

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**

Université Ferhat ABBAS- Setif1  
Faculté de Technologie  
Département de Génie des Procédés

**MEMOIRE**

Présenté par

**DERBAL Sabrina**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MAGISTER**

**Option : Génie Electrochimique**

**THEME**

**Electrodéposition et caractérisation de couches  
minces métalliques ternaires CuZnSn**

Soutenu publiquement le **10 / 11 /2014**

Devant la commission d'examen :

Pr. F. Nâamoune	Professeur	UFA-Sétif1	Président
Dr. M. Benaïcha	Maitre de Conférences	UFA-Sétif1	Rapporteur
Pr. D. Haffar	Professeur	UFA-Sétif1	Examineur
Pr. R. Fitas	Professeur	UFA-Sétif1	Examineur

*“The sun will be the fuel of the future!”*

*Anonymous, Popular Science, 1 May 1876*  
(Trans. From : *Revue des Deux Mondes*, 1876)

## *Remerciements*

*Mes remerciements vont d'abord à Allah, le tout puissant, clément et miséricordieux pour m'avoir donné la volonté et le courage pour accomplir nos études.*

*Mes parents sont la source de ma réussite et de ma fierté. Qu'ils trouvent ici, l'expression de ma reconnaissance et de mon grand amour !*

*Mes remerciements vont particulièrement à mon encadreur Dr. Mohamed Benaïcha pour la confiance et l'intérêt qu'il m'a témoignés tout au long de l'élaboration de ce travail, pour son aide si précieuse et ses conseils pertinents.*

*Je tiens à remercier également l'équipe de traitement de surface et matériaux du laboratoire d'Energétique et d'Electrochimie du Solide pour l'accueil chaleureux qu'ils nous ont bien voulu nous réserver.*

*Que les membres du jury qui ont bien voulu accepter de juger mon travail, trouvent ici, l'expression de notre reconnaissance et de mes remerciements anticipés.*

*Enfin, que Abdesslam ; Nadjim, Zahia, Nedjouda et Sanaâ sachent qu'ils comptent beaucoup pour moi.. Leurs encouragements pendant mon long parcours d'études et de recherche m'ont été inestimables.. MERCI de tout mon cœur !*

*Sabrina DERBAL*

# Sommaire

Introduction générale.....	01
I. Approche bibliographique.....	03
I.1. Energies renouvelables .....	03
I.2. L'énergie photovoltaïque .....	03
I.3. Les cellules solaires photovoltaïques .....	04
I.3.1. Cellule de Silicium cristallin .....	05
I.3.2. Cellule d'Arséniure de gallium (GaAs) .....	05
I.3.3. Cellule solaire en couche minces.....	05
a) Cellule en Silicium amorphe.....	06
b) Cellule en Tellure de Cadmium (CdTe) .....	06
c) Cellule en Cuivre, Indium, Gallium et Sélénium (CIGS) .....	07
d) Cellule en Cuivre, Zinc, Etain et Soufre (CZTS) .....	07
I.4. Propriétés des constituants du CuZnSn .....	08
I.4.1. Propriété de cuivre .....	08
I.4.2 Propriété de Zinc.....	08
I.4.3 Propriété d'Etain .....	08
I.4.4 Alliages de cuivre .....	11
a) Les laitons .....	12
b) Les bronzes.....	12
I.5. Synthèse du ternaire CuZnSn par voie électrochimique .....	13
I.5. 1. Principe de l'électrodéposition .....	13
I.5. 2. L'électrodéposition des alliages métalliques .....	15
I.5.3. Rapprochement des potentiels de réduction des métaux différents .....	16
I.5.4. Mécanismes de nucléation électrochimique .....	19
a) Nucléation instantanée .....	19
b) Nucléation progressive .....	19
I.5.5. Sujet traité : Synthèse du CuZnSn en milieu complexé au citrate .....	21
II. Techniques Conditions expérimentales .....	24
II.1 Conditions expérimentales .....	24
II.1.1 Montage et appareillage électrochimique .....	24
II.1 .2 Electrodes .....	24
a) Electrode de travail.....	24
b) Electrode auxiliaire.....	24
c) Electrode de référence .....	24
II.1.3 Description du milieu d'étude.....	25
II.1.4 Préparation de surface des substrats.....	25
II.2 Techniques électrochimiques .....	26

II.2.1 Voltamétrie cyclique .....	26
II.2.2 Voltampérométrie hydrodynamique.....	28
II.2.3 Chronoampérométrie.....	28
II.2.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	29
II.2.5 Droites de Tafel.....	32
II.3 Techniques physiques .....	34
II.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	34
II.3.2 Diffraction de rayons X.....	34
III. Synthèse et caractérisation des dépôts ternaires CuZnSn.....	37
Introduction .....	37
III.1. Etudes électrochimiques .....	37
III.1.1. Comportement électrochimique du cuivre.....	37
a) Voltammétrie cyclique.....	37
b) Régime de réduction de cuivre .....	38
c) Nucléation et croissance des dépôts de cuivre.....	42
III.1.2 Comportement électrochimique du zinc.....	45
a) Voltammétrie cyclique.....	45
b) Régime de réduction de zinc.....	45
III.1.3 Comportement électrochimique d'étain .....	49
a) Voltammétrie cyclique .....	49
b) Régime de réduction d'étain .....	51
c) Nucléation et croissance des dépôts d'étain .....	53
III.1.4. Comportement électrochimique du système CuSn.....	55
a) Voltammétrie cyclique.....	55
b) Régime de réduction de CuSn .....	56
c) Nucléation et croissance des dépôts binaire CuSn.....	59
III.1.5 Comportement électrochimique du système CuZnSn.....	64
a) Voltammétrie cyclique.....	64
b) Régime de réduction de CuZnSn.....	66
c) Nucléation et croissance des dépôts ternaire CuZnSn .....	68
III.2 Etude morphologique, compositionnelle et structurale des dépôts (MEB, DRX).....	73
III.3. Propriétés anticorrosives des dépôts.....	73
III.3.1. Les droites de Tafel .....	73
III.3.2. Mesure de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).....	76
III.4. Conclusion .....	79
Conclusion générale.....	80

# Introduction générale

## **Introduction**

L'un des problèmes fondamentaux auquel doit faire face l'humanité est sa dépendance d'une énergie non renouvelable. Aujourd'hui, environ 80 % de la production mondiale d'énergie primaire est basée sur des combustibles fossiles dont l'épuisement est prévu dans quelques décennies [01]. Dans ce contexte, il est impératif que tous les efforts dans ce domaine soient concentrés sur la transformation du système énergétique actuel en un autre plus durable, basé des sources d'énergie abondantes et renouvelables telles que le photovoltaïque [02], l'hydrogène couplé au solaire [03], l'éolien [04], la géothermie [05] et l'hydroélectricité [06].

En effet, l'énergie photovoltaïque l'une des alternatives les plus puissantes pour l'avenir de la production à grande échelle de l'électricité. En 1975, Ford [07] avait reporté qu'il arrive sur la planète 10 000 fois plus d'énergie solaire que ce dont nous avons besoin: l'énergie du rayonnement solaire à la surface de la terre est estimée à  $5.4 \times 10^{24}$  j/an et la demande en énergie mondiale à  $1.09 \times 10^{20}$  j/an [08, 09]. En termes plus rassurants pour l'avenir, un an de consommation mondiale d'énergie sur Terre représente moins de dix (10) minutes de soleil !!

L'objectif de ce mémoire était de préparer par voie électrochimiques et caractériser des alliages métalliques ternaires précurseurs à la fabrication finale du composé photo-actif quaternaire  $\text{Cu}_2\text{SnZnSe}_4$  (CZTS) utilisé dans la fabrication des cellules solaires. Les conditions expérimentales ont été optimisées et les dépôts caractérisés par différentes méthodes.

Le mémoire est divisé en trois chapitres principaux : la première traite de l'approche bibliographique sur les énergies renouvelables en général et l'énergie photovoltaïque en particulier. Les propriétés et les méthodes de synthèse du semi-conducteur  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , utilisé comme couche absorbante dans les cellules solaire y sont également présentées. Le survol de l'état de l'art sur la synthèse du précurseur métallique  $\text{CuZnSn}$  (CZT) par voie électrochimique, en vue de préparer ce composé photo-actif et les mécanismes de la nucléation et croissance électrochimique des dépôts, nous permet de déterminer le problème à traiter. Les concepts théoriques de la synthèse des alliages métalliques par voie électrochimique puis l'électrodéposition du cuivre et de ses alliages avec le zinc et l'étain seront présentés à la fin de ce chapitre.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des dispositifs expérimentaux et des conditions opératoires utilisés dans la synthèse et la caractérisation des dépôts. Une attention

particulière est portée aux méthodes électrochimiques utilisées (voltammétrie cyclique, chrono-ampèremétrie, et spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les fondements théoriques des techniques de caractérisation des couches minces telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), la microanalyse (EDX) et la diffraction de rayons X sont également présentés.

Dans le dernier chapitre, nous exposerons et nous commenterons les résultats expérimentaux essentiels concernant l'étude électrochimique des systèmes binaires et ternaires, la synthèse des dépôts en couches minces puis de leurs caractérisations dans différentes conditions.

Enfin, nous résumerons les résultats de ce travail en conclusion générale, tout en proposant des perspectives de continuation sur cet axe si stratégique pour le développement dans le domaine de l'énergie notre pays.

# Chapitre I

## **I. Approche bibliographique**

### **I.1. Energies renouvelables**

Une source d'énergie renouvelable est une source qui se renouvelle suffisamment pour être considéré comme inépuisable. Elle est généralement issue d'éléments naturels abondants comme le rayonnement du soleil, le vent, les flux d'eau, la chaleur terrestre, les matières végétales... etc.

Il y a différentes types de l'énergie renouvelable :

- Energie solaire : L'énergie lumineuse du soleil est transformée en électricité par des capteurs équipés de cellules photovoltaïques (Chauffe eau, Electricité) [10,11].
- Energie hydraulique : Issue de l'énergie potentielle des eaux (gravité) [12]
- Energie éolienne : L'éolienne est un dispositif qui, en utilisant la force du vent, permet de produire de l'énergie renouvelable [13].
- Energie géothermique : La chaleur captée par cette technologie se trouve dans la terre. Elle provient du rayonnement quotidien du soleil et du sous-sol profond. Elle est accessible sur tout le territoire français, gratuite et inépuisable [14].
- Energie de la biomasse : La biomasse, ensemble de la matière vivante, concerne les produits organiques végétaux et animaux utilisés pour l'énergie ou l'agronomie [15].

### **I.2. L'énergie photovoltaïque**

Le rayonnement solaire constitue la ressource énergétique la mieux partagée sur la terre et la plus abondante : La quantité d'énergie libérée par le soleil (captée par la planète terre) pendant une heure -au plus- pourrait suffire à couvrir les besoins énergétiques mondiaux pendant un an. Une partie de ce rayonnement peut être exploitée pour produire directement de la chaleur (solaire thermique) ou de l'électricité : c'est l'énergie solaire photovoltaïque qui désigne l'électricité produite par transformation d'une partie du rayonnement solaire avec une cellule photovoltaïque [16]

### I.3. Les cellules solaires photovoltaïques

Les cellules photovoltaïques ont la particularité de produire un courant électrique lorsqu'elles sont exposées aux rayonnements du Soleil (figure I.1). Elles sont constituées de semi-conducteurs à base. Les différents types de la technologie photovoltaïque son regrouper dans le schéma ci dessous (Figure I.2), parmi les filières du photovoltaïques en cite les suivants :

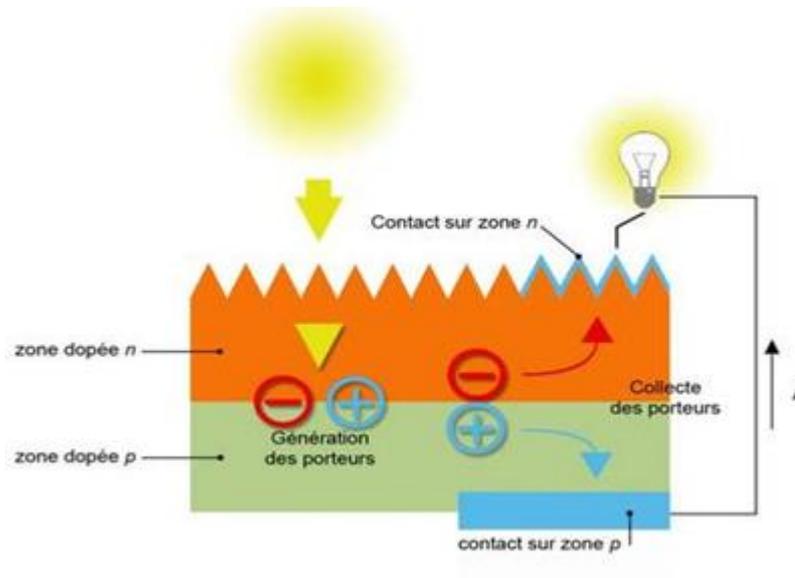


Figure I. 1 : schéma de l'anatomie d'une cellule photovoltaïque [18]

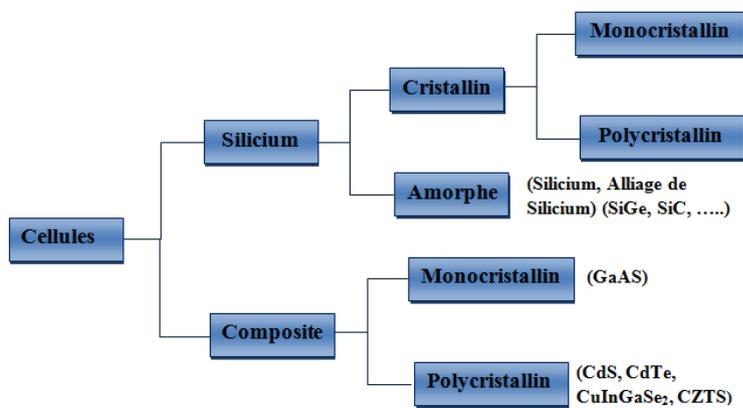


Figure I. 2 : schéma des différents types de la technologie photovoltaïque [17]

### **I.3.1. Cellule de Silicium cristallin**

Les cellules photovoltaïques au silicium cristallin, les plus vendues dans le monde, se composent en réalité d'un semi-conducteur dont les parties supérieures et inférieures sont dopées différemment. Elles se distinguent par le nombre de charges négatives qu'elles possèdent. La première est dite « dopée de type n » (pour négatif), car elle renferme un surplus d'électrons par rapport au matériau non dopé, tout en restant neutre électriquement. La seconde est quant à elle « dopée de type p » (pour positif), car elle affiche un déficit en électrons.

### **I.3.2. Cellule d'Arséniure de gallium (GaAs) :**

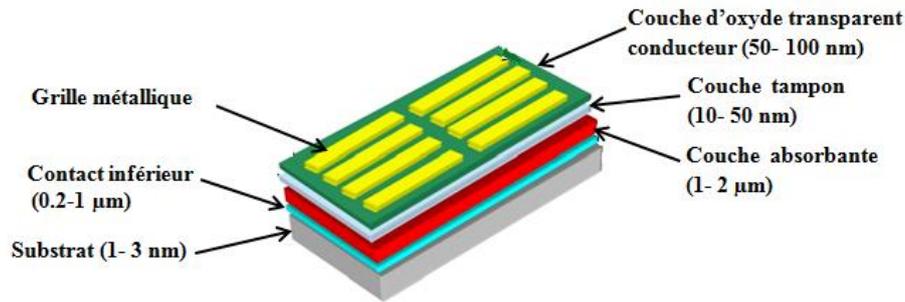
Ce matériau à très haut rendement est un cas à part : très coûteux du fait la complexité de son élaboration et toxicité des éléments utilisés, il n'est employé que pour des panneaux solaires de satellites ou sur des systèmes à concentration. Dans ces applications, le rendement et le poids sont les critères de sélection et non le prix ! [19]

### **I.3.3. Cellule solaire en couche minces:**

Ce type de cellule est aussi appelé de seconde génération car il fait historiquement suite aux cellules en silicium cristallin assez épais.

Les cellules en couches minces polycristallines sont composées d'une couche métallique semi-conductrice mince de 5  $\mu\text{m}$  déposée sur du verre ordinaire ou sur un support souple (film métallique ou plastique) (figure I.3). Plusieurs variantes de ce type de cellules existent : le CIS (di-Séléniure de Cuivre et d'Indium), le CIGS, le CdTe (Tellure de Cadmium) et le quaternaire  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTS). Les points les plus intéressants de cette filière sont [20]:

- la faible quantité de matériau nécessaire à la fabrication. En effet, contrairement aux cellules de Si monocristallin, on ne dépose que la quantité du matériau photosensible « efficace »
- les méthodes de fabrication sont moins onéreuses et permettent d'utilisation des substrats flexibles.



**Figure I. 3** : schéma simplifié de composant d'une cellule photovoltaïque en couches minces [21].

#### a) Cellule en Silicium amorphe [21]

Le silicium intégré dans les cellules au silicium amorphe (a-Si) n'a pas fait l'objet d'une cristallisation. Ses atomes sont donc agencés sans réelle organisation, les charges générées ont plus de difficulté pour se déplacer à cause de la désorganisation de la matière, ce qui se traduit par un mauvais coefficient de conversion. Par conséquent, leur rendement est faible. Les cellules au silicium amorphe se composent généralement :

- d'une couche de verre par où pénètre la lumière ;
- d'un film conducteur transparent (ou TCO, pour transparent conducting oxides) qui récupère les charges négatives, par exemple de l'oxyde d'indium-étain (ITO), de l'oxyde de zinc (ZnO) ou du stannate de cadmium ( $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ) ;
- de trois couches de silicium amorphe, respectivement n, i puis p ;
- d'une couche conductrice réfléchive qui récupère les trous (souvent en aluminium) ;
- d'un substrat en verre (solide), en métal (souple) ou en plastique (souple).

#### b) Cellule en Tellurure de Cadmium (CdTe) [22]

Les cellules au tellurure de cadmium (CdTe) affichent des rendements intéressants étant donné leurs caractéristiques. Cependant les éléments qu'elles renferment sont des rares et toxiques pour l'Homme et l'environnement. Néanmoins, elles présentent les avantages suivants : elles sont légères et robustes. Concrètement, une cellule au CdTe se compose :

- d'une vitre protectrice ;
- d'une couche conductrice transparente, par exemple faite d'oxyde d'indium-étain (ITO) ou d'oxyde de zinc (ZnO). Elle récolte les charges négatives sur une épaisseur de 0,2 à 0,5  $\mu\text{m}$  ;
- de sulfure de cadmium CdS dopé n (épaisseur de 0,06 à 0,2  $\mu\text{m}$ ) ;
- de tellure de cadmium dopé p (épaisseurs de 2 à 8  $\mu\text{m}$ ) ;
- de la couche conductrice inférieure métallique. Elle est parfois fabriquée à partir d'une pâte de carbone enrichie en cuivre ;
- du substrat, dont la nature peut varier selon les propriétés désirées (souple ou rigide).

### c) Cellule en Cuivre, Indium, Gallium et Sélénium (CIGS) [23]

Les cellules CIGS renferment un absorbant composé de cuivre, de gallium, d'indium et de sélénium. Le meilleur rendement atteint par une cellule CIGS rigide est de 20,4 % [23]. Elles se composent souvent :

- d'un verre de protection ;
- d'une couche conductrice transparente en oxyde de zinc (ZnO) intrinsèque de 450 nm d'épaisseur (elle est souvent précédée d'une couche de ZnO dopée à l'aluminium) ;
- d'une couche d'environ 50 nm de sulfure de cadmium (CdS) ;
- de la couche de CIGS (épaisseur : environ 2  $\mu\text{m}$ ) ;
- du collecteur de charges inférieur, constitué de molybdène ;
- du substrat.

### d) Cellule en Cuivre, Zinc, étain et Soufre (CZTS) [24]

S'il n'y a ni terre rare ni élément toxique, qu'y a-t-il à la place ? Les cellules CZTS renferment en réalité un absorbant fait de cuivre, de zinc, d'étain, de soufre et de sélénium, de formule  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ . Cette cellule solaire CZTS ne contient pas de terre rare ni d'élément toxique en quantité. Elle pourrait remplacer les structures au CIGS et au CdTe, si son rendement augmente dans les années à venir. La structure et la fabrication des cellules CZTS et CIGS sont similaires. Seules les conditions optimales d'assemblage varient d'une filière à l'autre. Les substrats peuvent eux aussi être rigides ou souples. Du haut en bas, une cellule CZTS se compose (figure I.4) :

- d'un verre de protection ;
- d'une couche conductrice transparente d'oxyde de zinc intrinsèque (elle est parfois précédée d'une couche de ZnO dopée à l'aluminium, de 400 nm d'épaisseur) ;
- d'une couche de sulfure de cadmium (CdS) d'une épaisseur de 70 nm, ils sont naturellement dopés n ;
- de la couche de CZTS (épaisseur d'environ 1,5  $\mu\text{m}$ ) ;
- du conducteur inférieur, généralement du molybdène (épaisseur de 300 nm) ;
- du substrat.

## I.4. Propriétés des constituants du CuZnSn

### I.4.1. Propriétés du Cuivre

Le cuivre est le plus vieux métal au monde, c'est le deuxième métal non-ferreux employé industriellement, derrière l'aluminium, pour ses propriétés remarquables. Il est un excellent conducteur de la chaleur et de l'électricité. Il est peu oxydable à froid. Il est utilisé sous forme de dépôt, dans l'application électrique, comme une couche protectrice à cause de sa bonne tenue à la corrosion atmosphérique. Le cuivre a des degrés d'oxydation égaux à 1,2 et 3. Le chlorure de cuivre(II) ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) se présente sous forme de cristaux bleu solubles dans l'eau et l'éthanol. Les principaux alliages de cuivre sont le laiton (alliage de cuivre et de zinc) et le bronze (alliage de cuivre et d'étain). Le domaine de stabilité de cuivre est représenté dans la figure I.5.

### I.4.2 Propriétés du Zinc

Le mot zinc vient de l'allemand "zinke" qui signifie pointe en français. Même s'il ne représente que 0,012% de la croûte terrestre, il est présent dans l'eau, le sol et l'air ; de plus il est une composante essentielle et indispensable du corps humain. Le zinc est, dans la nature, habituellement associé à d'autres métaux tels que le cuivre et le plomb. Des siècles avant d'être découvert sous sa forme "pure", le minerai de zinc était connu à l'état d'alliage avec le cuivre et l'étain. Parmi ces composés, citons : l'oxyde de zinc ZnO (blanc de zinc ou blanc de neige), le chlorure  $\text{ZnCl}_2$ , le sulfure ZnS (blende), le sulfate  $\text{ZnSO}_4$ .

Le Zinc est un solide dont la température normale d'ébullition est voisine de 907  $^\circ\text{C}$ , c'est-à-dire que c'est un corps assez volatil. C'est un métal usuel assez mou, à chaud le zinc réagit vivement avec l'oxygène, les halogènes et le soufre. À l'état pur le zinc n'est pas toxique et il est utilisé soit sous forme massive, soit sous forme de revêtement pour la protection contre la

corrosion atmosphérique. Le chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) est difficile à préparer à l'état anhydre. Ces sels sont principalement utilisés comme flux de galvanisation et comme composant de l'électrolyte des piles. Le domaine de stabilité de zinc est représenté dans la figure I.6.

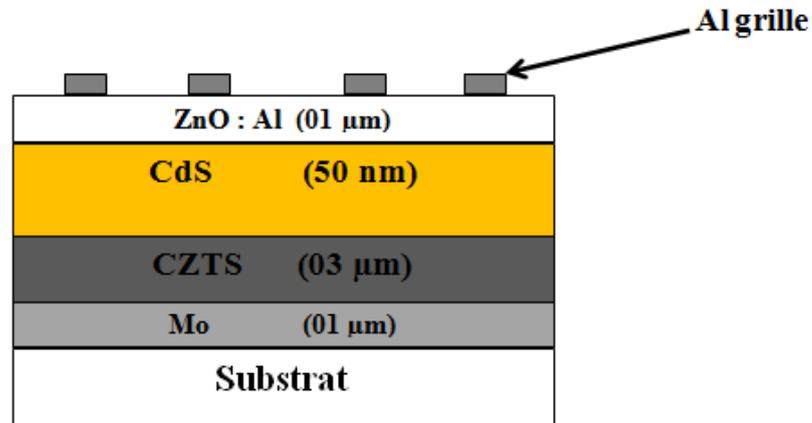


Figure I. 4 : Schéma de l'anatomie d'une cellule en CZTS.

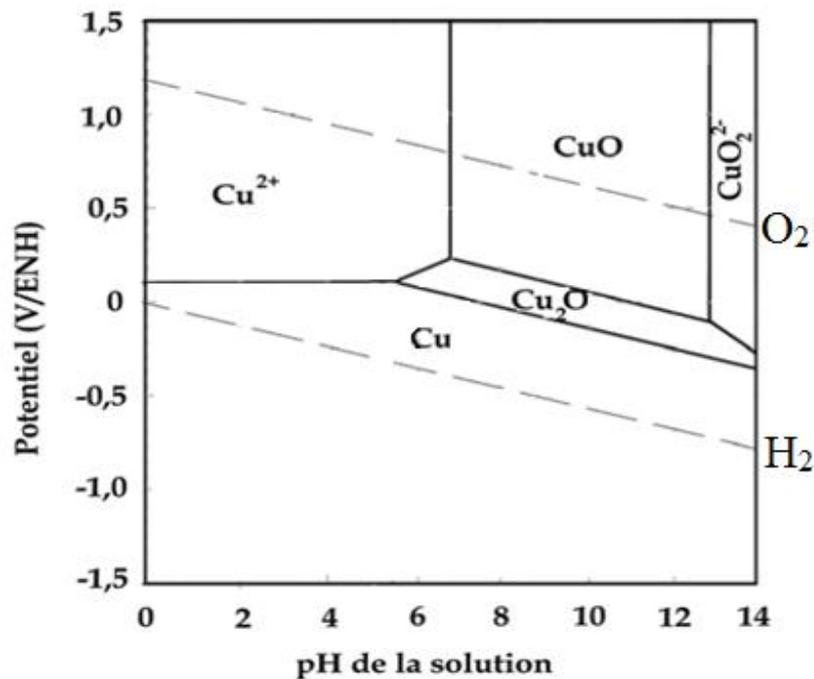


Figure I. 5: Diagramme de Pourbaix du Cuivre à 25 C° [25].

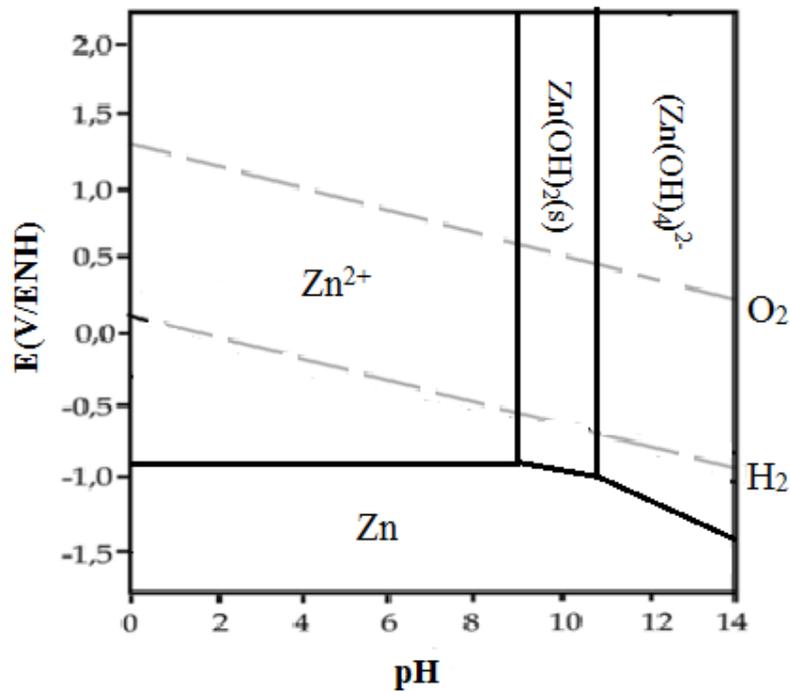


Figure I. 6: Diagramme d'équilibre E-pH du système zinc-eau, à 25°C [25]

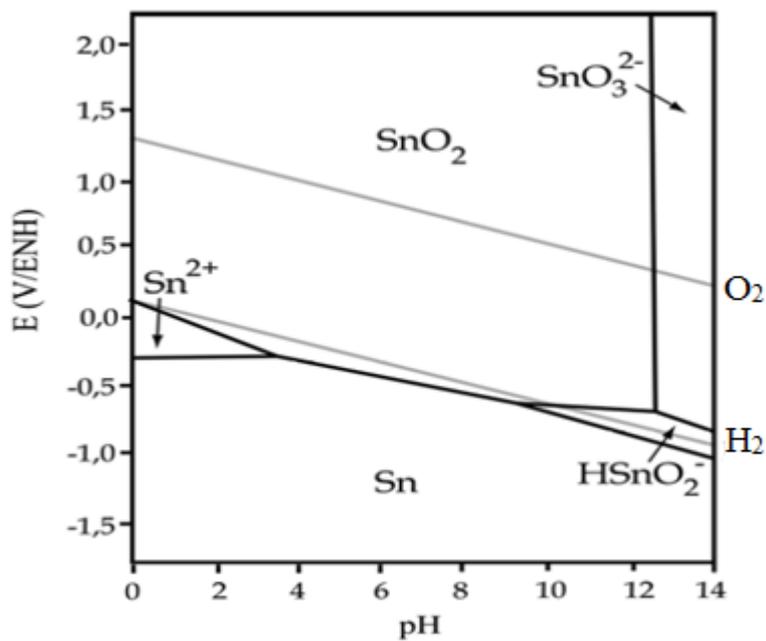


Figure I. 7 : Diagramme de Pourbaix de l'étain à 25 °C [25]

### I.4.3 Propriété d'Étain

L'étain, métal phare de l'âge du bronze, est l'élément chimique de symbole Sn (du latin Stannum). Ce métal, relativement rare et cher, est malléable et ductile ; il est plus dur mais moins lourd que le plomb, et sa brillance argentée persiste longtemps quand il est exposé à l'air sec aussi bien à l'extérieur qu'à l'intérieur. Un bruit caractéristique du métal solidifié sous la forme d'un bâtonnet, et qui se manifeste chaque fois qu'on le plie, est dû au frottement des cristaux entre eux et est appelé le cri de l'étain. C'est le métal dont la fusion est la plus aisée : température de fusion égale à 232 °C. Ceci a permis de préparer des alliages cuivre - étain connus sous le nom de bronzes, dont certaines propriétés sont meilleures que celles du cuivre. Il est utilisé aussi dans la fabrication du verre plat. Le domaine de stabilité d'étain est représenté dans la figure I.7.

Les propriétés physico-chimiques des différents métaux utilisés sont regroupées dans le tableau ci dessous :

**Tableau I.1** : propriétés physico-chimique des métaux utilisés.

	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Sn</b>
<b>Numéro atomique</b>	29	30	50
<b>Configuration électronique externe</b>	3d <sup>9</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>
<b>Energie d'ionisation (kcal)</b>	178	216	169
<b>Rayon atomique (Å°)</b>	1.17	1.25	1.41
<b>Point de fusion (K)</b>	1356	693	505
<b>Point d'ébullition (K)</b>	2856	1181	2543
<b>structure</b>	Cubique à face centré	Hexagonal	Quadratique centré
<b>Valences</b>	+1, +2	+2	+2 , +4
<b>Masse atomique</b>	63.55	65.37	118.69
<b>E° M<sup>n+</sup>/M (V/ENH)</b>	+0.34	-0.76	-0.14

#### I.4.4 Alliages de cuivre

La résistance mécanique du cuivre pur est relativement faible, comme beaucoup de métaux purs. Celle-ci peut être considérablement augmentée par l'addition d'autres métaux pour former des alliages. Les différences entre alliages sont dues essentiellement à l'élément d'addition principal mais aussi aux autres éléments d'addition, ajoutés en moindre quantité, les éléments secondaires. Tous les éléments jouent, par leur nature et leur teneur, sur plusieurs propriétés de l'alliage : les caractéristiques mécaniques (charge de rupture  $R_m$ , limite élastique  $R_{p0.2}$ , allongement à la rupture  $A\%$ , dureté HV), la masse volumique, les conductivités électrique et thermique, l'usinabilité, l'aptitude à la déformation à froid et à chaud. Le cuivre est capable de s'allier à bon nombre d'éléments donnant ainsi naissance à beaucoup d'alliages différents ayant un faisceau de propriétés très large, permettant de satisfaire un grand nombre d'applications. Parmi les alliages de cuivre en cite : laitons binaires (cuivre + zinc), bronzes (cuivre + étain), chrysocales (cuivre + étain + zinc).

##### a) Les laitons [26]

Les laitons sont les alliages de cuivre et de zinc contenant de 5 à 45% de zinc et éventuellement d'autres éléments : plomb, étain, manganèse, aluminium, fer, silicium, nickel, arsenic. Le laiton est l'alliage de cuivre le plus fabriqué. Il présente la plus grande facilité d'emploi. Il peut être utilisé sous toutes les formes de demi-produits, et sa mise en œuvre peut être opérée par tous les procédés : moulage, matriçage, décolletage, emboutissage, usinage, etc... Pour être de qualité commerciale, la concentration limite en zinc est de 42%. Au delà de cette limite, les alliages sont trop fragiles et n'ont d'intérêt notable.

##### b) Les bronzes

Les alliages de cuivre font partie des métaux et alliages non ferreux.

Ils sont caractérisés par leur très bonne résistance à la corrosion : Leur résistance à la corrosion n'est pas le seul motif de leur emploi: On peut rechercher d'autres paramètres comme les facilités au moulage ou la conduction thermique ou électrique (ou la non conduction), la masse volumique plus faible que celle des aciers etc.

Les bronzes, alliages à base de Cuivre et d'Etain sont des alliages plus chers que les laitons. Le rôle de l'étain est sensiblement le même que celui du zinc dans les laitons, L'action est seulement plus forte.

Industriellement les teneurs sont comprises entre 4 et 22 % de Sn. Le moulage est plus facile que celui des laitons, par contre les usinages sont plus difficiles.

Les bronzes sont employés en mécanique pour leur bonne qualité de frottement (paliers de vilebrequin, coussinets etc..). Leur bonne résistance à la corrosion favorise aussi leur emploi. Le moulage est la mise en forme des bronzes la plus employée à cause de leurs propriétés de moulabilité mais aussi parce que l'usinage est difficile. Les alliages de première qualité sont employés pour réaliser de la robinetterie, des accessoires de tuyauterie, des éléments de machine ou des coussinets contiennent 12 ou 10 % d'étain. On peut diminuer les prix avec des alliages avec 6% d'étain mais les propriétés mécaniques sont dégradées.

Les alliages pour monnaie contiennent 4 à 10 % de Sn

Les bronzes à cloches contiennent au maximum 23 % de Sn

## I.5. Synthèse du ternaire CZT par voie électrochimique

### I.5. 1 Principe de l'électrodéposition

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les différentes propriétés désirées. L'électrodéposition est une réaction d'oxydoréduction qui est déclenchée par une source de courant. Le bain d'électrolyse contient le sel métallique approprié, le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel il baigne les ions métalliques

$M^{n+}$  de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode où l'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction :



La réduction de l'ion  $M^{n+}$  et l'oxydation de l'atome métallique  $M$  se produisent simultanément. L'équation susmentionnée est associée un potentiel d'équilibre qui suit la loi de Nernst, à savoir :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{a_{ox}}{a_{red}}\right) \quad (I.2)$$

Où

$E_0$  : le potentiel standard du couple ox/red (V),

R : la constante des gaz parfaits (8.314 J.K-1.mol-1),

T : la température à laquelle s'effectue la réaction (K),

n: le nombre d'électrons mis en jeu,

F: la constante de Faraday (96485,338 C / mole d'électrons),

a : l'activité du réactif ou du produit ( $a = \gamma \cdot \text{concentration} [\text{mol.l}^{-1}]$ , où  $\gamma$  n'est que très rarement égal à un.

On confond cependant très souvent activité et concentration).

Lorsque l'on soumet l'électrode métallique à un potentiel  $E_I$  différent du potentiel  $E_{eq}$ , on favorise la réaction soit dans le sens 1 de la réduction, soit dans le sens 2 de l'oxydation. En particulier, lorsque le potentiel appliqué est inférieur à  $E_{eq}$ , il y a réduction de l'ion métallique en solution et dépôt du métal sur l'électrode.

La différence de potentiel entre le potentiel de l'électrode et le potentiel d'équilibre est appelée la surtension. Elle s'exprime de la manière suivante :

$$\eta = E_I - E_{eq} \quad (\text{I.3})$$

Où  $E_I$  : le potentiel appliqué (V),

i: le courant d'électrolyse, considéré négatif par convention dans le cas d'une réduction (A).

Expérimentalement, nous mesurons une surtension d'électrode ( $\eta_{exp}$ ) qui diffère de  $\eta$  par terme  $IR_S$  qui représente le terme de chute ohmique (La résistance de solution est propre à l'électrolyte et aux positions relatives des électrodes (travail- référence) selon l'équation

$$\eta_{exp} = \eta + IR_S \quad (\text{I.4})$$

Lorsqu'on dépose un élément d'une masse molaire M par électrolyse à partir de ses ions ou à partir des espèces dans lesquelles cet élément est au nombre d'oxydation n, la valeur de la masse m déposée pendant le temps t peut être calculée avec l'expression de Faraday :

$$m = M.I. \frac{t}{n.F} \quad (\text{I.5})$$

Où I est l'intensité du courant de l'électrolyse utilisée pour déposer le métal ; F est le faraday.

La vitesse de déposition peut être déduite de l'expression précédente ; ainsi si on appelle  $\varepsilon$  l'épaisseur de métal déposée pendant un temps t, la vitesse aura la forme :  $v = \varepsilon / t$

La masse m peut être en fonction de la masse volumique  $\rho$  du métal et de la surface S du dépôt :

$$m = \rho.S.\varepsilon \quad (\text{I.6})$$

$$\text{Ou} \quad m = M.I. \frac{t}{n.F} = M.i.S. \frac{t}{n.F} \quad (\text{I.7})$$

De (I.6) et (I.7), on déduit  $v = \varepsilon / t = M.i / n.f.\rho$  (I.8) où i est la densité du courant.

Dès lors que l'on modifie l'équilibre établi par la relation (32) dans le sens 1, soit en polarisant l'électrode soit en appliquant un courant d'électrolyse, les ions métalliques sont réduits et le métal se dépose sur la cathode. Ce processus, appelé électrocristallisation, se déroule en trois étapes : transfert de masse, transfert de charge et cristallisation.

➤ **Transfert de masse:**

Lors de la formation du dépôt métallique, les ions présents dans la solution se déplacent : c'est le transfert de masse. La mobilité ionique responsable du passage du courant est constituée elle-même de plusieurs phénomènes qui coexistent:

a)-*La migration*: les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique engendré par le gradient de potentiel existant entre les électrodes.

b)-*La diffusion* : les ions se déplacent également en raison du gradient de concentration entre l'interface électrode-électrolyte et le sein de la solution. Ce gradient résulte de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électroactive, à la cathode.

c)-*La convection* : elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique, thermique...

➤ **Transfert de charge:**

Le transfert de charge est un mécanisme relativement complexe. Les ions se situant dans la double couche (zone très proche de l'électrode) subissent des interactions de type Van Der Waals (longue portée) conduisant à une physisorption ou bien des interactions de plus courte portée menant à une chimisorption. Ces ions, solvatés, situés proches de l'interface électrode-électrolyte sont alors adsorbés. On parle d'adions.

Une polémique reste cependant quant aux différentes étapes que vont subir ces adions jusqu'à leur incorporation au réseau cristallin. La théorie majoritairement retenue est celle de Bockris [27]. Il explique que les adions migrent par diffusion superficielle vers une imperfection du réseau cristallin afin d'y être incorporés. C'est seulement après avoir atteint ces sites cristallins que les adions se désolvatent et se déchargent. Ils sont ensuite incorporés au réseau cristallin. Les partisans de la méthode de Bockris estiment ainsi la mobilité de l'adion supérieure à celle de l'adotome. Une autre théorie considère que la désolvatation et la décharge des adions ont lieu avant la diffusion superficielle.

➤ **Cristallisation (formation de dépôt):**

Les adatoms vont, au cours de cette étape, soit venir consolider l'édifice cristallin en construction (ad- M cristal), favorisant, les cristaux existants grossissent par addition des nouveaux atomes de métal en respectant la structure cristalline c'est-à-dire en prenant place dans des sites définis (croissance), soit donner naissance à de nouvelles cristallites, à partir des germes produits spontanément sur la surface. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt se sera constitué de petits cristaux [28].

### **I.5. 2. L'électrodéposition des alliages métalliques**

La réaction de déposition électrolytique et la qualité de dépôt obtenu dépend de plusieurs paramètres tels que:

- Le potentiel ou la densité de courant imposé à la cathode,
- La température d'électrolyse,
- Les conditions hydrodynamiques (agitation),
- La nature du métal à déposer,
- La nature du substrat et son état de surface,
- La nature et la composition du bain,
- Les additifs organiques ou minéraux,
- La surtension de dégagement d'hydrogène à la cathode au cours de l'électrolyse.

L'effet de chaque paramètre peut être étudié, mais si deux ou plusieurs conditions varient simultanément, il est plus difficile d'estimer l'ampleur des changements qui pourraient se produire.

Au cours de notre étude, la cathode peut recevoir deux espèces différentes, le décharge simultanée d'ions hydrogène et de ions métalliques sur un cathode peuvent produire un alliage métal hydrogène [30, 51]. de tels alliages ne présentent aucun intérêt au point de vue des applications car ils nuisent aux propriétés mécaniques et physico-chimiques du métal déposé. Par contre, il est intéressant d'obtenir des alliages électrolytiques par dépôt simultanés de deux ou plusieurs cations métalliques différents, pour avoir des alliages de propriétés d'un intérêt particulier (cas d' un cathode de haute activité électro-catalytique de dégagement de hydrogène (HER), comme c'est le cas de notre étude.

La condition thermodynamique nécessaire pour un dépôt simultané nécessite que la différence entre les potentiels de décharge des divers cations soit faible:

$$E_{dep1} = E_{01} + \frac{RT}{n_1 F \ln a_1} + \eta_1 \quad (I.9)$$

$$\text{et } E_{dep2} = E_{02} + \frac{RT}{n_2 F \ln a_2} + \eta_2 \quad (I.10)$$

Où :  $\eta_1$  et  $\eta_2$  représentent les surtensions de réduction des deux systèmes étudiés.

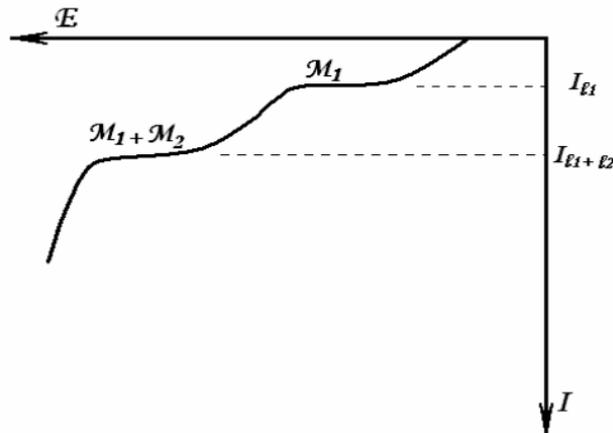
### I.5.3. Méthodes de rapprochement des potentiels de réduction des métaux différents

Plusieurs méthodes permettent de rapprocher les potentiels de libération de divers métaux consiste :

**a)** À faire varier les concentrations relatives de leurs ions dans le bain d'électrolyse, il faut donc réduire la concentration du métal le plus noble et accroître celle du métal le plus négatif. Cependant, ce procédé est utilisé lorsqu'il s'agit d'éléments de potentiels standard peu éloignés l'un de l'autre.

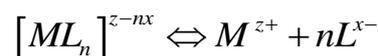
**b) Le courant limite et la décharge simultanée des ions:** on peut déposer simultanément deux métaux différents en utilisant le phénomène du courant limite pour le métal qui est le plus noble. si une solution contient deux métaux inégalement électropositifs, les ions du métal le plus noble commencent à se décharger sur la cathode lors du passage d'un courant faible, dès que le potentiel de l'électrode  $E_1$  atteint la décharge correspondant à ce métal. si l'on augmente la densité de courant au point de dépasser le courant limite  $I_{lim1}$ , alors commencerait la décharge des cations du second métal (le moins noble) vers  $E_2$  avec un courant limite  $I_{lim2}$ . la codéposition des deux métaux se produit alors sous le même régime pour un courant limite qui correspond à la somme des deux courants ( $I_{lim} = I_{lim1} + I_{lim2}$ ) et l'on aura un dépôt d'alliage. Mais, la composition de l'alliage n'est pas bien maîtrisable.

La surtension de décharge dans la déposition des alliages: on sait que certains ions se déchargent à un potentiel voisin de potentiel d'équilibre alors que d'autres nécessitent une surtension plus importante. l'action de certaines substances organiques ou minérales (additifs) peut avoir un effet sélectif considérable sur la surtension de décharge des ions électroactifs.



**Figure I. 8:**Influence du courant limite globale dans l'électrodéposition d'un alliage métallique binaire [29]

**c) Potentiel de dépôt et rôle des complexes:** la formation de complexes chimique est un procédé beaucoup plus efficace ou modifier les potentiels de réduction et d'obtenir des alliages électrolytiques. Cette méthode permet de modifier fortement dans le sens négatif le potentiel du métal le plus noble tout en donnant un dépôt de bonne qualité. Dans le cas de préparation d'un alliage, lorsque les potentiels de réduction des métaux sont très est déposé, est trop élevé pour les ions de l'élément le moins noble et le processus est généralement contrôlé par diffusion. Ainsi, les revêtements obtenus sont pulvérulents ou de morphologie dendritique [30].dans ce cas, les potentiels individuels doivent être rapprochés à l'aide de tensioactifs, qui peuvent diminuer la vitesse de dépôt de l'élément le plus noble tout en ayant un effet négligeable sur l'autre élément. L'autre approche, plus utile, est d'utiliser un agent complexant qui relie les ions de l'élément le plus positifs en un complexe stable. L'introduction d'un ligand complexant conduit à la formation d'un complexe:



Où : L est le ligand complexant de charge X et n représente le nombre de coordination du complexe formé.

La constante de stabilité d'une telle réaction est donnée par:

$$K = \frac{(a_{[ML_n]^{z-nx}})}{(a_{M^{z+}})(a_{L^{x-}})^n}$$

L'équation de Nernst devient:

$$E = E^0_{(M_{z^+}/M)} + (RT / zF) \ln\left(\frac{[M_{Ln}]^{z-nx}}{(a_L^{x-})^{n-}}\right) - (RT / zF) \ln K \quad (I.11)$$

Cette équation montre que pour les complexes stables, ayant donc une constante de formation  $pK$  très élevé, le potentiel d'équilibre est considérablement déplacé vers le coté cathodique. Pour la déposition simultanée de plusieurs éléments, le pouvoir complexant de chaque élément doit être connu. Le complexe de l'élément le plus noble doit être stable tandis que pour les autres, le ligand ne doit former que de très peu stables complexes ou simplement ne pas former.

**d) Le concept de dépôt sous-tension:** lors d'une réaction électrochimique, un ion métallique en solution est généralement est déposé à l'état atomique, quand son potentiel d'électrode est déplacé vers une valeur inférieur à son potentiel de dépôt théorique. Cependant, il y'a certains cas où l'interaction substrat dépôt, soit plus forte que l'interaction dépôt. Dans ce cas, les ions métalliques peuvent être déposés à un potentiel plus positif que son potentiel thermodynamique. En somme, la déposition sous tension est un phénomène par lequel un élément est électro-déposé sur un autre à un potentiel avant d'atteindre son potentiel d'équilibre de Nernst. Cette déposition (anormale) a pour origine, les différences en énergie de liaison inter et intra éléments accompagnant la réaction. Par conséquent, lorsque la surface est découverte de dépôt, la réaction de réduction s'arrête. C'est donc est une réaction de surface limitée, offrant un contrôle de couches atomiques. Pour les systèmes où les éléments montrent plus de miscibilité, l'interaction de l'adsorbat avec le substrat peut ne pas s'arrêter à une seule couche atomique, et un alliage de surface est formé. Cette notion peut-être appliquée lors de la déposition simultanée d'un alliage binaire ou même ternaire [29].

#### I.5.4. Mécanismes de nucléation électrochimique

L'élaboration de l'édifice cristallin fait intervenir des phénomènes de nucléation et de croissance. L'électrocristallisation est l'étude de ces deux phénomènes sous l'influence d'un champ électrique. Ces deux étapes, en compétition l'une par rapport à l'autre d'après Amblard [30], peuvent avoir une influence importante sur la cinétique de formation du dépôt et vont également déterminer la structure et les propriétés du dépôt. Par exemple, plus la vitesse de nucléation est grande plus les grains qui forment le dépôt seront fins. La forme des cristallites dépend des vitesses relatives de croissance latérale et normales au substrat.

Les modèles théoriques d'électrocristallisation ont été proposés pour mettre en évidence le mode de nucléation lors d'un processus d'électrodéposition.

La loi de vitesse de la croissance tridimensionnelle (3D) durant la déposition électrochimique dépend du mécanisme de nucléation et de croissance. Les modèles pour la déposition électrochimique sur un substrat admettent que la nucléation se produit à la surface dans certains sites spécifiques [31] et le mécanisme de nucléation est généralement décrit par deux types:

**a) Nucléation instantanée**

Lorsque la vitesse de nucléation est grande, tous les sites actifs de nucléation de la surface sont remplis dès les premiers stades de dépôt : on parle alors de nucléation instantanée.

**b) Nucléation progressive**

Lorsque la vitesse de nucléation est faible, les germes se développent sur les sites de la surface en fonction du temps ; la nucléation est dite progressive.

L'analyse électrochimique de la nucléation des métaux peut être déterminée expérimentalement par chronoampérométrie (analyse des densités des courants) [32] Le nombre de nuclei en fonction du temps est donné par [33, 34]

$$N(t) = N_0 [1 - e^{-kt}] \quad (I.12)$$

Où  $N_0$  est le nombre total des sites actifs,  $k$  est la constante de vitesse d'activation des sites.

Deux cas limités peuvent être identifiés :

- Si  $k$  est grand, le produit  $k \times t \gg 1$ , sur l'échelle du temps de l'expérience, alors dans le cas  $N(t) = N_0 \quad \forall t$  : c'est la nucléation instantanée.
- si  $k$  est petite, le produit  $k \times t \ll 1$ , alors dans ce cas  $N(t) = ktN_0$ . Cette relation est vérifiée pour des temps courts et la densité de nucléation augmente linéairement avec ce dernier : c'est la nucléation progressive.

La densité du courant  $i(t)$  pour une nucléation progressive suivie d'une croissance tridimensionnelle (3D) limitée par la de diffusion, est donnée par l'expression [35, 36]:

$$i(t) = \frac{zFD^{\frac{1}{2}}c}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} \left\{ 1 - \exp \left[ -\frac{2}{3} k N_0 \pi D t^2 (8\pi c V_m)^{\frac{1}{2}} \right] \right\} \quad (I.13)$$

Pour une nucléation instantanée suivie d'une croissance tridimensionnelle (3D) limitée par la diffusion,  $i(t)$  est donnée par la relation [34, 35]:

$$i(t) = \frac{zFD^{\frac{1}{2}}c}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} \left\{ 1 - \exp \left[ -\frac{2}{3} N_{\infty} \pi D t (8\pi c V_m)^{\frac{1}{2}} \right] \right\} \quad (\text{I.14})$$

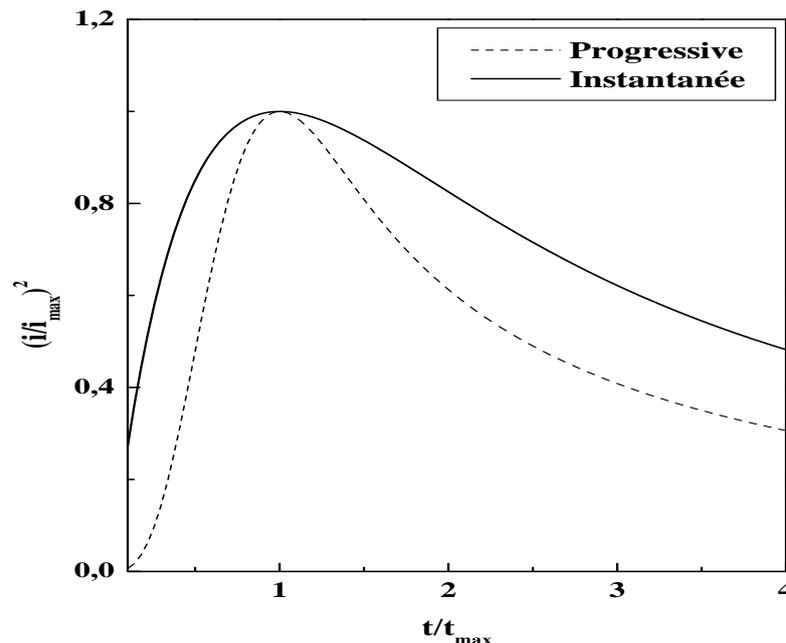
Où  $D$  est le coefficient de diffusion,  $c$  est la concentration des ions métalliques,  $V_m$  est le volume molaire du métal,  $F c'$  est le nombre de Faraday.

Le mécanisme de nucléation et de croissance est vérifié par confrontation des résultats expérimentaux avec les équations (I.15) et (I.16), normalisés au courant maximal  $i_{\max}$ , et le temps  $t_{\max}$  ; Pour une nucléation progressive (Figure I-9):

$$\frac{i}{i_{\max}}^2 = 1.2254 \left( \frac{t_{\max}}{t} \right) \left[ 1 - \exp \left( -2.3367 \frac{t^2}{t_{\max}^2} \right) \right]^2 \quad (\text{I.15})$$

Pour une nucléation instantanée (Figure I-9):

$$\frac{i}{i_{\max}}^2 = 1.9542 \left( \frac{t_{\max}}{t} \right) \left[ 1 - \exp \left( -1.2564 \frac{t}{t_{\max}} \right) \right]^2 \quad (\text{I.16})$$



**Figure I.9** : Courbes sans dimensions  $\frac{i}{i_{\max}}^2$  en fonction de  $\frac{t}{t_{\max}}$  dans le cas d'une nucléation instantanée (trait plein), et dans le cas d'une nucléation progressive (trait pointillée).

### I.5.5. Synthèse du CuZnSn en milieu complexé au citrate

L'électrodéposition consiste à déposer une couche sur un substrat conducteur, à partir d'un bain électrolytique contenant les éléments désirés. Le dépôt se fait électrolytiquement soit à courant imposé, soit à potentiel imposé. C'est une méthode peu coûteuse. La possibilité de contrôle apporté par le choix de la valeur du potentiel de dépôt, ainsi que le jeu sur la composition de la solution font espérer que l'on pourra aboutir à la production de couches de bonne qualité.

De plus le dépôt se fait à basse température ce qui n'est pas le cas pour les techniques par voie sèche. Enfin, les matériaux précurseurs peuvent être purifiés par électrolyse et des couches uniformes et de grandes surfaces peuvent être obtenues [37].

L'électrodéposition est une approche intéressante pour les industriels car elle s'adapte bien aux applications à grande échelle et qui est bien établi dans l'industrie électronique (par exemple, la technologie d'interconnexion de cuivre en microélectronique). Les premiers travaux sur le dépôt électrolytique de CZTS inclus empilés électrolytique Zn / Sn / Cu (Cu sur le fond) des couches qui ont ensuite été sulfuré avec du soufre élémentaire dans un four à tube de quartz (550°C, 2 h, sous atmosphère d'argon), conduisant à une efficacité de conversion de puissance de 0,8% [38]. Les principales limites sur les performances du dispositif dans cette étude ont été données comme la haute résistance série de  $10 \Omega \text{ cm}^2$ , des problèmes avec adhérence de la couche pauvre sur le substrat ont été résolus avec une fine couche de Pd sur la surface Mo, ce qui conduit à des dispositifs avec un grand rendement [39]. Un procédé amélioré, employant Zn / Cu / Sn / Cu piles, une électrode à disque tournant (RDE) pour le dépôt de couche métallique d'améliorer l'uniformité à grande échelle. Le problème avec les solutions sans agitation et l'impact sur l'uniformité latérale film a également été débattu [40], avec la suggestion que le RDE a permis une meilleure uniformité dans les couches précurseur et par conséquent dans les films CZTS résultant. En plus de CZTS, films à gros grains ont été obtenus par électrodéposition en laiton et en bronze binaires (Cu / Zn et Cu / Sn) piles suivie par sélénsation dans des ampoules de quartz à 530-560°C [41].

Beattie *et al.* [42] ont étudié en milieu aqueux au pyrophosphate, la préparation du ternaire CuZnSn par la déposition séquentielle de l'alliage binaire ZnSn puis d'une couche de cuivre suivis d'un traitement thermique, dans le but de synthétiser des matériaux d'électrode (anode) pour la pile au lithium.

Chan *et al.* [43] ont étudié la déposition de l'alliage CuZnSn en milieu ionique liquide (mélange de choline et d'éthylène glycol) sur des substrats nanostructurés en alumine, qu'ils ont traité thermiquement et sulfurisé par la suite, sous atmosphère d'acide sulfureux. Le but final était la synthèse du depot quaternaire  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .

Bhattacharya *et al.* [44] ont repris l'étude précédente dans le but de la déposition de couches minces absorbantes CZTSSe. Le dispositif ainsi préparé avait un rendement de conversion de 1,7% environ.

Scragg *et al.* [45] et A. Shafaat *et al.* [46] ont tenté la synthèse directe du quaternaire  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  par voie électrochimique en milieu aqueux. Le dépôt contenait trop de phases secondaires et était loin de la stœchiométrie.

Dans le présent travail, nous nous sommes fixés comme objectif, la co-déposition du ternaire CuZnSn en milieu aqueux. Le problème de différence de potentiel de réduction de ces trois éléments était à régler en utilisant du citrate de sodium comme agent complexant tout en veillant à garder stable la solution, notamment en évitant l'oxydation des ions d'étain Sn(II).

L'étude a été entamé par les systèmes individuels puis binaire pour conclure avec le ternaire.

La caractérisation de stabilité des dépôts fonctionnels en milieu corrosifs, a été évaluée par les méthodes stationnaires et transitoires (droites de Tafel, spectroscopie d'impédance électrochimique... Etc.), leurs morphologies et leur composition élémentaire par microscopie électronique et microanalyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDXA).

# Chapitre II

## II. Techniques et Conditions Expérimentales

### Introduction

Dans ce chapitre, nous allons décrire successivement la technique d'élaboration des couches minces d'alliage binaire CuSn et d'alliage ternaire CuZnSn, puis les techniques expérimentales utilisées pour leur caractérisation structurale, morphologique.

### II.1 Conditions expérimentales

#### II.1.1 Montage et appareillage électrochimique

Les expériences électrochimiques sont réalisées sur un appareil Voltalab 40 PGZ 301 piloté par un ordinateur qui enregistre les données expérimentales. La cellule et les électrodes sont reliées directement au Voltalab 40 PGZ 301. La cellule est en verre PYREX d'une capacité de 50 ml à trois électrodes (Figure II.1). Cette cellule a été munie d'une double paroi et d'un couvercle en verre à 5 orifices permettant ainsi le passage des trois électrodes. Le montage du potentiostat est représenté sur la Figure II.1.

#### II.1.2 Electrodes

Les trois électrodes utilisées pendant ce travail sont les suivantes :

- a) **Electrode de travail** : fil de platine, pour l'étude cinétique un disque de platine de section égale à  $0.07 \text{ cm}^2$  a été monté sur l'électrode tournante. Electrode à disque tournante est constituée d'un disque métallique horizontal immergé dans l'électrolyte est animé d'un mouvement de rotation autour de son axe vertical (figure II.2).
- b) **Electrode auxiliaire (contre électrode)**: est un fil de platine.
- c) **Electrode de référence** : L'électrode de référence (ER) est au calomel saturé (ECS :  $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl}$ ). Le potentiel standard de cette électrode de référence par rapport à l'électrode normale à hydrogène à température  $25\text{C}^\circ$  est égal à  $0.244 \text{ V/ENH}$ . Ag/AgCl avec comme électrolyte une solution saturée en KCl (pour l'impédance).

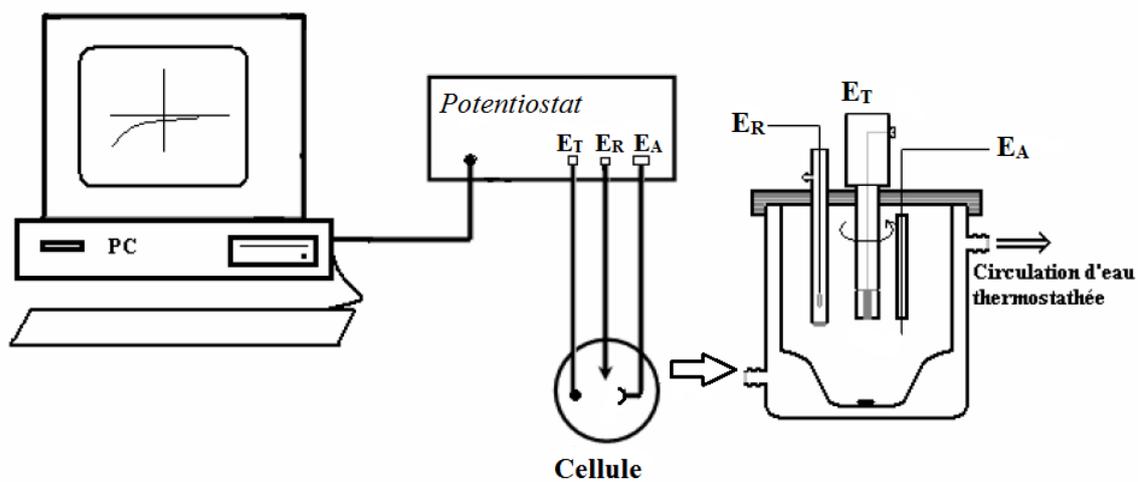


Figure II. 1: Dispositif expérimental (la cellule et le potentiostat)

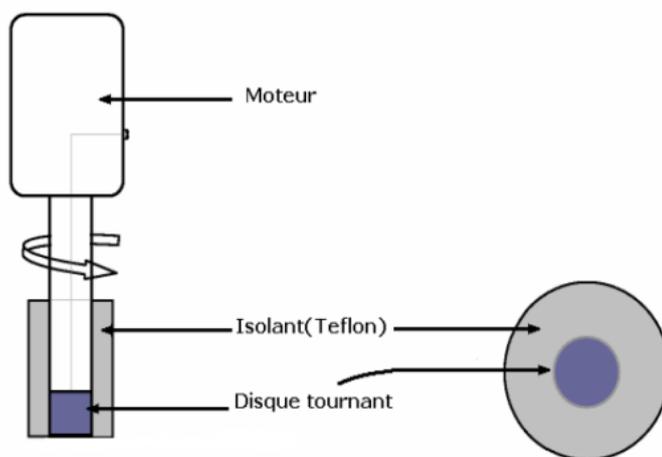


Figure II. 2: Dispositif expérimental de l'électrode à disque tournante

### II.1.3. Description du milieu d'étude

Le bain d'électrodéposition est composé comme suit :

- Citrate tri-sodique ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) : 0,15M (294g/mole)
- Chlorure de cuivre ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ): 15mM (170.5 g/mole)
- Chlorure d'étain ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ): 15mM (226 g/mole)
- Chlorure du zinc ( $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ): 25mM (136.3 g/mole)
- Eau distillée.
- pH= 4: Le pH a été ajusté par l'ajout de l'acide chlorhydrique.

### II.1.4 Préparation de surface des substrats

L'électrode de travail a été immergé dans l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) quelques secondes, puis rincé avec l'eau distillée.

## II.2 Techniques électrochimiques

Nous allons au cours de cette section présenter un certain nombre de techniques électrochimiques. Elles peuvent être utilisées autant pour l'étude des mécanismes réactionnels mis en jeu lors d'un processus d'électrodéposition que pour la formation du dépôt lui-même. Les méthodes principalement utilisées sont la voltamétrie cyclique, la chronoampérométrie et l'impédance électrochimique.

### II.2.1 Voltamétrie cyclique

#### a) Principe

La voltamétrie est une technique d'électro analyse basée sur la mesure du flux de courant résultant des phénomènes électrochimiques qui se produisent à la surface de l'électrode sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. La voltamétrie cyclique repose sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel, permettant la mesure des courbes  $i = f(E)$  pour l'oxydation et la réduction du composé.

Cette technique permet de calculer le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), le courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ) et la résistance à la polarisation ( $R_p$ ). Ces trois grandeurs sont déterminées en utilisant la méthode de polarisation linéaire à partir des courbes de voltamétrie cyclique (courbes densité de courant – potentiel) à l'aide d'un montage potentiel-dynamique à trois

électrodes.  $E_{\text{corr}}$  correspond au potentiel à partir du quel le film de passivation s'altère et de ce fait la corrosion du biomatériau permet de déterminer l'intensité de courant critique ( $I_c$ ) ou la densité de courant critique ( $i_c$ ) qui sont les valeurs à atteindre pour passiver le matériau. [47]

Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont données sur la figure II-3.

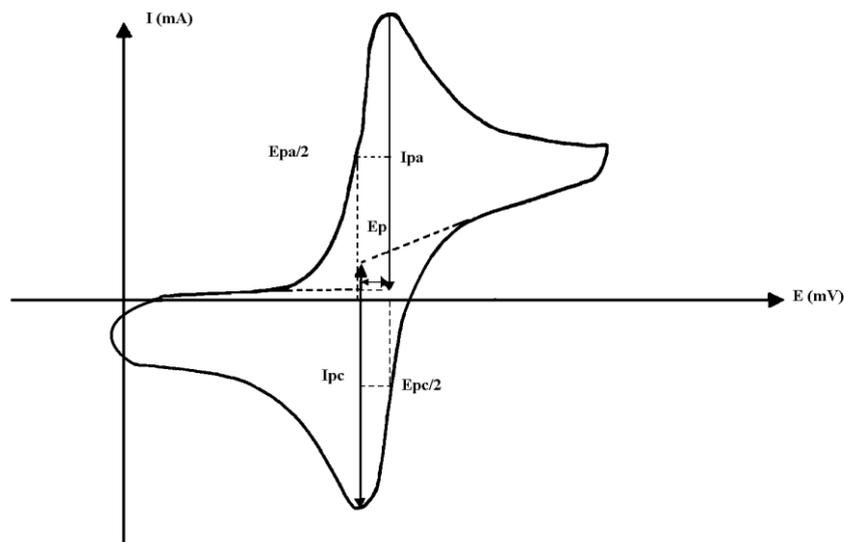
Avec :

$I_{\text{pa}}, I_{\text{pc}}$  : Courants de pic anodique et cathodique

$E_{\text{pa}}, E_{\text{pc}}$  : Potentiels de pic anodique et cathodique

$E_{\text{pa}/2}, E_{\text{pc}/2}$  : Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques

$\Delta E_p$  : Différence de potentiel entre  $E_{\text{pa}}$  et  $E_{\text{pc}}$



**Figure II.3:** L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs Caractéristiques.

### b) Critères d'analyse et discrimination des différents systèmes en voltamétrie [29]

Les caractéristiques de la courbe ( $I, E$ ) résultante dépendent du mécanisme réactionnel des espèces électroactives en présence.

L'évolution des pics cathodiques et anodiques pouvant apparaître sur l'allure du voltamogramme en fonction de la vitesse de balayage peuvent renseigner sur ce mécanisme :

- ✓ Si  $I_p=f(v^{1/2})$  est une droite passant par l'origine des axes de coordonnées, la réaction à l'électrode au potentiel de pic ( $E_p$ ) est un transfert de charge contrôlé par diffusion.
- ✓ Si  $I_p=f(v^{1/2})$  est une courbe de cavité tournée vers l'axe des intensités du courant, le transfert de charge est affecté par un processus d'adsorption.
- ✓ Si  $I_p=f(v^{1/2})$  est une courbe de cavité tournée vers l'axe des vitesses de balayage, le phénomène à l'électrode comporte une réaction chimique associée au transfert de charge.
- ✓ Si  $E_p=f(\log v)$  est une droite de pente nulle, la réaction à l'électrode n'est rapide ou de pente non nulle et égale à  $-30/\alpha n$  (mV), il s'agit d'un transfert lent.
- ✓ Si  $E_p=f(\log v)$  est une courbe et  $I_p=f(v^{1/2})$  une droite ceci implique que le processus est semi-rapide. Dans ce cas, on note pour un processus régi par la diffusion, le courant de pic est proportionnel à la concentration analytique de l'espèce électroactive.

## II.2.2 Voltampérométrie hydrodynamique [29]

En électrochimie, on est amené parfois à utiliser une électrode de travail en mouvement dans la solution à analyser. C'est le cas de l'électrode tournante à disque (Figure II-2). Cette technique hydrodynamique, pour laquelle les équations hydrodynamiques ont pu être résolues de façon rigoureuse, permet la caractérisation des processus électrochimiques (mécanismes et cinétique) aux électrodes. Levich a établi une formule donnant l'intensité du courant limite de diffusion. Le courant mesuré sur l'électrode tournante « courant de Levich »  $I_l$  s'exprime par la relation suivante :

$$I_l = 0.62 nFA C D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (\text{II.1})$$

Où :  $n$  représente le nombre d'électrons échangés lors de la réaction d'oxydation,  $F$  la constante de Faraday qui égale à 96500 C,  $A$  la surface active de l'électrode tournante au contact de l'électrolyte,  $C$  la concentration de l'espèce en solution,  $D$  coefficient de diffusion de l'espèce considérée dans la solution,  $\nu$  la viscosité cinématique du solvant et  $\omega$  la vitesse angulaire de l'électrode.

L'épaisseur de la couche de diffusion est proportionnelle à la vitesse de rotation de l'électrode :

$$\delta_d = 1.61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (\text{II.2})$$

### II.2.3 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et faire varier le courant en fonction du temps. 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 [48]. Dans le cas d'un système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell comme suit :

$$i = n. F. C (D/\pi t)^{1/2} \quad (\text{II-4})$$

Où:

$i$  : densité du courant,  $n$  : nombre d'électrons échangés,  $F$  : constante de Faraday.

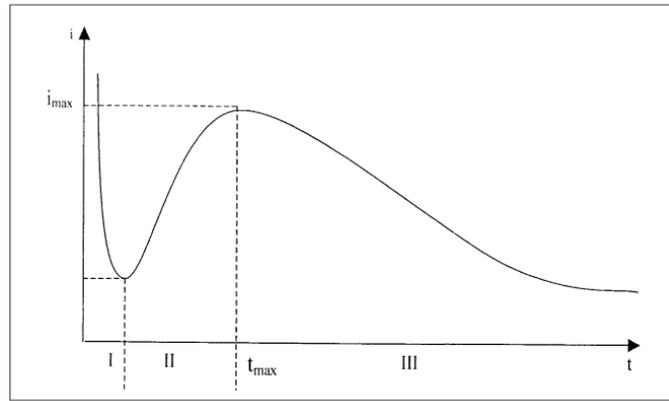
$D$  : coefficient de diffusion,  $C$  : concentration,  $t$  : temps.

Le schéma théorique (figure II. 4) de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle comprend trois zones distinctes :

Zone I : Correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former les germes.

Zone II: Correspond à la croissance des germes donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode.

Zone III : Traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitant pour la réaction de croissance du film déposé



**Figure II .4:** Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.

## II.2.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

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 :

- a) une habilité expérimentale à faire des mesures d'une grande précision ;
- b) une capacité à traiter les réponses théoriques avec des caractéristiques de courant potentiel linéaire ;
- c) une large gamme de fréquences (entre  $10^{-4}$  –  $10^{+6}$  Hz) [49].

**Principe :** 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 [50].

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 :

$$E_t = E \sin \omega t \quad (\text{II.3})$$

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.5.

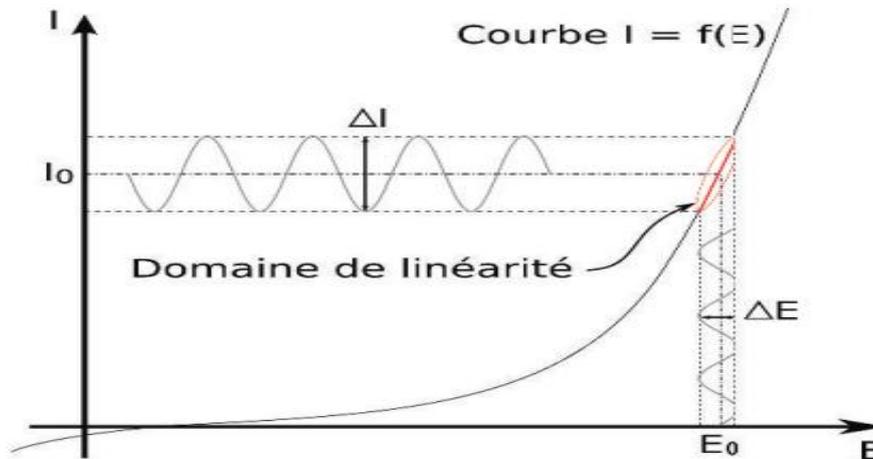


Figure II.5 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [51].

L'impédance électrochimique  $Z(\omega)$  se calcule pour chaque fréquence et est un nombre complexe[52].

$$Z = Z_{re} + j Z_{im} \text{ ou } Z(\omega) = \frac{E_t}{I_t} = |Z| \exp j\varphi = \frac{\Delta E}{\Delta I} (\cos \varphi + j \sin \varphi) \quad (\text{II.4})$$

Deux types de tracé sont utilisés pour décrire ces relations; ils sont illustrés sur la figure II.5, dans le cas d'une interface électrochimique constituée, d'un métal en cours de corrosion, l'impédance est  $Z(\omega)$  avec:

$$Z(\omega) = R_e + 1/[ (1/R_t) + j C_d \omega ] \quad (\text{II.5})$$

$Z(\omega)$  est tracé sur la figure II.6 : (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.6 : (c), un tracé dans le plan de Bode permet d'observer les variations de 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 [53].

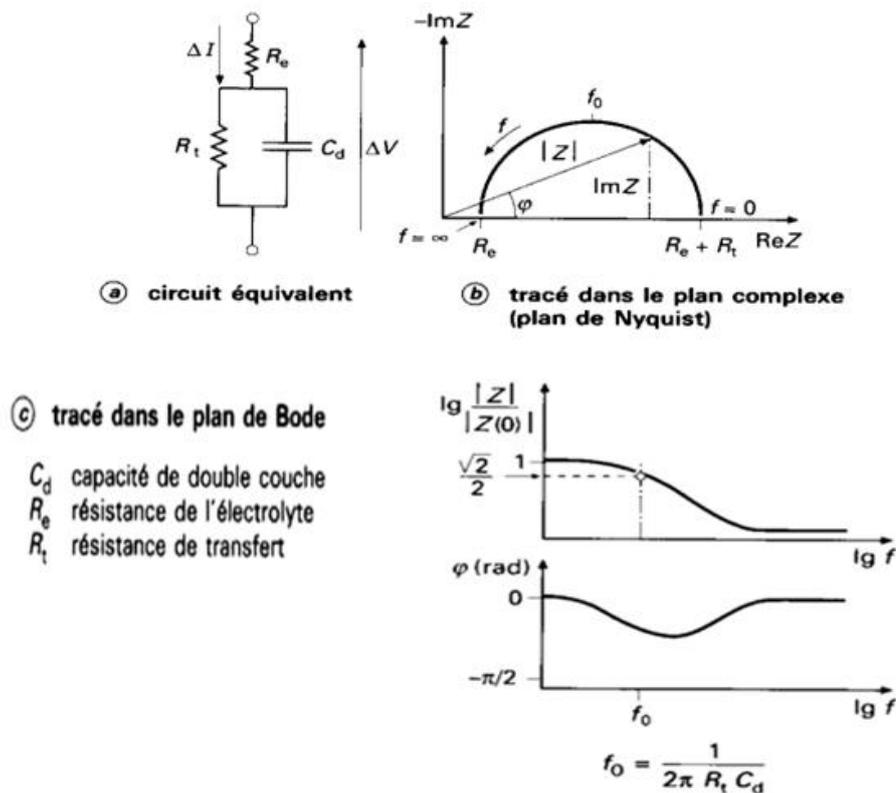


Figure II. 6 : Circuit équivalent et tracé de l'impédance d'une cellule électrochimique [51]

### II.2.5 Droites de Tafel [54]

Une des méthodes les plus couramment employées pour la détermination de la vitesse de corrosion est l'extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion.

Il s'agit en fait d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation  $i = f(E)$  de **Butler-Volmer**.

$$i/nF_s = K_a(C_R)_{x=0} \exp(2.3(E/b_a)) - K_c(C_0)_{x=0} \exp[-2.3(E/b_c)] \quad (\text{II.6})$$

$n$  : le nombre d'électrons échangés globalement dans la solution

$F$  : le Faraday (96500 C/mole)

$S$  : la surface de l'électrode

$K_a$  et  $K_c$  sont les constantes de vitesse des réactions anodiques et cathodique

$(C_R)_{x=0}$  et  $(C_0)_{x=0}$  sont les concentrations des réactifs anodique et cathodique au voisinage de l'électrode.

$E$  : le potentiel appliqué à l'électrode

$b_a$  et  $b_c$  sont les pentes de Tafel anodique et cathodique (comptées positivement) exprimées en volts par unité de log décimal.

La relation fondamentale de Butler-Volmer contient des paramètres tels que  $K_a$ ,  $K_c$ ,  $(C_R)_{x=0}$  et  $(C_0)_{x=0}$  non connus et difficiles à déterminer.

D'autre part, le paramètre recherché  $i_{\text{corr}}$  n'y figure pas. C'est ainsi qu'une relation plus simple et contenant  $i_{\text{corr}}$  a été déduite de cette relation. Elle est de la forme :

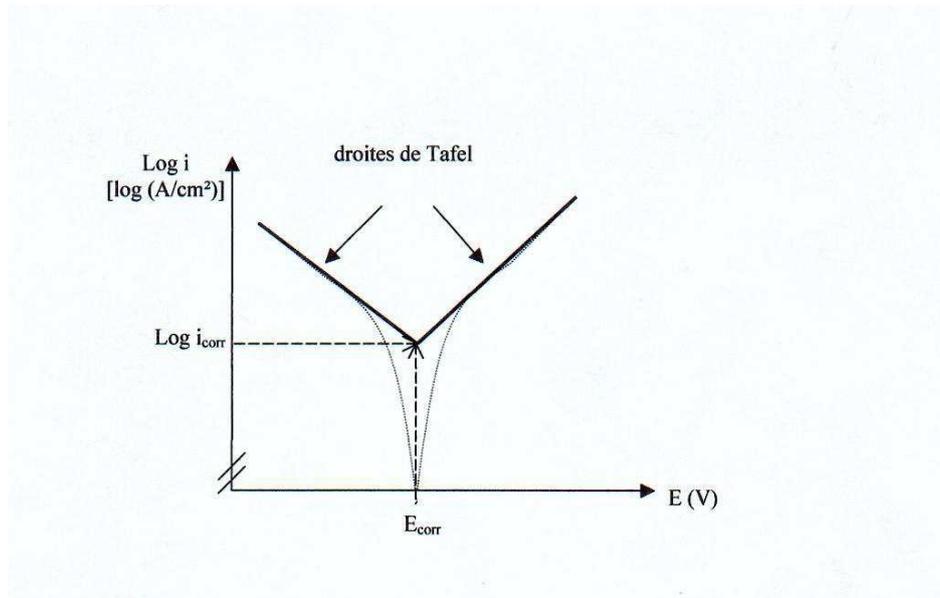
$$i = i_{\text{corr}} [\exp(2.3(E - E_{\text{corr}})/b_a) - \exp(-2.3(E - E_{\text{corr}})/b_c)] \quad (\text{II.7})$$

Le système de corrosion est représenté par les réactions simultanées :



et





**Figure II. 7** : détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées  $\log i$  (densité de courant) =  $f(E)$  (Figure II. 7), l'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion  $i_{\text{corr}}$  ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) [55]

## II.3 Techniques physiques

### II.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

**Principe** : La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de réaliser des observations morphologiques, de distinguer détails de l'ordre du centième à nanomètre, grâce à la profondeur de champ. Les images qui résultent ont une qualité de définition tridimensionnelle. Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident, émission d'électrons secondaires de faible énergie, provenant de l'ionisation des atomes de l'échantillon, et émission d'électrons Auger et de rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. Le détecteur du MEB récupère un mélange en proportion variable d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés, proportion dépendant de l'énergie primaire, de la distance échantillon-objectif, de l'angle d'incidence du faisceau primaire et du matériau observé. Les électrons secondaires permettent de distinguer les détails de la topographie de surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés permettent d'en observer le contraste chimique. [47]

### II.3.2 Diffraction de rayons X

La technique de diffraction des rayons X permet de connaître l'état de cristallisation du dépôt et d'identifier les phases cristallisées présentes dans un échantillon. [47]

**Principe :** Le principe de cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon et enregistré l'intensité du faisceau des rayons réfléchis par les plans réticulaires des premières plans de l'échantillon (Figure II.8).

Les rayons réfléchis, sont en phase et donnent lieu à un pic sur le diffractométrie enregistré (Figure II.9). Ainsi, Bragg a montré qu'il existe une relation simple entre la distance entre les plans, la longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction [56] :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \theta \quad (\text{II.8})$$

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

A partir des spectres des rayons X, on peut tirer des informations sur la cristallographie de l'échantillon, déterminer la composition chimique, connaître l'état de contrainte, le taux de cristallinité et la taille des cristallites (ou la aille des grains). La taille des cristallites est estimée à partir de la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon la relation classique de Scherrer [57]

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{II.9})$$

Où :  $D$  Taille moyenne des cristallites (nm),  $\beta$ : Largeur à mi hauteur du pic de diffraction considéré,  $\theta$  : Position angulaire (angle de Bragg).

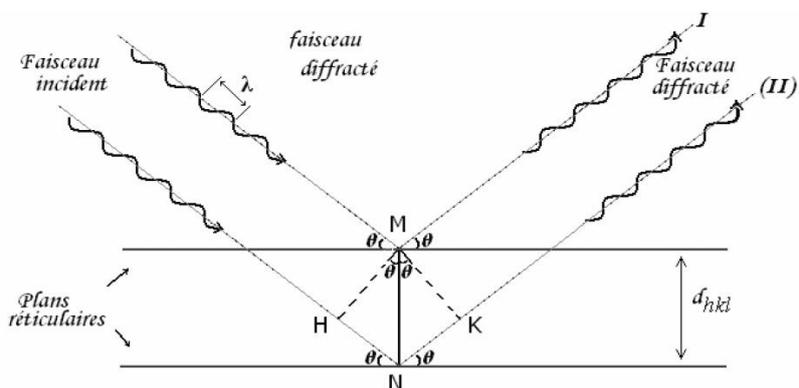


Figure II.8 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par le plan réticulaires d'indice h, k et l.

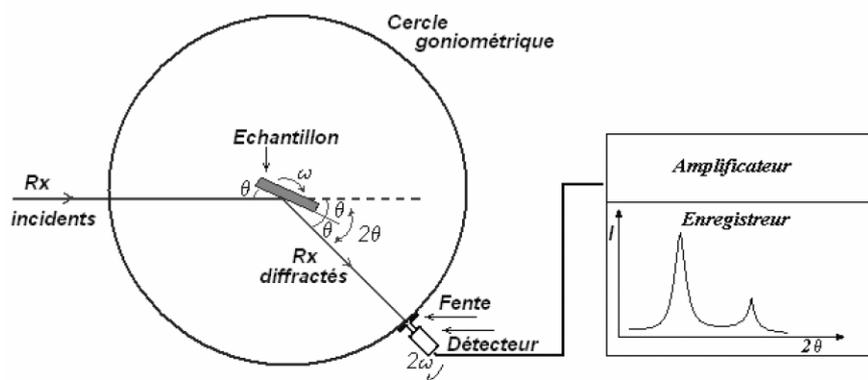


Figure II.9 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre rasant de rayons X

# Chapitre III

### III. Synthèse et caractérisation des dépôts ternaires CuZnSn

#### Introduction

Après avoir vu les principes de l'électrodéposition dans le chapitre I et les différentes méthodes et techniques utilisées dans l'élaboration et la caractérisation des dépôts dans le chapitre précédent, cette partie sera donc consacrée à l'interprétation des résultats obtenus.

- Nous présenterons dans la première partie de ce chapitre l'analyse électrochimique dont les différents voltampérogrammes obtenus, puis les courbes chronoampérometriques qui seront comparées au modèle théorique de nucléation proposé par Scharifker et Hills.
- La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à la caractérisation morphologique et structurale des dépôts.

#### III.1. Etude électrochimique

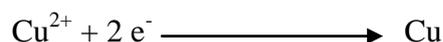
##### III.1.1. Comportement électrochimique du cuivre

###### a) Voltammétrie cyclique

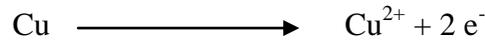
Comme on a vu plus haut, la voltammétrie consiste à étudier la variation de la densité de courant en fonction de potentiel, les voltampérogrammes obtenus nous permettent donc de déterminer la gamme de potentiel dans laquelle l'électrodéposition est possible.

Nos premières expériences ont été faites dans le but d'étudier le comportement électrochimique de chaque métal tout seul. La figure III.1 présente le voltampérogramme du 10 mM de chlorure de cuivre ( $\text{CuCl}_2$ ), sans citrate et de  $\text{pH} = 4$ , tracé avec une vitesse de balayage égale à 100 mV/S dans un domaine de potentiel entre -1.4 V et 1.4 V/ECS.

Au balayage aller de 0 V à -1.4 V/ECS, un pic cathodique  $E_{\text{pc}}$  est apparu vers -0.87 V, de densité de courant  $i_{\text{pc}}$  égale à -6.40 mA/cm<sup>2</sup>. Ce pic correspond à la réaction de réduction des ions de cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  au cuivre métallique Cu suivant la réaction :



Au retour, la courbe de polarisation présente un pic anodique  $E_{pa} = 1\text{V/ECS}$  et  $i_{pa} = 9.21\text{ mA/cm}^2$ . Correspond à l'oxydation du cuivre suivant la réaction :

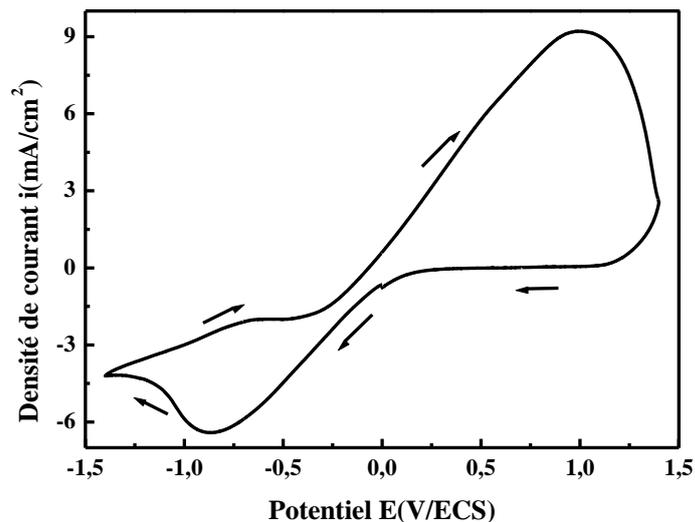


La figure III.2 représente le voltamogramme cyclique lors de l'électrodéposition de cuivre sur électrode de platine (Pt), dans une solution de 10 mM du chlorure de cuivre et de 0,15M du citrate à pH= 4 et de vitesse de balayage  $100\text{ mVs}^{-1}$ . Ce voltamogramme à été réalisé dans un domaine de potentiel qui varié de  $-1.2\text{ V/ESC}$  à  $1.2\text{ V/ESC}$  avec une vitesse de balayage de  $100\text{ mV/s}$ , la déposition de cuivre est observée un pic cathodique (de réduction de  $\text{Cu}^{2+}$  en Cu)  $E_{pc} = -0.719\text{ V/ECS}$ , et  $i_{pc} = -2.86\text{ mA/cm}^2$ . Au cours du balayage retour, on observe deux pics anodiques intenses dû à la dissolution du cuivre déjà formé précédemment à des potentiels  $E_{pa1} = 0.019\text{ V/ECS}$ ,  $i_{pa1} = 10.074\text{ mA/cm}^2$  et  $E_{pa2} = 0.08\text{ V/ECS}$ ,  $i_{pa2} = 6.99\text{ mA/cm}^2$ .

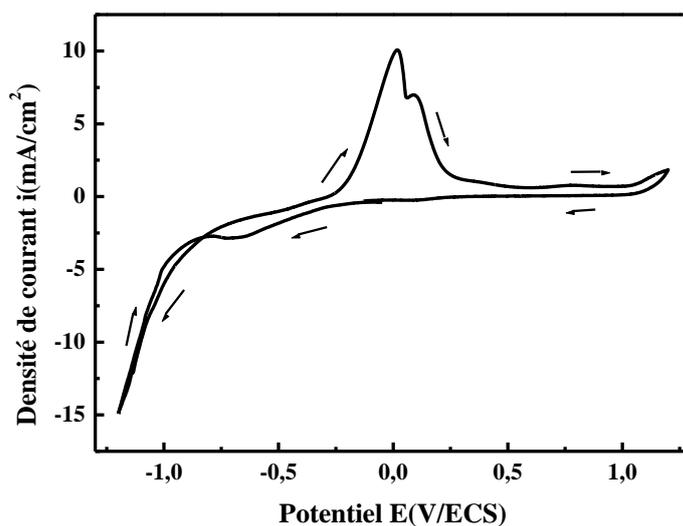
### b) Régime de réduction de cuivre

La voltammétrie sur électrode tournante afin d'étudier la variation de la densité de courant limite en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode tournante ( $\omega$ ) a été effectuée. Les conditions hydrodynamiques jouent un rôle important dans la composition de tout dépôt électrolytique. Le renouvellement mécanique de la surface active pour des vitesses de rotation de l'électrode allant de 600 à 4500 tr/min montre que l'augmentation de la vitesse de rotation permet d'utiliser des courants cathodiques élevés. Les voltamogrammes du processus de réduction des cations cuivrique obtenus à différentes vitesses de rotation de l'électrode, montre l'existence de vagues de réduction dont l'amplitude augmente avec la force d'agitation (figure III.3), ce qui indique que le courant est limité par le transport de matière dans la solution. La confirmation de cette hypothèse est obtenue par l'analyse de l'évolution du courant limite en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode.

Les coordonnées des points expérimentaux sont indiquées dans le tableau III.1 :



**Figure III.1** : Voltampérogramme cyclique sur une électrode de Pt pour 10 mM du chlorure de cuivre, vitesse de balayage 100 mVs<sup>-1</sup>, pH=4.



**Figure III.2** : Voltampérogramme cyclique sur une électrode de Pt pour 10 mM du chlorure de cuivre + 0,15M du citrate, vitesse de balayage 100 mVs<sup>-1</sup>, pH=4.2.

Tableau III.1. Valeurs de  $\omega$ ,  $\omega^{1/2}$  et  $|i_{lim}|$ .

Vitesse (tours.mn <sup>-1</sup> )	$\omega = 2\pi N$ (s <sup>-1</sup> )	$\omega^{1/2}$ (s <sup>-1/2</sup> )	$ i_{lim} $ (mA/cm <sup>2</sup> )
600	62.83	7.92	0.638
1200	125.66	11.21	0.937
2000	209.44	14.47	1.167
3000	314.16	17.72	1.464
4500	471.24	21.71	1.792

Les variations du courant limite de diffusion en fonction de la racine carré de la vitesse de rotation de l'électrode tournante ( $\omega^{1/2}$ ), est représenté dans la figure III.4. La variation linéaire de  $|i_{lim}| = f(\omega^{1/2})$  et une droite qui passe par l'origine qui indique que le régime est purement diffusionnel puisque la loi de Levich est suivie.

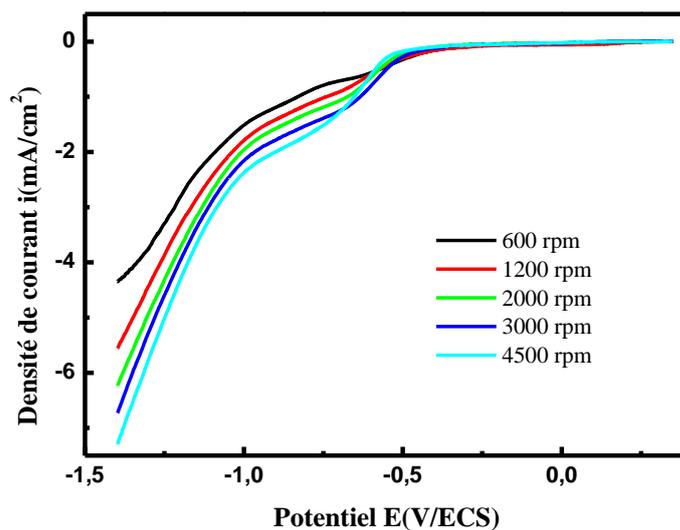


Figure III.3 : Influence de la vitesse de rotation  $\omega$  (tr/min) sur la réduction du cuivre

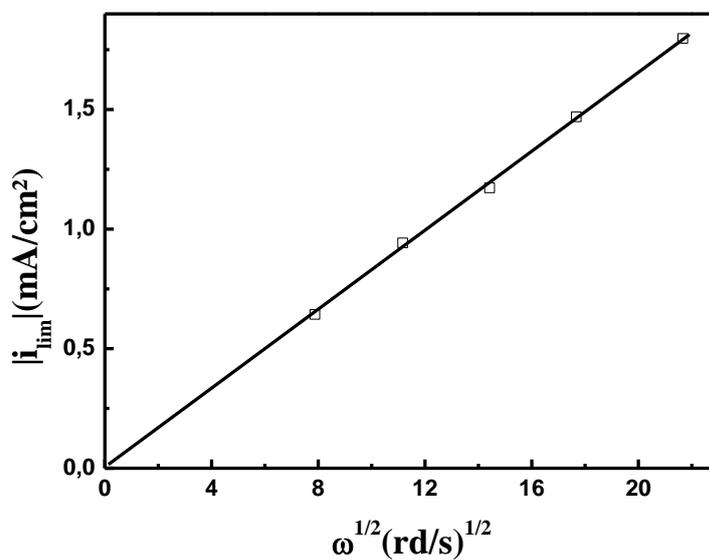


Figure III.4 : Evolution de la densité de courant de cuivre en fonction de la vitesse de rotation  $\omega$  de l'électrode de travail

### c) Nucléation et croissance des dépôts de cuivre

Après avoir déterminé le potentiel de réduction de cuivre en milieu aqueux à partir de leurs voltamogrammes cycliques, la figure III. 5 représente les courbes de variation du courant-temps pour l'électrodéposition de cuivre sur un substrat de platine, à différents valeurs des potentiels: -0.44, -0.42 et -0.4 V/ESC. Chaque courbe débute par un pic de courant capacitif provenant de la charge de la double couche et la formation des germes sur des sites ou centres de nucléation puis le courant croît du fait de l'augmentation du nombre des germes et la croissance individuelle de chaque germe. L'allure de ces courbes est une réponse typique du courant transitoire d'un processus électrochimique de nucléation-croissance sous contrôle diffusionnel [36]. Durant cette période le transport des espèces électroactives vers les sites actifs se fait à travers des zones de diffusion hémisphériques développées autour de chaque site; le rayon de ces zones augmente avec le temps du fait de la croissance des germes et progressivement le recouvrement de ces zones a lieu conduisant ainsi à une zone de diffusion planaire. A partir de là, le courant décroît depuis la valeur maximale  $i_{\max}$  et tend vers le courant limite correspondant au transfert de masse linéaire décrit par la loi de Cottrel:

$$i = n F C (D/\pi t)^{1/2} \quad (\text{III.1})$$

Où  $i(t)$  est la densité de courant,  $n$  le nombre d'électrons impliqués,  $F$  est la constante de Faraday,  $D$ , le coefficient de diffusion,  $C$ , la concentration des espèces dans le volume, et  $t$ , le temps écoulé.

Une comparaison des courbes transitoires avec les courbes de nucléation tridimensionnelle 3D a donc été réalisée (Figure III.6). Comme on le remarque, les transitoires de déposition pour les dépôts de cuivre sur le Pt sont en excellent accord avec le modèle de nucléation instantanée suivie d'une croissance tridimensionnelle (3D) contrôlée par la diffusion. Afin de déterminer le type nucléation, il est nécessaire de déterminer le coefficient de diffusion ( $D$ ) :

Lorsque la nucléation suit un model instantané, le coefficient de diffusion est calculé selon la relation suivante [36]:

$$D_{\text{inst}} = (i_{\max})^2 t_{\max} / 0,1629(nFC)^2 \quad (\text{III.2})$$

Lorsque la nucléation suit un model instantané, le nombre de sites actifs  $N \approx N_0$ :

$$N_0 = 0.065(8\pi CM/\rho)^{-1/2} (nFC/ i_{\max} t_{\max})^2 \quad (\text{III.3})$$

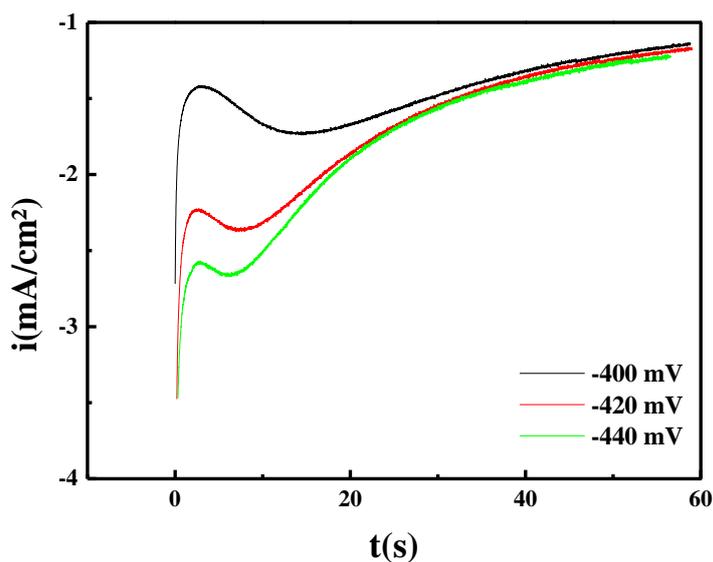
À partir des résultats chronoampérométriques concernant la région stationnaires des transitoires  $i=f(t)$  pour des temps relativement longs ( $t \gg t_{\max}$ ), le coefficient de diffusion a été recalculé en fonction du potentiel appliqué par l'utilisation de l'équation de Cottrel [58]:

Nous représentons sur la figure III.7 la partie  $t \gg t_{\max}$  des courbes transitoires (Figure III.5) suivant l'équation de Cottrel (Eq. III.1). Le coefficient de diffusion (D) est estimé à partir de la tangente de cette courbe concernant les ions de Cu

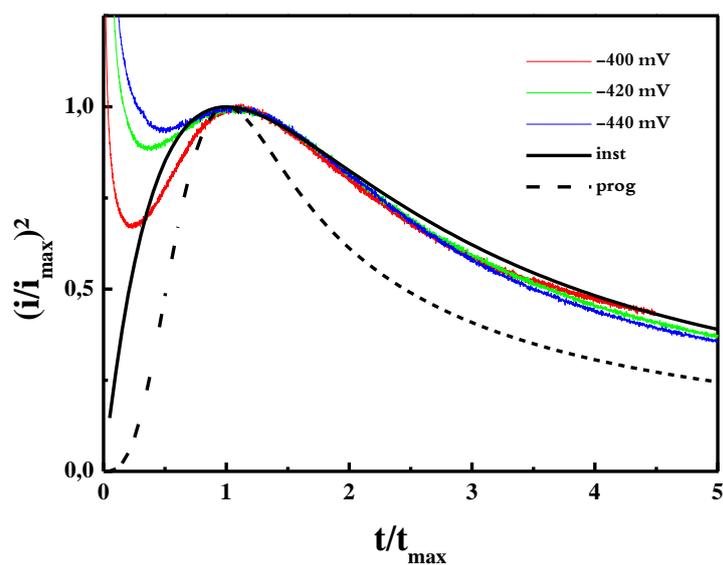
Le tableau III.2 rassemble les valeurs de,  $i_{\max}$ ,  $t_{\max}$ ,  $N_0$  et D obtenues à différents valeurs des potentiels.

**Tableau III.2.** Valeurs de  $i_{\max}$ ,  $t_{\max}$ ,  $N_0$  et D à différents potentiels appliqués lors l'électrodéposition de Cu.

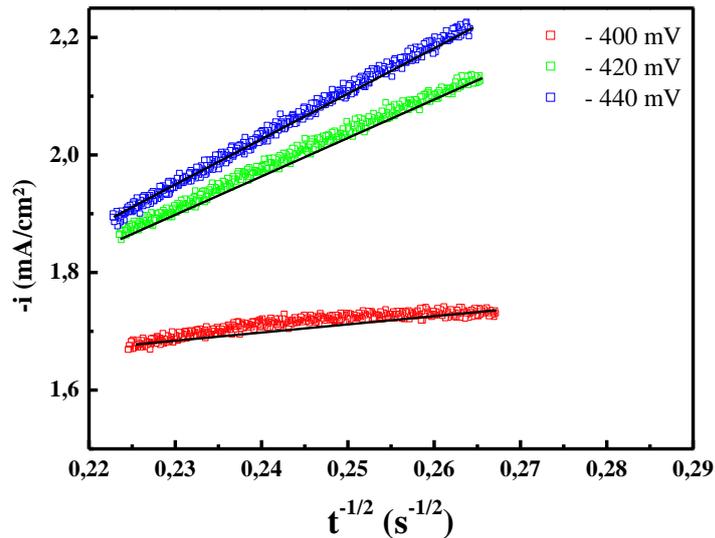
E(V)	$i_{\max}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$t_{\max}$ (s)	$(i_{\max})^2 t_{\max}$ A <sup>2</sup> cm <sup>-4</sup> s	$N_0 10^{-4}$ (cm <sup>-2</sup> )	D 10 <sup>5</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	D 10 <sup>7</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) (Cottrel)
-0.4	-1.7333	13.09	3.93 10 <sup>-5</sup>	2.0439	2.88	0.554
-0.42	-2.3719	6.97	3.92 10 <sup>-5</sup>	3.8498	2.87	2.73
-0.44	-2.66	5.77	4.1 10 <sup>-5</sup>	4.4436	2.99	2.91



**Figure III. 5:** Courant transitoire lors de la nucléation de cuivre sur platine à différents potentiels appliqués.



**Figure III. 6 :** Transitoires du courant normalisé  $(i/i_{\max})^2$  en fonction de  $(t/t_{\max})$  lors de l'électrodéposition de cuivre sur la surface de platine à différents potentiels appliqués.



**Figure III.7 :** Représentation graphique de la variation de la densité du courant en fonction de  $(1/\sqrt{t})$  suivant la relation de Cottrel

### III.1.2 Comportement électrochimique du zinc

#### a) Voltammétrie cyclique

Le voltamogramme cyclique enregistrée pour 25 mM du chlorure de zinc (Figure III.8), dans un domaine de balayage entre -1.2 V et 1.2 V avec vitesse de balayage égale à 100 mV/s, dont le pH= 5.5, montre un pic cathodique situé à  $E_{pc} = -0.299$  V/ECS et  $i_{pc} = -3.589$  mA/cm<sup>2</sup>, due a la réduction d'oxygène.

La figure III.9 montre la courbe de voltammétrie cyclique de 25 mM du chlorure de zinc avec 0.15 M du citrate, avec vitesse de balayage égale 100 mV/s et pH = 4.2. Un pic cathodique masquer par le dégagement d'hydrogène, et un pic d'oxydation de zinc (anodique) situé a  $E_{pa} = -0.309$  V/ECS et  $i_{pa} = 4.685$  mA/cm<sup>2</sup>.

### b) Régime de réduction de zinc

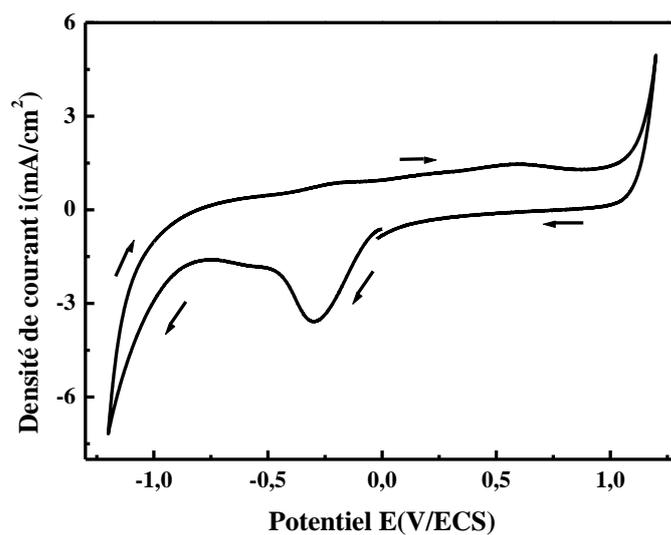
La figure III.10 représente le tracer de densité de courant en fonction de potentiel à différentes vitesses de rotation ( $\omega$ ) (600, 1200, 2000, 3000, 4500 tour/mn) dans un domaine de potentiel de 0 à -1.4 V/ECS. Les voltammogrammes du processus de réduction des cations de zinc obtenus montrent l'existence de vagues de réduction dont l'amplitude augmente avec la force d'agitation, ce qui indique que le courant est limité par le transport de matière dans la solution. La confirmation de cette hypothèse est obtenue par l'analyse de l'évolution du courant limite en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode. On peut observer que la densité de courant augmente avec la vitesse de rotation de l'électrode tournante.

Les coordonnées des points expérimentaux sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

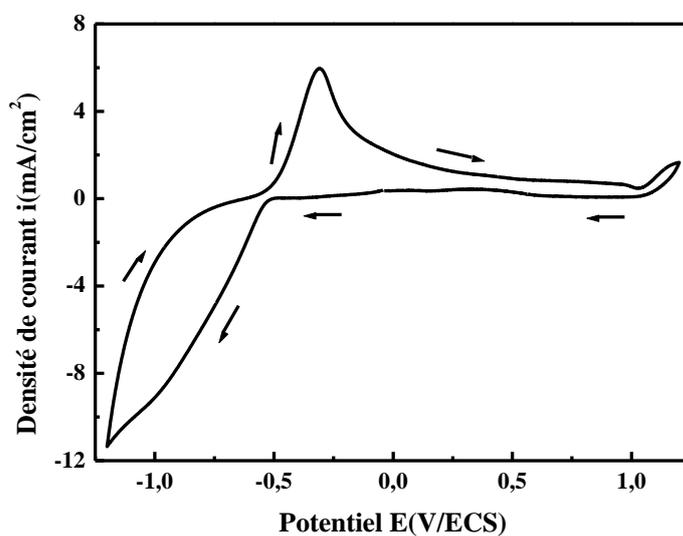
**Tableau III.3.** Valeurs de  $\omega$ ,  $\omega^{1/2}$  et  $|i_{lim}|$ .

Vitesse (tours.mn <sup>-1</sup> )	$\omega = 2\pi N$ (s <sup>-1</sup> )	$\omega^{1/2}$ (s <sup>-1/2</sup> )	$ i_{lim} $ (mA/cm <sup>2</sup> )
600	62.83	7.92	0.598
1200	125.66	11.21	0.805
2000	209.44	14.47	1.059
3000	314.16	17.72	1.288
4500	471.24	21.71	1.582

Les variations du courant limite de diffusion en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode tournante ( $\omega^{1/2}$ ), est représenté dans la figure III.11. La variation linéaire de  $|i_{lim}| = f(\omega^{1/2})$  et une droite qui passe par l'origine qui indique que le régime est purement diffusionnel. Le critère de Levich est donc vérifié.



**Figure III.8 :** Voltampérogramme cyclique sur une électrode de Pt pour 25 mM du chlorure de zinc, vitesse de balayage  $100 \text{ mVs}^{-1}$ ,  $\text{pH}=5.5$ .



**Figure III.9 :** Voltampérogramme cyclique sur une électrode de Pt pour 25 mM du chlorure de zinc + 0,15M du citrate, vitesse de balayage  $100 \text{ mVs}^{-1}$ ,  $\text{pH}=4.2$ .

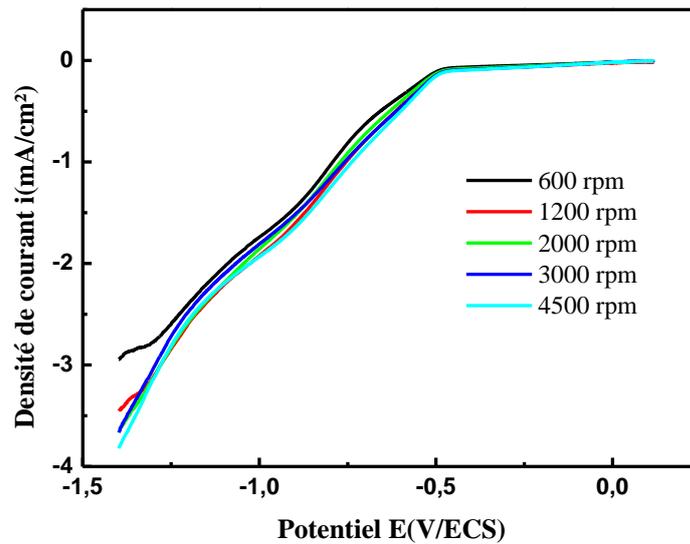


Figure III.10 : Influence de la vitesse de rotation  $\omega$  (tr/min) sur la réduction du zinc

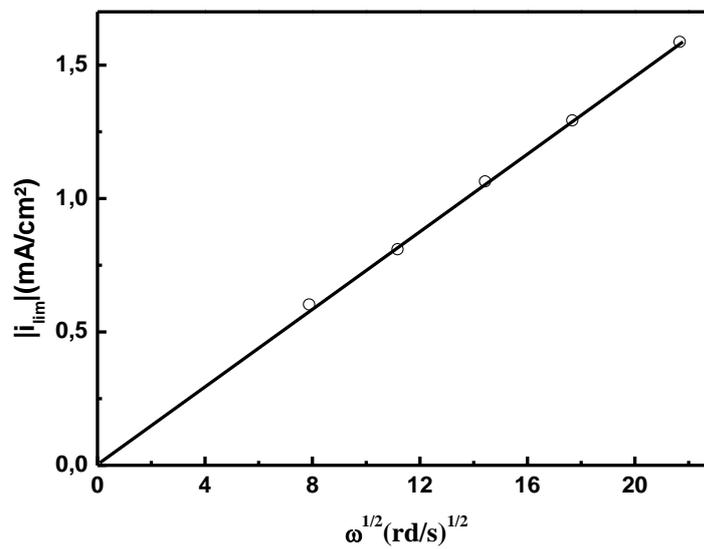


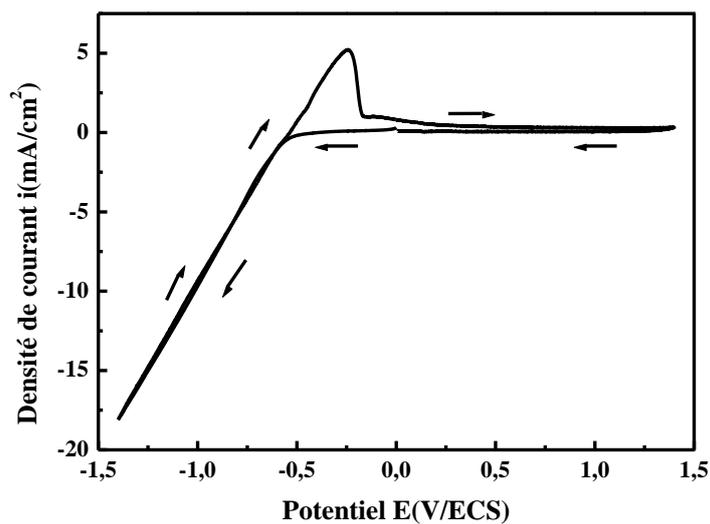
Figure III.11: Evolution de la densité de courant de zinc en fonction de la vitesse de rotation  $\omega$  de l'électrode de travail

### III.1.3 Comportement électrochimique d'étain

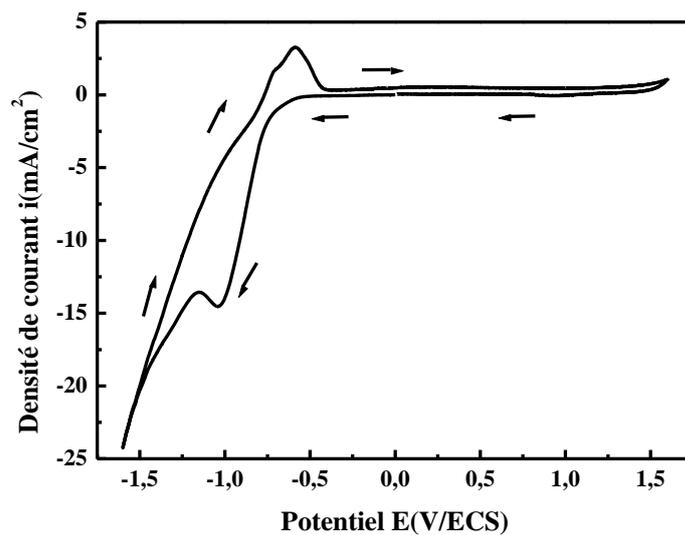
#### a) Voltammétrie cyclique

L'étude électrochimique d'étain a été effectuée dans un domaine de potentiel allant de -1.4 V/ECS à 1.4 V/ECS. Le voltamogramme obtenu à une vitesse de balayage de 100 mV/s (figure III.12), pour une solution de 15 mM de chlorure d'étain, et caractérisé par un pic anodique (oxydation d'étain  $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$ ) à  $E_{\text{pa}} = -0.242$  V/ECS,  $i_{\text{pa}} = 5.223$  mA/cm<sup>2</sup>.

Par contre l'étude électrochimique de solution de 15 mM d'étain avec 0.15 M de citrate, de vitesse de balayage 100 mV/s et de pH= 4.2. Le voltamogramme cyclique (figure III.13), dans le domaine allant de -1.6 à 1.6 V/ECS, présente un pic cathodique (réduction de Sn selon la réaction :  $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$ ) situé à  $E_{\text{pc}} = -1.041$  V/ECS et  $i_{\text{pc}} = -14.538$  mA/cm<sup>2</sup>. Un pic anodique plus négatif que le pic d'oxydation de Sn dans la première expérience qui est situé à  $E_{\text{pa}} = -0.589$  V/ECS et  $i_{\text{pa}} = 3.276$  mA/cm<sup>2</sup>.



**Figure III.12** : Voltampérogramme cyclique sur une électrode de Pt pour 15 mM de chlorure d'étain, vitesse de balayage 100 mVs<sup>-1</sup>, pH=2.2.



**Figure III.13** : Voltampérogramme cyclique sur une électrode de Pt pour 15 mM de chlorure d'étain + 0,15M du citrate, vitesse de balayage 100 mVs<sup>-1</sup>, pH=4.2.

### b) Régime de réduction d'étain

Le tracé de la densité de courant en fonction du potentiel à différentes vitesses de rotation ( $\omega$ ) (600, 1200, 2000, 3000, 4500 tour/mn) dans domaine de potentiel de 0 a -1.4 V/ECS est représenté dans la figure III.14. Les voltammogrammes du processus de réduction des cations d'étain obtenus montrent l'existence de vagues de réduction dont l'amplitude augmente avec la force d'agitation, ce qui indique que le courant est limité par le transport de matière dans la solution. La confirmation de cette hypothèse est obtenue par l'analyse de l'évolution du courant limite en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode.

On peut observer que la densité de courant augmente avec la vitesse de rotation de l'électrode tournante.

Les coordonnées des points expérimentaux sont indiquées dans le tableau III.4 :

**Tableau III.4.** Valeurs de  $\omega$ ,  $\omega^{1/2}$  et  $|i_{lim}|$ .

Vitesse (tours.mn <sup>-1</sup> )	$\omega = 2\pi N$ (s <sup>-1</sup> )	$\omega^{1/2}$ (s <sup>-1/2</sup> )	$ i_{lim} $ (mA/cm <sup>2</sup> )
600	62.83	7.92	2.15
1200	125.66	11.21	3.07
2000	209.44	14.47	4.001
3000	314.16	17.72	4.735
4500	471.24	21.71	5.793

Les variations du courant limite de diffusion en fonction de la racine carré de la vitesse de rotation de l'électrode tournante ( $\omega^{1/2}$ ), est représenté dans la figure III.15. On constate que la variation de  $|i_{lim}| = f(\omega^{1/2})$  est une droite qui passe par l'origine des axes qui indique que le régime est purement diffusionnel, et donc le critère de Levich est donc vérifié.

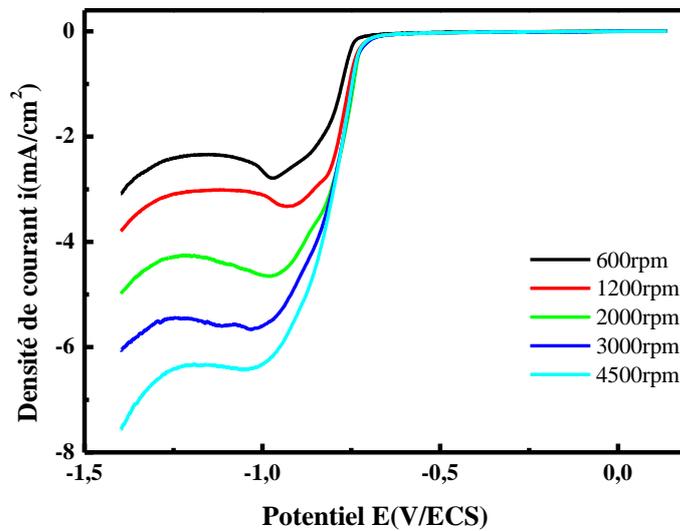


Figure III.14 : Influence de la vitesse de rotation  $\omega$  (tr/min) sur la réduction d'étain

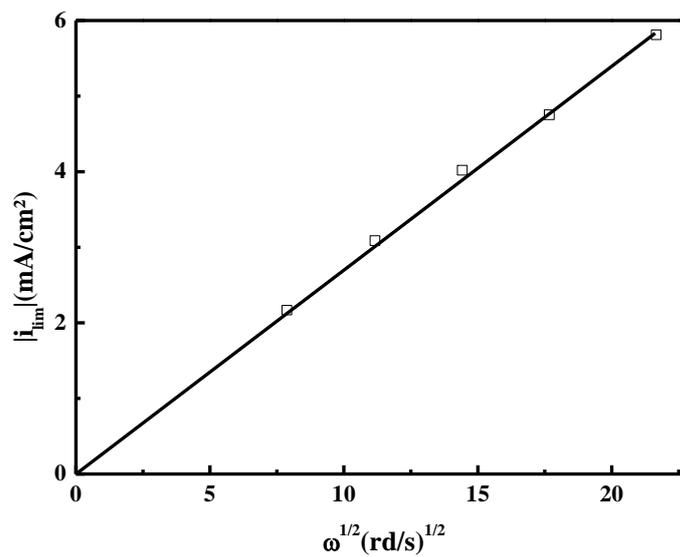


Figure III.15 : Evolution de la densité de courant d'étain en fonction de la vitesse de rotation  $\omega$  de l'électrode de travail

### c) Nucléation et croissance des dépôts d'étain

La figure III.16 rassemble les courbes transitoires  $i(t)$  obtenus à différents potentiels appliqués (-0.84, -0.86 et -0.88 V/ECS) pour un dépôt Sn. Chaque courbe débute par une chute de densité de courant jusqu'à qu'il atteigne un maximum  $i_{\max}$  pendant un  $t$  égale à  $t_{\max}$ . Correspond à la croissance des germes donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode. Le courant augmente rapidement au moment où des zones de diffusion sont développées, ces zones demeurent responsables de l'étape suivante où un régime de diffusion pur s'établit. Afin de déterminer le type de nucléation, il est nécessaire de mettre les équations des transitoires  $i(t)$  sous une forme adimensionnelle [35]. Les points expérimentaux, normalisés par rapport à  $i_{\max}$  et  $t_{\max}$  sont présentés sur la figure III.17. Les résultats obtenus montrent qu'en augmentant le potentiel appliqué, le courant de transition  $i_{\max}$  augmente et le temps de transition augmente aussi.

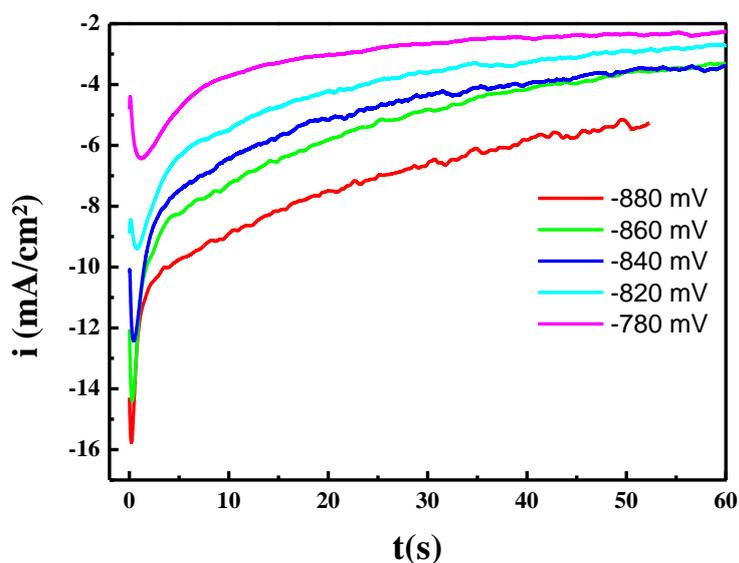
À partir des résultats chronoampérométriques concernant la région stationnaires des transitoires  $i=f(t)$  pour des temps relativement longs ( $t \gg t_{\max}$ ), le coefficient de diffusion a été recalculé en fonction du potentiel appliqué par l'utilisation de l'équation de Cottrel [58]:

Nous représentons sur la figure III.18 la partie  $t \gg t_{\max}$  des courbes transitoires (Figure III.16) suivant l'équation de Cottrel. Le coefficient de diffusion ( $D$ ) est estimé à partir de la tangente de cette courbe concernant les ions de Sn

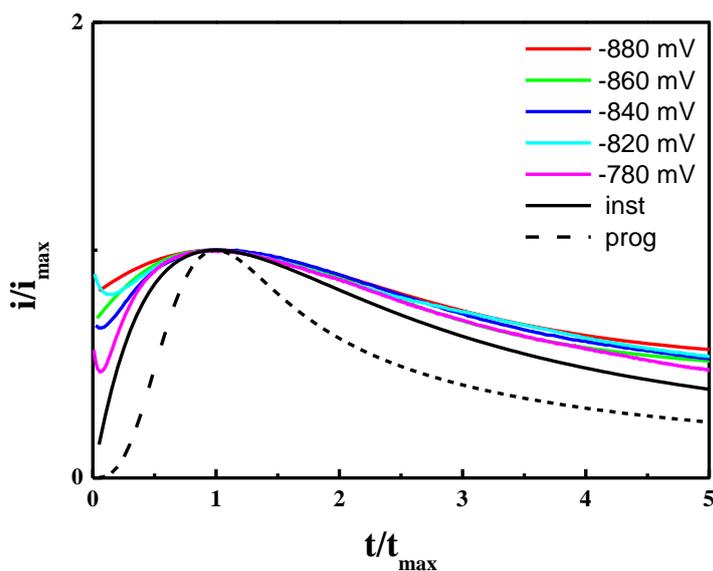
Le tableau III.5 rassemble les valeurs de,  $i_{\max}$ ,  $t_{\max}$ ,  $N_0$  et  $D$  obtenues à différents valeurs des potentiels.

**Tableau III.5.** Valeurs de  $i_{\max}$ ,  $t_{\max}$ ,  $N_0$  et  $D$  à différents potentiels appliqués lors l'électrodéposition de Sn.

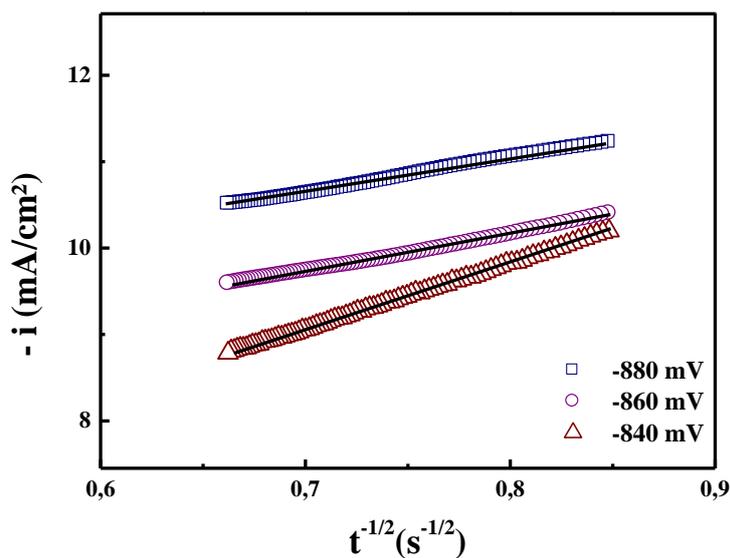
E(V)	$i_{\max}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$t_{\max}$ (s)	$(i_{\max})^2 t_{\max}$ A <sup>2</sup> cm <sup>-4</sup> s	$N_0$ 10 <sup>-10</sup> (cm <sup>-2</sup> )	$D$ 10 <sup>12</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$D$ 10 <sup>12</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) (Cottrel)
-0.88	-15.77	0.2	4.97 10 <sup>-5</sup>	11.96	3.278	5.64
-0.86	-14.39	0.29	6.00 10 <sup>-5</sup>	6.83	3.958	7.05
-0.84	-12.425	0.43	6.63 10 <sup>-5</sup>	4.169	4.376	21.05
-0.82	-9.4	0.76	6.71 10 <sup>-5</sup>	2.332	4.426	-
-0.78	-6.39	0.96	3.92 10 <sup>-5</sup>	3.163	2.584	-



**Figure III. 16:** Courant transitoire lors de la nucléation d'étain sur platine à différents potentiels appliqués.



**Figure III. 17 :** Transitoires du courant normalisé  $(i/i_{\max})^2$  en fonction de  $(t/t_{\max})$  lors de l'électrodéposition de l'alliage Sn sur la surface de platine à différents potentiels appliqués



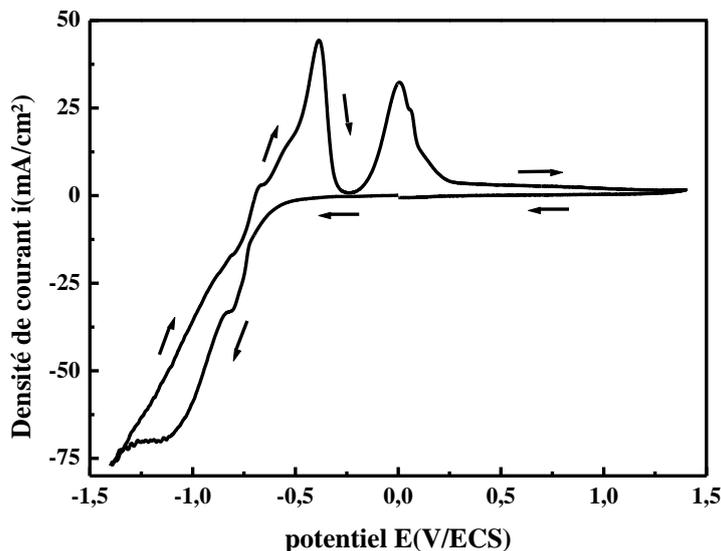
**Figure III.18 :** Représentation graphique de la variation de la densité du courant en fonction de  $(1/\sqrt{t})$  suivant la relation de Cottrel

### III.1.4 Comportement électrochimique du système CuSn

#### a) Voltammétrie cyclique

L'étude électrochimique du binaire CuSn (CT) a été effectuée dans un domaine de potentiel allant de -1.4 à +1.4 V/ECS et à une concentration de 15 mM du chlorure de cuivre, 15 mM de chlorure d'étain et 0.15 M de citrate. De vitesse de balayage égale 25 mV/s, le pH = 4.19.

Le voltampérogramme cyclique (figure III.17) enregistré présente deux pics cathodiques lors de la réduction de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  situé respectivement à  $E_{pc1} = -0.798$  V,  $i_{c1} = -32.0844$  mA/cm<sup>2</sup>,  $E_{pc2} = -1.145$  V,  $i_{c2} = -69.3781$  mA/cm<sup>2</sup>. Et deux pics anodiques lors de l'oxydation de Cu, Sn, situé respectivement à  $E_{pa1} = -0.385$  V/ECS et  $i_{pa1} = 44.35$  mA/cm<sup>2</sup>,  $E_{pa2} = 0.005$  V/ECS et  $i_{pa2} = 32.3344$  mA/cm<sup>2</sup>.



**Figure III.18** : Voltampérogramme cyclique sur une électrode de Pt pour 10 mM du chlorure de cuivre + 15 mM de chlorure d'étain + 0,15M du citrate, vitesse de balayage 25 mVs<sup>-1</sup>, pH=4.19.

### b) Régime de réduction de CuSn

Le tracé de densité de courant en fonction potentiel à différent vitesse de rotation ( $\omega$ ) (600, 1200, 2000, 3000, 4500 tour/mn) dans domaine de potentiel de 0 a -1.4 V/ECS est représenté dans la figure III.19. Les voltamogrammes du processus de réduction des cations  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{2+}$  obtenus montrent l'existence de vagues de réduction dont l'amplitude augmente avec la force d'agitation, ce qui indique que le courant est limité par le transport de matière dans la solution. La confirmation de cette hypothèse est obtenue par l'analyse de l'évolution du courant limite en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode.

On peut observer que la densité de courant diminue avec l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode tournante.

Les coordonnées des points expérimentaux sont indiquées dans le tableau III.5 :

**Tableau III.5.** Valeurs de  $\omega$ ,  $\omega^{1/2}$  et  $|i_{\text{lim}}|$

Vitesse (tours.mn <sup>-1</sup> )	$\omega = 2\pi N$ (s <sup>-1</sup> )	$\omega^{1/2}$ (s <sup>-1/2</sup> )	$ i_{\text{lim}} $ (mA/cm <sup>2</sup> )
600	62.83	7.92	5.3
1200	125.66	11.21	7.103
2000	209.44	14.47	9.286
3000	314.16	17.72	11.3
4500	471.24	21.71	13.65

Les variations du courant limite de diffusion en fonction de la racine carré de la vitesse de rotation de l'électrode tournante ( $\omega^{1/2}$ ), est représenté dans la figure III.20. On constate que la variation de  $|i_{\text{lim}}| = f(\omega^{1/2})$  est une droite qui passe par l'origine des axes qui indique que le régime est purement diffusionnel, et donc le critère de Levich est vérifié.

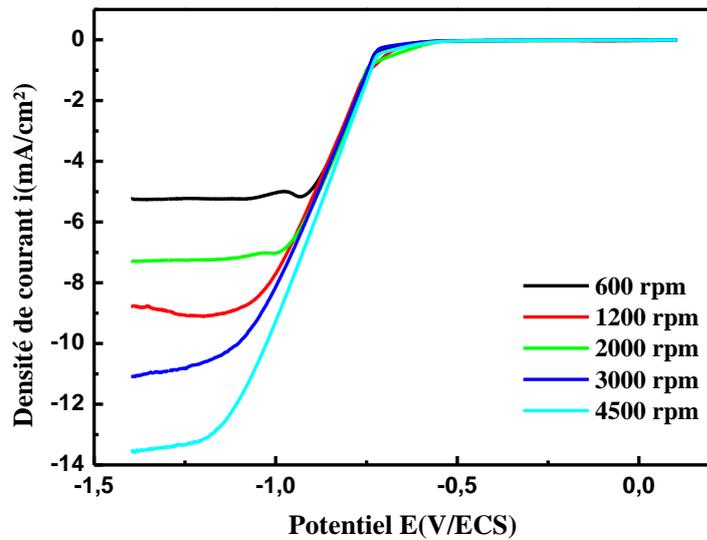


Figure III.19: Influence de la vitesse de rotation  $\omega$  (tr/min) sur la réduction du binaire CuSn.

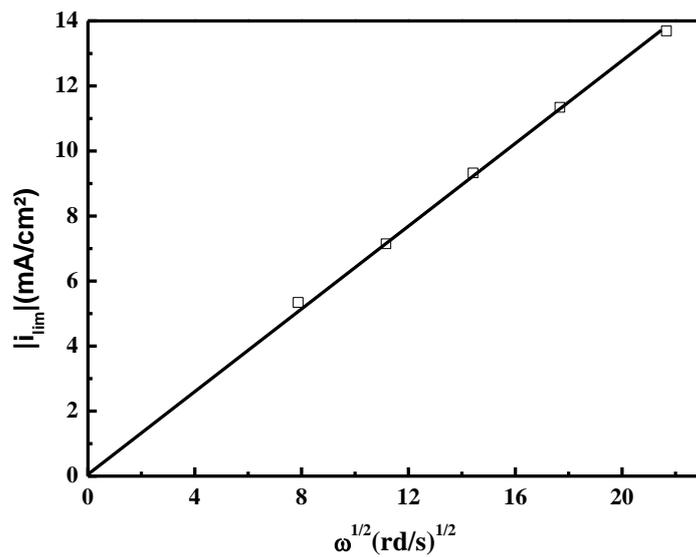


Figure III.20 : Evolution de la densité de courant du binaire CuSn en fonction de la vitesse de rotation  $\omega$  de l'électrode de travail

### c) Nucléation et croissance des dépôts binaire CuSn

L'étude de l'évolution du courant en fonction du temps, après application de différents potentiels, permet d'accéder à des informations de nucléation et de croissance d'un film en milieu liquide. La figure III.21 et la courbe III.22 rassemble les courbes transitoires  $i(t)$  obtenus à différents potentiels appliqués (-0.24, -0.26, -0.74 et -0.76 V/ECS) pour un dépôt d'alliage CuSn de rapport. Les courbes commencent par un saut de courant qui correspond à la charge de la double couche électrique et la formation des premiers germes de nucléation, puis le courant croît pour atteindre un maximum  $i_{max}$  pendant un  $t$  égale à  $t_{max}$ , cette partie correspond à la croissance des germes et leurs recouvrement [36]. Ensuite, le courant décroît jusqu'à une limite qui est imposée par la diffusion des ions à travers la solution vers la surface de l'électrode, cette partie est décrite par l'équation de Cottrel [49].

Ces courbes  $i-t$  montrent aussi une dépendance normale avec la surtension, où une augmentation de la densité du courant avec le potentiel appliqué a été observée et le processus de l'électrodéposition devient plus rapide. Ces courbes sont caractéristiques de processus de nucléation-croissance tridimensionnelles (3D) sous contrôle diffusionnel [36]. Les points expérimentaux, normalisés par rapport à  $i_{max}$  et  $t_{max}$  sont présentées sur les figures III.23 et III.24. Afin de déterminer le type nucléation, il est nécessaire de déterminé le coefficient de diffusion (D) :

Lorsque la nucléation suit un model instantané, le coefficient de diffusion et calculer selon la relation suivant [36]:

$$D_{inst} = (i_{max})^2 t_{max} / 0,1629(nFC)^2$$

$$N_0 = 0.065(8\pi CM/\rho)^{-1/2} (nFC / i_{max} t_{max})^2$$

À partir des résultats chronoampérométriques concernant la région stationnaires des transitoires  $i=f(t)$  pour des temps relativement longs ( $t \gg t_{max}$ ), le coefficient de diffusion a été recalculé en fonction du potentiel appliqué par l'utilisation de l'équation de Cottrel [58]:

Nous représentons sur les figures III.25, III.26 la partie  $t \gg t_{max}$  des courbes transitoires (Figures III.21, III.22) suivant l'équation de Cottrel. Le coefficient de diffusion (D) est estimé à partir de la tangente de ces courbes concernant les ions de Cu et Sn.

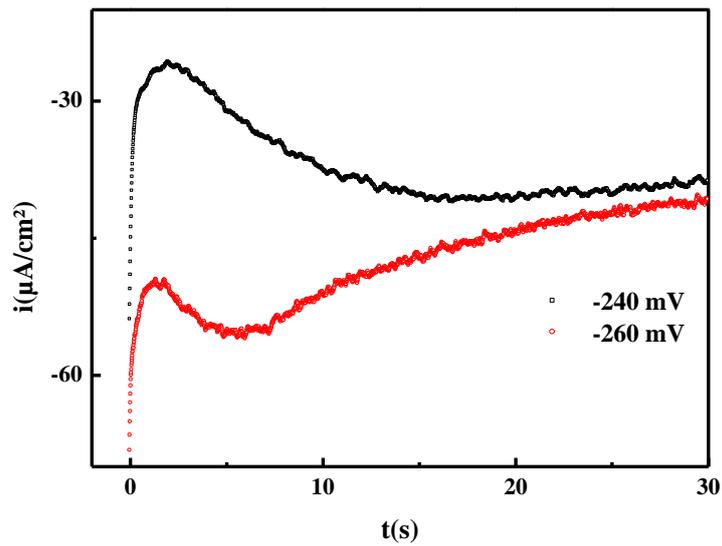
**Tableau III.6.** Valeurs de  $i_{\max}$ ,  $t_{\max}$ ,  $N_0$  et  $D$  à différents potentiels appliqués lors l'électrodéposition de CuSn.

E(V)	$i_{\max}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$t_{\max}$ (s)	$(i_{\max})^2 t_{\max}$ ( $\text{A}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}$ )	$N_0 \cdot 10^{-11}$ ( $\text{cm}^{-2}$ )	$D \cdot 10^{14}$ ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )	$D \cdot 10^{17}$ ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) (Cottrel)
-0.24	- 41.112	16.08	$2.72 \cdot 10^{-8}$	8.02	1.99	2.037
-0.26	- 55.602	5.44	$1.68 \cdot 10^{-8}$	38.35	1.23	1.087

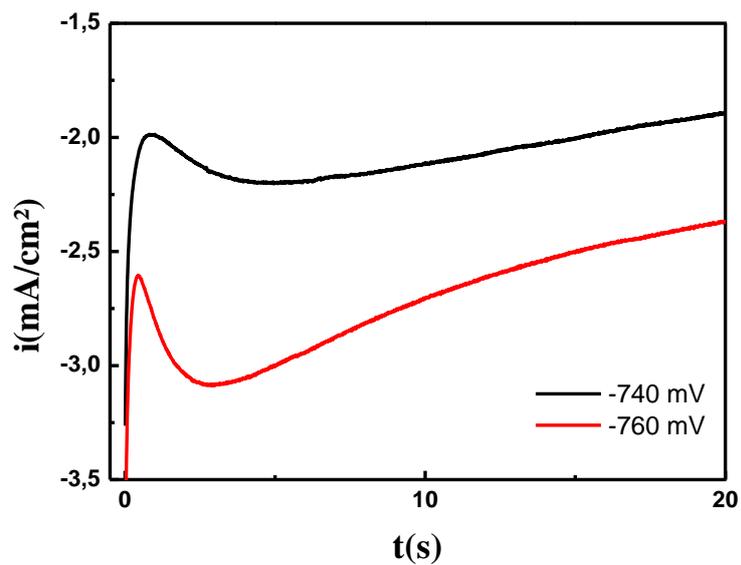
**Tableau III.7.** Valeurs de  $i_{\max}$ ,  $t_{\max}$ ,  $N_0$  et  $D$  à différents potentiels appliqués lors l'électrodéposition de CuSn.

E(V)	$i_{\max}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$t_{\max}$ (s)	$(i_{\max})^2 t_{\max}$ ( $\text{A}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}$ )	$N_0 \cdot 10^{-4}$ ( $\text{cm}^{-2}$ )	$D \cdot 10^5$ ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )	$D \cdot 10^8$ ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) (Cottrel)
-0.74	- 2.201	4.66	$2.25 \cdot 10^{-5}$	1.12	1.653	2.32
-0.76	- 3.088	2.91	$2.77 \cdot 10^{-5}$	1.46	2.032	3.6

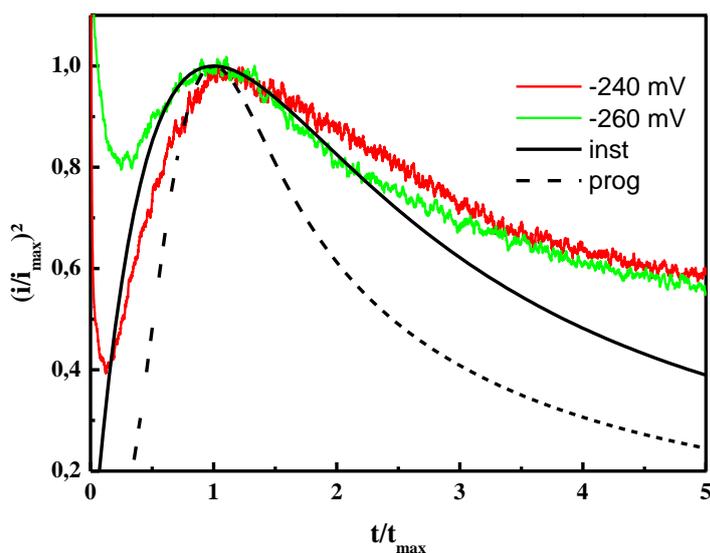
Les deux tableaux III.6 et III. 7 : rassemble les valeurs de  $t_{\max}$  ainsi que la densité du courant correspondante,  $i_{\max}$ , à différentes valeurs des potentiels appliqués. D'après les valeurs de ce tableau, il est important de noter que lorsque le potentiel augmente, le temps maximum est considérablement diminué, et par conséquent tend vers des temps faibles. Ceci est caractéristique également d'une nucléation -croissance tridimensionnelle (3D) sous contrôle diffusionnel [36].



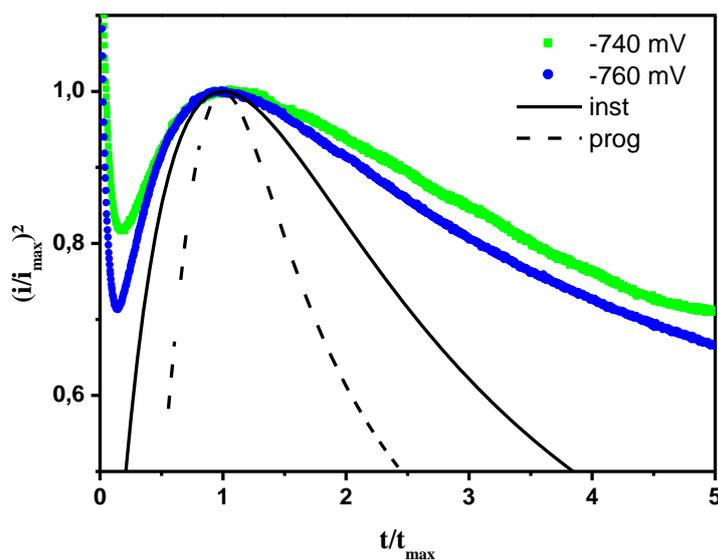
**Figure III. 21:** Courant transitoire lors de la nucléation du binaire cuivre et étain (CuSn) sur platine à différents potentiels appliqués.



**Figure III. 22 :** Courant transitoire lors de la nucléation du binaire cuivre et étain (CuSn) sur platine à différents potentiels appliqués.



**Figure III. 23:** Transitoires du courant normalisé  $(i/i_{\max})^2$  en fonction de  $(t/t_{\max})$  lors de l'électrodéposition de l'alliage CuSn sur la surface de platine à différents potentiels appliquées.



**Figure III. 24:** Transitoires du courant normalisé  $(i/i_{\max})^2$  en fonction de  $(t/t_{\max})$  lors de l'électrodéposition de l'alliage CuSn sur la surface de platine à différents potentiels appliquées

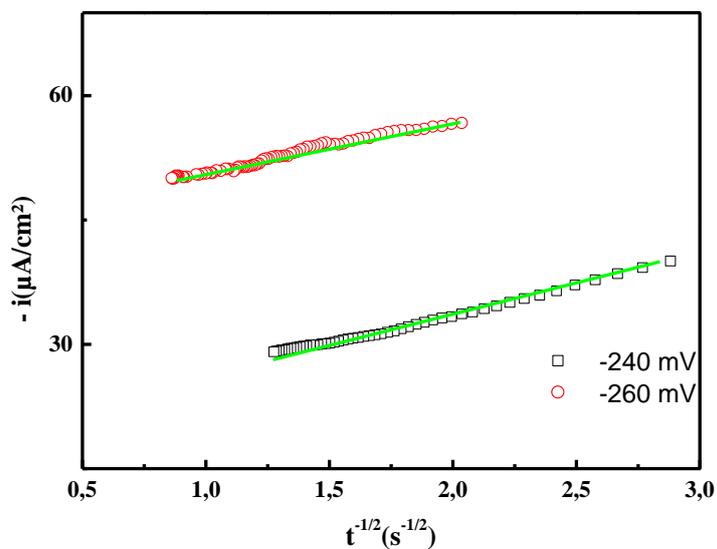


Figure III.25 : Représentation graphique de la variation de la densité du courant en fonction de  $(1/\sqrt{t})$  suivant la relation de Cottrel

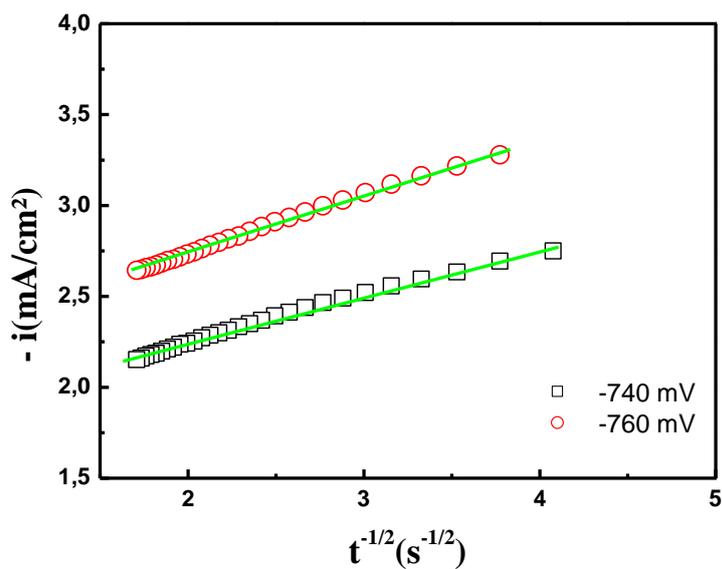


Figure III.26 : Représentation graphique de la variation de la densité du courant en fonction de  $(1/\sqrt{t})$  suivant la relation de Cottrel

### III.1.5 Comportement électrochimique du système CuZnSn

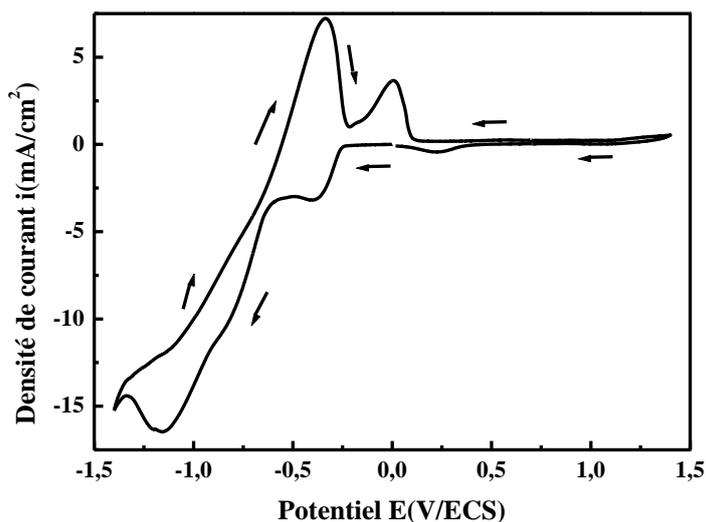
#### a) Voltammétrie cyclique

L'étude électrochimique du ternaire CuZnSn (CZT) a été effectuée dans un domaine de potentiel allant de -1.6 à +1.6 V/ECS et à une concentration de 10 mM du chlorure de cuivre, 25 mM du chlorure de zinc, 15 mM de chlorure d'étain. De vitesse de balayage égale 100 mV/s, le pH = 2.45.

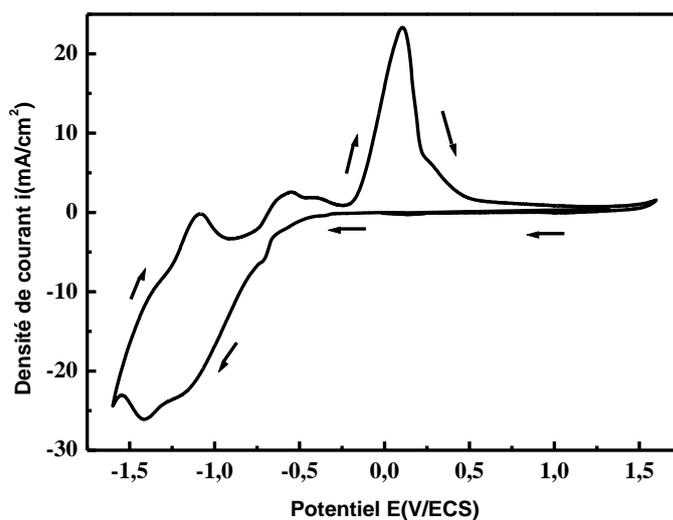
Le voltampérogramme cyclique (figure III.24) enregistré présente quatre pics cathodiques situé respectivement à  $E_{pc1} = 0.224$  V,  $i_{c1} = -0.4343$  mA/cm<sup>2</sup>, pic de réduction de cuivre à  $E_{pc2} = -0.406$  V,  $i_{c2} = -3.1927$  mA/cm<sup>2</sup>, pic de réduction d'étain à  $E_{pc3} = -0.8485$  V,  $i_{c3} = -10.654$  mA/cm<sup>2</sup>, et pic de réduction de zinc à  $E_{pc4} = -1.155$  V,  $i_{c4} = -16.4667$  mA/cm<sup>2</sup>.

Et deux pics anodiques  $E_{pa1} = -0.335$  V/ECS et  $i_{pa1} = 7.2187$  mA/cm<sup>2</sup>,  $E_{pa2} = 0.006$  V/ECS et  $i_{pa2} = 3.6625$  mA/cm<sup>2</sup>.

La figure III.25 montre le voltamogramme cyclique de 10 mM du chlorure de cuivre, 25 mM du chlorure de zinc, 15 mM de chlorure d'étain et 0,15M du citrate avec vitesse de balayage égale à 75 mVs<sup>-1</sup> et pH=4.2. On distingue trois pics cathodique et trois pics anodiques sont respectivement, le premier celui du réduction de cuivre situé à  $E_{pc1} = -0.709$  V/ECS,  $i_{c1} = -5.979$  mA/cm<sup>2</sup>, le deuxième celui de réduction d'étain à  $E_{pc2} = -1.18$  V/ECS,  $i_{c2} = -22.823$  mA/cm<sup>2</sup>, et le dernier correspond a la réduction du zinc situé à  $E_{pc3} = -1.419$  V/ECS,  $i_{c3} = -26.0938$  mA/cm<sup>2</sup>,  $E_{pa1} = -1.0815$  V/ECS et  $i_{pa1} = -0.1614$  mA/cm<sup>2</sup>,  $E_{pa2} = -0.55$  V/ECS et  $i_{pa2} = 2.578$  mA/cm<sup>2</sup>,  $E_{pa3} = -0.414$  V/ECS et  $i_{pa3} = 1.88$  mA/cm<sup>2</sup>, et un quatrième pic intense situé a  $E_{pa4} = 0.108$  V/ECS et  $i_{pa4} = 23.338$  mA/cm<sup>2</sup>.



**Figure III.26** : Voltampérogramme cyclique sur une électrode de Pt pour 10 mM du chlorure de cuivre + 25 mM du chlorure de zinc + 15 mM de chlorure d'étain, vitesse de balayage  $100 \text{ mVs}^{-1}$ ,  $\text{pH}=2.45$ .



**Figure III.27** : Voltampérogramme cyclique sur une électrode de Pt pour 10 mM du chlorure de cuivre + 25 mM du chlorure de zinc + 15 mM de chlorure d'étain + 0,15M du citrate, vitesse de balayage  $75 \text{ mVs}^{-1}$ ,  $\text{pH}=4.2$ .

### b) Régime de réduction(Levich) de CuZnSn

Le tracer de densité de courant en fonction potentiel à différent vitesse de rotation ( $\omega$ ) (600, 1200, 2000, 3000, 4500 tour/mn) dans domaine de potentiel de 0 a -1.4 V/ECS est représenté dans la figure III.26. Les voltammogrammes du processus de réduction des cations  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{2+}$  obtenus montrent l'existence de vagues de réduction dont l'amplitude augmente avec la force d'agitation, ce qui indique que le courant est limité par le transport de matière dans la solution. La confirmation de cette hypothèse est obtenue par l'analyse de l'évolution du courant limite en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode.

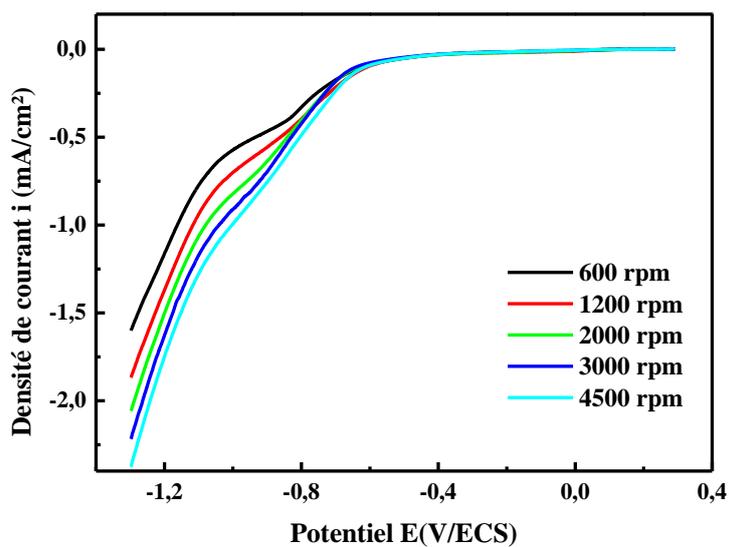
On peut observer que la densité de courant augmente avec la vitesse de rotation de l'électrode tournante.

Les coordonnées des points expérimentaux sont indiquées dans le tableau III.8 :

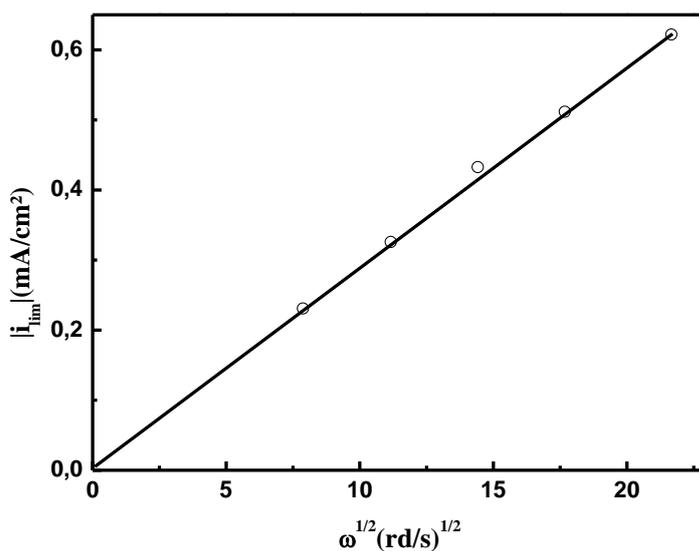
**Tableau III.8.** Valeurs de  $\omega$ ,  $\omega^{1/2}$  et  $|i_{\text{lim}}|$ .

Vitesse (tours.mn <sup>-1</sup> )	$\omega = 2\pi N$ (s <sup>-1</sup> )	$\omega^{1/2}$ (s <sup>-1/2</sup> )	$ i_{\text{lim}} $ (mA/cm <sup>2</sup> )
600	62.83	7.92	0.229
1200	125.66	11.21	0.321
2000	209.44	14.47	0.431
3000	314.16	17.72	0.51
4500	471.24	21.71	0.62

Les variations du courant limite de diffusion en fonction de la racine carré de la vitesse de rotation de l'électrode tournante ( $\omega^{1/2}$ ), est représenté dans la figure III.20. On constate que la variation de  $|i_{\text{lim}}| = f(\omega^{1/2})$  est une droite qui passe par l'origine des axes qui indique que le régime est purement diffusionnel, et donc le critère de Levich est donc vérifié.



**Figure III.28** : Influence de la vitesse de rotation  $\omega$  (tr/min) sur la réduction du ternaire CuZnSn.



**Figure III.29** : Evolution de la densité de courant de ternaire CuZnSn en fonction de la vitesse de rotation  $\omega$  de l'électrode de travail

### c) Nucléation et croissance des dépôts ternaire CuZnSn

Les électrodépôts de l'alliage CuZnSn ont été réalisés sous contrôle potentiostatique. L'électrode substrat est soumise à différents potentiels (-0.230, -0.250, -0.3, -0.78, -0.79, -0.8 et - 0.81V/ECS). Les courbes chronoampérométriques  $i = f(t)$  correspondantes sont représentées sur les Figures III.28 et III.29. Généralement ces courbes présentent les mêmes allures. En effet le courant croît au début du processus qui est due à la charge de la double couche électrochimique et également au temps nécessaire pour la formation des germes sur les sites actifs de la surface, puis le courant diminue jusqu'à un maximum  $i_{max}$  pendant un temps maximal  $t_{max}$ . Cette croissance des germes se traduit par l'augmentation de la surface active de l'électrode et en fin le courant croît rapidement puis s'étend ce qui conduit à un régime de diffusion qui limite le processus. Les résultats obtenus montrent qu'en augmentant le potentiel appliqué, le courant de transition  $i_{max}$  augmente et le temps de transition augmente aussi.

Afin de déterminer le type de nucléation, il est nécessaire de mettre les équations des transitoires  $i(t)$  sous une forme adimensionnelle [35]. Les points expérimentaux, normalisés par rapport à  $i_{max}$  et  $t_{max}$  sont présentés sur les figure III.30 et 31.

Les valeurs de  $E$ ,  $i_{max}$ ,  $t_{max}$ ,  $N_0$  et  $D$  sont rassemblés dans les tableaux III.9 et III.10.

Ainsi pour une nucléation instantanée [36] :

$$(i/i_{max})^2 = 1.9542(t/t_{max})\{1 - \exp[-1.2564(t/t_{max})]\}^2 \quad (\text{III.4})$$

Et pour une nucléation progressive :

$$(i/i_{max})^2 = 1.2254 (t/t_{max})\{1 - \exp[-2.3367(t/t_{max})]\}^2 \quad (\text{III.5})$$

Les figures III.30 et III.31 montre les transitoires normalisées des courbes expérimentales à différents potentiels appliqués lors de l'électrodéposition de l'alliage ternaire CuZnSn. Les courbes théoriques correspondant à des nucléations progressive et instantanée sont également présentées sur les figures III.32 et III.33.

La nucléation suit parfaitement une nucléation de type instantanée. Lors d'une nucléation instantanée, la vitesse de croissance augmente avec le temps mais le nombre de sites actifs reste égal à sa valeur initiale [59]. Le mode nucléation instantané peut se produire quand l'énergie superficielle des substrats est très différente de celui des dépôts. Donc, pour tous les

dépôts lorsque le potentiel augmente, la surface du substrat est plus rapidement couverte ce qui peut vouloir dire que le potentiel appliqué augmente le nombre des sites actifs ou agit sur l'accroissement des germes déjà déposés. Donc il est nécessaire de calculé le coefficient de diffusion D et le nombre de cite actif N selon les relations suivant [36] :

$$D_{inst} = (i_{max})^2 t_{max} / 0,1629(nFC)^2$$

Lorsque la nucléation suit un model instantané, le nombre de sites actifs  $N \approx N_0$ :

$$N_0 = 0.065(8\pi CM/\rho)^{-1/2} (nFC / i_{max} t_{max})^2$$

Les figure III.34 et III.35 montre les courbes de Cottrel des dépôts obtenus pour le ternaire CuZnSn à - 0.23, -0.25, -0.3, -0.78, 0.79, 0.8 et -0.81V/ECS. A partir de la région linéaire présentée dans les figures III.30 et III.31, les coefficients de diffusion est calculé a partir de la tangente de la relation de Cottrel :

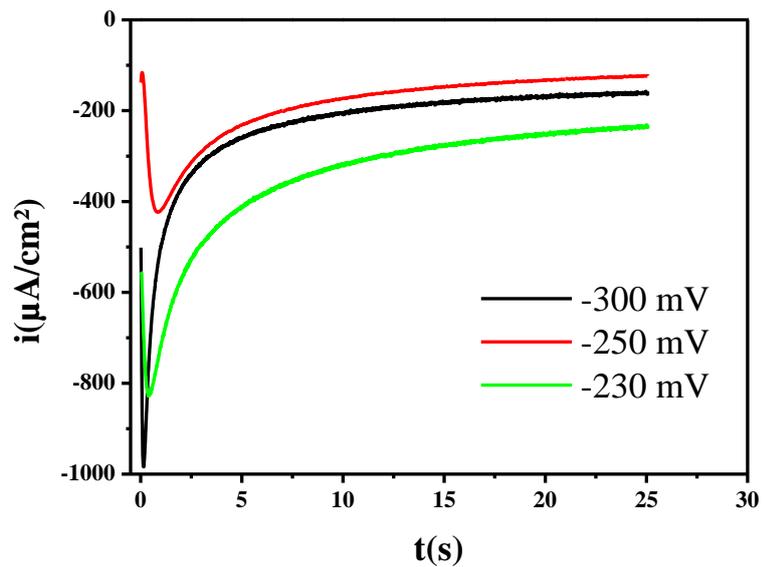
$$i = n F C (D/\pi t)^{1/2}$$

**Tableau III.9.** Valeurs de  $i_{max}$ ,  $t_{max}$ ,  $N_0$  et D à différents potentiels appliqués lors l'électrodéposition de CuZnSn.

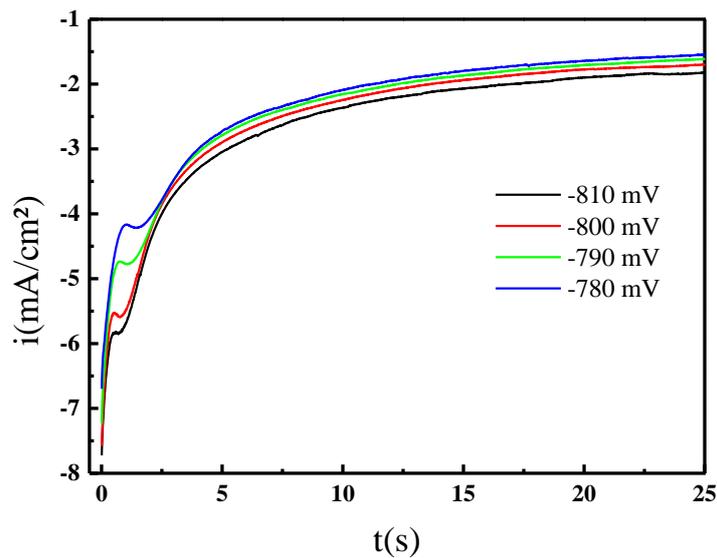
E(V)	$i_{max}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$t_{max}$ (s)	$N_0 \cdot 10^{-6}(cm^{-2})$	D $10^7$ ( $cm^2s^{-1}$ )	D $10^7$ ( $cm^2s^{-1}$ ) (Cottrel)
-0.230	- 828.32	0.39	11.3	1.959	1.205
-0.250	- 424.77	0.82	9.71	1.083	0.586
-0.3	- 984.18	0.15	54.1	1.064	0.734

**Tableau III.10.** Valeurs de  $i_{max}$ ,  $t_{max}$ ,  $N_0$  et D à différents potentiels appliqués lors l'électrodéposition de CuZnSn.

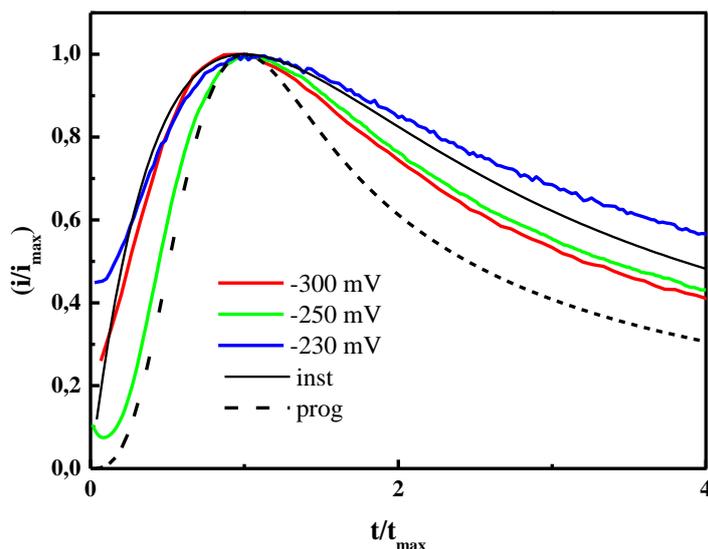
E(V)	$i_{max}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$t_{max}$ (s)	$N_0 \cdot 10^{-4}(cm^{-2})$	D $10^5$ ( $cm^2s^{-1}$ )	D $10^5$ ( $cm^2s^{-1}$ ) (Cottrel)
-0.780	- 4.216	1.43	3.24	1.861	1.257
-0.790	- 4.773	1.04	4.78	1.735	1.267
-0.800	- 5.88	0.73	6.39	1.848	1.115
-0.810	- 5.852	0.71	6.82	1.7809	1.119



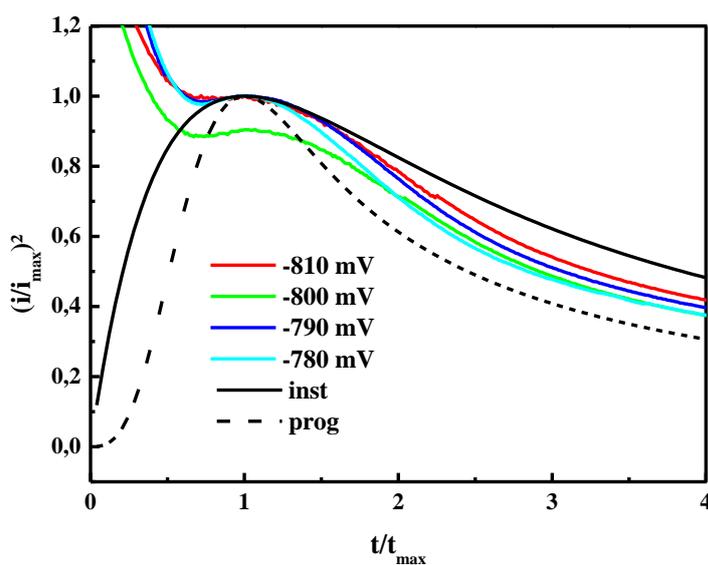
**Figure III. 30:** Courant transitoire lors de la nucléation du ternaire cuivre, zinc et étain (CuZnSn) sur platine à différents potentiels appliqués.



**Figure III. 31:** Courant transitoire lors de la nucléation du ternaire cuivre, zinc et étain (CuZnSn) sur platine à différents potentiels appliqués.



**Figure III. 32 :** Transitoires du courant normalisé  $(i/i_{\max})^2$  en fonction de  $(t/t_{\max})$  lors de l'électrodéposition de l'alliage CuZnSn sur la surface de platine à différents potentiels appliqués.



**Figure III. 33 :** Transitoires du courant normalisé  $(i/i_{\max})^2$  en fonction de  $(t/t_{\max})$  lors de l'électrodéposition de l'alliage CuZnSn sur la surface de platine à différents potentiels appliqués.

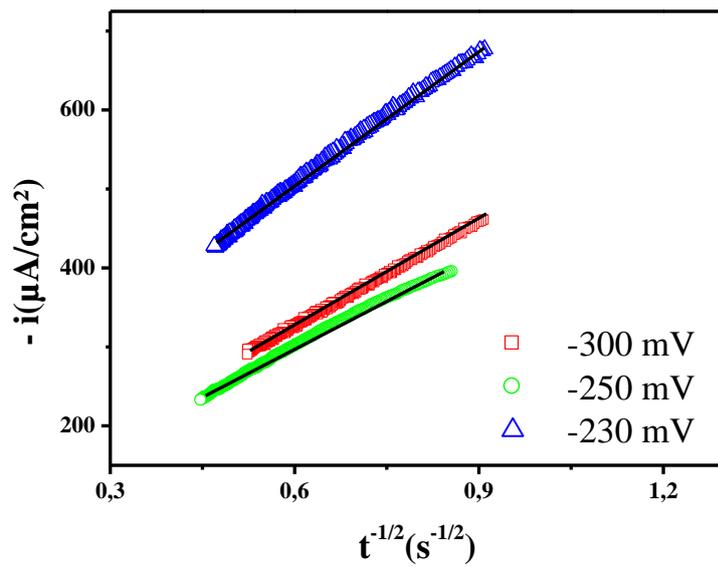


Figure III.34 : Représentation graphique de la variation de la densité du courant en fonction de  $(1/\sqrt{t})$  suivant la relation de Cottrel

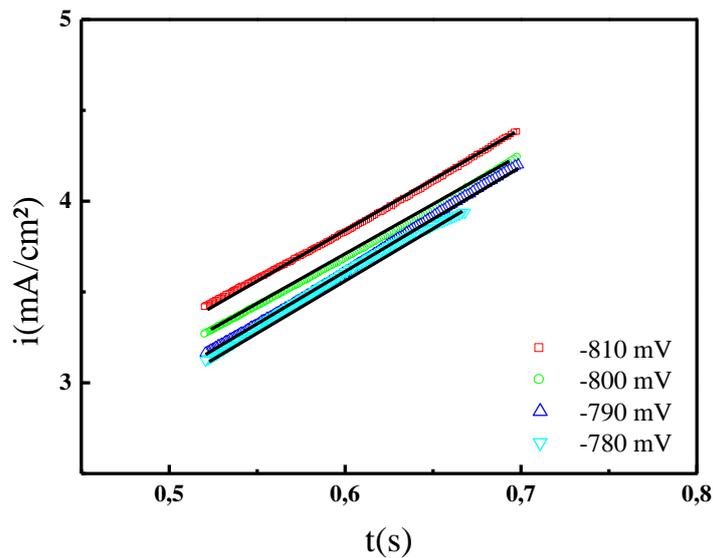


Figure III.35 : Représentation graphique de la variation de la densité du courant en fonction de  $(1/\sqrt{t})$  suivant la relation de Cottrel

## III.2 Etude morphologique, composition et structurale des dépôts

### (MEB, EDX)

Pour cette étude en a réalisée des dépôts de 30 minutes a partir d'une solution de 15mM de chlorure de cuivre, 25 mM de chlorure de zinc, 15mM de chlorure d'étain et 0.15M de citrate, pH= 4.2 sur acier. La caractérisation morphologique par MEB, et les analyses quantitatives par EDX des dépôts des alliages CuZnSn à des potentiels (-1, -1.1, -1.2 V/ECS) ont été réalisés dans centre de Microscopie Electronique à balayage et microanalyse, université RENNES1, à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type Jeol – JSM-7100F, Field Emission Scanning Electron Microscope, dont l'accélération peut aller jusqu'à 30 KV et leurs agrandissement allant jusqu'à 150000 fois. La microscopie électronique à balayage, nous a permis d'observer la morphologie de dépôt de cuivre et de ses alliages, notamment le ternaire CuZnSn, sur des substrats en acier ou en cuivre. Les conditions donnant les meilleures morphologies ont été corrélées avec la microanalyse effectuée pour la même occasion. Des dépôts couvrant toute la surface, compacts, uniformément répartis à la surface du substrat ont été ainsi synthétisés (fig. III.33).

## III.3. Propriétés anticorrosives des dépôts

### III.3.1. Les droits de Tafel

Les droits de Tafel ont été tracés pour les dépôts de 10 minutes du ternaires (CuZnSn) dans NaCl 3.5%, (Figure III. 33). Les valeurs du potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  et de la densité de courant de corrosion  $i_{\text{corr}}$  seront compilées dans le tableau :

**Tableau III.11** : Valeurs de  $E_{\text{corr}}$  et  $i_{\text{corr}}$  déterminées par la méthode de Tafel.

dépôt	E (i=0) (V/ECS)	$R_p$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$i_{\text{corr}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )
-1(-1200)	-0,869	361,79	0.2194
-1,1(-1200)	-0,980	24,32	4,540
-1,2(-1200)	-1,0189	10,75	9.7626

Il est important de noter que lorsque le potentiel de dépôt diminue, le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) et la résistance de polarisation ( $R_p$ ) ce déplace vers des valeurs négatives, par contre la densité de courant ( $i_{\text{corr}}$ ) augmente.

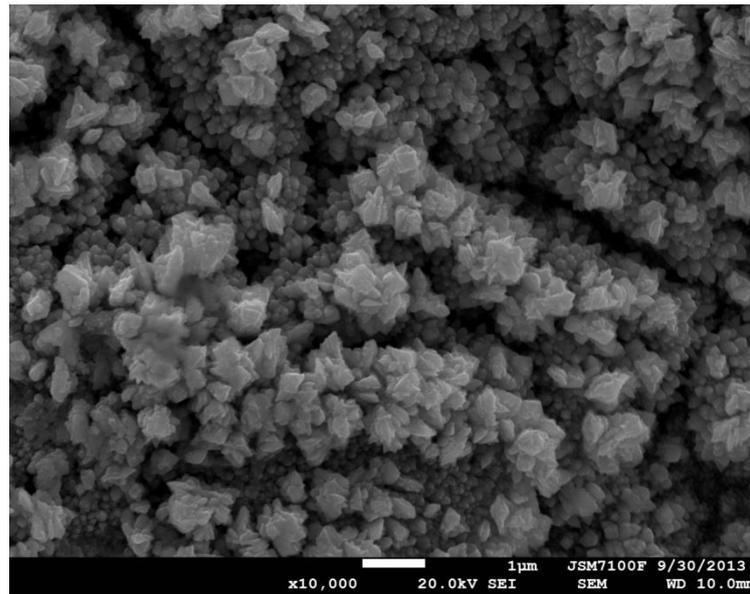


Figure III.33 : Image par MEB d'un alliage CuZnSn déposé a -1.2 V/ECS

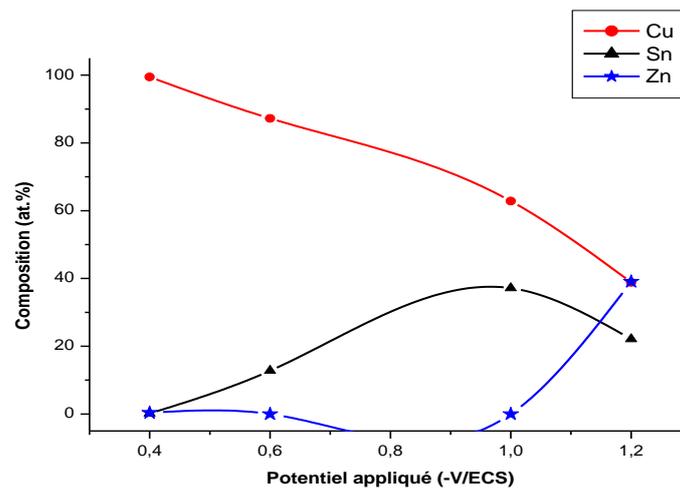


Figure III.34 : Microanalyse d'un alliage CuZnSn déposé a -1.2 V/ECS

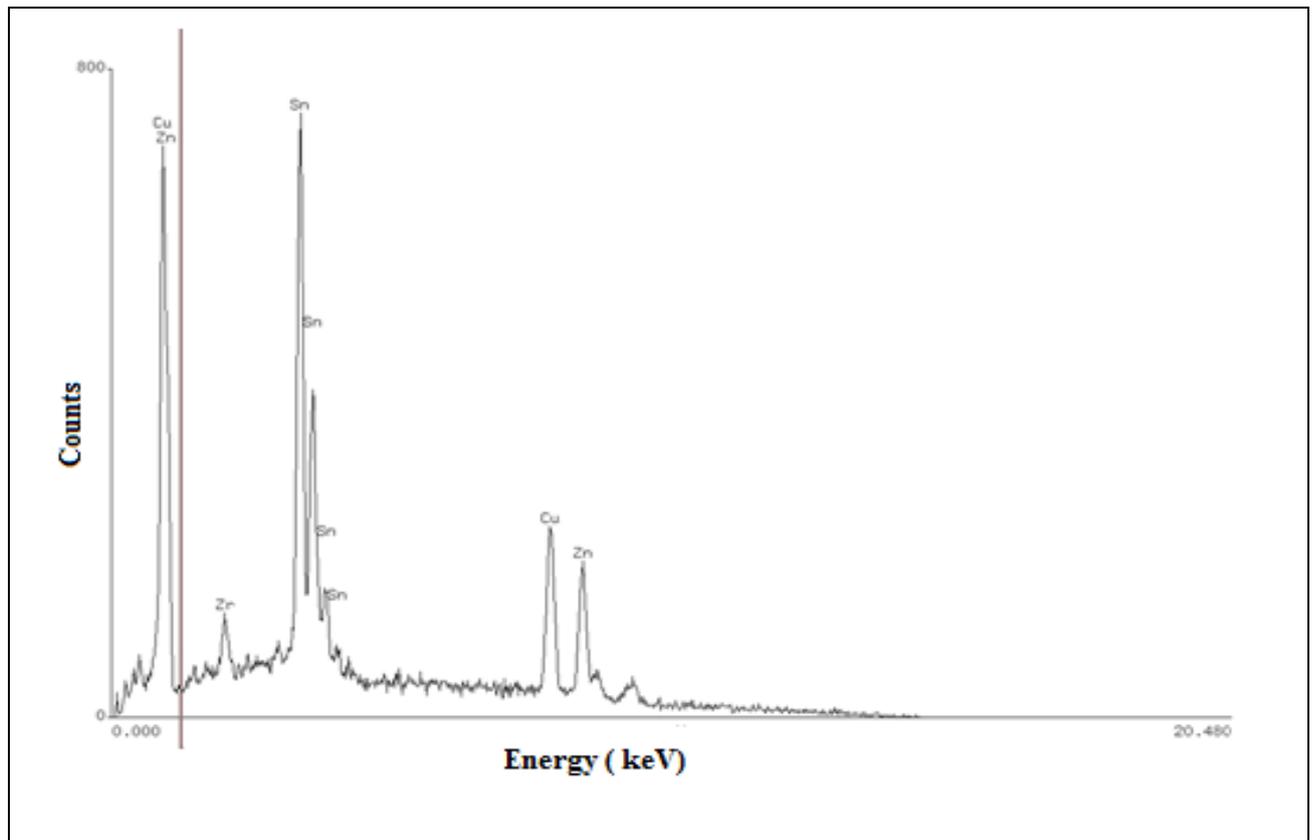


Figure III.35 : Spectre EDX d'un dépôt de l'alliage CuZnSn sur un substrat acier.

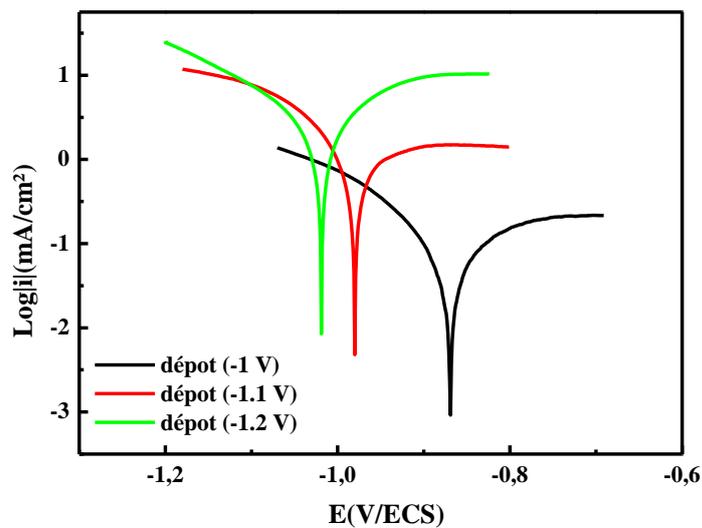


Figure III. 36 : Courbe de polarisation et tracé de la droite de Tafel dans le plan semi-logarithmique pour le CuZnSn dans NaCl 3.5%.

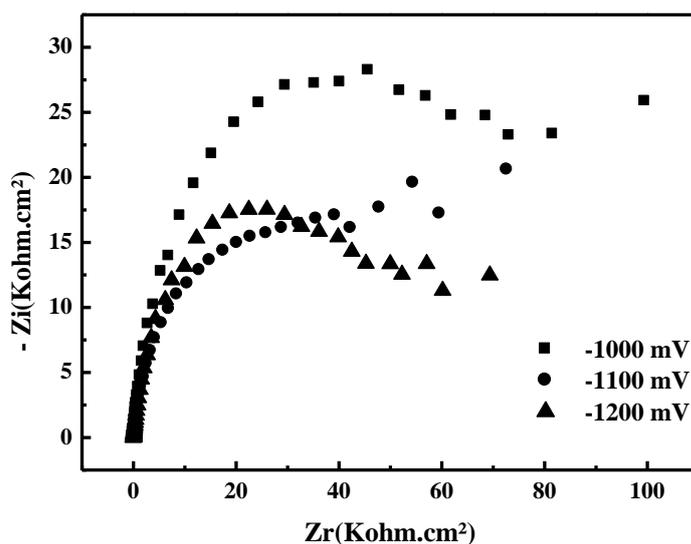
### III.3.2. Mesure de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

#### Impédance CZT pH= 4.2 (ER : ECS) :

Les mesures d'impédance présentées dans cette partie sont réalisées, pour une solution de 15 mM de chlorure de cuivre, 25 mM de chlorure de zinc, 15 mM de chlorure d'étain et 0.15 M de citrate, avec pH= 4.2. On remarque une seule boucle capacitive caractéristique d'un processus de transfert de charge.

**Tableau III.12 :** Valeurs de  $R_1$ ,  $R_2$  et C (capacité) enlevées du diagramme d'impédance.

Dépôt	$R_1$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$R_2$ (kohm.cm <sup>2</sup> )	C (capacité) $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
-1000	5.81	66.78	23.83
-1100	-34.4	42.03	30.28
-1200	-22.8	47.97	20.96



**Figure III.37 :** Diagramme de nyquist pour une solution de CuZnSn

**Impédance de CZT dans NaCl, (ER : Ag/AgCl) :**

L'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) des dépôts électrochimiques sur platine pendant 10 minutes a été menée dans un système électrochimique à trois électrodes dans une solution à pH=4.2. Les diagrammes d'impédances ont été tracés pour les différents potentiels de déposition (-1, -1.1, -1.2 V/ECS) de l'alliage ternaire CuZnSn (CZT) dans un domaine de la fréquence entre 100 KHz et 10 mHz.

Dans tous les cas, le dépôt est immergé dans une solution de NaCl (3.5%), avec électrode de référence de Ag/AgCl, les spectres d'impédance sont représentés sur la figure III.34 montre clairement la présence d'une seule boucle et la résistance à la corrosion de nos dépôts diminue avec la diminution du potentiel de dépôt, à cause de l'insertion du zinc, et la capacité de la double couche augmente avec la diminution de potentiel.

Les valeurs enlevées du spectre sont rassemblé dans le tableau ci-dessous.

**Tableau III.13 :** Valeurs de  $R_1$ ,  $R_2$  et C (capacité) enlevées du diagramme d'impédance.

Dépôt	$R_1$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$R_2$ (kohm.cm <sup>2</sup> )	C (capacité) $\mu$ F/cm <sup>2</sup>
-1000	1.102	30.8	51.65
-1100	2.177	11.42	88.04
-1200	4.998	0.121	104.5

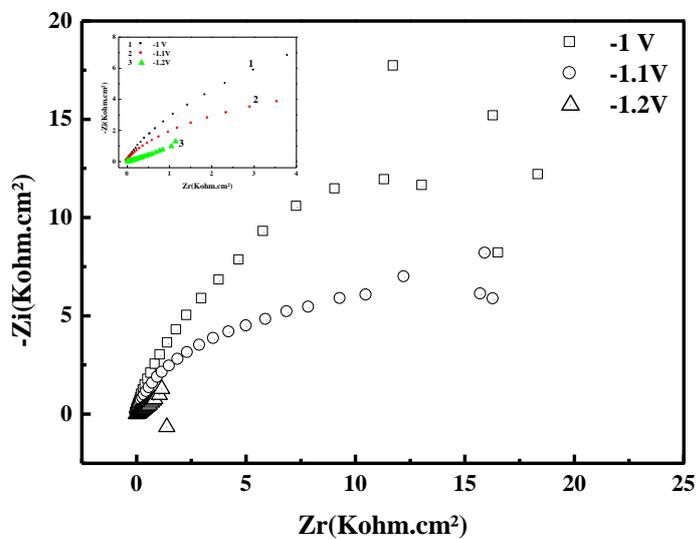


Figure III.38 : Diagramme de nyquist des dépôts immergés dans une solution de NaCl 3.5%

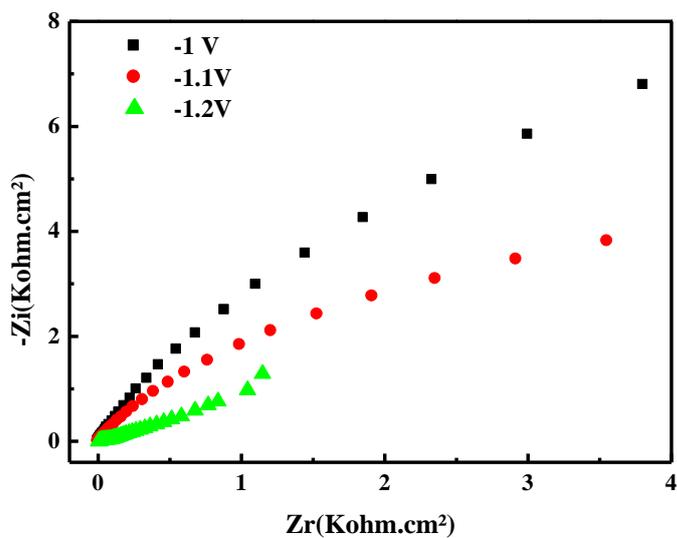


Figure III.39 : Diagramme de nyquist des dépôts immergés dans une solution de NaCl 3.5%

### III.4. Conclusion

Nous avons au cours de ce chapitre apporté la preuve expérimentale que la formation d'une couche mince de l'alliage ternaire CuZnSn à partir d'une solution aqueuse de chlorure de cuivre, de chlorure de zinc et de chlorure d'étain dans milieu citrate permet l'obtention par électrodéposition de films métalliques.

L'étude par voltampérométrie cyclique de Cu, Zn, Sn, l'alliage binaire CuSn et l'alliage ternaire CuZnSn a permis de déterminer le potentiel de l'électrodéposition de chaque métal ainsi que celui de l'alliage.

L'étude de la nucléation a permis de déterminer les processus de croissance électrochimique intervenant dans les premiers instants de l'électrodéposition du Cu, du Sn, du l'alliage binaire CuSn et de l'alliage ternaire CuZnSn, qui suit un mode de nucléation instantané en trois dimensions (3D) contrôlé diffusionnel.

Le calcul du coefficient de diffusion (D) par deux méthodes a permis de mettre en évidence plusieurs tendances. L'étude à différents potentiels appliqués a montré que le coefficient de diffusion (D) est presque stable avec l'augmentation du potentiel. Ainsi, les valeurs du coefficient de diffusion du Cu et CuSn calculé à partir du modèle de Scharifker et Hills sont plus grandes que celles calculées par l'équation de Cottrel. Par contre les valeurs du coefficient de diffusion du Sn et CuZnSn calculé à partir du modèle de Scharifker et Hills sont presque égales à celles calculées par l'équation de Cottrel.

La caractérisation des dépôts CuZnSn au microscope électronique à balayage a montré que le potentiel appliqué conduit à des dépôts couvrant toute la surface, compacts et uniformément.

# Conclusion Générale

## *Conclusion générale et perspectives*

L'un des principaux obstacles pour le développement du photovoltaïque dans le court terme est le fait que le prix de l'électricité produite par énergie solaire photovoltaïque n'est pas encore compétitif avec celui produit par les méthodes conventionnelles. La réduction des coûts peut être obtenue par deux voies principales : l'amélioration de l'efficacité des dispositifs de conversion et la réduction des coûts de production de modules photovoltaïques.

Parmi les matériaux absorbant les plus prometteurs pour les cellules solaires, le composé quaternaire  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS), un composé semi-conducteur aux propriétés remarquables, est très bien placé pour répondre à ces exigences

Les couches minces de ce composé ont été élaborées principalement par soit par co-évaporation sous vide ou par pulvérisation cathodique. Ces techniques sont de coût de mise en œuvre très élevé pour une production à grande échelle.

Le dépôt par voie électrochimique offre une alternative avantageuse du point de vue économique et surtout de la possibilité d'utiliser des substrats de grande surface.

Dans le présent travail, nous nous sommes fixés comme objectifs, deux points essentiels :

1. L'étude de la préparation électrochimique - en une seule étape - d'alliages dits précurseurs ternaires  $\text{CuZnSn}$  et quaternaires  $\text{CuZnSnSe}$  en milieu aqueux complexé au citrate. La selenisation subséquente en milieu d'atmosphère de sélénium, sous vide conduit au composé photoactif souhaité, le  $\text{Cu}_4\text{ZnSnSe}_4$  (CZTS) servant d'électrode positive dans la cellule solaire.
2. La caractérisation en milieu corrosif des alliages binaires (Laitons et Bronzes) ainsi que leur combinaison  $\text{CuZnSn}$ .

L'étude électrochimique que nous avons effectuée nous a permis de déterminer les conditions opératoires pour l'obtention des alliages ternaires, avec différents rapports  $\text{Cu}/\text{Zn}+\text{Sn}$  permettant de préparer à moindre coût des matériaux semi-conducteurs.

Le travail que nous avons amorcé est pris en charge en vue de la selenization par voie Electrochimique des alliages ternaires préparés.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [01] Documents puisés de: Int. Energy Agency, World Energy Outlook 2010. ISBN: 978 92 64 086241 (2010)
- [02] S. Anwar, H. Efstathiadis, S. Qazi, “Handbook of Research on Solar Energy Systems and Technologies”, Engineering Science Reference Pub, 2012
- [03] L. Barreto, A.Makihira, K. Riahi, The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario, Int. J. Hydrogen Energy, 28, (3), 2003) p.267
- [04] D. Pimentel, “Biofuels, Solar and Wind as Renewable Energy Systems: Benefits and Risks”, Springer-Verlag, New York, 2008
- [05] M. H. Dickson, M. Fanelli, “Geothermal Energy: Utilization and Technology”, Routledge Pub., 2005
- [06] D. Gibson, “Hydroelectricity”, Smart Apple Media, 2004
- [07] K. W. FORD, *Studies on the more efficient use of Energy*, Ed. APS, New York (1975)
- [08] B.SORENSEN, *Renewable Energy*, 1st edition, Academic Press, London (1979)
- [09] C. J. Winter, R.L. Sizmann and L.L. Vant-Hull, *Solar Power Plants*, Springer-Verlag, Berlin (1991)
- [10] S. Anwar, H. Efstathiadis, S. Qazi, “Handbook of Research on Solar Energy Systems and Technologies”, Engineering Science Reference Pub., 2012
- [11] J. R. S. Brownson, “Solar Energy Conversion Systems”, Academic Press, 2014
- [12] S. A. Kalogirou, “Solar Energy Engineering. Processes and Systems”, Academic Press, 2014
- [13] T. Ohta, Solar-Hydrogen Energy Systems, Pergamon Press, 1979
- [14] H. K. Gupta, S. Roy, “Geothermal Energy: An Alternative Resource for the 21st Century”, Elsevier Science, 2006
- [15] T. B. Reed, A. Das, “Handbook of biomass downdraft gasifier engine systems”, The Biomass Energy Foundation Press, 1988
- [16] T. K. Ghosh, M. A. Prelas, *Energy Ressources and Systems, Vol.2: Renewable Ressources*, Springer, (2011)
- [17] Wolfgang Rainer, “Amorphous Silicon Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cells”, Springer, 2013
- [18] M. Quentin, Les cellules photovoltaïques, cœur des panneaux solaires, *Futura-Sciences* (2013).

- [19] A. Labouret *et al.*, *Cellules Solaires : Les bases de l'énergie photovoltaïque*, Editions techniques et scientifiques françaises, 5<sup>e</sup> édition (2010)
- [20] S. Newman, *The Final Energy Crisis*, Pluto Press, 2008
- [21] Sie-Chin Tjong, *Nanocrystalline Materials*, Elsevier, 2006
- [22] J. Poortmans, V. Arkhipov, "Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications", Wiley, 2006
- [23] S. R. Kodigala, "Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> Based Thin Film Solar Cells (Thin Films and Nanostructures)", Volume 35, Academic Press, 2010
- [24] S. R. Kodigala, "Thin Film Solar Cells from Earth Abundant Materials. Growth and Characterization of Cu<sub>2</sub>(Zn: Sn)(SSe)<sub>4</sub> Thin Films and Their Solar Cells", Elsevier, 2013
- [25] M. Pourbaix, '*Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*' Pergamon Press, Oxford, 1966
- [26] A. Assouli, Thèse de Doctorat, INSA, Lyon, 2002
- [27] J. Bockris, B.E. Conway, *Electrochimica Acta*, 3 (1961), p. 340
- [28] J. Mallet, thèse de doctorat, Université de Reims, 2004
- [29] M. Benaïcha, Thèse de Doctorat, Université Setif1, 2010
- [30] J. Amblard, « Electrocrystallisation - Aspects fondamentaux », Techniques de l'Ingénieur, D906 (1976)
- [31] 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).
- [32] E. Garcia-Pastoriza, J. Mostany, B.R. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.* 441 (1998), p. 13
- [33] M.Y. Abyanch, *J. Electroanal. Chem.*, 530 (2002), p. 82
- [34] M.Y. Abyanch, M. Fleischmann, *J. Electroanal. Chem.* 530 (2002), p. 89
- [35] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro and B.R. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.* 138 (1982), p. 225
- [36] B. R. Scharifker, G. J. Hills, *Electrochim. Acta.* 28 (1983) 879
- [37] P. Boulanger, D. Desmettre, "Les trois voies de l'énergie solaire", L'Energie Solaire, CLEFS CEA, N°44, pp.25-37, (2001)
- [38] J.J. Scragg *et al*, *Phys. Status Solidi B* 245 (2008), p. 1772
- [39] H. Araki *et al*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 93 (2009), p. 996
- [40] M. Kurihara *et al*, *Phys. Status Solidi C* 6, , (2009), p. 1241
- [41] M. Ganchev *et al*, *Energy Procedia* 2 (2010), p. 65

- [42] S. D. Beattie and J. R. Dahn; *Journal of the Electrochemical Society*, 152 (8) C542-C548 (2005)
- [43] C.P. Chan, *et al*, *Proc. of SPIE*, Vol. 7411, 741108, 2009
- [44] R. N. Bhattacharya and J.Y. Kim; *The Open Surface Science Journal*, 4 (2012), p.19
- [45] J.J. Scragg, P.J. Dale and L.M. Peter, *Thin Solid Films*, 517 (2009), p. 2481
- [46] A. Shafaat *et al.*, *Advanced Energy Materials*, DOI: 10.1002.aenm.201100526
- [47] S. Andreia J. Popescu, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2008.
- [48] B. Trémillon, *Electrochimie Analytique et Réaction en Solution*, Tome 2, édition Masson, Paris (1993)
- [49] A. J. Bard and L.R. Faulkner, "Electrochemical methods: Fundamentals and applications", John Miley & sons, Inc., 2001
- [50] S. Reider ; R. A. Ryder and I. Wagner, "Internal Corrosion of Water Distribution Systems", Second Edition. American Water Works Association, Denver, CO, 1996
- [51] C. Gabrielli, "Méthodes électrochimiques Mesures d'impédances", techniques de l'ingénieur, PE 2210
- [52] C. Fernandez-Sanchez ; C.J. McNeil and K. Rawson, *Trends in Analytical Chemistry*", 24-1 (2005), p. 37
- [53] C. Gabrielli *et al.*, *Electrochimica Acta*, vol. 24 (1979), p. 61
- [54] J. Muller, thèse de doctorat, Université Paris, 2010
- [55] L. Jaubert, Thèse de doctorat, Université de Lyon, France, 2004
- [56] P. Lavarture, C. Jean. Me Graw-Hill. *Chimie des Solutions*, Québec (1985)
- [57] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2<sup>nd</sup> edition, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978)
- [58] Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Horwood Publishing, UK, 2001, p. 309.
- [59] S. Omanovic, M. Metikos-Hukovic, *Thin Solid Films*, 2004, 458, 52

## ملخص

يعتبر الاعتماد الكلي على مصادر الطاقة غير المتجددة أحد المشاكل الأساسية التي تواجه البشرية في المستقبل المنظور. فحاليًا، يعتمد حوالي 80% من الإنتاج العالمي للطاقة الأولية على الوقود الأحفوري الذي من المتوقع نضوبه في غضون بضعة عقود.

للتعامل مع هذا السيناريو، يتم اعتماد العديد من البدائل المتاحة، وتشمل من بينها أساسًا الطاقة الشمسية. إن الهدف من هذه المذكرة كان إعداد وتوصيف بواسطة التقنيات الكهروكيميائية للسبائك المعدنية الثلاثية (النحاس والزنك والقصدير) لغرض صناعة السبائك الرباعية نصف الناقلية (النحاس والزنك والقصدير والسيلينيوم) والمستخدم في تصنيع الخلايا الشمسية، حيث تم تحديد الظروف التجريبية المثلى لترسيبها. كما أثبتت دراسة هذه الرفائف أن خصائصها وتكوينها يرتبطان ارتباطًا وثيقًا بظروف تحضيرها: قوة الجهد ودرجتي الحرارة والحموضة وكذلك مكونات المحلول.

**الكلمات الدالة:** السبائك المعدنية، الترسيب الكهروكيميائي، الخلايا الضوئية،

## Abstract

One of the core problems facing humanity is our dependence on inexpensive energy currently produced from non-sustainable sources. Today, around 80 % of the global primary energy production is based on fossil fuels. Several different alternatives are available, where some of the more important are: photovoltaics.

The work presented in this thesis is directed towards the synthesis of Earth abundant and low cost photoactive materials for solar cell fabrication. Among them,  $Cu_2ZnSnSe_4$  (CZTS) is a promising one. For this purpose, ternary  $CuSnZn$  alloys were electrochemically grown and characterized as metallic precursors for the CZTS semiconducting thin films.

The experimental conditions were optimized and the deposits characterized by various methods. It was found that the properties and composition of deposits are closely related to the synthesis conditions: applied potential, temperature, pH and composition of the electrolyte.

**Keywords:** Metallic alloys, Electrodeposition, Solar cells.

## Résumé

L'un des problèmes fondamentaux auquel doit faire face l'humanité est sa dépendance d'une énergie issue de sources non renouvelables. Aujourd'hui, environ 80 % de la production mondiale d'énergie primaire est basée sur des combustibles fossiles dont l'épuisement est prévu dans quelques décennies. Pour faire face à ce scénario, plusieurs alternatives sont disponibles, parmi lesquelles notamment le photovoltaïque.

L'objectif de ce mémoire était de préparer par voie électrochimiques et caractériser des alliages métalliques ternaires précurseurs à la fabrication finale du composé photo-actif quaternaire  $Cu_2SnZnSe_4$  (CZTS) utilisé dans la fabrication des cellules solaires. Les conditions expérimentales ont été optimisées et les dépôts caractérisés par différentes méthodes.

Il a été constaté que les propriétés et la composition des dépôts sont étroitement liées aux conditions de synthèse: potentiel appliqué, température, pH et composition de l'électrolyte.

**Mots clefs:** Alliages métalliques, Electrodeposition ; Cellules solaires