

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

جامعة فرحات عباس - سطيف1

UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF1

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

THESE

Présentée Par :

Oualid DILMI

Pour l'Obtention du diplôme de

DOCTORAT 3^{eme} CYCLE

Domaine : Sciences et Technologies

Option : Electrochimie des Matériaux

THEME

**Synthèse par voie électrochimique et caractérisation de
couches minces photo-actives de sélénure d'indium**

In₂Se₃

Soutenue le 24/05/2017

Devant la commission d'examen:

A. ZOUAOUI	Professeur	UFA-Sétif1	Président
M. BENAICHA	Maitre de Conférences	UFA-Sétif1	Rapporteur
F. NAMOUNE	Professeur	UFA-Sétif1	Examineur
R. FITAS	Professeur	UFA-Sétif1	Examineur
A. DAKHOUCHE	Maitre de Conférences	Univ. M'sila	Examineur
A. MERROUCHE	Professeur	Univ. M'sila	Examineur

Remerciements

*Le travail présenté dans ce manuscrit de thèse a été effectué au sein du Laboratoire d'Energétique et d'Electrochimie du Solide (LEES), université de Ferhat Abbas- Sétif 1 sous la direction de monsieur le Dr. **BENAICHA mohamed**.*

Dans un premier temps, je remercie mes parents et toute ma famille pour leur soutien et les encouragements qu'ils m'ont apportés.

*Je tiens à remercier sincèrement mon encadreur Monsieur le Dr. **BENAICHA mohamed**, je lui exprime ma gratitude et ma reconnaissance pour sa présence continue et son aide scientifique quotidienne. J'ai été très heureux de travailler au sein de son équipe.*

*Je remercie également tous les professeurs qui m'ont fait l'honneur d'être Examineurs de ce manuscrit (**A. ZOUAOUI, F. NAMOUNE, R. FITAS, A. DAKHOUCHE, A. MERROUCHE**).*

*J'adresse un remerciement particulier à Monsieur le professeur **Serge WALTER**, directeur du groupe Sécurité et Ecologie Chimique du Laboratoire Propre Intègre à l'université de Haute Alsace Mulhouse, Pour m'avoir accueilli de faire des stages au sein son laboratoire.*

*J'aimerais remercier aussi monsieur le professeur **Alain LOUATI**, professeur à l'université de Haute Alsace Mulhouse pour son aide scientifique qu'il m'a apportée.*

*Je n'oublierai de remercier monsieur le Dr. **DEBIH Hadi**, enseignant à l'université Mohamed Boudiaf (M'sila) pour son soutien et ses encouragements.*

*J'aimerais remercier aussi monsieur le Dr. **BOULEGHLEM Hocine**, enseignant à l'université Mohamed Boudiaf (M'sila) pour l'aide qui m'a apportée durant mes années d'études.*

Mes remerciements vont également à tous les doctorants, les ingénieurs et les techniciens du laboratoire d'Energétique et d'Electrochimie du Solide (LEES) sans exception.

*Oualid **DILMI***

À :

Mes chers parents, Seghir et FELLAËK Messaouda.

Tous mes frères, toutes mes sœurs et Toute ma famille.

Tout ce qui participe à la réalisation de ce travail.

Tout ce qui chère au cœur ...

Ne regardez pas qui a dit, plutôt, regardez ce qu'il a dit.

-Ali Ibn Abi Talib

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Revue bibliographique	3
I.1. Introduction	3
I.2. L'effet photovoltaïque	3
I.3. Le rayonnement solaire	4
I.4. Cellule photovoltaïque	5
I.4.1. définition	5
I.4.2. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	5
I.4.2.1. Les semi-conducteurs	5
I.4.2.2. L'interaction photon/semi-conducteur	6
I.4.2.3. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	8
I.5. Les filières photovoltaïques	9
I.5.1. La filière à base de Silicium Cristallin	9
I.5.2. Les cellules multi-jonctions à haut rendement	10
I.5.3. Nouvelles technologies photovoltaïques	12
I.5.4. Technologie couche-mince	14
I.6. Le séléniure d'indium (In_2Se_3) photo-actif en couche mince	17
I.6.1. Définition	17
I.6.2. Propriétés physicochimiques	18
I.6.3. Propriétés cristallographiques	18
I.6.4. Synthèse du séléniure d'indium	22
1.6.4.1. Synthèse Solvo-thermique	22
1.6.4.2. Déposition chimique MOCVD	22
1.6.4.3. Déposition par voie physique en phase vapeur (PVD)	23
1.6.4.4. Déposition par voie électrochimique	23
I.7. Cinétique d'électrodéposition et mécanismes	24
I.7.1. Electrodéposition en milieu aqueux	24
I.7.2. Nucléation et croissance des germes lors de l'électrodéposition	25
I.7.2.1. Electrocrystallisation	25
I.7.2.2. Modes d'électrocrystallisation	26

1.7.2.3. Théorie des transitoires du courant	30
1.7.2.3.1 Modèle de Scharifker et Hills.....	30
1.7.3 Electrodeposition des alliages	34
1.7.3.1 Thermodynamique de l'électrodeposition des alliages	35
1.7.3.2 Cinétique de l'électrodeposition des alliages.....	37
Références	40
Chapitre II : protocole expérimentale	46
II.1. Introduction.....	46
II.2. Matériel et produits chimiques utilisés.....	46
II.2.1. Produits chimiques	46
II.2.2. Matériaux d'électrodes	46
II.2.3. Montage et cellule électrochimique	46
II.3. Conditions expérimentales	47
II.3.1. Mode d'emploi	47
II.3.2. Bains d'electrodeposition.....	48
II.3.3. Traitement des surfaces des électrodes :.....	48
II.4. Les techniques d'élaboration et caractérisation.....	48
II.4.1. Techniques électrochimiques.....	49
II.4.1.1. La voltammétrie	49
II.4.1.2. La chronoampérométrie	52
II.4.1.3. La spectroscopie d'impédance	54
II.4.1.3.1.Principe de la méthode.....	55
II.4.1.3.2. Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique.....	56
II.4.1.4. Mesure Mott-Schottky	58
II.4.2. Techniques Physicochimiques	60
II.4.2.1. La spectrophotométrie UV/VISIBLE	60
II.4.2.2. La diffraction des rayons x (DRX).....	62
II.4.2.3. Le microscope électronique balayage (MEB).....	65
II.4.2.4. Spectroscopie de diffusion Raman	67
Références	70
Chapitre III: Résultats et discussions	73
III.1. Introduction	73
III.2. Electrodeposition du sélénium (Se) dans un milieu de citrates de sodium	73

III.2.1. Étude électrochimique.....	73
III.2.2. Mécanisme d'électrocristallisation	77
III.2.3. Caractérisation optique.....	83
III.2.4. Caractérisation morphologique.	84
III.3. Electrodéposition d'indium (In) dans un milieu de citrates de sodium	85
III.3.1. Etude électrochimique.....	85
III.3.2. Mécanisme d'électrocristallisation	89
III.3.3. Caractérisation morphologique	93
III.4. Electrodéposition de l'alliage (InSe) dans un milieu de citrates de sodium.....	93
III.4.1. Etude électrochimique.....	93
III.4.2. Mécanisme d'électrocristallisation	97
III.4.3. Caractérisation structurale et morphologique	100
III.4.4. Caractérisation optique.....	103
III.4.5. Propriétés semi-conductrices	103
III.5. Conclusion.....	105
Références	106
Conclusion générale.....	108

Introduction générale

Durant les 50 dernières années, la consommation de l'énergie augmente progressivement d'une manière importante à cause de la croissance démographique mondiale et développement de l'industrie. La plus part des sources d'énergie en utilisation actuelle sont fossiles et épuisables (pétrole, carbone, gaz naturel, nucléaire), la production et la consommation énergétique à partir de ces matériaux s'accompagne d'émissions polluantes. Il existe plusieurs alternatives renouvelables comme l'éolien, l'hydraulique, la biomasse et l'énergie solaire. Cette dernière est la plus importante dans les études et développements des énergies renouvelables, car elle présente de nombreux avantages. Il s'agit de la conversion de l'énergie solaire en électricité à l'aide de dispositifs photovoltaïques. Il existe différents types de cellules photovoltaïques parmi lesquelles les cellules à base de silicium cristallin, cellules à base de GaAs, cellules organiques, cellules à base de couches minces (CdTe, CIGS (Cu, In, Ga, Se))....etc.

Le majeur problème des cellules solaires s'est le coût de leur production qui est très élevé, comparé aux sources d'énergie d'origine fossile. L'un des moyens proposés pour rendre la filière du photovoltaïque concurrentielle économiquement, c'est de diminuer la quantité de matériaux semi-conducteurs entrants dans la composition de la cellule et d'augmenter son rendement et sa durée de vie. Plusieurs types de semi-conducteurs binaires, ternaires et quaternaires peuvent être proposés sous formes de couches minces, utilisés soit comme des plaques positives (CuInSe₃, CuZnSnSe₂,...) ou des plaques négatives (CdTe, CdS, In₂Se₃,...) dans la cellule solaire à base de couches minces.

Les propriétés de ces semi-conducteurs sont conditionnées par la méthode et les conditions expérimentales d'élaboration. Les techniques physiques d'évaporation (PVD), ou chimiques en phase vapeur (MOCVD) sont très coûteuses. L'électrodéposition est l'une des meilleures techniques d'élaboration des métaux et des semi-conducteurs en phase liquide puisque c'est une méthode beaucoup moins chère, reproductible et efficace.

L'objectif de notre travail est d'élaborer et caractériser du séléniure d'indium In₂Se₃ photo-actif en couches minces par voie électrochimique (électrodéposition) en vue de son utilisation comme du couche négative de la cellule photovoltaïque CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ (CIGSe) et comme substitut de la couche au sulfure de cadmium (CdS) pour des restriction environnementales (dangers du

cadmium pour la santé humaine). Cette étude est subdivisée en trois chapitres principaux et une conclusion générale :

Le premier chapitre est consacré dans sa première partie à l'étude bibliographique de l'énergie photovoltaïque et la cellule solaire ainsi que les différentes filières photovoltaïques. Dans la seconde partie, nous présenterons les propriétés et la synthèse du matériau In_2Se_3 par différentes techniques. Une attention particulière est accordée à la méthode électrochimique, ainsi que la cinétique d'électrodéposition des alliages et les mécanismes d'électrocristallisation.

Le deuxième chapitre est relatif aux méthodes expérimentales et protocoles d'élaboration et caractérisation du matériau étudié.

Dans le troisième chapitre nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus ainsi que l'analyse et leurs discussions.

Enfin une conclusion générale présente l'intérêt du travail ainsi perspectives d'étude prévues attendues.

*Chapitre I : Revue
bibliographique*

I.1. Introduction

L'électrodéposition de couches minces photoactives de sélénure d'indium In_2Se_3 pour une application photovoltaïque nécessite la connaissance de beaucoup d'informations théoriques sur les cellules photovoltaïques, l'alliage In_2Se_3 et l'électrodéposition en milieu aqueux. Dans ce chapitre nous présenterons un aperçu bibliographique traitant l'effet photovoltaïque, la cellule photovoltaïque et son principe de fonctionnement, les différentes filières photovoltaïques, la plaque négative d'une cellule photovoltaïque, la couche mince d'alliage binaire de sélénure d'indium (In_2Se_3) avec ses propriétés ainsi que la déposition des alliages et le mécanisme d'électrodéposition en solution aqueuse.

I.2. L'effet photovoltaïque

La conversion de la lumière en électricité est appelée effet photovoltaïque. La découverte de l'effet photovoltaïque (PV) est communément attribuée à Antoine Becquerel en 1839 qui découvrit un photocourant étaient illuminées dans une solution aqueuse lors de l'utilisation des électrodes de platine recouvertes avec du bromure d'argent ou du chlorure d'argent. Ce phénomène physique correspond donc à l'apparition d'une tension entre deux électrodes séparées par un solide ou un liquide lorsqu'il est éclairé par une lumière incidente. De manière plus rigoureuse c'est un effet photoélectrochimique [1]. Smith et Adam firent les premiers états de photoconductivité respectivement en 1873 et 1876 dans le sélénium [2,3]. Ensuite Einstein expliqua les mécanismes à l'origine de ce phénomène, il a trouvé que la lumière n'avait pas qu'un caractère ondulatoire, mais que son énergie était portée par des particules, les photons. L'énergie d'un photon est donnée par la relation :

$$E = \frac{h.c}{\lambda} \dots\dots\dots (I.1)$$

Où h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière et λ sa longueur d'onde. Ainsi, plus la longueur d'onde est courte, plus l'énergie du photon est grande. Cette découverte valut à Albert Einstein le prix Nobel en 1905, mais il faudra attendre l'année 1954 pour voir apparaître la première cellule photovoltaïque (Bell Laboratories) fabriquée à partir de silicium cristallin avec un rendement de 6 %.

I.3. Le rayonnement solaire

L'élaboration, l'optimisation et la caractérisation des cellules photovoltaïques implique une certaine connaissance de la source d'énergie utilisée : le soleil. La surface de celui-ci se comporte comme un corps noir à la température d'environ 5800 K, son rayonnement est constitué de photons dont la longueur d'onde s'étend de l'ultraviolet (0.2 μm) à l'infrarouge lointain (2.5 μm). On utilise la notion AM pour Air Mass afin de caractériser le spectre solaire en termes d'énergie émise [4,5]. L'énergie totale transportée par le rayonnement solaire sur une distance soleil-terre est de l'ordre de 1.35 KW/m² (AM0) dans l'espace hors atmosphère terrestre (Figure I.1). La traversée de celle-ci engendre une diminution de l'intensité solaire et une modification de son spectre suite de phénomènes d'absorption et de diffusion dans les gaz, l'eau et les poussières. Ainsi, la couche d'ozone absorbe une partie du spectre lumineux provenant du soleil, et en particulier une partie des ultraviolets dangereux pour la santé. Le rayonnement solaire direct reçu au niveau du sol (à 90° d'inclinaison) atteint 1000 W/m² du fait de l'absorption dans l'atmosphère (AM1). Cette valeur change en fonction de l'inclinaison des rayons lumineux par rapport au sol. Plus l'angle d'incidence θ est faible, plus l'épaisseur atmosphérique que les rayons auront à traverser sera grand, d'où une perte d'énergie conséquente. Par exemple, l'énergie directe transportée par le rayonnement solaire atteignant le sol avec un angle de 48° a voisine les 833 W/m² (AM1.5). Pour connaître le rayonnement global reçu au sol, il faut ajouter à ce dernier le rayonnement diffus. Le rayonnement diffus concerne tout le rayonnement dont la trajectoire entre le soleil et le point d'observation n'est pas géométriquement rectiligne et qui est dispersé ou réfléchi par l'atmosphère ou bien le sol. En considérant ceci, on obtient une référence du spectre global notée AM1.5 avec une puissance de 1000W/m², la Figure I.1 correspondant à nos latitudes, alors que la figure I.2 montre la variation des spectres solaires dans plusieurs conditions selon la convention AM.

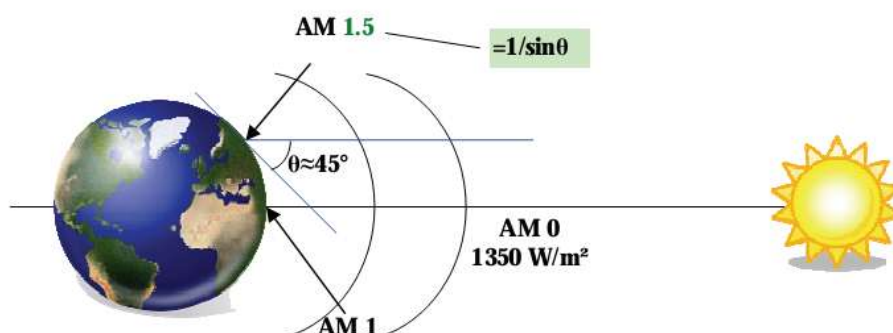


Figure I.1. Schéma indiquant le nombre d'air masse AM en fonction de la position géographique.

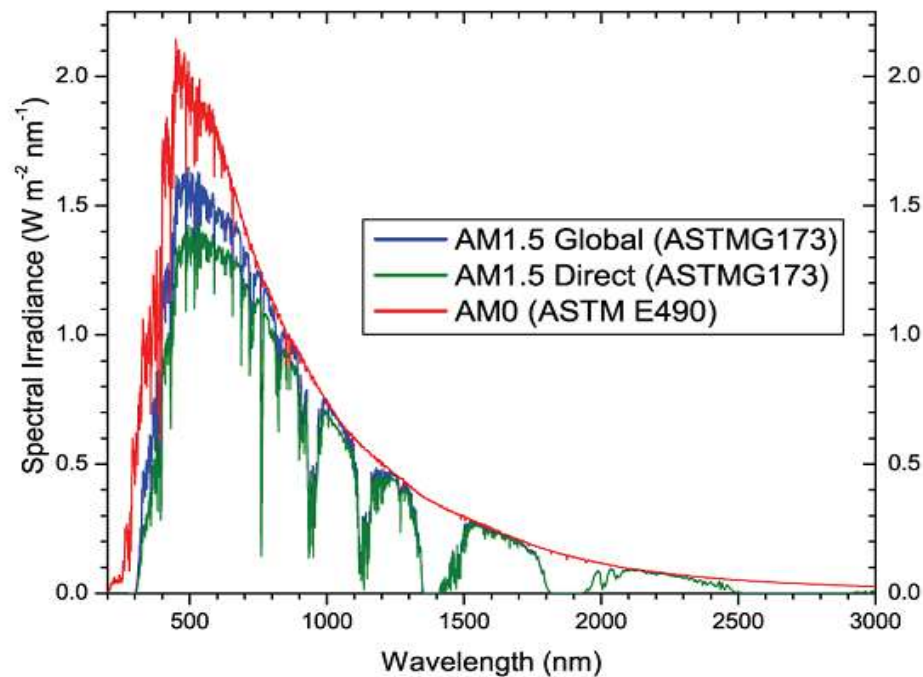


Figure I.2. Spectres Solaires relevés dans plusieurs conditions selon la convention AM [6].

I.4. Cellule photovoltaïque

I.4.1. Définition

Une cellule photovoltaïque est un composant électronique qui, exposé à la lumière (photons), produit de l'électricité grâce à l'effet photovoltaïque qui est à l'origine du phénomène. Le courant obtenu est proportionnel à la puissance lumineuse incidente. La cellule photovoltaïque délivre une tension continue.

I.4.2. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

I.4.2.1. Les semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau pour lequel il existe une probabilité non nulle pour qu'un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction. Il est caractérisé par la largeur de sa bande interdite (appelé « Gap »), qui est l'écart d'énergie entre sa bande de valence (notée BV) et sa bande de conduction (notée BC), de l'ordre de quelques eV. On définit le niveau de Fermi comme le dernier niveau d'énergie occupé par les électrons. Dans un semi-conducteur, il se situe dans la bande interdite.

Un semi-conducteur intrinsèque est un matériau pur et ne possède aucun défaut cristallin. La transition des électrons entre la bande de valence et la bande de conduction est rendue possible

uniquement par activation thermique. Le niveau de Fermi est situé à égale distance de la bande de valence et de la bande de conduction, c'est-à-dire qu'il y a autant d'électrons dans la bande de conduction que de trous dans la bande de valence. Ces matériaux peuvent être dopés en semi-conducteur de type P ou de type N.

Le dopage de type P est assuré par l'introduction de défauts de type accepteur dans la structure du matériau (lacunes, atomes de valence inférieure aux autres atomes constituant le réseau cristallin...), qui conduit à un excès de trous dans la bande de valence. Les trous sont alors les porteurs majoritaires. Le niveau de Fermi est dans ce cas proche de la bande de valence.

Le dopage de type N est assuré par l'introduction de défauts de type donneur dans la structure du matériau (lacune, atomes de valence supérieure aux autres atomes constituant le réseau cristallin...), qui conduit à un excès d'électrons dans la bande de conduction. Les électrons sont alors les porteurs majoritaires. Le niveau de Fermi est dans ce cas proche de la bande de conduction.

I.4.2.2. Interaction photon/semi-conducteur

L'écart énergétique entre les bandes de valence et les bandes de conduction (le gap) représente une caractéristique fondamentale des semi-conducteurs. La Figure I.3 présente les différentes transitions possibles selon la nature du gap. Quand le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence coïncident dans l'espace des k , il s'agit d'un gap direct. Les transitions inter-bande s'effectuent verticalement, et sont donc radiatives. Ceci illustre le fonctionnement des semi-conducteurs binaires III-V, tels que le GaAs, beaucoup utilisé en optoélectronique. Dans le cas du silicium, le gap est indirect : les transitions électroniques entre les extrema des bandes sont obliques, donc non radiatives puisqu'elles impliquent un changement du vecteur d'onde de l'électron. Les électrons du sommet de la bande de valence peuvent toutefois être directement excités vers le minimum relatif central de la bande de conduction grâce à un photon de plus grande énergie. Pour que la transition s'effectue dans le gap indirecte, il faut qu'un phonon soit au préalable absorbé (ou émis) par l'électron, afin que le vecteur d'onde de ce dernier corresponde au maximum de la bande de valence, pour absorber un photon (Figure I.3). Notons que la valeur du gap du silicium est de 1.12 eV à 300 K (ce qui correspond à une longueur d'onde de 1107 nm), mais celle du gap indirect vaut 3.4 eV (soit 365nm) [7].

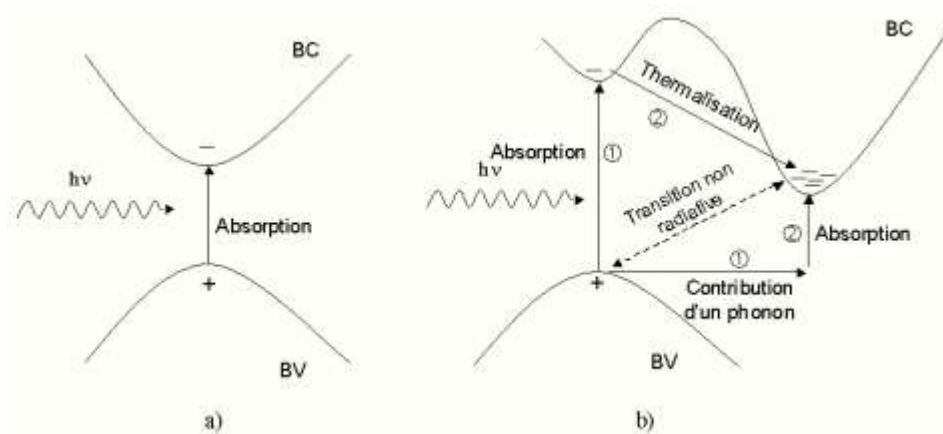


Figure I.3 : Transitions inter-bandes d'électrons dans un semi-conducteur, a) gap direct, b) gap indirect [7].

L'interaction entre les photons et un semi-conducteur se traduit par une caractéristique essentielle du matériau dans le domaine photovoltaïque : le coefficient d'absorption. Il traduit le nombre de photons absorbés par unité d'épaisseur du matériau en fonction de leur longueur d'onde. La Figure I.4 présente celui du silicium. Nous constatons que pour les longueurs d'ondes inférieures à 365nm, la majorité des photons incidents est absorbée dans les 100 premiers Å du matériau. Comme nous l'avons vu précédemment, ces transitions directes ne sont plus possibles pour les longueurs d'ondes plus grandes. Il faut alors qu'un phonon au moins vienne assister l'électron pour que ce dernier passe dans la bande de conduction. Ceci réduit la probabilité de transition. L'augmentation de la longueur d'onde des photons entraîne donc une diminution du coefficient d'absorption. Lorsque l'énergie du photon devient inférieure à celle du gap du matériau (à l'énergie d'un phonon près), la transition n'est plus possible et le photon n'est pas absorbé.

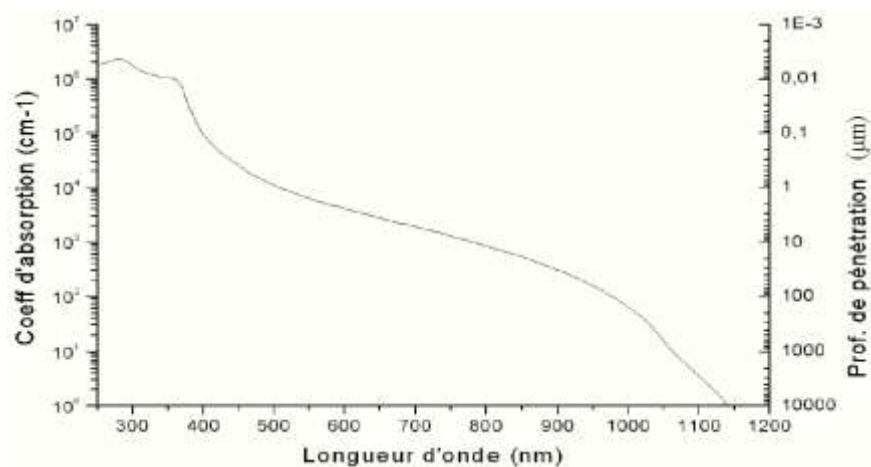


Figure I.4. Coefficient d'absorption du silicium et profondeur de pénétration des photons en fonction de la longueur d'onde [8].

L'interaction photon/électron au sein du semi-conducteur se traduit finalement par la génération d'une paire électron-trou, qui modifie localement la conductivité du matériau. Notons que nous nous situons dans un régime de faible injection, c'est-à-dire que la densité de porteurs photo générés est faible devant celle des porteurs majoritaires au sein du matériau. Ainsi cet excès de porteurs est plus sensible dans le cas des porteurs minoritaires (trou dans la région dopée n et électrons dans celle dopée p). La cellule photovoltaïque se comporte comme un générateur, il s'agit à présent de séparer ces deux types de porteurs pour éviter qu'ils se recombinent entre eux, et de les collecter dans un circuit électrique extérieur.

I.4.2.3. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque est un dispositif qui permet de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est basée sur les trois mécanismes suivants :

- absorption des photons (dont l'énergie est supérieure 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 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/trou créées est nécessaire. Pour cela on utilise le plus souvent une jonction p-n. D'autres structures, comme les hétérojonctions et les Schottky peuvent également être utilisées.

Le fonctionnement des cellules photovoltaïques est illustré sur la figure I-5 :

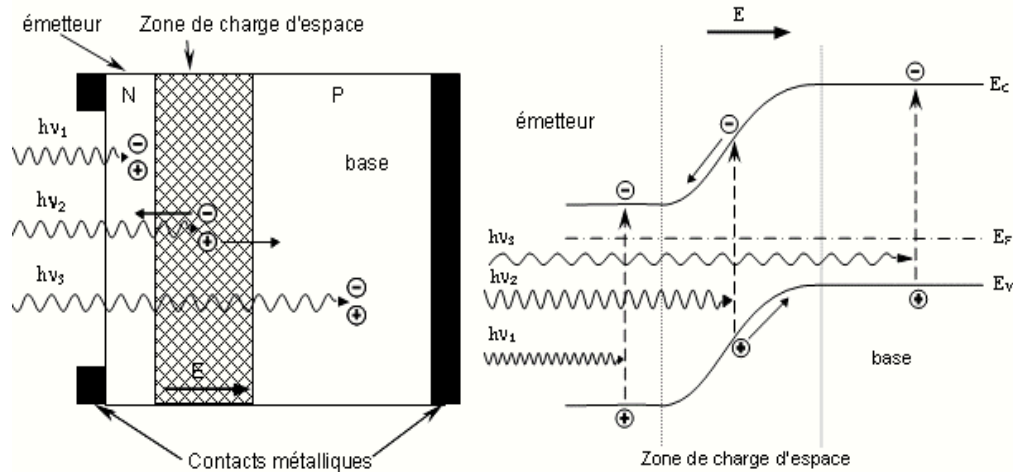


Figure I.5. Structure (image gauche) et diagramme de bande (image droite) d'une cellule photovoltaïque. Les dimensions respectives des différentes zones ne sont pas respectées.

Les photons incidents créent des porteurs dans les zones n et p et dans la zone de charge d'espace. Les photoporteurs auront un comportement différent suivant la région :

- dans la zone n ou p, les porteurs minoritaires qui atteignent la zone de charge d'espace sont "envoyés" par le champ électrique dans la zone p (pour les trous) ou dans la zone n (pour les électrons) où ils seront majoritaires. On aura un photocourant de diffusion ;
- dans la zone de charge d'espace, les paires électron/trou créées par les photons incidents sont dissociées par le champ électrique : les électrons vont aller vers la région n, les trous vers la région p. On aura un photocourant de génération.

Ces deux contributions s'ajoutent pour donner un photocourant résultant I_{ph} . C'est un courant de porteurs minoritaires. Il est proportionnel à l'intensité lumineuse.

I.5. Les filières photovoltaïques

I.5.1. La filière à base de Silicium Cristallin

Cette filière représente l'essentiel de la production d'équipements solaires, soit 80 % à 90 % du marché. Les cellules à partir de plaquettes de silicium cristallisé (c-Si) se divisent en deux catégories distinctes, celles à partir de silicium monocristallin (mc-Si) et celles à partir de silicium poly-cristallin (pc-Si). Il est clair que le silicium monocristallin est plus cher que le silicium multi-cristallin mais permet d'obtenir un rendement plus élevé, avec près de 24.7% contre 19.8% de rendement [9,10].

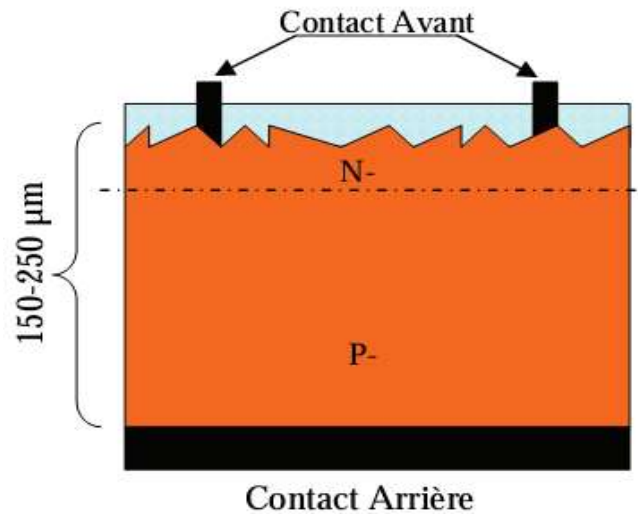


Figure I.5. Schéma de principe d'une cellule à base de silicium cristallin.

La filière silicium a connu initialement un grand essor grâce à l'expérience des industries du semi-conducteur qui utilisent depuis longtemps déjà les propriétés électriques du silicium. Il est également intéressant de noter que l'industrie photovoltaïque, qui utilisait comme source de silicium les rejets de l'industrie électronique, doit maintenant faire face à une pénurie croissante de matière première de silicium de qualité solaire du fait de l'accroissement de la demande. Cette situation entraîne donc une mutation industrielle avec la mise en place progressive de nouvelles filières spécifiques de production de silicium photovoltaïque marquant une nouvelle phase de développement. Les modules photovoltaïques du commerce revendiquent aujourd'hui un rendement de 15 à 19.6% pour les cellules les plus performantes (Sun Power). Le prix de revient d'un module en silicium cristallin devrait passer sous la barre de 1€/Wc dès 2013. On prévoit même 0.75 €/Wc en 2020 [11]. A long terme, la technologie du silicium a encore un grand rôle à jouer dans le développement photovoltaïque.

Cependant, elle ne sera pas la seule technologie employée. En effet, pour baisser les prix et rendre abordable cette énergie, plusieurs tentatives de nouveaux développements technologiques existent actuellement. Nous présentons dans la suite ceux qui nous semblent les plus prometteurs.

I.5.2. Les cellules multi-jonctions à haut rendement

Aujourd'hui, la plupart des cellules photovoltaïques inorganiques sont constituées d'une simple jonction PN. Dans cette jonction, seuls les photons dont l'énergie est égale ou supérieure à

la bande interdite du matériau (notée E_g en eV) sont capables de créer des paires électron-trou. En d'autres termes, la réponse photovoltaïque d'une cellule simple jonction est limitée. Seule la proportion du spectre solaire dont l'énergie des photons est supérieure au gap d'absorption du matériau est utile, l'énergie des photons plus faible n'est donc pas utilisable.

D'autre part, même si l'énergie des photons est suffisante, la probabilité de rencontrer un électron est faible. Ainsi, la plupart des photons traversent le matériau sans avoir transféré leur énergie. Une première réponse pour limiter les pertes est connue de longue date du point de vue technologique, il suffit d'utiliser des systèmes à plusieurs niveaux, en empilant des jonctions possédant des gaps décroissants (Figure I.6). Ainsi il est possible d'exploiter le spectre solaire dans sa quasi-totalité avec des rendements de conversion très importants.

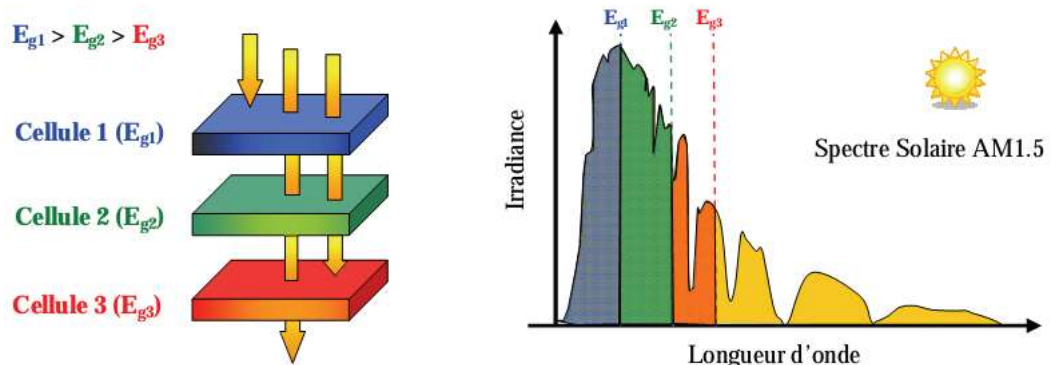


Figure I.6. Principe de la cellule à hétérojonction.

Des cellules photovoltaïques multi-jonctions à base d'associations de matériaux semi-conducteurs I II-V (GaAs, AlGaAs, InGaAs, etc) ont ainsi été mises au point depuis les années 60 présentant des rendements très élevés supérieurs parfois à 40%. Elles ne sont pas connues du grand public à cause de leur coût de fabrication, de loin, les plus élevés actuellement (fabrication sous ultra vide, croissance très lente, problème de casses et de défauts aux interfaces). Le développement des cellules à haut rendement a été motivé en priorité par les applications spatiales. En effet, dans ce domaine, le critère principal n'est pas le prix par watt crête (€/Wc) mais plutôt le nombre de watts par kilogramme (Wc/kg). Il faut savoir qu'envoyer un satellite dans l'espace coûte entre 3000 € et 30000 € par kilogramme (le prix dépend de l'altitude de mise en orbite). Dès lors, il est compréhensible qu'on utilise les technologies photovoltaïques les plus performantes afin d'optimiser le poids de l'ensemble et faire en sorte qu'il soit le plus longtemps possible autonome.

Un dernier avantage à signaler pour ces cellules est leur robustesse vis-à-vis des radiations et des impacts. Au cours du temps, ces cellules ont démontré qu'il était possible d'avoir des générateurs d'énergie qui vieillissent très bien et qui peuvent produire de l'énergie même en ayant subi quelques détériorations. Le rendement des modules commercialisés contenant des cellules multi-jonction actuellement avoisine les 30% pour un spectre AM0.

Certaines recherches se concentrent sur l'amélioration des technologies de fabrication pour en baisser le coût et les adapter aux besoins terrestres. Ils se frottent principalement aux problèmes d'interfaces et de passage de petits volumes de fabrication à des grandes quantités.

I.5.3. Nouvelles technologies photovoltaïques

On utilise de plus en plus de matériaux organiques dans le domaine de l'optoélectronique, avec des perspectives d'électronique organique, voire moléculaire, pour l'éclairage à l'aide de diodes électroluminescentes organiques (OLED : Organic Light-Emitting Diode). Bien que les optimisations des matériaux à mettre en œuvre ne soient pas les mêmes, le domaine du photovoltaïque bénéficie depuis quelques années des avancées technologiques de l'optoélectronique. Ainsi, bien que cette filière soit vraiment récente, les progrès annuels sont spectaculaires. Les matériaux organiques, moléculaires ou polymériques, à base de carbone, d'hydrogène et d'azote, sont particulièrement intéressants en termes d'abondance, de coût, de poids et de mise en œuvre.

Comme les semi-conducteurs, les matériaux organiques possèdent des niveaux d'énergies susceptibles d'absorber les photons en créant des paires électron-trou utilisables grâce à des transitions entre les niveaux dits HOMO (Highest occupied molecular orbital) et des niveaux dits LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital). En l'absence de séparation, les paires électron-trou peuvent se recombiner en émettant des photons de la longueur d'onde correspondante (fluorescence, luminescence) plutôt que se convertir en chaleur comme vu précédemment pour les filières inorganiques. La séparation des charges reste encore aujourd'hui un des points bloquants pour être effectuée efficacement. Si elles peuvent être séparées et transportées vers un circuit extérieur grâce à deux phases adjacentes, on obtient alors des cellules photovoltaïques d'un nouveau type tel que celle présentée dans la figure I.7.

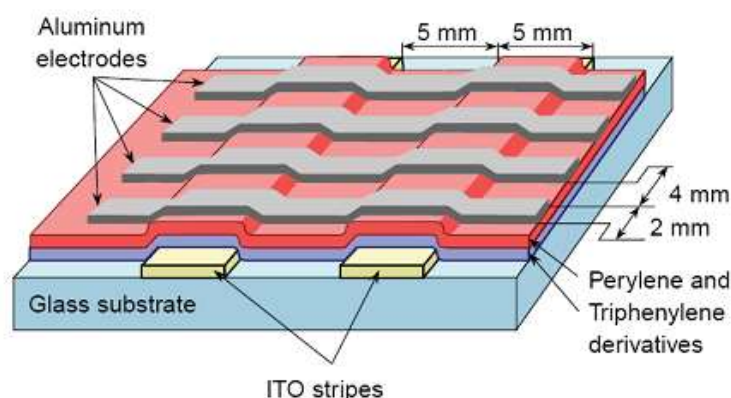


Figure I.7. Schéma de principe d'une cellule organique

Pour en faire des cellules organiques PV à part entière dans le futur, il faut améliorer les propriétés de création de paires électron-trou dans des molécules organiques ou des polymères mais également développer des méthodes de séparation des paires en associant un matériau accepteur et un matériau donneur, grâce à des positions différentes des bandes énergétiques. On parle dans ce contexte de matériaux LUMO et HOMO. Un des points les plus difficiles est la séparation de ces deux phases qui ont tendance à se mélanger car les matériaux sont solubles l'un avec l'autre. Cependant une avancée importante a permis de séparer spontanément les donneurs et les accepteurs en rendant les matériaux non solubles [12,13].

Dans le cas des polymères, tout se passe comme si on avait deux catégories de fibres intimement mélangées, l'une conduisant les électrons et l'autre les trous [14].

D'autres recherches se sont orientées vers un modèle de cellule photovoltaïque à la fois organique et inorganique (cellules hybrides) qui offre de nombreux avantages par rapport aux cellules traditionnelles. Ainsi, il a été élaboré une cellule nanocristalline qui imite la photosynthèse des plantes. Utilisées depuis longtemps dans les lasers à colorants ou les matériaux pour l'optique, l'utilisation efficace des molécules de colorants organiques dans le domaine du photovoltaïque, fut découvert en 1991 par Michael Graetzel. Des molécules organiques pigmentées (colorant), absorbent la lumière et libèrent ainsi des électrons. Les électrons sont véhiculés vers l'anode par une couche poreuse de dioxyde de titane (TiO_2), un matériau semi-conducteur inorganique. A l'anode, les électrons sont dirigés vers un circuit externe où leur passage produit de l'énergie électrique [15,16]. Le rendement de ces cellules solaires organiques est encore inférieur à 3% à cause justement de la nature du mélange et des problèmes de recombinaisons électroniques. L'oxydation de la cellule est encore un autre problème auquel il faut se pencher en recherche pour trouver des

solutions viables à long terme. Malgré tous ces inconvénients, le développement de ces cellules risque de persister à l'avenir car elles présentent une grande facilité de fabrication. En effet, les matériaux actifs peuvent s'étaler sur de grandes surfaces. Comme ces cellules peuvent facilement se développer sur matériaux souples, leur flexibilité quasi naturelle est également un atout. Le coût de ces cellules organiques est inférieur à celui des cellules à colorants et elles peuvent même être biodégradables. Les cellules solaires organiques avec leurs faibles coûts de matière première, leurs faibles besoins énergétiques de production et leurs capacités à être fabriquées à grande échelle sont des candidates sérieuses à fort potentiel de développement photovoltaïque à long terme.

I.5.4. Technologie couche-mince

Les cellules PV dites couche mince (Thin-film) constituent ce que certains appellent les cellules de seconde génération car elles font historiquement suite aux cellules en silicium cristallin relativement épaisses. L'intérêt de la technologie couche mince vient de la faible quantité de matériaux nécessaire à la fabrication d'une cellule comparativement aux cellules classiques. Contrairement aux cellules silicium cristallin de première génération, on ne dépose que la quantité de matériau photosensible efficace pour absorber l'essentiel du rayonnement solaire (quelques microns d'épaisseurs suffisent). Par ailleurs, on utilise des méthodes de fabrication moins coûteuses des cellules qui permettent une intégration totale. Les trois technologies émergentes aujourd'hui sont :

- le Silicium amorphe et microcristallin noté TFSi (Thin-Film Silicon en anglais).
- le Semi-conducteur Poly-cristallin CdTe (Tellure de Cadmium).
- l'alliage Cu(In,Ga)Se_2 (Cuivre-Indium/Gallium-Sélénium) noté CIGS.

Dans la technologie TFSi basée sur le silicium non cristallisé, le silicium amorphe (noté a-Si). cette cellule peut élaborer on déposant d'abord, sur le verre, une couche d'oxyde transparente conductrice d'une épaisseur de $0,5\mu\text{m}$ (TCO pour Transparent Conductive Oxide). Cette étape est suivie par les étapes de dépôt suivantes : une couche de a-Si de type N, puis une couche a-Si semi-isolante ($1\mu\text{m}$ au total) et enfin une couche de a-Si dopée P. Une dernière couche métallique arrière à base d'argent assure la connexion (Figure I.8). Le processus de fabrication de ces cellules permet d'abaisser significativement les coûts de productions. En effet, le cycle de production ne nécessite que très peu d'énergie et le processus peut générer de grandes surfaces unitaires, de l'ordre du mètre carré, en un seul tenant. Pour fabriquer un module, il suffit d'ajouter au processus une déposition

de matériau conducteur entre les cellules servant d'interconnexion entre elles. Ainsi, grâce à cette souplesse de fabrication, il est possible de fabriquer simplement des panneaux de n'importe quelle puissance et tension en fonction de l'application et de la demande.

Malgré des rendements de conversion faibles de 6% à 7% (limités par le taux de recombinaisons très élevé), cette filière tend à se développer car le prix est dérisoire par rapport au coût actuel des cellules Si de première génération. Le silicium amorphe, possédant un fort coefficient d'absorption, n'a besoin que d'une très faible épaisseur de silicium, de l'ordre du micron, réduisant par conséquent considérablement les coûts de matière première et le risque de pénurie liée au manque de silicium. Plusieurs possibilités existent pour améliorer le rendement de ces cellules dites simple jonction. De nos jours, des matériaux constituant des jonctions microcristallines ($\mu\text{-Si}$) peuvent être ajoutés ou bien des alliages à base de SiGe peuvent être créés. L'introduction de ces matériaux innovants est prometteuse à long terme pour la technologie TFSi. Cependant, ces technologies restent encore du domaine de la recherche en passe de sortir des laboratoires et subir plusieurs modifications pour s'adapter correctement à la production grande échelle industrielle. Reste également à savoir comment ces cellules vont se comporter en vieillissant. Les plus avancées du point de vue technologiques ont une durée de vie inférieure à 10 ans et ne peuvent donc pas être utilisées en toiture ou dans des accès difficiles du point de vue maintenance.

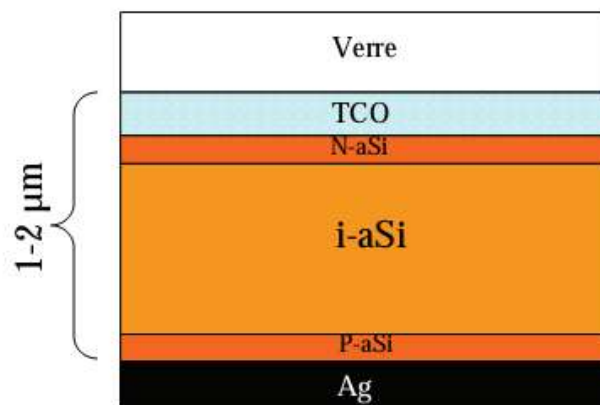


Figure I.8. Schéma de principe d'une cellule à base de silicium amorphe.

Les recherches actuelles sur les matériaux photovoltaïques portent également sur d'autres matériaux que le silicium, mieux adaptés à une utilisation en couches minces et délivrant de hauts rendements à des coûts relativement bas. Deux filières semblent s'imposer progressivement, l'une basée sur le tellure de cadmium (notée CdTe) et l'autre sur les alliages Cuivre-indium/gallium-Sélénium (noté CIGS).

Les cellules CGIS sont constituées par empilement. Tout d'abord, une couche métallique de molybdène de $0.5 \mu\text{m}$ d'épaisseur est déposée sur du verre de vitre pour réaliser le contact arrière. Puis on vient déposer une couche CIGS de type P, d'environ $1.5 \mu\text{m}$. Suit une couche de CdS ou de ZnS (pour Sulfure de Cadmium et Zinc Sulfuré) d'environ 50nm , et enfin une couche de ZnO (Oxyde de Zinc) de type N, de $1 \mu\text{m}$, servant de contact avant conducteur et transparent. Finalement, la cellule est encapsulée par couverture par une vitre [17,18]. Dans le cas du CdTe, une couche de CdS de type N est déposée sur du verre, puis une couche de CdTe de type P, d'environ $2 \mu\text{m}$, et une couche conductrice de carbone servant de deuxième contact.

La technologie CIGS exhibe actuellement le meilleur rendement de production pour une cellule et pour des modules par rapport à toutes les technologies couches minces inorganiques avec des cellules pouvant atteindre 19.9% en laboratoire [19], et des modules commerciaux de 12%. Cependant, il reste un grand nombre de points à améliorer afin de réduire le prix de ces cellules. Le principal challenge de la technologie CIGS couche mince est la réduction du prix des matériaux. Diverses pistes existent pour essayer de remplacer les matériaux chers comme l'In Ga par de l'Al. De plus, il est nécessaire également de trouver des solutions pour réduire le gaspillage de la matière première active pendant la fabrication. Une dernière piste consiste à réduire tout simplement l'épaisseur de la couche active.

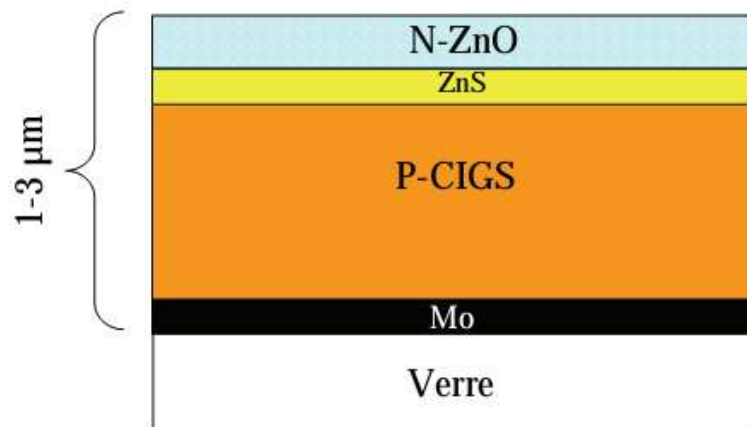


Figure I.9. Schéma de principe d'une cellule à base de CIGS.

La simplicité chimique du matériau à base de tellure de cadmium (CdTe) et sa stabilité en font un matériau attractif. Ses propriétés thermo-physiques et ses caractéristiques chimiques permettent de fabriquer des cellules simplement et à faible coût. Le rendement des cellules en CdTe dépend fortement de la manière dont les couches actives sont déposées (température de dépôt, vitesse et

nature du substrat). Comparé aux autres technologies couche mince, le CdTe est plus facile à déposer et donc plus approprié à la production de module PV de surface importante. D'un point de vue rendement énergétique, la filière CdTe, présente des rendements de cellules record de 16.5% en laboratoire [20] et des modules commerciaux à près de 10.7% [21]. La séquence de fabrication des modules en couches minces a-Si, Cd Te et CIGS diffère complètement de celle des modules classiques au silicium. Elle est basée sur le principe d'interconnexion monolithique où les cellules sont des bandes isolées par gravure et connectées en série entre elles par dépôt de contacts.

Bien que la majeure partie de la production de cellules solaires soit faite sur des substrats de verre, on voit apparaître progressivement de nouveaux substrats souples compatibles avec la filière couche mince. Ces nouveaux substrats (métal ou plastique) présentent les avantages d'être plus légers que le verre, plus faciles à mettre en œuvre et surtout moins coûteux. Ces caractéristiques font d'eux des supports de choix pour le futur.

Pour améliorer les performances des cellules couche-mince, des architectures double et triple jonctions ont été développées. Elles sont inspirées des cellules multi-jonction développées initialement pour le spatial pour bénéficier au maximum du spectre solaire. Elles présentent néanmoins une mise en œuvre plus simple et mieux maîtrisée aujourd'hui pour le marché terrestre.

L'inconvénient majeur actuel des cellules à base de couches minces (CdTe, CIS, CIGS) repose sur la toxicité reconnue du Cadmium [22]. Pour cette raison beaucoup de recherches reposent sur le développement de couches remplaçant les couches CdS CdSe CdTe, c'est aussi notre objet de recherche dans cette thèse, ces recherches ont arrivés à remplacer la couche CdS par la couche In_2Se_3 pour le but d'éviter le risque accompagné à l'utilisation de cadmium, différents techniques peuvent être utilisé pour élaborer cette couche, parmi elles la méthode d'électrodéposition, cette dernière est considéré la méthode la moins chère et la plus efficace, plusieurs chercheurs ont utilisés l'électrodéposition pour élaborer de couches minces photoactives de sélénure d'indium In_2Se_3 , mais malgré ça cette objet reste encore mal connu et nécessite aussi des études plus détaillés.

I.6. Le sélénure d'indium (In_2Se_3) photo-actif en couche mince [23-25]

I.6.1. Définition

Le sélénure d'indium (In_2Se_3) est un composé d'indium (III) et de sélénium. Il a le potentiel pour une utilisation dans des dispositifs photovoltaïques et il a fait l'objet de recherches approfondies.

I.6.2. Propriétés physico-chimiques

Le sélénure d'indium est un semi-conducteur de type N avec un band gap direct et optimal, Son nom selon l'IUPAC Indium(III) selenide. Sa masse molaire 466.516 g/mole, sa couleur est noire, solide cristallin, sa densité 5.80 g/cm³. Il a le pouvoir d'absorber et stocker la lumière visible d'une manière très efficace, utilisé grâce à leur propriétés dans différentes domaines telles que photo-détecteurs, filtres optiques, des dispositifs de cellules solaires, mémoires vives, photo-catalyseurs pour la production H₂ de l'eau.

I.6.3. Propriétés cristallographiques

Le sélénure d'indium, In₂Se₃, en tant que composé de structure électronique stable, possède au moins cinq variantes cristallines α , β , γ , κ et δ , où les phases polymorphiques γ , β et γ ont été confirmées. Thermodynamiquement, α -In₂Se₃ peut être formé comme $\alpha(3R)$ et $\alpha(2H)$, structures cristallines avec une énergie de gap de 1,36 eV au-dessous de 200 °C. Mais $\alpha(3R)$ et $\alpha(2H)$ -In₂Se₃ ont trois structures rhomboédriques avec un groupe spatial R3m (Figure I.10) et deux structures hexagonales avec un groupe spatial P63 (figure I.11 et I.12), respectivement. Semblable à α -In₂Se₃, β -In₂Se₃ peut également se cristalliser dans les deux structures $\beta(3R)$ et $\beta(2H)$ au-dessus de 200 C, mais a différents paramètres de treillis et une valeur de bande interdite de 1,55 eV de α -phase. γ -In₂Se₃ phase est une structure hexagonale wurtzite de défaut avec une valeur de bande gap de 1,8 eV, qui peut être transformé à partir des phases antérieures à basse température au-dessus de 350 ° C. Des études antérieures ont démontré que In₂Se₃ nanostructuré possède de nombreuses propriétés optiques et électriques dépendant de la taille, ce qui est beaucoup plus facilité que les absorbeurs actifs pour des applications techniques. Poreux tétragones γ -In₂Se₃ offre une grande énergie d'excitation, montrant une activité photocatalytique supérieure pour la décomposition de l'eau. Une Photosensibilité élevée et rapide photo-réponse ont été détectées dans α -In₂Se₃ nanofils tableaux avec grand rapport surface-volume. Les nanofeuilles α -In₂Se₃ présentent des liaisons covalentes fortes dans le réseau cristallin dans le plan de la structure en couches et une faible interaction de van der Waals entre les couches voisines, montrant une mobilité accrue. Les nanoparticules In₂Se₃, en tant que précurseur du composé du sous-binaire, ont également été utilisés pour préparer leader absorbeurs CuInSe₂ chalcopyrite pour les cellules solaires. Ainsi, l'un des intérêts particuliers a connu une croissance morphologique des sélénures Indium nanostructurés ainsi que sa corrélation avec les propriétés électriques et optiques dépendant de la taille par différents processus synthèse.

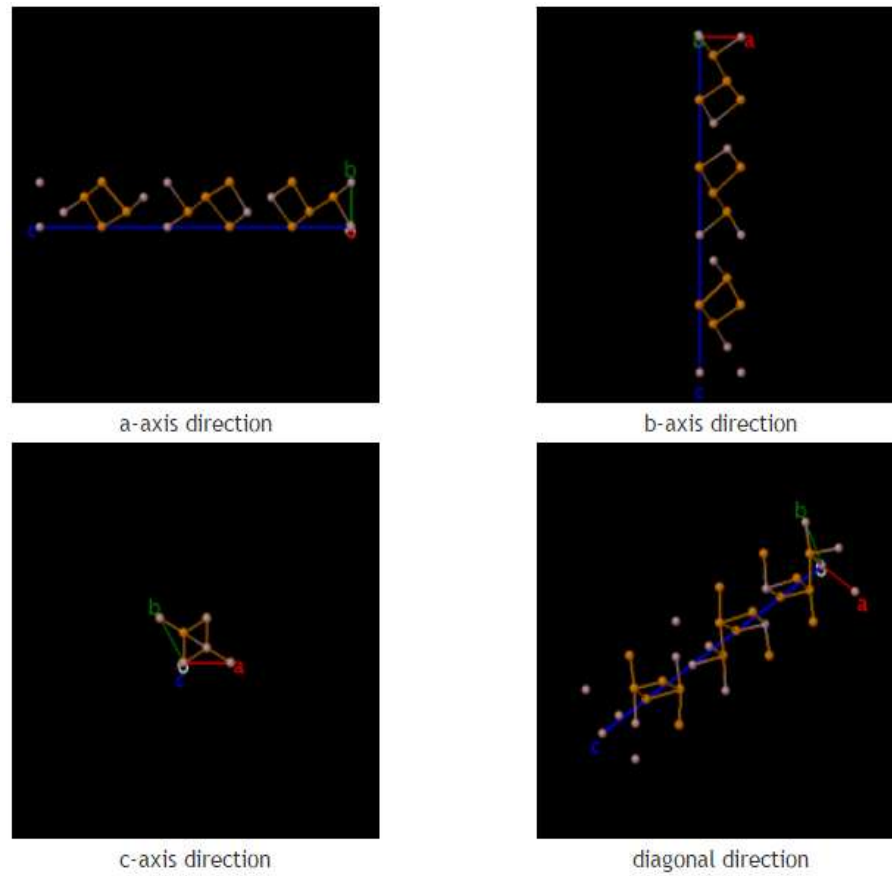


Figure I.10. Représentation de la structure rhomboédrique R3m dans l'espace suivant différentes directions [26].

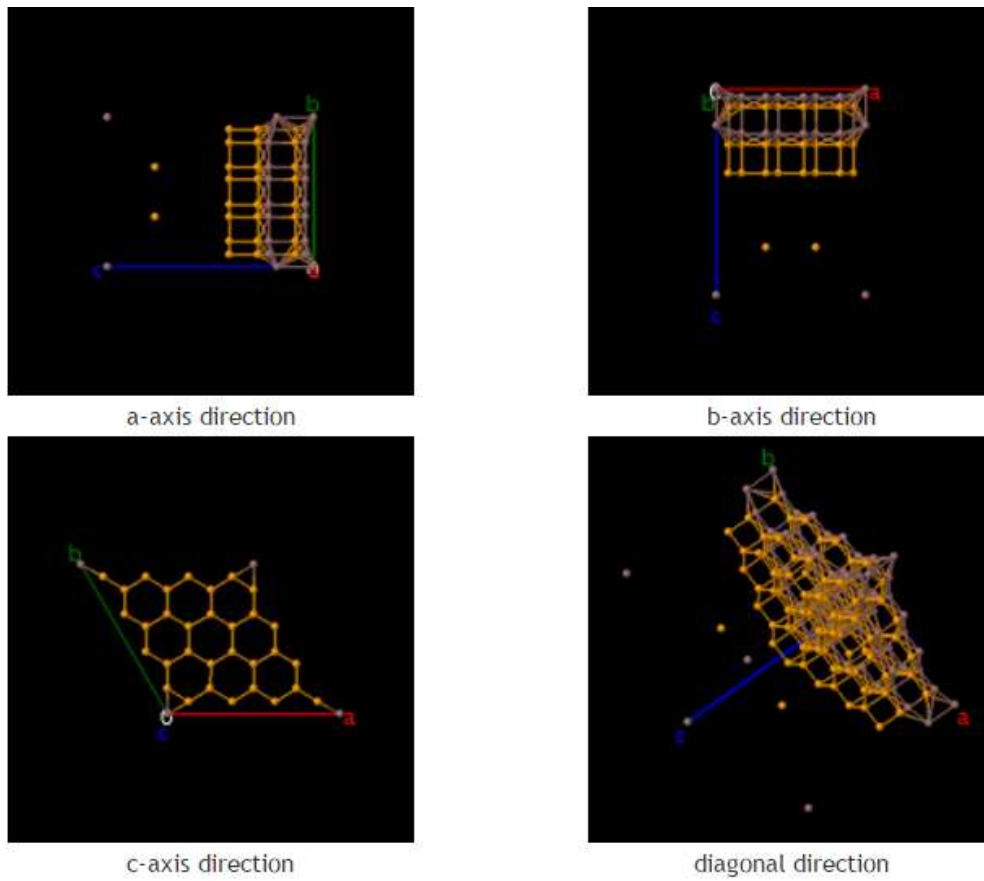


Figure I.11. Représentation de la structure hexagonal P63 dans l'espace suivant différentes directions [27].

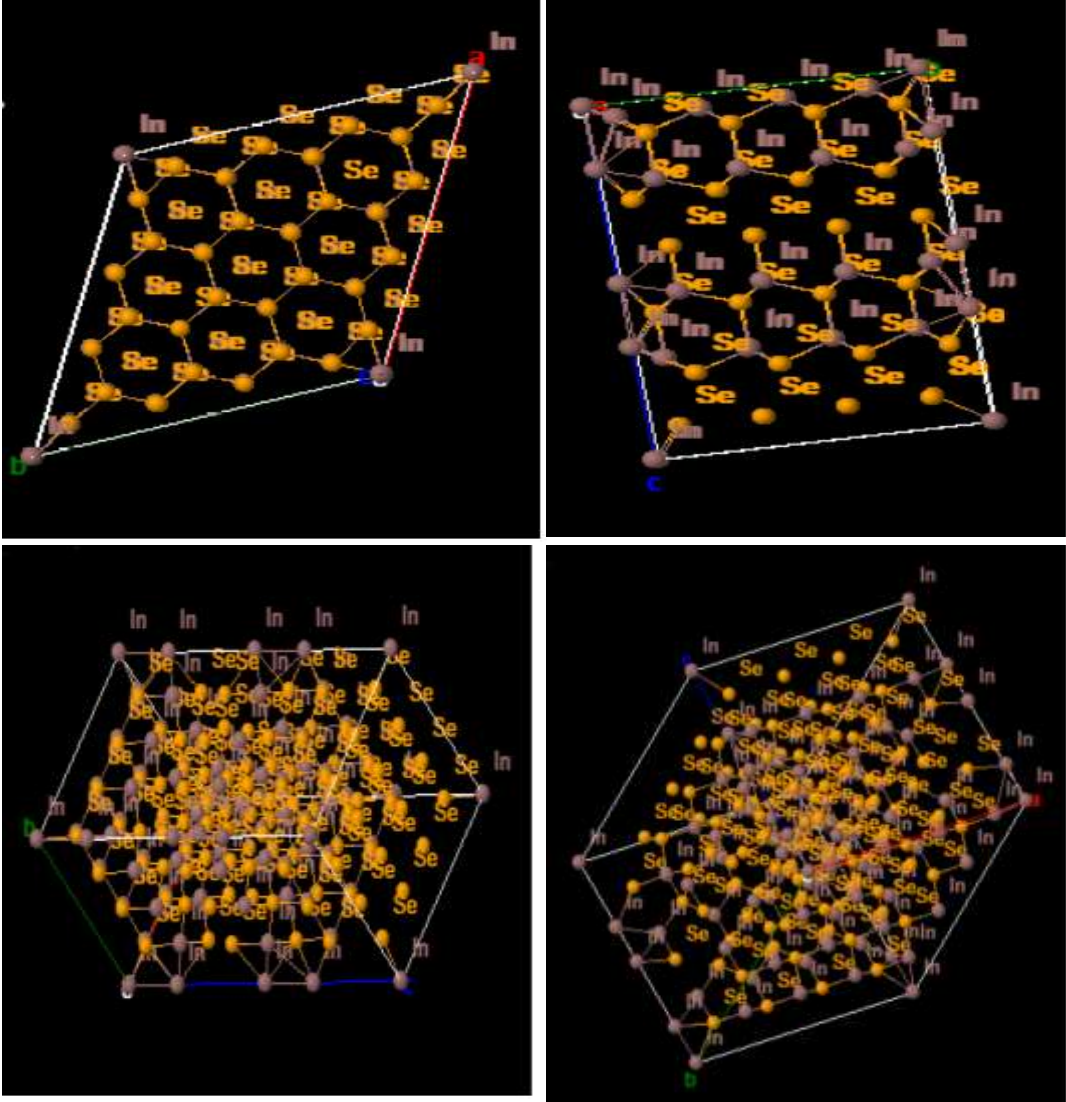


Figure I.12. La structure In_2Se_3 hexagonal dans l'espace suivant différentes directions [27].

La figure ci-dessous (I.13) montre le diagramme d'équilibre In-Se établi par H. Okamoto [28].

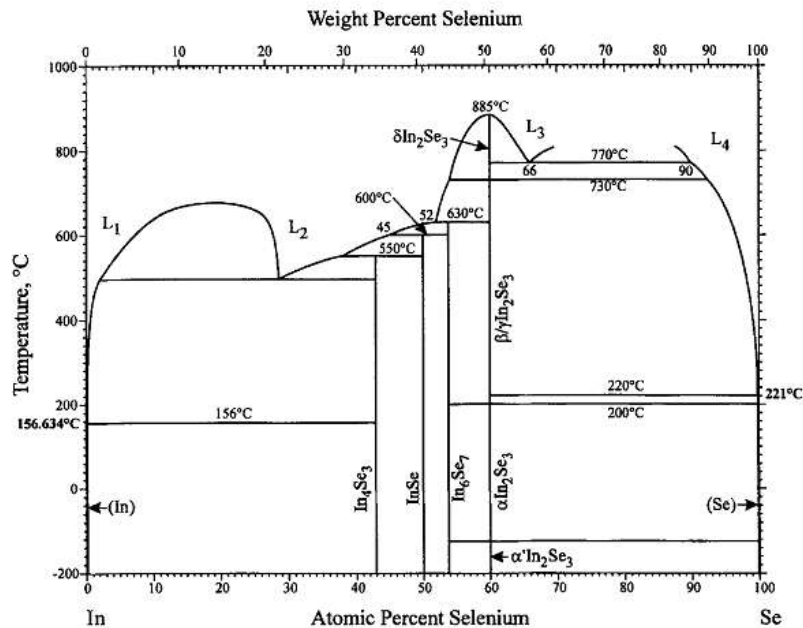


Figure I.13. Diagramme d'équilibre indium-sélénium.

1.6.4. Synthèse du séléniure d'indium

1.6.4.1. Synthèse Solvo-thermique

Cette méthode est très semblable à la voie hydrothermique (où la synthèse est conduite dans un autoclave en acier inoxydable), la seule différence étant que la solution de précurseur n'est habituellement pas aqueuse. L'utilisation de la voie solvo-thermique englobe des avantages des deux voies sol-gel [29] et hydrothermiques [30]. Ainsi, la synthèse solvothermique permet un contrôle précis de la taille, de la distribution de la forme et de la cristallinité des nanoparticules ou des nanostructures d'oxyde de métal. Ces caractéristiques peuvent être modifiées en modifiant certains paramètres expérimentaux, y compris la température de réaction, le temps de réaction, le type de solvant, le type de tensioactif et le type de précurseur. Dans cette méthode, le sel d'indium (généralement du chlorure, $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) est solubilisé dans un solvant organique tel que l'éthanol et mis en contact avec du sélénium en poudre en présence d'un agent réducteur (ethylenediamine, acide ascorbique, etc.), le tout porté à température avoisinant 200-250 °C [31].

1.6.4.2. Dépôt chimique MOCVD

La technique de dépôt par voie chimique encore appelée Chemical Vapor Deposition (CVD) permet de réaliser des dépôts sur un substrat chauffé, à partir de la décomposition de précurseurs gazeux le plus souvent hydrocarbures, hydrures mais aussi fluorures, chlorures,

bromures, iodures, organométalliques (y compris les carbonyles) [32]. L'épaisseur des dépôts peut aller du micromètre à plus d'un centimètre avec des vitesses de dépôt pouvant varier de quelques micromètres à plusieurs dizaines de micromètres par heure (typiquement, 6 $\mu\text{m/h}$) [32]. Les matériaux déposés sont denses, proches de la densité théorique du diamant. Ils sont très adhérents sur les substrats, et peuvent recouvrir des pièces de formes complexes avec une bonne homogénéité en épaisseur. La structure granulaire et l'orientation cristallographique de croissance peuvent être contrôlées. Cette technique possède cependant un inconvénient majeur, la limite de température que peut supporter un substrat. En effet, le substrat doit être chauffé à une température qui est en général comprise, selon les matériaux à déposer, entre 500 °C et 2000°C, afin que les réactions chimiques voulues puissent avoir lieu. Or, de nombreux matériaux ne peuvent pas être chauffés à ces températures sans se détériorer ou subir des modifications de caractéristiques physiques [32]. C'est pourquoi, le plus souvent, ce procédé de dépôt est assisté par plasma. Dans le cas de déposition de séléniure d'indium par cette technique, la source d'indium qui est un composé organique, réagit avec du séléniure d'hydrogène gazeux (H_2Se) en présence d'un gaz vecteur comme l'azote (N_2). Le dépôt de In_2Se_3 commence à se former aux alentours de 400-425 C° [33-35].

1.6.4.3. Déposition par voie physique en phase vapeur (PVD)

Les dépôts physiques en phase vapeur consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat quelconque. Le transport des vapeurs de la cible au substrat nécessite un vide assez poussé (de 10^{-5} à 10^{-10} Pa). Les techniques de dépôt par voie physique sont nombreuses. Le point commun de ces méthodes est l'obtention de films de DLC par condensation d'un faisceau carboné ou hydrocarboné (le plus souvent ionique). Le procédé physique réside, ici, dans la formation de liaisons tétraédriques par impact des ions ou atomes de carbone sur le film en croissance. Les premiers dépôts de DLC ont été réalisés par un procédé par faisceau d'ions [36]. Pour transporter les atomes de la cible vers le substrat en évitant la formation de poudre liée à une condensation en phase homogène Les précurseurs en poudre, portés à 600-850 C° et à pression atmosphérique, réagissent pour former le In_2Se_3 [37].

1.6.4.4. Déposition par voie électrochimique

Cette technique consiste à imposer un potentiel ou courant cathodique de réduction électrolytique des ions métallique en un métal élémentaire sur un substrat métallique ou semi-conducteur qui fonction comme cathode dans la cellule électrolytique, elle présente de nombreuses avantages par rapport aux autres techniques, elle est moins chère, reproductible, efficace et permet

d'obtenir grande surface de dépôt et contrôler l'épaisseur. Pour avoir un alliage par électrodéposition, il est nécessaire d'ajouter un agent complexant dans le bain électrolytique pour rapprocher les potentiels de déposition des constituants d'alliage pour les déposer simultanément. On utilise généralement le citrate de sodium ou thiocyanet de potassium à pH acide pour électrodeposer l'alliage de sélénure d'indium In_2Se_3 [38-41].

Massaccesi et ses collaborateurs [38] ont étudié la déposition du sélénure d'indium en milieu aqueux acide à 82 C° sans ajouts complexants. Les alliages ainsi préparés cristallisaient dans la phase $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$ avec un gap de 1.6 eV environ après un traitement thermique à 390 C° sous atmosphère d'argon. Valdés et al. [39] ont repris le travail de Massaccesi tout en diminuant le pH de la solution de déposition (pH=2, T=80 C°), sans avoir traité thermiquement leurs échantillons, ils ont avancé avoir synthétisé des dépôts $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$ ayant une bande interdite de 1.66 eV.

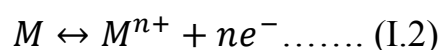
Vaidyanathan et al. [41] ont étudié la déposition alternée en monocouche d'indium et de sélénium à des cycles allant jusqu' 'à 350 cycles. la solution utilisée contenait en plus des sels sources de sélénium et d'indium, de l'acétate de sodium à pH quasi-neutre (pH =5.5) à température ambiante. La bande interdite mesurée était de 1.82 eV.

Dans le présent travail, nous nous sommes fixé l'objectif d'étudier la synthèse de cet alliage en milieu aqueux complexé au citrate de sodium à pH acide, en vue de remplacer la couche CdS dans la structure de la cellule solaire en couches minces. L'influence de différents paramètres sur l'aspect électrochimique de déposition du sélénium, de l'indium et de leur alliage vont être élucidés. L'effet du traitement thermique sur la structure et les propriétés des dépôts obtenus sera également étudié

I.7. Cinétique d'électrodéposition et mécanismes

I.7.1. Electrodeposition en milieu aqueux

L'électrodéposition d'un métal implique la réduction de ses ions dans une solution sur un substrat conducteur. Dans le cas d'un système électrochimique simple, une électrode d'un métal, plongée dans une solution d'un de ses sels M^{n+} , il s'établit un équilibre du au transfert d'électrons à l'interface métal-électrolyte.



L'électrode prend un potentiel d'équilibre E_{eq} défini par l'équation de Nernst qui dépend du potentiel normal d'oxydoréduction du couple M^{n+}/M et de l'activité des espèces M^{n+} dans l'électrolyte [42, 43] :

$$E_{eq} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \right] \dots \dots (I.3)$$

Où $E_{M^{n+}/M}^0$ est le potentiel standard de couple redox, F est la constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹), z est le nombre d'électrons échangés, R est la constante des gaz parfait (8.315 J.K⁻¹ mol⁻¹), T est la température et $a_{M^{n+}}$ l'activité des ions M^{n+} dans l'électrolyte.

Le potentiel d'équilibre peut être déterminé expérimentalement en mesurant la différence de potentiel ΔE entre cette électrode et une électrode de référence, c'est-à-dire une électrode dont le potentiel est constant et indépendant du milieu dans lequel elle est plongée.

L'équation de Nernst citée précédemment, nous permet de distinguer deux domaines de potentiel, en supposant qu'il n'y a ni formation d'alliage ni interdiffusion :

-Lorsque le potentiel appliqué (E) à une électrode, est inférieur au potentiel d'équilibre E_{eq} , il est dit cathodique et nous parlerons de dépôt en surtension ou Over Potential Deposition (OPD).

-dans le cas contraire où le potentiel appliqué (E) est supérieur au potentiel d'équilibre E_{eq} , il est dit anodique et nous parlerons de dépôt en sous-tension ou Under Potential Deposition (UPD).

I.7.2. Nucléation et croissance des germes lors de l'électrodéposition

I.7.2.1. Electrocrystallisation

L'électrodéposition d'un métal est un phénomène complexe composé d'une succession d'étapes élémentaires en série. C'est ce que montre la figure I.14.

i) Le transfert de masse : le transport de matière se fait à travers l'électrolyte vers la double couche de l'électrode, sous l'action associée de trois effets :

-la migration : déplacement des espèces sous l'influence d'un champ électrique.

-la diffusion : déplacement des espèces sous l'influence d'un gradient de concentration.

-la convection : transport hydrodynamique ou par agitation mécanique.

ii) Le transfert de charge : le transfert de charge se fait à partir de la double couche électrique vers la surface de l'électrode. Il peut se décomposer en plusieurs étapes :

Adsorption de l'ion solvaté sur la surface de l'électrode.

Désolvatation de l'ion, c'est-à-dire perte de la gaine de solvatation.

Diffusion et fixation de l'ion adsorbé (ad-ion) sur un défaut de site de la surface de l'électrode.

iii) La cristallisation : Le processus de cristallisation qui a lieu à la surface de l'électrode comprend trois étapes :

-incorporation des ions adsorbés dans le réseau métallique.

-la formation de cristaux à partir de germes produits sur la surface (nucléation).

-le grossissement cristallin de ces germes par addition de nouveaux atomes de métal (croissance cristalline).

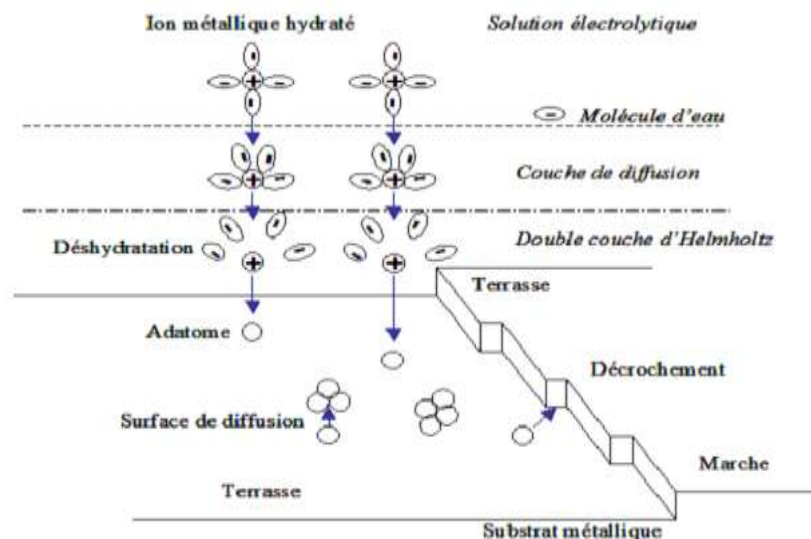


Figure I.14. Représentation des mécanismes intervenant lors de l'électrodéposition [44].

I.7.2.2. Modes d'électrocristallisation

Les modèles de la déposition électrochimique sur un substrat étranger admettent que la formation de nuclei (germes) se produit à la surface du substrat sur certains sites spécifiques [45]. Le mécanisme de nucléation est généralement décrit par deux types [46]. Nucléation instantanée et nucléation progressive. Ainsi, le processus de nucléation peut se produire à des vitesses différentes (rapide ou lent) en fonction du système (liquide dans un gaz, cristaux dans un liquide, etc). Lorsque la vitesse de nucléation est rapide tous les sites actifs de la surface sont remplis dès les premiers stades de dépôt, et les grains métalliques obtenus seront plus fines : on parle alors de nucléation instantanée (Figure I.15).

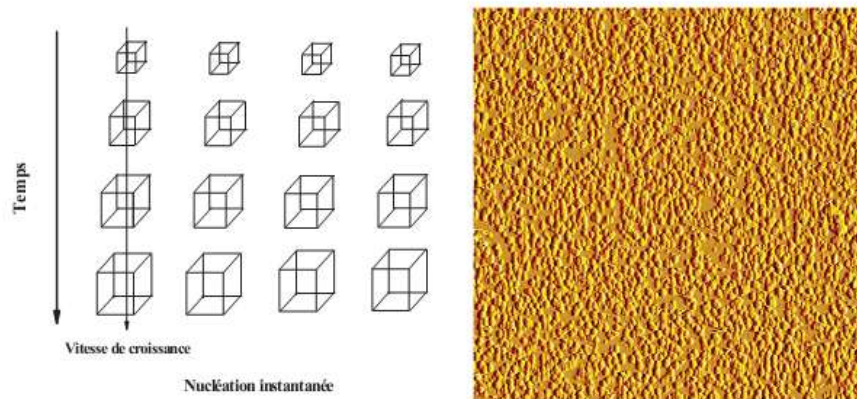


Figure I.12. Mécanisme et image topographique (AFM) d'une nucléation instantanée.

Lorsque la vitesse de nucléation est lente, les germes se développent sur les sites de la surface en fonction du temps, et les grains métalliques obtenus seront de formes aléatoires; dans ce cas la nucléation est dite progressive (Figure I.16).

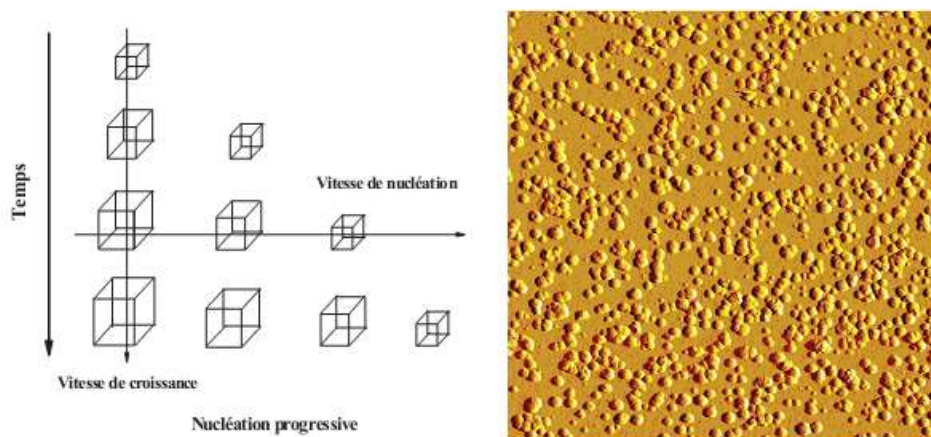


Figure I.16. Mécanisme et image topographique (AFM) d'une nucléation progressive.

Le processus de croissance cristalline est donné par l'addition des atomes et des molécules à partir de l'électrolyte. Dans la littérature, il existe trois modèles de croissance cristalline sur une surface [47-49]: Volmer-Weber, Frank-van der Merwe et Stranski-Krastanov. Ces trois modèles dépendent principalement de la valeur relative des énergies d'interaction adatome-adatome (énergie de cohésion) et des énergies d'interaction adatome-substrat (énergie d'adhésion), ainsi que le désaccord paramétrique entre la couche déposée et le substrat. Ce désaccord est déterminé comme suit :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_f - a_s}{a_s} \dots \dots \dots (I.4)$$

Où a_f est le paramètre de maille du film déposé à l'état massif et a_s est le paramètre de maille du substrat. Les différents modes de croissance cristallines sont représentés schématiquement sur la figure I.17 :

a) Croissance bidimensionnelle ou Frank-van Der Merwe

La croissance bidimensionnelle (2D) ou couche par couche (Frank-van der Merwe), est favorisée lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés est inférieure ou égale à celle entre la couche déposée et le substrat.

b) Croissance tridimensionnelle ou Volmer-Weber

La croissance tridimensionnelle (3D) ou croissance en îlots (Volmer-Weber), de petits germes sont formés directement sur la surface et croissent pour former des îlots qui coalescent ensuite pour former une couche mince continue.

c) Croissance 2D-3D ou Stranski-Krastanov

Le troisième mode de croissance, nommé Stranski-Krastanov (SK), est une combinaison des deux modes précédents : après un début de croissance couche par couche (2D), on observe un changement lorsque la formation d'îlots devient énergétiquement favorable (3D).

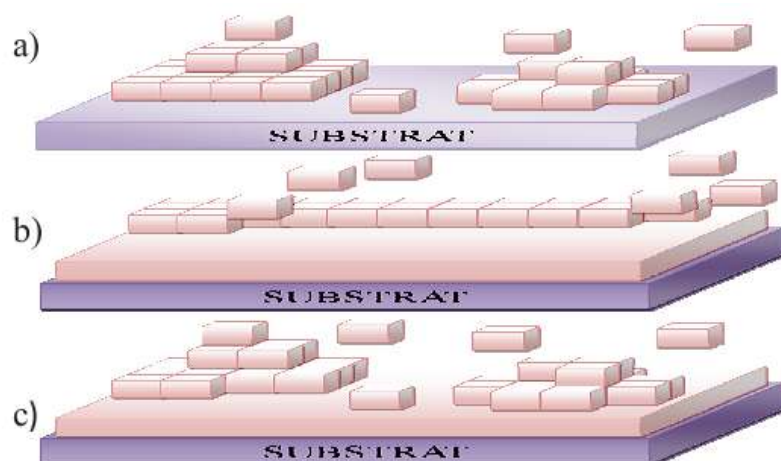


Figure I.17. Les trois modes de croissance : (a) Mode Volmer-Weber (3D) ; (b) Mode Frank Van der Merwe (2D) et (c) Mode Stranski-Krastanov (2D-3D).

Les différents modes de croissance cristalline cités plus haut se produisent en phase vapeur, c'est-à-dire, dans les conditions quasi-équilibre thermodynamique entre la phase condensée et sa vapeur.

Nous nous intéressons maintenant aux phénomènes de nucléation et de croissance en milieu liquide (déposition électrochimique).

Lors de l'électrodéposition d'un métal M , sur un substrat étranger S , deux grandes étapes se manifestent. Dans un premier temps, les espèces de la phase liquide M_{ads} sont adsorbées sur la surface S avant leur réduction partielle sur la surface métallique S , les espèces adsorbées, appelées adions, peuvent se diffuser sur la surface avant de trouver un site d'insertion (croissance) ou créer un nouveau germe (nucléation).

La détermination du type de dépôt dépend essentiellement d'importants paramètres cités précédemment: les énergies de liaison, adatome-substrat $\Psi(M_{ads}-S)$ et adatome-métal $\Psi(M_{ads}-M)$ ainsi que le désaccord de maille Δa entre les deux réseaux cristallins du substrat et du dépôt [47]. Deux modèles de croissance différents peuvent être distingués [47-50]:

i) Lorsque $\Psi(M_{ads}-S) > \Psi(M_{ads}-M)$: seul un dépôt en surtension OPD est possible. La croissance est du type Volmer-Weber et induit la germination d'îlots tridimensionnels (3D). Ce type de croissance est rencontré souvent lors de l'électrodéposition des métaux sur des surfaces semi conductrices [51-60] car l'énergie d'interaction métal-semi-conducteur est faible.

ii) Lorsque $\Psi(M_{ads}-S) < \Psi(M_{ads}-M)$: un dépôt en sous tension UPD (Under Potential Deposition) est possible conduisant à la formation d'une monocouche. Deux cas de figures se présentent selon l'importance du désaccord de maille Δa :

-Si Δa est petit, la croissance conduit uniquement à la formation d'une monocouche d'adsorbat (mode couche par couche ou Frank Van der Merwe).

-Si Δa est grand, la croissance conduit à la formation d'une première monocouche complète. Cette croissance peut se poursuivre en régime OPD par la formation de plusieurs monocouches complètes ou incomplètes avant la nucléation d'îlots 3D ou mode Stranski-krastanov.

I.7.2.3. Théorie des transitoires du courant

La littérature est très abondante sur ce sujet et les différentes théories ont été élaborées pour décrire les courants transitoires en fonction du nombre de sites actifs de nucléation N_0 et la vitesse de nucléation (A). On peut citer quelques modèles mathématiques : le modèle de Scharifker-Hills (SH) [61], le modèle de Scharifker-Mostany (SM) [62], et le modèle de Heerman-Tarallo (HT) [63]. Dans notre travail on a opté pour le modèle de Scharifker-Hills, parce qu'il est largement utilisé dans la littérature pour comparer les données expérimentales obtenues pour les différents systèmes.

I.7.2.3.1 Modèle de Scharifker et Hills

Scharifker et Hills [61] considèrent la forme des germes comme une forme hémisphérique. Pour des faibles temps de dépôt, les zones de diffusion seront hémisphériques, mais pendant de longues périodes, la vitesse de diffusion peut être exprimée en termes de diffusion linéaire semi-infinie. Ainsi, la nucléation est un problème complexe entre deux types : nucléation bidimensionnelle (2D) et nucléation tridimensionnelle (3D).

Deux centres de croissance indépendants qui se produisent sur la surface de l'électrode sont représentés schématiquement à la figure I.18. Le rayon des zones de diffusion hémisphérique (r_d) autour des germes dépend du temps. Cette dépendance est exprimée différemment par les différents modèles.

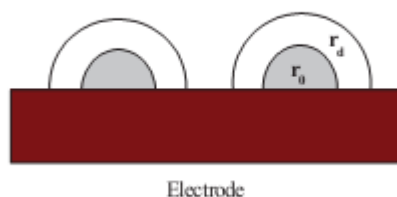


Figure I.18 : Représentation schématique de deux centres de croissance indépendante. r_0 est le rayon des germes et r_d le rayon des zones de diffusion hémisphérique autour de centre de croissance.

Scharifker et Hills [62] simplifient le problème de nucléation à un problème bidimensionnelle (2D) en considérant les germes hémisphériques distribués sur une surface plane qui croissent sous contrôle diffusionnel. Chaque zone de diffusion hémisphérique se développe avec une vitesse radiale telle que le rayon des germes r_d :

$$r_d(t) = (k_r D t)^{1/2} \dots \dots (I.5)$$

Où k_r est la constante qui caractérise la croissance radiale d'un rayon de germes, D est le coefficient de diffusion et t le temps.

La zone planaire de diffusion est donnée par l'équation suivante :

$$S(t) = N\pi r_d^2(t) \dots \dots (I.6)$$

Selon le théorème de Avrami [64], on peut exprimer la zone (θ) sur laquelle de nouveaux germes peuvent apparaître en fonction de la zone d'extension (θ_{ext}) par l'équation suivante :

$$\theta = 1 - \exp(-\theta_{ext}) \dots \dots (I.7)$$

La zone d'extension représente la fraction théorique de la zone θ sans prendre en considération le chevauchement ($\theta_{ext} = s(t)$). La conservation de la masse exige que la quantité de matière entrant dans les zones de diffusion doit être égale à la quantité incorporée dans les germes. Ainsi, en tenant compte de cela, la densité du courant sur toute la surface de l'électrode peut être calculée par intégration, pour une nucléation instantanée :

$$i(t) = \frac{zFD^{1/2}C\theta(t)}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = N_0 i_{1,t} = \frac{zF\pi(2DC)^{3/2}M^{1/2}Nt^{1/2}}{\rho^{1/2}} \dots \dots (I.8)$$

et pour une nucléation progressive :

$$i(t) = \frac{zFD^{1/2}C\theta(t)}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = \frac{2zFAN_0\pi(2DC)^{3/2}M^{1/2}Nt^{3/2}}{3\rho^{1/2}} \dots \dots (I.9)$$

Où $i_{1,t}$ est la densité du courant nécessaire à la croissance un seul germe, C la concentration, ρ la masse volumique des ions métalliques, M est la masse molaire de ces ions, N_0 le nombre de densité des sites actifs et A la constante de vitesse de nucléation par site.

Expérimentalement, le mécanisme de nucléation et sa vitesse sont généralement déterminés à l'aide des techniques potentiostatiques transitoires (courant-temps). Au cours de l'application d'un potentiel de déposition, la formation des germes stables et leur croissance peuvent être observées directement par le contrôle du courant transitoire. La forme des courbes transitoires nous donne des informations sur la vitesse de nucléation, la densité des germes et le mécanisme de croissance. La figure I.19 montre une courbe théorique potentiostatique transitoire (courant-temps) [65].

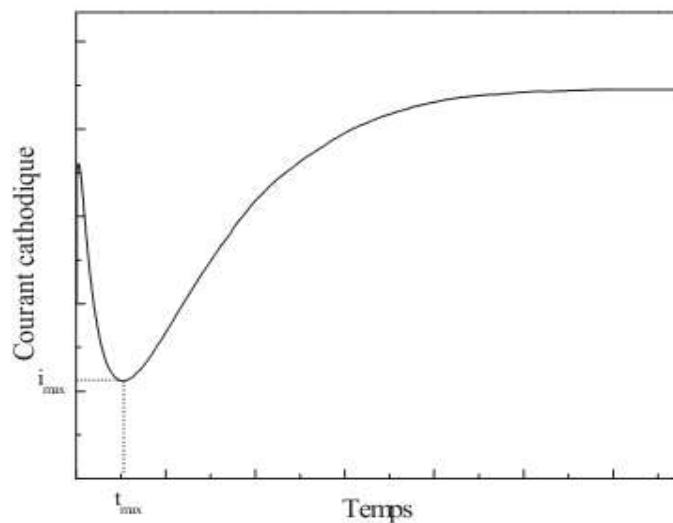


Figure I.19. Courbe théorique potentiostatique transitoire (courant-temps).

Cette courbe peut être divisée en deux intervalles de temps. Une augmentation du courant est observée, probablement due à la nucléation et la croissance des germes suivie d'une diminution du courant et atteint une stabilisation associée à une croissance limitée par diffusion.

Selon la théorie des courants transitoires potentiostatiques pour une nucléation tridimensionnelle (3D) suivi d'une croissance contrôlée par la diffusion, la relation théorique adimensionnelle est donnée par l'équation (I.10) pour une nucléation instantanée :

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = 1.9542 \left(\frac{t_m}{t}\right) \left[1 - \exp\left(1.2564 \frac{t}{t_m}\right)\right]^2 \dots\dots(I.10)$$

et par l'équation (I.11) pour une nucléation progressive :

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = 1.2254 \left(\frac{t_m}{t}\right) \left[1 - \exp\left(-2.3367 \frac{t^2}{t_m^2}\right)\right]^2 \dots\dots(I.11)$$

Où i_m et t_m sont le courant et le temps maximum.

Les courants transitoires théoriques tracés selon les deux équations (I.10) et (I.11) ont la même forme qu'en figure I. 20.

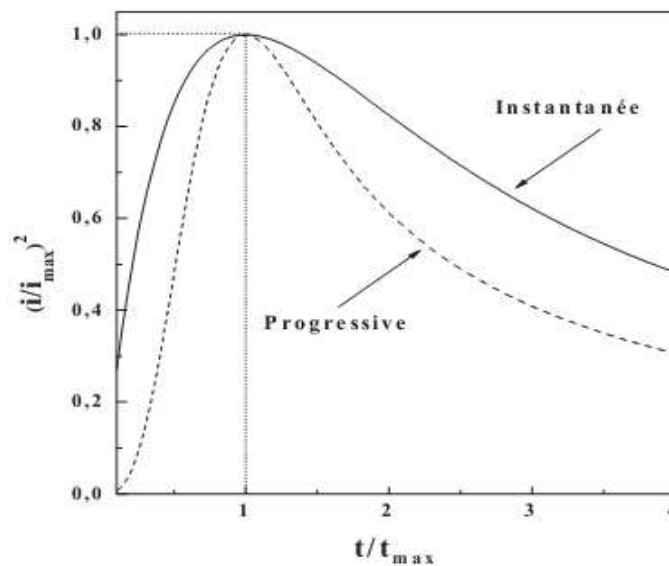


Figure I.20 : Courbe théorique adimensionnelles d’une nucléation instantanée et d’une nucléation progressive.

Ainsi la confrontation des courbes théoriques obtenue avec les équations précédentes, avec les données expérimentales permet de déterminer le type de nucléation.

Ce model nous permet aussi la détermination du coefficient de diffusion d’ions métalliques D. ce dernier peut être obtenu par le produit $i_m^2 t_m$.

Pour une nucléation instantanée :

$$D = \frac{i_m^2 t_m}{0.1629(zFC)^2} \dots \dots \dots (I.12)$$

et pour une nucléation progressive :

$$D = \frac{i_m^2 t_m}{0.2598(zFC)^2} \dots \dots \dots (I.13)$$

Où C est la concentration des ions métalliques dans la solution électrolytique. Le coefficient de diffusion peut être aussi obtenu par l'analyse de la décroissance du courant au temps maximum. A des temps suffisamment long, la diffusion linéaire à la surface de l'électrode domine la vitesse de déposition et le courant est décrit par l'équation de Cottrell [66]:

$$\sqrt{D} = \frac{\sqrt{\pi} di}{zFC dt^{-1/2}} \dots \dots \dots (I.14)$$

Pour une nucléation instantanée, le nombre de densité des sites actifs peut être déterminé directement à partir du courant transitoire :

$$N_0=0.065 \left(\frac{8\pi CM}{\rho}\right)^{-1/2} \left(\frac{zFC}{i_m t_m}\right)^2 \dots\dots(I.15)$$

Pour une nucléation progressive, la vitesse de nucléation peut être obtenue au maximum dans des courants transitoires :

$$AN_0=0.2898 \left(\frac{8\pi CM}{\rho}\right)^{-1/2} \frac{(zFC)^2}{i_m^2 t_m^3} \dots\dots(I.16)$$

Où C est la concentration, ρ est la masse volumique des ions métalliques, F est la constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹) et M est la masse molaire des ions métalliques.

Le tableau I.1 rassemble les équations qui déterminent la densité de sites de nucléation (N₀), la vitesse de nucléation (AN₀) et le coefficient de diffusion (D) des ions en solution pour une nucléation instantanée et pour une nucléation progressive.

Tableau I.1. Les expressions de différents paramètres cinétiques pour une nucléation instantanée et une nucléation progressive.

Nucléation instantané	Nucléation progressive
$i = zFD^{3/2}C^{1/2}N_0Kt^{1/2}$ $\left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = 1.9542 \left(\frac{t_m}{t}\right) \left[1 - \exp\left(1.2564 \frac{t}{t_m}\right)\right]^2$ $D = \frac{i_m^2 t_m}{0.1629(zFC)^2}$ $N_0=0.065 \left(\frac{8\pi CM}{\rho}\right)^{-1/2} \left(\frac{zFC}{i_m t_m}\right)^2$	$i = zFD^{3/2}C^{1/2}AN_0K't^{3/2}$ $\left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = 1.2254 \left(\frac{t_m}{t}\right) \left[1 - \exp\left(-2.3367 \frac{t^2}{t_m^2}\right)\right]^2$ $D = \frac{i_m^2 t_m}{0.2598(zFC)^2}$ $AN_0=0.2898 \left(\frac{8\pi CM}{\rho}\right)^{-1/2} \frac{(zFC)^2}{i_m^2 t_m^3}$

I.7.3 Electrodeposition des alliages

Pour que deux ou plusieurs éléments soient réduits simultanément à l'interface de l'électrode, il est nécessaire qu'ils se trouvent sous formes ioniques telles qu'ils aient un

même potentiel de déposition. Ainsi, ce potentiel dépend du potentiel d'oxydoréduction des éléments chimiques. Pour rapprocher les potentiel d'oxydoréduction, diverses solutions peuvent être envisagées, telles que l'utilisation d'agents complexants (inorganiques alcalins et organiques) ou d'additifs (organiques et minérales).

I.7.3.1 Thermodynamique de l'électrodéposition des alliages

Soient deux métaux M_1 et M_2 , l'électrodéposition de ces deux métaux est possible s'il existe un potentiel E où les densités du courant partiel de chacun des deux métaux i_1 et i_2 ne sont pas nulles. Lorsque les deux métaux ne forment pas des composés ni de solutions solides entre eux ou avec le métal qui constitue la cathode, on peut écrire :

$$E_d^{alliage} = E_d^1 = E_d^2 \dots \dots (I.17)$$

$$E_d^{alliage} = E_1^0 + \frac{RT}{z_1 F} \ln a_1 + \eta_1 = E_2^0 + \frac{RT}{z_2 F} \ln a_2 + \eta_2 \dots \dots (I.18)$$

Où E_d^1 , E_d^2 sont les potentiels de déposition de M_1 et M_2 respectivement, E_1^0 , E_2^0 les potentiels standards, z_1 , z_2 nombres d'électrons échangés, a_1 , a_2 activités des ions métalliques et η_1 , η_2 surtensions de déposition.

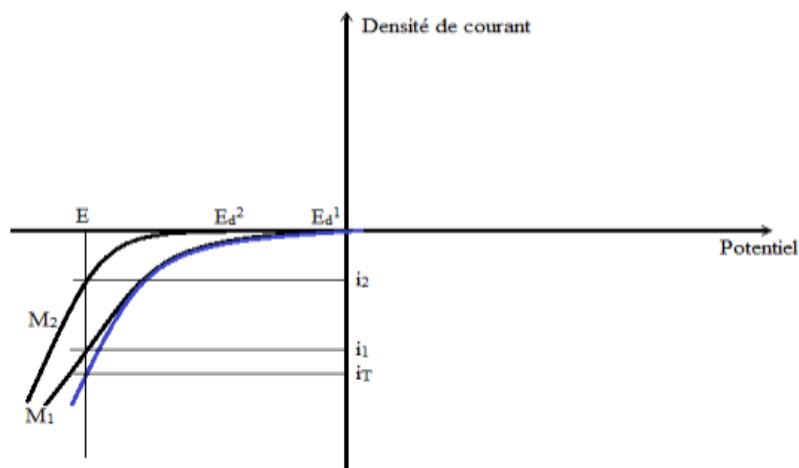


Figure I.21. Courbes de polarisation lors du dépôt d'un alliage composé de deux constituants M_1 et M_2

La figure I. 21 montre que dans la zone de potentiels entre $E_d^1(i = 0)$, $E_d^2(i = 0)$ seul le métal M_1 se dépose. La formation du codépôt apparait lorsque le potentiel est inférieur à $E_d^1(i = 0)$, le potentiel de décharge du constituant le plus noble. Au potentiel E , il passe un courant total

$i_T = i_1 + i_2$. La vitesse de décharges individuelles correspond aux courants i_1 et i_2 . La fraction du courant $\frac{i_1}{i_T}$ sert à déposer le métal M_1 et la fraction du courant $\frac{i_2}{i_T}$ sert à déposer le métal M_2 . Brenner a classé la déposition des alliages en cinq groupes [67]. Sa classification est basée sur les valeurs de potentiels thermodynamiques des éléments participant à la codéposition.

a) Codéposition régulière

La codéposition régulière des métaux se produit le plus souvent dans les bains contenant des sels simples lorsque les potentiels de dépôts sont éloignés l'un de l'autre, et plus particulièrement les bains contenant des agents complexants [68-76]. Pour des bains électrolytiques contenant des sels de métaux ayant des potentiels d'équilibres éloignés, la codéposition régulière est également possible [71,77-79].

b) Codéposition irrégulière

Contrairement au phénomène de la codéposition régulière, la codéposition irrégulière est observée lors de l'utilisation des bains électrolytiques contenant des couples métalliques dont les potentiels thermodynamiques sont très rapprochés. Les métaux au cours de leurs réductions forment des composés intermédiaires ou des solutions solides. Dans ce cas, les facteurs cinétiques et thermodynamiques jouent un rôle important dans la détermination de la composition d'alliage.

c) Codéposition à l'équilibre

Ce type de codéposition est réalisable pour des faibles surtensions, les systèmes électrochimiques considérés se trouvent légèrement éloignés de leurs état d'équilibre (potentiels thermodynamiques d'équilibre).

d) Codéposition anormale

La codéposition anormale est généralement rencontrée lors de l'électrodéposition en alliage du groupe du fer (Fe, Co et Ni), dans lesquels le métal le moins noble est déposé de façon préférentielle, la concentration de ce métal dans l'alliage est plus élevée que dans la solution d'électrolyte, c'est le cas de l'électrodéposition d'alliages suivants : Fe-Ni [80], Fe-Co [81], Zn-Co [82], Zn-Ni [83], Zn-Fe [84] et Ni-Co [85].

e) Codéposition induite

Certains métaux ne peuvent se déposer qu'en présence d'autres éléments, à titre d'exemple le molybdène ou le tungstène qui peuvent se déposer facilement en présence d'un métal du groupe de fer, le cobalt ou le nickel [86,87]. Dans ce type de codéposition, on peut obtenir un dépôt préférentiel de l'élément, et l'alliage obtenu est plus noble que les éléments provoquant la codéposition.

I.7.3.2 Cinétique de l'électrodéposition des alliages

Considérons un électrolyte composé de deux éléments métalliques M_1 et M_2 . Ainsi dans un processus d'électrodéposition, la densité du courant total est la somme de toutes les densités de courants partiels. Le dépôt de l'alliage binaire implique au moins deux réactions partielles, mais en général d'avantage : une pour la décharge de chacun des deux métaux et l'autre pour la réduction de l'eau :

$$i_T = \sum_i i(M_i) + i_H \dots\dots\dots(I.19)$$

$$\text{Avec } \sum_i i(M_i) = i_{M_1} + i_{M_2} \dots\dots\dots(I.20)$$

Où i_{M_1} et i_{M_2} sont les densités de courant partiel de réduction des espèces M_1 et M_2 , et i_H la densité du courant partiel correspondant à la réduction d'hydrogène. La proportion de chaque espèce N au sein de l'alliage peut s'exprimer en fonction de ces densités de courants partiels :

$$X_{M_1} = \frac{\left(\frac{i_{M_1}}{n_{M_1}}\right)}{\left(\frac{i_{M_1}}{n_{M_1}} + \frac{i_{M_2}}{n_{M_2}}\right)} \dots\dots\dots(I.21)$$

Où n_{M_1} et n_{M_2} les nombres d'oxydation des espèces M_1 et M_2 respectivement.

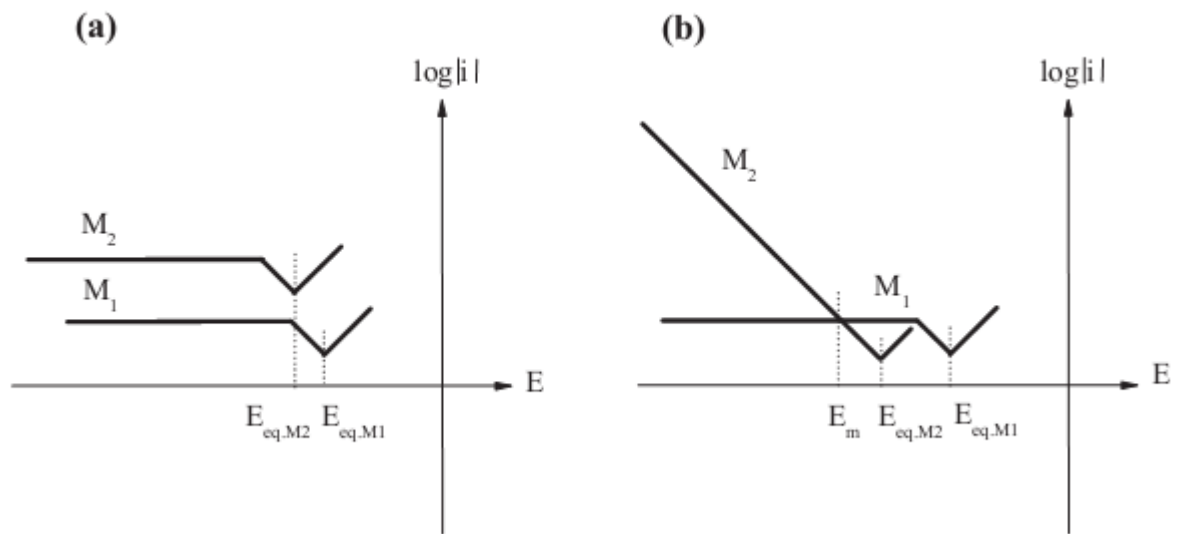


Figure I.22. Courbes $\log i = f(E)$ de deux métaux M_1 et M_2 , où M_1 est plus noble que M_2 , (a) la déposition des deux métaux est régie par la diffusion, (b) la déposition de M_1 est régie par la diffusion, celle de M_2 par le transfert de charge.

La figure I.22 représente deux cas particuliers d'électrodéposition d'alliage binaire où l'évolution d'hydrogène a été négligée par simplicité :

Dans le cas (a) : la déposition des deux métaux est régie par la diffusion. La composition de l'alliage est constante sur toute la gamme de potentiel correspondant au plateau de diffusion.

Dans le cas (b) : la déposition de l'espèce M_1 est régie par la diffusion, alors que celle de M_2 est limitée par le transfert de charge. Pour un potentiel appliqué entre $E_{eq,M1}$ et E_m (potentiel imposé) l'alliage est majoritairement composé de l'élément M_1 , puis majoritairement composé de l'élément M_2 pour des potentiels inférieurs.

Landolt a classé la déposition des alliages en trois groupes [88]. Sa classification est basée sur la cinétique de processus de déposition, c'est-à-dire à la fois le transfert de charge et le transport de matière :

a) Codépositon non interactive

Les densités de courant partiels de dépôts de chacun des métaux sont indépendantes les unes des autres : elles sont les mêmes que si les éléments étaient déchargés séparément. C'est un cas assez rare, observé pour les dépositions de Cu-Ni dans certaines conditions.

b) Codéposition couplés par le transfert de charge

C'est le système le plus fréquent. La vitesse du transfert de charge de l'espèce M_1 dépend de celle de l'espèce M_2 . La codécharge de M_2 peut conduire à une diminution ou à une accélération de la décharge de M_1 :

-codéposition inhibée : le transfert du métal M_1 est ralenti par celui de M_2 C'est le cas du dépôt d'alliage Zn-Ni ou la décharge du nickel est considérablement inhibée par celle du zinc.

-codéposition catalysée : le transfert du métal M_1 est accéléré par celui de M_2 C'est le cas du dépôt des alliages de métaux de groupe du fer. Pour les alliages Fe-Ni, la décharge du fer est catalysée par celle du nickel.

c) Codéposition couplés par le transport de matière

La densité de courant partiel de dépôt du métal M_1 dépend du transport de l'espèce X. Par exemple, la réduction d'une espèce complexée peut relâcher des ligands à la surface de la cathode qui modifient les conditions d'équilibre de complexation et par conséquent, influent sur la vitesse de réduction du métal codéposant.

Références

- [1] A.E. Becquerel, *Compte rendu académique de sciences* 9 (1839) 145 & 561.
- [2] W. Smith, *Nature* 7 (1873) 303.
- [3] W.G. Adams, R.E. Day, *Proc. R. Soc. London* 25 (1876) 113.
- [4] American Society for Testing and Materials (ASTM) *Terrestrial Reference Spectra for Photovoltaic Performance Evaluation*, ASTM G173-03 Tables: Extraterrestrial Spectrum, Terrestrial Global 37 deg South Facing Tilt & Direct Normal + Circumsolar.
- [5] C. Riordan, R. Hulstrom, « What is an air mass 1.5 spectrum? [Solar cell performance calculations] », *Photovoltaic Specialists Conference*, 1990, Conference Record of the Twenty First IEEE; 21-25 May 1990 Page(s):1085-1088 vol.2.
- [6] Bird, R.E. and R.L. Hulstrom, L.J. Lewis, "Terrestrial Solar Spectral Data Sets", *Solar Energy*, Vol 30, 1983 p 563
- [7] C. HONSBURG, S. BOWDEN, *Photovoltaics: Devices, Systems and Applications [CDROM]*, Sydney (Aus): Univ. Of New South Wales, 1998.
- [8] S.M. Sze, *Semiconductor Devices*. New York: John Wiley, p 867 (1981).
- [9] Jianhua Zhao, Aihua Wang, P. Campbell, M.A. Green, « A 19.8% efficient honeycomb multicrystalline silicon solar cell with improved light trapping », *Electron Devices, IEEE Transactions on* Volume 46, Issue10, Oct.1999, Page(s):1978–1983.
- [10] Jianhua Zhao; Aihua Wang; P.P. Altermatt, S.R. Wenham, M.A. Green, « 24% efficient silicon solar cells », *Photovoltaic Energy Conversion*, 1994. Conference Record of the Twenty Fourth ; IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1994, 1994 IEEE First World Conference on, Volume 2, 5-9 Dec. 1994 Page(s):1477-1480 vol.2.
- [11] Working group Science, Technology and Applications of the EU PV Technology Platform; « A Strategic Research Agenda (SRA) for Photovoltaic Solar Energy Technology », June 2007.
- [12] M. Oukachmih, P. Destruel, I. Seguy, G. Ablart, P. Jolinat, S. Archambeau, M. Mabilia, S. Fouet, H. Bock, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 85 (2005) 535.

- [13] B. Kippelen, « Organic Photovoltaics », Lasers and Electro-Optics, 2007. CLEO 2007. Conference on 6-11 May 2007 Page(s): 1-2.
- [14] J. Puigdollers, C. Voz, C. Sporer, E. Laukhina, I. Martin, A. Orpella, M. Vetter, C. Rovira, R. Alcubilla, «Organic photovoltaic solar cells based on MEH-PPV / PCBM blend », Electron Devices, 2005 Spanish Conference on 2-4 Feb. 2005 Page(s):279–281.
- [15] Naoki Koide, Ashraful Islam, Yasuo Chiba, Liyuan Han, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 182 (2006) 296.
- [16] Seigo Ito, N Takuro. Murakami, Pascal Co mte, Paul Liska, Carole Grätzel, Mohammad K. Nazeeruddin, Michael Grätzel, Thin Solid Films, 516 (2008) 4613.
- [17] Ki Hwan Kim, Min Sik Kim, Byung Tae Ahn, Jae Ho Yun, Kyung HoonYoon, «Improvement of CIGS microstructure and its effect on the conversion efficiency of CIGS solar cells» ; Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Volume1, May 2006 Page(s):575–578.
- [18] J.A. Abushama, J. Wax, T. Berens, J. Tuttle, «Progress Toward Improved Device Performance in Large-Area Cu(In,Ga)Se₂ Thin Film Solar Cells » ; Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Volume 1, May 2006, Page(s):487–490.
- [19] H. Takatsuka, Y. Yamauchi, Y. Takeuchi, M. Fukagawa, K. Kawamura, S. Goya, A. Takano, «The World's Largest High Efficiency Thin Film Silicon Solar Cell Module», Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Volume2, May 2006 Page(s):202833.
- [20] Liyuan Han; A. Fukui, N. Fuke, N. Koide, Yamanaka, R, « High Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cell and Module », Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Volume 1, May 2006 Page(s):179–182.
- [21] D. Cunningham, K. Davies, L. Grammond, E. Mopas, N. O'Connor, M. Rubcich, M. Sadeghi, D. Skinner, T. Trumbly, «Large area Apollo(R) module performance and reliability», Photovoltaic Specialists Conference, 2000. Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE, 15-22 Sept. 2000, Page(s):1318.
- [22] Life cycle impact analysis of cadmium in CdTe PV production, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 8, Issue 4, August 2004, Pages 303-334, Vasilis M. Fthenakis.

- [23] Yong Yan, Shasha Li, Yaxin Ji, Lian Liu, Chuanpeng Yan, Yong Zhang, Zhou Yu, Yong Zhao, *Materials Letters*, 109 (2013) 291.
- [24] Tongfei Li, Jian Wang, Junyun Lai, Xuerong Zheng, Weiyan Liu, Junna Ji, Hui Liu, Zhengguo Jin, *Journal of Alloys and Compounds*, 646 (2015) 603.
- [25] Shasha Li, Yong Yan, Yong Zhang, Yufeng Ou, Yaxin Ji, Lian Liu, Chuanpeng Yan, Yong Zhao, Zhou Yu, *Vacuum*, 99 (2014) 228.
- [26] N.R. Serebryanaya, *Powder Diffr.*, 7 (1992) 99.
- [27] Z.S. Medvedeva., T.N. Guliev, *Inorg. Mater.*, 1 (1965) 779.
- [28] H. Okamoto, *Journal of Phase Equilibria*, 19 (1998) 400.
- [29] M. Marcela Oliveira, C. Danielle Schnitzler, J. G. Aldo Zarbin, *Chemistry of Materials*. 15 (9) :1903.
- [30] Andersson Martin, Österlund Lars, Ljungström Sten, Palmqvist Anders, *The Journal of Physical Chemistry B*. 106 (41) (2002) 10674.
- [31] Xiaoyan Tan, Jun Zhou and Qing Yang, *Cryst Eng Comm*, 13 (2011) 2792.
- [32] A. Richardt et A.-M. Durand. « Les interactions ions énergétiques-solides». PARIS : IN FINE, 1997. 383 pages. ISBN 2-84046-047-5.
- [33] M. D. Yang et al., *Nanoscale Res Lett* 3 (2008) 427.
- [34] K.J. Chang et al., *Journal of Crystal Growth*, 306 (2007) 283.
- [35] Yen-Chin Huang et al., *Journal of Crystal Growth*, 310 (2008) 1679.
- [36] S. Aisenberg and R. Chabot, *J. Appl. Phys.* 42 (7) (1971) 2953.
- [37] Di Wu et al., *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 13274.
- [38] Sylvie Massaccesi, Sylvie Sanchez, Jacques Vedel, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 412 (1996) 95.
- [39] M. Valdés, M. Vázquez, A. Goossens, *Electrochimica Acta*, 54 (2008) 524.
- [40] Yanqing Lai, Fangyang Liu, Jie Li, Zhian Zhang, and Yexiang Liu, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 639 (2010) 187.

- [41] Raman Vaidyanathan, John L. Stickney, Stephen M. Cox, Steven P. Compton, Uwe Happek, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 559 (2003) 55.
- [42] W. Plieth, *Electrochemistry for Materials Science*, (2008).
- [43] G. Hodes, *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*. Marcel Dekker, Inc. New York (2002).
- [44] T. Watanabe, *Nano-plating: Microstructure Control Theory of Plated Film and Data Base of Plated Film Microstructure*, Amsterdam, p 697 (2004).
- [45] L. T. Romankiw, T. A. Palumbo, *Electrodeposition Technology. Theory and Practice*, Ed. L.T. Romankiw, D. R. Turner (Pennington, NJ: Electrochemical Society) p 13 (1988).
- [46] M. Paunovic, M. Schlesinger. *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, Second Edition, John Wiley & Sons Inc. USA (2006).
- [47] W. J. Lorenz, G. Staikov, *Surf. Sci.* 335 (1995) 32.
- [48] D. D. Macdonald, P. Schmuki, *Electrochemical Engineering*, Vol. 5. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (2007).
- [49] A. Milchev, *Electrocrystallization: Fundamentals of Nucleation and Growth*, Kluwer Academic Publishers. (2002).
- [50] E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 2559.
- [51] C. Ji, G. Oskam, P. C. Searson, *Surf. Sci.* 492 (2001) 115.
- [52] W. Obretenov, U. Schmidt, W. J. Lorenz, G. Staikov, E. Budevski, D. Carnal, U. Muller, H. Siegentaler, E. Schmidt, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 692.
- [53] R. M. Stiger, S. Gorer, B. Craft, R. M. Penner, *Langmuir.* 15 (1999) 790.
- [54] G. Oskam, D. Van Heerden, P. C. Searson, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 3241.
- [55] A. A. Pasa, W. Schwarzacher, *Phys. Stat. Sol. (a)* 173 (1999) 73.
- [56] D. M. Smilgies, R. Fridenhans'l, G. Scherb, D. M. Kolb, A. Kazimirov, J. Zegenhagen, *Surf. Sci.* 367 (1996) 40.
- [57] P. M. Vereecken, K. Strubbe, W. P. Gomes, *J. Electroanal. Chem.* 433 (1997) 19.
- [58] M. L. Munford, F. Maroun, R. Cortes, P. Allongue, A. A. Pasa, *Surf. Sci.* 537 (2003) 95.
- [59] N. Joshi, A. K. Debnath, D. K. Aswal, K. P. Muthe, M. S. Kumar, S. K. Gupta, J.V. Yakhmi, *Vacuum.* 79 (2005) 178.

- [60] C. L. Aravinda, B. Burger, W. Freyland, *Chem. Phys. Lett.* 434 (2007) 271.
- [61] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta.* 28 (1983) 879.
- [62] B. Scharifker, J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.* 177 (1984) 13.
- [63] L. Heeman, A. Tarallo, *J. Electroanal. Chem.* 470 (1984) 70.
- [64] O. Yevtushenko, Thèse de Doctorat, Université de la Sarre, Germany (2007).
- [65] H. Bort, K. Juttner, W. J. Lorenz, G. Staikov, E. Budevski, *Electrochim. Acta.* 28 (1983) 985.
- [66] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications.* Oxford University Press Inc, New York (1993)
- [67] A. Brenner, "Electrodeposition of Alloys, Principle and Practice", Volume 1, Academic Press, New York and London, (1963).
- [68] E. Gomez, A. Llorente, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* 495 (2000) 19.
- [69] E. Gomez, A. Labarta, A. Llorente, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* 517 (2001) 63.
- [70] E. Gomez, A. Llorente, E. Vallés, *Surf. Coat. Technol.* 153 (2002) 261.
- [71] L. Péter, Q. Liu, Z. Kerner, I. Bakonyi, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 1513.
- [72] E. Gomez, A. Labarta, A. Llorente, E. Vallés, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) C731.
- [73] R. Solmaz, A. Doner, G. Kardas, *Electrochem. Commu.* 10 (2008) 1909.
- [74] I. Danaee, M. Jafarian, F. Forouzandeh, F. Gobal, M. G. Mahjani, *Int. J. Hydrogen Energy.* 33 (2008) 4367.
- [75] S. K. Ghosh, T. Bera, C. Saxena, S. Bahattacharya, G. K. Dey, *J. Alloys. Compd.* 475 (2009) 676.
- [76] M. Safak, M. Alper, H. Kockar, *J. Magn. Magn.Mater.* 304 (2006) e784.
- [77] F. R. Bento, L. H. Mascaro, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 1752.
- [78] M. Gu, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 4443.
- [79] M. Alper, H. Kockar, M. Safak, M. C. Baykul, *J. Alloys. Compd.* 453 (2008) 15.
- [80] J. Zarpellon, H. F. Jurca, N. Mattoso, J. J. Klein, W. H. Schreiner, J. D. Ardisson, W. A. A. Macedo, D. H. Mosca, *J. Colloid. Interf. Sci.* 316 (2007) 510.
- [81] J-Y. Fei, G. D. Wilcox, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 2693.

- [82] M. G. Hosseini, H. Ashassi-Sorkhabi, H. A. Y. Ghiasvand, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 2897.
- [83] E. Gomez, E. Pelaez, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* 469 (1999) 139.
- [84] A. N. Correia, S. A. S. Machado, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 1733.
- [85] M. Svensson, U. Wahlstrom, G. holmbom, *Surf. Coat. Technol.* 105 (1998) 218.
- [86] E. Gomez, E. Pellicer, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* 556 (2003) 137.
- [87] E. Gomez, E. Pellicer, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* 568 (2004) 29.
- [88] D. Landolt, *Electrochim. Acta.* 39 (1994) 1075.

Chapitre II : protocole expérimentale

II.1. Introduction

Afin de trouver de bons résultats, il est nécessaire de suivre un protocole expérimental bien défini, ce chapitre est relatif à la présentation des produits chimiques, des électrodes et des appareils utilisés dans notre étude avec la description des méthodes de traitement de surface, les méthodes d'élaboration et les techniques de caractérisation.

II.2. Matériel et produits chimiques utilisés

II.2.1. Produits chimiques

Les produits utilisés chimiques sont les suivants :

- le dioxyde de sélénium SeO_2 (Sigma-Aldrich) qui présente une source de sélénium.
- le chlorure d'indium InCl_3 (sigma-Aldrich) qui présente une source de l'indium.
- citrate de sodium (Fluka) comme milieu d'étude et un agent complexant.
- l'acide chlorhydrique HCl (Panreac) pour ajuster la valeur du pH.
- l'acide nitrique HNO_3 (Panreac) pour le décapage chimique de l'électrode de travail.
- l'acétone (Panreac) pour le dégraissage de l'électrode d'ITO.

II.2.2. Matériaux d'électrodes

Comme électrodes nous avons utilisés:

II.2.3.1. l'électrode de référence : on a utilisé l'électrode au calomel saturé (ECS : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$) comme électrode de référence. Le potentiel standard de cette électrode de référence par rapport à l'électrode normale à hydrogène, à température 25°C , est égale à 0.244 V/ENH.

II.2.3.2. la contre électrode : on a utilisé un fil de platine comme une contre électrode pour fermer le circuit électrochimique.

II.2.3.3. l'électrode de travail : on a utilisé une feuille de platine et plaque d'ITO comme électrodes de travail pour l'électrodéposition.

II.2.3. Montage et cellule électrochimique :

Toutes les expériences d'étude électrochimique et d'élaboration ont été effectués à l'aide d'un Voltalab (model PGZ 301) piloté par un ordinateur (logiciel Voltmaster4) avec une cellule en verre PYREX d'une capacité de 100 ml contenant un électrolyte dans lequel plongent les trois

électrodes utilisées (travail, auxiliaire et référence) comme illustré dans la figure II.1. Ce montage permet d'effectuer nombreuse mesures électrochimiques stationnaires et transitoires comme la voltammétrie, la chronoampérométrie, la spectroscopie d'impédance et la capacitance... etc.

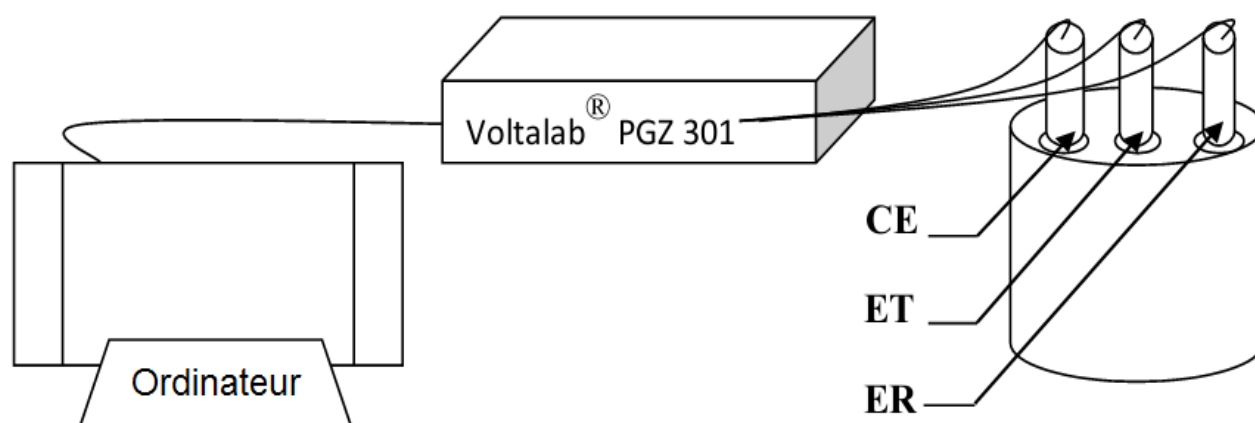


Figure II.1. Montage d'appareillage expérimental

II.3. Conditions expérimentales

II.3.1. Mode d'emploi

Ce travail concerne l'étude du mécanisme d'électrodéposition et la caractérisation de sélénium (Se), l'indium (In) et l'alliage In-Se sur les deux substrats (platine et l'oxyde d'étain dopé par l'indium (ITO)) à pH=4.3 et à température ambiante partant du dioxyde de sélénium (SeO_2) et trichlorure d'indium (InCl_3) qui donnent en milieu aqueux, suivant les digrammes d'équilibres E vs. pH des systèmes sélénium-eau et indium-eau à 25 °C (figure II.2) [1], respectivement HSeO_3^- et InOH^{++} en présence de citrate de sodium comme un électrolyte support et agent complexant. Nous avons commencé tout d'abord à vérifier le comportement électrochimique des bains en présence de chaque électrode par la voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique pour déterminer les potentiels d'électrodéposition de chaque élément sur chaque substrat, après on a effectué quelques chronoampérogrammes dans le but d'étudier le mécanisme de nucléation, puis on a préparé des échantillons qui seront caractérisés par différents techniques physicochimiques.

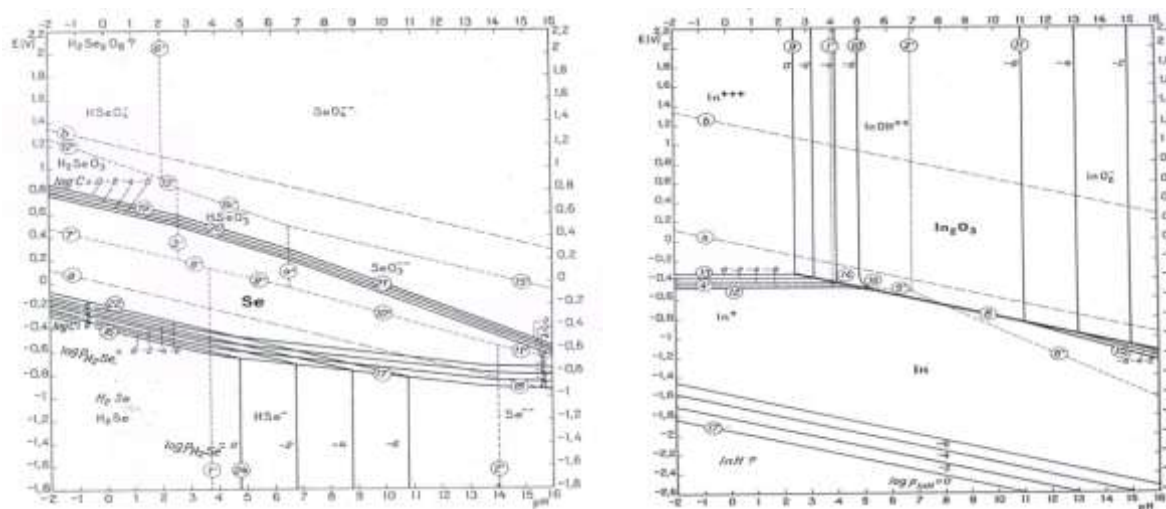


Figure II.2. Digrammes d'équilibres E-PH des systèmes : sélénium-eau et indium-eau à 25 °C.

II.3.2. Bains d'électrodeposition

Le tableau ci-après regroupe la composition du bain pour chaque cas d'électrodeposition :

Tableau II.1. Composition des bains d'électrodeposition

Bains	Electrolytes	Concentrations (mmol/l)	pH	Température (c°)
dioxyde de sélénium SeO ₂	SeO ₂ C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ·2H ₂ O	50 150	4.3	Ambiante (20-25)
chlorure d'indium InCl ₃	InCl ₃ C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ·2H ₂ O	30 150	4.3	Ambiante (20-25)
SeO ₂ +InCl ₃	SeO ₂ InCl ₃ C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ·2H ₂ O	50 30 150	4.3	Ambiante (20-25)

II.3.3. Traitement des surfaces des électrodes

Avant d'effectuer n'importe quelle mesure électrochimique il est nécessaire de nettoyer et traiter l'électrode de travail, l'électrode de platine a été traitée par l'immersion dans l'acide nitrique pendant 30 secondes, alors que les substrats d'ITO sont traités par l'immersion dans l'acétone pendant 5 minutes dans le but d'éliminer toutes les graisses, puis dans l'éthanol pendant 10 minutes, dans l'acide nitrique pendant 2 minutes et enfin rincé par l'eau distillée.

II.4. Les techniques d'élaboration et caractérisation

Nous avons utilisés dans notre étude des techniques électrochimiques d'élaboration et caractérisation de dépôt comme la voltammétrie cyclique (VC), la chronoampérométrie (CA) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), et des techniques de caractérisations physicochimiques, morphologique, structurale et optique comme la microscopie électronique à

balayage (MEB), la diffraction des rayons x (DRX), la spectroscopie de diffusion RAMAN et la spectrophotométrie UV-Visible.

II.4.1. Techniques électrochimiques

II.4.1.1. La voltammétrie

Dans la voltammétrie, la connaissance des caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique se fait au moyen de la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué aux bornes d'une cellule d'électrolyse. La détermination expérimentale de la relation entre le courant et le potentiel d'électrode se traduit par l'obtention de courbes appelées voltampérogrammes [2]. La technique voltammétrique la plus simple consiste à appliquer à l'électrode une tension variant linéairement avec le temps (balayage de tension) [3] à partir d'une tension de départ, dite (de base) E_b , jusqu'à une tension finale E_f , la différence $E_f - E_b$ est l'amplitude du signal.

Nous avons ainsi ;

-la voltammétrie linéaire : un seul balayage (aller)

-la voltammétrie triangulaire simple : un balayage aller suivi d'un balayage retour

-la voltammétrie triangulaire cyclique.

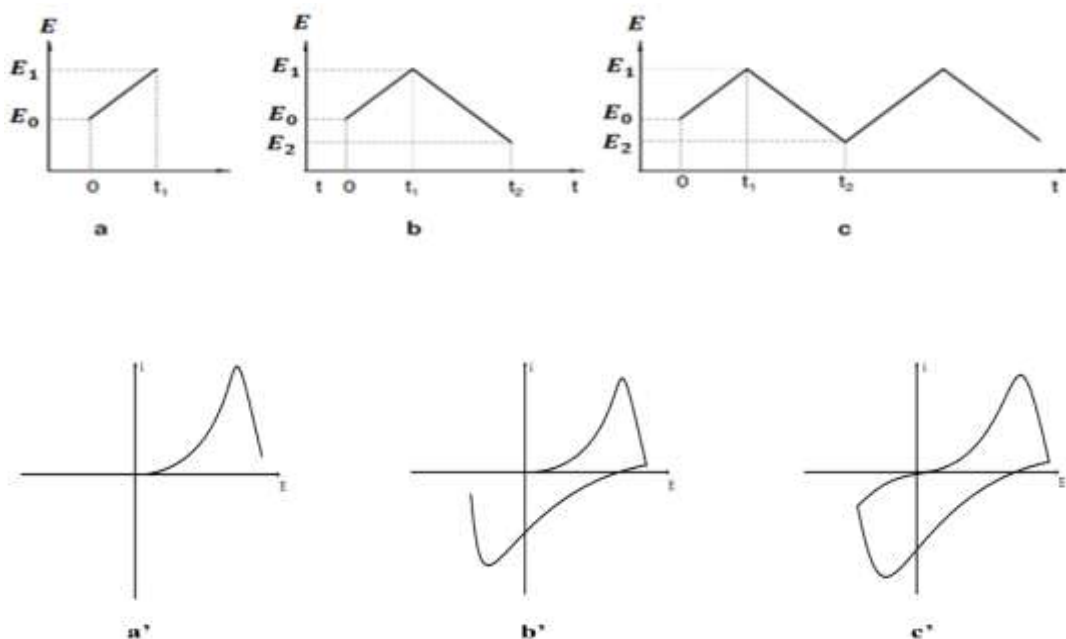


Figure II.3. Signal d'entrée et de sortie dans chaque type de voltammétrie (a,a'-linéaire, b,b'-triangulaire, c,c'-cyclique) [4].

Leur principe est donc de faire varier le potentiel linéairement en fonction du temps $E(t) = E_i - vt$ (vitesse de balayage v en V/s) et d'enregistrer les courbes $i = f(E)$. Pour une voltammétrie cyclique (Figure II.4), en vue d'analyser un système d'électrodépôt par réduction, le balayage est d'abord effectué à partir du potentiel de repos, vers les potentiels négatifs (réduction) puis vers les potentiels positifs (oxydation de ce qui a été réduit précédemment). C'est une méthode simple, rapide, qui permet d'obtenir de nombreuses informations sur le système.

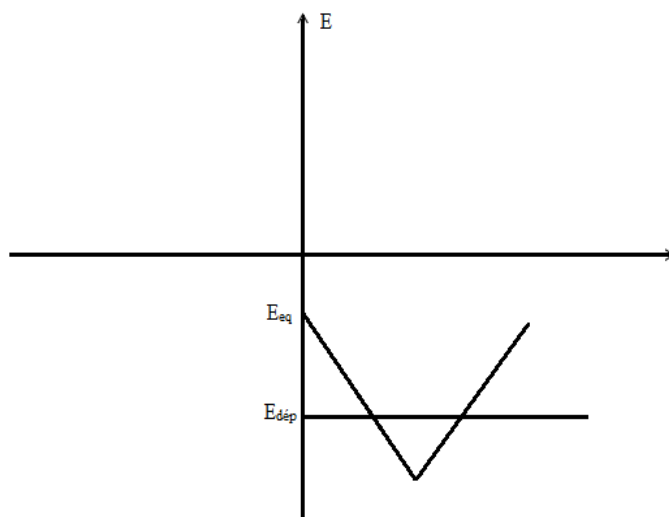


Figure II.4. Evolution du potentiel au cours d'une voltammétrie cyclique lors l'électrodépôt d'un métal

Aspects cinétiques de l'électrodépôt ; Contrôle par transfert de charge ou par transport de matière

Le potentiel appliqué E résulte de la différence entre le potentiel de l'électrode de travail (E_t) et celui de l'électrode de référence $E_{réf}$ (on néglige ici la chute ohmique) :

$$E = E_t - E_{réf} \dots \dots (II.1)$$

Le potentiel appliqué lorsqu'une densité de courant j circule est égal au potentiel d'équilibre E_{eq} (issu de l'équation de Nernst) auquel on ajoute une surtension η :

$$E(i) = E_{eq} + \eta \dots \dots (II.2)$$

Ainsi l'électrodépôt dépend à la fois des paramètres thermodynamiques (potentiels standard, explicités dans le premier chapitre) et des paramètres cinétiques et hydrodynamiques qui sont compris dans la surtension.

En effet, la surtension comprend différentes contributions liées à chacune des étapes de l'électrodépôt :

- η_d , la surtension de transfert de matière, traduit l'apport de l'ion hydraté du cœur de la solution à l'électrode. Il y a trois modes de transfert de masse : la migration (liée au gradient de potentiel, elle est faible grâce à l'électrolyte support), la convection et la diffusion (liée aux gradients de concentration).
- η_{tc} , la surtension de transfert de charge, traduisant le transfert des porteurs de charges à travers la double couche électrochimique.
- η_r , la surtension de réaction, si des réactions chimiques sont impliquées.
- η_k , la surtension de cristallisation, liée à l'incorporation de l'atome dans le réseau cristallin.

Aux faibles surtensions, le phénomène dominant est le transfert de charge. L'étape de transfert de charge est décrite par l'équation de Butler-Volmer, qui, simplifiée en partie cathodique, conduit à l'équation suivante :

$$i = i^0 \frac{C_{M^{n+}}^{x=0}}{C_{M^{n+}}^{sol}} \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta \right] \dots \dots \dots (II.3)$$

où α est le coefficient de transfert et i^0 la densité de courant d'échange à l'équilibre.

Lorsque la surtension augmente, la vitesse de la réaction de transfert de charge augmente, alors la concentration de l'espèce électroactive M^{n+} à l'électrode diminue puis tend vers zéro. Le courant est alors contrôlé par le transfert de matière, avec un courant de diffusion tel que :

$$i = -nFD_{M^{n+}} \frac{C_{M^{n+}}^{sol} - C_{M^{n+}}^{x=0}}{\delta} \dots \dots \dots (II.4)$$

où $D_{M^{n+}}$ est le coefficient de diffusion de l'espèce M^{n+}

δ est l'épaisseur de la couche de diffusion (de quelques dizaines de microns dans les conditions que nous avons utilisées) i_{lim}

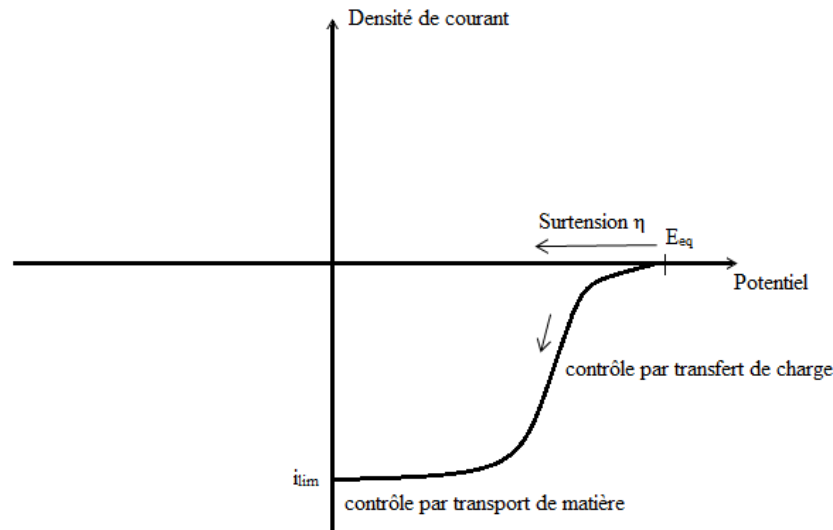


Figure II.5. Courbe schématique de la caractéristique courant-tension lors du dépôt d'un métal [5]

L'électrodépôt d'un métal est ainsi contrôlé soit par l'étape de transfert de charge (contrôle cinétique) soit, pour de plus grandes surtensions, par l'étape de transport de matière avec un palier de courant (figure II.5). Une surtension intermédiaire résulte en un contrôle mixte. Lorsque cela est possible, un électrodépôt sous contrôle de transfert de charge est privilégié, car il offre en général une morphologie plus dense, et une meilleure homogénéité.

II.4.1.2. La Chronoampérométrie [6-8]

Cette technique consiste à mesurer la variation du courant en fonction du temps à un potentiel imposé. Elle s'agit d'effectuer un saut de potentiel par rapport au potentiel d'équilibre du système étudié et de suivre l'évolution du courant en fonction du temps. Le potentiel de l'électrode est initialement fixé à une valeur E_1 où le courant faradique est pratiquement nul (aucune réaction ne se déroule à la surface de l'électrode). A l'instant t_0 le potentiel est brusquement porté à une valeur E_2 où la réaction électrochimique a eu lieu. On enregistre la courbe du courant i en fonction de la durée $\Delta t = t - t_0$

Dans le cas de système rapide contrôlé par la diffusion le courant est alors contrôlé uniquement par les processus de transport.

Étant dans des conditions de diffusion pure on a :

$$\frac{\partial C_{ox}(0,t)}{\partial t} = D_{ox} \left(\frac{\partial^2 C_{ox}(x,t)}{\partial x^2} \right) \dots \dots \dots (II.5)$$

On résout cette équation de diffusion avec comme conditions limites :

$$\text{Pour } t = 0 \text{ et } x \geq 0 \quad c_{\text{ox}} = c_{\text{ox}}^* ; c_{\text{red}} = 0 \dots \dots \dots (\text{II.6})$$

$$\text{Et pour } t > 0 \quad c_{\text{ox}}(0,t) = 0 \dots \dots \dots (\text{II.7})$$

En appliquant la transformée de Laplace et en utilisant les conditions limites, il est possible d'exprimer le profil de concentration de l'espèce OX à l'électrode en fonction du temps.

L'équation

$$i = nFD_{\text{ox}} \left(\frac{\partial c_{\text{ox}}}{\partial x} \right) (x = 0) \dots \dots \dots (\text{II.8})$$

Nous permet alors de déterminer la relation entre le courant et le temps $i(t)$.

$$i(t) = \frac{nFAD_{\text{ox}}^{1/2} C_{\text{ox}}^*}{\sqrt{\pi t}} \dots \dots \dots (\text{II.9})$$

Cette relation porte le nom d'équation de Cottrel.

Avec :

- i : Densité du courant appliquée (A/cm²).
- n : Nombre d'électrons échangés.
- F : Constante de Faraday (96500 C/mol).
- D : Coefficient de diffusion (cm²/s).
- C : Concentration (mol/cm³).
- t : Temps (s).

Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques, Elle permet alors de mettre clairement en évidence, quantitativement, (à l'aide des modèles théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline [9].

La courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (Figure II.6) comprend trois zones distinctes [10,11].

La partie (I) de ce transitoire portée sur cette figure correspond à la charge de la double couche ainsi qu'à la formation des premiers germes.

L'augmentation du courant (II) correspond à la croissance des germes formés précédemment (cas de nucléation instantanée) ou à la formation et la croissance de nouveaux germes (cas de nucléation progressive). L'analyse de la partie ascendante des transitoires permet de déterminer:

- le nombre et la cinétique de formation des germes (instantanée ou progressive),
- la nature et la géométrie de la croissance des germes: monocouche (2D), couche par couche, tridimensionnelle (3D), conique ou hémisphérique,
- le contrôle cinétique (transfert de charge ou de masse),
- le recouvrement des centres de croissance.

La partie (III) correspond à la diminution du courant vers sa valeur stable qui est le courant limite lorsque t devient grand devant t_{\max} .

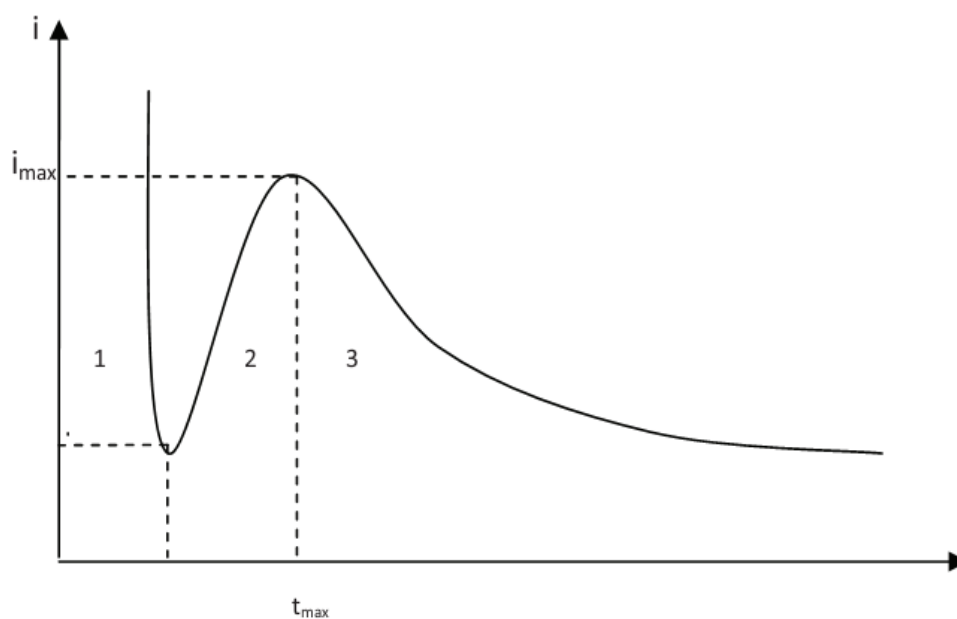


Figure II.6 : Schéma théorique de la courbe courant-temps

II.4.1.3. La spectroscopie d'impédance

Un processus électrochimique global peut être décomposé en plusieurs réactions chimiques et/ou électrochimiques élémentaires. Les techniques électrochimiques stationnaires (tracé de courbes courant-potentiel stationnaires) permettent de déterminer l'étape la plus lente qui limite la vitesse de réaction globale du processus, contrairement, la spectroscopie d'impédance

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

La spectroscopie d'impédance comporte de nombreux avantages. Les plus importants sont : i) une habilité expérimentale à faire des mesures d'une grande précision ; ii) une capacité à traiter les réponses théoriques avec des caractéristiques de courant potentiel linéaire ; iii) une large gamme de fréquences (entre 10^{-4} – 10^{+6} Hz) [12].

II.4.1.3.1. Principe de la méthode

Le principe de base de cette technique, également appelée impédance AC (Alternative current), est similaire à celui des techniques de polarisation DC (Direct current) standard et repose sur l'interprétation d'une relation courant-potentiel [13].

L'application des mesures d'impédance nécessite l'utilisation d'excitation de type alternatif (sinusoïdal). Une tension uniquement sinusoïdale s'exprime par la formule suivante :

$$E_t = E \sin \omega t \dots\dots (II.10)$$

Généralement, l'amplitude de la perturbation du potentiel est suffisamment faible pour que la réponse du système se comporte comme un circuit électrique linéaire (figure II.7).

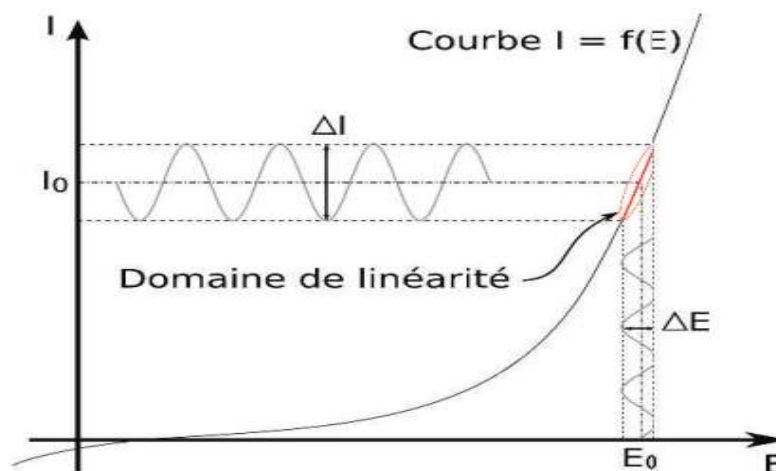


Figure II.7. Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [14].

L'impédance électrochimique $Z(\omega)$ se calcule pour chaque fréquence et est un nombre complexe [15].

$$Z = Z_{re} + j Z_{im} \text{ ou } Z(\omega) = \frac{E_t}{I_t} = |Z| \exp j\varphi = \frac{\Delta E}{\Delta I} (\cos \varphi + j \sin \varphi) \dots\dots (II.11)$$

Deux types de tracé sont utilisés pour décrire ces relations; ils sont illustrés sur la figure II.8, dans le cas d'une interface électrochimique constituée, d'un métal en cours de corrosion, l'impédance est ; $Z(\omega)$ avec:

$$Z(\omega) = R_e + 1/[(1/R_t) + j C_d \omega] \dots\dots\dots (II.12)$$

$Z(\omega)$ est tracé sur la figure II.8. (b) selon le formalisme de Nyquist le plan complexe ($-ImZ$, ReZ) avec la partie imaginaire négative portée au-dessus de l'axe réel comme il est habituel de le faire en électrochimie. Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée, aussi ces diagrammes permettent d'extraire les paramètres R_e (résistance de l'électrolyte) et R_t (résistance de transfert de charge), et de calculer la valeur de C_d (capacité de la double couche). Dans la figure II.8. (c), un tracé dans le plan de Bode permet d'observer les variations du logarithme décimal du module de Z en fonction du logarithme de la fréquence d'une part, le déphasage en fonction du logarithme de la fréquence d'autre part. C'est grâce à ces configurations précises que l'on peut compter le nombre d'étapes mises en jeu dans le mécanisme [16].

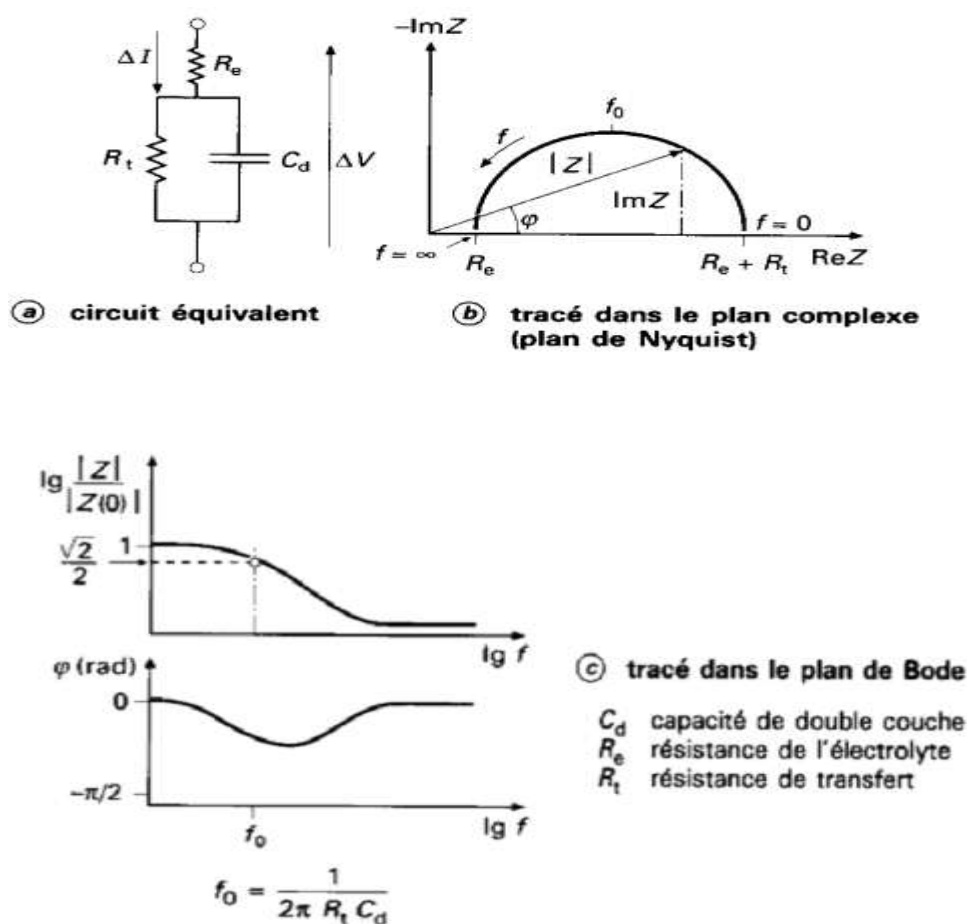


Figure II.8. Circuit équivalent et tracé de l'impédance d'une cellule électrochimique [14].

II.4.1.3.2. Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique [17-21]

a. Réaction faradique (transfert de charge pur)

La capacité de la double couche C_d , et la résistance de transfert de charge R , sont introduites en parallèle pour rendre compte du fait que le courant total traversant l'interface est la somme des

contributions distinctes du processus faradique et de la charge de la double couche. Comme le courant global traverse aussi la résistance non compensée de la solution électrolytique, le terme R_e , est introduit en série dans le circuit (Figure II.9 (a)). En pratique, les valeurs numériques de C_d et R_t dépendent du potentiel appliqué à l'interface, d'où la nécessité d'utiliser une perturbation sinusoïdale de faible amplitude pour déterminer, dans le plan complexe, les variations de l'impédance avec la fréquence. Le comportement du circuit équivalent, pour une réaction contrôlée par un processus d'activation, est représenté dans le plan complexe par un demi-cercle (Figure II.9 (b)). La résistance de transfert de charge R_t est définie comme l'intersection de la boucle avec l'axe réel à basse fréquence. La capacité de la double couche C_d est déterminée à partir de la réaction:

$$C_d = 1/R_t 2 \pi f_c \dots \dots \dots (II.13)$$

où f_c La fréquence correspondant au sommet du demi-cercle.

En pratique, la boucle capacitive (Figure II.9 (b)) n'est pas centrée sur l'axe des réels à cause de la dispersion en fréquence qui peut être liée à une hétérogénéité de surface qui rend une distribution de la vitesse de la réaction [22].

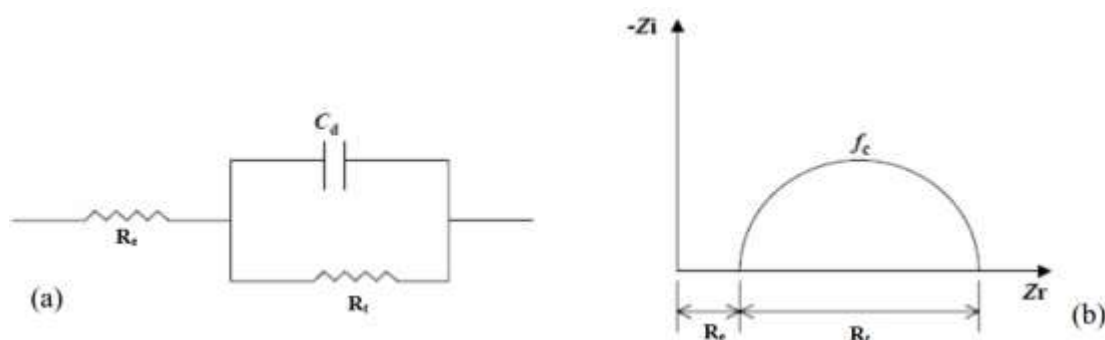


Figure II.9. a) Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges sans diffusion, b) diagramme d'impédance correspondant.

b. Diffusion

La diffusion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent, donc mesurable à basse fréquence. Pour une perturbation sinusoïdale de potentiel, le phénomène de diffusion se traduit par l'intervention d'une impédance complexe $Z(\omega)$, dite impédance de Warburg, qui représente en quelque sorte une résistance au transfert de masse et dont l'expression, en fonction de la fréquence angulaire, est:

$$Z(\omega) = (1-j) \sigma 2\pi f_c^{-1/2} \dots \dots \dots (II.14)$$

Où σ désigne le coefficient de Warburg. Cette relation implique qu'à chaque fréquence, les parties réelles et imaginaires de l'impédance de Warburg sont égales. Dans le plan complexe, l'impédance de Warburg est représentée par une droite à 45° des axes (Figure. II.10)

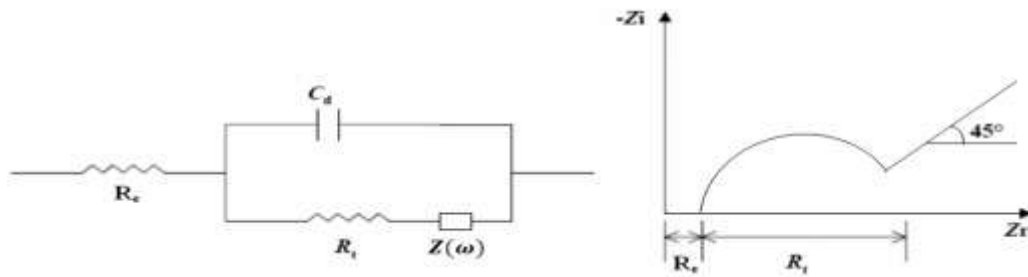


Figure II.10. Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion et diagramme d'impédance correspondant.

c. Adsorption à l'électrode

Les réactifs, les produits de la réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent être attirés sur l'électrode ou former des complexes chimiques sur celle-ci. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences (Figure II.11), La résistance de transfert de charge est donnée par le diamètre du demi-cercle observé aux hautes fréquences [23]

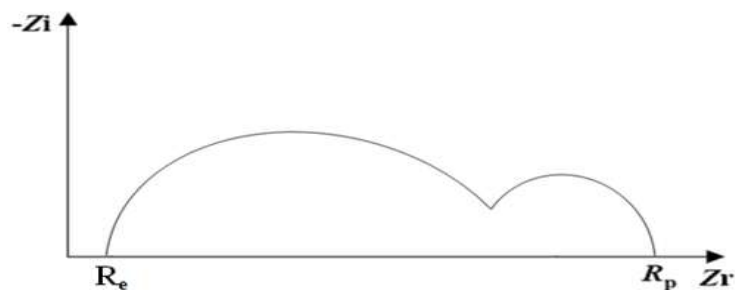


Figure II.11. Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance.

II.4.1.4. Mesures Mott-Schottky

Cette méthode est basée sur la formation de barrière de Schottky entre le matériel de semi-conducteur et l'électrolyte [24-26]. La technique implique de mesurer la capacité de la charge de l'espace région (C_{sc}) en fonction de la tension de l'électrode à condition déplétion et est basé sur la relation de mott schottky MS.

Par traitement de l'équation de poisson

$$\frac{p(x)}{\epsilon\epsilon_0} = -\frac{d^2E(x)}{dx^2} \dots\dots (II.15)$$

Pour une déplétion suffisamment grande donc $e\Delta E_{sc} \gg kT$, on obtient la relation

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 N_d A^2} \left(E - E_{bp} - \frac{kT}{e_0} \right) \dots\dots (III.16)$$

Cette dernière est appelé la relation de mott schottky [27].

où ϵ_0 est la constante diélectrique de l'espace libre ($8.85 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$), ϵ est la constante diélectrique relative du semi-conducteur, dans le cas de séléniure d'indium In_2Se_3 ($\epsilon = 7.2$), e_0 est la charge d'électron, N_d est la concentration des porteurs libres du semi-conducteur, A est le secteur en contact avec l'électrolyte, E est le potentiel appliqué, E_{bp} est le potentiel bande plate, k est la constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ Jk}^{-1}$), et T est la température absolue (298 K). Cette technique permet d'étudier les propriétés semi-conductrices des matériaux semi-conducteurs, ainsi, le tracé de $\frac{1}{C_{SC}^2}$ vs. E (figure II.12) nous permet d'obtenir plusieurs informations sur le matériau à analyser. Si le tracé a une pente positive le semi-conducteur est de type N, dans le cas contraire le semi-conducteur est de type P, l'extrapolation du tracé sur l'axe des potentiels nous donne directement la valeur du potentiel de bande plate E_{bp} , la valeur de la pente permet alors de calculer la concentration des porteurs libres du semi-conducteur N_d .

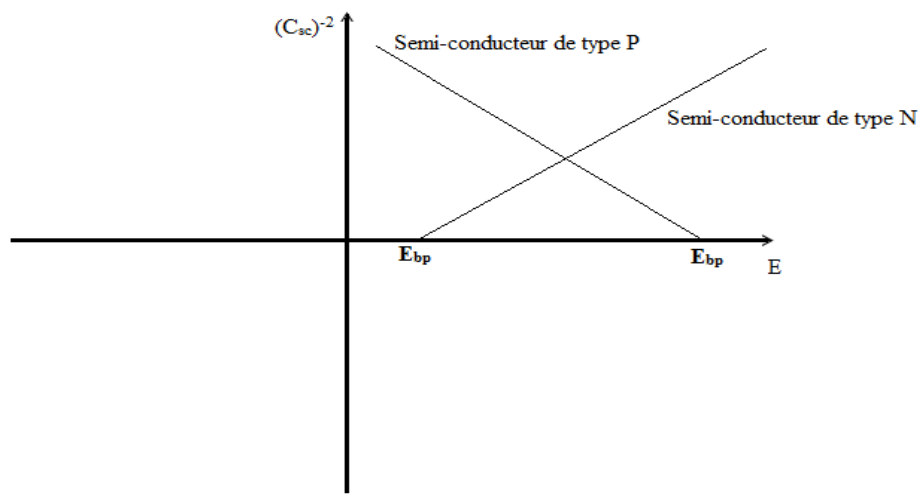


Figure II.12. Tracé de $\frac{1}{C_{SC}^2}$ vs. E pour un matériau semi-conducteur.

II.4.2. Techniques Physicochimiques

II.4.2.1. La spectrophotométrie UV-Visible

C'est une technique basée sur l'absorption de la lumière UV-Visible par le matériau à étudié, et l'analyse du spectre d'absorption ou de transmission enregistré dans le domaine de l'ultraviolet et du visible permet la détermination des caractéristiques optiques, ainsi l'étude des propriétés optiques des échantillons permet de déterminer le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [28].

Les spectres ont été enregistrés sur un spectrophotomètre UV-Vis de type Shimadzu UV-1800. C'est un spectrophotomètre à double faisceau et qui fonctionne à température ambiante. Le premier faisceau est réservé à la référence (le substrat de l'ITO déposé sur le verre), tandis que le second est réservé aux échantillons à caractériser (films de Se et In_2Se_3 déposés sur le substrat d'ITO qui à son tour recouvre une plaquette de verre). Le spectre enregistré représente la variation relative de la transmittance optique en fonction de la longueur d'onde, cette dernière peut varier de l'ultraviolet $\lambda = 200 \text{ nm}$ au proche de l'infrarouge $\lambda = 4000 \text{ nm}$. L'équipement est piloté par un PC et le traitement des données s'effectue par un logiciel nommé UVProbe 2.42. Le principe de fonctionnement de l'appareil de mesure est représenté sur la figure II.13.

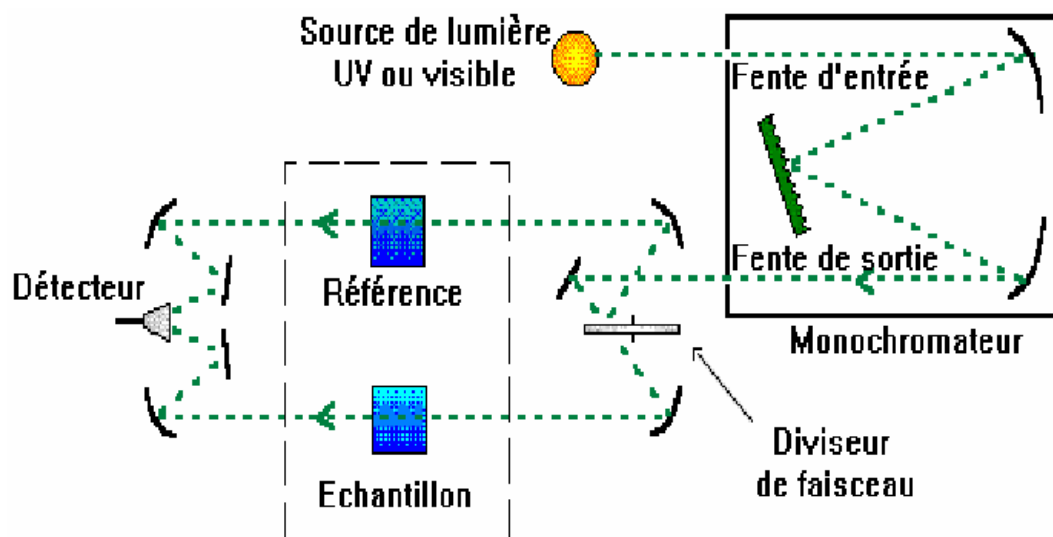


Figure II.13. Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

Pour un semi-conducteur, la détermination du type de transition direct ou indirect ainsi que l'évaluation de la largeur de la bande interdite peuvent être effectuée par cette méthode.

Un semi-conducteur absorbe la lumière en deçà d'une certaine longueur d'onde λ_g que l'on peut relier au gap par l'équation [28]:

$$\lambda_g (nm) = \frac{1240}{E_g} (eV) \dots \dots \dots (II.17)$$

L'extinction de lumière correspondante suit une loi exponentielle :

$$I = I_0 \exp(-\alpha l) \dots \dots \dots (II.18)$$

où l est la longueur de pénétration de la lumière et α l'inverse de la longueur d'absorption (le coefficient d'absorption optique) qui est une fonction de l'épaisseur d , de la transmittance T et du coefficient de réflexion R du semi-conducteur, il est donné par la formule suivante [29-32].

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{2T} + \left(\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right)^{1/2} \right] \dots \dots \dots (II.19)$$

Le coefficient de réflexion est donné par l'équation suivante :

$$R = \frac{(n_R - 1)^2}{(n_R + 1)^2} \dots \dots \dots (II.20)$$

avec n_R l'indice de réfraction.

D'autre part le coefficient d'absorption est une fonction de l'énergie des photons incidents ($h\nu$) et de la largeur de la bande interdite (l'énergie de gap) E_g , il est donné par la formule suivante [33]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \dots \dots \dots (II.21)$$

A est une constante qui dépend également de l'indice de réfraction du matériau, de la masse réduite et de la vitesse de la lumière dans le vide, l'exposant n dépend du type de transition:

Pour un gap direct (rutile), $n=0,5$ et pour un gap indirect (anatase) $n=2$. Il est donc possible, pour chaque type de particules, de tracer la courbe :

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = f(h\nu) \dots \dots (II.22)$$

Près du seuil d'absorption, on retrouve une fonction affine. L'intersection de la partie affine de la courbe et de l'axe des abscisses correspond au gap E_g . En mesurant l'absorbance on peut remonter à α :

$$A = \log \frac{I}{I_0} \propto \alpha \dots \dots (II.23)$$

Les films étant fortement diffusant, la transmission et la réflexion totale des films ont été mesurées à l'aide d'une sphère intégrante. L'absorbance a été déterminée selon la formule :

$$A = \log \frac{100}{R+T} \dots \dots (II.24)$$

II.4.2.2. La diffraction des rayons x (DRX)

Cette technique est non destructive et permet de déterminer les paramètres cristallins ainsi que les orientations de croissance cristallographique des phases cristallisées présentes dans les films. Elle permet également de déterminer les contraintes résiduelles et la taille moyenne des grains. Le principe de la DRX consiste à irradier un matériau cristallisé par un faisceau de rayons X monochromatique. Chaque atome du cristal diffuse une onde, qui se propage dans toutes les directions (figure II.14). Les ondes issues des différents atomes interfèrent de manière constructive lorsque la différence de marche (AB+BC) (voir Figure II. 14) est égale à un multiple entier n de la longueur d'onde λ du rayonnement incident. Ceci définit la loi de Bragg [34]:

$$2D_{hkl} \sin \theta = n\lambda \dots \dots (II.25)$$

Avec

$d(hkl)$: distance interréticulaire, c'est -à -dire distance séparant les plans d'indice (hkl); θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié; n : ordre de la diffraction; λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

Donc la diffraction a lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée. Nos mesures ont été effectuées sur un diffractomètre de type Philips X'Pert, utilisant la géométrie (θ , θ_{scans}). Dans cette configuration, l'échantillon est maintenu horizontal et immobile, cependant, le tube à rayon X et le détecteur se déplacent symétriquement. Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation $CuK\alpha$,

ayant une longueur d'onde de 1.5406 \AA , avec une tension d'accélération de 30 kV et un courant de 40 mA.

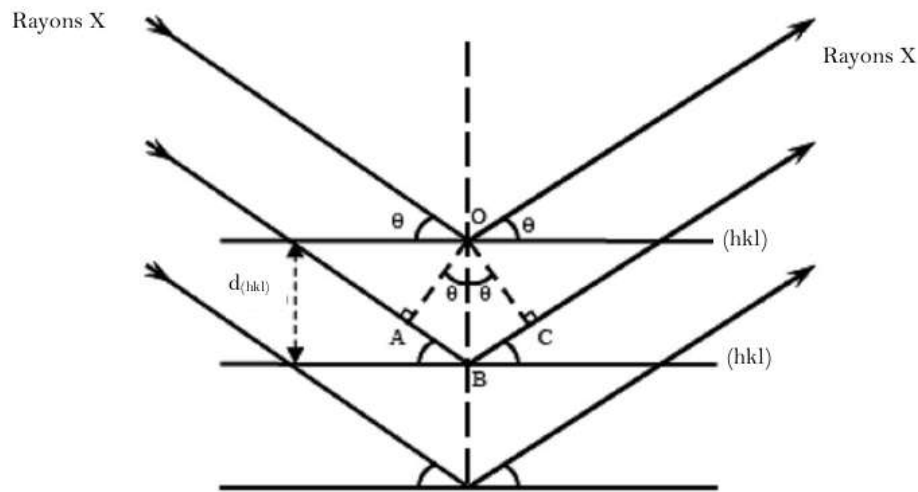


Figure II.14. Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

Pour l'identification des pics observés sur les spectres de diffraction, nous utilisons les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards card). L'analyse des diffractogrammes obtenus permet d'accéder à des renseignements sur la microstructure de l'échantillon, tels que le calcul des paramètres suivants :

a. La distance interréticulaire d_{hkl}

On calcul la distance interréticulaire d_{hkl} à partir de la formule de Bragg (Equation (II. 25)):

$$D_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \dots \dots \dots (II.26)$$

b. Les paramètres de maille

La distance interréticulaire d_{hkl} donnée par l'Equation (II.26) peut être donnée également par la formule suivante :

$$\frac{1}{D_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \dots \dots \dots (II.27)$$

La résolution de ces deux équations (Eqs. (II.26) et (II.27)) pour deux plans (hkl) nous permet la détermination des paramètres a, b et c selon le réseau cristallin du matériau.

c. Le taux de texturation $R_{I(hkl)}$

Le taux de texturation des couches élaborées $R_{I(hkl)}$ est défini, comme le rapport de l'intensité de la raie (hkl) la plus intense et la somme des intensités de toutes les raies du spectre DRX [35]:

$$R_{I(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}}{\sum I_{(hkl)}} \dots \dots \dots (II.28)$$

Avec I_{hkl} est l'intensité du pic qui correspond aux plans (hkl).

d. La taille moyenne des cristallites et microdéformation

L'effet de la taille des cristallites apparaît sous forme d'élargissement de la raie de diffraction sur le spectre DRX, cet élargissement est inversement proportionnel à la taille moyenne des cristallites. En effet, la formule de Scherrer permet d'estimer la taille moyenne des cristallites à partir de la largeur à mi-hauteur de la raie la plus intense sur le diffractogramme [34,36]:

$$C_s(A^\circ) = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \dots \dots \dots (II.29)$$

C_s est la dimension moyenne des cristallites dans la direction normale au plan (hkl) diffractant en Angström;

K est le facteur de forme qui égal à 0.9 lorsque la largeur est à mi-hauteur;

b est la largeur à mi-hauteur de la raie la plus intense corrigée, elle est en Rad, et estimée comme suit:

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{ins}^2} \dots \dots \dots (II.30)$$

Avec

β_{exp} : représente la largeur à mi-hauteur observée sur le diagramme expérimentale de diffraction;

β_{int} : représente l'élargissement instrumental, elle est plus faible que celle induite par l'échantillon.

θ : angle de diffraction du pic (hkl);

λ : longueur d'onde de la radiation X utilisée en A° .

En utilisant la taille des cristallites C_s , la densité des dislocations d ainsi que les microdéformations sont évalués respectivement par les équations suivantes [37] :

$$\delta = \frac{1}{C_s^2} \dots\dots\dots (II.31)$$

$$\varepsilon = \frac{1}{4} \beta \cos\theta \dots\dots\dots (II.32)$$

II.4.2.3. La Microscopie électronique à balayage (MEB)

Parmi toutes les techniques de caractérisation des matériaux, la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à un analyseur RX fait partie des moyens d'investigation analytiques puissants.

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe ($\times 10$) à celle du microscope électronique en transmission ($\times 500.000$ ou plus). Ces images frappent en premier par le rendu très parlant du relief et la grande profondeur de champ.

Le MEB conventionnel fonctionne dans un vide ordinaire (10^{-5} à 10^{-6} mbar); les échantillons peuvent être massifs, de dimension allant de 1 mm (particules) à une dizaine de cm de diamètre, voire plus (prélèvements industriels). Le MEB à pression contrôlée (dit environnemental ou low vacuum) permet l'observation dans un vide allant jusqu'à 30 mbar, rendant ainsi possible l'examen d'échantillons humides ou gras (ech. biologiques), d'isolants sans métallisation préalable (céramiques, métaux corrodés), voire en présence de liquide. Equipé de détecteurs appropriés, le MEB permet de faire entre autres de la microanalyse X, analyse élémentaire locale.

Le principe du microscope électronique à balayage illustre dans la figure II.15, Il consiste de balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'une sonde électronique. Son fonctionnement se base sur l'utilisation du canon thermoélectronique : un faisceau d'électrons est produit par le chauffage sous vide d'un filament de tungstène ou d'une cathode d'hexaborure de lanthane (LaB_6). Il est attiré par une anode et accéléré par une tension d'accélération modulable pour venir, après avoir traversé des lentilles électromagnétiques et des bobines déflectrices, percuter la surface de l'échantillon en le balayant suivant 2 axes perpendiculaires [38,39].

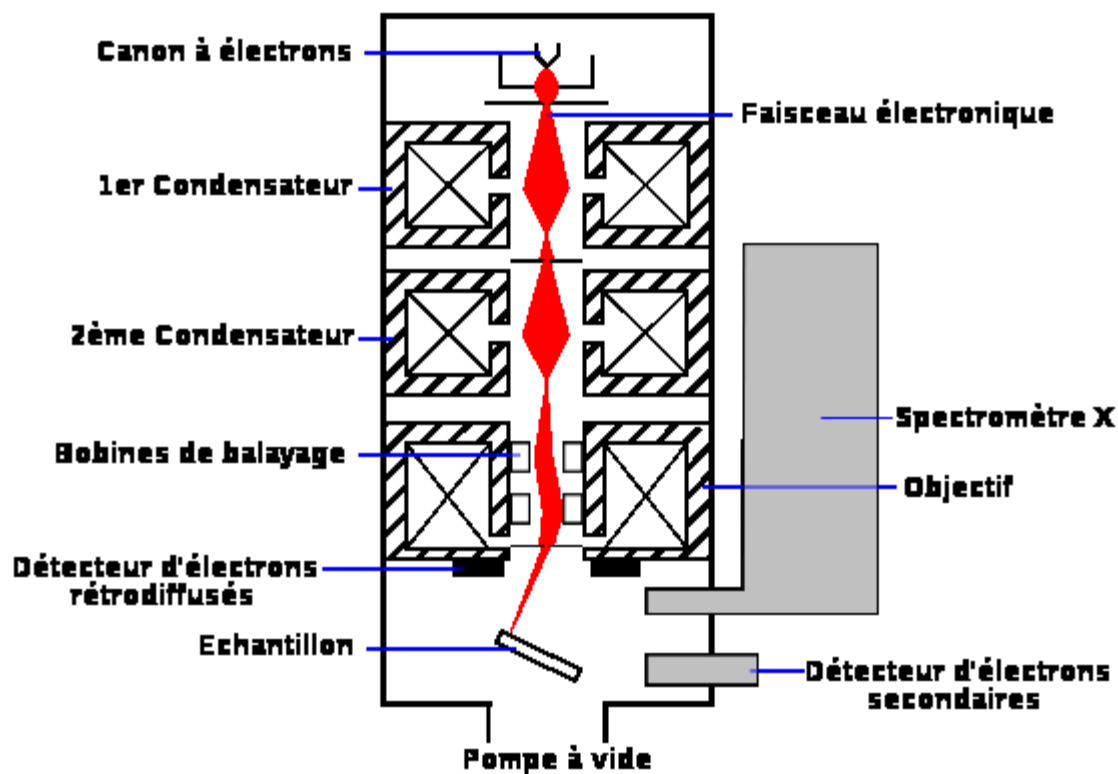


Figure II.15. Schéma de principe d'un MEB

Lors de l'interaction des électrons incidents avec la surface du film, des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des électrons de Auger et des rayons X sont produits (figure II.16).

Les électrons secondaires sont éjectés du nuage électronique de l'atome lorsque l'électron incident cède une quantité de son énergie, ils sont sensibles aux variations de la surface de l'échantillon.

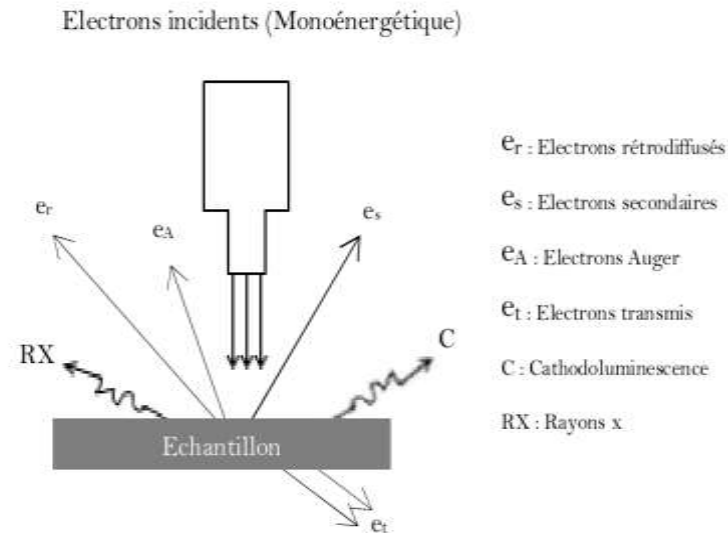


Figure II.16. Interactions électrons matières

Les électrons rétrodiffusés proviennent de l'interaction des électrons primaires avec le noyau, ils sont sensibles au numéro atomique.

Les électrons Auger proviennent de la désexcitation de l'atome après éjection d'un électron d'une couche profonde, ils sont sensibles au type de liaisons chimiques.

Les rayons X sont issus de la désexcitation de l'atome, ils donnent des informations sur la composition chimique de la couche.

Les produits d'interaction, cités ci-dessus, sont collectés par des détecteurs de grande efficacité et se transmettent par la suite à l'écran cathodique sous forme de signaux électriques. L'échantillon à caractériser par le MEB doit être conducteur. Pour un échantillon isolant, on doit d'abord le métalliser par une couche fine, généralement en carbone ou en or, dont le but est d'éviter l'accumulation des électrons sur sa surface qui rend l'observation impossible. Notons qu'il y a aussi des MEB qui sont équipés d'une chambre de recuit, ce système permet de faire des analyses en température in situ. Le microscope utilisé dans notre analyse est de type JSM-6360.

II.4.2.4. Spectroscopie de diffusion Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive de haute résolution, basée sur la diffusion inélastique des photons. En effet, lorsqu'une lumière monochromatique de fréquence ν_0 éclaire un matériau, la plupart de la lumière est diffusée à la fréquence ν_0 (diffusion élastique), alors qu'une très petite fraction est diffusée à la fréquence $\nu_0 \pm \Delta\nu$ (diffusion inélastique). La diffusion élastique est la diffusion Rayleigh, alors que l'inélastique est la diffusion

Raman. Dans un réseau cristallin ou dans une molécule, les atomes et les ions sont constamment soumis à des mouvements de rotation et/ou vibration, les fréquences de ces oscillations sont bien définies et dépendent de la masse des particules impliquées. Le modèle présenté en figure II.17 décrit la diffusion via une onde perturbatrice et un état virtuel.

Lorsque un photon d'énergie $h\nu_0$, bien supérieure à la différence d'énergie entre deux états vibrationnelles ou rotationnelles interagit avec une molécule, cette dernière atteint un niveau vibrationnel (ou rotationnel). En se désexcitant à un niveau autorisé un photon est émis. L'énergie de ce photon est conditionnée par deux processus :

1. Le photon diffusé possède une énergie $h\nu_0$. La molécule n'a pas changé d'état ; elle acquiert le même niveau d'énergie qu'avant l'interaction avec le photon incident.
2. Le photon diffusé possède une énergie $h(\nu_0 \pm \Delta\nu)$.
 - Le photon diffusé à une énergie inférieure $h(\nu_0 - \Delta\nu)$ au photon incident. La molécule en se désexcitant a atteint un niveau d'énergie supérieure à son état initial. Il se présente une diffusion Raman Stokes.
 - Le photon diffusé supérieure $h(\nu_0 + \Delta\nu)$ au photon incident. La molécule a alors atteint un état inférieur à son état initial. Il se présente une diffusion Raman anti-Stokes

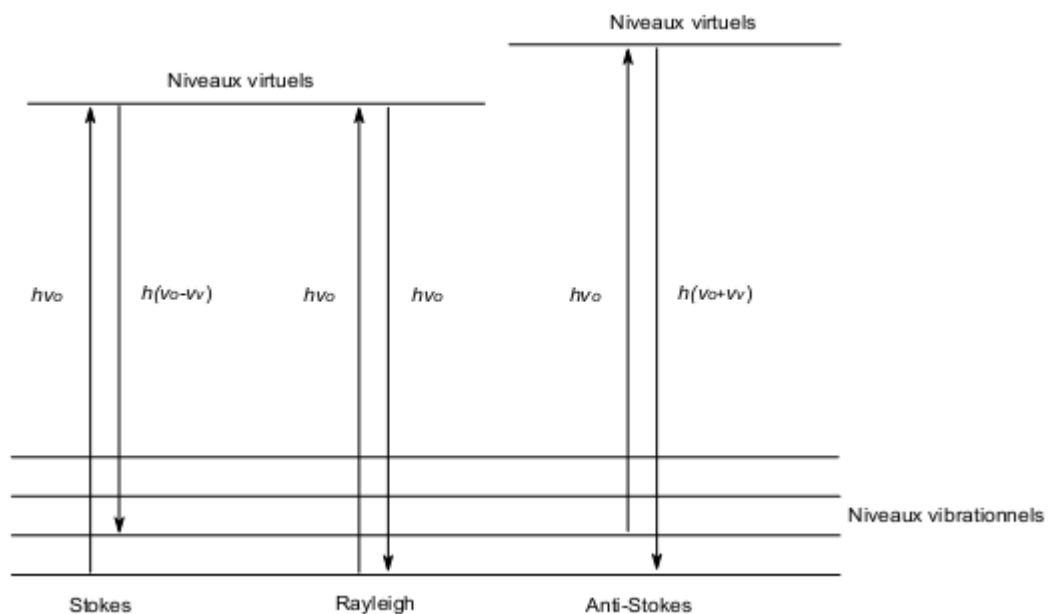


Figure II.17. Modèle idéal de la diffusion Rayleigh et Raman [40].

Chaque matériau a un ensemble de valeurs $\Delta\nu$ caractéristiques de la structure poly-atomique et de la nature des liaisons chimiques qui le forment. La représentation des intensités de la lumière réfléchie en fonction de la différence d'énergie constitue un spectre Raman. Ce spectre est formé par une bande principale ou Rayleigh et deux bandes secondaires correspondant à la bande Raman Stokes et à la bande Raman anti-Stokes. Cependant, la diffusion Raman Stokes est environ 100 fois plus intense que la diffusion Raman anti-Stokes, donc par simplicité l'analyse par spectroscopie Raman se réduit à l'étude de la bande Raman Stokes.

Dans le cas particulier de la structure chalcopyrite, ils existent 24 modes de vibration. Ainsi, les modes de vibration du composé CIGS peuvent être exprimés comme une somme de 3 modes acoustiques (les atomes vibrent en phase) et de 21 modes optiques (les atomes vibrent en opposition de phase). Ces modes sont classés d'après la symétrie des déplacements atomiques, ce qui est exprimé dans la notion de la théorie des groupes par [41]:

$$\Gamma_0 = A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 4B_2 + 7E \dots\dots\dots(II.33)$$

Où les modes acoustiques sont :

$$\Gamma_{ac} = B_2 + E \dots\dots\dots(II.34)$$

Et les modes optiques sont :

$$\Gamma_{opt} = A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 3B_2 + 6E \dots\dots\dots(II.35)$$

Cependant, dans des conditions optimales d'expérimentation, il y a seulement 13 modes actifs qui peuvent être mesurés par spectroscopie Raman, car le mode A_2 est un mode optiquement inactif. Donc, le mode final mesurable est :

$$\Gamma_{Raman} = A_1 + 3B_1 + 3B_2 + 6E \dots\dots\dots(II.36)$$

Où les modes B_2 et E sont des modes Raman polaires actifs et les modes A_1 et B_1 sont les modes Raman non polaires actifs [42,43].

Pour les analyses de spectroscopie Raman effectuées dans cette étude, un spectromètre RENISHAW inVia Raman microscope a été employé, avec une excitation laser de longueur d'onde égale à 633 nm (laser YAG/Nd doublé), un filtre D1, et un temps d'intégration de 120 secondes. Le spectre obtenu résulte de la moyenne de deux acquisitions.

Références

- [1] M. Pourbaix, "Atlas d'équilibre électrochimique à 25°C", (1963). p. 439, 557.
- [2] F. Bedioui, "Voltampérométrie sur électrode solide. Introduction", Technique de l'Ingénieur. P. 2125.
- [3] J. Besson ; J. Guittou, "manipulations d'électrochimie", 6^e éd, paris (1972). p. 174, 175.
- [4] B. le Gorrec, "thermodynamique et cinétique électrochimique expérimentale", (2005).
- [5] Paunovic, M., M. Schlesinger, and D.D. Snyder, Fundamental considerations, in Modern electroplating, M. Schlesinger and M. Paunovic, Editors. 2010, John Wiley & Sons: New York. p. 1-32.
- [6] A. J. Bard, L.R. Faulkner "Electrochemical Methods Fundamentals and Application" John Wiley & Sons, Inc. second edition (2001).
- [7] M. A. Brett et A.M.O. Brett, "Electrochemistry Principles, Methods, and Applications", Oxford University Press Inc., New York (1994).
- [8] Cynthia G. Zoski, "Handbook of Electrochemistry", Elsevier (2007).
- [9] B. Trémillon, Electrochimie Analytique et Réaction en Solution, Tome 2, édition Masson, Paris (1993).
- [10] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, A. I. Barrado, R. Pardo, E. Barrado, A. M. Martinez, Electrochim. Acta, 50 (2005) 2047.
- [11] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, E. Barrado, A.M. Martinez, Electrochim. Acta, 51 (2005) 1941.
- [12] AJ. Bard and LR. Faulkner, "Electrochemical methods : Fundamentals and applications". 2001: John Miley & sons, Inc.
- [13] S. Reider ; R. A. Ryder and I. Wagner, "Internal Corrosion of Water Distribution Systemes", American Water Works Association Research Foundation & DVGW-Technologiezentrum Wasser, Second Edition. American Water Works Association, Denver, CO, 1996.
- [14] C. Gabrielli, "Méthodes électrochimiques *Mesures d'impédances*", techniques de l'ingénieur. PE 2210.

- [15] C. Fernandez-Sanchez ; C.J. McNeil and K. Rawson, "Electrochemical impedance spectroscopy studies of polymer degradation: application to biosensor development. Trends in Analytical Chemistry", 2005. 24(1): p. 37-48.
- [16] C. Gabrielli ; M Kaddam ; H Takenouti ; VU Quang kinh ; F. Bourelier, *Electrochimica Acta*, 24 (1979) 61.
- [17] P.Delahay, "New Instrumental Methods in Electrochemistry, Wiley-Interscience", New-York, (1954).
- [18] M. Sluyters-rehbach & J.H. Sluyters, "1. ELECTROAN". *Chem* ; 4,1 (1970).
- [19] D.C. Grahame, *J. ELECTROCHEM. Soc*, 99 (1952) 370.
- [20] L. Pospisil & R. Delevie, *J. ELECTROAN. Chem*, 22 (1969) 227.
- [21] H. Moreira & R. Delevie, 1. *ELECTROAN. Chem*, 29 (1971) 353.
- [22] F. Dabosi ; C. Deslouis ; M. Duprat & M. Keddama, 1. *ELECTROCHEM. Soc*, 130 (1983) 761.
- [23] K. Hladky ; L.M. Callow & I.L. Dawson, *Br. Corros. J* ; 15(1) (1980) 20.
- [24] J. Rousset, E. Saucedo, D. Lincot, *Chem. Mater.*, 21 (2009) 534.
- [25] C.F. Windisch, G.J. Exarhos, *J Vac Sci Technol.*, 18 (2000) 1677.
- [26] I. Mora-Sero, F. Fabregat-Santiago, B. Denier, J. Bisquert, R. Tena-Zaera, J. Elias et al., *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 203117.
- [27] S.R. Morrison, *Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes* (Plenum Press, New York, 1980).
- [28] A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Chemical Reviews*, 95(1995) 49.
- [29] Gonzalez-Hernandez, J., Gorley, P.M., Holrley, P. P., Vartsabyuk, O.M., Vorobiev, Yu .V., *Thin Solid Films*, 403-404 (2002) 471.
- [30] Yamaguchi, T., Yamamoto, Y., Tanaka, T., Tanashi, N., Yoshida, A., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 50 (1998) 1.
- [31] C.J. Huang, T.H. Meen, M.Y. Lai, W.R. Chen, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 82 (2004) 553.
- [32] M.S. Sadigov, M. Ozkan, E. Bacaksiz, M. Altunbas, A.I. Kopya, *J. Mater. Sci.*, 34 (1999) 4579.
- [33] R.P. Singh, S.L. Singh, S. Chandra, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, , vol. 19 (1986) 1299.

- [34] B.D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction", Addison-Wesley, Reading, MA (1972) p. 102.
- [35] J. Muller, J. Nowoczin, H. Schmitt, Thin Solid Films 496 (2006) 364.
- [36] P. Scherrer, Gott. Nachr. 2 (1918) 98.
- [37] M. Dhanam, P.K. Manoj, R. R. Prabhu, J. Cryst. Growth 280 (2005) 425.
- [38] P. Echlin "Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis" Springer, (2009).
- [39] S. Amelinckx, D. van Dyck, "Electron Microscopy" VCH Weinheim (1997).
- [40] D. J. Gardiner, "Introduction to Raman Scattering," in Practical Raman Spectroscopy (D. D. J. Gardiner and D. P. R. Graves, eds.), pp. 1–12, Springer Berlin Heidelberg, 1989.
- [41] J. Álvarez-García, V. Izquierdo-Roca, and A. Pérez-Rodríguez, "Raman Spectroscopy on Thin Films for Solar Cells," in Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells (D. Abou-Ras, T. Kirchartz, and U. Rau, eds.), pp. 365–386, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
- [42] H. Tanino, T. Maeda, H. Fujikake, H. Nakanishi, S. Endo, and T. Irie, "Physical Review B, 45(1992) 13323.
- [43] S. Roy, P. Guha, S. N. Kundu, H. Hanzawa, S. Chaudhuri, and A. K. Pal, Materials chemistry and physics, 73 (2002) 24.

*Chapitre III : Résultats
et discussions*

III.1. Introduction :

Dans ce chapitre nous exposons les résultats expérimentaux de l'étude électrochimique et l'élaboration du dépôt de sélénium, d'indium et de l'alliage sélénium-indium ainsi que les résultats de caractérisation des dépôts élaborés. Nous avons étudié l'effet du potentiel et du substrat (platine et ITO) sur le comportement électrochimique de chaque bain de déposition (bain de sélénium, indium et indium-sélénium), et sur le mécanisme de déposition et les propriétés du dépôt obtenu de chaque élément (sélénium, indium et leur alliage indium-sélénium).

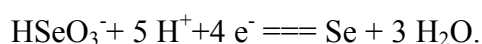
III.2. Electrodeposition du sélénium (Se) dans un milieu de citrate de sodium

III.2.1. L'étude électrochimique

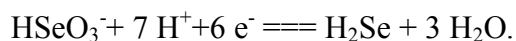
La figure (III.1) présente deux voltammogrammes d'une solution aqueuse de SeO_2 (50 mM) tracées sur des électrodes de platine (a) et d'ITO (l'oxyde d'étain dopé par l'indium) (b) dans un milieu de citrates de sodium (0.15M) à $\text{pH}=4.3$ avec une vitesse de balayage de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Dans La figure (III.1.a) on observe au balayage aller à partir du potentiel d'abandon vers le coté cathodique deux pics C_1 (à -0.82 V/ECS) et C_2 (à -0.97 V/ECS) dues respectivement à la formation de (Se) électrodéposé et dégagement de H_2Se (équations (1) et (2)) [1-5].

Dans La figure (III.1.b), on peut observer également deux pics cathodiques de réduction C_1 et C_2 . Le pic C_1 situé à -0.82 V/ECS serait relatif à la formation de film mince de sélénium sur l'ITO, le pic C_2 situé à -1.02 V/ECS correspondrait à la formation de H_2Se gazeux. Dans ce cas l'électro-réduction irréversible de l'oxyde d'étain pourrait s'effectuer également [6].



$$E^0 = 0.778 - 0.0739 \text{ pH} + 0.0148 \log [\text{HSeO}_3^-]. \dots\dots\dots (\text{III.1})$$



$$E^0 = 0.386 - 0.0690 \text{ pH} + 0.0098 \log ([\text{HSeO}_3^-]/[\text{H}_2\text{Se}]) \dots (\text{III.2})$$

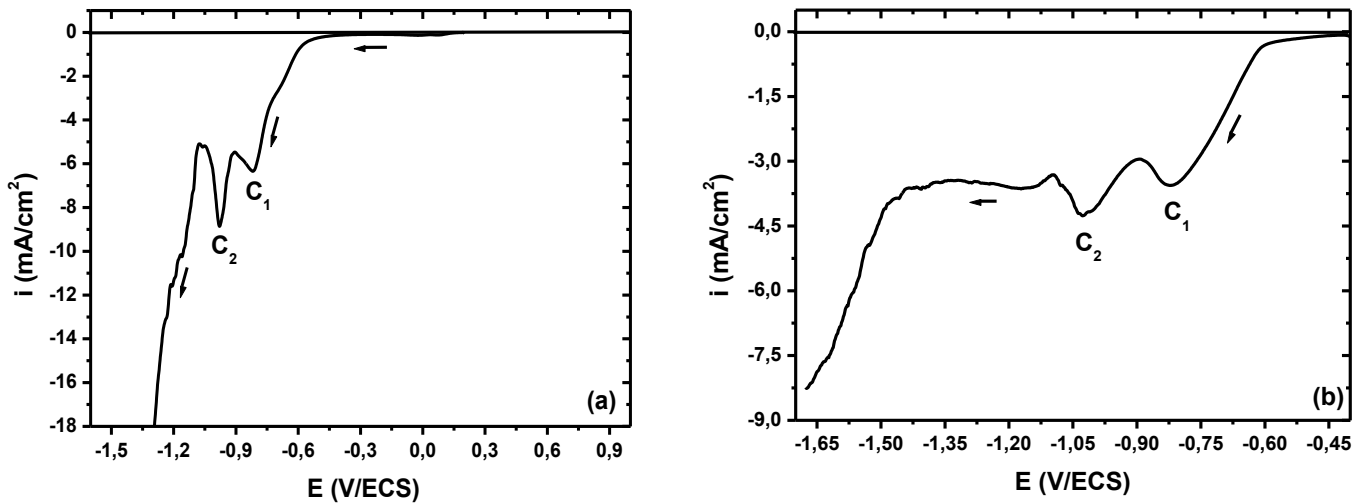


Fig. III.1. Voltampérogrammes linéaires de solution aqueuse de SeO_2 (50 mM) dans un milieu de citrates de sodium (0.15 M) (pH = 4.3) sur une électrode de platine (a) et d'ITO (b) avec une vitesse de balayage $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$.

La figure III.2 représente l'évolution de la densité de courant du pic correspond à la formation du sélénium C_1 en fonction de la vitesse de balayage de potentiel v sur les deux électrodes platine (a,a') et l'ITO (b,b'). Les figures (III.2.a et b) montrent que la densité de courant i_{crit} et le potentiel de flade E_f du pic augmentent avec l'augmentation de la vitesse de balayage de potentiel v . Les figures III.2.a' et b' confirment la variation linéaire de la densité de courant critique du pic avec la racine carrée de la vitesse de balayage selon l'équation :

$$i_{crit} = 2.99 \cdot 10^5 z\sqrt{\alpha z} \cdot C \sqrt{D} \sqrt{v} = a \cdot \sqrt{v} \dots\dots\dots(III.3)$$

Tel que :

α le coefficient de transfert,

z le nombre d'électrons transférés,

C la concentration,

D le coefficient de diffusion.

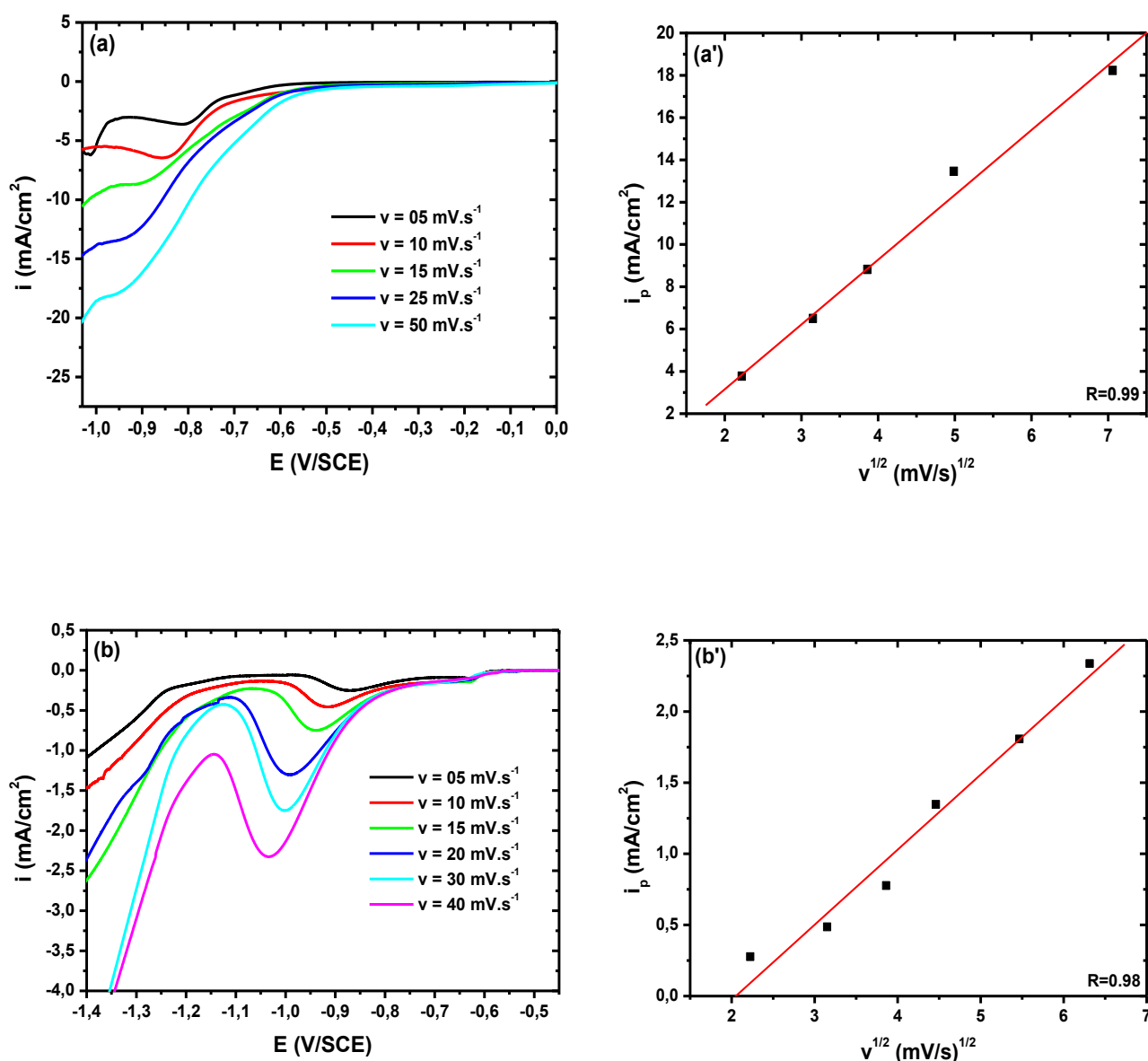


Fig. III.2. Effet de la vitesse de balayage sur le pic cathodique C_1 sur l'électrode de platine (a, a') et l'ITO (b, b').

La figure (III.3) présente la mesure d'impédance de Nyquist et de Bode pour différents potentiels de dépôt de sélénium sur une électrode de platine dans la gamme de fréquence de 50 kHz à 100 mHz où l'on observe la diminution des boucles faradiques avec l'augmentation de potentiel de dépôt suite à l'augmentation de vitesse de dépôt ; indiquant la formation de couches de sélénium ayant une conductivité certaine. Dans cette figure, on peut observer également de petites boucles inductives aux basses fréquences pour certains potentiels appliqués dues à l'adsorption des espèces de la solution électrolytique sur l'électrode (probablement de l'ion citrate).

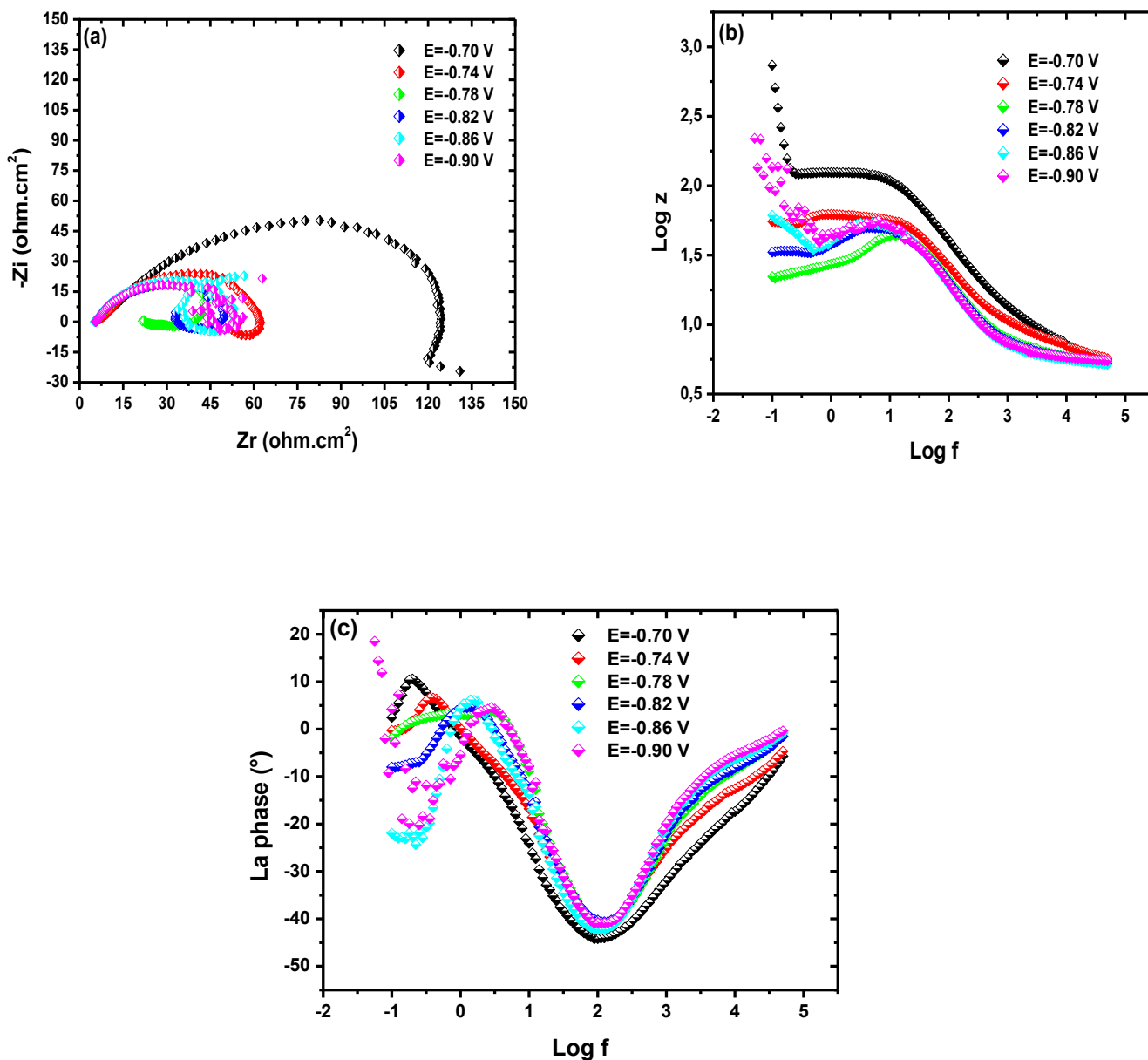


Fig.III.3. diagrammes d'impédance de Nyquist (a) et de Bode ((b), (c)) tracés lors de l'électrodéposition de sélénium sur le platine à différents potentiels.

Les valeurs de la capacité de la double couche électrochimique C_d , la résistance de l'électrolyte R_{el} et la résistance de transfert de charge R_{tc} pour chaque potentiel imposé sont rassemblés dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Valeurs de la capacité de la double couche électrochimique C_d , la résistance de l'électrolyte R_{el} et la résistance de transfert de charge R_{tc} en fonction du potentiel imposé.

$E(mV/ECS)$	$C_d (\mu F/cm^2)$	$R_{el} (ohm. cm^2)$	$R_{tc} (ohm. cm^2)$
-0.70	60.03	7.56	132.5
-0.74	79.25	7.33	56.22
-0.78	88.95	6.00	44.72
-0.82	102.3	5.71	49.11
-0.86	111.2	5.45	57.21
-0.90	106.3	5.45	53.30

III.2.2. Mécanisme d'électrocristallisation

Afin de déterminer le mécanisme de nucléation et croissance du dépôt de sélénium sur le platine et l'ITO nous avons tracés des chronoampérogrammes correspondent aux potentiels d'électrodépositions. La figure III.4 représente la variation de la densité de courant en fonction du temps tracée pour les deux substrats à différents potentiels imposés où on observe une chute de courant au début due à la charge de la double couche électrochimique et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes sur les sites actifs de la surface de l'électrode, ensuite le courant augmente progressivement jusqu'à un maximum (i_m) correspond à un temps maximale (t_m) suite à la croissance des germes qui se traduit par la croissance du nombre de sites actifs de la surface de l'électrode, enfin le courant décroît et s'étend vers une valeur constante (courant limite) ce qui conduit à un régime de diffusion qui limite le processus [7,8]. On n'observe également que l'augmentation de la densité de courant maximale (i_m) et la diminution du temps maximal (t_m) avec l'augmentation du potentiel imposé. Cela montre que l'accélération des phénomènes d'électrocristallisation est favorisée de plus en plus que les potentiels imposés sont suffisamment cathodiques. Ceci est une réponse typique du courant transitoire d'un processus électrochimique de nucléation et de croissance (3D) sous contrôle diffusionnel [9,10].

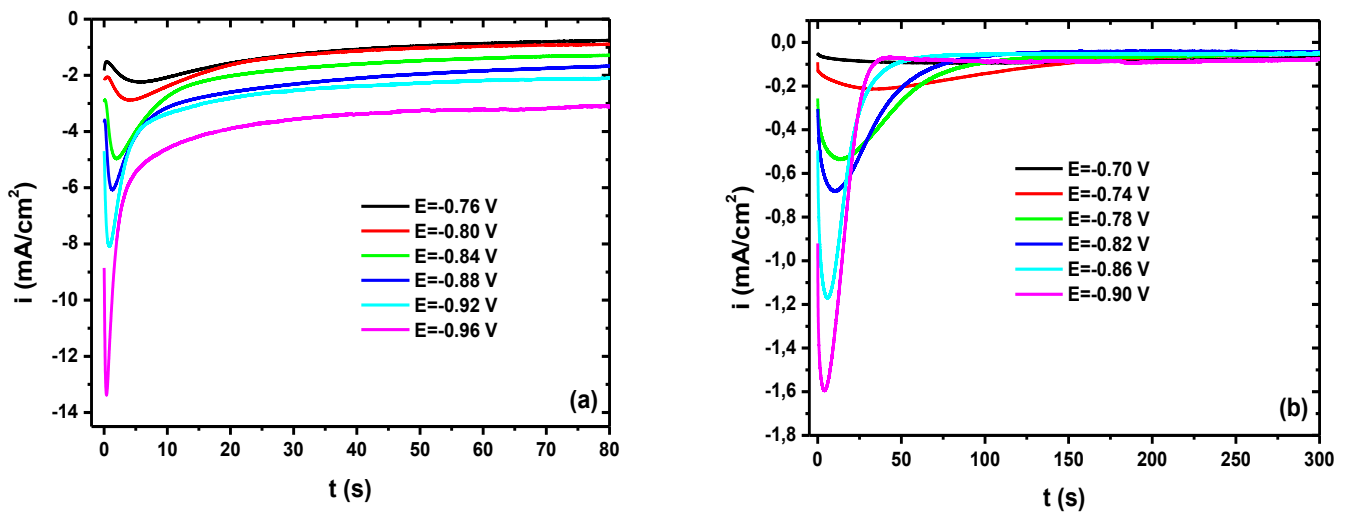


Fig III.4. Chronoamperogrammes pour l'électrodéposition de sélénium à différents potentiels imposés à partir d'une solution aqueuse de SeO₂ (50 mM) dans un milieu de citrate de sodium (0.15 M) (pH = 4.3) sur une électrode de platine (a) et d'ITO (b).

Il est possible d'analyser les premiers stades d'électrodéposition qui correspondent les premiers parties des chronoampérogrammes $t < t_m$, C'est-à-dire, avant que l'étape de diffusion limitante s'établisse pour déterminer le mécanisme de nucléation, dans ce cas, selon le modèle de Scarifker-Hills, on a une variation linéaire de la densité de courant i en fonction de $t^{1/2}$ ($i = f(t^{1/2})$ est une droite) pour la nucléation instantané et une variation linéaire de $i = f(t^{3/2})$ pour la nucléation progressive selon les équations 4 et 5 [9,11].

$$i = zFD^{3/2}C^{1/2}N_0Kt^{1/2}, \quad K = \left(\frac{8\pi CM}{\rho}\right)^{1/2} \dots\dots\dots (III.4)$$

$$i = zFD^{3/2}C^{1/2}AN_0K't^{3/2}, \quad K' = \frac{4}{3} \left(\frac{8\pi CM}{\rho}\right)^{1/2} \dots\dots\dots (III.5)$$

Tel que z est le nombre d'électrons mise en jeu, C est la concentration des espèces électroactives, F est le faraday, D est le coefficient de diffusion et N_0 la densité de nucléation (c'est le nombre de sites actifs par unité de surface).

La figure III.5 porte les courbes $i = f(t^{1/2})$ et $i = f(t^{3/2})$ pour les premiers stades des chronoampérogrammes obtenues précédemment, dans ces courbes on observe une linéarité idéale pour les courbes $i = f(t^{1/2})$ et non linéarité des courbes $i = f(t^{3/2})$ ce qui montre que l'électrodéposition de sélénium sur ces substrats suit le type de nucléation instantanée.

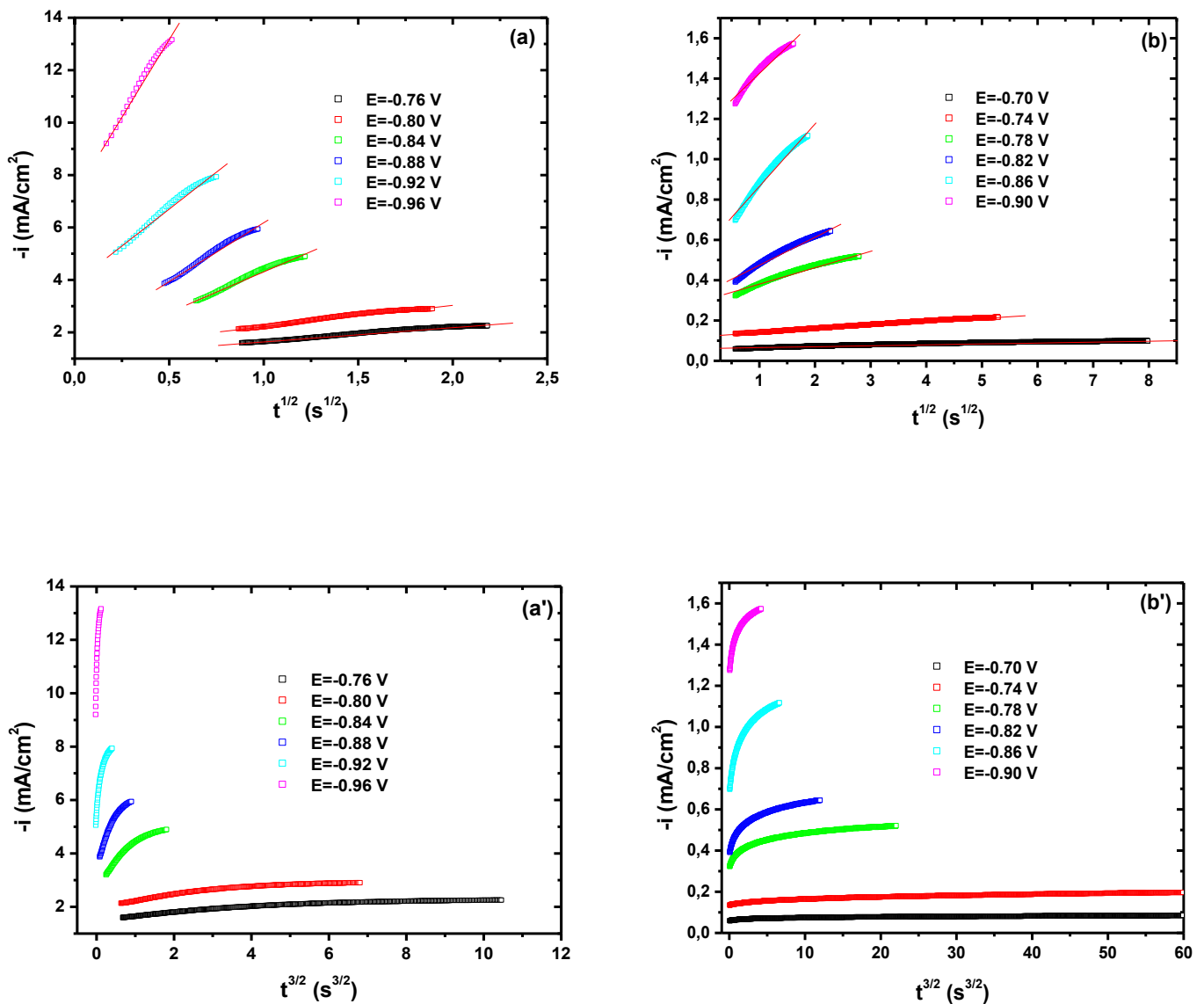


Fig III.5. Dépendance du courant de transition en fonction de $t^{1/2}$ et de $t^{3/2}$ pour les premiers stades de nucléation: (a, a') l'électrode platine, (b, b') l'électrode d'ITO.

Pour confirmer le type de nucléation et croissance nous avons converti les courbes $i = f(t)$ sous forme adimensionnelle selon le modèle de Scharifker-Hills (équations 6 et 7) [9,11].

Tel que pour une nucléation instantanée :

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = 1.9542 \left(\frac{t_m}{t}\right) \left[1 - \exp\left(1.2564 \frac{t}{t_m}\right)\right]^2 \dots\dots(III.6)$$

Et pour une nucléation progressive

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = 1.2254 \left(\frac{t_m}{t}\right) \left[1 - \exp\left(-2.3367 \frac{t^2}{t_m^2}\right)\right]^2 \dots\dots\dots (III.7)$$

La figure III.6 présente les tracés $(i/i_m)^2 = f(t/t_m)$ correspondent aux chrono-ampérogrammes tracés précédemment avec les courbes théoriques correspondent aux équations (III.6) et (III.7) pour la nucléation instantanée (ligne continue) et progressive (ligne en pointillé), il est clair que le sélénium adopte une nucléation instantanée sur le substrat de platine, (figure III.6.a où les courbes expérimentales suivent complètement la courbe théorique décrite la nucléation instantanée sauf une très petite divergence à partir de la valeur $t/t_m > 2.5$), cette déviation est expliquée par plusieurs auteurs et rapportée à la réaction parasite de dégagement d'hydrogène [12,13]. Pour la figure 6.b, on observe que les courbes expérimentales ne suivent pas convenablement la courbe théorique de nucléation instantanée ce qui se traduit probablement par la réaction de dégagement d'hydrogène qui influe directement sur le nombre des sites de nucléation. D'une manière générale le sélénium adopte également une nucléation instantanée sur l'ITO, figures III.5.b et III.6.b.

Dans ce type de nucléation, la surface de l'électrode est recouverte rapidement puisque la vitesse de croissance des germes augmente avec le temps, mais le nombre des sites actifs reste fixe [14].

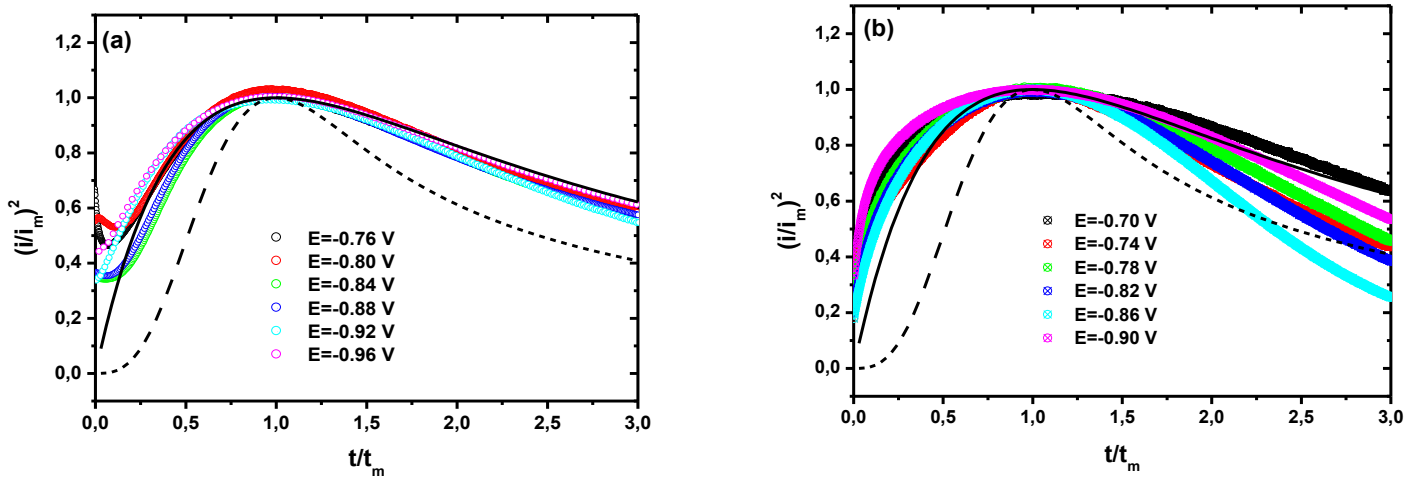


Fig III.6. Transformation des courbes $i = f(t)$ sous forme adimensionnelle suivant les équations (III.6) et (III.7) : (a) substrat de platine et (b) substrat d'ITO.

Après la détermination du mécanisme d'électrocristallisation, on peut déterminer également d'autres paramètres telle que le coefficient de diffusion D et la densité de nucléation N_0 (c'est le nombre de sites actifs par unité de surface) correspondant au modèle de nucléation, ainsi pour une nucléation instantanée ; on a :

$$N_0 = 0.065 \left(\frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{-1/2} \left(\frac{zFC}{i_m t_m} \right)^2 \dots\dots\dots (III.8)$$

$$D = \frac{i_m^2 t_m}{0.1629(zFC)^2} \dots\dots\dots (III.9)$$

Et pour une nucléation de type progressive :

$$AN_0 = 0.2898 \left(\frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{-1/2} \frac{(zFC)^2}{i_m^2 t_m^3} \dots\dots\dots (III.10)$$

$$D = \frac{i_m^2 t_m}{0.2598(zFC)^2} \dots\dots\dots (III.11)$$

Les valeurs de i_m , t_m et N_0 pour les différents potentiels sont rassemblés dans le tableau III.2, il est clair qu'avec l'augmentation du potentiel d'électrodéposition le maximum du courant augmente également et s'atteint dans un temps plus petit ce qui est en accord avec la nucléation et croissance de type 3D sous un contrôle diffusionnel.

Tableau III.2. Valeurs de i_m , t_m et N_0 en fonction du potentiel imposé

Se/Pt			
E (V vs. ECS)	i_m (mA.cm ⁻²)	t_m (s)	N_0 (cm ⁻²)*10 ⁻⁶
-0.76	2.23	5.95	1
-0.80	2.88	4.12	1.13
-0.84	4.96	1.98	1.64
-0.88	6.07	1.31	2.51
-0.92	8.08	0.83	3.52
-0.96	13.37	0.38	6.15
Se/ITO			
E (V vs. ECS)	i_m (mA.cm ⁻²)	t_m (s)	N_0 (cm ⁻²)*10 ⁻⁶
-0.70	0.09	82.31	2.9
-0.74	0.21	34.60	3
-0.78	0.53	13.55	3.1
-0.82	0.68	10.19	3.30
-0.86	01.17	05.75	3.50
-0.90	01.59	04.05	3.82

La figure III.7 montre la relation entre les valeurs de la densité de nucléation N_0 (la densité des sites actifs) et le potentiel imposé, ces valeurs sont calculés pour un type de nucléation instantanée qui est caractérisé par un petit nombre de sites actifs. Dans cette figure on observe une augmentation exponentielle de N_0 qu'avec l'augmentation de surtension imposée au système ceci traduit par l'augmentation des sites de nucléation pour les potentiels élevés, qui est confirmé aux modèles classiques de nucléation [15,16].

$$N_0 \propto \exp\left(\frac{-e\Delta U}{kT}\right) \dots \dots \dots (III.12)$$

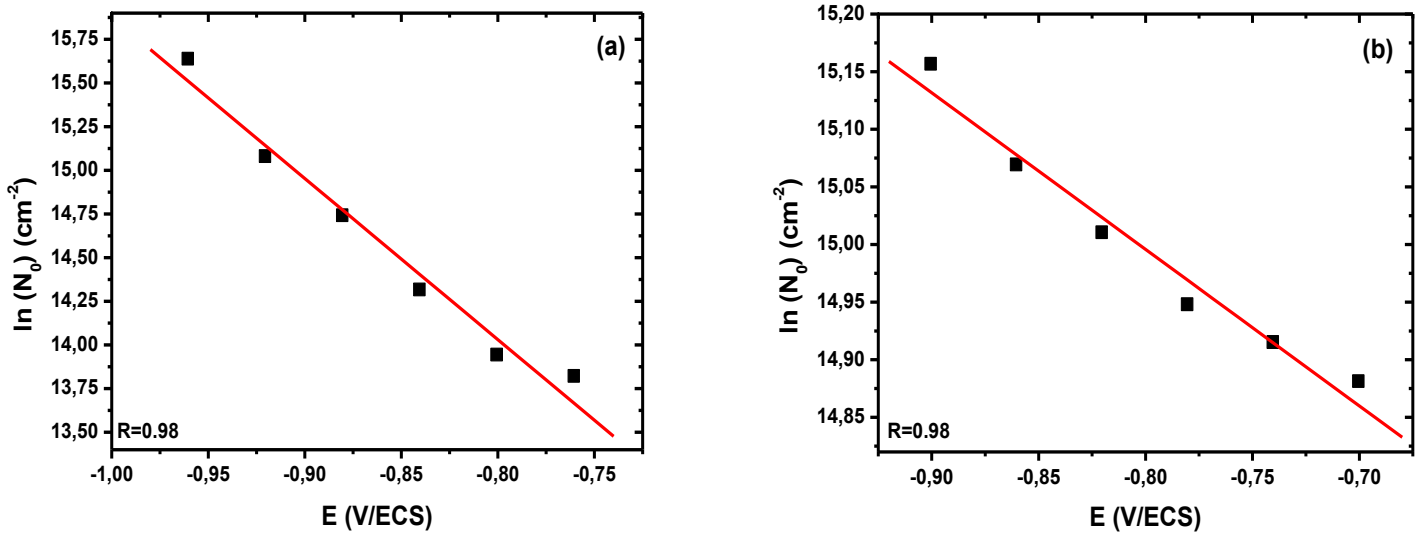


Fig III.7. Variation de $\ln N_0$ en fonction du potentiel de déposition de sélénium sur (a) platine et (b) ITO.

Les dépendances de i_m et t_m avec le potentiel de déposition a été également tracé dans la figure III. 8 où on observe certaine linéarité de i_m en fonction du potentiel de déposition et une évolution exponentielle de t_m . Il est également constaté que le produit $i_m^2 t_m$ est fonction du potentiel appliqué ce qui montre clairement que le coefficient de diffusion dépend du potentiel imposé (eq. III.9).

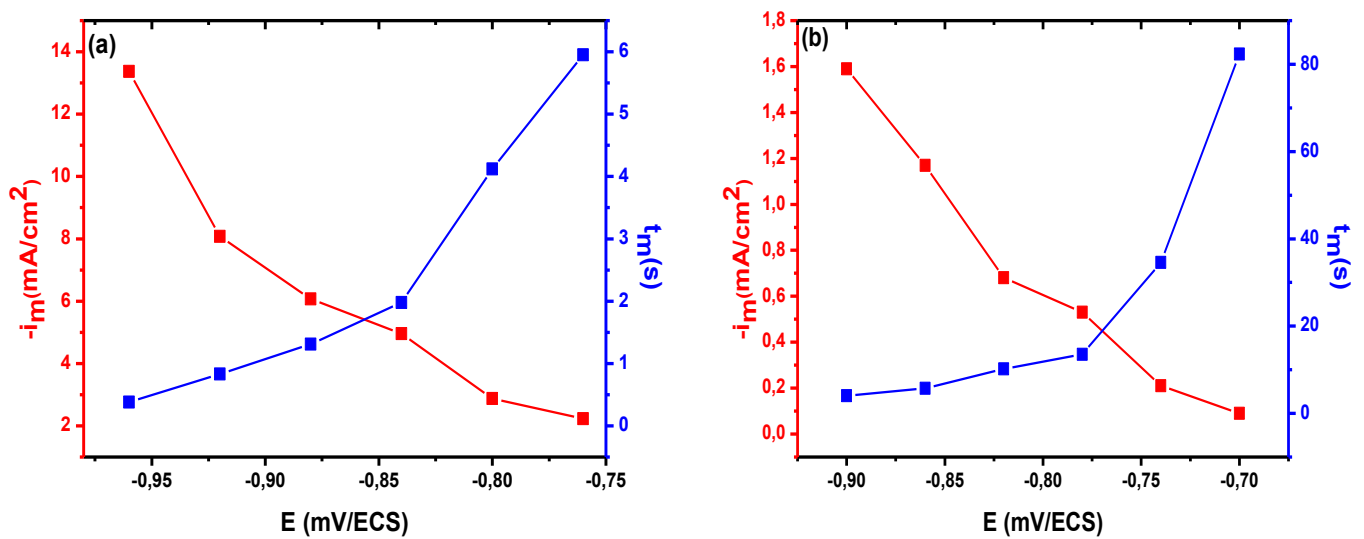


Fig III.8. Evolution de i_m et t_m en fonction du potentiel de dépôt de sélénium sur (a) platine et (b) ITO.

III.2.3. Caractérisation optique

La détermination du type de transition direct ou indirect ainsi que l'évaluation de la largeur de la bande interdite d'un semi-conducteur peuvent être effectuées par la spectrophotométrie UV-Visible. Les spectres de transmittance UV-Visible pour le sélénium rouge électrodéposé (amorphe) sur l'ITO à différents potentiels avec le tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ sont portés sur la figure (III.9). Cette figure montre que le sélénium déposé est photoactif et absorbe dans le domaine UV-Visible qui est traduit par les bandes de transmission, le tracé $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ est valable pour estimer la valeur de la bande d'énergie suivant l'équation (II.22) ($n=0.5$ pour les couches minces rouges et grises de sélénium [17]). De cette équation, quand $\alpha h\nu$ tend vers zéro, $h\nu$ tend vers E_g , ce qui montre que l'extrapolation sur l'axe ($h\nu$) nous donne directement l'énergie de gap. Pour notre courbe l'extrapolation donne une valeur d'énergie de gap de sélénium $E_g=2.4$ eV.

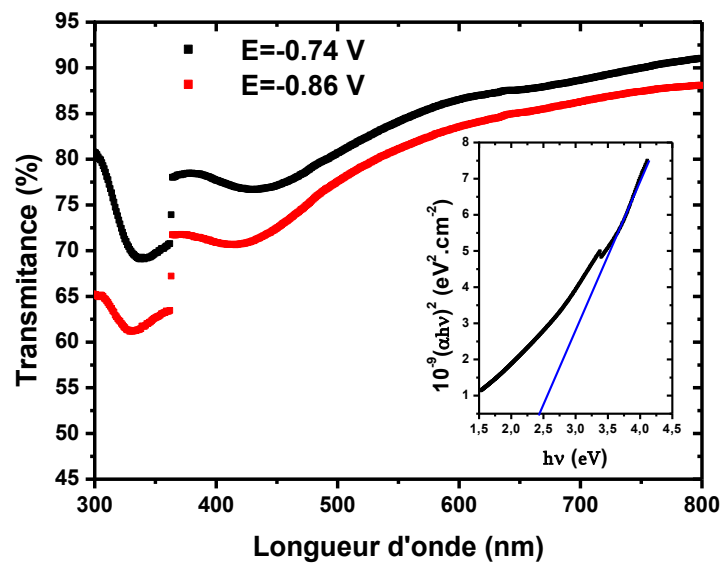


Fig III.9. Spectres UV-Visible de sélénium électrodéposé sur l'ITO à différents potentiels pendant 10 min avec en inséré, le tracé $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv .

III.2.4. Caractérisation morphologique

La figure (III.10) présente la microscopie électronique à balayage (MEB) de deux échantillons de dépôt de sélénium électrodéposés sur des substrats d'ITO aux potentiels -0.74 et -0.86 V vs. ECS pendant 10 min, Il est clair que le dépôt obtenu au potentiel -0.74 V est très dense avec des grains de formes tubulaires, Tandis que le dépôt élaboré au potentiel -0.86 moins dense avec des grains sphériques. La diminution de la masse de sélénium visible sur la seconde image serait liée à la formation de l'acide H_2Se (second pic noté sur les voltamogramme du sélénium).

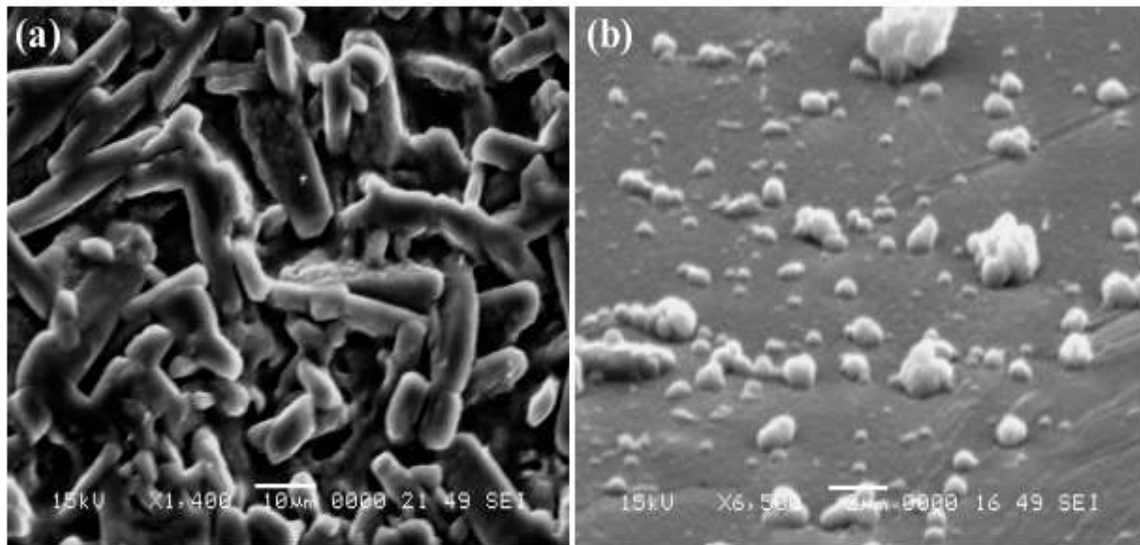


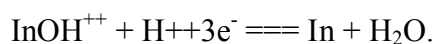
Fig. III.10. Micrographies (MEB) du film Se déposé sur ITO pendant 10 minutes à partir d'une solution aqueuse de SeO_2 (50 mM) dans un milieu de citrate de sodium (0.15 M), $\text{pH}=4.3$, température ambiante, potentiels (a) -0.74 V et (b) -0.86 V/ECS.

III.3. Electrodeposition d'indium (In) dans un milieu de citrate de sodium

III.3.1. Etude électrochimique

La figure III. 11 présente deux voltammogrammes d'une solution aqueuse de InCl_3 (30mM) tracés sur des électrodes de platine (a) et d'ITO (b) dans un milieu de citrate de sodium (0.15 M) à $\text{pH} = 4.3$ avec une vitesse de balayage de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Dans la figure (a) on observe au balayage aller du potentiel d'abandon vers le côté cathodique un large pic de réduction (C_1) situé à -1.155 V/ECS qui dû à la réduction des ions (InOH^{2+}) en (In^0). De même dans la figure (b) on observe au balayage aller partant du potentiel d'abandon vers le côté cathodique un large pic situé à -1.316 V/ECS qui correspond également à la réduction des ions (InOH^{2+}) en indium métallique [18,19].



$$E^0 = -0.266 - 0.0197\text{pH} + 0.0197 \log \text{InOH}^{++} \dots\dots\dots(\text{III.13})$$

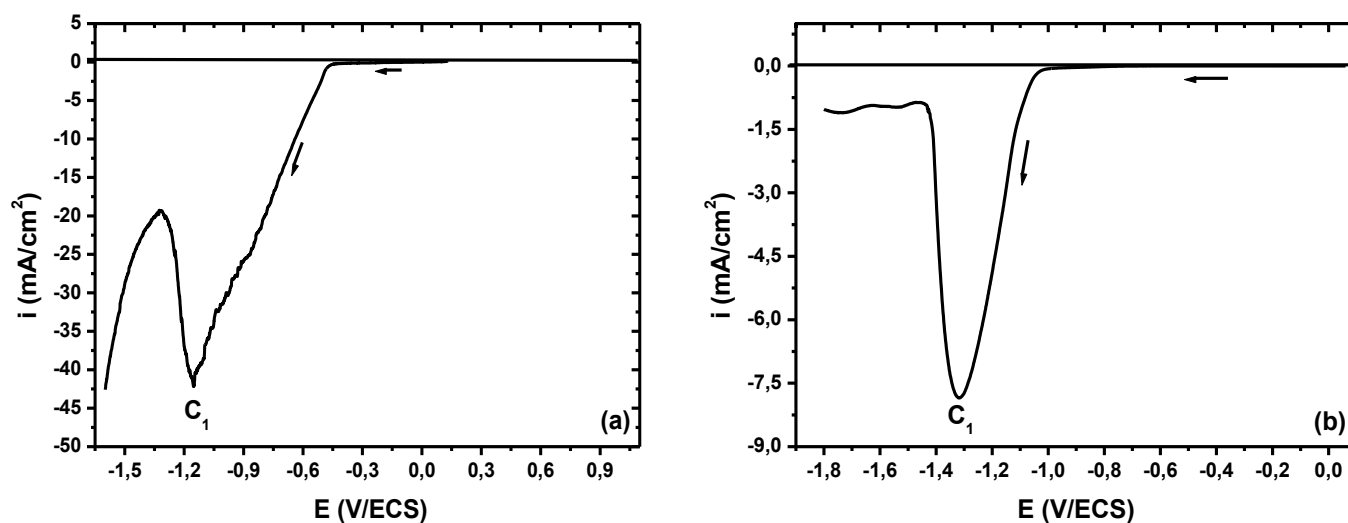


Fig.III.11. Voltampérogrammes linéaires de solution aqueuse de InCl_3 (30 mM) dans un milieu de citrate de sodium (0.15 M) ($\text{pH} = 4.3$) sur une électrode de platine (a) et d'ITO (b) avec une vitesse de balayage $v = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

La figure (III.12) présente l'évolution de la densité de courant du pic qui correspond à la formation de l'indium métallique C_1 en fonction de la vitesse de balayage de potentiel v sur les deux électrodes platine (a,a') et l'ITO (b,b'), de même dans le cas de sélénium, on observe que la densité de courant i_{crit} et le potentiel de flade E_f du pic augmentent avec l'augmentation de la vitesse de balayage (figures III.12.a et b). Les figures (III.12.a' et b') montrent aussi la variation linéaire de la densité de courant critique du pic de réduction de l'indium avec la racine carrée de la vitesse de balayage.

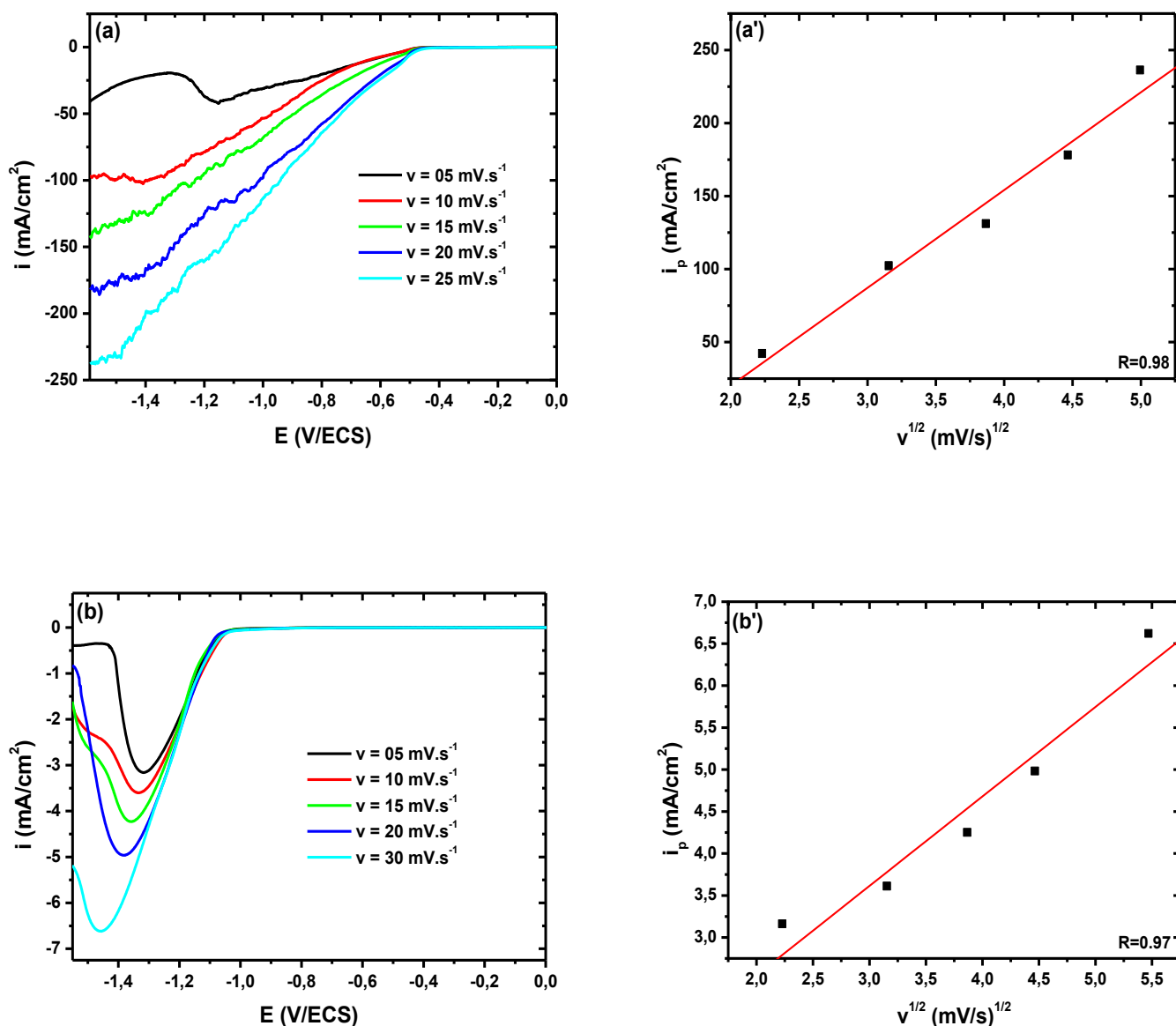


Fig. III.12. Effet de la vitesse de balayage sur le pic cathodique C_1 sur l'électrode de platine (a, a') et l'ITO (b, b').

La figure III.13 montre la mesure d'impédance de Nyquist pour différents potentiels de dépôt d'indium sur une électrode de platine et dans la gamme de fréquence de 50 kHz à 100 MHz également. De même pour le sélénium on observe la diminution des boucles faradiques avec l'augmentation de potentiel de dépôt suite à l'augmentation de la vitesse de dépôt, et on observe également des petites boucles inductives aux basses fréquences pour certains potentiels appliqués dues à l'adsorption des espèces de la solution électrolytique sur l'électrode. Les valeurs de la capacité de la double couche électrochimique C_d , la résistance de l'électrolyte R_{el} et la résistance de transfert de charge R_{tc} pour chaque potentiel imposé sont rassemblés dans le tableau

III.3.

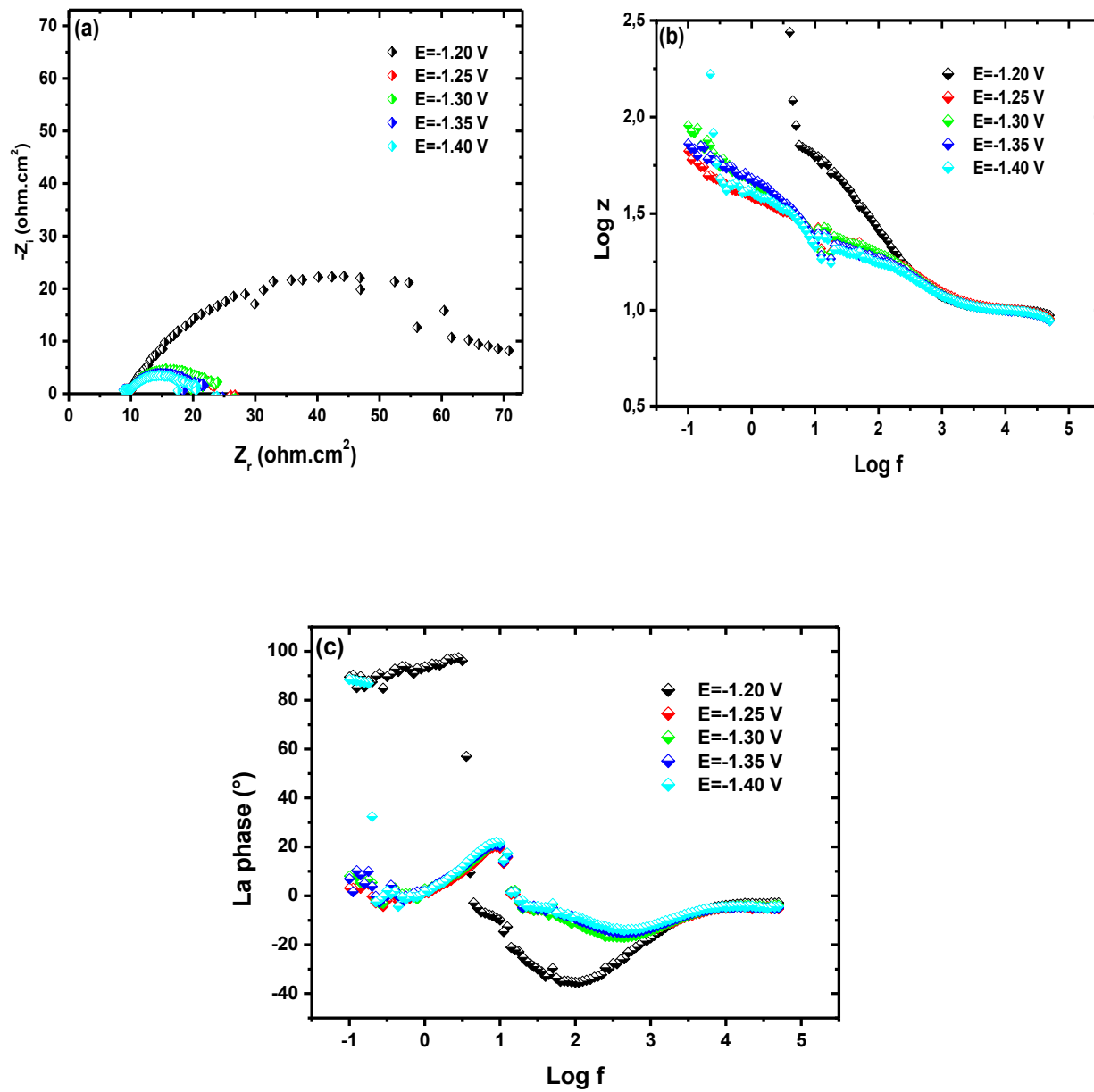


Fig.III.13. Diagrammes d'impédance de Nyquist (a) et de Bode ((b) et (c)) tracés lors de l'électrodéposition de l'indium sur le platine à différents potentiels.

Tableau III.3. Les valeurs de la capacité de la double couche électrochimique C_d , la résistance de l'électrolyte R_{el} et la résistance de transfert de charge R_{tc} en fonction du potentiel imposé.

E (V/ECS)	C_d ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	R_{el} (ohm. cm^2)	R_{tc} (ohm. cm^2)
-1.20	92.23	9.88	61.42
-1.25	44.43	9.24	14.32
-1.30	50.79	9.35	14.03
-1.35	49.05	9.44	11.55
-1.40	52.13	9.41	10.86

III.3.2. Mécanisme d'électrocristallisation

La figure (III.14) présente une série de chronoampéromètres tracés sur des électrodes de platine (a) et d'ITO (b) dans une solution aqueuse d' InCl_3 (30 mM) avec la présence de citrate de sodium (0.15 M) à $\text{pH}=4.3$. On observe dans cette figure la même chose que le sélénium avec la présence des fluctuations dans les tracés de courant, surtout pour le cas de l'électrode de platine à cause de dégagement d'hydrogène qui accompagné la déposition des ions d'indium ; il est clair que le courant maximal dans le cas de platine est plus grand que dans le cas d'ITO, ce qui est logique du fait que le platine est un conducteur électronique alors que l'ITO est un semi-conducteur.

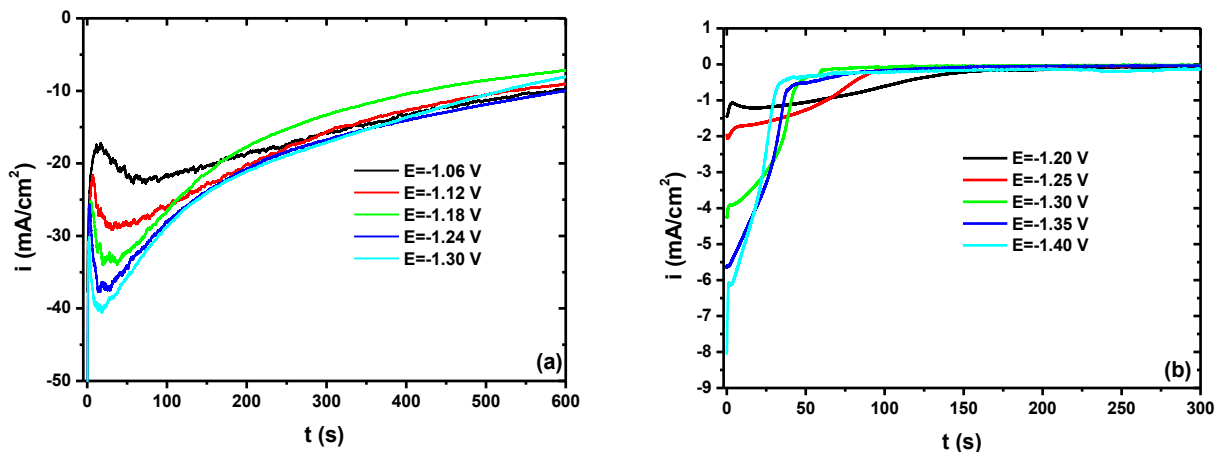


Fig.III.14. Chronoampéromètres pour l'électrodéposition d'indium à différents potentiels imposés à partir d'une solution aqueuse de InCl_3 (30 mM) dans un milieu de citrate de sodium (0.15 M) ($\text{pH} = 4.3$) sur une électrode de platine (a) et d'ITO (b).

Les tracés $i = f(t^{1/2})$ et $i = f(t^{3/2})$ sont représentés sur la figure (III.15). On peut observer pour les deux cas une linéarité des courbes $i = f(t^{1/2})$ avec un peu de fluctuations dûes au dégagement d'hydrogène et non-linéarité des courbes $i = f(t^{3/2})$, ce qui montre que la déposition de l'indium suit également le type de nucléation instantanée avec croissance 3D des germes.

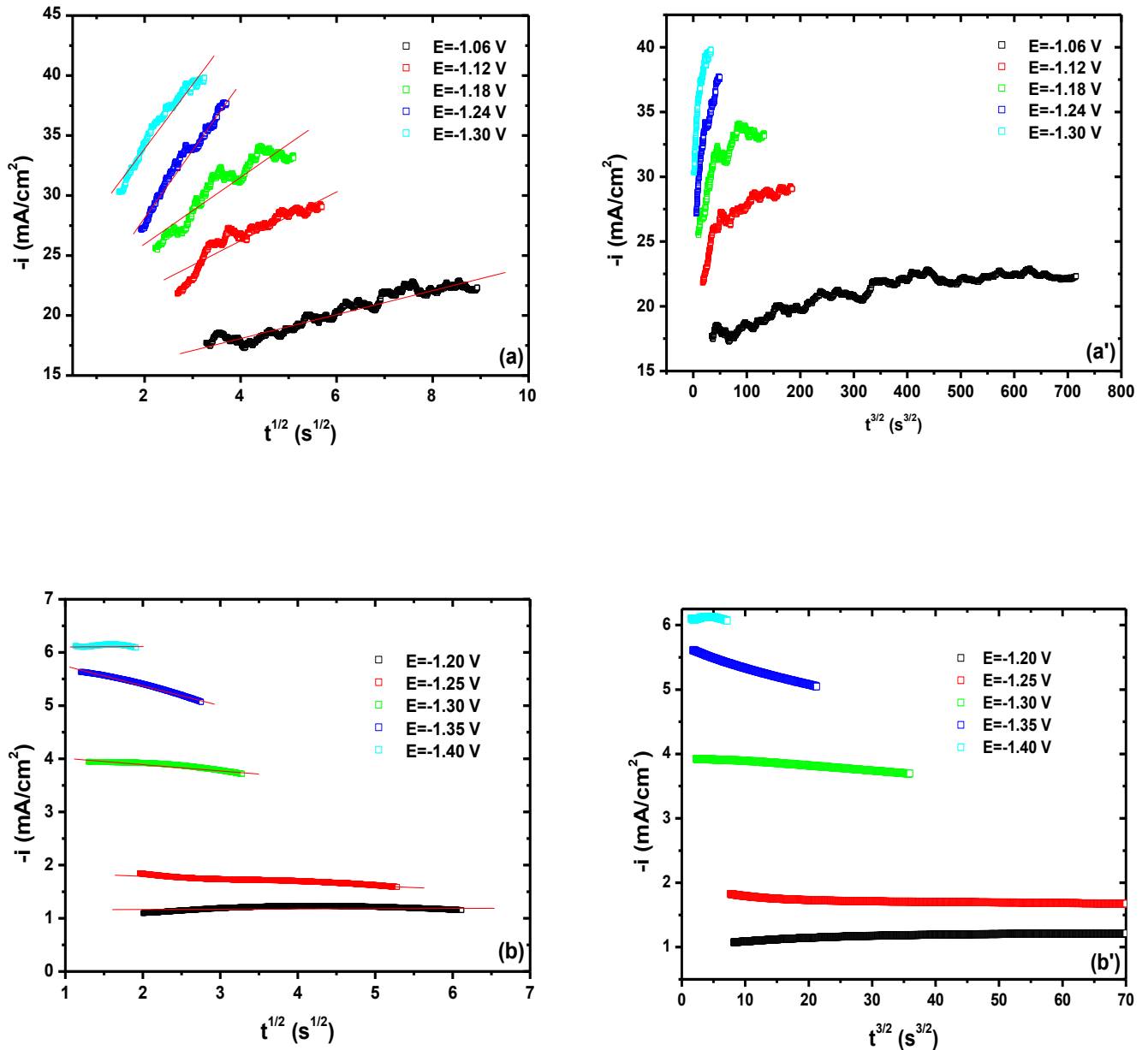


Fig.III.15. Dépendance de courant de transition en fonction de $t^{1/2}$ et de $t^{3/2}$ pour les premiers stades de nucléation : (a, a') l'électrode platine, (b, b') l'électrode d'ITO.

La figure (III.16) présente les courbes chronoampérométriques sous forme adimensionnelle suivant les équations (III.6) et (III.7) avec les courbes théoriques correspondent ces équations (pour la nucléation instantané (ligne continue) et progressive (ligne en pointillé)). Dans cette figure, on peut observer également que ces courbes sont typique de nucléation instantanée avec une petite divergence due au dégagement d'hydrogène qui accompagne la réduction des ions d'indium sur les deux substrats.

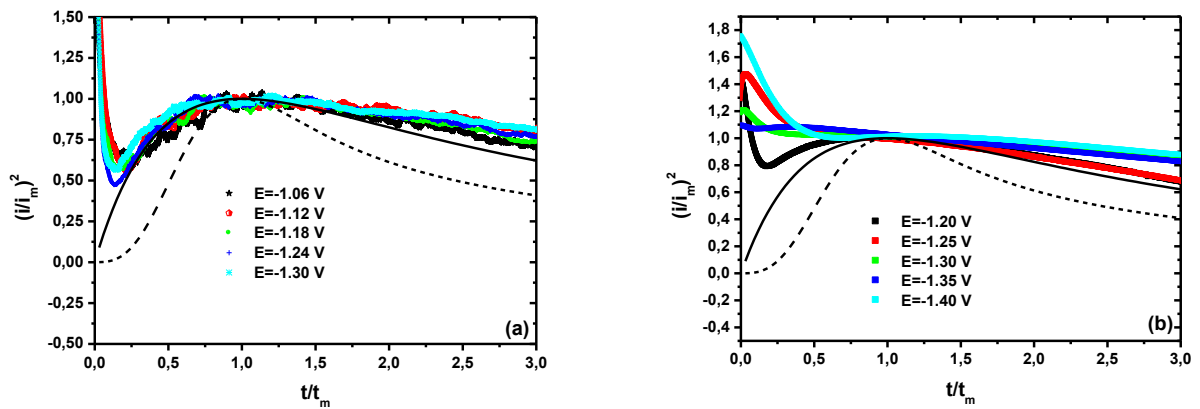


Fig.III.16. Transformation des courbes $i = f(t)$ sous forme adimensionnelle suivant l'eqs (III.6) et (III.7) : (a) substrat de platine et (b) substrat d'ITO.

Le tableau III.4 porte les valeurs de i_m , t_m et N_0 pour chaque potentiel imposé pour les deux substrats. La figure (III.17) montre, pour l'indium aussi, la relation exponentielle entre le potentiel et la densité de nucléation.

Tableau III.4. Valeurs de i_m , t_m et N_0 en fonction du potentiel imposé.

In/Pt			
E (V vs. ECS)	i_m (mA.cm ⁻²)	t_m (s)	N_0 (cm ⁻²)
-1.06	22.38	66.71	20.212
-1.12	28.71	36.80	40,35159
-1.18	33.77	27.19	53.438
-1.24	37.49	20.38	77.177
-1.30	40.01	16.05	108,79239
In/ITO			
E (V vs. ECS)	i_m (mA.cm ⁻²)	t_m (s)	N_0 (cm ⁻²)
-1.20	1.204	19.36	82978,60733
-1.25	1.70	13.67	83282,53567
-1.30	3.88	4.66	137815.246
-1.35	5.42	3.03	167050.861
-1.40	6.10	2.18	254776.807

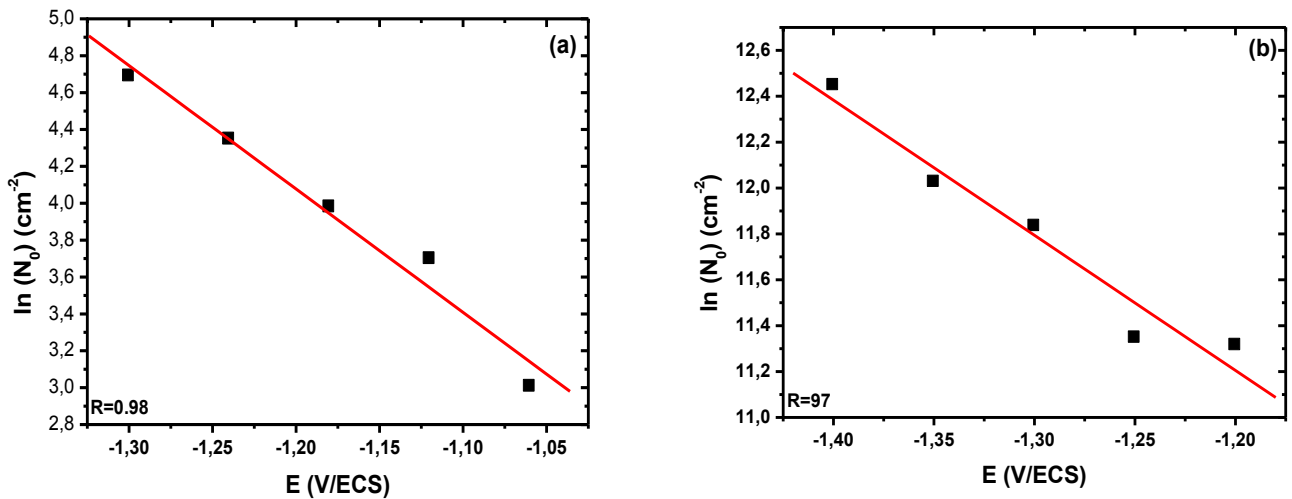


Fig III.17. Variation de $\ln N_0$ en fonction du potentiel de dépôt de l'indium sur (a) platine et (b) ITO.

Les dépendances de i_m et t_m avec le potentiel de dépôt a été également tracé dans la figure III. 18 où on observe certaine linéarité de i_m en fonction du potentiel de dépôt et une évolution exponentielle de t_m . Il est également constaté que la valeur du produit $i_m^2 t_m$ est fonction du potentiel appliqué, ce qui montre clairement que le coefficient de diffusion dépend du potentiel imposé (eq. III.9).

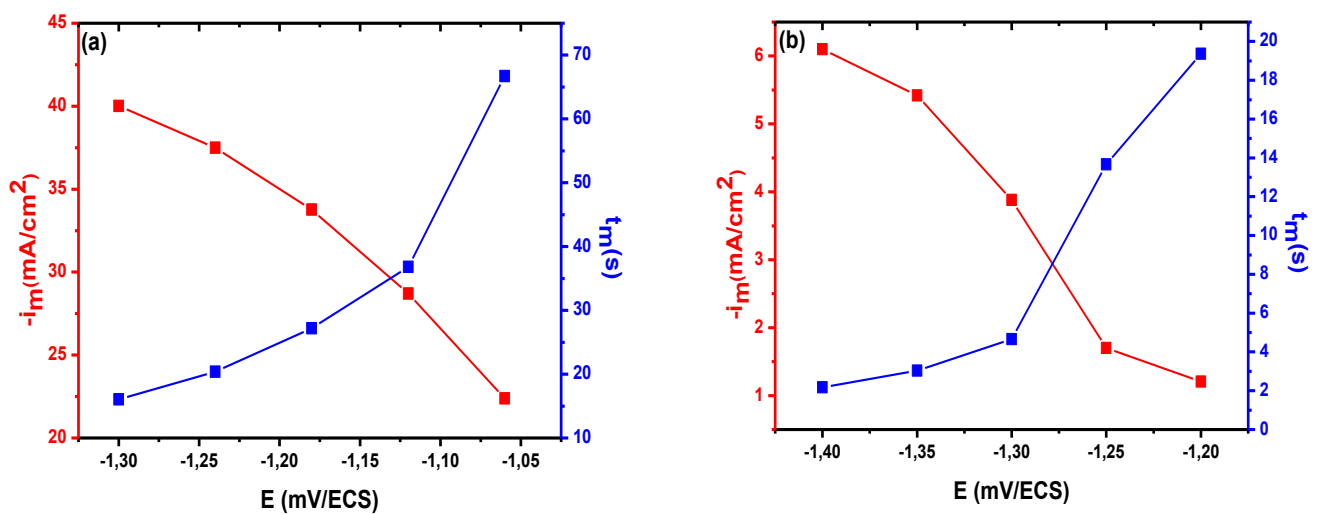


Fig III.18. Évolution de i_m et t_m en fonction du potentiel de dépôt de l'indium sur (a) platine et (b) ITO.

III.2.3. Caractérisation morphologique

La figure (III.19) présente la microscopie électronique à balayage (MEB) de l'indium électrodéposé au potentiels -1.2 V (a) et -1.25 V (b). On peut observer que ces dépôts sont très denses, les grains des dépôts obtenus dans cette zone de potentiel (-1.2 et -1.25) sont de formes sphériques avec des tailles nanométriques (des nanosphères).

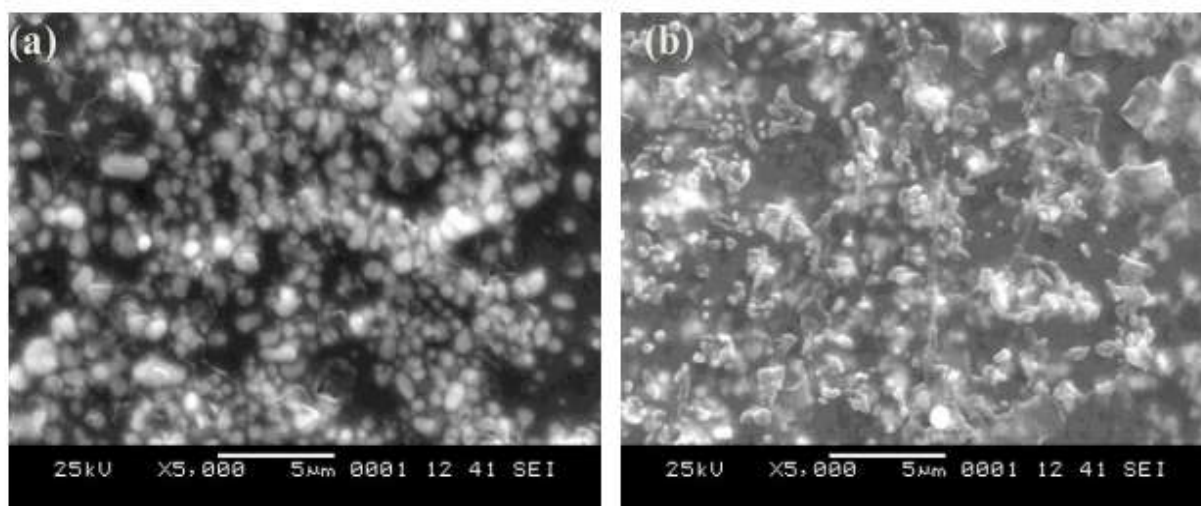


Fig. III.19. Images (MEB) du film In déposé sur ITO pendant 10 minutes à partir d'une solution aqueuse de SeO_2 (30 mM) dans un milieu de citrate de sodium (0.15 M), $\text{pH}=4.3$, température ambiante, potentiels (a) -1.2 V et (b) -1.25 V/ECS.

III.4. Electrodeposition de l'alliage indium-sélénium en milieu de citrate de sodium

III.4.1. Etude électrochimique

Afin d'optimiser les conditions d'électrodeposition de l'alliage In-Se, nous avons tracé les courbes de polarisation dans une solution contenant les deux sels d'indium et de sélénium.

La figure (III.20) présente deux voltampérogrammes d'une solution aqueuse qui contient du SeO_2 (50 Mm) et InCl_3 (30mM) tracées sur des électrodes de platine (a) et d'ITO (b) dans un milieu de citrate de sodium (0.25M) à $\text{pH}=4.3$ avec une vitesse de balayage de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Dans la figure (a) on observe, au balayage aller du potentiel d'équilibre vers les côtés cathodiques, deux pics cathodiques C_1 (-0.87 V) et C_2 (-1.09 V), correspondent respectivement à la formation de sélénium élémentaire (Se) et la réduction des ions InOH^{2+} en indium métallique (In). Au balayage retour, vers les côtés anodiques, on observe également deux pics anodiques A_1 (0.702 V) et A_2 (-0.655 V), relatifs respectivement à l'oxydation de sélénium et l'indium déposés.

La figure (b) (branche cathodique) présente trois pics cathodiques C_1 , C_2 et C_3

Le pic C_1 relatif à la réduction des ions sélénites en Se, le pic C_3 correspond à la réduction des ions InOH^{2+} en In, tandis que le pic C_2 correspond probablement à la réduction irréversible de l'oxyde d'étain SnO_2 .

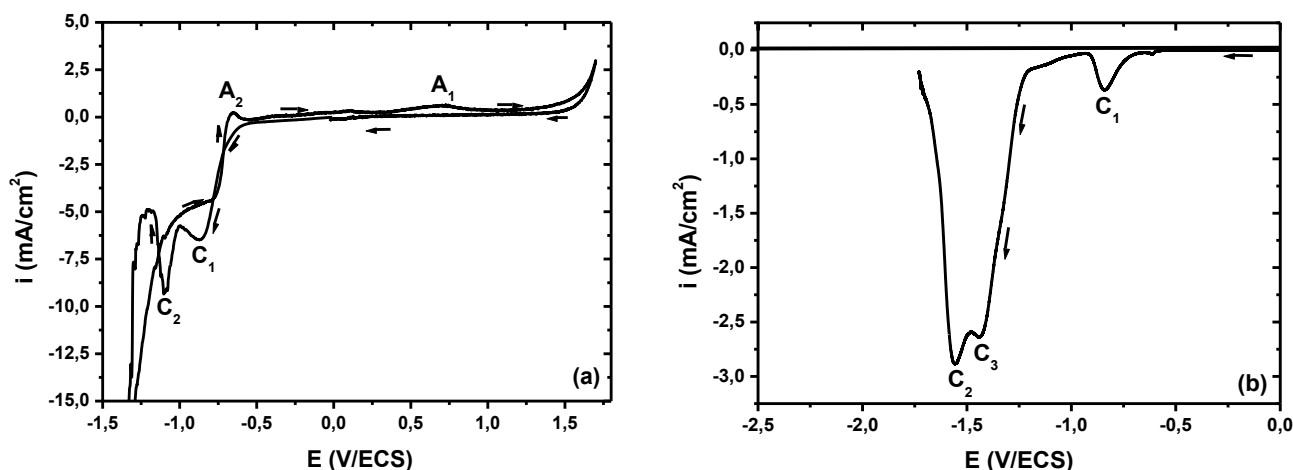


Fig.III.20. Voltampérogrammes d'une solution aqueuse de SeO_2 (50mM) et InCl_3 (30mM) contenant du citrate de sodium (0.25M) (pH=4.3). Tracés sur des électrodes de platine (a) et d'ITO (b) avec une vitesse de balayage $v = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

La figure (III.21) présente l'effet de la vitesse de balayage de potentiel sur les deux pics cathodiques C_1 et C_2 pour les deux électrodes platine (a, a') et l'ITO (b, b'). De même que dans le cas de sélénium, on observe que la densité de courant i_{crit} et le potentiel de flade E_f de chaque pic augmentent avec l'augmentation de la vitesse de balayage (figures III.21.a et b). Les figures (III.21.a' et b') montrent aussi la variation linéaire de la densité de courant critique de chaque pic de réduction avec la racine carrée de la vitesse de balayage.

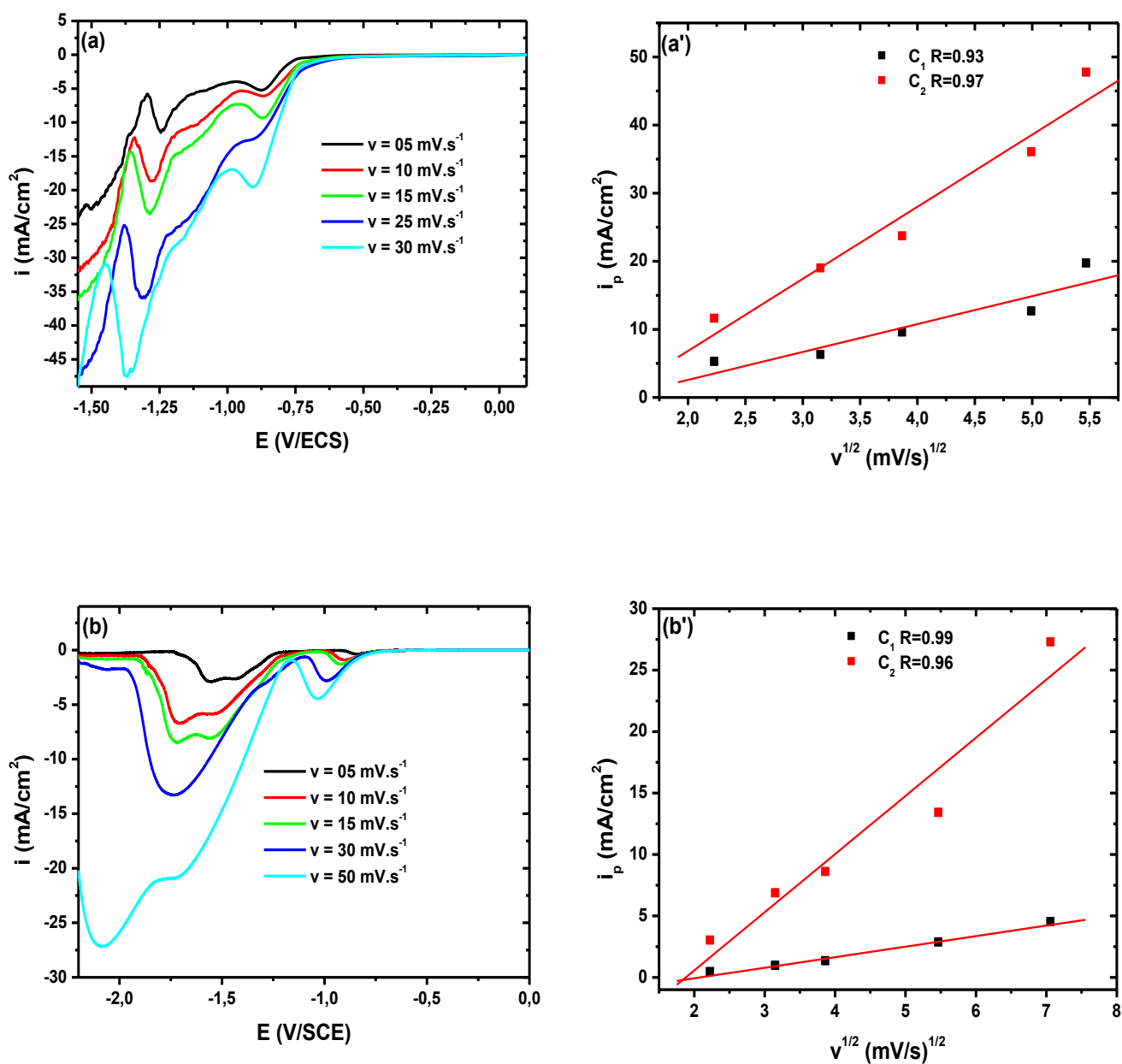


Fig. III.21. Effet de la vitesse de balayage sur les pics cathodiques C₁ et C₂, sur l'électrode de platine (a, a') et l'électrode d'ITO (b, b').

La figure (III.22) montre la mesure de l'impédance électrochimique lors l'électrodéposition de l'alliage sélénium-indium aussi sur l'électrode de platine et dans la gamme de fréquence de 50 kHz à 100 mHz. La même chose que les diagrammes d'impédances précédentes du sélénium et indium seuls peut être observée, c'est à dire la diminution du diamètre de la boucle faradique avec l'augmentation du potentiel de déposition suite à l'augmentation de la vitesse de transfert de charge, qui traduit la vitesse de déposition. Dans ce cas, il existe aussi un phénomène d'adsorption des espèces de l'électrolyte sur l'électrode de travail qui se manifeste par de petites boucles inductives

observées aux basses fréquences. Les valeurs de la capacité de la double couche électrochimique C_d , la résistance de l'électrolyte R_{el} et la résistance de transfert de charge R_{tc} pour chaque potentiel imposé sont rassemblés dans le tableau III.5.

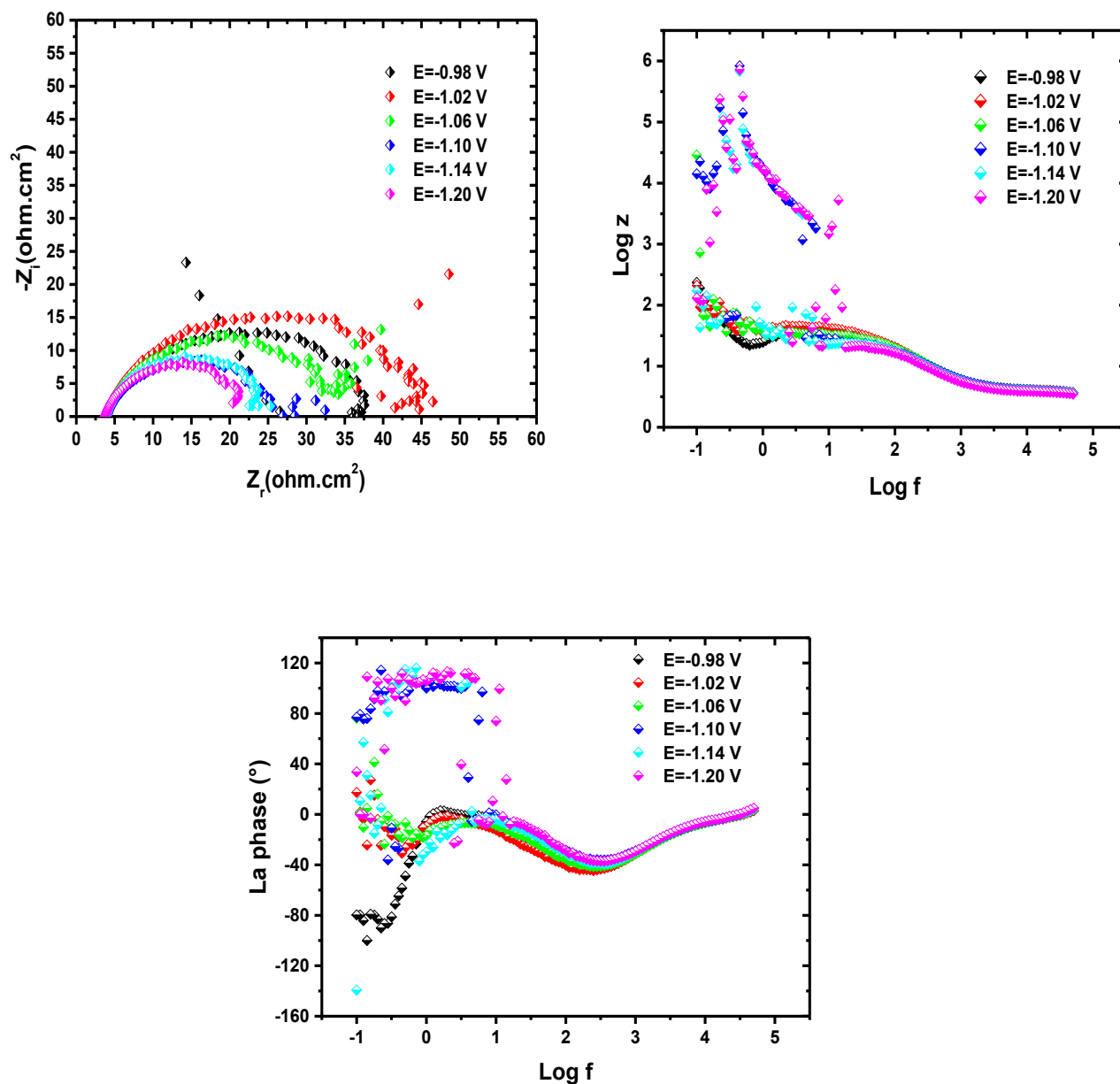


Fig.III.22. Diagrammes d'impédance de nyquist (a) et de bode (b) et (c) et de bode tracés lors de l'électrodéposition de sélénium-indium sur le platine à différents potentiels.

Tableau III.5. Les valeurs de la capacité de la double couche électrochimique C_d , la résistance de l'électrolyte R_{el} et la résistance de transfert de charge R_{tc} en fonction du potentiel imposé.

E (V/ECS)	C_d ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	R_{el} (ohm. cm^2)	R_{tc} (ohm. cm^2)
-0.98	79.30	3.78	35.72
-1.02	83.46	3.87	42.71
-1.06	73.80	3.92	30.18
-1.10	69.07	3.88	23.04
-1.14	71.88	3.85	22.13
-1.20	84.39	3.97	18.85

III.4.2. Mécanisme d'électrocristallisation

Pour étudier le mécanisme de déposition de l'alliage indium sélénium à l'aide du complexant citrate de sodium. Nous avons tracés aussi les courbes de variation du courant avec le temps à potentiel contrôlé. La figure (III.23) présente la variation de la densité de courant en fonction du temps. On peut observer dans cette figure la même chose que les courbes chronoampérométriques précédentes. La figure III.24 présente les tracés $i = f(t^{1/2})$ et $i = f(t^{3/2})$ pour la premières parties des chronoampérogrammes ($t < t_m$) selon les équations de Sharifker-Hills, où on observe une parfaite linéarité des tracés $i = f(t^{1/2})$ et non linéarité pour les tracés $i = f(t^{3/2})$. Donc on peut dire que l'électrodéposition de l'alliage indium-sélénium suit le type de nucléation instantanée avec croissance trois dimensionnelles des hémisphériques germes.

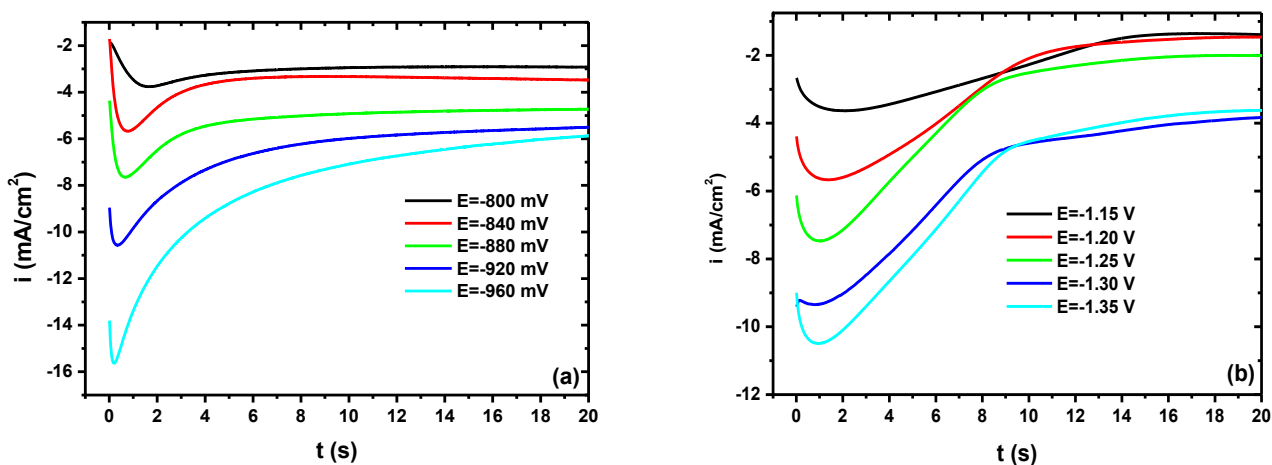


Fig III.23. Chronoamperogrammes pour l'électrodéposition indium-sélénium à différents potentiels imposés à partir d'une solution aqueuse de SeO_2 (50 mM) + InCl_3 (30 mM) dans un milieu de citrates de sodium (0.25 M) (pH = 4.3) sur une électrode de platine (a) et d'ITO (b).

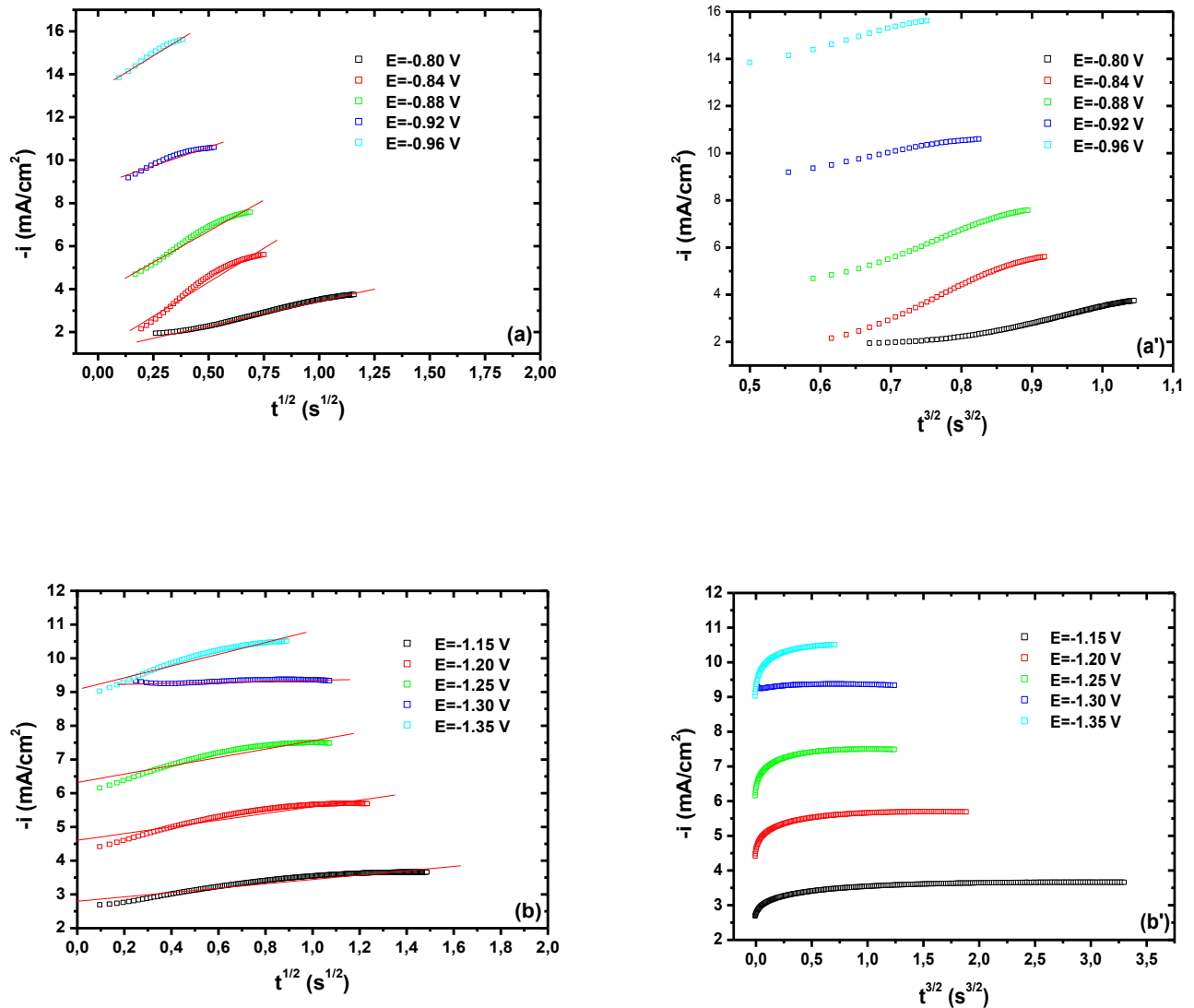


Fig III.24. Dépendance de courant de transition en fonction de $t^{1/2}$ et de $t^{3/2}$ pour les premiers stades de nucléation: (a, a') l'électrode platine, (b, b') l'électrode d'ITO.

Pour confirmer le résultat obtenu nous avons convertis également les courbes chronoampérométriques sous la forme $(i/i_m)^2 = f(t/t_m)$ selon les équations adimensionnelles de sharifker-hills. La figure (III.19) présente les tracés $(i/i_m)^2 = f(t/t_m)$ correspondent aux chronoampérogrammes obtenus précédemment avec les courbes théoriques correspondent aux équations (III.6) et (III.7), pour la nucléation instantanée (ligne continue) et progressive (ligne pointillée). Dans cette figure, on peut remarquer que les courbes expérimentales ne sont pas totalement suivent la courbe théorique décrivant le type de nucléation instantanée, mais ils sont plus proches de cette dernière que celle décrite le type de nucléation progressive, cette notable

divergence peut attribuer alors au dégagement d'hydrogène qui influe directement sur les sites actifs de la surface de l'électrode.

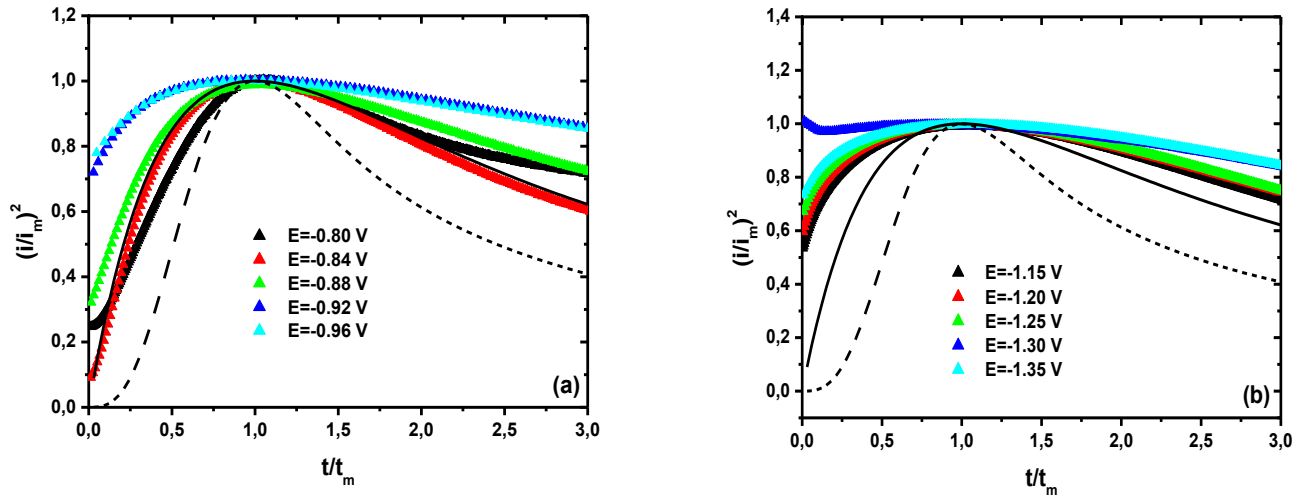


Fig III.25. Transformation des courbes $i = f(t)$ sous forme adimensionnelle suivant l'eqs (III.6) et (III.7) : (a) substrat de platine et (b) substrat d'ITO.

Tableau III.6. Les valeurs de i_m et t_m en fonction du potentiel imposé.

In-Se/Pt		
E (V vs. ECS)	i_m (mA.cm ⁻²)	t_m (s)
-0.80	3.808	1.589
-0.84	5.685	0.771
-0.88	7.693	0.653
-0.92	10.554	0.358
-0.96	15.637	0.217
In-Se/ITO		
E (V vs. ECS)	i_m (mA.cm ⁻²)	t_m (s)
-1.15	3.646	1.984
-1.20	5.683	1.353
-1.25	7.480	0.998
-1.30	9.360	0.944
-1.35	10.505	0.885

Les dépendances de i_m et t_m avec le potentiel de déposition a été également tracé dans la figure (III.26) où on observe certaine linéarité de i_m en fonction du potentiel de déposition et une évolution exponentielle de t_m . Il est également constaté que le produit $i_m^2 t_m$ est fonction du potentiel appliqué ce qui montre clairement que le coefficient de diffusion dépend du potentiel imposé (eq. III.9).

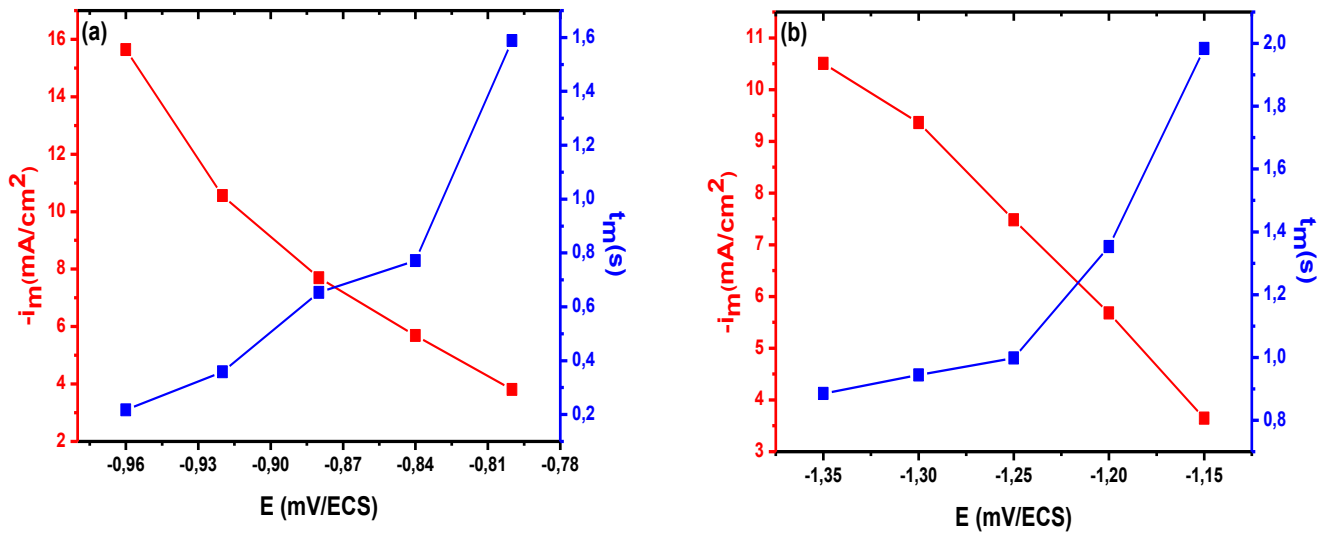


Fig III.26. Évolution de i_m et t_m en fonction du potentiel de déposition de l'indium -sélénium sur (a) platine et (b) ITO.

III.4.3. Caractérisation structurale et morphologique

Trois échantillons d'alliage indium sélénium ont été élaborés par électrodéposition sur des substrats d'ITO au potentiel -1.3 V/ECS pendant 10 minutes, le premier échantillon traité thermiquement sous vide à température de 350 °C, le deuxième à 450 °C et le dernier non traité. La figure (III.20) présente les spectres de diffraction des rayons x de ces échantillons, d'après les pics obtenus, on peut dire que la phase trouvée dans les trois échantillons est la phase β -In₂Se₃. Ce résultat est en accord avec d'autres schémas de diffraction des électrodéposés In₂Se₃ rapportés dans la littérature [20]. Les données de taille de cristallinité D ont été calculées en utilisant l'équation de Scherrer [21].

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \dots \dots \dots (III.15)$$

où k est le facteur de forme = 0.9, λ est la longueur d'onde de CuK α = 1.5406 Å, θ est l'angle de Bragg et β est la pleine largeur à la moitié maximum du pic de diffraction mesuré en radian. En

utilisant le pic très intense (015), c'est-à-dire les pics à environ $30,26^\circ$, on obtient une granulométrie d'environ $D = 9,57$ nm.

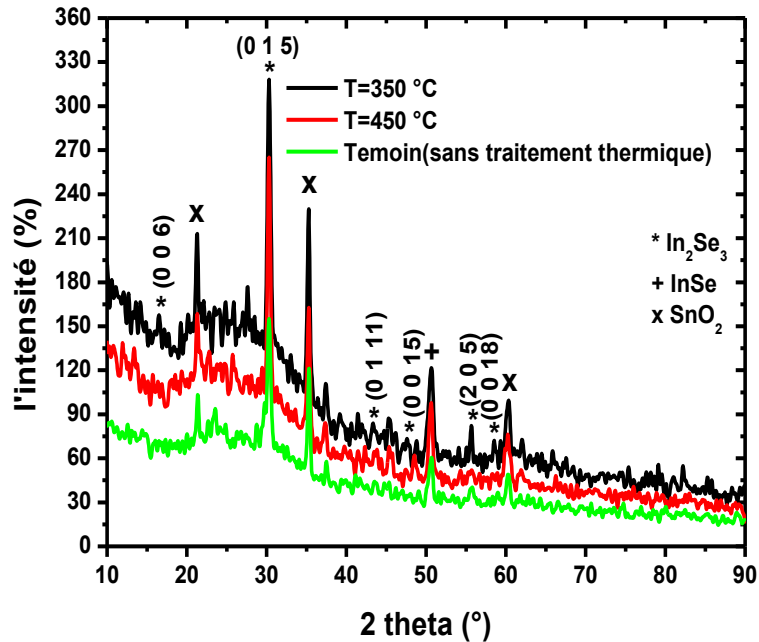


Fig III.27. Spectres DRX de l'alliage indium-sélénium obtenu par électrodéposition sur l'ITO au potentiel -1.3 V/ECS pendant 10 min et traité thermiquement à différentes températures.

Pour confirmer la phase obtenue nous avons également caractérisé ces trois échantillons par la spectroscopie de diffusion RAMAN. La figure III.21 montre les résultats obtenus, dans cette figure, on peut observer, pour les trois échantillons, un pic très intense à environ 253 cm^{-1} qui est distinctif de la phase In₂Se₃. La caractéristique la plus forte à 253 cm^{-1} dans le spectre RAMAN du film In₂Se₃ est attribué aux anneaux Se₈ et aux molécules Se_n [22, 23].

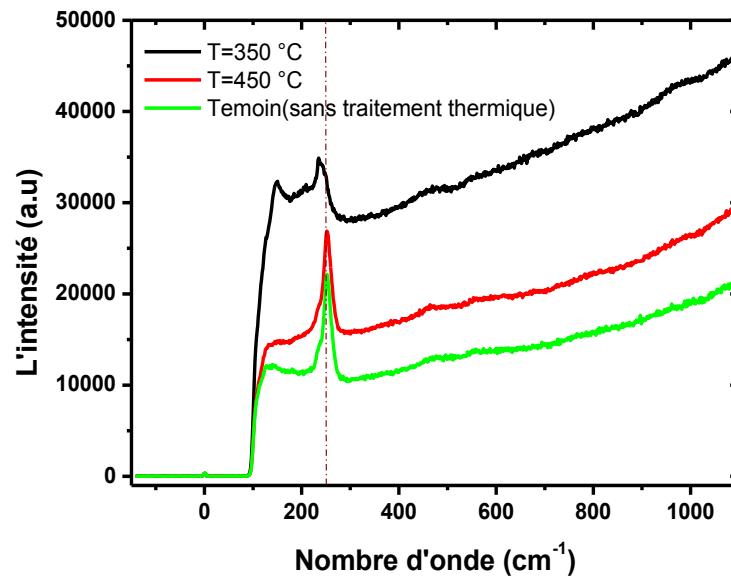


Fig III.28. Spectres RAMAN de l'alliage indium-sélénium obtenu par électrodéposition sur l'ITO au potentiel -1.3 V/ECS pendant 10 min et traité thermiquement à différentes températures.

La figure (III.29) présente trois images relatives aux trois échantillons trouvés par la microscopie électronique à balayage (MEB) avec agrandissement moyenne (5 μm), (a) échantillon traité à 350 °C, (b) à 450 °C et (c) non traité, pour l'image (a) on peut remarquer une morphologie dense avec des grains très petites, dans l'image (b) la morphologie est relativement moins dense avec des grains plus ou moins grands, la morphologie dans l'image (c) est très dense avec des grains de tailles moyennes.

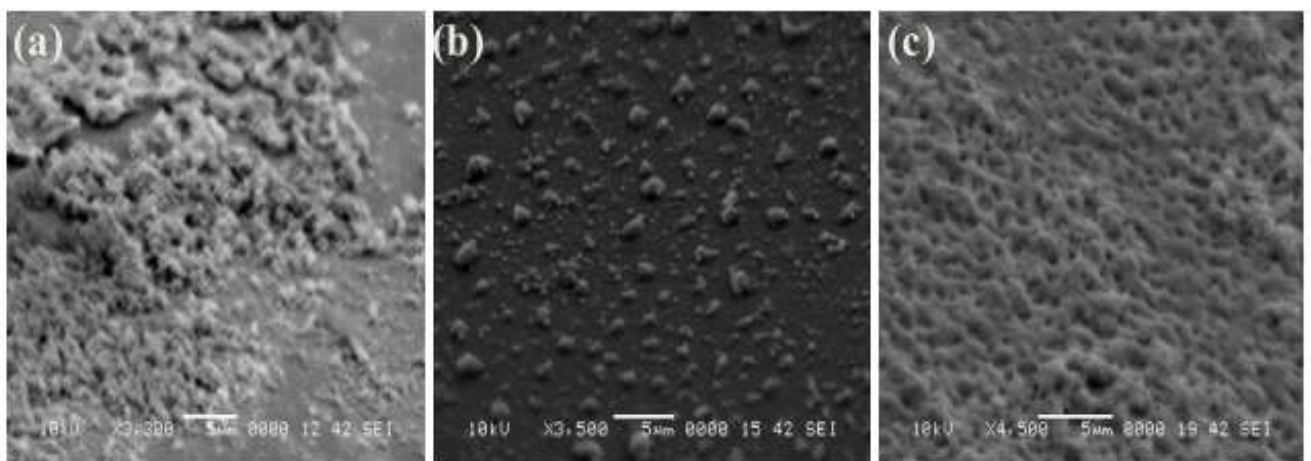


Fig III.29. La microscopie électronique à balayage des trois échantillons In-Se déposés sur ITO à -1.3 V/ECS pendant 10 min, (a) traité à 350 °C, (b) à 450 °C et (c) non traité.

III.4.4. Caractérisation optique

La figure (III.22) présente les spectres de transmittance UV-Visible des trois échantillons, d'après les spectres obtenus on peut noter que l'alliage élaboré dans chaque échantillon est photoactive dans le domaine UV-Visible, ce qui traduit par les bandes de transmission entre 300 et 550 nm, le tracé $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ permet d'estimer la valeur de la bande d'énergie selon l'équation (II.22) (dans ce cas $n=0.5$ pour les couches minces de l'alliage indium-sélénium). L'épaisseur d'utilisé pour calculer les valeurs de α (équation II.19) est calculée par la loi de Faraday et trouvé environ $1.025 \mu\text{m}$ pour chaque échantillon considérant le transfert de 6 électrons lors de la formation de l'alliage In_2Se_3 , l'extrapolation nous donne une valeur d'énergie de gap pour l'échantillon traité à 350°C d'environ 1.71 eV, pour l'échantillon traité à 450°C 1.67 eV et pour l'échantillon non traité 4.1 eV, c'est une valeur relativement très grande due à l'existence de beaucoup d'impuretés et d'autres phases métalliques formés comme l'indium (In).

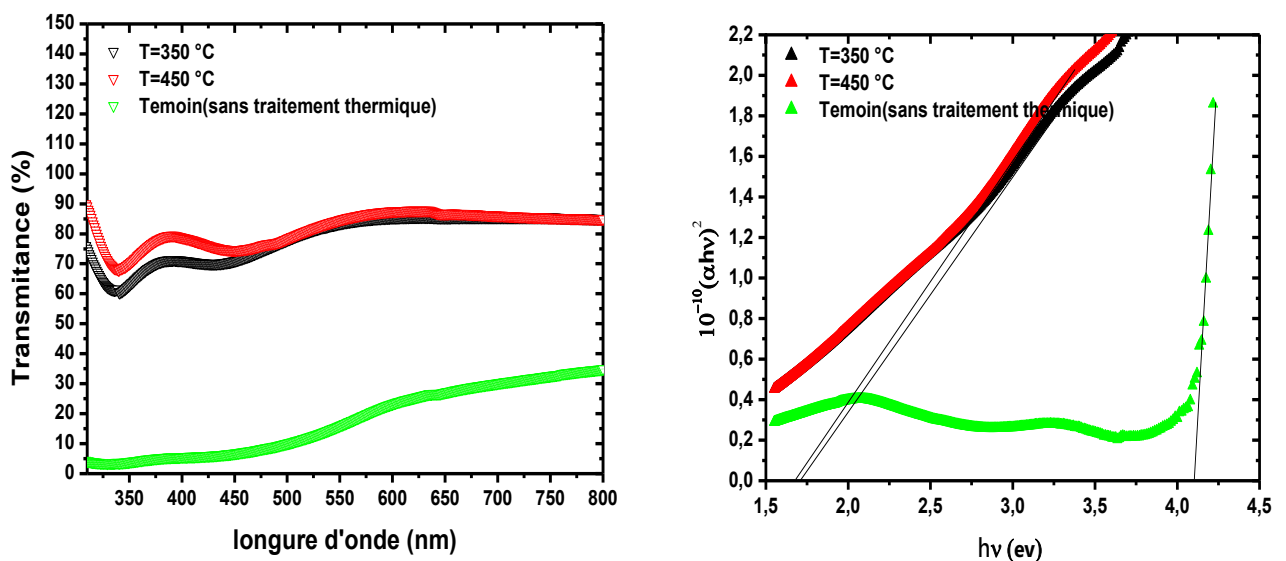


Fig III.30. Spectres UV-Visible de l'alliage indium-sélénium électrodéposé sur l'ITO au potentiel -1.3 V/ECS pendant 10 min et traité thermiquement, avec le tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$.

III.4.5. Propriétés semi-conductrices

La figure (III.24) présente la mesure de Mott-Schottky des trois échantillons élaborés sur l'ITO. Cette méthode est basée sur la formation de barrière de Schottky entre le matériel de semi-conducteur et un électrolyte [24-26]. La technique implique de mesurer la capacité de la charge de l'espace région (C_{sc}) en fonction de la tension de l'électrode dans l'état d'épuisement et est basé sur la relation de MS. [27] :

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 N_d A^2} (E - E_{fb} - \frac{kT}{e}) \dots\dots\dots (III.16)$$

tels que ϵ_0 est la constante diélectrique de l'espace libre ($8.85 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$), ϵ est la constante diélectrique relative de In_2Se_3 (7.2), e est la charge d'électron, N_d est la concentration des porteur libre du semi-conducteur, A est le secteur en contact avec l'électrolyte, E est le potentiel appliqué, E_{fb} est le potentiel bande de plat, k est la constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ Jk}^{-1}$), et T est la température absolue (298 K). Dans cette figure, on observe que les trois échantillons exhibés des pentes positives, indiquant le n-type caractéristique de semi-conducteur In_2Se_3 .

La pente de la ligne tangente dans la zone de mesure de Mott-Schottky est proportionnelle à la $1/N_d$. Le tableau III.7 rassemble les valeurs de potentiel de bande de flat et la concentration en porteurs relatives à chaque échantillon.

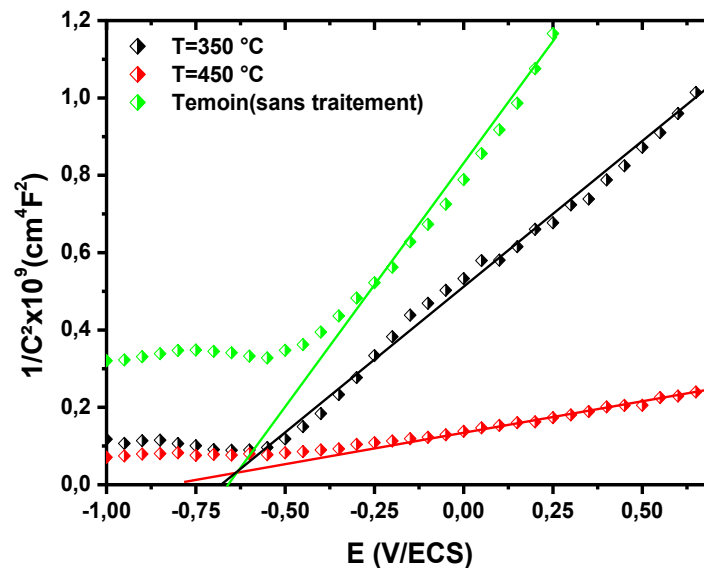


Fig III.31. Mott Schottky de l’alliage Indium-Sélénium électrodéposé au potentiel -1.3 V/ECS pendant 10 min sur l’ITO et traité thermiquement à différentes températures.

Tableau III.7. Valeurs de potentiel de bande de plate et la concentration de porteurs libres de l’alliage Indium-sélénium électrodéposé au potentiel -1.3 V/ECS pendant 10 min sur l’ITO et traité thermiquement à différentes températures.

T de traitement	350 °C	450 °C	Non traité
E_{fb} (V/ECS)	-0.67	-0.78	-0.66
$10^{-12} \times N_d$ (cm^{-3})	6.51	31.47	3.94

III. 5. Conclusion

Les résultats obtenus dans ce projet de thèse sont d'une importance certaine dans la synthèse par voie électrochimique de couches minces de sélénure d'indium. Le bain utilisé permet en réalité de préparer les deux composants de la cellule photovoltaïque CISE/ISE par simple ajout d'un sel cuivre à la solution de déposition de In_2Se_3 .

Par ailleurs, les conditions de préparation pratique de différents composants ont été cernées, à savoir,

- la déposition de l'indium est réalisée dans le domaine de potentiel de -1.1 à -1.4 V/ECS dans un milieu complexé au citrate,
- l'obtention du sélénium est possible dans le domaine de potentiel -0.7 à -0.9V/ECS
- Le bain utilisé est bon marché et non polluant,
- Le binaire photo-actif In_2Se_3 , est obtenu dans le même bain avec l'avantage d'incorporation du sélénium par voie électrochimique sans aucun risque de manipulation, à l'inverse des procédés classiques d'évaporation sous vide,
- La nucléation du dépôt est du type instantané ce qui favorise l'obtention de grain fins recouvrant uniformément la surface du substrat,

Le produit final était du In_2Se_3 est stœchiométrique et photo-actif à bande interdite d'environ 1.7 eV.

Références

- [1] Mauro C. Santos, Sergio A.S. Machado, *J. Electroanal. Chem.*, 567 (2004) 203.
- [2] M. Cavallini, G. Aloisi, R. Guidelli, *Langmuir*, 15 (1999) 2993
- [3] S. Cattarin, F. Furlanetto, M.M. Musiani, *J. Electroanal. Chem.*, 415 (1996) 123.
- [4] Senthilkumar, M., Mathiyarasu, J., Joseph, James. Phani, K.L.N., Yegnaraman, V., *Materials Chemistry and Physics*, 2008, vol. 108, p. 403.
- [5] M. Pourbaix, "Atlas d'équilibre électrochimique à 25°C", (1963). p. 555, 556.
- [6] M. Cerisier, K. Attenborough, J.P. Celis, C. Van Haesendonck, *Appl. Surf. Sci.* 166 (2000) 154.
- [7] E. Gomez, R. Pollina, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.*, 397 (1997) 111.
- [8] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 879.
- [9] Southampton Electrochemistry Group, in: T.J. Kemp (Ed.), "Instrumental Methods in Electrochemistry", Ellis Horwood Ltd, Chichester, UK, 1985.
- [10] G. Gunawardena, G. Hills, T. Montenegro, B. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.*, 138 (1982) 225.
- [11] D. Grujicic, B. Pesie, *Electrochim. Acta*, 29 (2004) 4719.
- [12] S. Floate, M. Hyde. R.C. Compton, *J. Electroanal. Chem.*, 523 (2002) 49.
- [13] S. Omanovic, M. Metikos-Hukovic, *Thin Solid Films*, 458 (2004) 52.
- [14] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation and Growth*, VCH, Weinheim, 1996.
- [15] M. Volmer, *Kinetics of Phase Formation*, Steinkopff, Dresden, 1939.
- [16] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chemical Reviews*, 95, (1995) 49.
- [17] J. Gonzalez -Hernandez, P.M. Gorley, P. P. Holrley, O.M. Vartsabyuk, Yu .V. Vorobiev, *Thin Solid Films*, 471 (2002) 403.
- [18] S. Zein El Abedin, A.Y. Saad, H.K. Farag, N. Borisenko, Q.X. Liu, F. Endres, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 2746.

- [19] M. Pourbaix, "Atlas d'équilibre électrochimique à 25°C", (1963). p. 438.
- [20] H. D. Lutz, M. Fischer, H.-P. Baldus, R. Blachnik, *Journal of the Less-Common Metals*, 143 (1988) 83.
- [21] R. Jenkins, R.L. Snyder, *Introduction to X-ray powder diffraction* (Wiley, New York, 1996), p. 89.
- [22] J. Weszka, P. Daniel, A. Burian, A.M. Burian, A.T. Nguyen, *J. Non-Cryst. Sol.* 265 (2000) 98.
- [23] M. Valdés, M. Vázquez, A. Goossens, *Electrochimica Acta*, 54 (2008) 524.
- [24] J. Rousset, E. Saucedo, D. Lincot, *Chem. Mater.*, 21 (2009) 534.
- [25] C.F. Windisch, G.J. Exarhos, *J Vac Sci Technol.*, 18 (2000) 1677.
- [26] I. Mora-Sero, F. Fabregat-Santiago, B. Denier, J. Bisquert, R. Tena-Zaera, J. Elias et al., *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006) 203117.
- [27] S.R. Morrison, *Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes* (Plenum Press, New York, 1980).

Conclusion générale

En tant qu'énergies de l'avenir, les énergies renouvelables sont une alternative idéale aux combustibles fossiles. Elles accroissent les ressources énergétiques dont nous disposons et favorisent la croissance économique mondiale tout en limitant les émissions de gaz à effet de serre. Le développement de dispositifs de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique est un enjeu majeur pour répondre à la demande croissante en énergie à travers le monde. Les cellules traditionnelles sont produites à base de silicium, un matériau dont l'extraction est très coûteuse. La filière des couches minces est l'alternative de choix pour cette technologie. Cependant, la composante négative (n) de la cellule solaire en couches minces, actuellement à base de tellure de cadmium -CdTe, est confrontée à la toxicité du cadmium. Pour y remédier, la recherche de matériaux non-toxiques, peu coûteux, stables et faciles à développer devient un défi réel tant pour les industriels que pour les chercheurs.

L'objectif du présent travail a été consacré essentiellement à la synthèse par voie électrochimique du séléniure d'indium (In_2Se_3) en couches minces et l'étude des propriétés électrochimiques, morphologiques, structurales et optiques des matériaux ainsi préparés. L'avantage de la méthode de co-déposition électrochimique utilisée pour la synthèse du séléniure d'indium (In_2Se_3) réside dans l'étape de sélénsation qui, d'habitude est réalisée par évaporation du sélénium sous vide (ou du gaz H_2Se , un gaz dont l'utilisation est très coûteuse et périlleuse).

L'électrodéposition et la caractérisation de couches minces photo-active de séléniure d'indium In_2Se_3 a été effectuée dans un milieu acide contenant du citrate de sodium (pH=4.3) à température ambiante. Dans un premier temps, nous avons optimisé l'électrodéposition de sélénium seul dans le même milieu et les mêmes conditions puis de l'indium avant de procéder à la préparation de l'alliage In-Se.

D'après les résultats obtenus nous avons constaté que :

-L'étude électrochimique par voltammétrie cyclique du bain (SeO_2 + citrate de sodium, pH=4.3) sur les deux substrats (platine et ITO) a révélé la présence de deux pics cathodiques relatifs à la formation de sélénium élémentaire et le dégagement de H_2Se . Les mesures d'impédance électrochimique ont montré que les couches de sélénium formé n'avaient pas de caractéristique isolante comme est avancé dans la littérature pour le sélénium formé à température ambiante [38].

Bien au contraire, du sélénium déposé dans le domaine de potentiel -0.7 à -0.9V/ECS est photo-actif dans le domaine UV-visible et est caractérisé par une énergie de gap d'environ 2.4 eV.

-Les courbes de polarisation du bain d'indium (InCl_3 + citrate de sodium, pH=4.3) sur les deux substrats (platine et ITO) sont aussi les mêmes avec la présence d'un pic cathodique relatif à la formation de l'indium élémentaire. La déposition de l'indium est réalisée dans le domaine de potentiel de -1.1 à -1.4 V/ECS dans un milieu complexé au citrate.

-L'étude du bain contenant les deux constituants du binaire ($\text{SeO}_2 + \text{InCl}_3$ + citrate de sodium, pH=4.3) pour les deux substrats (platine et ITO) a montré la présence des pics cathodiques relatifs à la formation du sélénium et l'indium avec la possibilité de formation des alliages indium-sélénium.

-L'électrodéposition de sélénium, d'indium et de l'alliage indium-sélénium suivent le type de nucléation instantané avec une croissance tridimensionnelle de l'hémisphérique nucléon sur les deux substrats platine et ITO. La densité de nucléation variait exponentiellement avec le potentiel appliqué.

-L'alliage binaire In-Se obtenu dans les conditions de travail optimisées avec ou sans traitement thermique cristallise dans la phase $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$, de type N et photo-active dans le domaine UV-Visible avec une énergie de gap d'environ 1.7 eV.

-Les résultats obtenus dans ce projet de thèse sont d'une importance certaine dans la synthèse par voie électrochimique de couches minces de sélénium et de séléniure d'indium. Le binaire photo-actif In_2Se_3 est obtenu dans le même bain avec l'avantage d'incorporation du sélénium par voie électrochimique sans aucun risque de manipulation, à l'inverse des procédés classiques d'évaporation sous vide. La nucléation du dépôt est du type instantané ce qui favorise l'obtention de grain fins recouvrant uniformément la surface du substrat. Le bain utilisé est bon marché et non polluant et permet en réalité de préparer les deux composants de la cellule photovoltaïque $\text{CuInSe}_2/\text{In}_2\text{Se}_3$ par simple ajout d'un sel cuivre à la solution de déposition du séléniure d'indium, In_2Se_3 .

Abstract

In this work, the electrodeposition mechanisms of selenium, indium and indium-selenium alloy from a citrate-based electrolyte was studied. The optimal experimental conditions for growing photoactive In_2Se_3 from such a bath were determined. The nucleation mechanism of these constituents was investigated using Shariffker-Hills theoretical models for potentiostatic current transient analysis. The results showed that the nucleation mechanism of electrodeposited selenium, indium and indium-selenium alloys onto platinum and ITO substrates is instantaneous with three dimensional growth of hemispherical nuclei, favoring the formation of uniform and fine grain size deposits.. The nucleation density (N_0) increased exponentially with the applied overpotential. The as-deposited In-Se alloy thin films were annealed under vacuum in the temperature range of 350 - 450 °C. The morphological, compositional, structural and optical characterizations of the coatings were performed using the scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and UV-Vis spectroscopy respectively. The Mott-Schottky measurements were realized to investigate the semiconducting proprieties of In-Se alloys films. (Se) thin film has an energy gap of about 2.4 eV. The obtained phase of as-deposited In_2Se_3 with and without annealing is the rhombohedral β -phase structure. The as-deposited In_2Se_3 is of N-type semiconducting thin film with an energy band gap of about 1.7 eV.

Keywords: In_2Se_3 ; Solar cells; thin films; nucleation mechanism; Electrodeposition.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié le mécanisme d'électrodeposition du sélénium, de l'indium et de l'alliage indium-sélénium en milieu acide en présence du citrate de sodium comme un agent complexant à l'aide du modèle Shariffker-Hills par l'analyse des courants transitoires potentiostatiques. Les alliages In-Se élaborés ont été traités thermiquement sous vide à des températures de 350 à 450 C°. La caractérisation morphologique a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB), la structure par diffraction des rayons X (XRD), tandis que la caractérisation optique a été réalisée par spectroscopie UV-VISIBLE. Les mesures de Mott-Schottky ont été réalisées pour étudier les propriétés semi-conductrices des alliages préparés. Les résultats obtenus montrent que le mécanisme de nucléation du sélénium électrodéposé, de l'indium et de l'alliage d'indium-sélénium sur des substrats en platine et en ITO était instantané avec des croissances tridimensionnelles des noyaux hémisphériques, favorisant ainsi des dépôts uniformément repartis le long de la surface du substrat. La densité de nucléation (N_0) augmente exponentiellement avec le potentiel appliqué. Le dépôt de sélénium (Se) présente une énergie de gap d'environ 2,4 eV, alors que son alliage avec l'indium, In_2Se_3 co-déposé est un film mince photoactif de type (n) avec une énergie de gap d'environ 1,7 eV. La phase obtenue d' In_2Se_3 codéposé avec et sans recuit est de type β -rhomboédrique.

Mots clés : In_2Se_3 ; Cellules Solaires; Couches minces; mécanisme de nucléation; Electrodeposition.

ملخص

في هذا العمل، درسنا آلية الترسيب الكهروكيميائي للسيلينيوم، والاندسيوم و كذلك سبائك الأندسيوم و السيلينيوم في وسط حمضي بوجود سترات الصوديوم كعامل معقد باستخدام نموذج شارفكر-هيلز وذلك بتحليل الكهرباء الانتقالية البوتونسيوستاتية. تمت المعالجة الحرارية لرقائق سبائك الانديوم والسيلينيوم المحضرة عند درجتي حرارة 350 و 450 درجة مئوية. التشخيص المرفولوجي للرقائق المحضرة تم بواسطة الميكروسكوب الالكتروني الماسح، أما التشخيص البنيوي فتم بواسطة حيود الأشعة السينية، في حين تم دراسة الخصائص الضوئية لها باستعمال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية كما استعملت طريقة شوتكاكي لدراسة الخصائص النصف ناقلية لسبائك الأندسيوم والسيلينيوم. ان النتائج المتحصل عليها بينت أن آلية تشكل الأنوية أثناء الترسيب الكهربائي لكل من السيلينيوم، الأندسيوم وسبائك الأندسيوم والسيلينيوم على البلاتين وأكسيد القصدير المعالج بالأندسيوم هي من النوع الانني مع التزايد ثلاثي الأبعاد للنكليونات شبه الكروية بينما تزايد كثافة التنوي بعلاقة أسية مع التوتر المطبق مما يساعد على تشكل منتظم للرقائق مع تغطية شاملة للطبقة المترسبة كهربائياً. لقد أثبتت التحاليل أن رقائق السيلينيوم المحضرة فعالة ضوئياً مع طاقة فجوة تقدر بحوالي 2.4 إلكترون فولط أما المركب In_2Se_3 فهو فعال ضوئياً مع طاقة فجوة مقدرة بحوالي 1.7 إلكترون فولط وينتمي الى أنصاف النواقل ذوات النوع N. لقد أثبتت دراسة الحيود السينية أن الطور المتحصل عليه بالكهروترسيب لسبائك الأندسيوم والسيلينيوم مع المعالجة الحرارية أو بدونها هو منشور سداسي منتظم β - In_2Se_3 .

الكلمات الدالة: السبائك المعدنية، الترسيب الكهروكيميائي، الخلايا الشمسية، In_2Se_3