

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



UNIVERSITE DE MOHAMMED SEDDIK BENYAHIA-JIJEL
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET INFORMATIQUE
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



Série :

Mémoire
Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Master physique

Spécialité : Physique des matériaux

Présenté par :

Nabila BOUHANNA

Thème

**Elaboration et caractérisation des couches minces
sulfure d'étain (Sn-S)**

Soutenu le : 25/09/2021

Devant le jury composé de :

Président :	A. SAYOUD	MCB	Univ. de Jijel
Rapporteur :	R. LALLOUCHE	MAA	Univ. de Jijel
Examineur(s) :	F. LABRECHE	MCB	Univ. de Jijel

Année universitaire 2020/2021

Remerciements

*Premièrement, je remercie **ALLAH** le Tout-Puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser ce travail.*

Ce fut pour moi une grande chance que de pouvoir préparer cette mémoire au Laboratoire de Physique du Département de Physique à l'université de Jijel.

*Je commence d'abord par mon encadreur, Monsieur **LALLOUCHE RACHID**, qui m'a guidé avec beaucoup de bienveillance tout au long de ces années. Qu'il trouve ici l'expression de mon entière gratitude pour ses orientations précieuses et ses critiques fructueuses, qu'il ne cessait de me faire tout au long de la réalisation de ce mémoire.*

*Je tiens également à remercier tous les membres du jury, le professeur **A. SAYOUD** et monsieur **F. LABRECHE** D'avoir accepté de juger ce travail.*

Je remercie tous les membres du laboratoire de physique de ne pas avoir épargné le moindre effort pour m'aider et m'encourager dans la bonne humeur et avec un esprit de solidarité illimité.

*Je ne peux terminer sans remercier ma famille pour le constant et précieux soutien, moral et matériel, qu'ils m'ont apporté tout au long de mes études. À l'âme de **Mon Père** qui m'a appris les valeurs d'honneur, de respect, de modestie, de sincérité et d'amour du savoir illuminant le chemin de ma vie. À **Ma Mère** qui a su m'épauler chaque jour de cette thèse qui a su respecter mes décisions, qui m'a constamment encouragée dans les moments difficiles.*

DéDiCaCe

Je dédie ce mémoire à :

Mes chères parents ...

*Ma mère qui a tout sacrifié pour moi et l'Âme de mon père.
Grace à vous que je suis là, et grâce à vous que je serai loin. Vous
resterez toujours dans mon Cœur.*

*... Mes frères et sœurs pour leurs encouragements et leurs
soutiens*

... Mon encadreur, Lallouche Rachid.

... tous mes chers amis.

... tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin.

... Nabila.

Table des matières

Introduction générale..... 1

Chapitre I :

Physique des semi-conducteurs et cellules solaire

Introduction 3

I.1.Semi-conducteurs..... 4

I.2. La Jonction P-N 6

I.3. Les cellules solaires 7

 I.3.1. Introduction 7

 I.3.2. Historique 8

 I.3.3. La cellule Solaire..... 8

 I.3.4. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire 11

 I.3.5. Les Avantages et inconvénient de la technologie photovoltaïque 13

 I.3.5.1. Les Avantages 13

 I.3.5.2. Les Inconvénients..... 14

I.4. Conclusion 14

Reference

Chapitre II :

Techniques de dépôt des couches minces et méthodes de caractérisation

II.1. Définition des couches minces 15

II.2. Méthode de déposition des couches minces 16

 II.2.1. Introduction..... 16

 II.2.2. Les dépôts physiques en phase vapeur..... 17

 II.2.3. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)..... 20

II.3. Techniques de caractérisation des films minces 30

 II.3.1. Diffraction de rayons X..... 30

 II.3.2. La spectroscopie UV-Visible 31

Conclusion..... 32

Référence

Chapitre III :

Electrodéposition des Couches SnS Résultats et discussions

III.1. Introduction 33

III.1.1. Généralité sur le Système Sn-S : 33

III.2. Survol de la littérature 36

III.1.2. Électrodéposition des couches minces d'alliages Sn-S : 39

III.2. 2. La méthode d'électrodéposition comprend plusieurs étapes : 40

III.3. Les Caractérisations 42

III.3.1 Caractérisation par diffraction des rayons X 42

III 3.2 Caractérisation par L'UV-Visible 48

Référence

Conclusion générale 53

Annex

Liste des figures :

Figure	Titre	Page
Chapitre I		
<i>Physique des semi-conducteurs et cellules solaire</i>		
Figure.I.1	Evolution de la probabilité $F_n(E)$ en fonction de $E - E_{Fent}$ de la Température.	5
Figure.I.2	Position du niveau de Fermi selon la nature du semi- conducteur.	6
Figure.I.3	Schéma d'une jonction PN représentent :la zone de charge d'espace (ZCE), les zone quasi-neutre (ZQN), les déferents porteurs de charge, les sites dopants et le champ électrique E.	7
Figure.I.4	Composition couche par couche d'une cellule photovoltaïque à CIGS.	10
Figure.I.5	Schéma de principe de fonctionnement d'une cellule solaire.	13
Chapitre II		
<i>Techniques de dépôt des couches minces et méthodes de caractérisation</i>		
Figure.II.1	Schéma de classification des procédés de dépôt de couches minces.	17
Figure.II.2	Schéma descriptif d'un system d'évaporation sous vide.	19
Figure.II.3	Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.	20
Figure.II.4	Les différentes étapes de dépôt chimique en phase vapeur activée Thermiquement.	21
Figure.II.5	Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique.	22
Figure.II.6	Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse à deux(a) et à trois(b) électrodes.	24
Figure.II.7	Dispositif expérimental du montage de l'électrodéposition à deux électrodes.	28
Figure.II.8	Dispositif expérimental du montage de l'électrodéposition à trois électrodes.	29
Figure.II.9	Schéma de principe de la diffraction des rayons X par un réseau cristallin.	30
Figure.II.10	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.	32
Chapitre III		
<i>Electrodéposition des Couches SnS Résultats et discussions</i>		
Figure.III.1	Diagramme de système Sn-S.	34
Figure.III.2	Étapes suivies pour préparer des solutions à déposer.	42
Figure.III.3	Diagramme de diffraction X d'une couche Absorbance (ITO).	43
Figure.III.4	Diagramme de diffraction X d'une couche SnS ₂ , en utilisant la solution : 15Mm/l SnCl ₂ +45Mm/lNa ₂ S ₂ O ₃ +15Mm/l EDTA, Ph =2,2.	44
Figure.III.5	Pic obtenue par fit Gaussienne de diffraction d'une raie de diffraction par logiciel Origin V 8.5.1	44
Figure.III.6	Diagramme de diffraction X d'une couche SnS ₂ sans dopage et sans recuit, en utilisant la solution : 15Mm/l SnCl ₂ +75Mm/l Na ₂ S ₂ O ₃ +15Mm/l EDTA, Ph =2,4 et recuit.	45

Figure.III.7	Diagramme de diffraction X d'une couche SnS dopage et recuit, en utilisant la solution : 15Mm/l SnCl ₂ +75Mm/l Na ₂ S ₂ O ₃ +15Mm/l EDTA, Ph =2,4 et recuit.	46
Figure.III.8	Le spectre DRX de la couche élaborée à partir de la solution : 15Mm/l SnCl ₂ +135Mm/l Na ₂ S ₂ O ₃ +15Mm/l EDTA, Ph=2.3, et recuit.	47
Figure.III.9	Spectre UV-Visible de l'échantillon noté EDTA01.	49
Figure.III.10	Spectre UV-Visible de l'échantillon noté EDTA02.	49
Figure.III.11	Spectre UV-Visible de l'échantillon noté EDTA03.	50
Figure.III.12	Spectre UV-Visible de l'échantillon noté EDTA04.	50
Figure.III.13	Détermination du gap d'énergie par extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$.	51

Liste des tableaux :

Chapitre III : Electrodeposition des Couches SnS Résultats et discussions.

Tableau	Titre	Page
Tableau. III. 1	La composition, le pH et la température des solutions utilisées pour réaliser les dépôts.	41
Tableau. III. 2	La taille des grains calculée en utilisant la relation de Scherrer pour chaque phase rencontrée dans les échantillons.	47
Tableau. III. 3	Les valeurs du gap trouver pour les différentes d'échantillons.	52

Introduction générale

Les couches minces semi-conductrices à nano structure représentent une nouvelle classe de matériaux, fortement explorée et étudiée depuis le début des années 80 par la communauté scientifique. Ceci grâce à leurs propriétés physiques qui diffèrent de celles de l'état massif. Le large domaine de recherche et de développement qu'ils ont atteint à l'heure actuelle est dû en premier lieu au développement de différentes méthodes de synthèses et de dépôt des matériaux, ce qui a conduit à de multiples applications.

Au cours des dernières décennies, les chercheurs ont consacré leurs efforts à la recherche de matériaux semi-conducteurs respectueux de l'environnement, non toxiques, peu coûteux et abondants sur terre, parmi lesquels le sulfure de cuivre zinc étain (CZTS) a été étudié comme alternative. Néanmoins, plusieurs éléments rendent ces matériaux difficiles à développer en raison des multiples phases secondaires qui peuvent se former, notamment Cu_{2-x}S , ZnS , CuS , Cu_2SnS_3 et Sn_2S_3 . Les couches minces du mono-sulfure d'étain, SnS , peuvent être élaborées avec une structure cubique ou orthorhombique, avec des valeurs de bande d'énergie interdite [comprises entre 1,14 eV et 1,8 eV] d'environ 1.3 eV et des coefficients d'absorption de l'ordre de 10^4 cm^{-1} . L'étain et le soufre ne sont pas toxiques et sont respectueux de l'environnement, ce qui rend le SnS un candidat potentiel pour être utilisé dans les couches absorbantes des cellules solaires. D'autre part, le composé SnS_2 qui a une structure hexagonale se caractérise par une valeur de bande interdite élevée (2,2 eV) avec des transitions directes et une conductivité de type n, ce qui le rend attrayant pour une utilisation comme couche tampon dans les cellules solaires.

Dans ce travail, nous avons effectué une recherche préliminaire sur l'élaboration des sulfures d'étain par la technique d'électrodéposition, sur des substrats en verre dont une face est recouverte d'une couche d'oxyde d'étain dopé Indium (ITO). Le but de ce travail est de déterminer les conditions (composition du bain électrolytique) de formation des différents composés Sn_xS_y (SnS , Sn_2S_3 et SnS_2). Les bains de dépôt contenaient le chlorure d'étain (SnCl_2) comme source d'étain, le thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) comme source de soufre et l'acide éthylène diamine tétra acétique, (EDTA). A l'exception de la concentration du thiosulfate dans la solution tous les autres paramètres de dépôt, tels que la concentration de SnCl_2 , la température, le temps de dépôt ainsi que le pH restaient inchangés d'un dépôt à un autre pour les trois premiers échantillons. Le dernier échantillon a été élaboré à partir des mêmes conditions que le premier sauf que la concentration de l'EDTA a été réduite de moitié, dans le but de voir l'effet de cette concentration sur la composition des films. Tous les films élaborés ont été caractérisés par des analyses structurales (DRX) et des analyses optiques (UV-visible).

Notre mémoire comporte trois chapitres :

- Dans le premier chapitre nous avons introduit un petit rappel sur les semi-conducteurs, la physionomie d'une cellule solaire et le principe de son fonctionnement.
- Les méthodes d'élaboration et de caractérisation des couches minces sont exposées dans le second chapitre.
- Dans le troisième chapitre nous avons rassemblé un survol de la littérature, sur l'élaboration et la caractérisation des composés SnS_2 et SnS , et nos résultats expérimentaux concernant l'électrodéposition du sulfure d'étain et la caractérisation par DRX et UV-Visible.

CHAPITRE I :

PHYSIQUE DES SEMI-CONDUCTEURS

ET CELLULES SOLAIRE

I. Introduction

Les matériaux semi-conducteurs sont considérés comme le cœur même de toute cellule solaire. Comprendre la physique des semi-conducteurs est essentiel pour comprendre le fonctionnement des cellules solaires.

La nature d'un matériau est décrite par la théorie des bandes d'énergie. Cette théorie de bandes est un concept dérivé des niveaux d'énergie d'un atome. L'atome est constitué d'un noyau et d'un nuage d'électrons et un matériau est formé par des millions d'atomes placés périodiquement à une certaine distance les uns des autres. Cette distance est appelée la distance interatomique. Les atomes sont placés suffisamment proches l'un de l'autre pour que les orbitales de chaque atome se chevauchent avec celles d'autres atomes, conduisant à une série de "bandes d'énergie". Ces bandes d'énergie expliquent la nature et le comportement des matériaux.

Les métaux, les isolants et les semi-conducteurs peuvent être facilement classés suivant la théorie des bandes. Dans un métal, la bande de valence et la bande de conduction se chevauchent les électrons sont donc libres de se déplacer dans le réseau du matériau et le métal a une conductivité élevée. Dans un isolant, la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par un grand écart d'énergie (bande interdite ou gap), et il faut donc beaucoup d'énergie externe pour que les électrons puissent atteindre la bande de conduction. Ainsi, la conduction n'est pas facilement possible dans un isolant. Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité se situe entre un métal et un isolant. Les semi-conducteurs ont leurs bandes d'énergie séparées mais avec un écart admissible. Les électrons peuvent atteindre la bande de conduction avec une certaine quantité d'énergie externe fournie par un photon ou une agitation thermique [1].

Par contre, les métaux chalcogénures sont probablement les matériaux potentiels qui n'ont pas les problèmes ci-dessus, et surtout pour les applications dans l'optoélectronique et les dispositifs photovoltaïques. Et parmi ces derniers on retrouve le Sulfure d'Etain qui est l'un des semi-conducteurs chalcogénure du groupe IV-VI. L'utilisation du matériau binaire Sulfure d'Etain, et du SnS en particulier dans le domaine photovoltaïque a considérablement évolué. En effet, ces hétérojonctions présentent des caractéristiques électriques, optiques et structurales intéressantes [2]. C'est pour ces raisons là que plusieurs recherches menées par les différentes techniques d'élaboration ont été consacré à l'étude de ce matériau. Et parmi ces techniques on trouve l'électrodéposition que nous avons utilisée dans ce travail.

I.1.Semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau dont la conductivité électrique est intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants. Dans les conducteurs, la bande de conduction et la bande de valence se chevauchent. Dans les semi-conducteurs, tout comme dans les isolants, ces deux bandes sont séparées par une bande interdite appelée gap. La différence entre semi-conducteur et isolant réside dans la largeur de cette bande interdite. Dans un isolant la valeur du gap est assez grande pour empêcher le transfert des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, tandis que dans un semi-conducteur cette valeur est petite et l'apport d'une petite quantité d'énergie par chauffage ou illumination permet aux électrons de passer de la bande de valence à la bande de conduction en laissant derrière eux des trous qui participe à la conduction électrique.[3]

Les semi-conducteurs sont classés en semi-conducteurs intrinsèques et extrinsèques en fonction de leur niveau de pureté.

Un semi-conducteur intrinsèque est pur, c'est-à-dire sans aucune impureté à l'intérieur du réseau cristallin. Sa caractéristique fondamentale est l'égalité du nombre d'électrons libres et de trous libres à n'importe quelle température. Ces porteurs de charge sont générés thermiquement ou optiquement (absorption d'un photon (procédé fondamental d'une cellule photovoltaïque)).

Un semi-conducteur extrinsèque ou dopé est obtenu en introduisant intentionnellement des impuretés bien définies dans un semi-conducteur intrinsèque. Le but de ce procédé est de modifier la caractéristique électrique du semi-conducteur et c'est l'étape fondamentale dans la fabrication des dispositifs électroniques. Dans le cas du silicium : lorsque l'impureté (le dopant) possède cinq électrons de valence, ou de type donneur, le semi-conducteur extrinsèque est dit semi-conducteur de type n. Lorsque des dépôts est un atome dont la couche externe contient trois électrons, ou de type accepteur, le semi-conducteur extrinsèque est dit semi-conducteur de type p. [1]

Les électrons obéissent au principe d'exclusion de Pauli qui stipule que « deux électrons ne peuvent pas occuper le même état quantique, autrement dit, ils ne peuvent pas avoir la même énergie et le même nombre de spin ». La bande de valence est la gamme d'énergie la plus occupée, la bande interdite dans un semi-conducteur est faible, ce qui permet aux électrons de la bande de valence de sauter dans la bande de conduction quand il y a apport d'une énergie externe. [1] La fonction de distribution de Fermi est donnée :

$$F(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/KT}} \quad (I.1)$$

La figure.I.1. Suivent, don l'évolution de $F_n(E)$ en fonction de la différence $E - E_F$ et de la température. Elle permet de constater que sa valeur varie plus ou moins rapidement de 1 à 0 en passant toujours par 0.5 pour $E - E_F = 0$. [5]

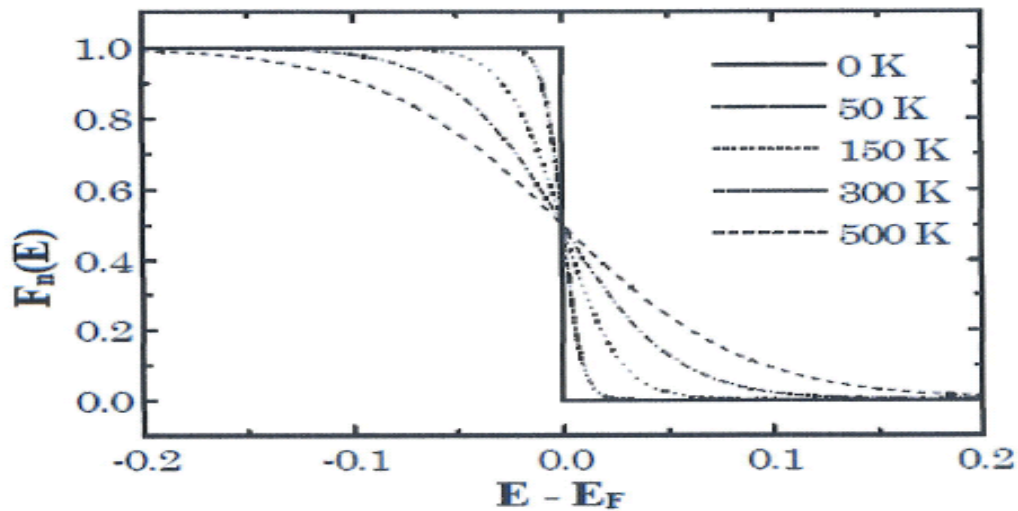
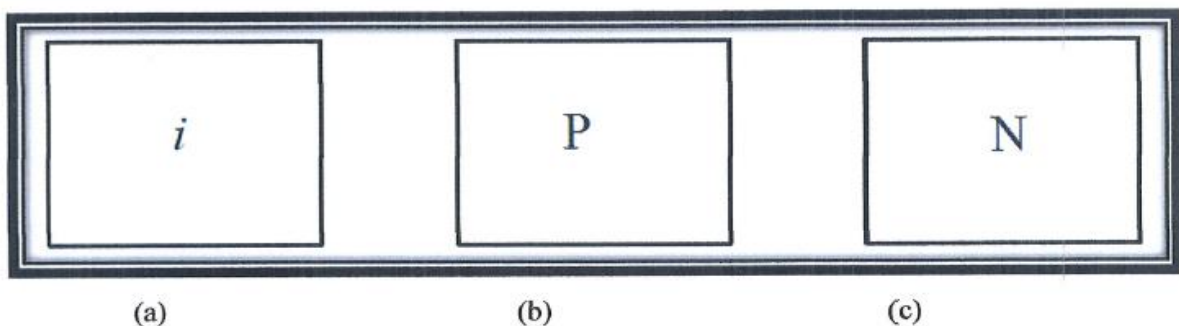


Figure.I.1. Evolution de la probabilité $F_n(E)$ en fonction de $E - E_{Fent}$ de la Température.[4]

Le diagramme de bande utilise le niveau de Fermi comme base pour décrire un semi-conducteur de type P, de type N ou intrinsèque. Le semi-conducteur peut être identifié par la position du niveau de Fermi.[4]



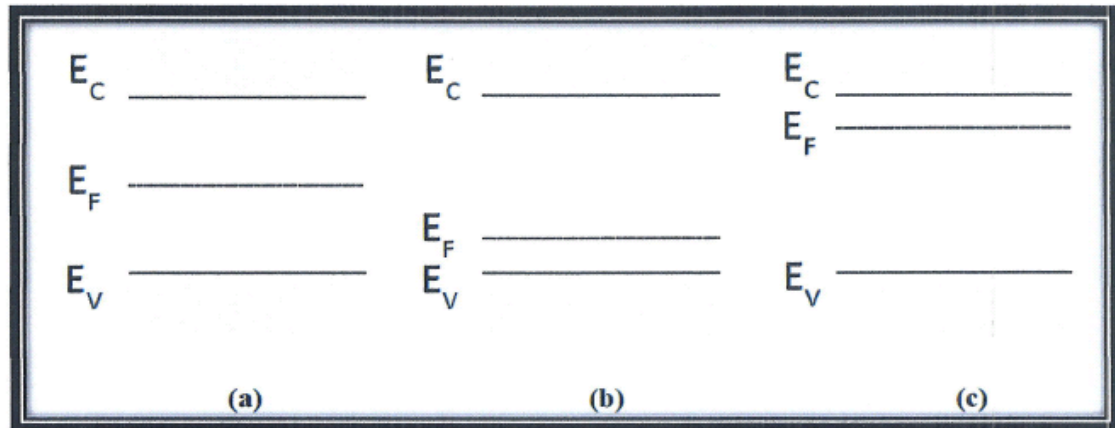


Figure.I.2. Position du niveau de Fermi selon la nature du semi-conducteur.[4]

Dans la figure ci-dessus, E_C , E_V et E_F représentent l'énergie de bande de conduction, l'énergie de bande de valence et l'énergie de Fermi respectivement. Dans la figure I.2. (a), le niveau de Fermi est juste au centre, ce qui signifie que le semi-conducteur n'est pas dopé par des atomes étrangers. [4] On dit que le matériau est un semi-conducteur intrinsèque. Dans la figure I.2. (c), le niveau de Fermi est plus proche de l'énergie de la bande de conduction, ce qui détermine que le semi-conducteur a été dopé avec une impureté donneuse et qu'il a plus d'électrons que de trous. Pour cette raison, ces électrons libres s'appellent des porteurs majoritaires et les trous les porteurs minoritaires. Le semi-conducteur est qualifié (type n). La figure I.2. (b) a son niveau de Fermi très proche de l'énergie de la bande de valence, ceci indique que le semi-conducteur est dopé avec un atome accepteur et qu'il y a plus de trous que d'électron. Pour cette raison, ces trous s'appellent des porteurs majoritaires et les électrons s'appellent les porteurs minoritaires. Le semi-conducteur est qualifié (type p). [5]

I.2. La Jonction P-N

La jonction *p-n* est le dispositif semi-conducteur le plus simple. Elle est constituée d'une zone de semi-conducteur de type p en contact avec une zone de semi-conducteur de type n. La formation de la jonction entraîne l'égalisation des niveaux de Fermi par décalage des bandes. [2] Il y a création ainsi d'une zone dépourvue de porteur mobile (zone de déplétion ou zone de charge d'espace). Le semi-conducteur reste neutre en dehors de cette zone. Il existe alors une différence de potentiel et donc un champ interne E_{int} qui s'oppose à la diffusion des électrons de la zone N vers la zone P. [5]

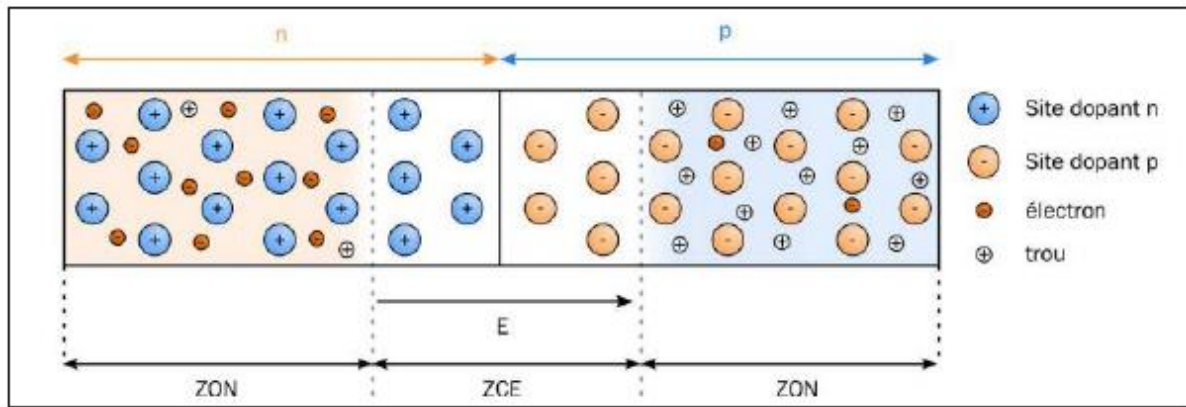


Figure.I.3. Schéma d'une jonction PN représentant : la zone de charge d'espace (ZCE), les zones quasi-neutres (ZQN), les différents porteurs de charge, les sites dopants et le champ électrique E .

[7]

Si le semi-conducteur de type p et le semi-conducteur de type n formant la jonction sont composés du même matériau on parle d'homo-jonction (cas des cellules solaires à base de silicium). Si la jonction est formée par deux semi-conducteurs différents ou par un métal et un semi-conducteur on dit qu'on a une hétérojonction (cas des cellules à base de CIGS).[2]

I.3. Les cellules solaires

I.3.1. Introduction

Vu la demande énergétique mondiale grandissante et le risque d'épuisement des énergies fossiles et leurs effets néfastes sur l'environnement, l'utilisation des énergies renouvelables (solaire, éolienne, hydroélectricité et biomasse) est devenue incontournable. L'énergie solaire est une énergie propre (sans émission de CO_2) et inépuisable dont les technologies ne cessent de se développer. [7]

Le soleil produit de l'énergie en abondance, beaucoup plus que nous pouvons consommer, malgré notre grand besoin d'énergie. [10] L'utilisation de l'énergie solaire peut permettre de soulager les tensions internationales. Elle contribue ainsi à l'échelle mondiale à éviter les conflits militaires autour des énergies fossiles. [9]

I.3.2. Historique

L'effet photovoltaïque a été découvert par le physicien français Alexandre Edmond Becquerel en 1839 quand il observa le changement de la tension d'une électrode en platine sous l'effet de l'illumination avec la lumière.[4]

La fabrication de la première cellule solaire en matériaux semi-conducteurs est attribuée à Charles Frits en 1883. Cette cellule atteignait un rendement de près de 1 %, et utilisait de l'or et du sélénium, qui sont des matériaux coûteux. [11]

En 1886 Frits a écrit que les cellules solaires utilisent une source d'énergie qui est sans limites, sans couts et qui continuera à inonder la terre après que nous ayons fini de consommer nos réserves combustibles fossiles. Albert Einstein expliqua le phénomène photoélectrique en 1912. C'est en 1958 que la première application réelle des cellules photovoltaïques a vu le jour, avec l'alimentation des émetteurs radio du satellite Vanguard. Le rendement de ces panneaux solaires était alors de 9 %. Les années 1960 voient le développement du photovoltaïque avec l'essor des satellites spatiaux, puis dans les années 1970 c'est l'alimentation en électricité des lieux reculés qui permet les premières applications au sol, et première cellule solaire à hétérostructures Ga-As élaborée par Alfero, Andrea étalent (URSS). [12]

I.3.3. La cellule Solaire

Une cellule solaire, est un composant électronique qui, exposé à la lumière, produit de l'électricité grâce à l'effet photovoltaïque. La puissance électrique obtenue est proportionnelle à la puissance lumineuse incidente, et elle dépend du rendement de la cellule. Cette transformation est basée sur les trois mécanismes suivants :[5]

- Absorption des photons (dont l'énergie est supérieure ou égal au gap) par le matériau constituant le dispositif
- Conversion de l'énergie du photon en énergie électrique, ce qui correspond à la création de paires électron/trou dans le matériau semi-conducteur.
- Collecte des particules générées dans le dispositif.

Le matériau constituant la cellule photovoltaïque doit donc posséder deux niveaux d'énergie et être assez conducteur en général pour permettre l'écoulement du courant d'où l'intérêt des semi-conducteurs pour l'industrie photovoltaïque.

Afin de collecter les particules générées, un champ électrique permettant de dissocier les paires électron/trous créées est nécessaire. Pour cela on utilise le plus souvent une jonction PN. D'autres structures, comme les hétérojonctions et les Schottky peuvent également être utilisées. [7,9]

Les cellules produisent de l'électricité chaque jour même si le ciel est nuageux : dans ce cas, le rendement est simplement moins élevé. Les cellules sont assemblées sous forme de panneaux photovoltaïques, panneaux qui sont encastrés sur ou dans la toiture des habitations. Ces cellules étant fragiles, elles ont enveloppé une couche de verre, résistance aux chocs et intempéries et parfois recouvertes d'une couche antireflet.[12]

L'effet photovoltaïque est un phénomène physique propre aux matériaux semi-conducteurs. Le plus connu d'entre eux est le silicium utilisé pour les composants électroniques. Les principaux matériaux utilisés comme absorbeurs en couches minces sont le Si amorphe (a-Si), le Tellure de Cadmium (CdTe), l'Arséniure de Gallium (GaAs) et Séléniure de Cuivre et Indium (CIS) et sa variante le $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}$ (CIGS).[3]

La première technologie mettant en œuvre l'effet photovoltaïque est basée sur le silicium monocristallin ou multicristallin découpés en plaquettes à partir de lingots. Elle constitue actuellement l'essentiel de l'industrie photovoltaïque, voire plus de 80% de la production mondiale. Bien qu'il soit un matériau très abondant sur terre sous forme de silice, parfaitement stable et non toxique, le silicium nécessite une énergie intensive pour le purifier et le cristalliser ce qui rend sa méthode de production très énergivore et donc, très coûteuse. Cela a donné naissance à une nouvelle technologie basée sur les couches minces, dont l'objectif est d'atteindre à la fois un meilleur rendement des cellules et une réduction des coûts de fabrication et d'utilisation des matériaux. [13,14] De ce fait, l'intérêt commercial commence à changer vers les cellules à couche mince. Le principe des cellules en couches minces est d'utiliser un matériau absorbeur ayant un coefficient d'absorption optique élevé par rapport au Si cristallin.[15]

La figure I.4. Montre les différentes couches formant une cellule solaire à base de séléniure de cuivre et d'indium. Sur cette figure on distingue :

a- La couche absorbante

Le composant de base d'une cellule solaire est la couche absorbante, généralement de type p sa conductivité de l'ordre de $1 \cdot 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, où la conversion des photons, ayant une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite direct du semi-conducteur utilisé dont la valeur soit

de l'ordre de 1.4-1.6 eV, en paires électron-trou se produit. Cette couche doit être capable d'absorber une grande partie du spectre solaire. [5,6]

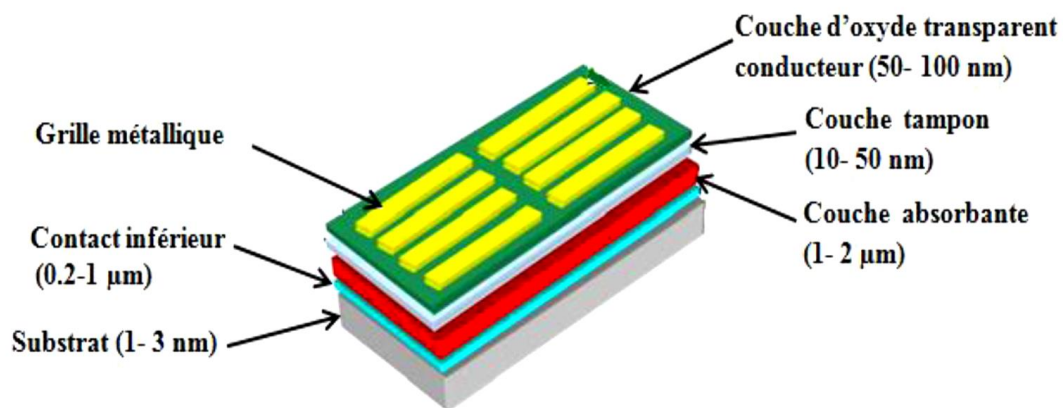


Figure.I.4. Composition couche par couche d'une cellule photovoltaïque à CIGS [2].

b- La couche tampon

La couche tampon est un semi-conducteur ayant une conductivité de type n dont le gap doit être supérieur à celui de l'absorbeur. Deux rôles lui sont majoritairement attribués [6] :

- Un rôle électrique.
- Un rôle de couche protectrice.

Donc cette couche se trouve entre la couche absorbante et la couche d'oxyde transparent conducteur (TCO) de ce fait il est préférable d'introduire une fine couche, dite couche tampon, entre ces deux composés afin d'optimiser les performances de la cellule. Cette couche doit avoir les propriétés suivantes :

- Une bande interdite intermédiaire permettant une transition « souple » entre celle du semi-conducteur et celle de l'OTC, soit une valeur comprise entre 2,4 et 3,2 eV.
- Une conductivité de type n pour former la jonction avec la couche absorbante qui est, elle, de type p ; de plus, afin d'éviter les effets de fuites de courant, sa conductivité doit être plus faible que celle de la couche absorbante, soit de l'ordre de 10^{-3} .cm^{-1}

- Elle doit être morphologiquement très homogène pour éviter tout effet de court-circuit au niveau des joints de grains.
- Du point de vue électrique, cette couche adapte la largeur de la bande interdite entre l'absorbeur et la couche fenêtre et limite les recombinaisons des porteurs à l'interface de ces deux couches.

Elle permet également de protéger la surface de l'absorbeur lors du dépôt par pulvérisation cathodique de la couche de ZnO, qui peut engendrer des défauts à la surface du CIGS. [8,6]

c- La couche d'oxyde transparent conducteur TCO

Cette couche est composée d'un dépôt d'oxyde de zinc (ZnO) et d'un dépôt d'oxyde transparent conducteur (Transparent Conduction Oxide, TCO). Les TCO les plus utilisés sont le ZnO dopé aluminium (ZnO : Al) et l'oxyde d'indium et d'étain (Indium Tin Oxide, ITO et SnO₂ : F) déposés par pulvérisation cathodique. [17,15]

Le TCO permet à la couche fenêtre de constituer, en partie, le contact avant de la cellule photovoltaïque doit être simultanément transparent et conductrice au rayonnement solaire. Leur transparence est liée à la valeur de leur bande interdite tandis que leurs propriétés électriques dépendent de la composition des couches et d'un éventuel dopage. Dans le domaine du spectre solaire la transmission des couches doit être supérieure à 80%. La conductivité de ces mêmes couches doit être supérieure $10^3 (\Omega.cm)^{-1}$. L'épaisseur de la couche fenêtre est de l'ordre de 300 nm à 500 nm. [5,6]

I.3.4. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire

Les cellules solaires fonctionnent en convertissant directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité. Le courant obtenu est un courant continu.

Le composant de base d'une cellule solaire est la couche absorbante, généralement de type p, où se produit la conversion des photons, ayant une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur utilisé, en paires électron-trou. [6] Cette couche doit être capable d'absorber une grande partie du spectre solaire. Pour former une diode p-n une couche semi-conductrice de type n est nécessaire pour les électrons vers la zone n et les trous vers la zone p. Cette couche doit être mince et fortement dopée afin d'obtenir un champ électrique suffisant dans la zone de charge d'espace (ZCE). [13] Lorsque l'absorption des photons se déroule dans la

ZCE, les paires électron-trou photo générées seront immédiatement dissociées par le champ électrique et ils génèrent ainsi, un photo-courant de génération [2]. Parallèlement, les porteurs minoritaires, trous générés dans la région n et électrons dans la région p, créent un gradient de concentration et se diffusent dans le matériau. Ces porteurs atteignent la ZCE, où le champ électrique leur fait traverser la zone de déplétion, afin d'atteindre la région où ils deviennent majoritaires : c'est le photo-courant de diffusion. [8,14]

Ces deux contributions s'ajoutent pour créer un photo-courant résultant. Bien sûr, certains des électrons photoexcités seront perdus pour cause de génération-recombinaison dans la ZCE ou dans la région quasi-neutre, surtout si la photo-excitation a lieu loin de la jonction. Idéalement, la couche n (couche tampon ou couche émetteur) présente un dopage beaucoup plus élevé que l'absorbeur (type p), de telle sorte que la plupart de la région de charge d'espace s'étend dans l'absorbeur afin d'avoir une grande probabilité de collecte des porteurs libres. En outre, la largeur de la bande interdite de la couche tampon doit être large, de telle sorte que la majeure partie du rayonnement incident peut être transmise à l'absorbeur. En raison de la décroissance exponentielle de l'intensité lumineuse provoquée par l'absorption, les photons incidents sont alors absorbés principalement dans la partie avant de l'absorbeur où la plupart des transporteurs sont générés.[10]

Pour le transport efficace des porteurs photo-générés, les contacts ohmiques avant et arrière avec des conductivités élevées sont nécessaires. Le contact avant (au-dessus de la couche tampon, également appelée couche "fenêtre") doit être transparent au rayonnement incident aussi que possible. Le contact arrière est généralement constitué d'un film métallique opaque pour assurer une réflexion maximale.[11]

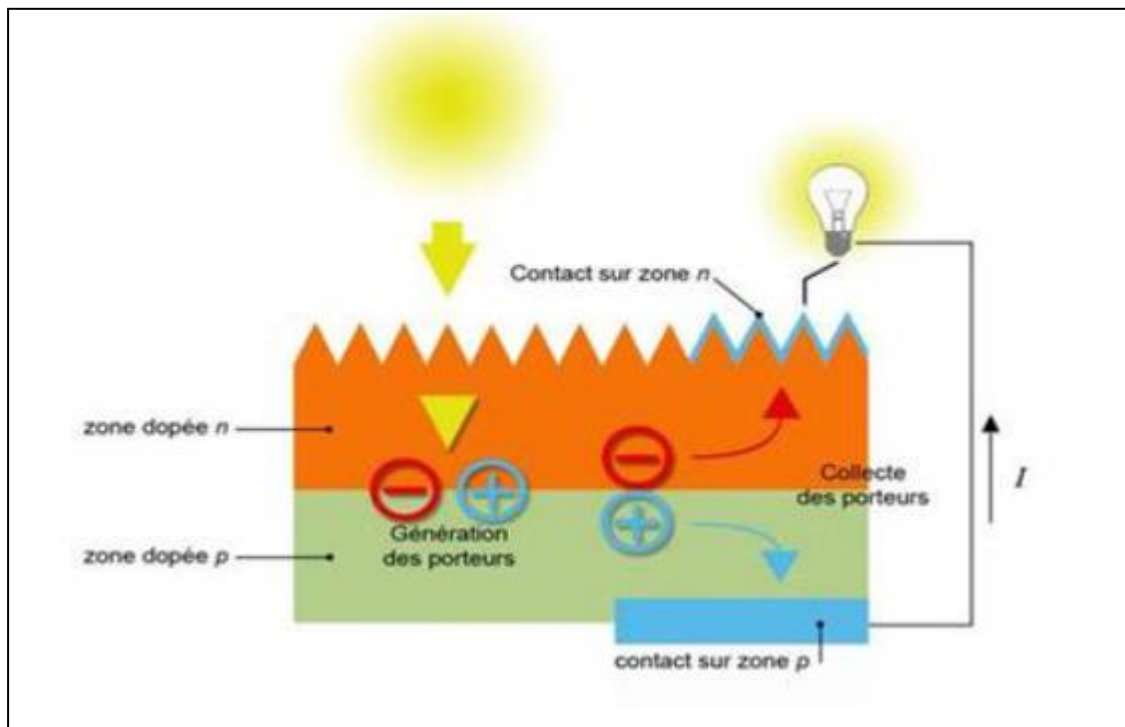


Figure.I.5. Schéma de principe de fonctionnement d'une cellule solaire.[1]

I.3.5. Les Avantages et inconvénient dès les technologies photovoltaïques

I.3.5.1. Les Avantages

- Ils utilisent une énergie propre et renouvelable pour fonctionner. Installer cet équipement, c'est donc participer à la réduction des émissions de gaz à effet de serre !
- L'énergie solaire thermique permet d'assurer une partie des besoins en eau chaude sanitaire et en chauffage. L'installation des panneaux solaires thermiques permet de réaliser des économies conséquentes
- Installation simple : les panneaux solaires sont simples et adaptables aux différents besoins énergétiques et peuvent être installés n'importe où, même en ville. [17]
- Le rendement énergétique est positif : il faut en moyenne entre 3 et 4 ans pour que le panneau produise l'énergie nécessaire à sa fabrication et un panneau solaire produit en moyenne entre 9 à 14 fois l'énergie qu'il a consommé pour sa fabrication.
- Il s'agit d'une source d'énergie électrique totalement silencieuse ce qui n'est pas le cas, par exemple des installations éoliennes. [4]
- Peu coûteux et renouvelable (gratuit) : Les frais de maintenance et de fonctionnement d'une installation thermique sont relativement faibles, leur installation permet de réaliser jusqu'à 40 % d'économies sur votre facture.

- Ils s'adaptent à tous types de toitures et s'intègrent parfaitement sur des tuiles ou des ardoises en préservant l'esthétique.
- L'installation de panneaux solaires augmente la valeur de votre bien. [5]

I.3.5.2. Les Inconvénients

- Le coût d'investissement d'une installation solaire thermique est relativement élevé
- L'énergie solaire est une énergie intermittente. Il faut donc un système de chauffage d'appoint.
- La production d'énergie solaire n'est possible que lorsqu'il y a du soleil.
- Il faut pouvoir stocker la chaleur dans des ballons ou des dalles chauffantes.
- Un cycle de vie en question : la durée de vie d'une installation photovoltaïque n'est pas éternelle mais de l'ordre de 20 à 30 ans. Le rendement des cellules photovoltaïques diminue avec le temps qui passe. On parle en général pour les panneaux photovoltaïques, d'une perte de rendement de 1 % par an. De plus, les panneaux solaires contiennent des déchets toxiques : cuivre, chrome, silicium, cadmium et tellure.
- Après usage : le recyclage des cellules pose problèmes environnementaux.
- Le stockage de l'énergie électrique pose encore de nombreux problèmes. [4]

I.4. Conclusion

Malgré que le soleil nous fournisse une énergie lumineuse colossale, nous ne pouvons actuellement pas en profiter pleinement. Ceci est dû notamment au faible rendement des cellules solaires, les investissements importants, les conditions météorologiques et les problèmes de stockage.

Néanmoins, l'énergie photovoltaïque peut être très utile. En effet, elle est de plus en plus employée et sera certainement nécessaire dans l'avenir suite à l'épuisement de nos sources énergétiques traditionnelles.

Reference :

[1] S. Yahiaoui, L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ élaborées par Spray Ultrasonique, Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider – Biskra, 2014.

[2] N. Touafek, contribution à l'étude d'une cellule solaire en couches minces à base de CuIn_{1-x}GaxSe₂. Thèse de Doctorat, Université Des Frères Mentouri - Constantine, 2015.

[3] <https://tei.archives.fr/tel-00008310>, Submitted on 31Jan 2005.

[4] N. Moures, Elaboration et caractérisation d'alliages du cu-se dopés par Sn et In, mémoire de master, Université Mohamed Saddik ben Yahia Jijel, 2018.

[5] A. Zerig, R. Benamor, étude de procédé bain chimique et les réactions amenant au matériau CdS en couche minces, mémoire de master. Université Hamma Lakhdhar d'El Oued, 2015.

[6] M. Messaoudi, élaboration et caractérisation de couches minces sns, thèse de doctorat LMD. Université des frères mentouri-constantine, 2016.

[7] B. Bouzidi, dépôt par électrodéposition et caractérisation de matériaux destinés à la fabrication de cellules photovoltaïques base de couches minces, mémoire de magister, université ferhat abbas – setif.

[8] S. Hariech, élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD), mémoire de magister, université mentouri-constantine, 2009.

[9] R. Guidot, Histoire des objets : Chronique du design industriel, octobre 2013 ([ISBN 9782754104067](https://www.isbn-international.org/number/9782754104067)), p.415

[10] « Petite histoire du photovoltaïque » [archive], sur cnrs.fr (consulté le 25 mai 2017)

[11] T. Menad et H. Messaoudi, étude de fonctionnement d'une cellule solaire gratzel mémoire de master, soutenu publiquement le. /09/2017.

[12] H. Aziz et S. Saddek, modélisation et simulation d'une cellule photovoltaïque organique inversée, 2017.

[13] [https://archipel.Uqam.ca](https://archipel.uqam.ca)

[14] A.M. Anchel. Méthode d'électrodéposition à base de thiosulfate de sodium.104.4.1optimisation du potentiel de la concentration. 2009.

[15] DJ. Boudemagh, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble 2010.

[16] F. Mimouni, Technologie des Matériaux et Physique des Disposition, 2009.

[17] L. Boudebaba et F. Bouhouche, élaboration et caractérisations de sulfure métallique SnS₂, mémoire de master, Université Mohamed Saddik ben yahia Jijel, 2020.

CHAPITRE II :

TECHNIQUES DE DEPOT DES COUCHES MINCES

ET METHODES DE CARACTERISATION

II.1. Définition des couches minces

Les couches minces semi-conductrices à nano structures représentent une nouvelle classe de matériau. L'intérêt que leur porte le milieu scientifique, depuis le début des années 80, est de plus en plus croissant. Ceci s'explique par plusieurs faits : On cherche à miniaturiser le dispositif le plus possible afin de rendre les appareils légers, performants et transportables. [1]

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite, en général c'est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat" dont l'une des dimensions, l'épaisseur, est trop faible et varie entre 10 et 100 nanomètres. Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, [1,3] très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes. Par exemple la réflexion optique ou l'absorption peuvent être maîtrisées de manière très précise, de même pour la conductivité électrique. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. En revanche, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif. [2]

Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Citons les métaux, alliages (possibilité de faire plusieurs alliages : binaires, ternaires, quaternaires), composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères. [1]

La caractéristique essentielle d'une couche mince est : quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même s'il arrive parfois que l'on sépare le film mince du dit support). En conséquence, il est impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. [3]

II.2. Méthode de déposition des couches minces

II.2.1. Introduction

Il existe plusieurs techniques de préparation des couches minces. Le choix de la technique est basé sur les applications envisagées. Cependant, ces techniques peuvent être classées dans deux groupes.

Les couches minces peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques ;

- Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont : le dépôt chimique en solution, l'électro-dépôt par synthèse électrochimique, la voie sol-gel.
- Par voie vapeur, on distingue les méthodes physiques PVD les méthodes chimiques CVD. [4]

Nous citons, ci-dessous, les principales méthodes les plus utilisées pour élaborer des couches minces suivant les deux techniques PVD et CVD ainsi qu'en phase liquide CBD. Les méthodes de dépôt physiques sont en général utilisées en recherche, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement et la qualité des films obtenus. [5]

La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure II.1 :

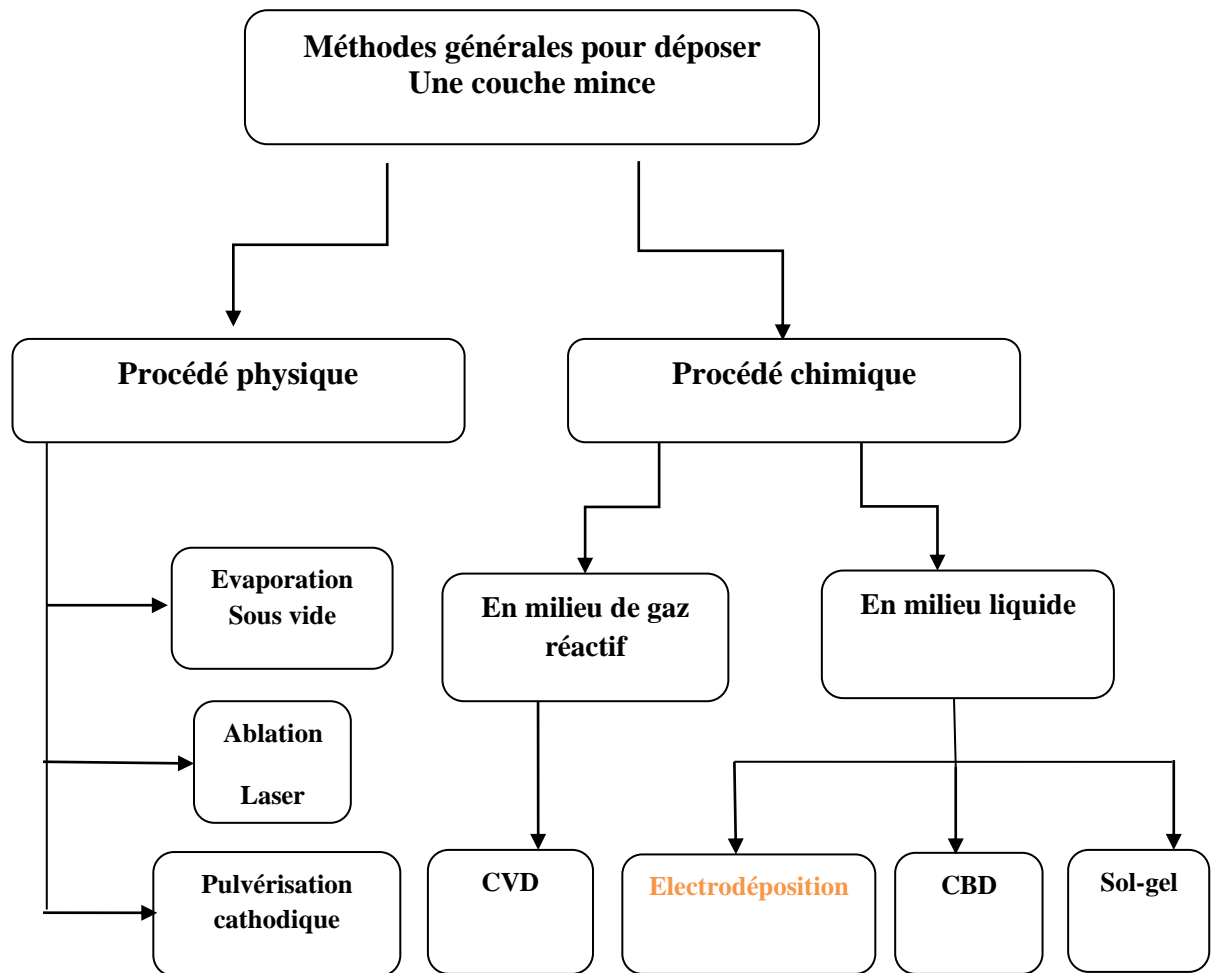


Figure. II.1. Schéma de classification des procédés de dépôt de couches minces.

II.2.2. Les dépôts physiques en phase vapeur

Le Dépôt Physique en phase Vapeur est une technologie de dépôt sous vide. Il permet de déposer des couches minces par la condensation d'un matériau en phase vapeur sur différents types de surfaces. Réalisé à basse pression dans une enceinte sous vide partiel ($< 10^{-1}$ mbar), pour transporter les atomes de la cible vers le substrat en évitant la formation de poudre liée à une condensation en phase. [3,4]

Cette technologie fait appel à trois composantes :

1. Une source : Il s'agit de l'endroit où le matériau à déposer (ou l'un de ses composants).
2. Un substrat : Il s'agit de la pièce à revêtir.
3. Un milieu : Il s'agit de tout ce qui est compris entre la source et le substrat

Le dépôt en phase vapeur physique (PVD) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique, par exemple : [12]

- Les films sont denses,
- Le processus est facile à contrôler.

a- L'évaporation sous vide

La vaporisation du matériau source (espèce à déposer) peut être obtenue par effet Joule, par induction, par bombardement ionique ou électronique ou par un faisceau Laser.

Les dépôts sont réalisés sous vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa) de façon à conférer une grande pureté aux couches. Plus la pression est basse, plus les trajectoires des particules vaporisées seront rectilignes. Dans ce cas, seules les parties du substrat directement en regard de la source seront recouvertes. [3]

Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire d'imprimer au substrat un mouvement de rotation ou de translation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. [6]

D'une manière générale, les principaux problèmes rencontrés lors d'une évaporation sont :

- La dissociation des oxydes.
- La réaction des matériaux à évaporer avec ceux avec lesquels ils sont en contact.
- Les dégazages, la décomposition, les micro-explosions des matériaux à évaporer.

Le principal point faible de cette technique est la nécessité d'utiliser une puissance suffisante pour mettre en vapeur les composés les plus réfractaires. [4]

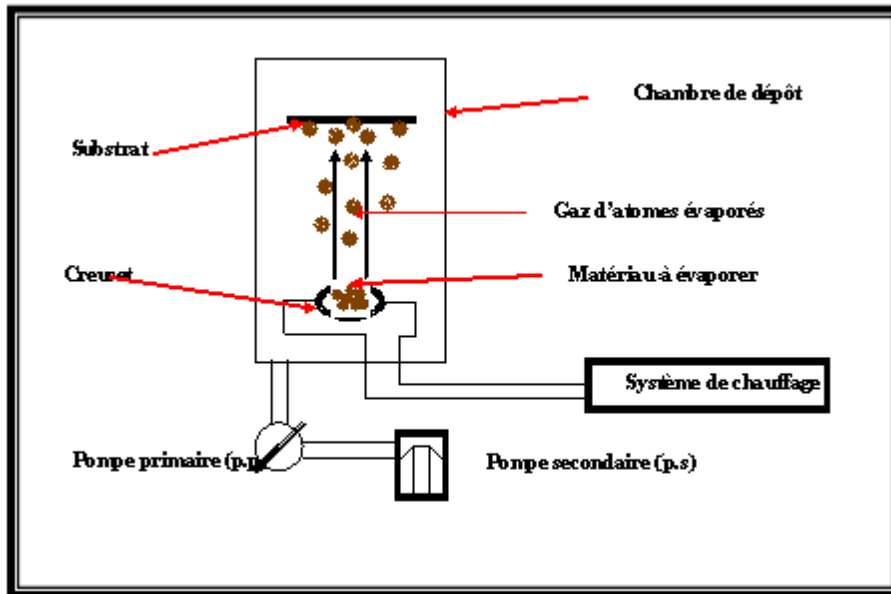


Figure. II.2. Schéma descriptif d'un système d'évaporation sous vide. [1]

b- L'ablation Laser

Une technique plus récente utilise un faisceau laser PLD (Pulsed Laser Déposition) focalisé sur le matériau à évaporer, et qui permet d'obtenir des films de meilleure qualité que ceux obtenus avec d'autres méthodes de dépôt comme l'évaporation ou la pulvérisation cathodique [12]. Cette technique a été proposée par l'équipe de Bell Core [11] et rapidement appliquée par d'autres groupes. L'énergie étant apportée par l'impact d'un faisceau laser de puissance élevée, (typiquement laser excimère ou laser YAG). Un avantage considérable est de pouvoir utiliser des cibles de très petites dimensions, l'ablation se produisant sur une surface de quelques millimètres carrés. La méthode consiste à diriger un faisceau laser pulser (fig.II.3), généralement les radiations laser sont dans l'UV, sur une cible constituée du matériau à déposer ; au contact de ce faisceau, de la matière va s'arracher pour venir se déposer sur le substrat placé en face de l'impact laser. En fait, le processus d'ablation-dépôt est plus complexe, puisqu'il se forme localement une " plume " de plasma. [14, 15]

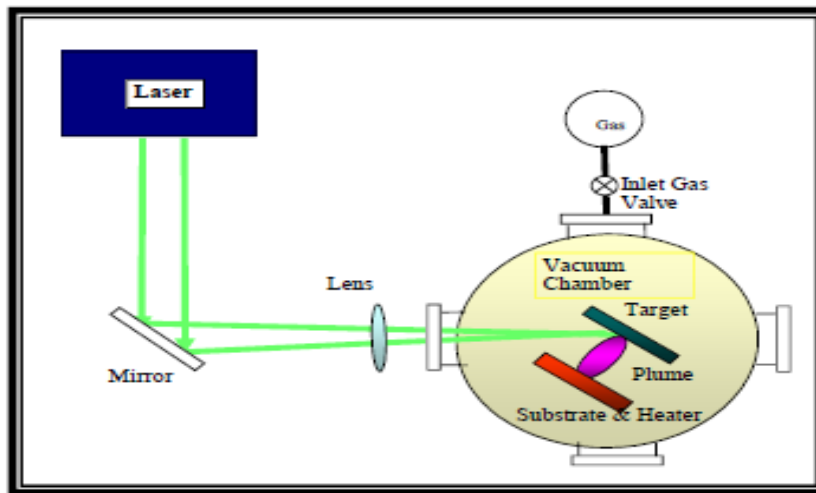


Figure. II.3. Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [1].

c- La pulvérisation cathodique

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer [5]. Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de productions fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques réduites. [18]

II.2.3. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

a. CVD :

Le dépôt en phase vapeur chimique CVD (Chemical Vapeur Déposition) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur au niveau du substrat chauffé. [1]

La réaction chimique peut être activée de différentes manières :[4]

- Thermiquement (chauffage par effet joule, induction, rayonnement, ...CVD),
- Par impact électronique (plasma, PECVD),
- Par des photons (lasers, lampes à mercure, photo-CVD...).

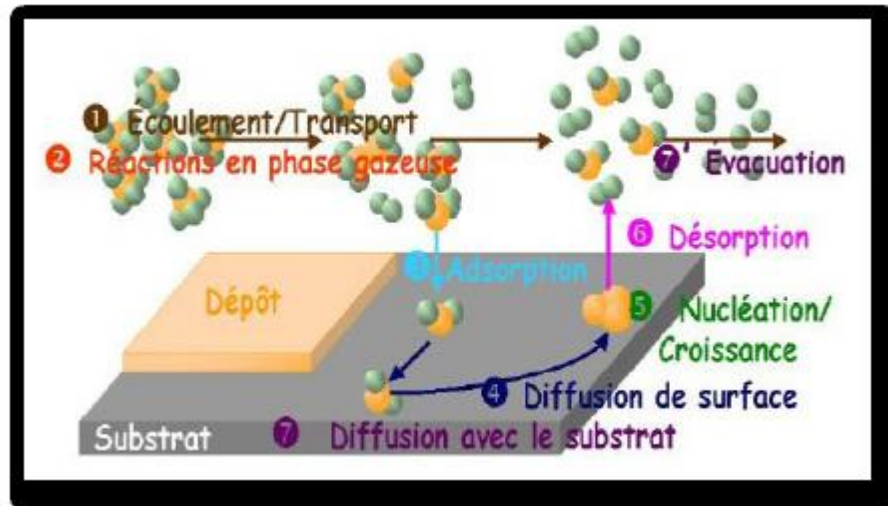


Figure. II.4. Les différentes étapes de dépôt chimique en phase vapeur activée Thermiquement. [7]

b. Dépôt en bain chimique (CBD)

Le dépôt chimique en solution ou Chemical Bath Déposition (CBD) est l'analogue du dépôt chimique en phase vapeur (CVD). La réaction entre les précurseurs dissous, généralement en solution aqueuse, a lieu à basse température ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$). La CBD a souvent été utilisée pour le dépôt de films semi-conducteurs de chalcogénures, principalement des sulfures et des séléniures ; Cette technique est largement utilisée pour déposer des couches tampons dans des cellules photovoltaïques à couches minces.[8]

Le dépôt peut se produire de deux façons selon le mécanisme de dépôt : par nucléation homogène en solution ou par hétéro-nucléation sur un substrat. [9] Dans la nucléation hétérogène, les particules, ou même les ions individuels, peuvent adsorber sur le substrat. L'énergie exigée pour former une interface entre les particules et le substrat solide est souvent inférieure à celle exigée pour la nucléation homogène. La nucléation hétérogène est donc énergétiquement préférée à la nucléation homogène. [10]

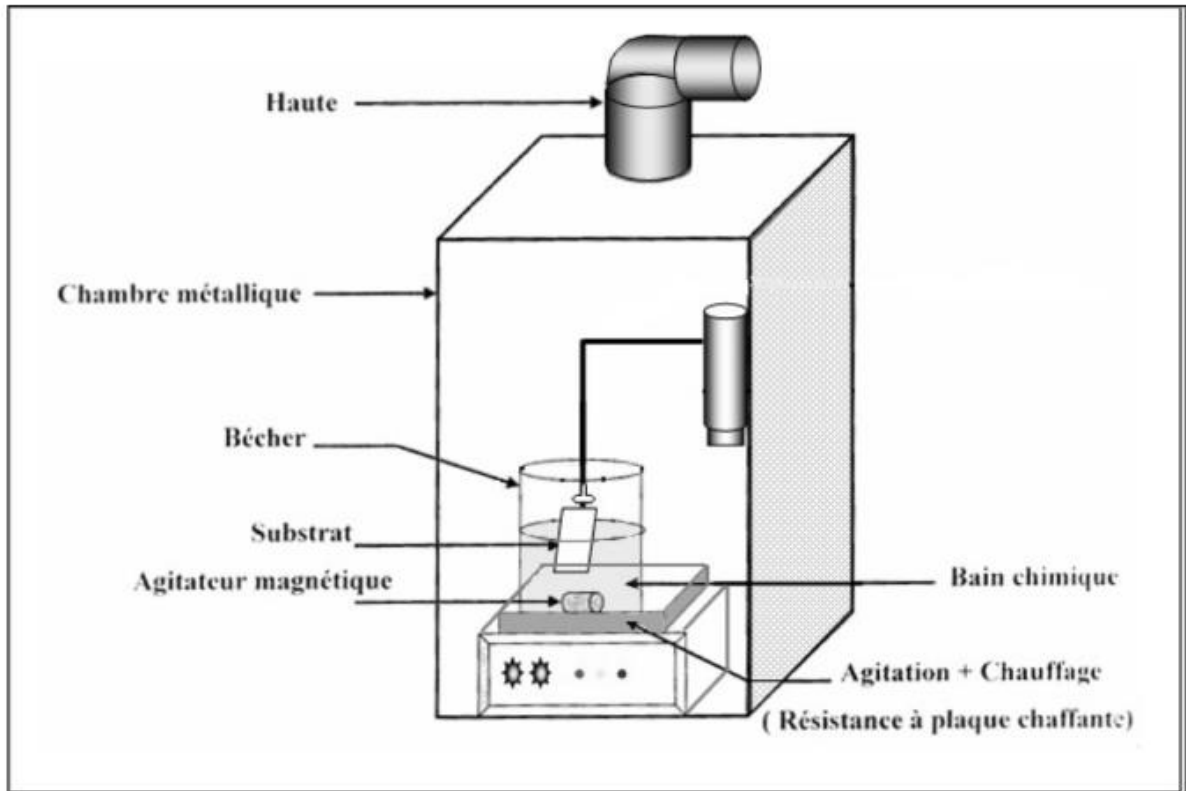


Figure. II.5. Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique [10].

c. Sol-gel :

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de dépôt constitué des nanoparticules d'oxydes métalliques, il s'effectue dans des conditions dites de chimie douce à des températures plus basse que celle des voies classiques. Elle consiste à réaliser une solution stable (le sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimension (gel). [1]

d. L'électrodéposition :

d.1. Introduction

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle de faible épaisseur sur un métal pour conférer à cette surface les différentes propriétés désirées esthétique, magnétique et/ou électrique. L'électrodéposition est une réaction d'oxydoréduction qui est déclenchée par une source de courant. Le bain d'électrolyse contient le sel métallique approprié, le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel baignent les ions métalliques. [11] Ces derniers vont subir une réaction de réduction et vont se

déposer selon le mécanisme de germination et forment des couches minces. La déposition des couches minces est influencée par plusieurs paramètres qui déterminent leur croissance ainsi que leur morphologie. [9]

d.2.Définition et principe

L'électrodéposition est une technique permettant de réduire les espèces présentes en solution afin de réaliser un dépôt sur un substrat. Le schéma de principe, figure (II.6), présente les différents éléments d'un montage d'électrodéposition. Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer, et selon les cas, un sel porteur, un agent tampon, des agents complexant ou des additifs, ...

Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leur potentiel d'équilibre [13].

L'électrodéposition peut être réalisée avec une configuration à deux électrodes ou une configuration à trois électrodes, comme le montre la (figure II.6). [15] Un système de configuration à deux électrodes se compose d'une anode et d'une cathode, qui sont connectées à l'électrode positive et à l'électrode négative de l'alimentation, respectivement (Figure II.6 a), provoquant un champ électrique pointant de l'anode vers la cathode à travers l'électrolyte. Une configuration à deux électrodes est simple. Cependant, il souffre d'un problème de potentiel flottant, c'est-à-dire que les potentiels des électrodes peuvent changer pendant le dépôt puisqu'aucun des potentiels d'électrode n'est fixe. Par conséquent, un système de configuration à deux électrodes n'est applicable que pour le dépôt qui fonctionne sous un courant constant. Un système de configuration à trois électrodes composées d'une électrode de travail (WE), d'une contre-électrode (CE) et d'une électrode de référence (RE ; Figure II.6 b) peut grandement résoudre le problème de potentiel flottant dans le système à deux électrodes et a été largement adopté dans les analyses électrochimiques ou la fabrication par électrodéposition. Une configuration à trois électrodes est avantageuse dans l'utilisation d'une électrode de référence pour fournir un potentiel stable, et le potentiel au niveau de l'électrode de travail peut donc être contrôlé avec précision et maintenu à une valeur constante. [16]

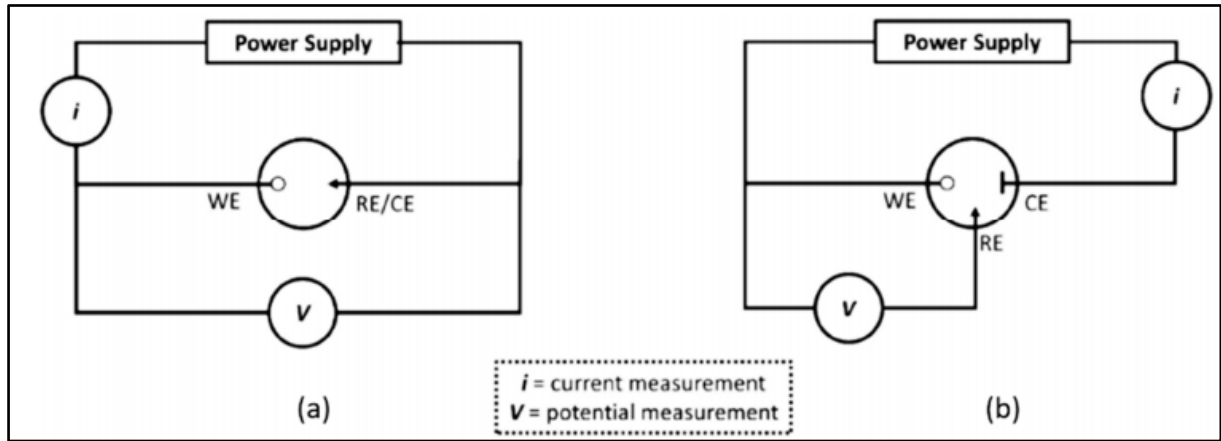


Figure. II.6. Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse à deux(a) et à trois(b) électrodes.[15]

Lorsqu'un métal M plonge dans une solution de ses ions M^{n+} , deux phénomènes peuvent se produire :

- a) Des atomes du métal s'oxydent en perdant chacun n électrons :



Les ions Mn^{+} partent alors en solution, tandis que les électrons restent dans le métal et un courant électrique peut en être extrait. L'électrode constituée par le métal dans ce cas est une anode car il est le siège d'une oxydation.

- b) Des électrons provenant du métal réduisent des ions M^{n+} en solution et se déposent sur le solide sous forme d'atomes M :



Dans ce cas, le métal est le siège d'une réduction et il constitue une cathode.

Ces réactions d'oxydoréduction engendrent un courant anodique d'intensité I_a correspondant à l'oxydation du métal et un courant cathodique, d'intensité I_c correspondant à la réduction de l'espèce en solution. À l'équilibre, ces deux intensités de courant sont égales en valeur absolue ($I_a = I_c$), et le potentiel du métal est appelé potentiel d'équilibre ou potentiel de Nernst [19].

d.3. Notion d'électrode et tension d'électrode :

Une électrode est un métal, conducteur électronique, plongeant dans un électrolyte qui est un conducteur ionique. Les électrodes interviennent dans les systèmes générateurs de courant (comme les piles) et dans les électrolyses, dont le système est récepteur de courant.

d.4. Tension absolue, tension relative d'une d'électrode :

Lorsqu'une électrode métallique (m) est plongée dans une solution (s), il apparaît à l'interface une répartition de charges assimilable à un condensateur. Cette zone spatiale est appelée double couche électronique. Il existe donc une différence de potentiel (DDP) interfaciale égale à la différence des potentiels des deux milieux (phases), appelée tension absolue de l'électrode :

En pratique, cette différence de potentiel (DDP) n'est pas mesurable. On ne peut que la comparer à une autre tension absolue d'électrode qui est fixe et reproductible. Cette dernière est appelée « électrode de référence ». La tension relative est égale à la différence des tensions absolues des deux électrodes, elle est donnée par l'équation :

$$\Delta V_{m1/m2} = V_{m1} - V_{m2} = (V_{m1} - V_s) - (V_{m2} - V_s) = \Delta V_{m1/s} - \Delta V_{m2/s} \quad (\text{II.3})$$

L'électrode normale à hydrogène a été choisie comme référence universelle, avec $[H^+] = 1 \text{ mol. L}^{-1}$ et $P(H_2) = 1 \text{ bar}$, mais elle est peu commode d'emploi.

Une tension d'électrode exprimée par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) est notée en V / ENH. ... La tension de l'électrode au calomel (Hg/Hg₂Cl₂/KCl) relative à l'électrode normale à dihydrogène est égale à 0,245 V / ENH à 25 °C lorsque la solution de KCl est saturée (électrode au calomel saturée ou ECS).

Cette tension relative est parfois appelée potentiel d'équilibre ou potentiel de circuit ouvert. C'est le potentiel pour lequel la valeur du courant traversant l'interface solide/liquide est nulle. Si on considère une surface métallique immergée dans une solution aqueuse contenant des ions Mⁿ⁺ le potentiel d'équilibre d'un couple Mⁿ⁺/M est le potentiel auquel se produit l'équilibre d'oxydoréduction, avec n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction. [21]

d.5. Définition du potentiel du NERNST

La relation de Nernst relie le potentiel thermodynamique d'équilibre E d'un système électrochimique en solution à son potentiel standard E^0 (1 atm, 25 °C, activité 1M/l) et les activités des couples Ox et Red intervenant à la réaction d'électrode. Pour une électrode à l'équilibre, cette relation est donnée par : [19]

$$E_{th} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (\text{II.4})$$

F : Constante de Faraday (96500 C.mol).

n : nombre d'électron mis en jeu.

R : Constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹).

T : température (K).

a : (Ox ou Red) activité de l'espèce.

Lorsqu'on applique à une électrode un potentiel inférieur à son potentiel d'équilibre, on parle d'une réaction de réduction et la polarisation est dite cathodique. Lorsque le potentiel appliqué est supérieur au potentiel d'équilibre, on parle d'une réaction d'oxydation et la polarisation est anodique. La courbe donnant le courant (I) en fonction du potentiel (E) est appelée courbe de polarisation. Le supplément de tension η s'appelle surtension. [15]

La production d'une réaction électrochimique nécessite la réalisation des conditions rendant le potentiel d'électrode différent du potentiel d'équilibre, c'est-à-dire l'établissement d'un sur-potentiel (surtension) d'électrode : [20]

$$\eta = E - E_{th} \quad (\text{II.5})$$

d.6. La Voltammétrie cyclique

Les origines de la méthode appelée voltampèremètre cyclique se trouvent dans la méthode inventée par Jaroslav Heyrovsky (1922). Cette méthode, appelée polarographie, implique l'observation d'un courant à la formation d'une goutte de mercure métallique pendant que le potentiel est varié vers des valeurs plus positives ou négatives. Aujourd'hui, la voltampèremètre

cyclique est probablement la technique électro- analytique la plus importante pour les études des espèces électro actives.

La voltammétrie cyclique est une technique électrochimique dans laquelle on enregistre la réponse en courant résultant d'une variation continue du potentiel de l'électrode de travail sur laquelle se produit la réaction électrochimique étudiée. On parle de voltampèremètre cyclique parce que le potentiel est varié, à vitesse constante, de façon répétée entre deux bornes, appelées "potentiels d'inversion". On appelle "cycle", un aller-retour entre les deux bornes. On montre souvent le résultat en traçant la réponse en courant en fonction du potentiel. Un paramètre expérimental important est la vitesse à laquelle on fait varier le potentiel, appelée vitesse de balayage (qu'on exprime en V/s).

Ce type de voltammétrie est utilisé pour étudier les propriétés des molécules qui peuvent être oxydées ou réduites en échangeant des électrons avec l'électrode de travail: leurs potentiels d'oxydoréduction, mais aussi dans certains cas la vitesse de réactions couplées au transfert d'électrons. [17]

d.7. Les différents types d'électrode

Pour réaliser les dépôts par la technique de l'électrodéposition, nous avons disposé d'une alimentation (source de tension) stabilisée et de deux multimètres. La cellule dans laquelle s'effectue l'électrodéposition comporte trois électrodes. La première est l'électrode de travail sur laquelle est réalisé le dépôt, elle est reliée à la borne négative (cathode) de la source de tension. La seconde constitue la contre électrode, elle est reliée à la borne positive de la source de tension. Et enfin la troisième électrode est l'électrode de référence de type ECS (électrode à calomel saturée) par rapport à laquelle est mesuré le potentiel de l'électrode de travail.

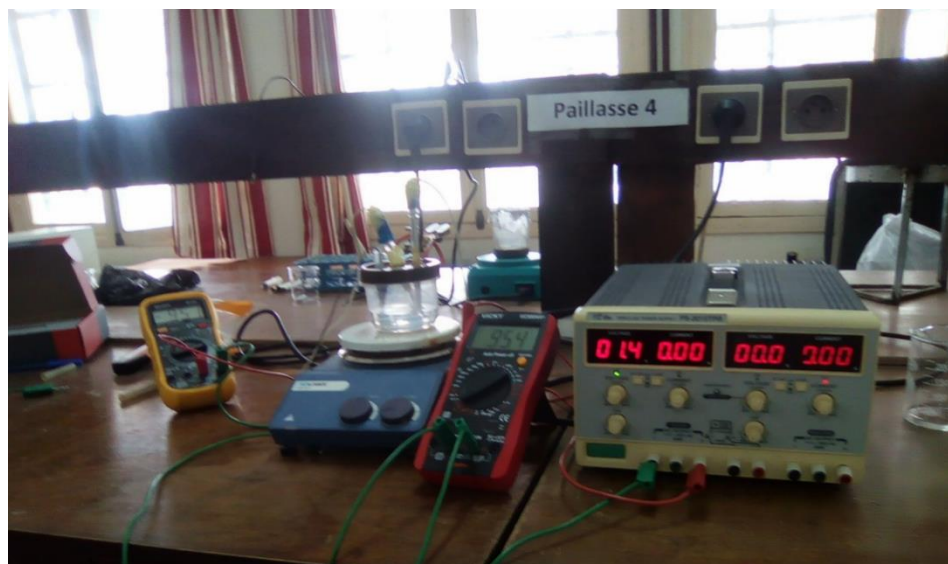


Figure. II.7. Dispositif expérimental du montage de l'électrodéposition à deux électrodes.

Les trois électrodes utilisées pendant ce travail sont les suivantes :

- **Electrode de référence**

L'électrode de référence (ER) est au calomel saturé (ECS : Hg /Hg₂Cl₂ /KCl). Toutes les valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à une électrode saturée en calomel. Le potentiel standard de cette électrode de référence par rapport à l'électrode normale à hydrogène à température 25C° est égal à 0.244 V/ENH. [19]

- **Electrode de travail**

Dans notre cas, l'électrode de travail qui sert comme support de dépôt est une plaque plane rectangulaire de verre dont une seule face est conductrice recouverte de l'ITO (indium Tin Oxide), avec une surface de 1.5 cm² près. Cette couche de l'ITO a été déposée par pulvérisation cathodique magnétron (sputtering) sur un verre de 1.1mm d'épaisseur. Il possède une faible résistance de l'ordre de 30 Ω-50 Ω / _ (l'unité Ω/_ , qui représente la résistance d'une couche de surface carrée d'une épaisseur 0.1µm). Cette électrode de travail transmet environ 80% de la lumière dans le domaine visible c'est une électrode optiquement transparente. [16]

Notre électrode de travail à savoir l'ITO doit subir un traitement préalable avant d'être introduite dans la cellule électrochimique. Ainsi, avant chaque synthèse électrochimique on rince notre électrode avec l'acétone puis l'immerger dans l'acide nitrique dilué à 40%. [3] et enfin on procède au rinçage final avec l'eau distillée et au séchage comme dernière étape pour éliminer

toutes traces susceptibles d'affecter notre système électrochimique. Le contact électrique est assuré par une pince d'acier liée avec un fil électrique connectant au potentiostat. [19]

- **b) Electrode auxiliaire (contre électrode)**

Est un fil de platine. [18] Ce type d'électrode utilisé tout au long des essais électrochimiques est une contre électrode de 1mm de diamètre. Elle est maintenue parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant. Le contact électrique est assuré par une pince métallique. [19]

d.8. Dispositif expérimental utilisé pour l'électrodéposition

Le dispositif expérimental, Figure. II.8, utilisé pour déposer les alliages SnS consiste en une cellule électrochimique à trois électrodes : une contre électrode (CE) en platine reliée à la borne positive de la source de tension, une électrode de travail (ET), substrat ITO reliée à la borne négative, et l'électrode de référence (ER) au calomel saturé (CS) par rapport à laquelle est mesuré le potentiel de l'électrode de travail. Durant le dépôt, ce potentiel est maintenu à -1v en variant légèrement la ddp aux bornes de la source stabilisée entre au voisinage de 3v.



Figure. II.8. Dispositif expérimental du montage de l'électrodéposition à trois électrodes.

II.3. Techniques de caractérisation des films minces

II.3.1. Diffraction de rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode universellement utilisée pour déterminer le mode d'arrangement des atomes dans différentes structures cristallines ainsi que la taille des cristallites. À l'état solide, les atomes peuvent s'organiser en plans réticulaires avec une certaine distance entre eux. Ces plans sont généralement caractérisés par trois valeurs appelées indices de Miller et notés $h k l$. La diffraction des rayons X (DRX) des cristaux ayant la propriété, lorsqu'ils sont irradiés par les rayons X, de provoquer un phénomène discontinu (contrairement aux gaz, aux liquides et aux solides amorphes dont le comportement vis-à-vis des rayons X donne lieu à un phénomène de diffusion continue) en ne renvoyant le faisceau X incident que dans certaines directions privilégiées, comme il est illustré à la figure (II.9) a Ce phénomène de diffraction est une conséquence de la disposition ordonnée des atomes dans les cristaux. [16]

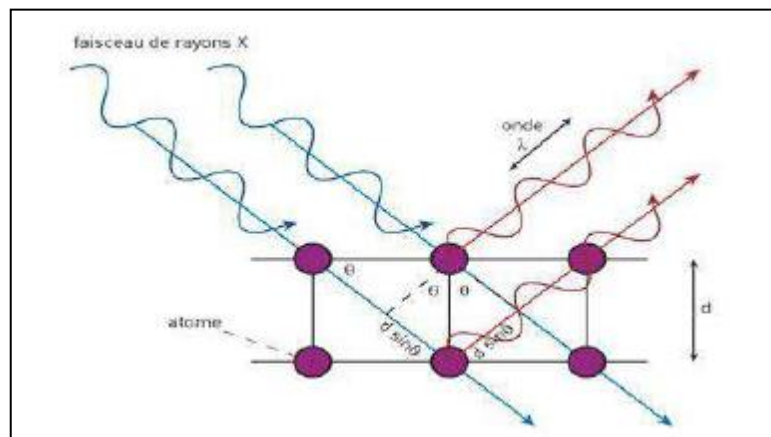


Figure. II.9. Schéma de principe de la diffraction des rayons X par un réseau cristallin.[19]

- **Principe**

Le principe de cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon et enregistrer l'intensité du faisceau des rayons réfléchis par les plans réticulaires des premiers plans de l'échantillon (Figure II.9). Lorsque les rayons réfléchis sont en phase ils donnent lieu à un pic sur le diffractométrie enregistré (Figure II.9). Ainsi, Bragg a montré qu'il existe une relation simple entre la distance entre les plans, la longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction :

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (\text{II.5})$$

Où θ : l'angle entre le faisceau incident (ou faisceau réfléchi) et les plans des atomes, d_{hkl} distance entre les plans, λ Longueur d'onde des rayons X, n : Nombre entier positif (sauvant égal à 1). [19]

A partir des spectres des rayons X, on peut tirer des informations sur la cristallographie de l'échantillon, déterminer la composition chimique, connaître l'état de contrainte, le taux de cristallinité et la taille des cristallites (ou la taille des grains). La taille des cristallites est estimée à partir de la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon la relation classique de Scherrer

$$D = \frac{0.9 \times \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.6})$$

Où : D : Taille moyenne des cristallites (nm),

β : Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction considéré,

θ : Position angulaire (angle de Bragg).

D'autres applications de la diffraction des RX ont été aussi développées. On citera : [20]

- La détermination des macro-contraintes et micro-contraintes résiduelles,
- La détermination du degré de texture ou d'orientation préférentielle,
- L'analyse des dépôts en films minces, jusqu'à quelques centaines d'angströms diffraction en incidence rasante),
- L'analyse des couches minces par réflectométrie, ...etc.

II.3.2. La spectroscopie UV-Visible

Le principe de cette technique repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine spectral de l'UV-visible et proche infrarouge (200-1000 nm). Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un (ou plusieurs électrons), absorbe cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. La spectrophotométrie UV-visible constitue une méthode simple (ne demande pas de préparation de l'échantillon), rapide et non destructive. [18]

Cette technique permet la mesure de la transmittance et la réflectance (T et R en %) des couches minces et la détermination des caractéristiques optiques : le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction de la couche mince caractérisée. [16]

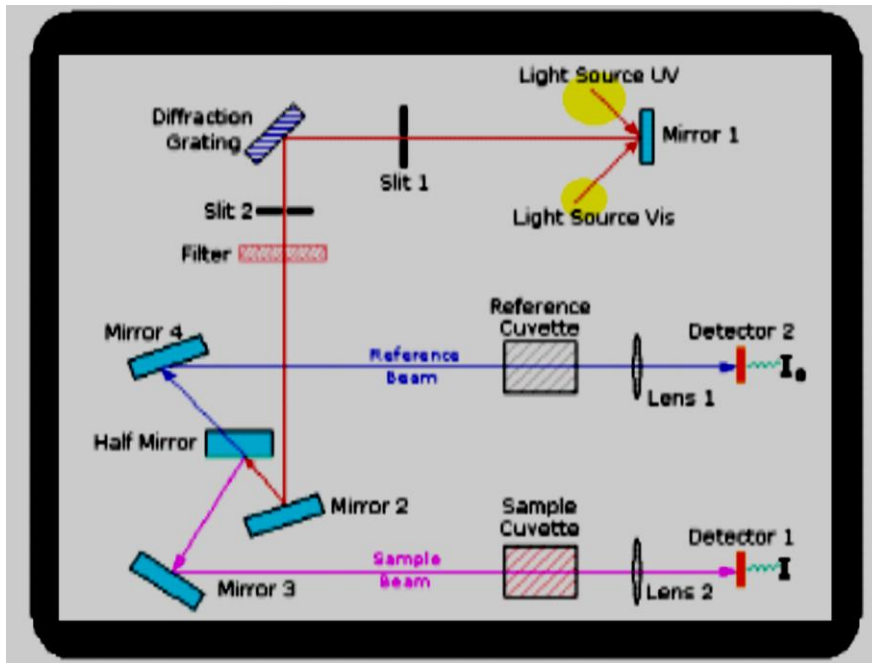


Figure. II.10. Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [16].

Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre les différentes techniques expérimentales adoptées pour la préparation des couches minces sujet de ce mémoire. Nous avons présenté les techniques d'analyse utilisées pour étudier les propriétés structurales optique et électrique de nos couches minces.

Référence :

- [1] S. Hariech. Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) mémoire présenter pour obtenir le diplôme de magister en physique 2009.
- [2] <https://www.nae.fr/wp-content/uploads/2018/04/Techhou-couches-minces-2018-04-24.pdf>.
- [3] N. Bouhssira. Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc par Evaporation, mémoire présente pour obtenir le diplôme de magister, université mentouri – constantine 2005.
- [4] T. Oukaci et H. Yagouni, Elaboration de couche mince de Mn-ZnS en milieu acide par la méthode CBD, Mémoire de Master, Université A. MIRA – Béjaïa, 2016.
- [5] ATTAf. Thèse de doctorat. Université de Constantine 2000.
- [6] A. Zerig et R. Benamor, Etude de procédé bain chimique et les réactions amenant au matériau CdS en couche minces, 2015.
- [7] O. Bemelo, L. Hernandez, O. Zelaya Angel, R. Lozada-marales et M. Becenil. APPL. phys. lett.65(10) ; (1994)1278
- [8] R. Retima, « Etude de l'effet de la densité de courant sur les dépôts de Nickel élaborés par voie électrolytique », mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, (2016).
- [9] CH. Henry.J. APPL. Phys 51 (1980)4494.
- [10] H, Moualkia. Élaboration et caractérisation de couche minces de sulfure de cadmium (cds), thèse de doctorat, université Montouri-Constantine 2010.
- [11] I. Djedid, Etude sur les défaillances des aciers API- 5LX60 pour pipeline Cas de la ligne GZ1, Université de Tlemcen, 2013.
- [12] J.C. Scully, « Corrosion, Protection, principes fondamentaux », Edition Technique et Documentation, Masson, Paris, (1995).

[13] A. Godon « Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés De nickel de taille de grain nanométrique », thèse Doctorat de l'université de La Rochelle, 03, Décembre 2010.

[14] S. Glastone, Electrochimie des Solutions, Félix Alcan, 3eme Edition, Paris, 3eme Edition, 2008.

[15] R. Raccichini.; M Amores.; Hinds, G. Critical review of the use of reference electrodes in li-ion batteries: A diagnostic perspective. Batteries 2019/ 5/ 12.

[16] K. Kamli, Elaboration et caractérisation physicochimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain. Mémoire de magister, Université Mohamed Khider-Biskra, 25 / 04 / 2013.

[17] A. Anghel, nouvelles méthodes d'électrodéposition d'un catalyseur employé dans une cellule photovoltaïque électrochimique, mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en chimie, université du québec à montréal, 2009.

[18] L. Kadri. Mise en œuvre d'un réacteur de dépôt pyrosol, 2014.

[19] B. Bouzidi, Dépôt par électrodéposition et caractérisation de matériaux destinés à la fabrication de cellules photovoltaïques à base de couches minces, mémoire de magister, université ferhat abbas – setif,

[20] S. Derbal, Electrodeposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn, mémoire de magister, Université Ferhat ABBAS- Setif1 /2014.

[21] N. Moures, Elaboration et caractérisation d'alliages du cu-se dopés par Sn et In), mémoire présenter pour obtenir le diplôme de master, Université Mohamed Saddik ben yahia Jijel, 2018.

CHAPITRES III :

ELECTRODÉPOSITION DES COUCHES S_nS

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

III. LES ALLIAGES Sn-S

III.1. Introduction

Les travaux qui concernent les composés de sulfures d'étain sont assez rares et souvent fragmentaires. Ont été rassemblés dans une bibliographie récente, ces travaux s'intéressent essentiellement au sulfure stanneux, ou le monosulfure d'étain SnS connu depuis longtemps (Herzenberg, 1932) et dont la structure cristalline a été établie par Hofmann (1935). [1]

La structure cristallographique du SnS a deux principales structures, orthorhombique et zinc blende. Les atomes d'étain sont entourés par six atomes de soufre qui forment un octaèdre très déformé dans lequel sont mises en évidence trois liaisons Sn-S relativement courtes et trois autres nettement plus longues. Dans ce motif les angles S-Sn-S s'écartent très nettement des valeurs idéales de 90 et 180 °. Les déformations de cet environnement sont caractéristiques d'une activité stéréo- chimique de la paire électronique non liée de l'étain. Son influence se manifeste selon une direction voisine de la perpendiculaire au centre de la face triangulaire de l'octaèdre formée avec les trois atomes de soufre les plus éloignés. Cette coordination intermédiaire entre la pyramide trigonale (coordination trois) et l'octaèdre (coordination six) est très fréquente pour l'étain. [1,2]

La structure Orthorhombique de SnS peut alors être décrite à partir de ces motifs comme étant constituée de feuillets, qui se développent parallèlement au plan (100). Si seuls les cinq atomes de soufre les plus proches de l'étain formant une pyramide à base rectangulaire $SSnS_4$ sont pris en considération. Donc la structure orthorhombique de SnS est formée par des feuilles qui sont reliées par des faibles forces de Vander Waals.[2]

III.1.1. Généralité sur le Système Sn-S :

Les composés binaires basés sur le système Sn-S ont une haute utilisation potentielle dans les dispositifs optoélectroniques. Le sulfure d'étain forme une variété de phases, tel que SnS, SnS_2 , Sn_2S_3 et Sn_3S_4 , en raison des caractéristiques de coordination polyvalents de l'étain et le soufre. Du point de vue technologique, le monosulfure d'étain (SnS), le disulfure d'étain (SnS_2) et le composé (Sn_2S_3) sont les matériaux les plus stables et les plus intéressants [3]. La figure (III.1) montre le diagramme de phase du système Sn-S. Quatre composés stœchiométriques sont observés : Si la température est inférieure à 505°K la phase SnS+Sn qui est stable. Au-delà de cette température et jusqu'à 1133°K la phase SnS devient instable. La phase la plus stable du

SnS est obtenue en dessous de la température 1133°K et à 50% en atomes de soufre. Les phases stables du Sn₃S₄, Sn₂S₃ sont obtenues à une température inférieure à 1013°K et à composition de 50-60% en Soufre. Enfin le SnS₂ est stable pour une concentration de soufre supérieure à 70% et une température en dessous de 1133°K. [4]

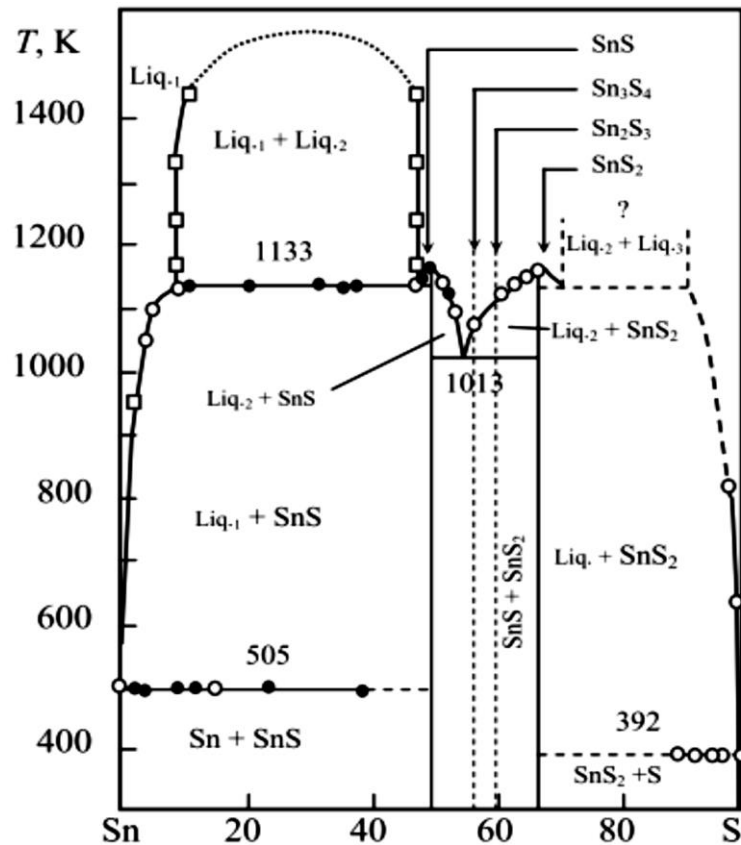


Figure. III.1. Diagramme de système Sn-S [4]

A. Le composé Monosulfure d'étain SnS :

Nommé aussi Sulfure d'Etain, le SnS est un composé du groupe IV-VI des semi-conducteurs. Le composé SnS peut être préparé en faisant réagir du chlorure d'étain (II) SnCl₂ avec des matériaux contenant le soufre.

- **Propriétés physiques [4,5] :**

- Couleur : gris
- Apparence : Solide
- Masse molaire : $150,775 \pm 0,012$ g/mol
- Densité : 5.19 g/cm³
- Point de fusion : 1155 °K

- **Propriétés structurales :**

Les travaux des études sur les propriétés structurales obtenues par diffraction des rayons X effectués sur les couches minces de sulfure d'étain obtenues par différentes techniques montrent que ce matériau peut se représenter sous quatre états de structures cristallines :

- Zinc blende.
- Orthorhombique.
- Polymorphique (Zinc blende et Orthorhombique).
- Polymorphique (NaCl (cubique et Orthorhombique)). [4]

- **Propriétés optiques :**

Le SnS a attiré beaucoup d'attention ces dernières années pour ses propriétés optiques. Les propriétés optiques du SnS sont très intéressantes pour l'application de ce matériau dans la conversion photovoltaïque, le rendement de conversion photovoltaïque théorique du mono-sulfure d'étain SnS peut atteindre 25%. En outre, il y a d'autres propriétés intéressantes de sulfure d'étain SnS tels que le gap direct (1.30 eV), qui avoisine l'optimum du spectre solaire, avec un coefficient d'absorption de 10^5 cm^{-1} dans le domaine du visible et proche infrarouge, permettant ainsi une absorption maximale de l'énergie solaire incidente, ce qui permet de l'utiliser en couches minces et en tant qu'absorbeur dans les dispositifs solaires [5,6].

- **Propriétés électriques :**

La résistivité électrique des films SnS (pour la structure orthorhombique et sans recuit) dans l'obscurité est normalement dans la gamme de 10^5 à $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, et la résistivité électrique des films SnS, zinc blende (sans recuit) dans l'obscurité se situe autour de $1,7 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$. Il est normalement admis qu'une très haute résistivité électrique n'est pas bénéfique pour l'application dans les cellules solaires. [4]

B. Le composé SnS₂ :

Ce composé a été décrit pour la première fois en 1964 par Moh et Berndt, le disulfure d'étain SnS₂ connu aussi par l'or massif est un semi-conducteur d'un aspect doré. Le SnS₂ est l'un des plus importants semi-conducteurs du type IV-VI, car il possède de nombreuses propriétés intéressantes liées à la conversion photovoltaïque, le mécanisme de conduction, et l'absorption optique dans la région visible, Ces propriétés suggèrent qu'il s'agit d'un bon matériau

pour la cellule solaire et les applications aux dispositifs optoélectroniques. En plus, il est de nature non-toxique et facile à élaborer car ces constituants sont très abondants. [1,4]

- **Propriétés physiques : [4]**

- Couleur : jaune rougeâtre
- Apparence : Solide
- Masse molaire : 182.84 g/mol
- Densité : 3.95 g/cm³
- Point de fusion : 1145 °K

- **Propriétés structurales :**

Le disulfure d'étain (SnS₂) est un semi-conducteur de structure hexagonale, avec des paramètres de maille ($a = 0.3648$ nm, $c = 0.5899$ nm). Il peut aussi se présenter sous la structure trigonale, mais dans des cas très rare. [1 ,4]

- **Propriétés optiques :**

Le composé SnS₂ présente des propriétés optiques intéressantes, telle que son gap optique qui varie entre 0.80 jusqu'à 2.88 eV et son coefficient d'absorption dans la région visible qui dépasse 10⁴ cm⁻¹. [4,7]

- **Propriétés électriques :**

L'étude de la conductivité électrique de ce matériau a été faite par plusieurs auteurs, tous les films du composé SnS₂ obtenus d'après les investigations actuelles sont des semi-conducteurs de type n. Les valeurs de la conductivité électrique indiquées en littérature dépendent fortement des conditions spéciales de préparation. [4]

III.2. Survol de la littérature

T.H. Sajeesh et al [8], ont préparés les films de SnS par spray à différentes températures de substrat de 100 à 500°C, le gap de films obtenus à basse et à haute température varie de 1.3 à 2.3 eV. Cet élargissement du gap est dû à la présence d'autres phases telles que SnS₂, Sn₂S₃ et SnO₂, qui ont de large gap.

N. K. Reddy, et al [9], ont élaboré des films de SnS par la technique de spray ultrasonique sur des substrats en verre à une température variant entre 100 et 450°C. Les films obtenus à 350°C sont monophasés avec une orientation préférentielle sur le plan (111) qui correspond à la

structure orthorhombique de SnS. Cependant, pour les températures du substrat ($T_s \sim 275^\circ\text{C}$ et $T_s \sim 425^\circ\text{C}$) la présence d'autres phases comme SnS_2 , Sn_2S_3 et SnO_2 est observée.

Bouhaf Kherkhachiet al [7] ont fabriqué des couches de SnS_2 avec la technique Spray ultrasonique à une température de 350°C et différentes molarités. Le spectre de diffraction obtenu a donné les plans d'orientations (001), (003), (004), (005). Aucune autre phase tel que le SnS ou Sn_2S_3 n'a été détectée.

Dussan et al [10] ont mesurés l'énergie d'activation du composé SnS_2 en utilisant la technique de Van der Pauw (quatre pointes), une énergie d'activation de 0.035 eV a été déduite au la mesure. Et ont fabriqué ce matériau en couches minces en utilisant le procédé de sulphirization, ils ont trouvé un gap optique direct de 1.63 eV, et un indice de réfraction (n) qui varie entre 2.10 et 2.6.

En 2000, I.chimura et al [14] ont préparé des couches de SnS par la technique d'électrodéposition à partir d'une solution qui contient SnSO_4 et $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sur un substrat de In_2O_3 . Ils ont obtenu la phase SnS sous sa structure orthorhombique. Son gap optique est de l'ordre de 1.3 eV.

En 2005 Koteeswara Reddy et al [15]. Ont élaboré des couches de SnS par spray et avaient étudié l'influence de la température du substrat dans la gamme 100 à 450°C sur les propriétés électriques de ces couches. Ils ont obtenu, à la température 350°C , des couches de SnS monophasées d'épaisseur $0.3\mu\text{m}$ avec une conduction de type p, une faible résistivité électrique $\sim 30 \Omega \text{ cm}$ et une forte mobilité $\sim 130 \text{ cm}^2/\text{V s}$.

Shuying Cheng et al [13] en 2006, ont préparé des couches SnS à partir de la même solution, à différent potentiel (E) et température de la solution, les résultats obtenus par ce groupe indiquent une monophasé de SnS avec une structure orthorhombique et les valeurs du gap optique varient de 1.24 à 1.48 eV.

D'autre part, Shuying Cheng et al, en 2006, [16] ont préparé des couches SnS à partir de la même solution, à différent potentiel (E) et température de la solution, les résultats obtenus par ce groupe indiquent une monophasé de SnS avec une structure orthorhombique et les valeurs du gap optique varient de 1.48 à 1.24 eV.

En 2010, Guneri et al [11] ont étudié les propriétés des films SnS déposés par CBD sur un substrat de verre à la température ambiante pendant 24h. Les films obtenus sont poly-cristallins

ayant une structure orthorhombique. L'analyse d'EDX a indiqué que les couches ont une composition stœchiométrique. D'après les mesures par effet Hall, il a été constaté que les couches minces de SnS montrent une conductivité de type p avec une résistivité et une mobilité de $2.53 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ et $8.99 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{V} \cdot \text{s}$ respectivement. L'énergie d'activation est de l'ordre 0.527 eV dans la température de bain variant de 2780°C. Il est trouvé que le film est composé de deux gaps.

En 2010, Sajeesh et al [8], ont élaboré les films SnS par la technique de spray pyrolyse à différentes températures de dépôt (300-500°C). Ils ont obtenu à la température de 375°C la phase pur SnS sous sa structure orthorhombique avec une conduction de type p et de gap direct de 1.33 eV et une résistivité électrique de l'ordre de 60 ($\Omega \cdot \text{cm}$).

En 2011, Shuying Cheng et al [13] ont préparé des films de SnS avec des épaisseurs variant de 20-65 nm sur les substrats de verre par évaporation thermique. Les résultats de XRD, de XPS et d'analyses de spectroscopie de Raman indiquent que les films déposés montrent principalement la phase de SnS, mais ils peuvent contenir une quantité infinie de Sn_2S_3 . Les films déposés de SnS ne contiennent pas des pores, lisses et fortement adhérents sur les surfaces des substrats. La couleur des films de SnS change de jaune pâle en brun avec l'augmentation de l'épaisseur de film de 20 nm à 65 nm. Les surfaces lisses des films minces ont comme conséquence leur haute réflectance. Le gap direct des films est situé entre 2.15 eV et 2.28 eV qui est beaucoup plus large que 1.3 eV de SnS.

Mathews et al. [20] ont signalé la synthèse électrochimique de SnS à partir d'une solution aqueuse contenant du SnCl_2 et du $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sur le FTO (fluorine tin oxide) à pH 2,5 et 45 °C. L'électrodéposition par impulsion a été utilisée pour dissoudre tout SnS et Sn faiblement liés formés pendant le processus de dépôt. Le SnS orthorhombique cristallin a été développé en présence de phases secondaires de sulfure d'étain.

Brownson et al. [21, 22] ont étudié l'électrodéposition galvanostatique de monosulfure d'étain à partir d'une solution aqueuse de SnCl_2 et $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ contenant un additif d'acide tartrique sur du verre recouvert de FTO à un pH de 1,5 à 2,5 et à des températures de 50 à 90 °C. L'ajout d'acide tartrique a entraîné la formation d'un nouveau polymorphe (δ -SnS), qui peut être transformé en α -SnS par recuit thermique à $T > 350 \text{ °C}$

Naoya Satoa et al. [23] ont utilisé l'électrodéposition pulsée pour élaborer le mono sulfure d'étain, à partir d'une solution aqueuse contenant 30 mM de SnSO_4 et 100 mM de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, le

pH 2.6 environ et la température de la solution n'était pas contrôlée. Le SnS obtenu présente une conduction électrique de type P.

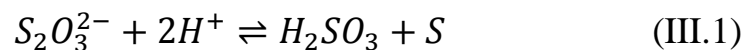
A. Ramoni Lasisi et al. [24] ont élaboré le disulfure d'étain par électrodéposition. L'électrolyte était composé de 25 ml de 0,01 M de SnSO₄, 25 ml de 0,05 M de Na₂S₂O₃ et 5 ml de 0,05 M de H₂SO₄. Le potentiel appliqué entre l'anode et la cathode était 1.5V. Le SnS₂ obtenu avait un gap direct d'énergie 2.8 eV.

Ces dernières années, l'électrodéposition est de plus en plus utilisée car elle présente certains avantages. Elle est plus économique du point de vue matériaux et équipement. Elle est aussi simple à utiliser et permet de réaliser de grandes surfaces de formes géométriques complexes. C'est aussi une technique adaptable à l'industrie. L'électrodéposition des métaux sur différents substrats a été largement étudiée. [17]

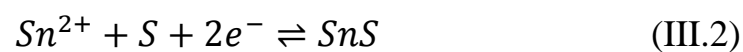
III.2.1. Électrodéposition des couches minces d'alliages Sn-S :

L'électrodéposition est un processus compliqué. Il existe de nombreux paramètres qui influencent le dépôt des films SnS, tels que la valeur du pH de la solution, le rapport de concentration en ions, la concentration en agent complexant et la surtension. Et chaque paramètre influence tous les autres. Par exemple, la surtension est affectée par de nombreux facteurs, tels que le matériau de l'électrode de travail, l'électrolyte et la densité de courant. Par conséquent, dans l'électrodéposition pratique, les paramètres de dépôt ne peuvent être optimisés que par une analyse électrochimique et des expériences répétées.

La réaction de formation de SnS sur une cathode devrait être similaire à celle rapportée pour d'autres sulfures [23]. Tout d'abord, dans une solution acide, le soufre élémentaire est libéré de S₂O₃²⁻ par la réaction suivante :



Et Sn²⁺ est réduit à la cathode pour former SnS par la réaction suivante :



III.2. 2. La méthode d'électrodéposition comprend plusieurs étapes :

- Préparation des substrats.
- Préparation de la solution.
- Dépôt de la solution sur le substrat par l'électrodéposition.

❖ Préparation des substrats :

Les substrats utilisés pour nos dépôts sont des lames de verre ordinaire dont une face est recouverte par une couche d'ITO (indium tin oxide). Avant de les utiliser pour le dépôt des films, un traitement (nettoyage) de ces substrats est effectué. Le nettoyage de ces substrats est une étape très importante, car cette étape détermine les qualités d'adhérence et d'homogénéité des couches déposées.

Les substrats doivent être dépourvus de graisses et de poussières. Le nettoyage s'est fait de la manière suivante :

- Les substrats sont rincés à l'eau distillée.
- Trempés dans un bécher rempli d'acétone pendant 10 min pour éliminer la présence des corps gras, puis lavés une deuxième fois avec l'eau distillée.
- Nouveau nettoyage, mais cette fois-ci dans un bécher rempli d'Ethanol pendant 10min, afin d'éliminer les impuretés qui peuvent exister sur le substrat.
- Enfin ces substrats sont rincés avec de l'eau distillée et séchés à l'air.
- Les substrats sont conservés dans un endroit à l'abri de la poussière.

❖ Préparation de la solution pour l'élaboration des films du SnS

Pour la préparation des films du Sn-S avec Acide éthylène diamine tetra-acétique(l'EDTA), nous avons utilisé deux précurseurs : le chlorure d'étain (SnCl_2) comme source d'étain et le Thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) comme source de soufre. Nous utilisons la même concentration pour le chlorure d'étain (SnCl_2) et l'EDTA, en faisant varier la quantité de ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) à chaque fois, Pour obtenir trois échantillons EDTA 01. EDTA 02. EDTA 03. L'échantillon EDTA 04 a été élaboré à partir d'une solution dont la concentration de l'EDTA a été réduite à la moitié.

La vitesse de dépôt de l'étain est plus grande que celle du soufre, même si la concentration des ions $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ est trois fois supérieure à celle de Sn^{2+} dans la solution de dépôt des films SnS. En conséquence, la concentration de Sn est supérieure à celle de S dans les films déposés [25].

Dans le but d'obtenir les différentes phases Sn_xS_y dans nos films, la concentration des ions $S_2O_3^{2-}$ dans les solutions utilisées est égale à trois fois celle de Sn^{2+} ou plus. Nous avons utilisé en plus L'EDTA pour réduire la vitesse de dépôt de Sn par formation de chélates (complexes) de Sn. La composition, le pH et la température des solutions à partir desquelles nous avons déposé nos échantillons sont notés sur le tableau III.1 suivant.

Echantillons	$SnCl_2$ (mM /l)	EDTA(mM /l)	$Na_2S_2O_3$ (mM /l)	pH	T(c°)
EDTA 01	15 mM /l	15 mM /l	45 mM /l	2.2	43 (c°)
EDTA 02	15 mM /l	15 mM /l	75 mM /l	2.4	43 (c°)
EDTA 03	15 mM /l	30 mM /l	135 mM /l	2.3	43 (c°)
EDTA04	15 mM /l	7.5 mM /l	45 mM /l	2.1	43 (c°)

Tableau. III. 1. La composition, le pH et la température des solutions utilisées pour réaliser les dépôts.

La masse des poudres de L'EDTA, ($SnCl_2$) et ($Na_2S_2O_3$) ont été calculées conformément à l'expression suivante :

$$M = \frac{\text{masse} \times 100}{\text{masse molaire} \times V} \quad (\text{III.3})$$

Où : M : Molarité, V : Volume choisi.

La masse calculée est pesée par une balance de précision (type SCALTEC, précision ± 1 mg).

La figure III.2. Montres-en détaille les étapes expérimentales suivies pour que la solution à déposer soit prête.[4]



Figure.III.2. Etapes suivies pour préparer des solutions à déposer.[4]

III.3. Les Caractérisations

III.3.1 Caractérisation par diffraction des rayons X

- Détermination de la taille moyenne des grains

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille des grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer.[18]

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{III.4})$$

D : taille moyenne des cristallites (nm).

β_{hkl} : largeur à mi-hauteur de la raie diffractée (radian).

θ_{hkl} : l'angle de diffractions en degrés(deg).

λ : longueur d'onde du faisceau de RX (nm).

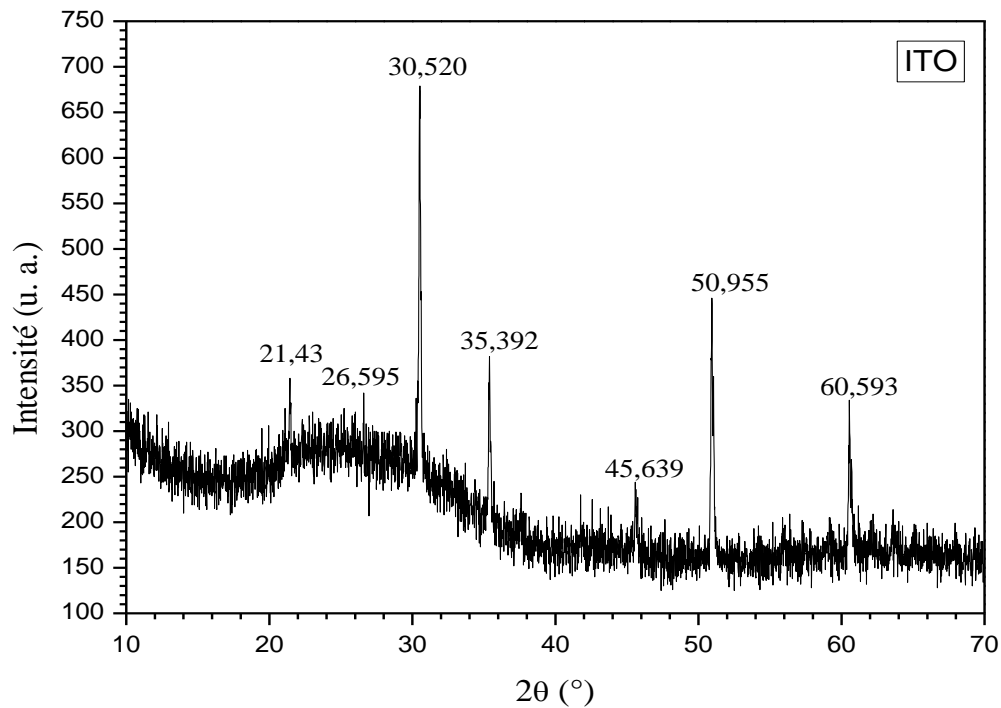


Figure.III.3. Diagramme de diffraction X d'une couche Absorbance (ITO).

La figure. III.4. Présente le diagramme de diffraction X d'une couche SnS dopage et recuit, élaborée dans une cellule à trois électrodes en utilisant la solution : 15Mm/l SnCl_2 +45Mm/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ +15Mm/l EDTA, Ph=2.2 ; T=43°C. La durée de déposition était 1h et 30 mn. Le diagramme ne présente qu'un seul pic attribué à la phase SnS_2 .

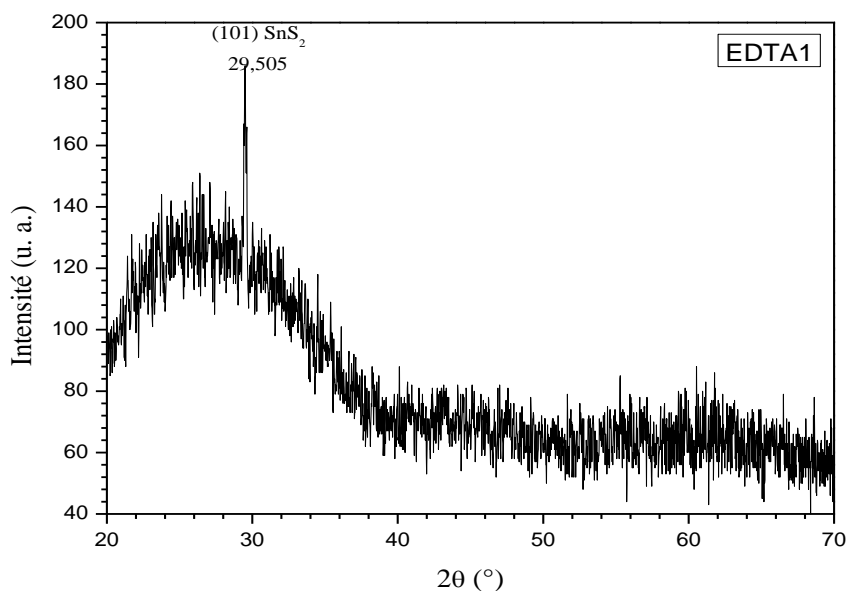


Figure.III.4. Diagramme de diffraction X d'une couche SnS₂, en utilisant la solution : 15Mm/l SnCl₂ + 45Mm/lNa₂S₂O₃+15Mm/l EDTA, Ph =2,2.

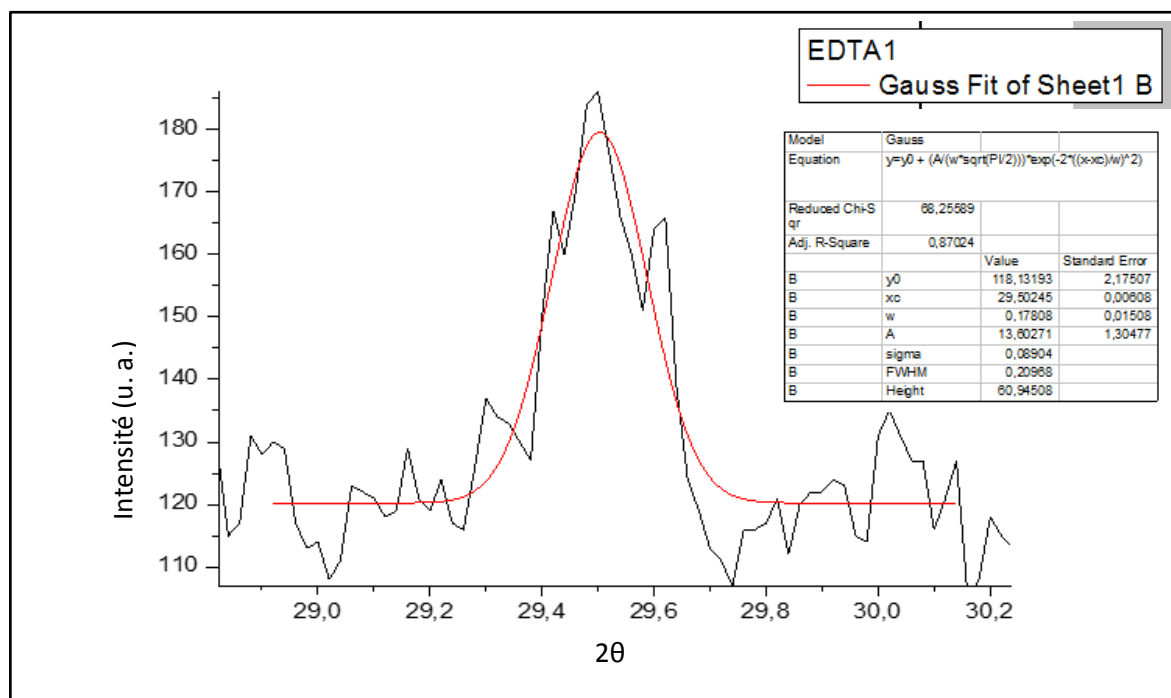


Figure. III.5. Pic obtenue par fit Gaussien de diffraction d'une raie de diffraction par logiciel Origin V8.5.1.

La figure.III.6. Présente le diagramme de diffraction X d'une couche SnS dopage, élaborée dans une cellule à trois électrodes en utilisant la solution : 15Mm/l SnCl_2 +75Mm/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ +15Mm/l EDTA, Ph=2.4, T=43°C. La durée de déposition était 1h et 30 mn ; et dans les conditions que la couche précédente et recuit à 250°C pendant 1heure. Le diagramme de diffraction met en évidence la formation des trois composés SnS, Sn_2S_3 et SnS_2 .

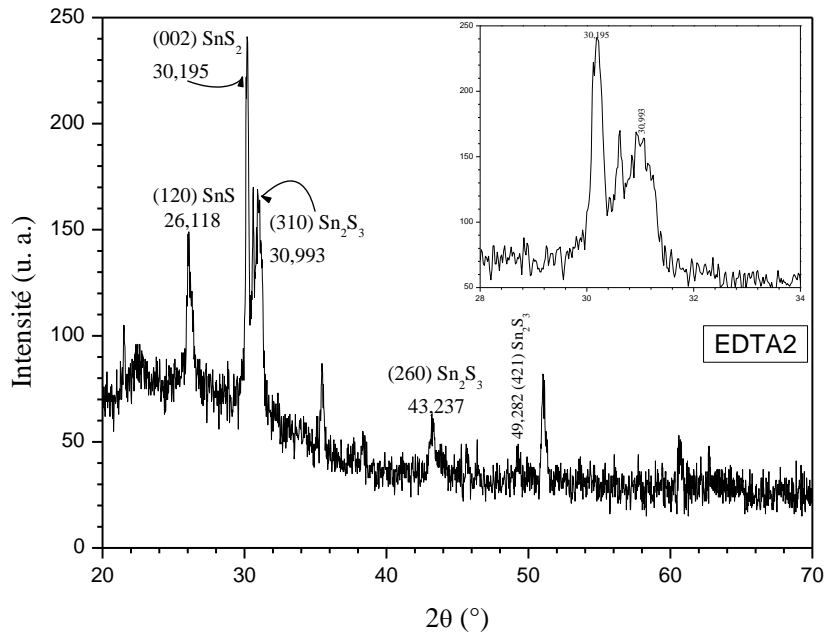


Figure.III.6. Diagramme de diffraction X d'une couche SnS dopage et recuit, en utilisant la solution : 15Mm/l SnCl_2 +75Mm/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ +15Mm/l EDTA, Ph =2,4 et recuit.

La figure. III.7. Présente le spectre DRX de la couche élaborée de la solution : 15Mm/l SnCl_2 +135Mm/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ +15Mm/l EDTA, Ph=2.3, T=43°C. La durée de déposition était 1h et 30 mn ; et dans les conditions que la couche précédente et recuit à 250°C pendant 1heure. Le pic situé à la position $2\theta = 31.914^\circ$ peut correspondre au plan (040) du SnS et peut être attribué au plan (211) de Sn_2S_3 .

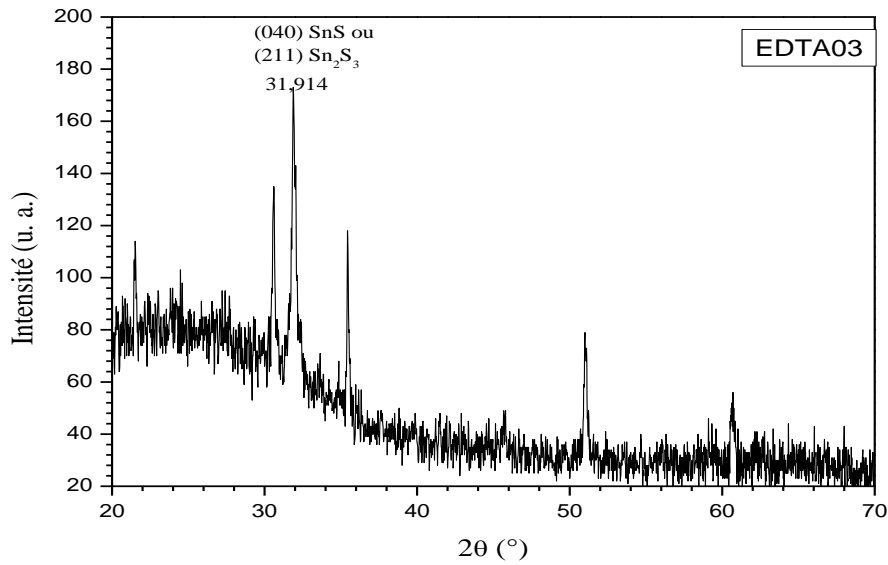


Figure.III.7. Le spectre DRX de la couche élaborée à partir de la solution : 15Mm/l SnCl_2 + 135Mm/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + 15Mm/l EDTA, $\text{Ph}=2.3$, et recuit.

La figure. III.8. Présente le spectre DRX de la couche élaborée de la solution : 15Mm/l SnCl_2 + 45Mm/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + 7,5Mm/l EDTA, $\text{Ph}=2,1$; $T=43^\circ\text{C}$. La durée de déposition était 1h et 30 mn ; et dans les conditions que la couche précédente et recuit à 250°C pendant 1heure. On remarque que lorsqu'on a diminué la quantité du complexant, EDTA, la phase SnS_2 ne s'est pas formée. On voit juste les pics correspondants aux composés SnS et Sn_2S_3 .

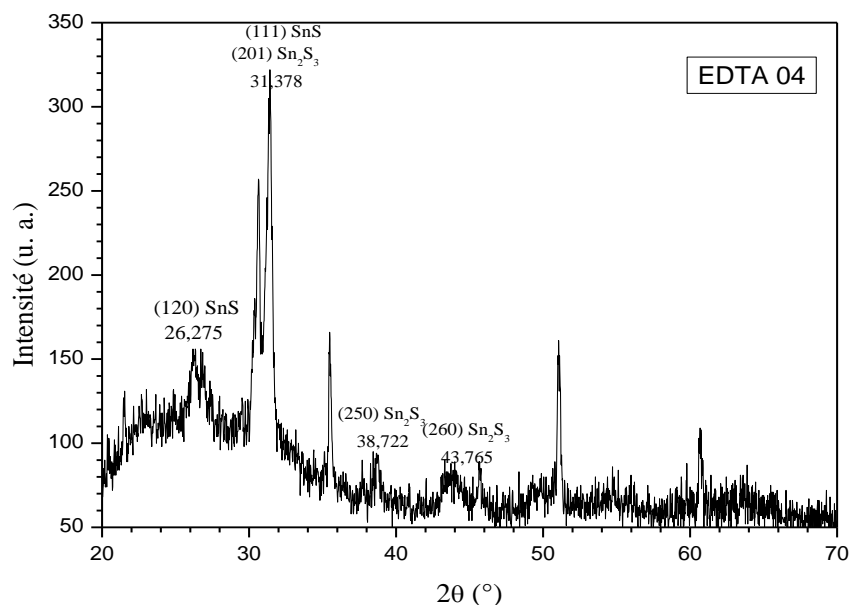


Figure.III.8. Le spectre DRX de la couche élaborée à partir de la solution : 15Mm/l SnCl₂ +45Mm/l Na₂S₂O₃ +7,5Mm/l EDTA, Ph=2.1, et recuit.

Taille des grains	EDTA 01(nm)	EDTA 02(nm)	EDTA 03(nm)	EDTA 04(nm)
SnS	/	65.02(120)	26.53 (040)	18.75 (111) 33.60(120)
SnS ₂	27.69 (101)	46.17(002)	/	/
Sn ₂ S ₃	/	19.62(421) 32.56(260) 41.08(421)	26.53 (211)	25.23(260) 18.75(201) 48.1(250)

Tableau. III. 2. La taille des grains calculée en utilisant la relation de Scherrer pour chaque phase rencontrée dans les échantillons.

III 3.2 Caractérisation optique :

❖ Détermination du coefficient d'absorption :

D'après les lois de l'optique et connaissant l'épaisseur d de la couche, le coefficient d'absorption α (en cm^{-1}) est défini par la relation ci-dessous où T est le coefficient de transmission (en %).

$$\alpha = \frac{1}{d(\text{cm})} \times \ln \left(\frac{100}{T\%} \right) \quad (\text{III.5})$$

d : épaisseur de l'échantillon ; T : coefficient de transmission mesurée(%). Cette formule approximative est établie en négligeant la réflexion à toutes les interfaces air/couche, air /substrat et couche /substrat.[19]

❖ Gap optique

Pour un gap direct tel que celui de SnS_2 , α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante.

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \quad (\text{III.6})$$

Où : A : une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe.

E_g : gap optique (eV) ; $h\nu$: énergie d'un photon. Ainsi, si l'on trace en fonction de l'énergie d'un photon sachant que :

$$E = h\nu [\text{eV}] = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{1241}{\lambda} \quad (\text{III.7})$$

Et qu'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur de E_g . [18]

La figure III.9. Montre le spectre UV-Visible de la couche ou l'échantillon noté EDTA 01. On remarque que la transmittance commence à augmenter à partir d'une longueur d'onde d'environ 800 nm et diminue pour les longueurs d'onde inférieures à 400 nm. Sa valeur maximale ne dépasse pas les 45% et cela pour une longueur d'onde égale à 1000 nm. Le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ révèle des parties droites dans la courbe qui prouvent l'existence de l'absorption et permettent de déterminer les différents gaps d'énergie. Les valeurs des gaps

trouvées : 1.01, 1.54 et 2.77 eV. La plus grande valeur du gap a toujours été attribuée au disulfure d'étain SnS₂.

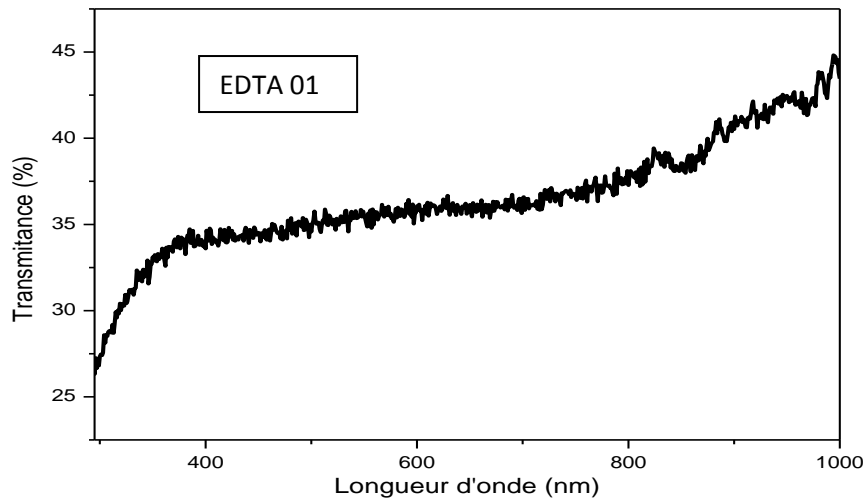


Figure III.9. Spectre UV-Visible de l'échantillon noté EDTA01.

La figure III.10. Montre le spectre UV-Visible de l'échantillon noté EDTA 02. Comme on peut remarquer, la transmittance augmente avec λ à partir d'une longueur d'onde d'environ 800nm, et diminue avec λ à partir d'une longueur d'onde d'environ 580nm. Quoique la DRX présente des pics caractéristiques des trois différents sulfures d'étain la transmittance de cet échantillon est supérieure à celle du précédent 1.18, 2.1 et 2.72eV.

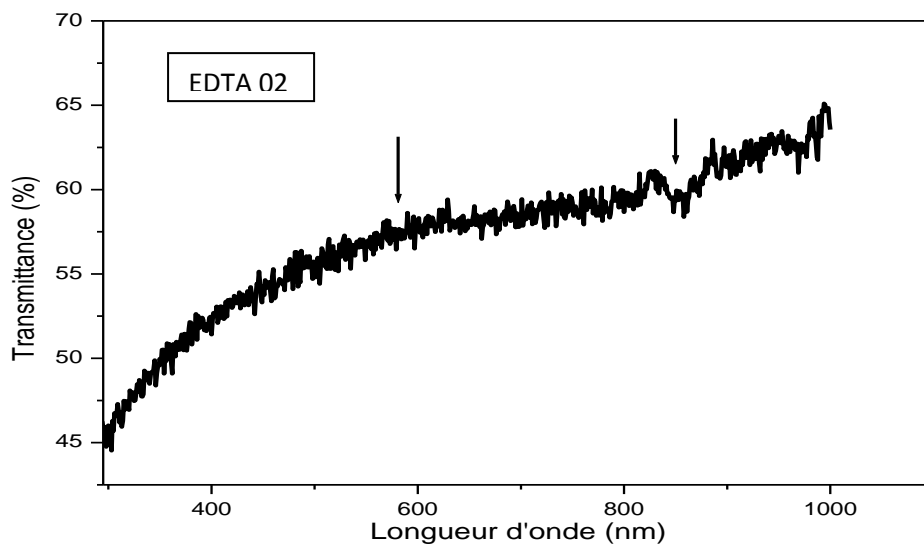


Figure III.10. Spectre UV-Visible de l'échantillon noté EDTA02.

La figure III.11. Montre le spectre UV-Visible de l'échantillon noté EDTA 03. On remarque trois épaulements sur la courbe de la transmittance ce qui laisse penser qu'il existe trois gaps d'énergies différentes. Les valeurs des gaps trouvées sont : 2.66, 1.86 et 1.3eV.

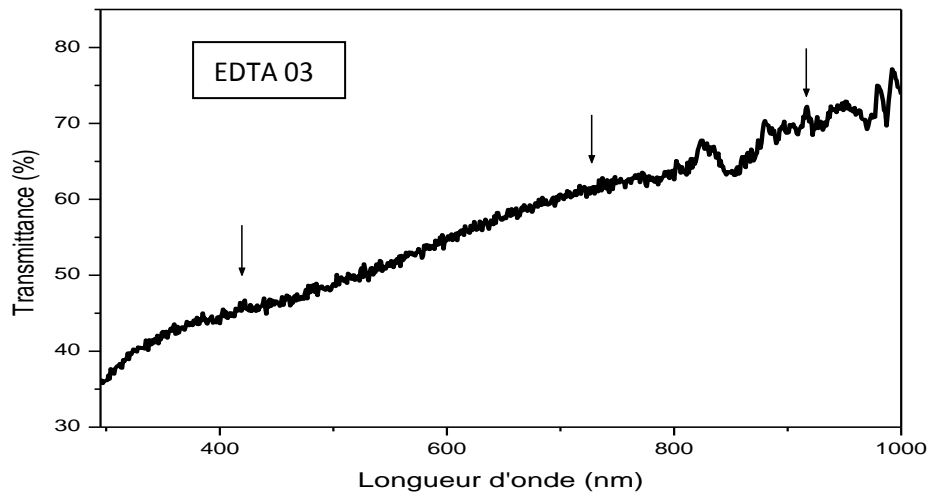


Figure III.11. Spectre UV-Visible de l'échantillon noté EDTA 03.

On remarque les mêmes épaulements que précédemment sur le spectre UV-Visible de l'échantillon noté EDTA 04. Ceci prouve qu'il y a plus d'un gap d'énergie, autrement dit il existe plusieurs phases dans le dépôt comme le confirme la diffraction des RX. La transmittance reste inférieure à 34 % pour une longueur d'onde de 1000nm, ceci peut être dû à la présence du composé SnS, le mono sulfure d'étain qui possède un gap indirect de 1.1eV.

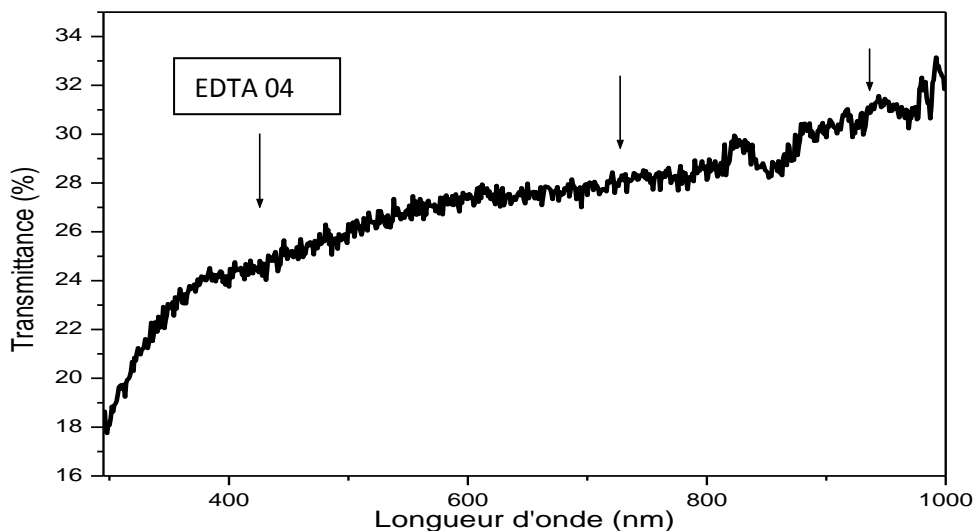
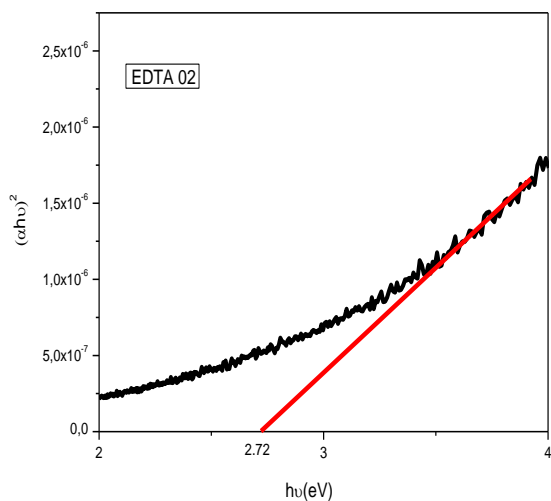
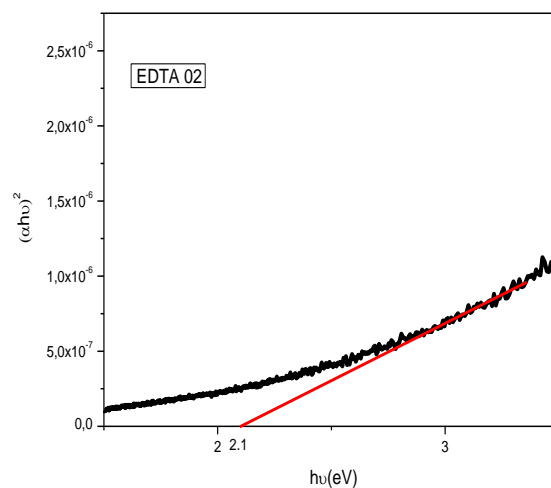


Figure III.12. Spectre UV-Visible de l'échantillon noté EDTA 04.

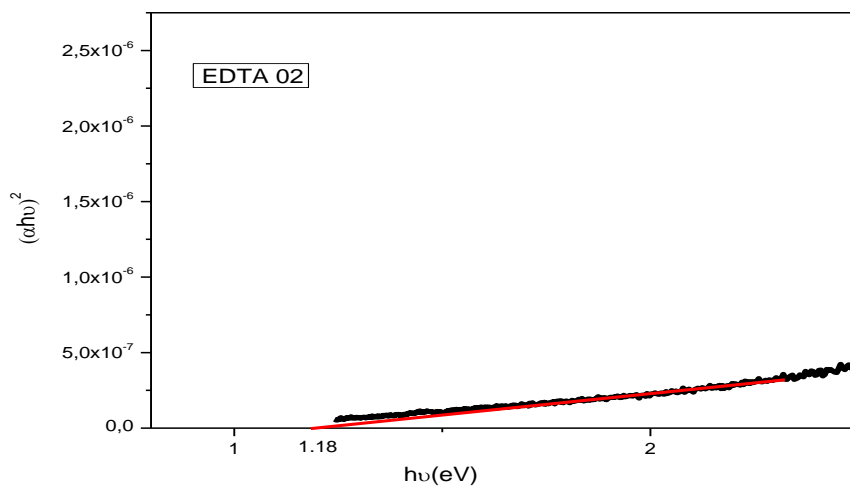
Les figures suivantes (a), (b) et (c) représentent $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, pour déterminer l'énergie de gap de l'échantillon noté EDTA 02. Nous avons déterminé les gaps des autres échantillons de la même manière.



(a)



(b)



(c)

Figure. III. 13. Détermination du gap d'énergie par extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$.

L'échantillons Les gab D'énergies(eV)	EDTA 1	EDTA 02	EDTA 03	EDTA 04
Le gab 1	2.77	2.72	2.66	2.74
Le gab 2	1.54	2.1	1.83	1.39
Le gab 3	1.01	1.18	1.3	1.03

Tableau. III. 3. Les valeurs du gap trouver pour les différentes d'échantillons.

Les valeurs de gap d'énergie que nous avons trouvées sont reportées sur le tableau III.3. Les valeurs des gap notés Gap 1 et Gap 2 se situent toute dans des plages de valeurs trouvées expérimentalement pour le SnS et le Sn₂S₃. Les énergies de gap de ces différentes phases dépendent de certains facteurs tels que la contrainte, les impuretés du soufre et les lacunes de Sn. [26]

Références

- [1] M. Messaoudi, *Elaboration et Caractérisation de Couches Minces SnS*, thèse de doctorat LMD, université des frères mentouri-constantine (2016).
- [2] Eric C. Greyson, Jeremy E. Barton, and Teri W. Odom, “Tetrahedral Zinc Blende Tin Sulfide Nano and Microcrystals” *Small* 1, 2, (2006), 368 – 371.
- [3] L.A. Burton, A. Walsh, *J. Phys Chem*, 116 (2012) 24262.
- [4] M.N. Amroun, *Elaboration et caractérisation de couches minces de matériaux composites pour applications dans le domaine photovoltaïque*, thèse doctorat 3ème Cycle en : Electronique, université djillali liabes de sidi bel abbès, 2018.
- [5] B. Badreddine, « Dépôt par Electrodeposition Et Caractérisation de matériaux destinés à la fabrication de cellules Photovoltaïques à base de couches minces », Mémoire de magister, université Ferhat Abbas-setif.
- [6] A. Akkari, « Synthèse et caractérisations physico-chimiques de couches minces de sulfure d’étain en vue de leur utilisation dans des dispositifs photovoltaïques », Thèse de doctorat, Université Montpellier II, 2011.
- [7] B. KHERKHACHI et al, Structural, Morphological, Optical and Electrical Characterization of Spray Ultrasonic deposited SnS₂ Thin Film. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.11.149>
- [8] T.H. Sajeesh, Anita R. Warriar, C. Sudha Kartha, K.P. Vijayakumar, “Optimization of parameters of chemical spray pyrolysis technique to get n and p-type layers of SnS”, *Thin Solid Films* 518, (2010), 4370–4374
- [9] N. Koteeswara Reddy, K.T. Ramakrishna Reddy “Electrical properties of spray pyrolytic tin sulfide films”, *Solid-State Electronics* 49, (2005), 902–906.
- [10] A Dussan et al, Electrical and optical properties of thin films with a SnS₂ – Bi₂S₃ alloy grown by sulphurization, *Journal of Physics: Conference Series* 167 (2009) 012018.
- [11] E. Guneri, F. Gode, C. Ulutas, F. Kirmizigul, G. Altindemir, C. Gumus “Properties of p-type SnS thin films prepared by chemical bath deposition”, *Chalcogenide. Letters*, Vol. 7, December (2010), No. 12.

- [12] Shuying Cheng, Yanqing Chen, Yingjie He, Guonan Chen, “The structure and properties of SnS thin films prepared by pulse electro-deposition”, *Materials Letters* 61, (2007), 1408–1412.
- [13] Shuying Cheng, Gavin Conibeer “Physical properties of very thin SnS films deposited by thermal evaporation”, *Thin Solid Films* 520, (2011), 837–841.
- [14] M. Ichimura, K. Takeuchi, Y. Onob, E. Arai, “Electrochemical deposition of SnS thin films”, *Thin Solid Films* 361-362, (2000), 98-101.
- [15] N. Koteeswara Reddy, K.T. Ramakrishna Reddy “SnS films for photovoltaic applications: Physical investigations on sprayed Sn_xS_y films”, *Physica B* 368, (2005), 25– 31.
- [16] Shuying Cheng, Yanqing Chen, Yingjie He, Guonan Chen, “The structure and properties of SnS thin films prepared by pulse electro-deposition”, *Materials Letters* 61, (2007), 1408–1412.
- [17] I. Bessaoudi, L'effet de densité de courant sur l'électrodéposition d'un dépôt composite Zn-Mn, mémoire de master, université Mohamed Khider de Biskra, 2019.
- [18] S. Yahiaoui, L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ élaborées par Spray Ultrasonique, Mémoire de Magister, université Mohamed Khider – Biskra, 2014.
- [19] N. Chabou, élaboration et caractérisation des couches minces de semiconducteurs binaires, cas de sulfure de zinc. Thèse de Doctorat, université de Jijel, 2020.
- [20] Mathews, N. R. ; Anaya, H. B. M. ; Cortes-Jacome, M. A. ; Angeles-Chavez, C. ; Toledo-Antonio, J. A. Tin sulfide thin films by pulse électrodéposition : structural, morphological, and Optical propriétés. *J. Electro-chem. Soc.* 2010, 157 (3), H337-H341.
- [21] Brownson, J. R. S.; Georges, C.; Levy-Clement, C. Synthesis of a delta-SnS polymorph by electrodeposition. *Chem. Mater.* 2006, 18 (26), 6397-6402.
- [22] Brownson, J. R. S.; Georges, C.; Larramona, G.; Jacob, A.; Delatouche, B.; Levy-Clement, C. Chemistry of tin monosulfide (delta-SnS) electrodeposition effects of pH and temperature with tartaric acid. *J. Electrochem. Soc.* 2008, 155 (1), D40-D46.
- [23] Naoya Satoa, Masaya Ichimura et al. Characterization of electrical properties and photosensitivity of SnS thin films prepared by the electrochemical deposition method. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 85 (2005) 153–165.

- [24] A. Ramoni Lasisi et al. Synthesis and Characterization of Electrodeposited Tin Disulphide (SnS₂) Thin Films for Photovoltaic Application. International Journal of Materials Science and Applications. Vol. 5, No. 5, 2016, pp. 188-193.
- [25] S. Cheng et al. , Influence of EDTA concentration on the structure and properties of SnS films prepares by electro-deposition; Surface & Coating Technology, 202(2008) 6070-6074.
- [26] Sreedevi Gedi et al, Fundamental Aspects and Comprehensive Review on Physical Properties of Chemically Grown Tin-Based Binary Sulfides, Nanomaterials 2021, 11, 1955.

Conclusion générale

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la préparation des couches minces de sulfure d'étain par électrodéposition. En maintenant les paramètres qui influencent le dépôt des films SnS, tels que la valeur du pH et de la température de la solution, la concentration en ions Sn^{2+} , la concentration en agent complexant et la surtension, nous avons étudié les dépôts en fonction de la concentration du thiosulfate de sodium. D'après les résultats de la diffraction des RX, la phase SnS₂ qui est plus riche en soufre s'est formée seule, sans l'apparition des deux autres sulfures, à partir de la solution la plus pauvre en Na₂S₂O₃ (EDTA 01) et même les pics caractéristiques de la couche de l'ITO ne figurent pas sur le diffractogramme. Les analyses UV-Visible par contre, montrent des gaps d'énergie interdite qui peuvent être attribués au SnS ou au Sn₂S₃. Par contre dans le dépôt obtenu à partir d'une solution plus riche en Na₂S₂O₃ (EDTA 02) on voit l'apparition des trois composés du sulfure d'étain. Ceci peut être dû à la vitesse de l'agitation qui ne serait pas la même durant les deux dépôts. En comparant les spectres de diffraction des deux dépôts EDTA 01 et EDTA 04 on remarque la formation du mono sulfure d'étain SnS (plus riche en Sn) et l'absence du disulfure SnS₂ dans le dernier ce qui montre l'effet important de l'EDTA sur la complexation des ions Sn^{2+} . Nous déduisons que l'électrodéposition du mono-sulfure d'étain peut être réalisée à partir d'un bain où la concentration de Na₂S₂O₃ est trois fois celle du Sn^{2+} avec une faible quantité de l'EDTA (concentration de l'EDTA inférieure à celle de Sn^{2+}) en optimisant les autres facteurs de dépôt tels que la concentration de l'EDTA, le pH, la température et la vitesse de l'agitation de la solution. Pour déposer le SnS₂ la quantité de l'EDTA doit être importante ainsi que la concentration du Na₂S₂O₃.

Annexe

39-0354	Quality: *	Sn S
CAS Number:		Tin Sulfide
Molecular Weight: 150.75		Ref: Sugaki, A., Kitakaze, A., Kitazawa, H., Sci. Rep. Tohoku Univ., 16, 199 (1985)
Volume[CD]: 193.03		
Dx: 5.187 Dm:		
S.G.: Pbnm (62)		
Cell Parameters:		
a 4.329 b 11.19 c 3.983		
α β γ		
SS/FOM: F30=95(0.061, 52)		
I/Cor:		
Rad: CuK α 1		
Lambda: 1.5405		
Filter: Quartz		
d-sp: Guinier		
Mineral Name:		
Herzenbergite, syn		

2 θ	int-f	h	k	l	2 θ	int-f	h	k	l	2 θ	int-f	h	k	l	
22.010	40	1	1	0	51.309	35	1	5	1	68.740	20	2	3	2	
26.008	50	1	2	0	53.144	40	1	2	2	69.755	2	3	1	1	
27.471	65	0	2	1	53.439	17	1	6	0	71.391	6	0	8	1	
30.472	70	1	0	1	54.070	19	2	3	1	72.741	11	1	6	2	
31.530	100	1	1	1	54.253	16	0	6	1	73.192	8	0	2	3	
31.970	50	0	4	0	56.672	35	0	4	2	73.583	7	2	7	0	
39.044	50	1	3	1	59.338	8	2	5	0	77.837	8	2	5	2	
39.328	6	0	4	1	60.925	4	1	4	2	78.239	9	3	4	1	
41.682	3	2	0	0	63.387	7	2	0	2	79.704	8	1	3	3	
42.504	25	2	1	0	64.001	30	2	1	2	80.249	6	1	9	0	
44.737	35	1	4	1	64.194	22	2	5	1	83.029	5	3	1	2	
45.493	50	0	0	2	66.367	9	1	5	2	83.565	12	[1	4	3]
48.507	45	2	1	1	66.560	12	1	7	1						
51.084	25	1	1	2	66.807	11	0	8	0						

34-1439	Quality: I	Sn S
CAS Number:		Tin Sulfide
Molecular Weight: 150.75		Ref: Wiedemeier, H., Csillag, Z. Kristallogr., 149, 17 (1979)
Volume[CD]: 199.50		
Dx: Dm:		
S.G.:		
Cell Parameters:		
a 4.162 b c 11.51		
α β γ		
SS/FOM: F24=3(0.056,163)		
I/Cor:		
Rad: CuK α		
Lambda: 1.54178		
Filter: Ni		
d-sp:		

2 θ	int-f	h	k	l	2 θ	int-f	h	k	l	2 θ	int-f	h	k	l
38.538	5	1	1	3	63.224	5	2	2	0	93.867	15	2	1	9
43.596	20	2	0	0	64.774	100	0	0	8	97.011	5	2	2	8
45.081	20	1	0	5	70.579	5	2	1	6	103.99	5	4	0	4
50.297	80	1	1	5	71.995	30	2	2	4	106.85	5	0	0	12
51.754	5	2	1	2	78.164	10	1	0	9	125.68	5	1	0	13
52.479	70	1	0	6	81.223	20	2	0	8	130.69	<5	1	1	13
54.403	70	2	0	4	82.139	30	1	1	9	145.77	5	1	0	14
60.602	5	1	0	7	87.904	30	1	0	10	149.14	5	4	3	4

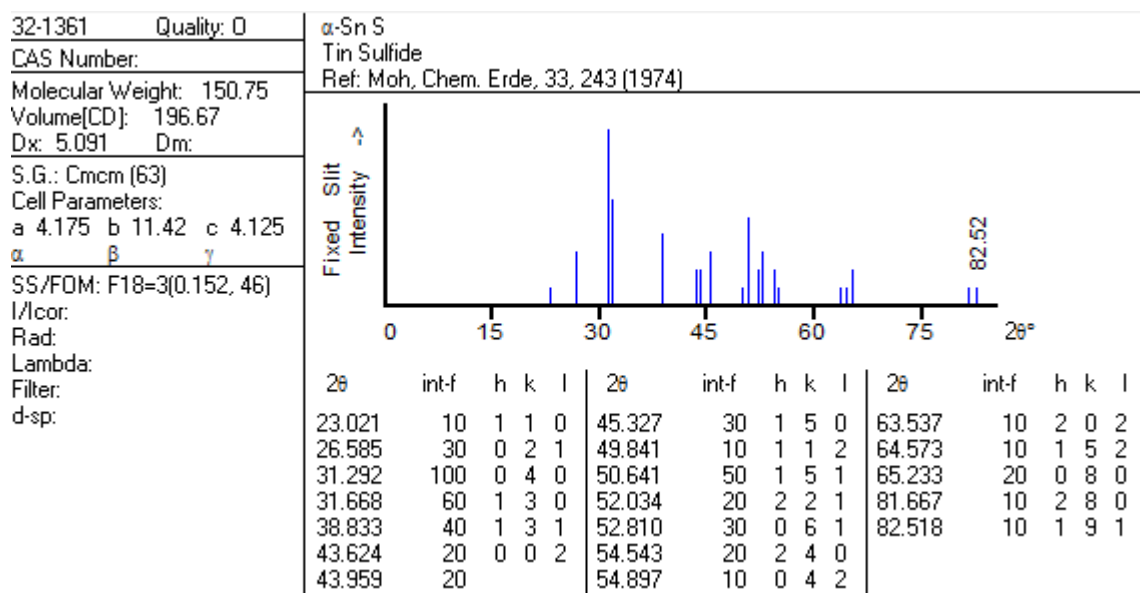
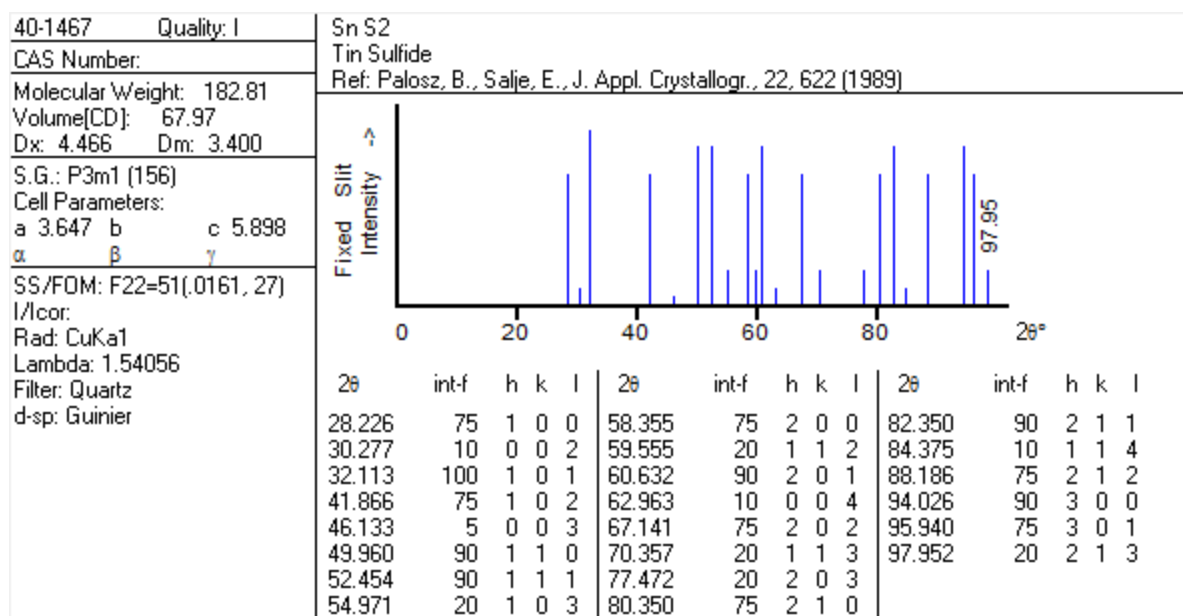


Figure.1. Fichier ASTM de SnS représente un spectre DRX.



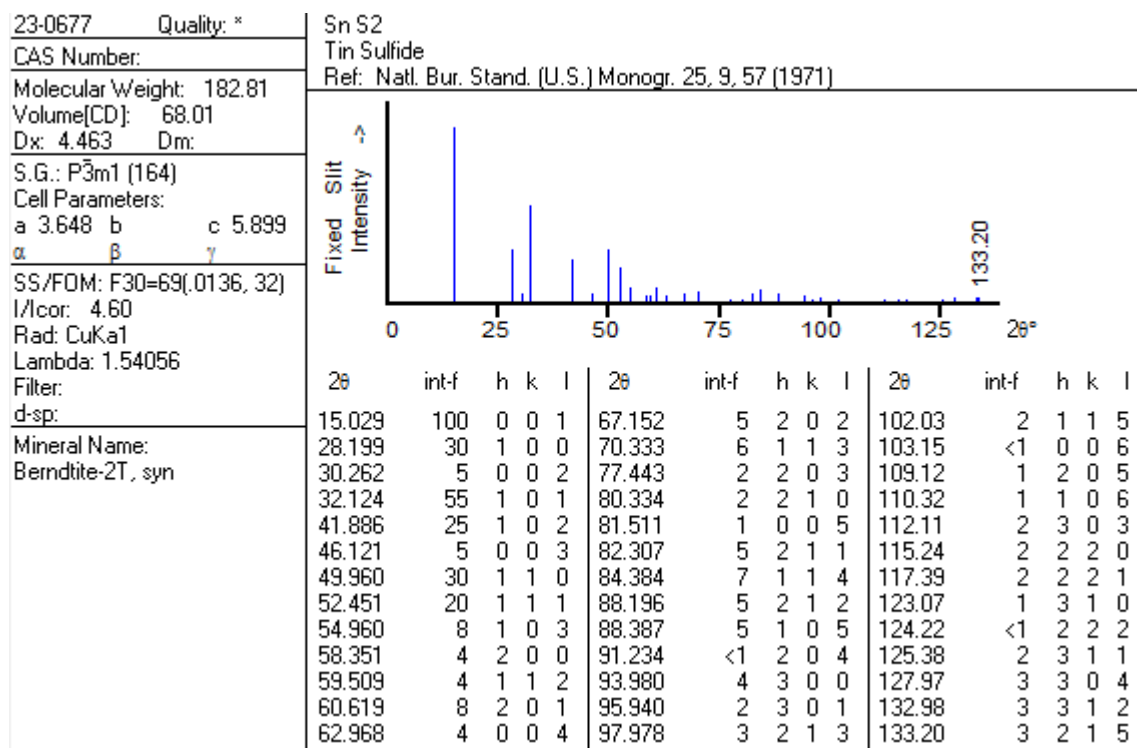
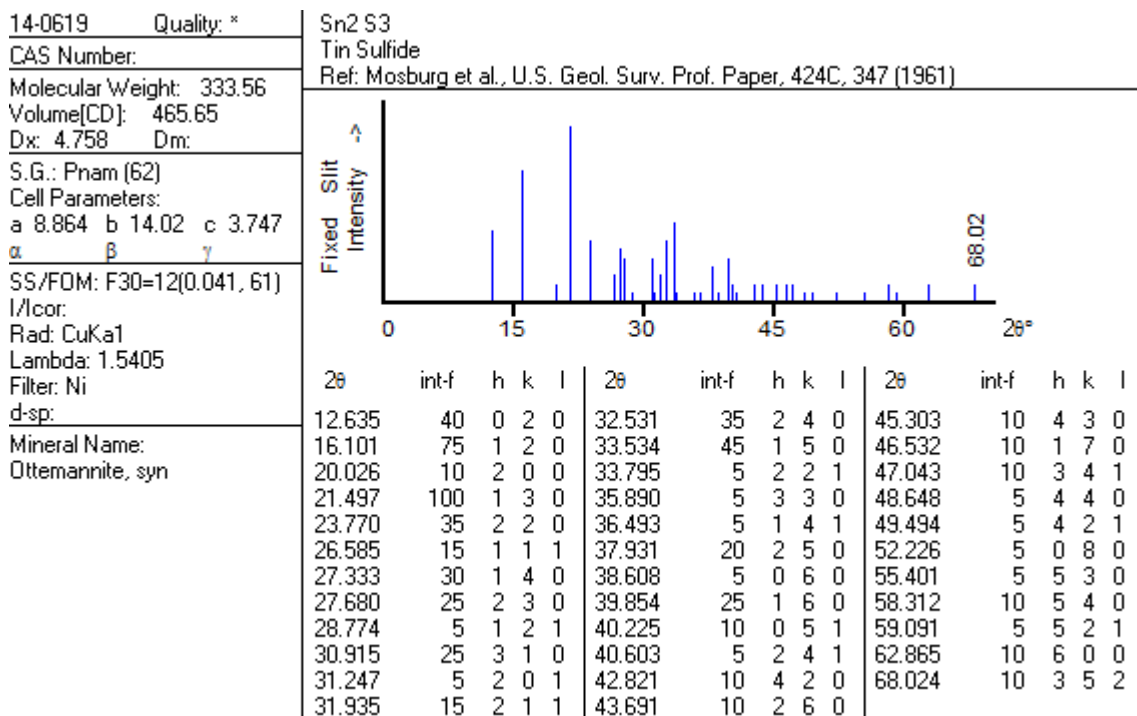


Figure.2. Fichier ASTM de SnS₂ représente un spectre DRX.



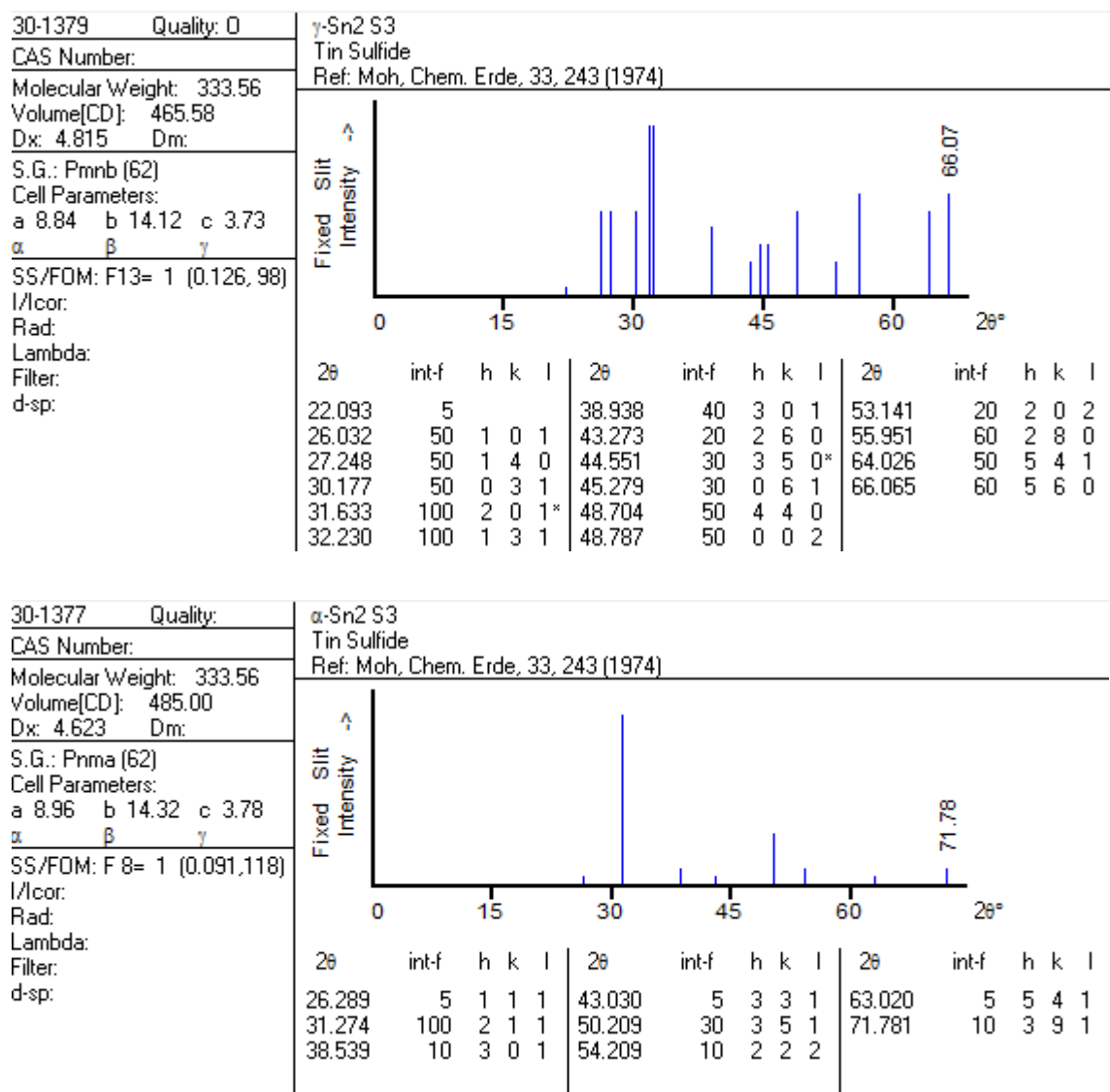


Figure.3. Fichier ASTM de Sn₂S₃ représente un spectre DRX.

Résumé

Le but de ce travail, l'élaboration des couches minces de SnS sur le verre conducteur (ITO), par électrodéposition. Les alliages SnS possèdent de bonnes propriétés, ce qui les rend candidats à une utilisation dans les cellules solaires, nous avons utilisé la cellule électrochimique à deux électrodes pour élaborer les alliages SnS.

En se basant sur la littérature, la concentration du thiosulfate dans les bains utilisés pour déposer les alliages SnS était largement très grande que celle du SnCl₂.

La caractérisation par diffraction DRX a montré que nous avons bien obtenus des alliages binaires Sn-S contenant les différentes phases : SnS₂, Sn₂S₃ et SnS.

L'UV-Visible a montré que nos couches formées de phases binaires ont des énergies de gap très proches des valeurs indiqués dans la littérature.

Mots clés : Electrodeposition, SnS, DRX, l'UV-Visible.

Abstract

The goal of this work, the development of thin films of SnS on conductive glass (ITO), by electrodeposition. SnS alloys have good properties, which makes them candidates for use in solar cells, we used the two-electrode electrochemical cell to make SnS alloys.

Based on the literature, the concentration of thiosulfate in the baths used to deposit SnS alloys was far very large than that of SnCl₂.

The characterization by XRD diffraction showed that we have indeed obtained Sn-S binary alloys containing the different phases: SnS₂, Sn₂S₃ and SnS.

UV-Visible has shown that our layers formed of binary phases have gap energies very close to the values indicated in the literature.

Keywords: Electroplating, SnS, DRX, UV-Visible.

الملخص

الهدف من هذا العمل تطوير أغشية رقيقة من كبريتات القصدير على المادة الموصلة عن طريق الترسيب الكهربائي. تتمتع سبائك كبريتات القصدير بخصائص جيدة مما يجعلها مرشحة للاستخدام في الخلايا الشمسية. استخدمنا الخلية الكهروكيميائية ثنائية الأقطاب لتحضير سبائك كبريتات القصدير. أظهر دراسة العينات بواسطة حيود الأشعة السينية أننا حصلنا بالفعل على خلائط ثنائية من كبريتات القصدير تحتوي على الأطوار SnS, Sn₂S₃ و SnS₂.

أظهر UV-Visible أن طبقاتنا تتكون من أطوار ثنائية ذات طاقات فجوة قريبة جدا من القيم المشار إليها في المنشورات.

الكلمات المفتاحية: UV-Visible، DRX، SnS، الطلاء الكهربائي.