obtenue en dessous de 1133 K, avec 50 % en atomes de soufre. Les phases stables Sn₃S₄ et Sn₂S₃ se forment sous 1013 K avec 50-60 % de soufre. Enfin, la phase SnS₂ est stable au-delà de 70 % de soufre et sous 1133 K [24].

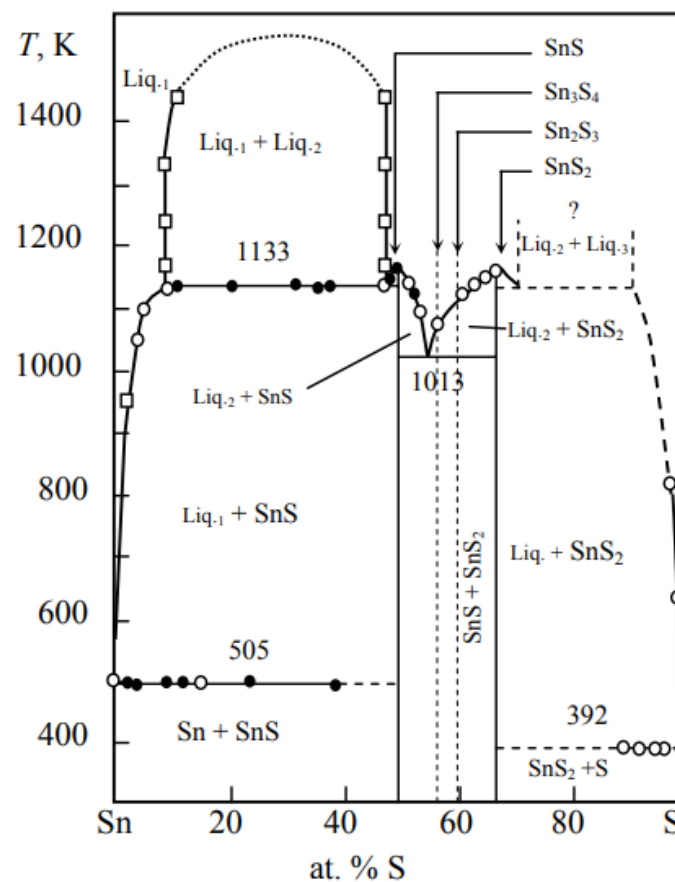


Figure I-10. Diagramme de phase du système Sn-S [24].

I.7. Techniques d'élaboration des couches minces

La qualité des couches minces joue un rôle essentiel dans le bon fonctionnement des cellules solaires photovoltaïques à haut rendement. Les techniques de dépôt de couches minces semi-conductrices évoluent vers des procédés largement utilisés pour garantir des propriétés optimales.

Ces méthodes peuvent être classées en deux grandes catégories principales :

I.7.1. Méthodes physiques

- a. **Pulvérisation cathodique** : Cette technique repose sur le bombardement d'une cible (cathode) avec un gaz neutre, généralement de l'argon, ce qui pulvérise les atomes de la cible. Ces atomes se déposent ensuite sur un substrat servant d'anode. Une tension de quelques kV entre l'anode et la cathode génère une décharge auto-entretenue lorsque la pression du gaz est adéquate (10 à 500 mTorr). Ce procédé universel permet de déposer presque tous les matériaux inorganiques, car le passage en phase vapeur résulte d'un processus mécanique [12].
- b. **Évaporation thermique** : Cette méthode sous vide consiste à évaporer ou sublimer un matériau, dont la vapeur se condense sur un substrat. La vaporisation est obtenue par chauffage à l'état source. Cependant, les couches déposées peuvent être contaminées par des réactions avec le creuset, le filament ou par le dégazage des parois dû à l'échauffement ou au bombardement d'électrons [12].
- c. **Épitaxie par Jets Moléculaires (EJM)** : Technique de dépôt monocristallin, l'EJM chauffe le matériau à déposer via effet Joule, rayonnement (cellule de Knudsen), ou bombardement électronique. Sous ultravide (UHV), les atomes évaporés se déplacent en ligne droite sans collisions avant de se déposer sur le substrat, d'où l'appellation "jets moléculaires" [25].

I.7.2. Méthodes chimiques

- a. **Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)** : Le CVD utilise une phase gazeuse où les constituants réagissent pour former un film solide sur un substrat chauffé. Les composés volatils du matériau, dilués dans un gaz porteur, réagissent chimiquement à la surface du substrat, nécessitant un apport de chaleur par effet Joule, induction, radiation thermique ou laser [12].

- b. Sol-gel :** Implique la polymérisation des précurseurs en solution (sol) pour former un réseau d'oxydes (gel). Après séchage et traitements thermiques, les composés organiques sont éliminés, aboutissant à un oxyde inorganique. Ce procédé est idéal pour des poudres ou films avec d'excellentes performances optiques [12].
- c. Electrodéposition :** Repose sur un transfert de charge entre un substrat conducteur et des ions en solution. Pour les métaux, les électrons passent de l'énergie de Fermi du métal aux ions métalliques en solution, influencés par la chute de potentiel métal-solution. Sur les surfaces semi-conductrices, le transfert de charge est plus complexe, pouvant se produire via la bande de conduction, la bande de valence ou par des états de surface [26].

I.8. Elaboration du SnS par voie électrochimique

L'électrodéposition est l'une des techniques qui, tout en étant moins coûteuse que les méthodes de préparation sous vide, offre d'excellents résultats. Cette méthode présente plusieurs avantages : elle est économique, offre une large flexibilité de synthèse et permet l'utilisation de divers types de substrats, qu'il s'agisse de différentes tailles ou formes [12]. C'est ce mode d'élaboration que nous avons choisie pour réaliser les dépôts des couches minces de SnS.

I.8.1. Principe de l'électrodéposition

L'électrodéposition est une méthode de dépôt de couches minces en phase liquide reposant sur des réactions électrochimiques initiées par une source de courant externe. Elle consiste en l'électroréduction des ions métalliques présents en solution. Pour ce procédé, deux électrodes sont nécessaires : une électrode de travail, qui sert de substrat pour le dépôt, et une contre-électrode, chargée de conduire le courant. Un montage à trois électrodes, incluant une électrode de référence, est généralement utilisé afin de contrôler précisément le potentiel appliqué au substrat. Le dépôt peut être réalisé soit à potentiel constant (dépôt potentiostatique), soit à courant constant (dépôt galvanostatique). Il est également possible d'effectuer des dépôts en utilisant des impulsions de courant ou de tension [6].

Ce procédé dépend de nombreux paramètres, parmi lesquels on peut citer :

- Nature du substrat et son état de surface ;
- Bain d'électrodéposition (concentrations des précurseurs, additifs, pH, électrolyte support, température) ;
- Potentiel ou la densité de courant imposé ;
- Temps de dépôt.

I.8.2. Aspect thermodynamique de l'électrodéposition

Dans un système électrochimique simple, une seule réaction électrochimique se produit dans une plage de potentiel donnée. Cette réaction implique généralement un couple constitué d'un ion métallique M^{n+} en solution et de son métal correspondant M , où n représente le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction [6] :



À courant nul (circuit ouvert), les échanges électrochimiques génèrent un potentiel d'électrode mesuré par rapport à une électrode de référence. Ce potentiel est déterminé par la relation de Nernst, qui prend en compte les activités des ions métalliques en solution [6] :

$$E = E_{(M^{n+}/M)}^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{a_{M^{n+}}}{a_M}\right) \quad \dots(I-4)$$

Sachant que :

- R : Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),
- T : Température absolue (K),
- F : Constante de Faraday ($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$),
- $a_{M^{n+}}$: Activité de l'espèce M^{n+} ,
- a_M : Activité de l'espèce M ,
- $E_{(M^{n+}/M)}^0$: Potentiel standard du couple (M^{n+}/M).

Pour effectuer un dépôt par électrolyse, un potentiel inférieur au potentiel d'équilibre est appliqué, ce qui entraîne la circulation d'une densité de courant. Cette condition favorise alors la réaction dans le sens de la réduction : $M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M \downarrow$ [6]

I.8.3. Mécanismes d'électrodéposition

L'électrodéposition d'un métal est un processus complexe constitué d'une série d'étapes élémentaires successives, comme illustré dans la Figure I-11.

I.8.3.1. Transfert de masse

Le transport de matière dans l'électrolyte vers la double couche de l'électrode résulte de trois phénomènes principaux [27] :

- La migration : déplacement des espèces sous l'effet d'un champ électrique.
- La diffusion : mouvement des espèces induit par un gradient de concentration.
- La convection : transport hydrodynamique ou causé par une agitation mécanique.

I.8.3.2. Transfert de charge

Le transfert de charge se réalise depuis la double couche électrique vers la surface de l'électrode et comprend plusieurs étapes [27] :

- Adsorption de l'ion solvaté sur la surface de l'électrode.
- Désolvatation de l'ion, c'est-à-dire la perte de sa gaine de solvation.
- Diffusion et fixation de l'ion adsorbé (ad-ion) sur un défaut de site de la surface de l'électrode.

I.8.3.3. Cristallisation

Le processus de cristallisation se déroule en trois étapes sur la surface de l'électrode [27] :

- Incorporation des ions adsorbés dans le réseau métallique.
- Formation de cristaux à partir des germes produits sur la surface (nucléation).
- Croissance cristalline des germes par addition de nouveaux atomes de métal.

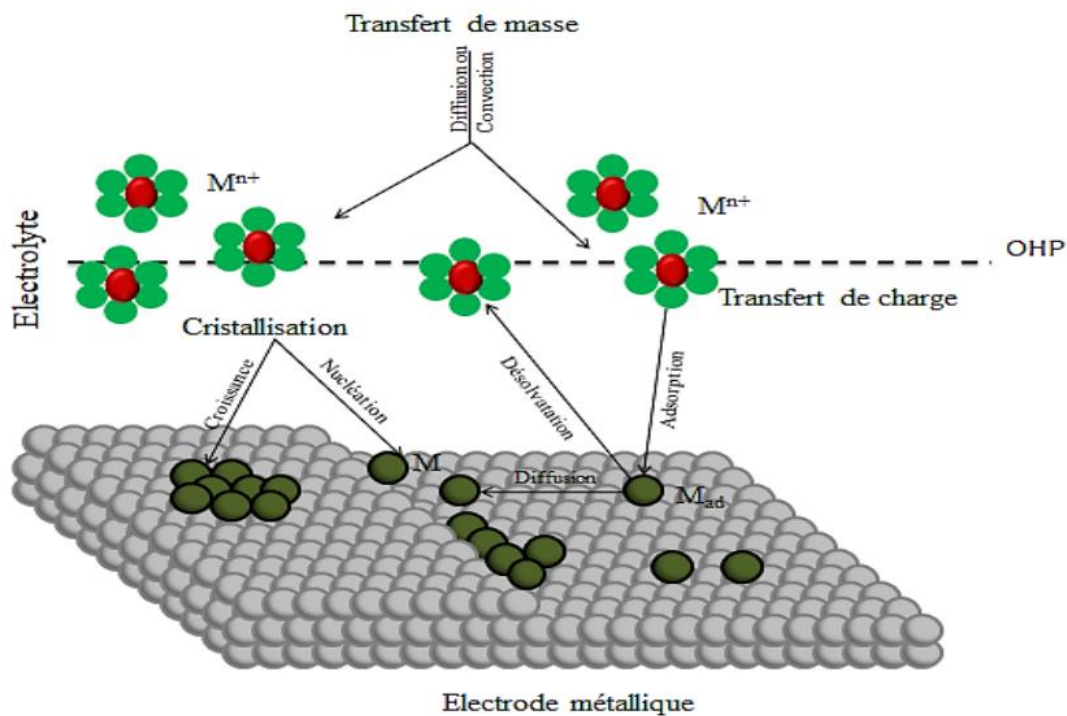


Figure I-11. Schéma du mécanisme de l'électrodéposition [27].

I.8.4. Nucléation et croissance électrochimique

I.8.4.1. Modes de croissance

La nucléation et la croissance constituent les étapes les plus cruciales dans le processus d'électrodéposition des métaux. Cependant, la compétition entre la croissance et la nucléation détermine la taille des grains du métal déposé. L'apparence générale et la structure du dépôt sont influencées par la forme de croissance du cristal [12].

Le premier stade de la formation d'une nouvelle phase sur un substrat différent est généralement observé à travers le processus de nucléation et de croissance tridimensionnelle (3D), souvent associé aux réactions d'adsorption et à la formation de systèmes à faible dimensionnalité, localisés de préférence sur des surfaces inhomogènes des substrats [12].

Ainsi, les modes de croissance sont classés en trois catégories [12] :

a. Mode de croissance 2D (mécanisme de Frank-Van der Merve) ou couche par couche :

Dans ce mode de croissance, le dépôt recouvre toute la surface du substrat, chaque couche étant complètement formée avant que la suivante ne commence à se développer. Cette croissance 2D se produit lorsque l'énergie d'adsorption du métal sur le substrat est supérieure à l'énergie de cohésion du métal. Ce type de croissance se produit généralement lorsque le métal et le substrat sont chimiquement similaires, comme illustré dans la Figure I-12 (a).

b. Mode de croissance 3D (mécanisme de Volmer-Weber) :

Dans ce cas, le dépôt ne recouvrira pas toute la surface du substrat, et une croissance tridimensionnelle se produira. La couverture complète de la surface du substrat nécessite plusieurs couches atomiques. Ce phénomène se produit lorsque l'énergie de surface (d'adsorption) des atomes métalliques sur le substrat est inférieure à l'énergie de surface (de cohésion) du métal. Ce mode de croissance peut être utilisé pour la réalisation de nanostructures, comme montré dans la Figure I-12 (b).

c. Mode de croissance 2D suivie d'une croissance 3D (mécanisme de Stranski-Krastanov) :

Dans ce cas, le premier plan atomique couvre la surface du substrat par un processus 2D, et la croissance des couches suivantes se poursuit sous forme d'îlots, comme illustré dans la Figure I-12 (c).

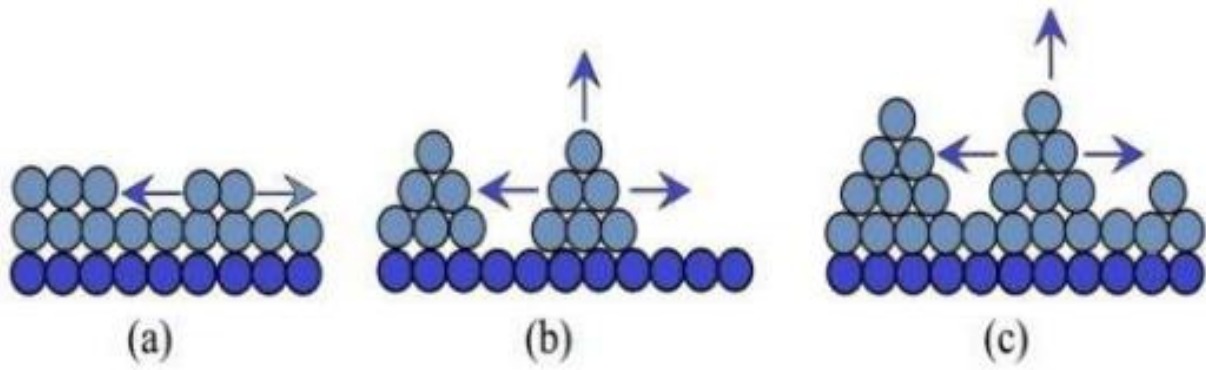


Figure I-12. Modes de croissance, (a) 2D (Frank-Van der Merve), (b) 3D (Volmer-Weber) et (c) 2D suivi par 3D (Stranski-Krastanov) [12].

I.8.4.2. Le modèle de Scharifker-Hills

Scharifker et Hills, proposent un modèle plus général prenant en compte les phénomènes de recouvrement ainsi que le caractère tridimensionnel de la nucléation. Ce modèle aborde efficacement la question de la croissance des germes en 3D. Selon ce modèle, la vitesse de croissance tridimensionnelle (3D) lors de la déposition électrochimique dépend du mécanisme de nucléation et de croissance. Les modèles de déposition électrochimique sur un substrat supposent que la nucléation se produit en surface, au niveau de sites spécifiques. Ce processus est généralement décrit selon deux mécanismes : la nucléation instantanée et la nucléation progressive [12].

a. Nucléation instantanée :

Lorsque la vitesse de nucléation est élevée, tous les sites actifs présents à la surface sont occupés dès les premiers instants du dépôt, ce qui correspond à une nucléation instantanée [26]. Dans le cas d'une nucléation instantanée suivie d'une croissance tridimensionnelle (3D) contrôlée par la diffusion, le courant $i(t)$ s'exprime selon la relation suivante [12] :

$$i(t) = \frac{n \cdot F \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot C}{\pi^{\frac{1}{2}} \cdot t^{\frac{1}{2}}} \left\{ 1 - \exp \left[-N_0 \pi D t \left(\frac{8 \pi C M}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right\} \quad \dots(I-5)$$

Cette équation est généralement normalisée par le courant maximal i_{\max} et le temps correspondant t_{\max} [28] :

$$\left(\frac{i}{i_{\max}} \right)^2 = 1,9542 \left(\frac{t_{\max}}{t} \right) \left[1 - \exp \left(-1,2564 \frac{t}{t_{\max}} \right) \right]^2 \quad \dots(I-6)$$

Par ailleurs, le coefficient de diffusion de l'ion métallique D peut être déterminé à partir du produit $i_{\max}^2 \cdot t_{\max}$ [26] :

$$D = \frac{i_{\max}^2 \cdot t_{\max}}{0,1629(nFC)^2} \quad \dots(I-7)$$

La densité de nucléation N_0 est, quant à elle, calculée directement à partir des valeurs de i_{\max} et t_{\max} grâce à la relation suivante [26] :

$$N_0 = 0,065 \left(\frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{nFC}{i_{\max} \cdot t_{\max}} \right)^2 \quad \dots(I-8)$$

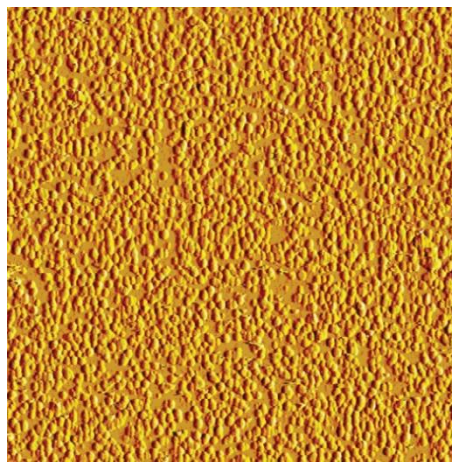


Figure I-13. Image topographique (AFM) d'une nucléation instantanée [26].

b. Nucléation progressive :

Lorsque la vitesse de nucléation est faible, les germes apparaissent progressivement au cours du temps sur les différents sites de la surface : on parle alors de nucléation progressive [28]. Pour une nucléation progressive accompagnée d'une croissance tridimensionnelle (3D) contrôlée par la diffusion, la densité de courant $i(t)$ s'exprime comme suit [12] :

$$i(t) = \frac{n \cdot F \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot C}{\pi^{\frac{1}{2}} \cdot t^{\frac{1}{2}}} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{2}{3} AN_0 \pi D t^2 \left(\frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right\} \quad \dots(I-9)$$

Cette équation peut être normalisée par le courant maximal i_{\max} et le temps t_{\max} [28] :

$$\left(\frac{i}{i_{\max}} \right)^2 = 1,2254 \left(\frac{t_{\max}}{t} \right) \left[1 - \exp \left(-2,3367 \frac{t^2}{t_{\max}^2} \right) \right]^2 \quad \dots(I-10)$$

Le coefficient de diffusion de l'ion métallique D peut être calculé comme suit [26] :

$$D = \frac{i_{\max}^2 \cdot t_{\max}}{0,2598(nFC)^2} \quad \dots(I-11)$$

Enfin, la vitesse de nucléation AN₀ peut être déterminée à l'aide de l'équation suivante [26] :

$$AN_0 = 0,2898 \left(\frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{-\frac{1}{2}} \frac{(nFC)^2}{i_{\max}^2 \cdot t_{\max}^3} \quad \dots(I-12)$$

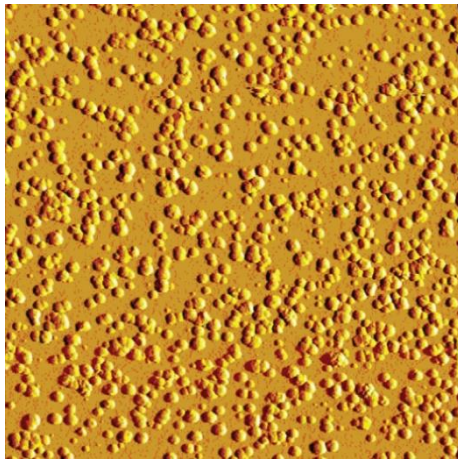


Figure I-14. Image topographique (AFM) d'une nucléation progressive [26].

Le mécanisme de nucléation est vérifié en comparant les résultats expérimentaux issus des données chronoampérométriques avec la courbe des grandeurs sans dimensions $(i/i_{\max})^2$ en fonction de (t/t_{\max}) [12].

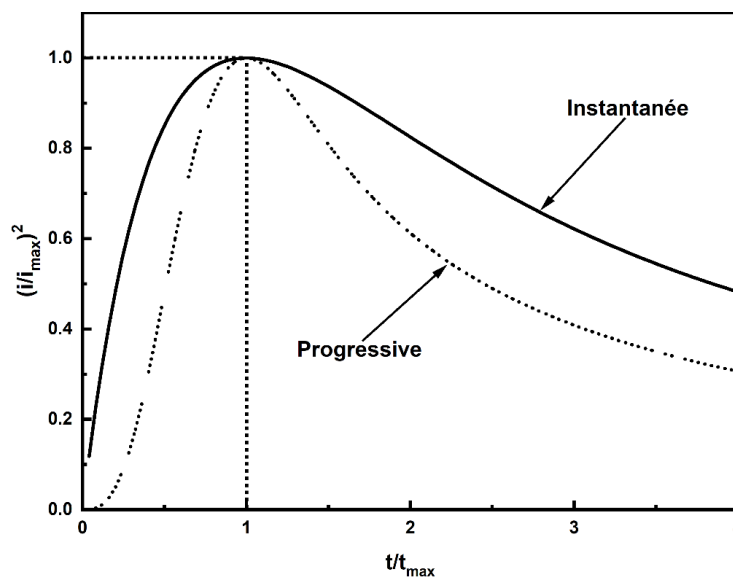


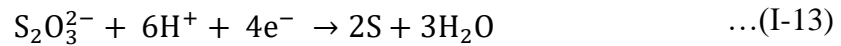
Figure I-15. Courbe théorique adimensionnelles d'une nucléation instantanée et d'une nucléation progressive [26].

I.8.5. Électrodéposition de couches minces de SnS en présence de citrate de sodium

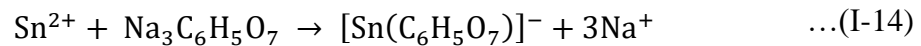
La technique d'électrodéposition du SnS dans notre cas consiste à préparer ce matériau à partir d'un bain électrolytique contenant des ions Sn-S sous forme de $(\text{SnCl}_2, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$. Au début de l'électrolyse, les cations se déchargent sur la surface cathodique. Lorsque leur concentration devient suffisante, les germes peuvent se former et les cristaux se développent selon des directions privilégiées [12].

La formule de réaction du processus de dépôt de couches minces de SnS [29] :

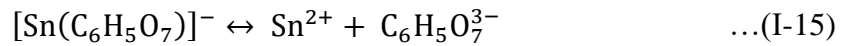
Tout d'abord, dans une solution acide, le soufre élémentaire est libéré de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ par la réaction suivante :



Dans des conditions acides fortes, les anions $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ se coordonnent avec Sn^{2+} pour former un complexe, ce qui empêche la formation de précipitation d'hydroxyde d'étain :



Après cela, l'étain est réoxydé et réduite :



Sn et S sont réduits à la cathode pour former SnS :



Références bibliographiques

1. T. Ackermann et L. Söder, « An overview of wind energy-status 2002 », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 6, pp. 67–128, 2002, doi: 10.1016/S1364-0321(02)00008-4.
2. J. Ness et B. Moghtaderi, « Chapter 1: Biomass and Bioenergy », dans *Coal-Biomass Cofiring Handbook*, janv. 2007.
3. G. E. Halkos et E.-C. Gkampoura, « Reviewing Usage, Potentials, and Limitations of Renewable Energy Sources », *Energies*, vol. 13, no. 11, p. 2906, 2020, doi: 10.3390/en13112906.
4. O. Ellabban, H. Abu-Rub et F. Blaabjerg, « Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 39, pp. 748–764, 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.07.113.
5. R. A. Marques Lameirinhas, J. P. N. Torres et J. P. de Melo Cunha, « A Photovoltaic Technology Review: History, Fundamentals and Applications », *Energies*, vol. 15, no. 5, p. 1823, 2022, doi: 10.3390/en15051823.
6. R. Kihal, Thèse de doctorat « Préparation par électrodéposition de semi-conducteurs en couche minces à base d'étain pour des cellules photovoltaïques », Département de Génie des Procédés, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2018.
7. S. Garcia Mayo, Mémoire de Master « Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): the future of consumer electronics? », Department of Building Engineering, Energy Systems and Sustainability Science, University of Gävle, 2021.
8. S. Bouzaghrou et D. Berrian, Mémoire de Master « Développement des modèles mathématiques d'un générateur photovoltaïque défectueux », Département d'Électrotechnique, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, 2015.
9. Y. Djeddour et F. Bakouche, Mémoire de Master « Réalisation et caractérisation d'une cellule Grätzel », Département d'Électronique, Université SAAD DAHLAB de Blida, 2018.
10. J. Pastuszak et P. Węgierek, « Photovoltaic Cell Generations and Current Research Directions for Their Development », *Materials*, vol. 15, p. 5542, 2022, doi: 10.3390/ma15165542.

11. V. M. Fthenakis, « Life cycle impact analysis of cadmium in CdTe PV production », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 8, pp. 303–334, 2004, doi: 10.1016/j.rser.2003.12.001.
12. M. Hamla, Thèse de doctorat « Synthèse et caractérisation par voie électrochimique de couches minces quaternaires de type $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) », Département de Génie des Procédés, Université Ferhat Abbas – Sétif 1, 2016.
13. H. Takatsuka, Y. Yamauchi, Y. Takeuchi, M. Fukagawa, K. Kawamura, S. Goya et A. Takano, « The world's largest high efficiency thin film silicon solar cell module », *Conférence IEEE*, pp. 2028–2033, 2006.
14. F. Abdo, Thèse de doctorat « Croissance de couches minces de silicium par épitaxie en phase liquide à basse température pour application photovoltaïque », Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA Lyon), Formation doctorale : Matériaux de Lyon, Spécialité : Matière Condensée, Surface et Interface, 2007.
15. J. Halme, P. Vahermaa, K. Miettunen et P. Lund, « Device physics of dye solar cells », *Advanced Materials*, vol. 22, no. 35, pp. E210–E234, 2010. doi:10.1002/adma.201000726.
16. A. Benyahiaoui, Mémoire de Master « Étude du comportement électrochimique de sulfure de zinc ZnS en milieu complexé au citrate », Département des Sciences de la Matière, Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi–Bordj Bou Arreridj, 2017.
17. F. Ynineb, Mémoire de Magister « Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO) », Département de Physique, Université Mentouri Constantine, 2010.
18. J. Chao, Z. Xie, X. Duan, Y. Dong, Z. Wang, J. Xu, B. Liang, B. Shan, J. Ye, D. Chen, et G. Shen, « Visible-light-driven photocatalytic and photoelectrochemical properties of porous SnS_x ($x = 1,2$) architectures », *CrystEngComm*, vol. 14, pp. 3163–3168, 2012. doi: 10.1039/c2ce06586j.
19. M. Dekhili, Mémoire de Master « Effet du substrat sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de sulfure d'étain (SnS) », Département de Physique, Université Mohammed Seddik Ben Yahia - Jijel, 202
20. C. Gao, H. Shen, T. Wu, L. Zhang, et F. Jiang, « Preparation and the growth mechanism of zinc blende structure tin sulfide films by successive ionic layer adsorption and reaction »,

- Journal of Crystal Growth, vol. 312, pp. 3009–3013, 2010. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2010.07.001.
21. K. Santhosh Kumar, C. Manoharan, S. Dhanapandian, A. Gowri Manohari, et T. Mahalingam, « Effect of indium incorporation on properties of SnS thin films prepared by spray pyrolysis », *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 2014. doi: 10.1016/j.ijleo.2014.01.144.
 22. E. C. Greyson, J. E. Barton, et T. W. Odom, « Tetrahedral Zinc Blende Tin Sulfide Nano- and Microcrystals », *Small*, vol. 2, no. 3, pp. 368–371, 2006. doi: 10.1002/sml.200500460.
 23. L. A. Burton et A. Walsh, « Phase Stability of the Earth-Abundant Tin Sulfides SnS, SnS₂, and Sn₂S₃ », *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, pp. 24262–24267, 2012. DOI: 10.1021/jp309154s.
 24. D. I. Bletska, « PHASE EQUILIBRIUM IN BINARY SYSTEMS AIVBVI - Part. III Systems Sn-Chalcogenides », *J. Ovonic Res.*, vol. 1, no. 5, pp. 61–69, oct. 2005.
 25. S. Andrieu, « Introduction aux couches minces et aux réseaux », présenté à l'École Franco-Roumaine : Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides, Brasov, 2003.
 26. M. R. Khelladi, Thèse de doctorat « Étude des mécanismes de l'électrodéposition des alliages Co-Cu sur un substrat semi-conducteur », Département de Chimie, Université Ferhat Abbas – Sétif, 2012.
 27. A. Naidji et S. Merakchi, Mémoire de Master « Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre », Département des Sciences de la Matière, Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi – Bordj Bou Arreridj, 2021.
 28. S. Derbal, Mémoire de Magister « Electrodeposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn », Département de Génie des Procédés, Université Ferhat Abbas – Sétif 1, 2014.
 29. M. Cao, K. Yao, Z. Chen, Y. Guan, X. Zhang, J. Huang, Y. Sun, J. Lai, M. Chen, L. Wang, Y. Shen, et N. Dai, « Enhanced photoelectrochemical water splitting with template-free electrodeposition of SnS nanorods photoelectrode », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 830, p. 154729, 2020. doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154729.

Chapitre II

Techniques Expérimentales

Introduction

Ce chapitre décrit les étapes expérimentales liées à l'élaboration et à la caractérisation des couches minces de SnS par électrodéposition. Il présente le dispositif expérimental, les équipements électrochimiques utilisés, la préparation des substrats, ainsi que les techniques d'analyse électrochimiques employées. Le traitement thermique des couches et la spectroscopie UV-Visible, utilisée pour déterminer le gap optique, sont également abordés.

II.1. Dispositif expérimental

II.1.1. Montage et appareillage électrochimique

L'expérimentation repose sur un montage électrochimique classique à trois électrodes, dont le schéma de principe est illustré dans la Figure II-1.

Ce montage se compose des éléments suivants :

II.1.1.1. Potentiostat/Galvanostat

L'appareil utilisé est un générateur de courant Voltalab PGZ-301, piloté par le logiciel VoltaMaster 4, qui permet de contrôler et d'enregistrer les données en fonction de la technique électrochimique sélectionnée. Ce dispositif offre la possibilité de tracer directement la courbe de polarisation (I, E), tout en corrigeant automatiquement la chute ohmique induite par la résistance de l'électrolyte entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

II.1.1.2. Cellule électrochimique

Toutes les expériences électrochimiques sont réalisées dans une cellule en verre PYREX, contenant un électrolyte (dont la composition sera précisée ultérieurement). Trois électrodes y sont immergées : l'électrode de travail, l'électrode auxiliaire et l'électrode de référence, comme illustré dans la Figure II-1.

II.1.1.3. Électrodes

- a. Electrode de travail :** Dans cette étude, l'électrode de travail utilisée est une électrode de platine pour l'étude du comportement électrochimique, et un substrat en ITO (Indium Tin Oxide) pour les dépôts.
- b. Electrode auxiliaire :** Permet le passage et la mesure du courant. Généralement en platine, carbone ou du matériau à déposer, sa grande surface assure une répartition homogène du courant. Dans notre cas, une contre-électrode en platine a été utilisée. Cette configuration

concentre les lignes de champ électrique autour de l'électrode de travail, localisant ainsi la résistance de la solution (R_s) à son voisinage immédiat. Cela garantit que R_s reste pratiquement indépendante de la position de l'électrode de référence, sauf dans les électrolytes résistifs où son placement devient plus critique. De plus, la grande surface de la contre-électrode réduit la densité de courant, minimisant ainsi sa polarisation [1, 2].

- c. **Electrode de référence** : C'est une électrode qui possède un potentiel constant et doit être réversible, non polarisable et dotée d'une densité de courant d'échange élevée, facilitant ainsi les réactions électrochimiques. Parmi les différentes électrodes de référence, l'électrode argent/chlorure d'argent/chlorure de potassium saturé (Ag/AgCl/KCl_{sat.}) est particulièrement prisée pour sa simplicité de construction et sa fiabilité. C'est celle que nous avons utilisée pour l'élaboration de notre dépôt. Son modèle macroscopique comprend une tige d'argent immergée dans une solution riche en ions Cl^- , comme le KCl, enfermée dans un tube de verre et séparée de la solution d'essai par une membrane et un pont salin. Son potentiel standard est de 0,22 V à une activité unitaire de Cl^- [3].

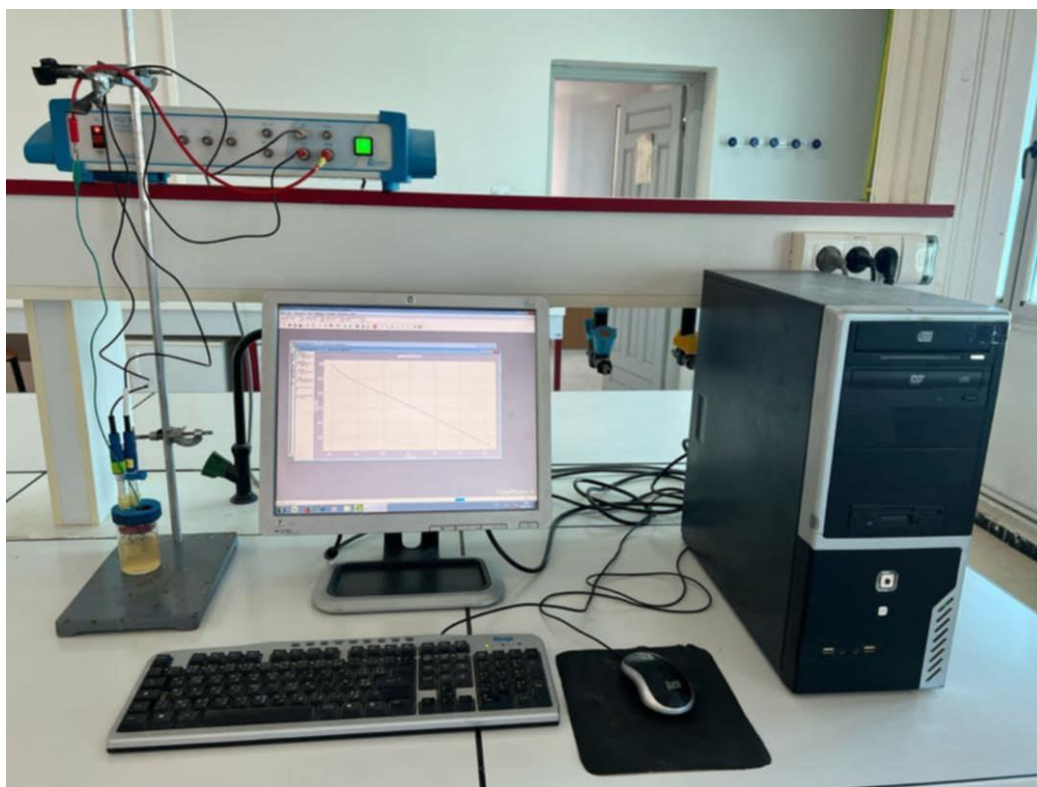


Figure II-1. Système électrochimique à trois électrodes.

II.1.2. Description du milieu d'étude

L'électrolyte joue un rôle clé en fournissant les espèces nécessaires aux réactions électrochimiques. Pour la préparation des dépôts, nous avons utilisé une solution électrolytique à base de citrate de sodium dihydraté trisodique ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) comme électrolyte support, dont la composition est la suivante :

- Citrate de sodium (électrolyte support) : 0,15 M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$
- Chlorure d'étain (source d'étain) : 0,02 M SnCl_2
- Thiosulfate de sodium (source de soufre) : 0,02 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

II.1.3. Préparation des substrats

La qualité du dépôt est directement liée à l'état de surface du substrat. Un nettoyage minutieux est donc essentiel pour garantir une surface exempte de rayures et de contaminations visibles à l'œil nu. Ces conditions sont indispensables pour assurer l'uniformité et l'adhérence optimale du dépôt.

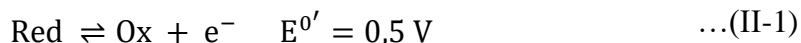
La préparation des substrats s'effectue en trois étapes :

- **Dégraissage chimique** : Immersion dans une solution d'acétone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) pendant 5 minutes, suivie d'un rinçage à l'eau distillée.
- **Décapage chimique** : Traitement dans une solution d'acide nitrique (HNO_3) diluée avec un volume équivalent d'eau distillée, pendant quelques secondes.
- **Rinçage** : Lavage à l'eau distillée, suivi d'un séchage à l'air libre.

II.2. Techniques électrochimiques

II.2.1. Voltampérométrie cyclique

Une expérience de voltampérométrie cyclique consiste à balayer linéairement le potentiel d'une électrode de travail par rapport à une électrode de référence, dans les directions aller et retour (Figure II-2a), tout en mesurant le courant. Si la solution contient la forme réduite (Red) d'un couple redox, le potentiel de l'électrode de travail est balayé à partir d'un potentiel initial E_i , au-delà du potentiel redox standard $E^{0'}$, entraînant l'oxydation de Red en Ox. Au potentiel d'inversion E_s , le balayage anodique (potentiel positif) est inversé et le potentiel est balayé en sens inverse, de E_s jusqu'au potentiel final E_f , généralement égal à E_i . Ce balayage cathodique (potentiel négatif) induit alors la réduction de Ox en Red [4].



Les formes d'onde potentielles de deux expériences de voltampérométrie cyclique, réalisées à des vitesses de balayage différentes, sont illustrées dans la Figure II-2a. Le courant résultant du balayage du potentiel de l'électrode est ensuite tracé en fonction du potentiel, générant un voltammogramme cyclique (Figure II-2b). Comme l'indiquent les axes, chaque voltammogramme cyclique est caractérisé par deux paramètres principaux : le potentiel et le courant. Deux potentiels caractéristiques sont les potentiels de pic anodique E_{pa} et cathodique E_{pc} , qui sont généralement distincts. La moyenne de ces deux potentiels de pic, notée $E_{1/2}$, coïncide avec le potentiel standard $E^{0'}$ pour un couple redox réversible. Un autre paramètre clé du voltammogramme est le courant, en particulier le courant de pic [4].

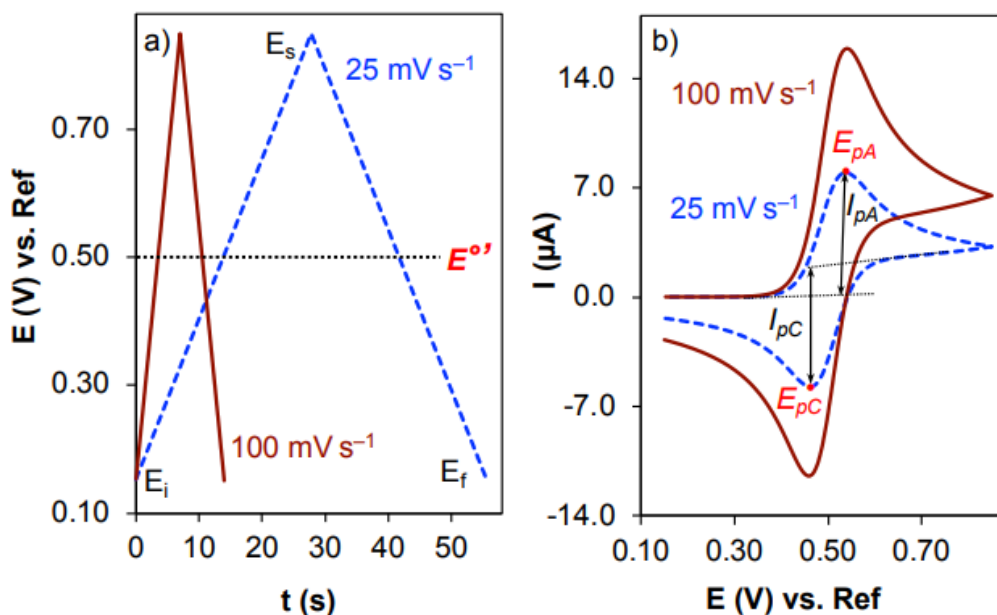


Figure II-2. (a) Forme d'onde des potentiels appliqués en fonction du temps lors d'une voltampérométrie cyclique avec un composé électroactif ($E^{0'} = 0,5 \text{ V}$).
(b) Voltammogrammes cycliques correspondants [4].

L'expérience de voltampérométrie cyclique est réalisée dans une solution au repos, où la diffusion est le principal mode de transfert de masse. La zone proche de l'électrode, affectée par le transfert électronique et la diffusion, est appelée couche de diffusion. Le courant, dépendant de ses dimensions, varie avec la vitesse de balayage. Après un pic, il décroît jusqu'à un état stationnaire, formant la courbe en « bec de canard ». Cette réponse s'explique par l'épuisement des espèces redox dans la couche de diffusion, le courant stationnaire étant défini par la diffusion depuis la solution en vrac [4].

L'analyse des courbes cathodique et anodique permet de déterminer la réversibilité du processus électrochimique [1] :

- **Dans un système réversible**, l'échange électronique à l'électrode est rapide et les coefficients de diffusion des espèces oxydée et réduite sont similaires. Dans ce cas, le potentiel standard apparent est donné par : $E^{0'} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$, et la séparation entre les pics permet de déterminer le nombre d'électrons échangés n .

À 25 °C, on a : $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0,059}{n}$, et pour un système stable, $\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = 1$.

- **Dans un système irréversible**, $\Delta E_p > \frac{0,059}{n}$ et $\frac{i_{pa}}{i_{pc}} \neq 1$, influencé par la vitesse de balayage, le potentiel d'inversion et la chute ohmique, notamment en milieu non aqueux. Toutefois, la valeur $\frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$ reste une estimation pertinente du potentiel redox, permettant d'évaluer l'effet des substituants et la nature des atomes sur le pouvoir oxydo-réducteur des composés étudiés.

Le courant dans le circuit résulte de deux contributions : le courant faradique, lié aux réactions d'oxydo-réduction, et le courant capacitif, associé à la double couche électrique [1] :

$$i = i_c + i_f = \frac{dQ_c}{dt} + \frac{dQ_f}{dt} \quad \dots(\text{II-2})$$

Où : i est le courant total, i_c et i_f les courants capacitif et faradique, Q_c et Q_f les charges correspondantes, et t le temps.

L'expression du courant faradique dépend du système étudié et peut varier en fonction de la vitesse de balayage, permettant ainsi d'évaluer la réversibilité de la réaction ou la présence d'espèces adsorbées. Il est également influencé par la concentration de l'espèce électroactives et la surface de l'électrode [1]. Pour éliminer cet effet, il est courant de normaliser le courant par l'aire de l'électrode et de l'exprimer sous forme de densité de courant.

Dans cette étude, toutes les mesures sont exprimées en fonction de l'aire géométrique de l'électrode, et la densité de courant est donnée en $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

II.2.2. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie (CA) est une technique électrochimique où un potentiel est appliqué et le courant est mesuré en fonction du temps. Elle est particulièrement utile pour l'étude des processus impliquant la formation d'une nouvelle phase, notamment les dépôts métalliques. Grâce aux modèles théoriques, elle permet d'analyser quantitativement les phénomènes transitoires de nucléation et de croissance cristalline. Pour un système rapide contrôlé par diffusion, l'évolution du courant au cours du temps suit l'équation de Cottrell en l'absence de complications cinétiques [5] :

$$i = nFC \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \dots(\text{II-3})$$

Avec :

- i : Densité du courant appliquée ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$).
- n : Nombre d'électrons d'échange.
- F : Constante de Faraday ($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).
- D : Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).
- C : Concentration ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$).
- t : Temps (s).

La courbe courant-temps associée à la germination tridimensionnelle (Figure II-3) se divise en trois zones distinctes [6, 7] :

Zone 1 : Correspond à la charge de la double couche électrique et au temps requis pour l'apparition des premiers germes.

Zone 2 : Représente la croissance des germes nouvellement formés.

Zone 3 : Marque le moment où la diffusion des ions en solution devient l'étape limitante de la réaction.

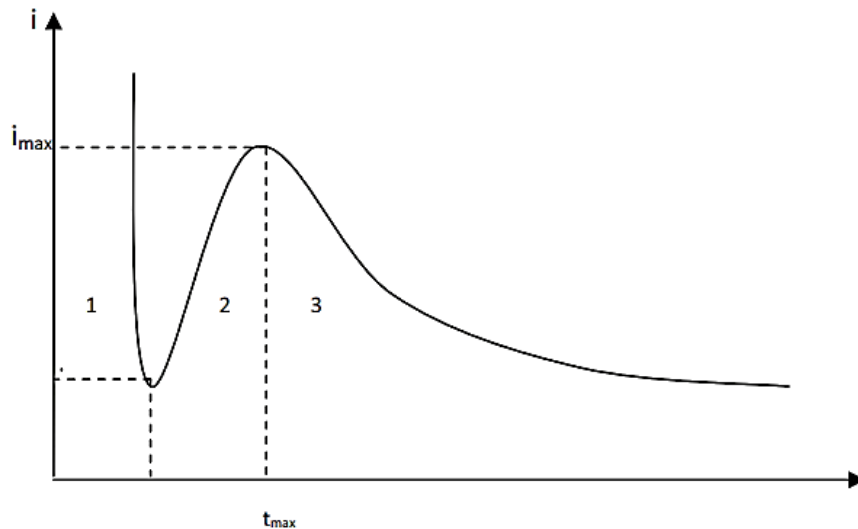


Figure II-3. Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D) [5].

II.2.3. Chronocoulométrie

La chronocoulométrie (CC) découle de la chronoampérométrie (CA) en intégrant le courant pour étudier l'évolution de la charge Q (C) au cours du temps. Elle est souvent privilégiée à la CA en raison de ses avantages expérimentaux [8] :

- Une meilleure résolution signal/bruit grâce à l'intégration.
- Une augmentation du signal au fil du temps, facilitant la prise en compte des effets de la double couche.
- Le contrôle de l'épaisseur des films déposés est possible en appliquant une charge appropriée, calculée à l'aide de la loi de Faraday :

$$m = \frac{MIt}{nF} = \frac{MQ}{nF} = \rho \cdot S \cdot e \quad \dots(\text{II-4})$$

Avec :

- e : Épaisseur du dépôt (cm),
- M : Masse molaire de l'espèce déposée ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$),
- Q : Charge faradique (C),
- n : Nombre d'électron mis en jeu dans le processus électrochimique,
- F : Constante de Faraday ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$),
- ρ : Masse volumique du matériau déposé ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$),
- S : Surface de l'électrode (cm^2).

II.2.4. Droite de Tafel

La stabilité d'un dépôt électrolytique est un critère essentiel pour garantir la qualité d'un matériau. Lorsqu'un métal subit une corrosion dans un électrolyte et que les réactions anodique et cathodique suivent la loi de Tafel, la vitesse de corrosion peut être déterminée à partir des droites de Tafel associées. En extrapolant les segments linéaires de la courbe $\text{Log } i = f(E)$ jusqu'à leur intersection (Figure II-4), on obtient le potentiel de corrosion E_{corr} en abscisse et le logarithme du courant de corrosion I_{corr} en ordonnée. Les pentes des droites de Tafel permettent d'estimer les constantes β_a et β_c , fournissant des informations sur les réactions électrochimiques mises en jeu [9].

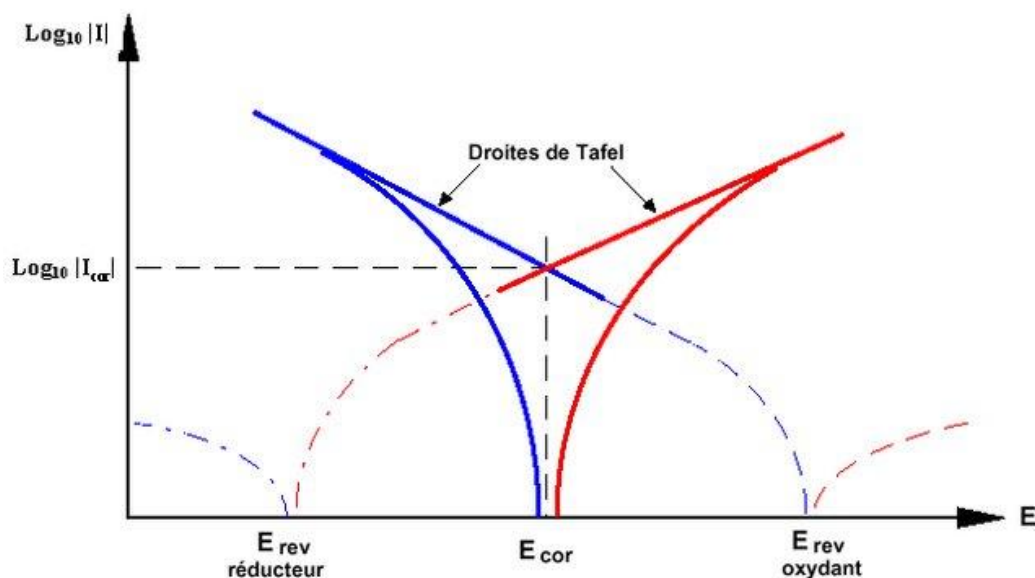


Figure II-4. Représentation schématique d'un système de corrosion (échelle semi-log) [10].

Cette méthode, facilement réalisable en laboratoire, présente néanmoins certaines limites [9] :

- L'identification des zones linéaires sur les courbes $E = f(\text{Log } I)$ peut être compliquée en raison de dégagements gazeux (H_2) ou d'effets de migration (polarisation de concentration).
- Si l'on s'éloigne trop de E_{corr} , d'autres réactions électrochimiques peuvent intervenir et fausser les résultats.
- Les potentiels appliqués à l'électrode sont parfois élevés (généralement plus de 100 mV, soit ± 50 mV autour de E_{corr}), ce qui peut altérer l'état de surface du métal et modifier I_{corr} . Par conséquent, un suivi de I_{corr} en fonction du temps d'immersion dans un milieu corrosif est difficilement réalisable.

II.2.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique non stationnaire permettant d'analyser les étapes élémentaires du processus électrochimique global. Elle repose sur l'application d'une modulation sinusoïdale de faible amplitude (quelques millivolts) au potentiel de l'électrode, tout en mesurant la réponse en courant sur une gamme de fréquences du signal perturbateur (Figure II-5) [1].

À un instant t , le potentiel de l'électrode est défini par une composante stationnaire E_0 et un terme sinusoïdal [1] :

$$E_t = E_0 + |\Delta E| \sin \omega t \quad \dots(\text{II-5})$$

Où ωt est la pulsation du signal, liée à la fréquence par $\omega = 2\pi f$, et ΔE représente son amplitude.

La modulation sinusoïdale du potentiel génère un courant sinusoïdal, superposé au courant stationnaire et déphasé d'un angle ϕ . Il s'exprime comme suit [1] :

$$I_t = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t - \phi) \quad \dots(\text{II-6})$$

Pour une fréquence donnée, l'impédance électrochimique est définie comme [1, 11] :

$$Z(\omega) = \frac{E_t}{I_t} \quad \dots(\text{II-7})$$

Après réarrangement mathématique, elle s'écrit [1, 11] :

$$Z(\omega) = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|} (\cos \phi + j \sin \phi) = |Z| e^{j\phi} \quad \dots(\text{II-8})$$

Dans le plan complexe, l'impédance est représentée par un vecteur défini par son module $|Z|$ et son angle de déphasage ϕ . Elle peut également s'exprimer comme la somme d'une partie réelle et d'une partie imaginaire [1, 11] :

$$Z = Z_{re} + jZ_{im} \quad \dots(\text{II-9})$$

On démontre que :

$$|Z| = \sqrt{Z_{re}^2 + Z_{im}^2} \quad \dots(\text{II-10})$$

et :

$$\tan \phi = \frac{Z_{im}}{Z_{re}} \quad \dots(\text{II-11})$$

La représentation graphique de l'impédance $Z = Z_{re} + jZ_{im}$ dans le plan complexe pour différentes fréquences est appelée diagramme de Nyquist, où la fréquence n'apparaît qu'indirectement. En revanche, le diagramme de Bode représente le logarithme du module et l'angle de déphasage de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence. L'analyse fréquentielle de l'impédance électrochimique permet d'identifier les phénomènes élémentaires selon leur fréquence caractéristique (ou constante de temps) : les phénomènes rapides, comme le transfert de charge, sont observés aux hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents, tels que la diffusion ou l'adsorption, se manifestent à basses fréquences [1].

Lorsque les constantes de temps des différentes étapes ne sont pas bien séparées, il peut être utile de modéliser l'impédance par un circuit électrique équivalent composé d'éléments passifs. Par exemple, le circuit équivalent présenté dans la Figure II-5 décrit une interface électrochimique simple, où R_s représente la résistance de la solution, R_{ct} la résistance de transfert de charge, et C_{dc} la capacité de la double couche [1].

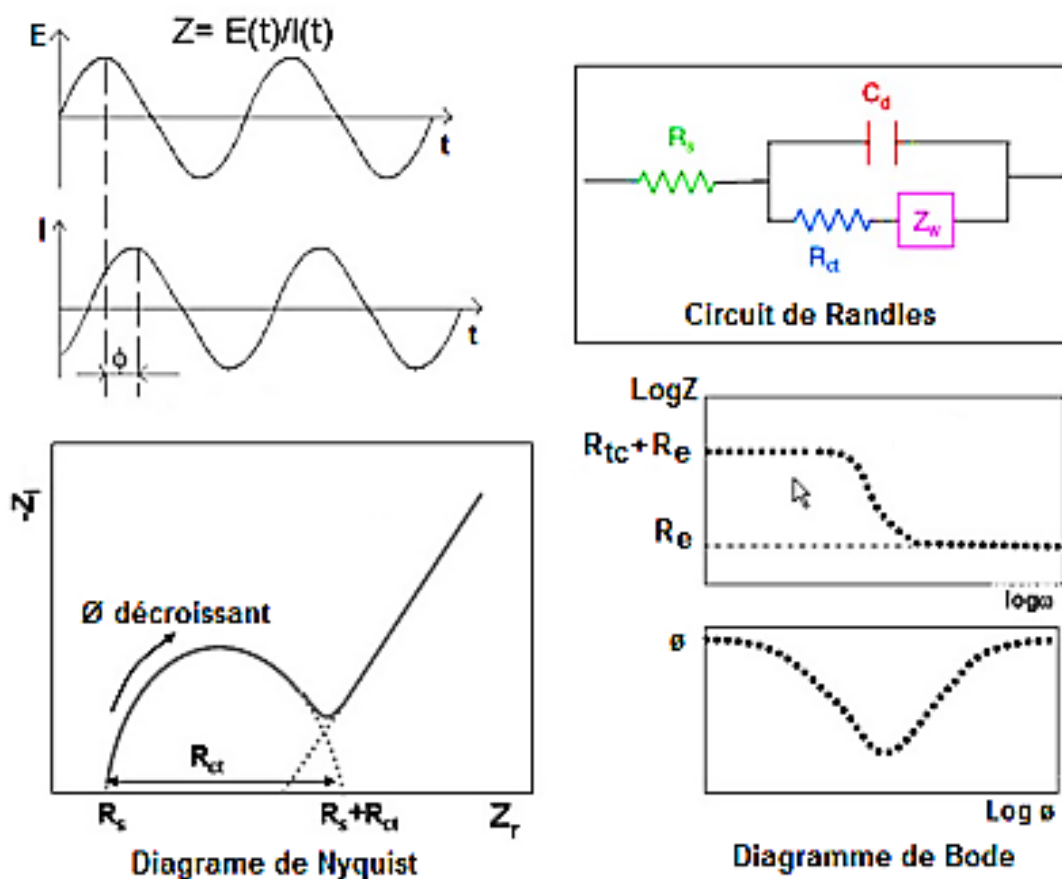


Figure II-5. Schéma de principe de l'impédance électrochimique [1].

II.3. Traitement thermique des films minces

Le traitement thermique est une étape essentielle pour améliorer la cristallinité des couches minces. Il est donc crucial d'optimiser les paramètres de séchage et de recuit afin d'obtenir les propriétés souhaitées des films. Dans ce travail, les couches de SnS ont été traitées thermiquement dans un four à moufle sous air à 250 °C pendant 30 minutes, permettant ainsi d'atteindre la structure cristalline recherchée.

II.4. Caractérisation optique

II.4.1. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une technique analytique rapide qui mesure l'absorbance ou la transmittance de la lumière. Bien que l'UV s'étende de 100 à 380 nm, et le visible jusqu'à 800 nm, la plupart des spectrophotomètres couvrent de 200 à 1100 nm. La spectroscopie UV-Vis est efficace entre 200 et 800 nm ; au-delà de 800 nm, c'est l'infrarouge, et en dessous de 200 nm, l'UV sous vide [12].

Les spectrophotomètres UV-Vis dirigent une source lumineuse à travers un échantillon, où une lampe au tungstène émet la lumière visible et une lampe D2 génère les rayons ultraviolets. Le rayonnement électromagnétique est ensuite dirigé vers un monochromateur qui sélectionne les longueurs d'onde à envoyer vers l'échantillon, tandis qu'un détecteur placé sur le côté opposé enregistre la lumière transmise, comme illustré dans la Figure II-6. Les graphiques obtenus montrent une ligne de base avec des pics vers le haut. L'axe des abscisses indique la longueur d'onde en nanomètres (nm), tandis que l'axe des ordonnées représente l'absorbance (A), qui est une grandeur sans unité. La transmittance exprime la quantité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde, et l'intérêt principal se porte sur le pic d'absorbance maximal, qui correspond à la longueur d'onde maximale λ_{\max} [12].

L'analyse des courbes illustrant la variation relative de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde (nm) dans le domaine UV-visible a permis de déterminer plusieurs propriétés optiques de la couche étudiée, notamment la transmittance optique, le coefficient d'absorption et l'énergie de gap (E_g) [13].

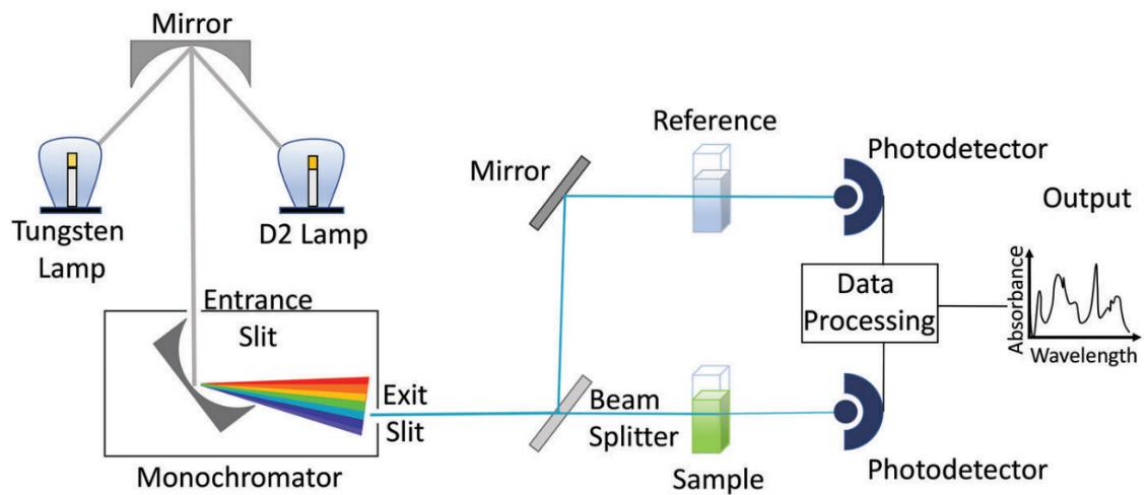


Figure II-6. Schéma d'un spectrophotomètre UV-Vis à double faisceau [12].

Les mesures expérimentales sont effectuées avec un spectrophotomètre UV-Vis (Shimadzu UV-1900I) à double faisceau, l'un pour la référence, l'autre pour l'échantillon (Figure II-7).



Figure II-7. Spectrophotomètre UV-Vis (Shimadzu UV-1900I).

II.4.2. Détermination du gap optique

À partir du spectre de transmission d'une couche, le coefficient d'absorption α peut être déterminé à l'aide de l'équation suivante [14] :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T (\%)} \right) \quad \dots(\text{II-12})$$

Avec :

- d : Epaisseur de la couche (cm)
- T : Transmittance (%)

L'énergie de gap est déterminée par la formule de Tauc [15] :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad \dots(\text{II-13})$$

Où :

- A : Coefficient d'absorption (cm^{-1})
- h : Constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)
- ν : Fréquence (Hz)
- A : Constante
- E_g : Energie de gap (eV)

L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ jusqu'à l'axe des abscisses ($\alpha h\nu = 0$) a permis de déterminer l'énergie de gap (E_g) [13].

Références bibliographiques

1. M. Hamla, Thèse de doctorat « Synthèse et caractérisation par voie électrochimique de couches minces quaternaires de type $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) », Département de Génie des Procédés, Université Ferhat Abbas – Sétif 1, 2016.
2. C. M. A. Brett et A. M. O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. Oxford : Oxford University Press, 1993.
3. S. Mechaour, Thèse de doctorat « Étude de la corrélation entre les paramètres de l'électrodéposition et la morphologie de la surface nanostructurée de fils d'AgCl », Département de Génie Mécanique, Université de Batna 2 – Mostefa Ben Boulaïd, 2018.
4. M. Rafiee, D. J. Abrams, L. Cardinale, Z. Goss, A. Romero-Arenas et S. S. Stahl, « Cyclic Voltammetry and Chronoamperometry: Mechanistic Tools for Organic Electrosynthesis », *Chem. Soc. Rev.*, 2023. doi: 10.1039/x0xx00000x.
5. M. R. Khelladi, Thèse de doctorat « Étude des mécanismes de l'électrodéposition des alliages Co-Cu sur un substrat semi-conducteur », Département de Chimie, Université Ferhat Abbas – Sétif, 2012.
6. Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, A. I. Barrado, R. Pardo, E. Barrado et A. M. Martinez, « Electrochemical behaviour of dysprosium in the eutectic LiCl–KCl at W and Al electrodes », *Electrochim. Acta*, vol. 50, no. 11, p. 2047–2057, 2005. doi: 10.1016/j.electacta.2004.09.013.
7. Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, E. Barrado et A. M. Martinez, « Electrochemical behaviour of erbium in the eutectic LiCl–KCl at W and Al electrodes », *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 9, p. 1941–1951, 2006. doi: 10.1016/j.electacta.2005.07.004.
8. K. Daideche, Thèse de doctorat « Élaboration électrochimique des films minces de SnO_2 : effets des conditions d'électrodéposition », Département de Génie des Procédés, Université Ferhat Abbas Sétif-1, 2018.
9. A. Sourdot, Thèse de doctorat « La corrosion du titane en milieu buccal », Faculté d'Odontologie, Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2007.
10. E. A. Nouicer, Mémoire de Magister « Comportement électrochimique des alliages à base de titane dans un milieu aqueux », Département de Métallurgie et Génie des Matériaux, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2004.

11. H. Boudjehem, Thèse de doctorat « Synthèse et caractérisation des couches minces Ni-Mo et Ni-Mo-W pour application à la réaction de dégagement d'hydrogène en milieu alcalin », Département de Génie des Procédés, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2021.
12. F. S. Rocha, A. J. Gomes, C. N. Lunardi, S. Kaliaguine et G. S. Patience, « Experimental Methods in Chemical Engineering: Ultraviolet Visible Spectroscopy—UV-Vis », *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 96, p. 2512–2517, 2018. doi: 10.1002/cjce.23344.
13. R. Kihal, Thèse de doctorat « Préparation par électrodéposition de semi-conducteurs en couche minces à base d'étain pour des cellules photovoltaïques », Département de Génie des Procédés, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2018.
14. A. Taabouche, Thèse de doctorat « Étude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique », Département de Physique, Université Frères Mentouri Constantine, 2015.
15. B. Ghosh, M. Das, P. Banerjee et S. Das, « Fabrication and optical properties of SnS thin films by SILAR method », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, p. 6436–6440, 2008. doi: 10.1016/j.apsusc.2008.04.008.

Chapitre III

Résultats et Discussion

Introduction

Ce chapitre présente et analyse les résultats liés à l'élaboration et à la caractérisation des couches minces de SnS obtenues par électrodéposition. Il comprend une étude électrochimique préliminaire des réactifs, l'analyse de l'influence de la vitesse de balayage, l'examen du mécanisme de nucléation à l'aide du modèle de Scharifker-Hills, ainsi que l'évaluation du comportement électrochimique via les droites de Tafel et la spectroscopie d'impédance. Enfin, les propriétés optiques des couches sont étudiées pour déterminer le gap optique en vue d'applications photovoltaïques.

III.1. Élaboration des solutions précurseurs

La solution précurseur est préparée en utilisant une solution de citrate de sodium comme électrolyte complexe. Les réactifs sources des différents éléments constituant la couche y sont dissous à concentrations fixes, conformément aux valeurs présentées dans le Tableau III-1.

Tableau III-1. Composés chimiques utilisés dans la solution précurseur pour la synthèse du SnS.

Précurseurs	Concentrations
Chlorure d'étain ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0,02 M
Thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	0,02 M
Citrate de sodium ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0,15 M

III.2. Etude par Voltampérométrie cyclique

Afin de déterminer les potentiels de réduction en milieu aqueux des espèces électroactives, et d'évaluer l'influence de l'électrolyte support ainsi que de la vitesse de balayage sur la réduction des couches de SnS, des analyses électrochimiques ont été réalisées par voltampérométrie cyclique. Cette technique permet de mettre en évidence les réactions intermédiaires se produisant à la surface de l'électrode, telles que l'adsorption ou la formation de sites de nucléation. Les expériences ont été effectués sur un substrat de platine à $\text{pH} = 4,2$ et à une vitesse de balayage égale $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

III.2.1. Etude du comportement électrochimique du citrate de sodium

Le domaine de stabilité de l'électrolyte support constitue un paramètre essentiel dans l'analyse de tout système électrochimique. Afin d'étudier le comportement électrochimique sur substrat de platine, une voltampérométrie cyclique a été effectuée dans une solution de citrate de sodium (0,15 M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), dans un domaine de potentiel allant de -1,4 à 1,6 V, le voltammogramme obtenu est représenté dans la Figure III-1. En l'absence d'ions métalliques actifs (Sn^{2+} et S^{2-}), deux courants apparaissent : l'un cathodique, l'autre anodique, délimitant un large domaine d'inactivité électrochimique. Le dégagement d'oxygène débute à partir de 1,2 V, tandis qu'un fort courant cathodique est observé vers -0,8 V, attribué au dégagement d'hydrogène. Cela met en évidence la présence inévitable de cette réaction concurrente au cours de l'électrodéposition des métaux en milieu aqueux [1].

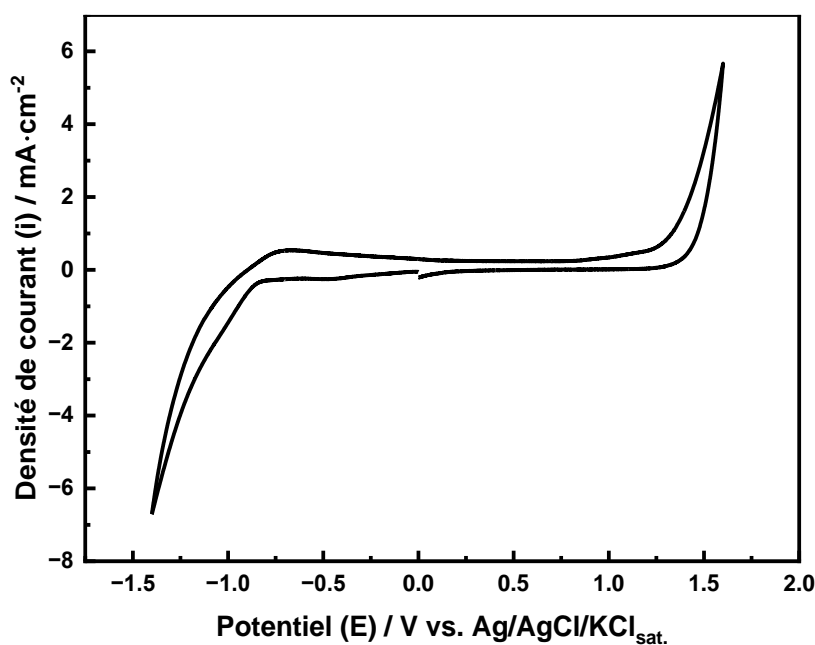


Figure III-1. Voltammogramme cyclique enregistré sur un substrat de Pt plongé dans une solution contenant 0,15 M de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, avec une vitesse de balayage de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

III.2.2. Etude du comportement électrochimique de l'étain

Une voltampérométrie cyclique a été réalisée afin d'analyser le comportement électrochimique de l'étain, en utilisant un substrat de platine plongé dans une solution contenant 0,02 M de SnCl_2 , dans un intervalle de potentiel compris entre -1,2 et 0,2 V. Le voltammogramme obtenu est illustré dans la Figure III-2.

Lors du balayage direct, la densité de courant reste quasi nulle jusqu'à environ -0,49 V, ce qui indique l'absence de réaction électrochimique significative. Au-delà de ce potentiel, une diminution progressive du courant est observée, signalant le début d'un processus de réduction. Cette évolution aboutit à un pic cathodique situé autour de -0,71 V, correspondant à la réduction des ions Sn^{2+} selon la réaction suivante [2] :



Au cours du balayage inverse, un croisement entre les branches cathodique et anodique est observé vers -0,44 V, révélateur de phénomènes de nucléation et de croissance [3]. Enfin, un pic anodique bien défini apparaît à environ -0,03 V, attribué à la dissolution de l'étain déposé dans la solution.

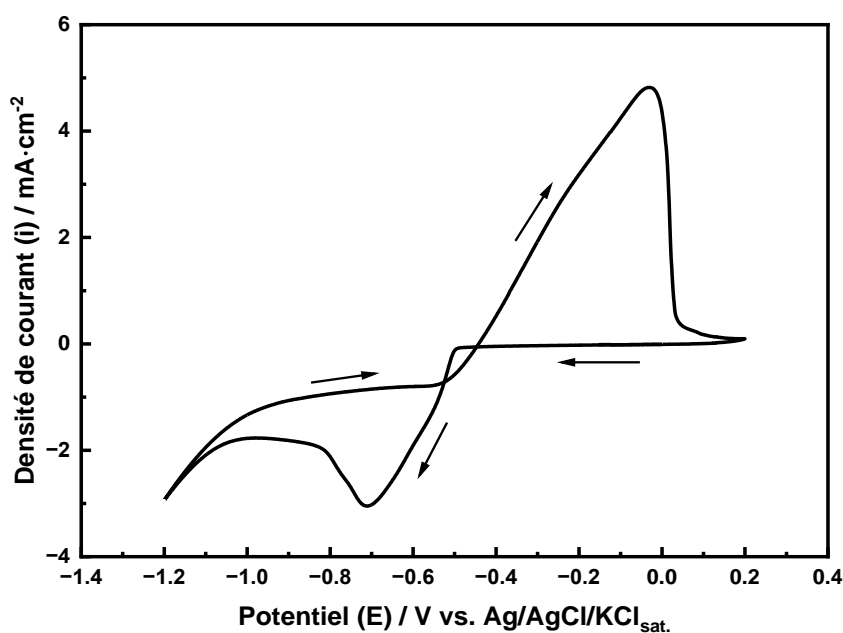
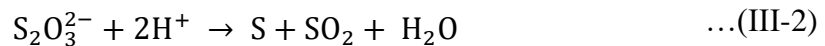


Figure III-2. Voltammogramme cyclique enregistré sur un substrat de Pt plongé dans une solution contenant 0,02 M de SnCl_2 , à pH 4,2 et avec une vitesse de balayage de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

III.2.3. Etude du comportement électrochimique du soufre

La voltampérométrie cyclique a été tracée pour étudier le comportement électrochimique du soufre, en utilisant un substrat de platine plongé dans une solution de 0,02 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, dans un intervalle de potentiel compris entre -0,8 et 1,2 V. Le voltammogramme obtenu est présenté dans la Figure III-3.

Le thiosulfate de sodium étant instable en milieu acide, il subit une réduction en soufre colloïdal selon la réaction [4-6] :



Le soufre ainsi formé s'adsorbe à la surface de l'électrode, jouant un rôle d'inhibiteur dans le dégagement d'hydrogène. On observe un pic cathodique autour de -0,4 V, correspondant à la formation de sulfure d'hydrogène selon la réaction [4-6] :



Lors du balayage retour, un pic anodique apparaît à environ 0,8 V, probablement lié à l'oxydation du $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ selon la réaction [7] :



L'augmentation de la densité de courant traduit alors l'évolution d'oxygène.

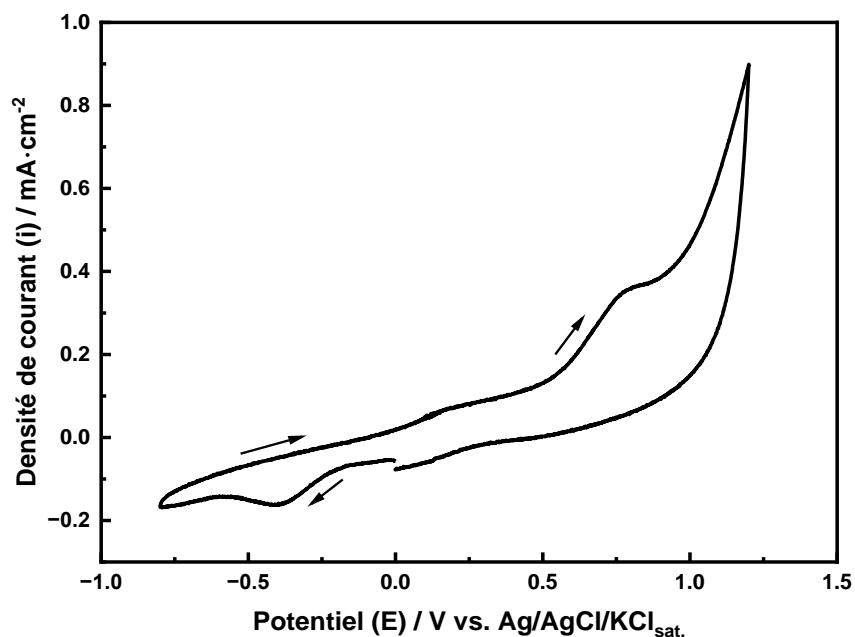


Figure III-3. Voltammogramme cyclique enregistré sur un substrat de Pt plongé dans une solution contenant 0,02 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, à pH 4,2 et avec une vitesse de balayage de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

III.2.4. Etude du comportement électrochimique d'un alliage binaire de sulfure d'étain

La voltampérométrie cyclique a été réalisée afin d'étudier le comportement électrochimique de l'alliage binaire de sulfure d'étain, en utilisant un substrat de platine immergé dans une solution contenant 0,02 M de SnCl_2 et 0,02 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, sur une plage de potentiel allant de -1,2 V à 0,2 V.

Le voltammogramme obtenu, présenté dans la Figure III-4, montre clairement que la réduction électrochimique débute autour de -0,45 V, marquant le début d'une activité électrochimique significative. Un pic cathodique distinct apparaît ensuite vers -0,87 V, correspondant à l'électroréduction du thiosulfate en présence des ions Sn^{2+} , processus conduisant à la formation d'une couche de sulfure d'étain (SnS) sur le substrat. Ce mécanisme de formation de l'alliage binaire est analogue à celui décrit pour la formation de PbS par Mathews et al. [5] et Sharon et al. [6] :



Lors du balayage inverse, un pic anodique se manifeste autour de -0,32 V, correspondant probablement à la dissolution électrochimique de la couche de SnS déposée sur l'électrode.

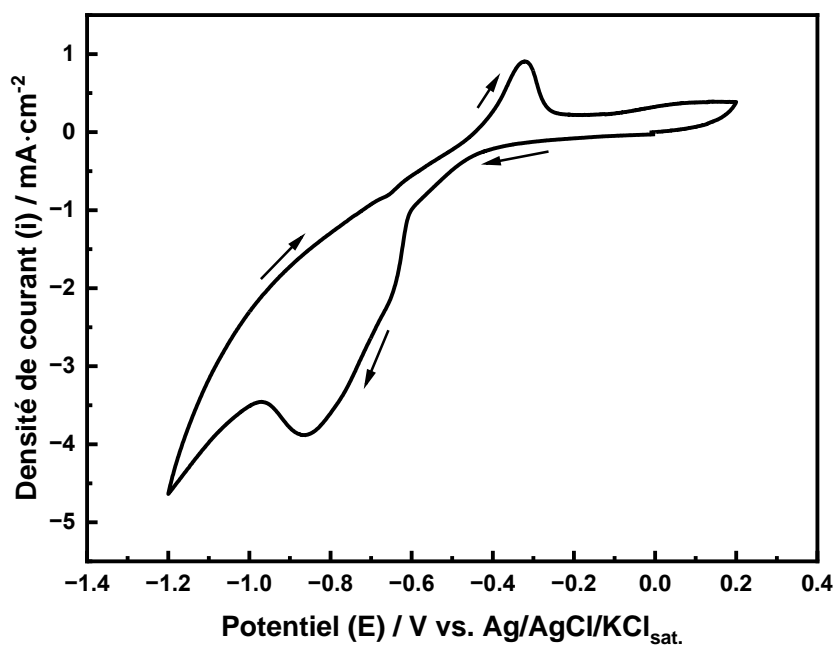


Figure III-4. Voltammogramme cyclique enregisté sur un substrat de Pt plongé dans une solution contenant 0,02 M de SnCl_2 et 0,02 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, à pH 4,2 et avec une vitesse de balayage de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

III.2.5. Effet de l'électrolyte support

Afin de mettre en évidence l'influence du citrate de sodium sur la cinétique du processus d'électrodéposition, des voltammogrammes cycliques ont été enregistrés pour les espèces électroactives, en l'absence puis en présence de citrate de sodium, sur un substrat de platine à $\text{pH} = 4,2$. Ces expériences ont été réalisées avec une vitesse de balayage fixée à $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, afin d'assurer une comparaison cohérente des comportements électrochimiques dans les deux conditions.

a. Effet de l'électrolyte support sur le comportement électrochimique de l'étain :

La Figure III-5 présente une comparaison des voltammogrammes cycliques enregistrés sur un substrat de platine immergé dans des solutions contenant $0,02 \text{ M}$ de SnCl_2 en l'absence (Figure III-5 (a)) et en présence de $0,15 \text{ M}$ de citrate de sodium (Figure III-5 (b)).

L'ajout de citrate de sodium modifie notablement la réponse électrochimique du système. On observe une intensification des pics de courant, traduisant une meilleure activité électrochimique. De plus, les potentiels de réduction et d'oxydation sont déplacés, indiquant une modification de la cinétique des réactions. Cela suggère que le citrate agit comme agent complexant influençant le mécanisme d'électrodéposition.

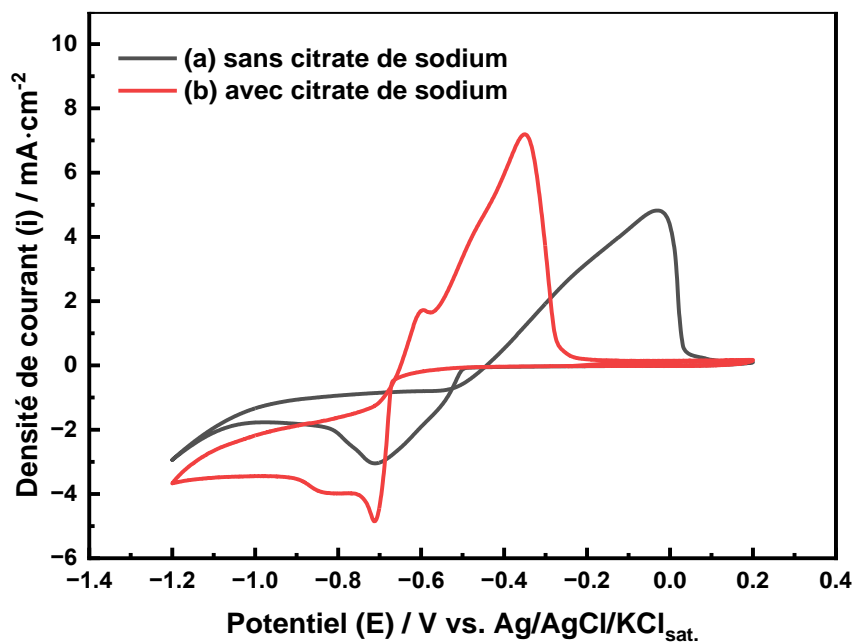


Figure III-5. Voltammogrammes cycliques enregistrés sur un substrat de Pt plongé dans des solutions contenant $0,02 \text{ M}$ de SnCl_2 (a) et $0,02 \text{ M}$ de $\text{SnCl}_2 + 0,15 \text{ M}$ de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (b), à $\text{pH} 4,2$ et avec une vitesse de balayage de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

b. Effet de l'électrolyte support sur le comportement électrochimique de soufre :

La Figure III-6 compare les voltammogrammes cycliques obtenus sur un substrat de platine plongé dans une solution contenant 0,02 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, en l'absence (Figure III-6 (a)) et en présence de 0,15 M de citrate de sodium (Figure III-6 (b)).

La présence de citrate de sodium induit une augmentation significative de l'intensité du courant sur l'ensemble du balayage voltammétrique. De plus, le profil obtenu révèle une meilleure définition des pics d'oxydation, traduisant une réponse électrochimique plus nette. Ces observations suggèrent une amélioration de la réactivité électrochimique en milieu complexé. Le citrate de sodium semble ainsi jouer un rôle favorable, en facilitant les processus électrochimiques impliquant le thiosulfate et en stabilisant possiblement les espèces actives en solution.

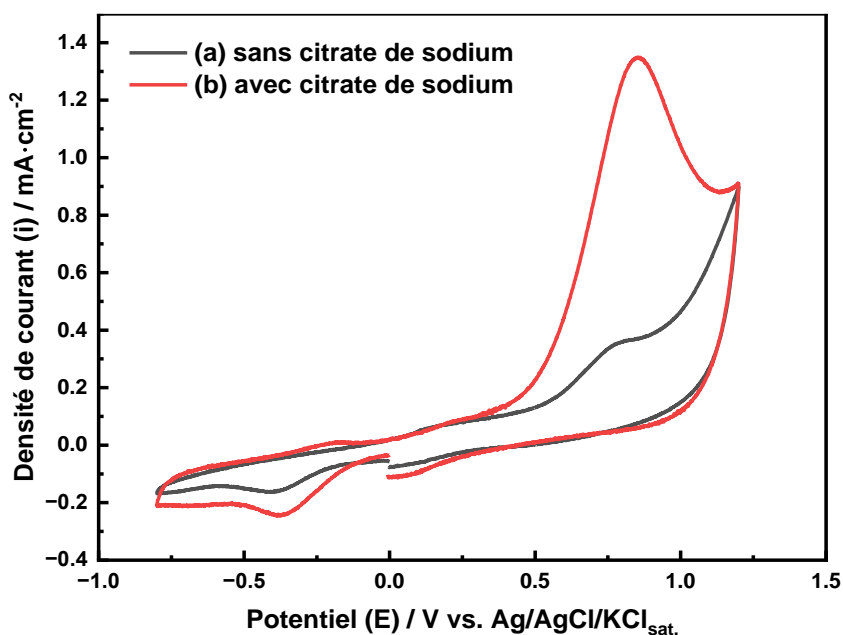


Figure III-6. Voltammogrammes cycliques enregistrés sur un substrat de Pt plongé dans des solutions contenant 0,02 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (a) et 0,02 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + 0,15 M de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (b), à pH 4,2 et avec une vitesse de balayage de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

c. Effet de l'électrolyte support sur le comportement électrochimique d'un alliage binaire de sulfure d'étain :

La Figure III-7 présente une comparaison des voltammogrammes cycliques enregistrés sur un substrat de platine immergé dans des solutions contenant 0,02 M de SnCl_2 et 0,02 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en l'absence (Figure III-7 (a)) et en présence de 0,15 M de citrate de sodium (Figure III-7 (b)).

L'ajout de citrate de sodium conduit à une augmentation notable des densités de courant des pics cathodiques associés à la formation de SnS , en comparaison avec celles enregistrées en son absence. En effet, le rapport entre les densités de courant des pics cathodiques obtenus sans et avec citrate de sodium est estimé à 1,41, ce qui indique une amélioration significative du processus. Ces résultats suggèrent que le citrate de sodium joue un rôle catalytique en améliorant la cinétique d'électrodéposition du SnS , agissant comme un accélérateur du dépôt [8]. Un effet comparable a été observé dans la littérature lors de l'électrodéposition de couches de SnS en présence de l'EDTA comme additifs complexant [4].

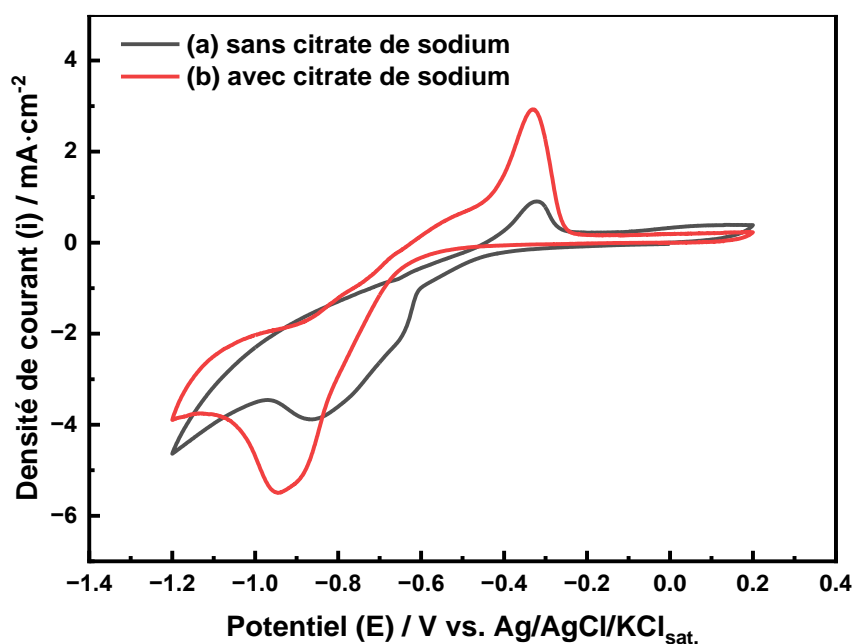


Figure III-7. Voltammogrammes cycliques enregistrés sur un substrat de Pt plongé dans des solutions contenant (a) 0,02 M de SnCl_2 et 0,02 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, et (b) 0,02 M de SnCl_2 , 0,02 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et 0,15 M de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, à pH 4,2 et avec une vitesse de balayage de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

III.2.6. Effet de la vitesse de balayage

Afin d'étudier l'influence de la vitesse de balayage sur la cinétique d'électrodéposition du Sn, du S et du SnS, une série de voltammogrammes cycliques a été enregistrée à différentes vitesses de balayage sur un substrat de platine. Les résultats obtenus sont illustrés dans la Figure III-8.

Il est clair que la vitesse de balayage influe sur la cinétique à l'électrode, de fait que l'augmentation de la vitesse de balayage entraîne un déplacement des pics cathodiques vers des potentiels plus négatifs. De manière similaire, les pics anodiques sont décalés vers des potentiels plus positifs.

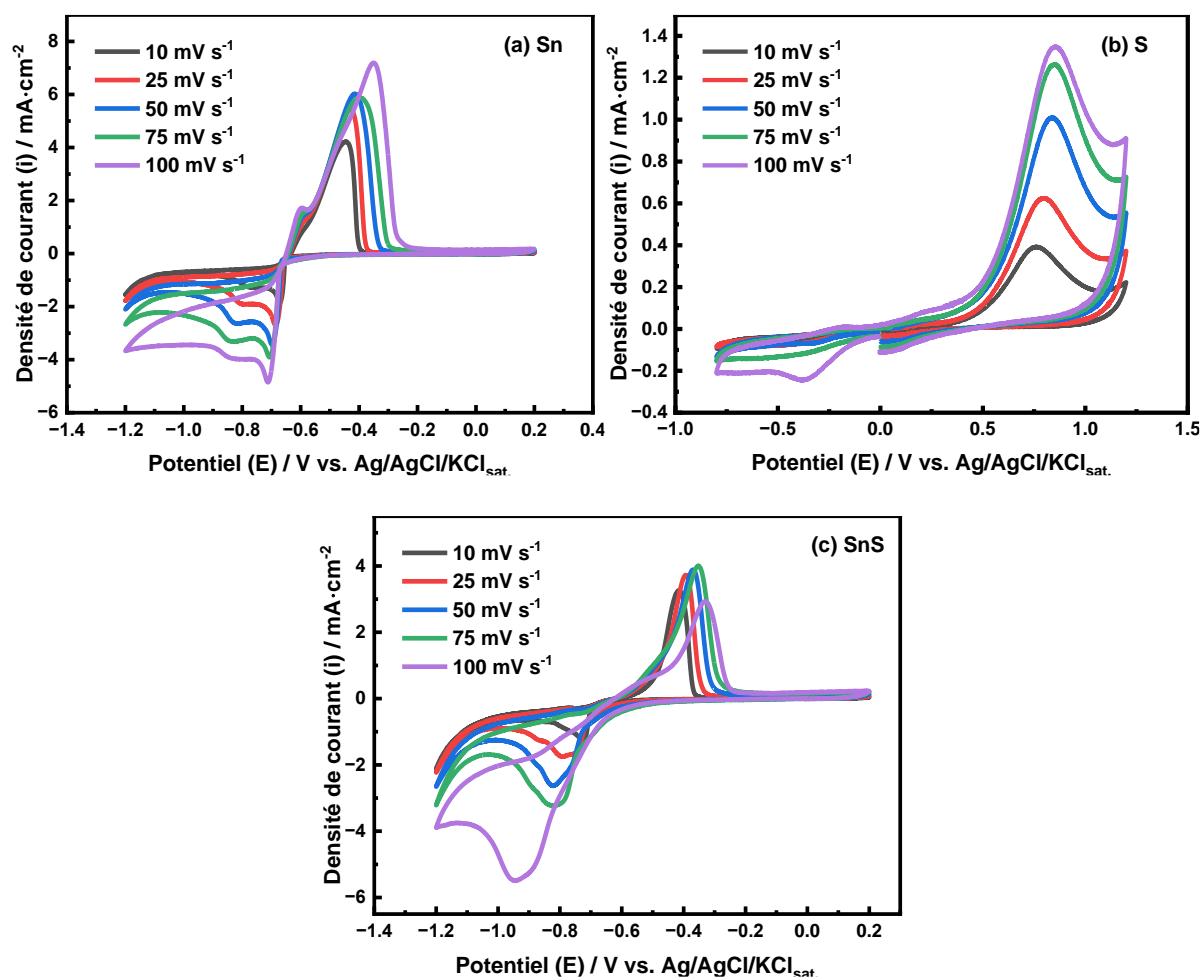


Figure III-8. Voltammogrammes cycliques enregistrés sur un substrat de Pt plongé dans des solutions contenant : (a) 0,02 M de SnCl_2 et 0,15 M de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, (b) 0,02 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et 0,15 M de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, et (c) 0,02 M de SnCl_2 , 0,02 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et 0,15 M de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$; à pH 4,2 et pour différentes vitesses de balayage.

Dans le but d'approfondir l'étude du comportement électrochimique lors de l'électrodéposition du Sn, du S et du SnS, l'intensité du pic cathodique (i_{pc}) a été représentée en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$), respectivement dans la Figure III-9 (a) pour le Sn, (c) pour le S et (e) pour le SnS. Parallèlement, la variation du potentiel du pic cathodique (E_{pc}) en fonction du logarithme de la vitesse de balayage ($\log v$) a été tracée dans la Figure III-9 (b) pour le Sn, (d) pour le S et (f) pour le SnS.

Il a été constaté que l'intensité du pic cathodique (i_{pc}) varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$), et que le potentiel de ce pic cathodique (E_{pc}) évolue linéairement avec le logarithme de la vitesse de balayage ($\log v$), avec des pentes positives. Ces observations indiquent que la réaction d'électrodéposition est contrôlée par la diffusion [9].

Par ailleurs, une augmentation de la vitesse de balayage conduit à une élévation de la densité de courant de réduction. Ainsi, dans le cas d'un transfert irréversible sous contrôle diffusionnel, i_{pc} est proportionnel à $v^{1/2}$ (Figures III-9. a, c, e) et E_{pc} dépend de la vitesse de balayage (Figures III-9. b, d, f).

L'expression de i_{pc} est donnée par [1] :

$$i_{pc} = 0,299An^{\frac{3}{2}}\alpha^{\frac{1}{2}}C_0D_0^{\frac{1}{2}}v^{\frac{1}{2}} \quad \dots(\text{III-6})$$

Où :

- A : Surface de l'électrode,
- D_0 : Coefficient de diffusion,
- C_0 : Concentration de l'espèce qui diffuse,
- α : Coefficient de transfert électronique,
- n : Nombre d'électrons échangés
- v ; Vitesse de balayage.

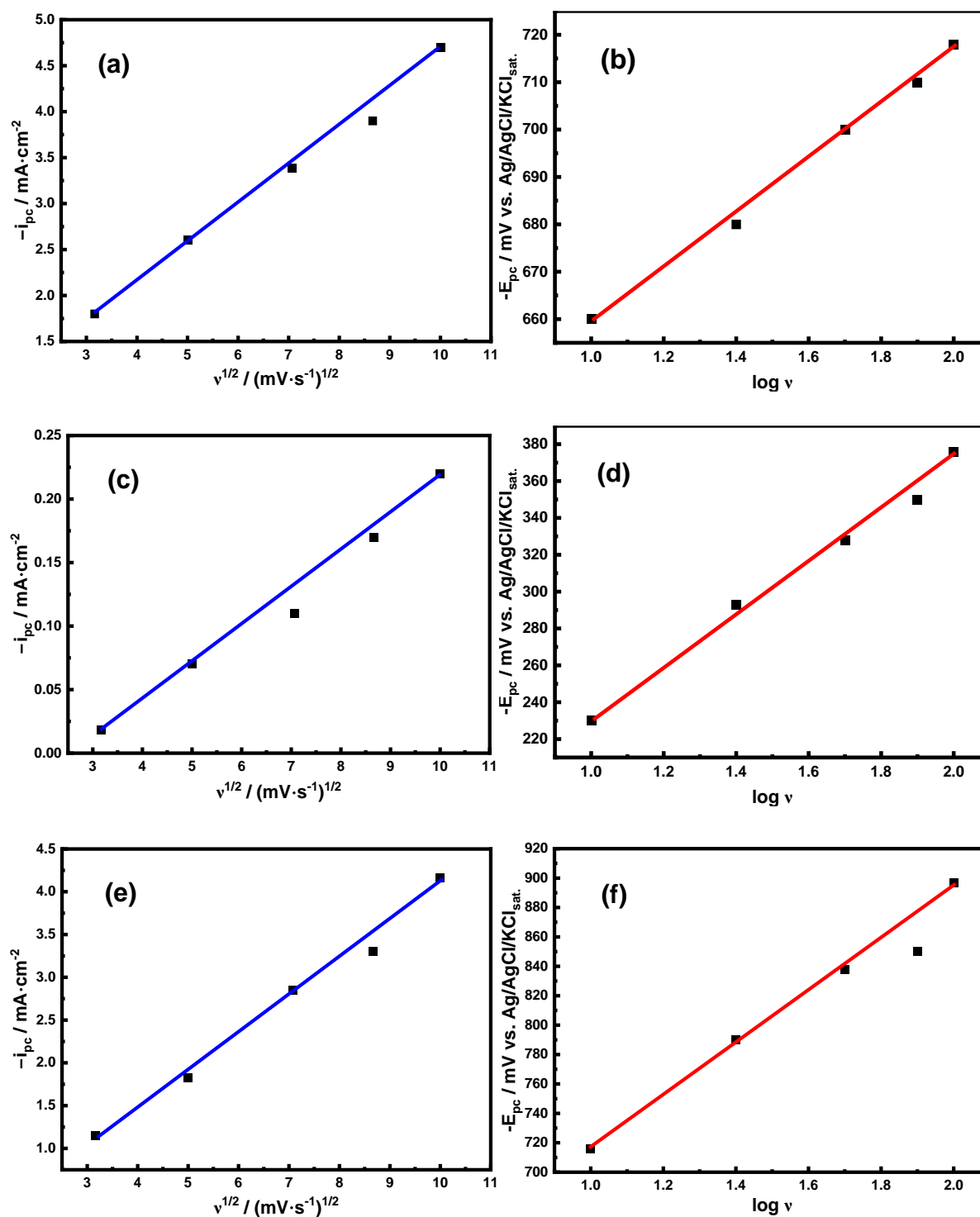


Figure III-9. Variation de l'intensité du pic cathodique (i_{pc}) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$) et de potentiel du pic cathodique (E_{pc}) en fonction de logarithme de la vitesse de balayage ($\log v$) pour l'électrodéposition de : Sn (a-b), S (c-d) et SnS (e-f), sur un substrat de Pt à pH = 4,2.

III.3. Etude par Chronoampérométrie

La chronoampérométrie constitue une méthode de choix pour l'étude du mécanisme d'électrocristallisation des métaux et alliages, notamment grâce à l'exploitation de modèles théoriques adaptés. Elle permet d'obtenir des informations précieuses sur les processus de nucléation et de croissance, souvent inaccessibles par d'autres techniques [1, 10].

III.3.1. Chronoampérométrie

Après avoir identifié les potentiels de réduction en milieu aqueux des différentes espèces électroactives à partir des voltammogrammes cycliques, une série de courbes chronoampérométriques (transitoires courant-temps) à différents potentiels de dépôt a été enregistrée pour étudier le mécanisme d'électrodéposition du SnS. Ces mesures ont été réalisées sur un substrat de platine à partir d'une solution aqueuse contenant 0,02 M de SnCl_2 , 0,02 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et 0,15 M de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, ajustée à un pH de 4,2 (Figure III-10).

On observe que lorsque le courant maximal (i_{max}) augmente, le temps pour l'atteindre (t_{max}) diminue, ce qui est caractéristique d'une croissance de phase nouvelle sous contrôle diffusionnel [11, 12]. Ces transitoires fournissent également des informations sur les phénomènes de nucléation et de croissance [11–14].

Les courbes débutent par un pic de courant attribuable à la charge de la double couche électrique et à la formation des premiers sites de nucléation. Le courant diminue ensuite jusqu'à atteindre un maximum (i_{max}) au temps (t_{max}), représentant la phase de croissance des germes et leur recouvrement [11]. Par la suite, le courant tend vers une limite imposée par la diffusion des ions en solution vers la surface de l'électrode, conformément à la loi de Cottrell [15].

Ces transitoires révèlent également une dépendance classique vis-à-vis de la surtension : la densité du courant augmente avec le potentiel appliqué, traduisant une accélération du processus d'électrodéposition. L'ensemble de ces courbes est caractéristique d'un mécanisme de nucléation et de croissance tridimensionnelles (3D) sous contrôle diffusionnel [11].

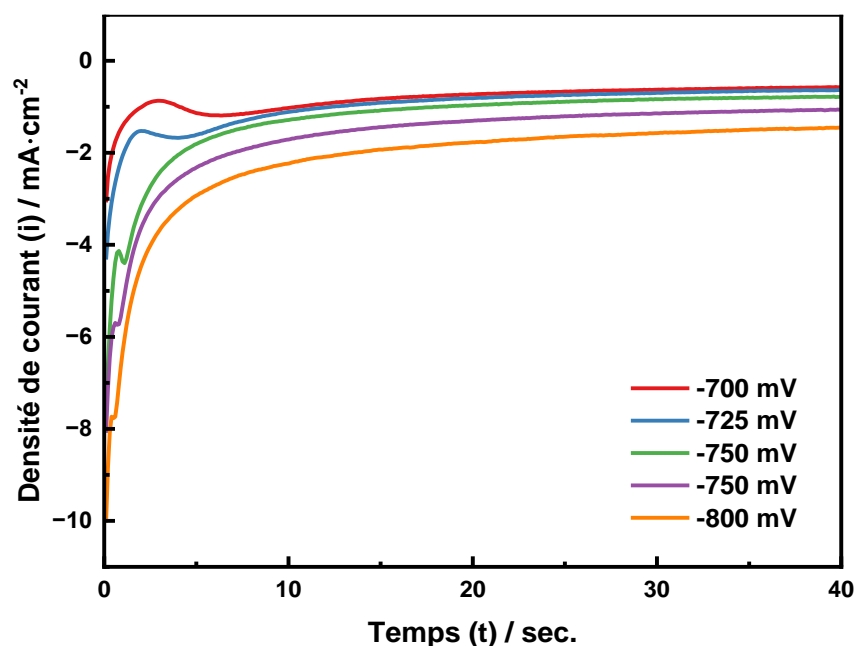


Figure III-10. Courbes transitoires Courant-Temps pour l'électrodéposition de SnS sur un substrat de Pt à pH = 4,2 et pour différents potentiels.

Le Tableau III-1 regroupe les valeurs de t_{\max} ainsi que les densités de courant maximales i_{\max} obtenues à différents potentiels d'électrodéposition du SnS. L'analyse de ces données montre qu'une augmentation du potentiel appliqué conduit à une diminution significative de t_{\max} indiquant que la nucléation se produit plus rapidement à des surtensions plus élevées. Ce comportement est typique d'un mécanisme de nucléation-croissance tridimensionnelle (3D) sous contrôle diffusionnel [11].

Tableau III-2. Valeur de i_{\max} et t_{\max} à différents potentiels d'électrodéposition du SnS sur un substrat de Pt.

E (mV vs . Ag/AgCl/KCl _{sat.})	-700	-725	-750	-775	-800
i_{\max} (mA · cm ⁻²)	-1,188	-1,671	-4,392	-5,737	-7,767
t_{\max} (sec.)	6,3	3,9	1,06	0,69	0,48

Par la suite, les transitoires de courant $i(t)$ seront exprimés sous une forme adimensionnelle conformément au modèle de Scharifker-Hills, afin de confirmer le type de nucléation et de comparer les résultats expérimentaux aux prédictions de ce modèle théorique.

III.3.2. Mécanisme de nucléation-croissance

Sur la base des travaux de Bewick et al., Scharifker et Hills ont établi une modélisation théorique des transitoires chronoampérométriques appliquée au processus de nucléation tridimensionnelle [11]. Cette modélisation permet de décrire l'évolution du courant en fonction du temps à l'aide d'expressions spécifiques, distinguant deux mécanismes distincts :

La nucléation instantanée, décrite par la relation suivante :

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = 1,9542 \left(\frac{t_{\max}}{t}\right) \left[1 - \exp\left(-1,2564 \frac{t}{t_{\max}}\right)\right]^2 \quad \dots(\text{III-7})$$

La nucléation progressive, caractérisée par l'équation suivante :

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = 1,2254 \left(\frac{t_{\max}}{t}\right) \left[1 - \exp\left(-2,3367 \frac{t^2}{t_{\max}^2}\right)\right]^2 \quad \dots(\text{III-8})$$

La Figure III-11 présente des transitoires normalisés représentatives obtenues expérimentalement à divers potentiels appliqués lors de l'électrodéposition de SnS sur un substrat de platine, ainsi que les courbes théoriques associées aux mécanismes de nucléation instantanée et progressive, selon les équations précédemment établies.

L'analyse de ces transitoires révèle une excellente concordance avec le modèle de nucléation progressive, suggérant une vitesse de nucléation relativement faible, où les sites actifs se forment progressivement au cours du temps aux différents sites surface de l'électrode.

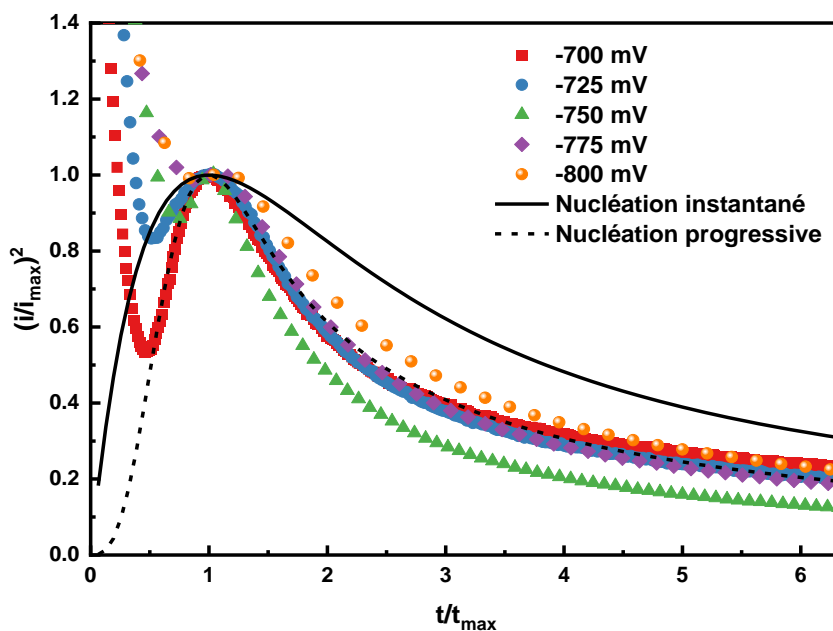


Figure III-11. Transitoires de courant normalisés $(i/i_{\max})^2$ en fonction de t/t_{\max} , obtenues à partir de courbes expérimentales à différents potentiels appliqués lors de l'électrodéposition de SnS sur un substrat de Pt. Les courbes théoriques correspondant aux mécanismes de nucléation progressive et instantanée sont également présentées.

III.3.3. Détermination de quelques paramètres cinétiques

Comme mentionné précédemment, le mécanisme de nucléation du SnS suit un mode progressif. Les résultats expérimentaux obtenus permettent de déterminer à la fois le coefficient de diffusion et le nombre total de nucléons formés de l'espèce électroactive, en se basant sur les valeurs de i_{max} et t_{max} , selon les expressions suivantes [1, 10] :

$$D = \frac{i_{max}^2 \cdot t_{max}}{0,2598(nFC)^2} \quad \dots(III-9)$$

$$AN_0 = 0,02898 \left(\frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{-\frac{1}{2}} \frac{(nFC)^2}{i_{max}^2 \cdot t_{max}^3} \quad \dots(III-10)$$

Le tableau III-2 ci-dessous récapitule les paramètres cinétiques ainsi que les valeurs expérimentales de i_{max} et t_{max} . À partir de ces données, on observe que le nombre total de nucléons augmente avec l'intensité du potentiel appliqué, ce qui est également caractéristique d'un mécanisme électrochimique de type nucléation-croissance tridimensionnelle (3D) sous contrôle diffusionnel [13, 14].

Tableau III-3. Valeur de i_{max} , t_{max} , D et AN_0 à différents potentiels d'électrodéposition du SnS sur un substrat de Pt.

E (mV vs . Ag/AgCl/KCl _{sat.})	i_{max} (mA · cm ⁻²)	t_{max} (sec.)	D (cm ² · s ⁻¹)	AN_0 (cm ⁻² · s ⁻¹)
-700	-1,188	6,3	$2,30 \times 10^{-6}$	101549,02
-725	-1,671	3,9	$2,81 \times 10^{-6}$	216363,27
-750	-4,392	1,06	$5,28 \times 10^{-6}$	1559868,51
-775	-5,737	0,69	$5,87 \times 10^{-6}$	3314463,78
-800	-7,767	0,48	$7,48 \times 10^{-6}$	5371553,77

Les données chronoampérométriques, dans la zone d'état d'équilibre des données $i(t)$ (pour $t > t_{max}$), peuvent également être exploitées pour estimer le coefficient de diffusion à différents potentiels, en appliquant l'équation de Cottrell [15] :

$$D^{1/2} = \left(\frac{1}{it^2\pi^2} \right) \frac{1}{nFC} \quad \dots(III-11)$$

Par ailleurs, les coefficients de diffusion ainsi déterminés se révèlent indépendants du potentiel appliqué, ce qui confirme partiellement la validité du modèle adopté. La Figure III-12 montre que la portion décroissante des transitoires illustrés dans la Figure III-10 s'ajuste convenablement aux valeurs expérimentales.

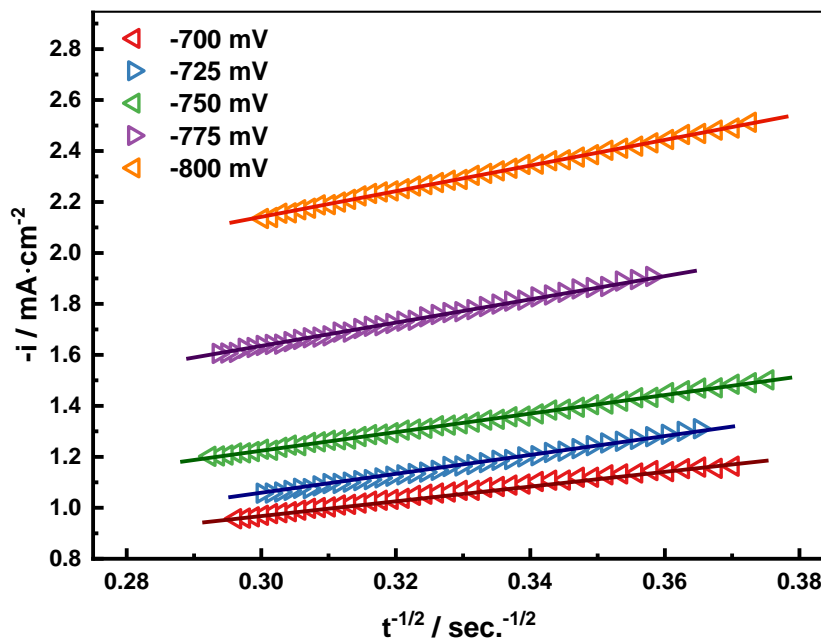


Figure III-12. Courbes de Cottrell pour une croissance linéaire limitée par la diffusion lors de l'électrodéposition du SnS sur un substrat de Pt.

Les coefficients de diffusion déterminés à l'aide des Équations (III-9) et (III-11) sont compilés dans le Tableau III-3 en fonction du potentiel appliqué. L'analyse de ces résultats révèle une bonne concordance entre les valeurs obtenues par les deux méthodes lors de l'électrodéposition du SnS. La valeur moyenne du coefficient de diffusion calculée à partir des paramètres i_{\max} et t_{\max} (Équation. III-9) est d'environ $4,748 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui s'accorde parfaitement avec celle issue de l'équation de Cottrell (Équation. III-11), estimée à $3,874 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Tableau III-4. Comparaison de coefficient de diffusion (D) obtenus à partir de i_{\max} et t_{\max} et suivant l'équation de Cottrell pour l'électrodéposition du SnS sur un substrat de Pt.

E(mV vs . Ag/AgCl/KCl _{sat.})	D (cm ² · s ⁻¹) Eq (III-9)	D (cm ² · s ⁻¹) Eq (III-11)
-700	$2,30 \times 10^{-6}$	$1,87 \times 10^{-6}$
-725	$2,81 \times 10^{-6}$	$2,30 \times 10^{-6}$
-750	$5,28 \times 10^{-6}$	$4,31 \times 10^{-6}$
-775	$5,87 \times 10^{-6}$	$4,79 \times 10^{-6}$
-800	$7,48 \times 10^{-6}$	$6,10 \times 10^{-6}$
Valeur moyenne	$4,748 \times 10^{-6}$	$3,874 \times 10^{-6}$

III.4. Etude par la méthode des droites de Tafel

Dans le but d'évaluer la stabilité des dépôts de SnS dans une solution de NaCl à 3,5 %, des courbes de Tafel ont été tracées. Cette approche a permis d'extraire plusieurs paramètres électrochimiques essentiels, notamment le courant de corrosion, le potentiel de corrosion ainsi que la résistance de polarisation (Figure III-13).

La branche cathodique de la courbe de polarisation est gouvernée par la réduction des ions H^+ , ce qui provoque un dégagement significatif d'hydrogène gazeux. Aucun signe de passivation n'est détecté. La branche anodique, quant à elle, montre un comportement assimilable à un "mur" d'oxydation, avec une augmentation du courant lorsque le potentiel appliqué augmente.

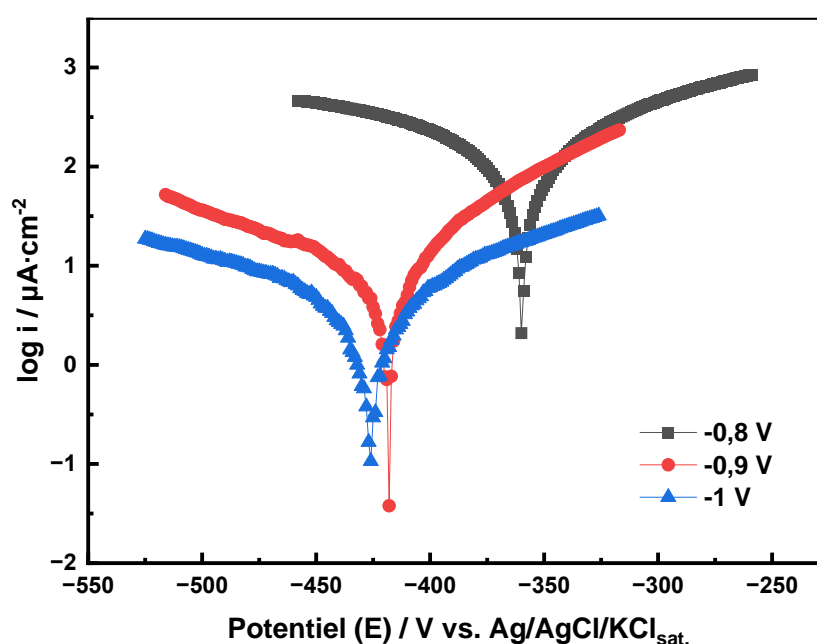


Figure III-13. Courbes de polarisation des dépôts de SnS dans une solution de NaCl à 3,5 %, obtenues pour différents potentiels d'électrodéposition.

Les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}), de la densité de courant de corrosion (I_{corr}), de la résistance de polarisation (R_p) ainsi que du taux de corrosion sont regroupées dans le Tableau III-5. Lorsque le potentiel de dépôt devient plus négatif (de -0,8 V à -1 V), le potentiel de corrosion (E_{corr}) diminue, indiquant une tendance vers un état plus stable d'un point de vue électrochimique. Le courant de corrosion (I_{corr}) diminue également de façon marquée, passant de $181,82 \mu A \cdot cm^{-2}$ à $5,11 \mu A \cdot cm^{-2}$, ce qui reflète une nette amélioration de la résistance à la corrosion. Parallèlement, la résistance de polarisation (R_p) augmente significativement, atteignant $5,57 k\Omega \cdot cm^2$ à -1 V. Cette élévation traduit une barrière plus efficace contre les processus corrosifs, probablement due à une meilleure qualité ou compacité du dépôt formé à des potentiels plus négatifs.

En résumé, l'application de potentiels de déposition plus négatifs améliore globalement le comportement anticorrosion des couches déposées, comme l'indiquent la baisse du I_{corr} et l'augmentation du R_p .

Tableau III-5. Paramètres cinétiques (E_{corr} , I_{corr} , R_p , β_a et β_c) relatifs aux dépôts de SnS dans une solution de NaCl à 3,5 %, obtenus pour différents potentiels d'électrodéposition.

Dépôt	-0,8 V	-0,9 V	-1 V
E_{corr} (mV vs . Ag/AgCl/KCl _{sat.})	-359,8	-418,2	-426,4
I_{corr} ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	181,8198	16,5841	5,1089
R_p ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	0,15357	1,81	5,57
β_a (mV vs . Ag/AgCl/KCl _{sat.})	146,2	87,4	125,6
β_c (mV vs . Ag/AgCl/KCl _{sat.})	-231,3	-188,4	-178,3

III.5. Etude par Spectroscopie d'impédance électrochimique

Le comportement corrosif des dépôts de SnS a été évalué à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique dans une solution saline contenant 3,5 % de NaCl. Cette technique a été mise en œuvre au potentiel d'abandon, selon le modèle de Nyquist, avec un domaine de fréquence allant de 100 kHz à 10 mHz et une amplitude de signal de 10 mV. Les courbes de Nyquist obtenues pour les différents dépôts de SnS sont illustrées dans la Figure III-14.

Pour le dépôt réalisé à -1 V, une seule boucle capacitive est observée dans la région des hautes à moyennes fréquences (HF), caractéristique d'un processus de transfert de charge. Cette réponse électrochimique résulte de l'association entre la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et la capacité de la double couche (C_{dc}). En revanche, pour le dépôt obtenu à -0,9 V, le diagramme d'impédance révèle une boucle capacitive dans la région des hautes fréquences, suivie d'un segment linéaire aux basses fréquences (BF), traduisant respectivement la présence d'un processus de transfert de charge et d'un phénomène de diffusion [16].

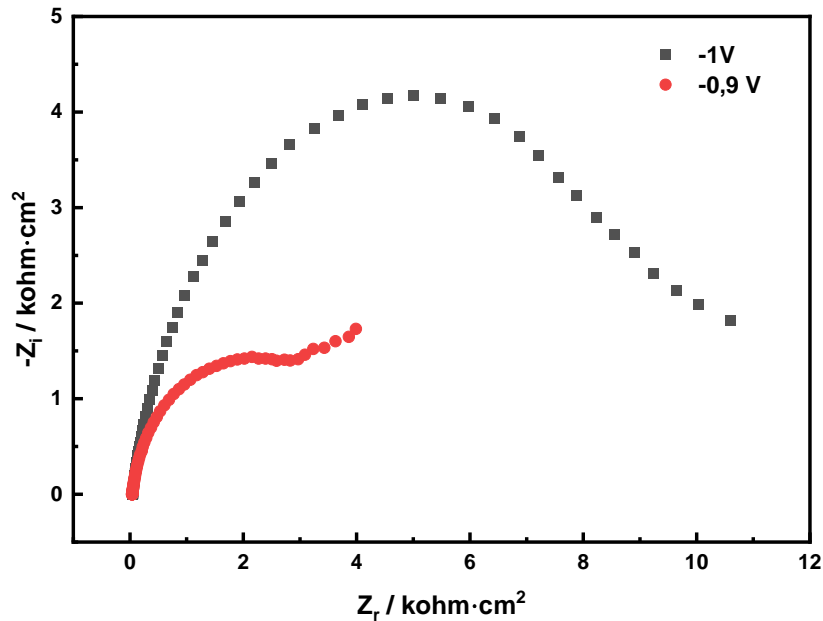


Figure III-14. Courbes de Nyquist en solution (NaCl 3.5 %) des dépôts du SnS obtenus à différents potentiels d'électrodépositions.

Les valeurs de la résistance de la solution R_s , de la résistance de transfert de charge R_{ct} et de la capacité de la double couche C_{dc} relevées à partir des diagrammes d'impédances électrochimique pour les deux dépôts sont rassemblées dans le Tableau III-6.

Lorsque des potentiels de déposition plus négatifs sont appliqués, on constate une diminution de la capacité C_{dc} et une augmentation de la résistance R_{ct} . Ces évolutions traduisent une réduction de l'activité de surface et un transfert de charge à l'interface métal-solution de plus en plus limité, ce qui suggère une amélioration progressive de la résistance de la corrosion de l'alliage Sn-S dans le milieu NaCl [16]. Ces observations sont en bon accord avec les résultats obtenus à partir des courbes de polarisation de Tafel.

Tableau III-6. Valeurs de R_s , R_{ct} et C_{dc} extraites du diagramme d'impédance électrochimique du SnS dans une solution de NaCl à 3,5 %.

Dépôt	-0,9 V	-1 V
R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	94,27	95,98
R_{ct} ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	13,379	22,811
C_{dc} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	115,8	93,8

III.6. Etude par Spectroscopie UV-Vis

Dans cette étude, les propriétés optiques des couches minces de sulfure d'étain (SnS) seront étudiées par spectrophotométrie UV-Vis. Ce matériau est utilisé comme couche absorbante dans les cellules solaires pour sa capacité à capter la lumière. L'analyse de l'absorbance permet d'évaluer son aptitude à convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique, caractéristique essentielle pour optimiser le rendement des dispositifs photovoltaïques.

III.6.1. Transmission optique

Le spectre de transmission de la couche mince de SnS a été enregistré à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de marque Shimadzu (modèle UV-1900I), dans une gamme de longueurs d'onde allant de 190 à 1100 nm. La Figure III-15 illustre la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour une couche de SnS déposée à un potentiel de -1 V pendant 30 minutes, puis traitée thermiquement à 250 °C durant 30 minutes. Le dépôt a été effectué à partir d'une solution contenant 0,02 M de SnCl_2 , 0,02 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et 0,15 M de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, avec un pH ajusté à environ 4,2.

On observe une faible transmittance dans la région UV, suivie d'une montée rapide autour de 300 à 500 nm, traduisant un fort pouvoir absorbant dans cette zone. Au-delà de cette région, la transmittance augmente progressivement et atteint des valeurs élevées (> 70 %), indiquant une bonne transparence dans le domaine visible et proche infrarouge.

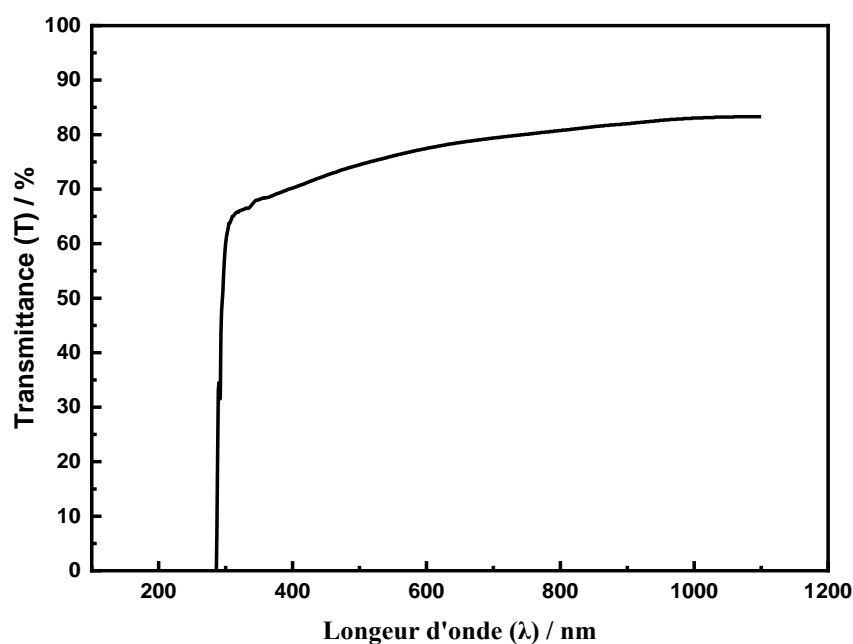


Figure III-15. Spectre de transmission (T) en fonction de la longueur d'onde (λ) du couche mince de SnS électrodéposé à un potentiel de -1 V.

III.6.2. Gap optique

Les propriétés optiques des films minces jouent un rôle crucial dans le domaine des matériaux semi-conducteurs, en particulier pour les applications photovoltaïques. Parmi ces propriétés, l'écart de bande optique (ou gap optique) constitue l'un des paramètres les plus étudiés, car il détermine la capacité du matériau à absorber la lumière et à générer des porteurs de charge. Pour estimer cette valeur, on utilise généralement la méthode de Tauc-Davis, qui consiste à tracer la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie photonique $h\nu$. La bande interdite est alors déterminée par extrapolation de la portion linéaire du graphe correspondant à l'apparition de l'absorption, jusqu'à son intersection avec l'axe de l'énergie. Le graphique obtenu est présenté dans la Figure III-16.

À partir de cette courbe, la valeur du gap optique de la couche mince de SnS a été estimée à 1,28 eV, ce qui suggère que l'absorption optique observée dans cette gamme de longueurs d'onde résulte d'une transition directe. Cette valeur est en bon accord avec celles rapportées dans la littérature [17].

Les résultats optiques obtenus sont adaptés à l'application dans les cellules solaires photovoltaïques.

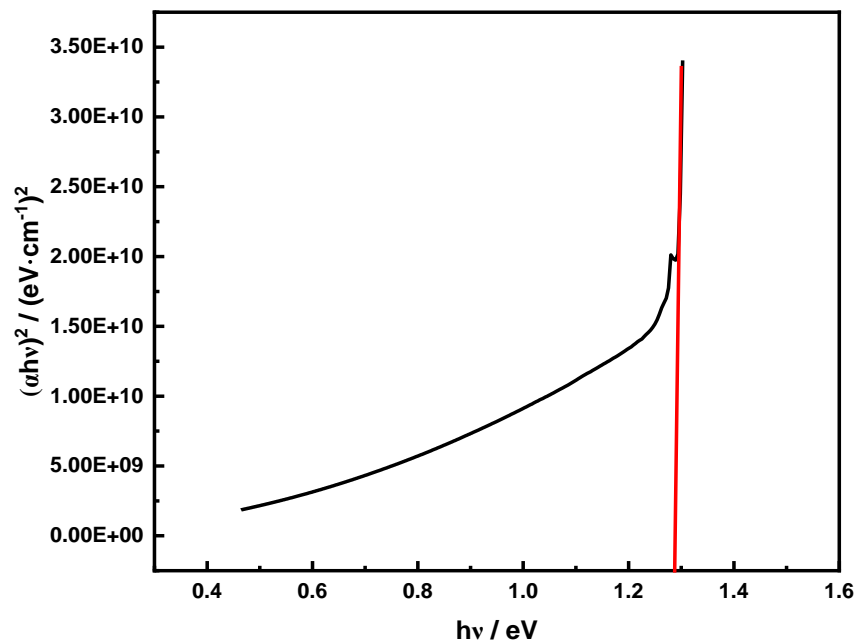


Figure III-16. Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons incidents ($h\nu$) du couche mince de SnS électrodéposé à un potentiel de -1 V.

Références bibliographiques

1. M. Hamla, Thèse de doctorat « Synthèse et caractérisation par voie électrochimique de couches minces quaternaires de type $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) », Département de Génie des Procédés, Université Ferhat Abbas – Sétif 1, 2016.
2. Z. Zainal, M. Z. Hussein et A. Ghazali, « Cathodic electrodeposition of SnS thin films from aqueous solution », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 40, p. 347–357, 1996. doi: 10.1016/0927-0248(95)00157-3.
3. K. Anuar, W.T. Tan, M.S. Atan, K. Dzulkefly, S.M. Ho, H. Md Jelas et N. Saravanan, « Cyclic Voltammetry Study of Copper Tin Sulfide Compounds », *The Pacific Journal of Science and Technology*, vol. 8, no. 2, p. 252–260, 2007.
4. A. Ghazali, Z. Zainal, M. Z. Hussein et A. Kassim, « Cathodic electrodeposition of SnS in the presence of EDTA in aqueous media », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 55, p. 237–249, 1998. doi: 10.1016/S0927-0248(98)00106-8.
5. N. R. Mathews, C. Ángeles-Chávez, M. A. Cortés-Jácome et J. A. Toledo Antonio, « Physical properties of pulse electrodeposited lead sulfide thin films », *Electrochim. Acta*, vol. 99, p. 76–84, 2013. doi: 10.1016/j.electacta.2013.03.044.
6. Maheshwar Sharon, K. S. Ramaiah, Mukul Kumar, M. Neumann-Spallart et C. Levy-Clement, « Electrodeposition of lead sulphide in acidic medium », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 436, p. 49–52, 1997. doi: 10.1016/S0022-0728(97)00124-1.
7. Akif Shikhan Aliyev, Mahmoud El-rouby, Abbasov M. T., et Suleymanov A. S., « Electrochemical Reduction Studies on the Behavior of Thiosulfate on Multi Walled Carbon Nano Tubes Paste Electrode », *Nanoscience and Nanotechnology: An International Journal*, vol. 3, no. 3, pp. 60–64, 2013.
8. R. Kihal, Thèse de doctorat « Préparation par électrodéposition de semi-conducteurs en couche minces à base d'étain pour des cellules photovoltaïques », Département de Génie des Procédés, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2018.
9. Meriem Hamla, Sabrine Derbal, Oualid Dilmi, Mahdi Allam et Mohamed Benaicha, « Electrochemical Nucleation and Growth of Copper–Tin Alloys from Ammonia-Free Citrate-Based Electrolyte », *Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 48, pp. 7543–7551, 2023. doi: 10.1007/s13369-022-07592-w.

10. M. R. Khelladi, Thèse de doctorat « Étude des mécanismes de l'électrodéposition des alliages Co-Cu sur un substrat semi-conducteur », Département de Chimie, Université Ferhat Abbas – Sétif, 2012.
11. Benjamin Scharifker et Graham Hills, « Theoretical and Experimental Studies of Multiple Nucleation », *Electrochimica Acta*, vol. 28, no. 7, pp. 879–889, 1983. doi: 10.1016/0013-4686(83)85163-9.
12. Gamini Gunawardena, Graham Hills, Irene Montenegro, Benjamin Scharifker, « Electrochemical nucleation: Part I. General considerations », *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 138, no. 2, pp. 225–239, 1982. doi: 10.1016/0022-0728(82)85080-8.
13. P. Chomelot, B. Lafage, P. Taxi, « Studies of Niobium Electrocrystallization Phenomena in Molten Fluorides », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 143, no. 5, pp. 1570–1575, 1996. doi: 10.1149/1.1836681.
14. K. Serrano, P. Taxil, « Electrochemical nucleation of uranium in molten chlorides », *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 29, pp. 505–510, 1999. doi: 10.1023/A:1003462332621.
15. C. M. A. Brett et A. M. O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. Oxford : Oxford University Press, 1993.
16. Boutheina Zerouni, Imene Laabidi, Soundes Belalmi, Yazid Messaoudi, Mohamed Redha Khelladi, « Effet de concentration de tungstène lors de revêtement de l'alliage Ni-W », *Journal of Physical & Chemical Research*, vol. 3, no. 1, pp. 39–53, juin 2024. doi: 10.58452/jpcr.v3i1.190.
17. Rafiaa Kihal, Hassiba Rahal, Abed Mohamed Affoune, Mokhtar Ghers, « Electrodeposition of SnS Thin film Solar Cells in the Presence of Sodium Citrate », *Journal of Electrochemical Science and Technology*, vol. 8, no. 3, pp. 206–214, 2017. doi: 10.5229/JECST.2017.8.3.206.

Conclusion

Générale

Conclusion Générale

La présente étude porte sur l'électrodéposition du sulfure d'étain (SnS), envisagé comme matériau absorbant pour les cellules photovoltaïques à couches minces. Elle vise à déterminer les conditions optimales de dépôt, à analyser les mécanismes électrochimiques de formation du film, ainsi qu'à caractériser ses propriétés physico-chimiques et sa stabilité.

L'analyse par voltampérométrie cyclique a permis d'identifier les potentiels de déposition du SnS. L'ajout de citrate de sodium a amplifié les pics de courant et amélioré la résolution des signaux, indiquant une cinétique de dépôt optimisée grâce à son rôle complexant.

Les courbes chronoampérométriques ont montré une bonne adéquation avec le modèle de Scharifker-Hills, suggérant une nucléation 3D progressive contrôlée par la diffusion.

L'étude par la méthode des droites de Tafel a révélé une amélioration notable de la résistance à la corrosion pour les dépôts effectués à des potentiels plus négatifs. Le courant de corrosion a diminué de $181,82 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour le dépôt à $-0,8 \text{ V}$ à $5,11 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour celui à -1 V . Parallèlement, la résistance de polarisation est passée de $0,15357 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ à $-0,8 \text{ V}$ vers $5,57 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ à -1 V , indiquant une plus grande compacité du film.

La spectroscopie d'impédance électrochimique confirme ces observations : la résistance de transfert de charge atteint $22,811 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour le dépôt à -1 V , tandis que la capacité de double couche chute à $93,8 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, traduisant une meilleure stabilité de l'interface électrode/électrolyte.

La caractérisation optique du film obtenu à -1 V a montré une forte absorption dans l'ultraviolet, accompagnée d'une bonne transparence dans le visible et le proche infrarouge. L'analyse par la méthode de Tauc-Davis a permis de déterminer un gap optique direct de $1,28 \text{ eV}$, en bon accord avec celles rapportées dans la littérature, et bien adapté aux applications photovoltaïques.

En résumé, ces résultats confirment le potentiel du SnS comme matériau absorbant dans les cellules solaires à couches minces. Des améliorations restent envisageables en agissant sur des paramètres tels que la température, la composition de l'électrolyte ou la nature du substrat. Enfin, la section des annexes présentera quelques techniques physiques utiles à une caractérisation plus approfondie des couches minces.

Annexes

Annexes

Méthodes de caractérisation physique des couches minces

La diffraction des rayons X (DRX), ou *X-ray diffraction (XRD)* en anglais, est une technique puissante et non destructive permettant de caractériser les matériaux cristallins. Elle fournit des informations sur les structures, les phases, les orientations cristallines privilégiées (texture) ainsi que sur d'autres paramètres structuraux tels que la taille moyenne des grains, la cristallinité, les contraintes et les défauts cristallins [1].

Le principe repose sur l'irradiation de l'échantillon par des rayons X monochromatiques, qui interagissent avec les plans atomiques des cristaux du matériau analysé. L'intensité des rayons diffusés est ensuite enregistrée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau [2].

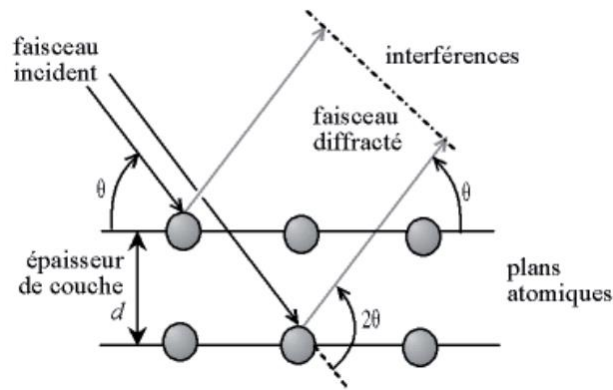


Figure 1. Schéma du principe de la diffraction des rayons X [3].

La diffraction se produit uniquement dans les matériaux cristallins lorsque la loi de Bragg est respectée [4, 5] :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Où :

- d_{hkl} : Distance inter-réticulaire du pic de diffraction X
- θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié (rad)
- n : Ordre de la réflexion
- λ : Longueur d'onde du faisceau incident (Å)

Pour obtenir les valeurs des distances interréticulaires, il suffit de déterminer les angles θ où le matériau diffracte. Les expériences de DRX produisent une série de pics, chacun correspondant à une famille de plans réticulaires (hkl). L'identification de la phase et des paramètres de maille

s'effectue par comparaison avec les bases de données existantes, fournissant ainsi des informations sur l'état de contrainte de la couche analysée [2].

Les spectres de DRX permettent d'obtenir des informations sur la cristallographie de l'échantillon, l'état de contrainte, le taux de cristallinité et la taille des cristallites (ou grains). Cette dernière est généralement déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction à l'aide de la relation de Scherrer [6] :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où :

- D : taille moyenne des cristallites (nm).
- β : largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale.
- $0,9$: constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites.
- λ : longueur d'onde des rayons X.
- θ : angle de diffraction.

À partir des valeurs de d_{hkl} , les paramètres de maille du SnS peuvent être déterminés en appliquant la relation suivante [7] :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

La densité de dislocation (δ) et la déformation (ε) résultent des contraintes présentes dans la couche, entraînant une variation des distances inter-réticulaires d et un déplacement des positions des pics de diffraction [2].

La densité de dislocation (δ) est un paramètre qui exprime directement l'imperfection du réseau cristallin. Elle représente la longueur des lignes de dislocation par unité de volume du cristal et est déterminée par la formule suivante [8] :

$$\delta = \frac{1}{D^2}$$

La déformation (ε) est un paramètre exprimant la déformation de la maille cristalline. Elle se calcule selon la formule suivante [8] :

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4}$$

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou *Scanning Electron Microscopy (SEM)* en anglais est un instrument polyvalent largement utilisé pour l'analyse des surfaces des matériaux. L'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons de haute énergie, et les électrons/rayons X émis sont analysés. Ces signaux fournissent des informations sur la topographie, la morphologie, la composition et les propriétés cristallographiques de l'échantillon. Le MEB permet ainsi d'étudier la texture de surface, la taille et l'arrangement des particules, ainsi que l'organisation atomique et le degré d'ordre des cristaux. Il offre une analyse précise avec une résolution spatiale pouvant atteindre 1 nm [9].

Cette technique repose sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Les interactions entre ce faisceau et les atomes de l'échantillon génèrent diverses particules (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, rayons X), détectées et analysées par des capteurs spécifiques. L'émission d'électrons dépend à la fois de la topographie et de la composition de l'échantillon. Une image de la surface est ainsi reconstruite pixel par pixel, avec des nuances de gris reflétant l'intensité captée par le détecteur d'électrons [10].

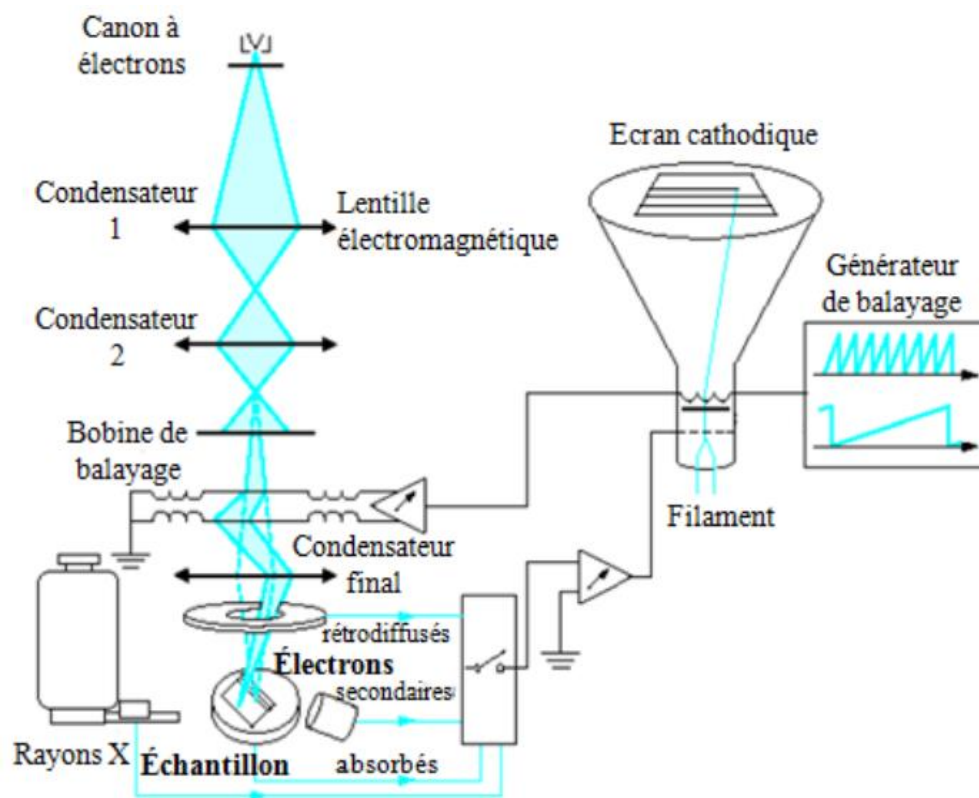


Figure 2. Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage [10].

La spectroscopie EDX (*Energy-Dispersive X-Ray*), est une technique qui permet de déterminer la composition élémentaire d'une substance en utilisant un microscope électronique à balayage (MEB). Elle peut détecter les éléments dont le numéro atomique est supérieur à celui du bore et ce, à une concentration minimale de 0,1 % [11].

Lorsqu'un échantillon est bombardé par le faisceau d'électrons dans un MEB classique, il interagit avec celui-ci et émet des rayons X caractéristiques. Comme chaque élément possède un spectre d'émission de rayons X unique, il est ainsi possible de les différencier et de quantifier leur concentration dans l'échantillon [12].

L'émission des rayons X résulte de l'interaction du faisceau primaire d'électrons avec les atomes du matériau analysé. Le faisceau primaire excite un électron d'une couche interne de l'atome, provoquant son éjection et laissant une vacance électronique. Un électron d'une couche externe (à énergie plus élevée) vient alors combler cette vacance, libérant un rayonnement X excédentaire. Les rayons X émis comprennent un rayonnement X continu (généralisé par la décélération des électrons) et un rayonnement X caractéristique (résultant de la transition électronique d'une couche supérieure vers la vacance laissée dans une couche interne), comme illustré dans la Figure 3 [11].

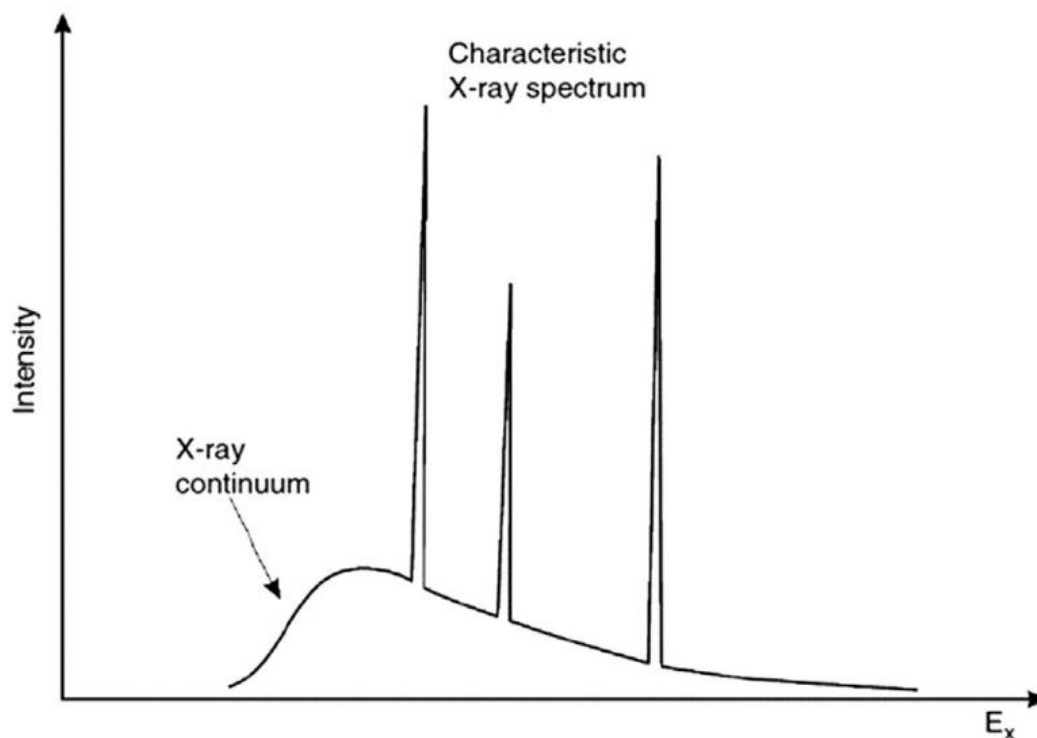


Figure 3. Représentation schématique des types de spectre de rayons X émis lors du bombardement par un électron rapide [11].

La microscopie à force atomique (*AFM*, pour *atomic force microscopy*) a été inventée en 1985 par G. Binnig et H. Rohrer, lauréats du prix Nobel de physique en 1986 [13]. Parmi les techniques de microscopie à champ proche, l'AFM est la plus couramment employée. Elle permet de cartographier une surface en trois dimensions avec une mesure absolue des hauteurs, tout en fournissant des informations précieuses sur certaines propriétés physiques des échantillons [14].

L'AFM repose sur la détection des forces intermoléculaires (Van der Waals, électrostatiques, capillaires...) entre une pointe et la surface d'un échantillon. Cette pointe est fixée à un microlevier dont les déplacements verticaux sont contrôlés par un transducteur piézoélectrique, tandis que les déplacements latéraux sont régulés au niveau du porte-échantillon. Un laser focalisé sur le microlevier mesure la déflexion de la pointe, et sa réflexion est analysée par un détecteur à quatre cellules photoélectriques pour quantifier ces interactions avec une précision de l'ordre du piconewton. En mode imagerie, la position verticale de la pointe est ajustée en continu pour maintenir un paramètre constant selon le mode utilisé : contact (déflexion du levier), non-contact ou tapping (amplitude d'oscillation). Ces modes permettent de générer des images 3D de la surface, le mode contact étant plus précis pour la topographie, bien que moins adapté aux surfaces déformables [15].

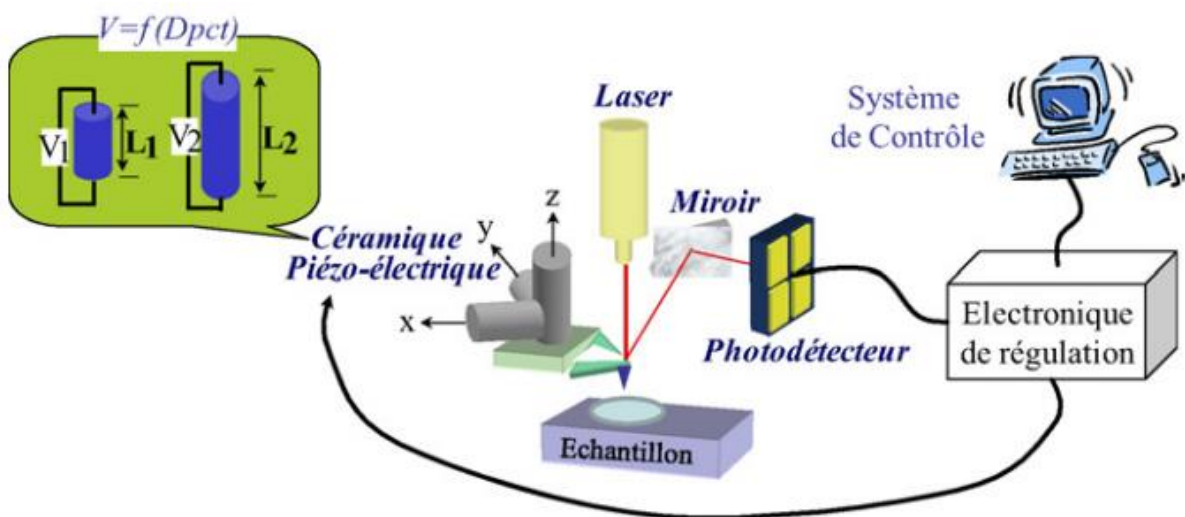


Figure 4. Représentation schématique de l'instrumentation d'un microscope à force atomique [15].

Références bibliographiques des annexes

1. A. A. Bunaciu, E. G. Udristioiu et H. Y. Aboul-Enein, « X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications », *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 45, p. 289–299, 2015. doi: 10.1080/10408347.2014.949616.
2. R. Kihal, Thèse de doctorat « Préparation par électrodéposition de semi-conducteurs en couche minces à base d'étain pour des cellules photovoltaïques », Département de Génie des Procédés, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2018.
3. F. Serna, J. Lagneau et J.-M. Carpentier, « La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques », *Chim. Nouv.*, no 116, 2014.
4. P. Zhang, P. S. Kim et T. K. Sham, « Nanostructured CdS prepared on porous silicon substrate: Structure, electronic, and optical properties », *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 9, 2002. doi: 10.1063/1.1461888.
5. N. Gupta, A. Verma, S. C. Kashyap et D. C. Dube, « Dielectric behavior of spin-deposited nanocrystalline nickel–zinc ferrite thin films processed by citrate-route », *Solid State Commun.*, vol. 134, p. 689–694, 2005. doi: 10.1016/j.ssc.2005.02.037.
6. B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2^e éd., Addison-Wesley Publishing Company Inc., Reading, Massachusetts, 1978.
7. M. Kul, « Electrodeposited SnS film for photovoltaic applications », *Vacuum*, vol. 107, p. 213–218, 2014. doi: 10.1016/j.vacuum.2014.02.005.
8. R. Mariappan, M. Ragavendar et V. Ponnuswamy, « Structural and optical characterization of SnS thin films by electrodeposition technique », *Opt. Appl.*, vol. 41, no. 4, 2011.
9. K. Akhtar, S. A. Khan, S. B. Khan, et A. M. Asiri, “Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization,” in *Handbook of Materials Characterization*, S. K. Sharma, Ed. Cham: Springer, 2018, ch. 4. doi: 10.1007/978-3-319-92955-2_4.
10. H. El Khal Jeaidi, Thèse de doctorat « Relations frittage – microstructure – propriétés électriques des céramiques de type LAMOX », Communauté Université Grenoble Alpes et INSAT, Laboratoire LEPMI (Grenoble) et unité CENAD (Tunisie), 2017.

11. M. A. Mutalib, M. A. Rahman, M. H. D. Othman, A. F. Ismail et J. Jaafar, “Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy,” in *Membrane Characterization*, Elsevier, 2017, ch. 9. doi: 10.1016/B978-0-444-63776-5.00009-7.
12. J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, et J. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 3^e éd., Springer Science+Business Media, New York, 2003.
13. G. Binnig, C. F. Quate et Ch. Gerber, « Atomic Force Microscope », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no. 9, p. 930–933, 1986.
14. D. Albertini et A. Piednoir, « Un microscope à force atomique (AFM) », *Photoniques*, no. 90, 2018.
15. M. Grare, E. Dague, M. Mourer, J.-B. Regnouf-de-Vains, C. Finance, J.-F. L. Duval, R.-E. Duval et F. Gaboriaud, « Microélectrophorèse et microscopie à force atomique : deux nouveaux outils d'évaluation de l'effet pariétal d'antibactériens », *Pathol. Biol.*, vol. 55, p. 465–471, 2007. doi: 10.1016/j.patbio.2007.08.001.

ملخص

يتناول هذا البحث عملية الترسيب الكهربائي لكبريتيد القصدير (SnS) كمادة ممتصة في الخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة. بفضل فجوة طاقة تبلغ 1.3 إلكترون فولت، وثبات كيميائي جيد، وقدرة عالية على امتصاص الضوء، يُعد SnS بديلاً واعدًا للمواد التقليدية. وقد تم تحسين ظروف الترسيب، خاصة بإضافة سترات الصوديوم التي تعزز من سرعة النمو. أظهرت قياسات الكرونوأمبيرومترية نمطاً من التبلور ثلاثي الأبعاد التدريجي، خاضعاً للانتشار وفق نموذج (Scharifker-Hills). عند جهود ترسيب تتراوح بين -0.8 V و -1 V، أظهرت منحنيات Tafel انخفاضاً في تيار التآكل من 181.82 إلى $5.11 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ، وزيادة في مقاومة الاستقطاب من 0.15357 إلى $5.57 \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ، مما يشير إلى تحسن في كثافة الطبقة. عند -1 فولت، أظهرت مطيافية المعاوقة مقاومة لنقل الشحنة بلغت $22.811 \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ، وسعة الطبقة المزدوجة وصلت إلى $93.8 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ، مما يدل على واجهة أكثر استقراراً. وأخيراً، أظهر التحليل البصري للطبقة المترسبة عند -1 فولت وجود فجوة طاقة مباشرة بقيمة 1.28 eV، مما يجعلها مناسبة للتطبيقات الكهروضوئية.

الكلمات المفتاحية: كبريتيد القصدير (SnS)، الترسيب الكهربائي، الخلايا الشمسية، سترات الصوديوم، التكون النووي، فجوة الطاقة البصرية.

Résumé

Ce mémoire étudie l'électrodéposition du sulfure d'étain (SnS) comme matériau absorbant pour les cellules solaires à couches minces. Doté d'un gap de 1,3 eV, d'une bonne stabilité chimique et d'un fort pouvoir d'absorption, le SnS représente une alternative prometteuse. Notre travail nous a permis d'optimiser les conditions de dépôt, notamment avec l'ajout de citrate de sodium, qui améliore la cinétique de croissance. La chronoampérométrie a mis en évidence une nucléation 3D progressive contrôlée par diffusion (modèle de Scharifker-Hills). Pour des potentiels de dépôt allant de -0,8 V à -1 V, les courbes de Tafel ont montré une diminution du courant de corrosion de 181,82 à $5,11 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ et une augmentation de la résistance de polarisation de 0,15357 à $5,57 \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, indiquant une meilleure compacité du film. À -1 V, la spectroscopie d'impédance a révélé une résistance de transfert de charge de $22,811 \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ et une capacité de double couche de $93,8 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, traduisant une interface plus stable. Enfin, l'analyse optique du dépôt obtenu à -1 V a révélé un gap direct de 1,28 eV, bien adapté aux applications photovoltaïques.

Mots clés : Sulfure d'étain (SnS), Électrodéposition, Cellules solaires, Citrate de sodium, Nucléation, Gap optique.

Abstract

This thesis focuses on the electrodeposition of tin sulfide (SnS) as an absorber material for thin-film solar cells. With a band gap of 1.3 eV, good chemical stability, and strong light absorption, SnS is a promising alternative to conventional materials. The study optimized the deposition conditions, particularly through the addition of sodium citrate, which enhances growth kinetics.

Chronoamperometry revealed a progressive 3D nucleation governed by diffusion (Scharifker-Hills model). For deposition potentials ranging from -0.8 V to -1 V, Tafel curves showed a decrease in corrosion current from 181.82 to $5.11 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ and an increase in polarization resistance from 0.15357 to $5.57 \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, indicating improved film compactness. At -1 V, impedance spectroscopy revealed a charge transfer resistance of $22.811 \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ and a double-layer capacitance of $93.8 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, reflecting a more stable interface. Finally, optical analysis of the film deposited at -1 V indicated a direct band gap of 1.28 eV, suitable for photovoltaic applications.

Keywords: Tin sulfide (SnS), Electrodeposition, Solar cells, Sodium citrate, Nucleation, Optical bandgap.