

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT



كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
قسم علوم المادة
Département Des Sciences De La Matière

Mémoire de MASTER

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie inorganique

Par : **LADJAL Kaouthar**

THEME

Elaboration de semi-conducteurs de couche mince à base de zinc par voie électrolytique

Soutenu publiquement devant le jury composé de:

<i>Mme . BOUZIANE Amel</i>	<i>M.C.A</i>	<i>Présidente</i>
<i>Mr . SEBIANE Sofiane</i>	<i>M.A.A</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mme . HAMDI Fatima Zahra Karima</i>	<i>M.C.B</i>	<i>Promotrice</i>

Année Universitaire 2024/2025

Remerciement

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à toute l'équipe du laboratoire, ainsi qu'à toutes les personnes ayant contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

J'adresse mes remerciements les plus sincères, du fond du cœur, à Madame HAMDI Fatima Zahra Karima, qui a suivi ce travail depuis ses débuts et n'a ménagé ni son temps ni ses efforts pour m'encadrer et m'accompagner avec rigueur, attention et dévouement, pour son encadrement scientifique, ses orientations précieuses et son soutien constant tout au long de ce travail.

Je remercie également Madame BOUZIANE Amel pour avoir accepté de présider le jury de soutenance.

Ma reconnaissance va aussi à Monsieur SEBIANE Sofiane pour avoir bien voulu évaluer et examiner ce travail.

Enfin, j'adresse mille mercis à tous mes enseignants, depuis l'école primaire jusqu'à l'université, en reconnaissance de leurs efforts et de leur dévouement dans la transmission du savoir.

Je leur exprime toute ma gratitude, mon respect et ma considération les plus sincères.

Dédicace

À cette prière discrète qui m'a accompagné, et à cette lumière qui a éclairé mon chemin sans qu'on la sollicite...

À ceux qui ont semé en moi la confiance et m'ont inspiré à poursuivre jusqu'au bout.

À ceux que les mots ont parfois désertés, mais dont la présence suffisait à réchauffer le cœur.

À tous ceux dont la trace a marqué ce travail, même par un simple geste ou un mot.

À mon âme fatiguée, mais souriante...

Je dédie ce travail comme un symbole de fidélité et de reconnaissance.

Liste des Abréviations

AFM : Microscopie à force atomique

C : Concentration (mol/L ou mol/cm³: Concentration molaire (mol par litre de solution) ou (mol par centimètre cube))

CA : Chronoampérométrie

CV : Voltamétrie cyclique

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur

D : Coefficient de diffusion (cm²/s (centimètre carré par seconde): vitesse de diffusion par unité de surface et de temps)

E : Potentiel appliqué (V/ECS: Volt /électrode caloml)

ECS : Electrode au calomel saturé

E_{eq}: Potentiel d'équilibre

E_g : Bande interdite (eV(électron-volt): unité d'énergie utilisée en physique(1eV=1,6.10⁻¹⁹J)

ER : Electrode de référence

ET : Electrode de travail

F: Constante de Faraday (C/ mol⁻¹ : charge électrique par mol d'électrons)

i : densité du courant (A/cm²: ampère par centimètre carré)

I: Courant imposé (A)

MEB : Microscopie électronique à balayage

n: Nombre d'électrons échangés

η : Surtension (mV: millivolt)

Q: Quantité d'électricité (C: Coulomb - unité de charge électrique)

t: Temps de dépôt (s: seconde - unité de temps).

T : Température (°C : Degré Celsius - unité de température)

XRD : Diffraction des rayons X

ZnS : Sulfure de zinc

UV : Rayonnement ultraviolet

Liste des Figures

Figure I.1. Couche mince	3
Figure I.2 . Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces	4
Figure I.3. montage d'électrodéposition	5
Figure II.1 . Dispositif expérimental.....	16
Figure II.2 . Cellule électrochimique à trois électrodes.....	17
Figure II.3 . Allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.....	19
Figure II.4 . Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle....	20
Figure II.5 . Voltampéro grammes cycliques d'une électrode de cuivre dans un électrolyte contenant 1.58 g/L Na ₂ S ₂ O ₃ , 2.94 g/L Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ et 8.63 g/L ZnSO ₄ avec une vitesse de balayage de 20 mV/s et à pH=3,5.....	21
Figure II.6 . Courbe courant-temps lors de l'électrodéposition de ZnS sur le cuivre à partir d'un bain contenant 1.58 g/L Na ₂ S ₂ O ₃ , 2.94 g/L Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ et 8.63 g/L ZnSO ₄ . Conditions opératoires: t=15min, E= -1300 mV.....	22
Figure II.7 . Voltammo grammes cycliques d'une électrode de cuivre lors de l'électrodéposition de ZnS à différentes concentrations de ZnSO ₄ (0.01M, 0.02M et 0.03M).	23
Figure II.8 . Courants transitoires lors de l'électrodéposition de ZnS sur Cu à un potentiel de -1300 mV et à différents temps de déposition (15, 20 et 25 min).	24
Figure II.9 . Images des films ZnS déposés sur cuivre à différents temps de déposition (15, 20 et 25min).	24
Figure II.10 . Courants transitoires lors de l'électrodéposition de ZnS sur Cu à différents potentiels appliqués (-1200, -1250, -1300, -1350 mV) pendant 15min.....	25
Figure II.11 . Images des films ZnS déposés sur cuivre à différents potentiels de déposition (-1200, ..	25
Figure II.12. Voltammogrammes cycliques obtenues dans des solutions contenant: (a) 1.58 g/L Na ₂ S ₂ O ₃ , 2.94 g/L Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ et 8.63 g/L ZnSO ₄ et (b) 1.58 g/L Na ₂ S ₂ O ₃ , 2.94 g/L Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , 8.63 g/L ZnSO ₄ , 30 g/L et 8.2 g/L NiCl ₂ .6H ₂ O sur un substrat de cuivre à pH=3,5 et à v = 20 mVs ⁻¹	26

Liste des Tableaux

Table II-1 : La composition des bains électrolytiques utilisés.18

Sommaire

Remerciement	
Dédicace	
Liste des Abréviations.....	
Liste des Figures	II
Liste des Tableaux	III
Sommaire	IV
Introduction Générale.....	1

PARTIE I. Revue Bibliographique

<i>I. Introduction</i>	3
<i>I.1 Définition d'une couche mince</i>	3
<i>I.2 Méthodes de fabrication des couches Mince</i>	3
I.2.1 Méthodes physiques.....	3
I.2.2 Méthodes chimiques.....	3
<i>I.3 Rappels théoriques sur l'électrodéposition</i>	4
I.3.1 Définition	4
I.3.2 Avantage de l'électrodéposition	4
I.3.3 Principe d'électrodéposition	5
I.3.4 Mécanisme de l'électrodéposition	6
I.3.4.1 Transport de masse.....	6
I.3.4.2 Transfert de charge	6
I.3.4.3 Cristallisation.....	7
<i>I.4 Paramètres d'électrolyse</i>	7
I.4.1 Densité de courant ou potentiel de déposition	7
I.4.2 Température	7
I.4.3 pH.....	7
I.4.4 Concentration de l'électrolyte	8
I.4.5 Agitation.....	8
I.4.6 Additifs.....	8
<i>I.5 Généralités sur les semi-conducteurs</i>	8
I.5.1 Définition	8
I.5.2 Différents types de semi-conducteurs.....	9
I.5.2.1 Semi-conducteur intrinsèque.....	9
I.5.2.2 Semi-conducteur extrinsèque	9
<i>I.6 Couche mince sulfure de zinc (ZnS)</i>	9

I.6.1 Propriétés de ZnS	10
I.6.1.1 Propriétés optiques du ZnS	10
I.6.1.2 Propriétés électriques du ZnS	10
I.6.1.3 Propriétés cristallographiques du ZnS	10
I.6.2 Applications des couches ZnS	11
I.6.3 Revue bibliographique sur les couches minces ZnS	11

PARTIE II . Partie expérimentale

II. Introduction	16
II.1 Montage électrochimique	16
II.1.1 Cellule électrochimique	16
II.1.2 Electrodes	17
II.1.2.1 Electrode de référence (ER)	17
II.1.2.2 Electrode auxiliaire (ou contre-électrode)	17
II.1.2.3 Electrode de travail (ET)	17
II .1.3 Bains d'électrodéposition	18
II.2 Techniques expérimentales	18
II .2.1 Voltampérométrie cyclique	18
II.2.2 Chronoampérométrie	19
II.3 Résultats et discussion	20
II.3.1 Electrodeposition de couches minces ZnS	20
II.3.1.1 Etude par voltampérométrie cyclique (CV)	20
II.3.1.2 Etude par chronoampérométrie(CA)	22
II.3.2 Etude de l'influence des paramètres d'élaboration sur l'électro de position des films minces ZnS	22
II.3.2.1 Effet de la concentration de ZnSO ₄	22
II.3.2.2 Effet de temps de déposition	23
II.3.2.3 Effet de potentiel appliqué	24
II.3.2.4 Co-déposition de Ni-ZnS	25
Conclusion générale	28

Introduction

Générale

Introduction Générale

Les couches minces à caractère semi-conducteur suscitent un intérêt croissant dans des domaines tels que l'optoélectronique, les cellules solaires, les capteurs, etc., en raison de leurs propriétés physiques particulières et de la diversité de leurs applications. Parmi ces matériaux, le sulfure de zinc (ZnS) se distingue en tant que semi-conducteur de type n, possédant une large bande interdite ($\sim 3,65$ eV) et une grande transparence dans le domaine visible, ce qui le rend adapté à diverses applications telles que les cellules photovoltaïques et les dispositifs de détection [1].

Plusieurs méthodes permettent l'élaboration de couches minces ZnS, notamment des techniques physiques : comme le dépôt par évaporation ou pulvérisation cathodique et chimiques : telles que la pyrolyse, procédé Sol-Gel ou encore l'électrodéposition. Dans ce travail, nous avons choisi la méthode d'électrodéposition, car elle est simple, peu coûteuse et ne nécessite ni équipements complexes ni températures élevées [2].

L'électrodéposition des films minces ZnS est liée aux différents paramètres d'élaboration à savoir: le pH du milieu, le type d'électrolyte, la composition du bain, le potentiel ou le courant appliquée, l'ajout d'additif, l'agitation mécanique, la température, etc.

L'objectif de ce travail est l'élaboration des couches minces de ZnS et de ZnS dopé par la technique d'électrodéposition, l'étude de l'influence de certains paramètres essentiels du dépôt (le potentiel appliqué, le temps de déposition, la concentration des ions ZnSO_4 et le dopage par les ions nickel) sur le processus de formation des couches ZnS et la détermination des paramètres optimaux d'élaboration.

Ce manuscrit est divisé en deux parties:

Dans la première partie nous avons traité des aspects théoriques liés aux couches minces, aux différentes techniques de dépôt, aux principes fondamentaux de l'électrodéposition, ainsi qu'aux propriétés des semi-conducteurs, en particulier celles du ZnS et ses applications.

La deuxième partie présente les différentes techniques utilisées pour la réalisation de ce travail et les résultats obtenus et leurs discussions.

Enfin, ce travail se termine par une conclusion générale résumant les résultats obtenus avec des perspectives.

Références

- [1] I.L. Ikhioya, « Characterization of zinc sulphide thin film prepared by electrodeposition method », Int. J. ChemTech Res., vol. 8, no. 2, pp. 655–660, 2015.
- [2] A. Azmand, H. Kafashan, « Physical and electrochemical properties of electrodeposited undoped and Se-doped ZnS thin films », Ceram.Int., vol. 44, no. 9, pp. 10395–10402, 2018.

PARTIE I

Revue Bibliographique

I. Introduction

Cette partie vise à présenter quelques notions théoriques sur les couches minces et les méthodes de fabrication, les aspects généraux de l'électrodéposition ainsi que des généralités sur les semi-conducteurs. Enfin une étude bibliographique détaillée sur l'électrodéposition des films minces ZnS.

I.1 Définition d'une couche mince

Une couche mince, ou "thin film" en anglais, est un revêtement mince déposé sur un substrat, dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur est très faible (quelques dizaines d'angströms à quelques dizaines de microns) comparée à celle d'un matériau massif, dont l'épaisseur est supérieure à une centaine de microns (**Figure I.1**). Ces revêtements modifient les propriétés du substrat et sont utilisés dans divers domaines, notamment l'électronique, la protection de surface, et l'optique [1].

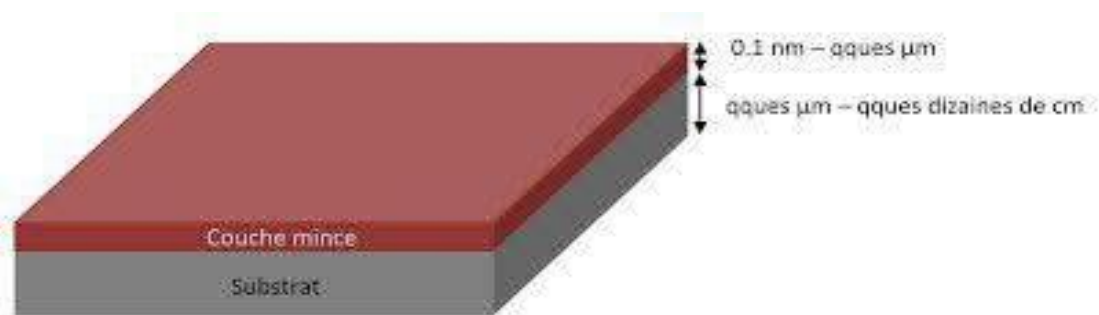


Figure I.1. Couche mince [1].

I.2 Méthodes de fabrication des couches Minces

Les méthodes de fabrication des couches minces sont regroupées en deux grandes catégories (**Figure I.2**) : les méthodes physiques et les méthodes chimiques [2].

I.2.1 Méthodes physiques

- ✓ La pulvérisation cathodique
- ✓ Dépôt par évaporation
- ✓ Ablation laser.

I.2.2 Méthodes chimiques

- ✓ Sol-Gel

- ✓ Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)
- ✓ Spray pyrolyse
- ✓ Electrodeposition (Dépôt Electrolytique).

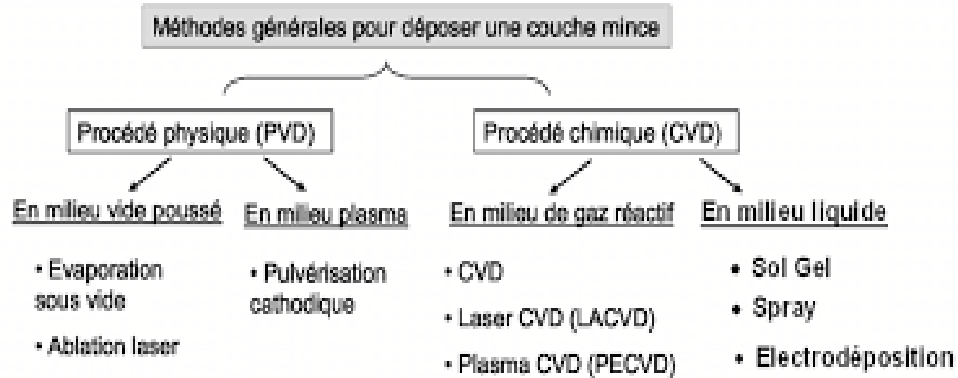


Figure I.2 . Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces [2] .

I.3 Rappels théoriques sur l'électrodeposition

I.3.1 Définition

L'électrodeposition de couches minces est une technique permettant de déposer une couche métallique mince sur un substrat par électrolyse. Elle consiste à faire migrer des ions métalliques dans un électrolyte vers une électrode (cathode), où ils se réduisent et se déposent sous forme solide. C'est un processus très utilisé dans l'industrie pour beaucoup de types d'applications [3].

I.3.2 Avantage de l'électrodeposition

La technique de dépôt électrolytique offre plusieurs avantages en comparaison à d'autres techniques de dépôt [4]:

- ✓ La texture du matériel électrodéposé dépend de la composition de l'électrolyte.
- ✓ Bonne adhérence entre le film déposé et le substrat.
- ✓ La simplicité, le bas coût, un état doux de croissance du film.
- ✓ Le rendement élevé, l'amortissement de l'équipement électrochimique, et la bonne reproductibilité des résultats.

I.3.3 Principe d'électrodéposition

La **figure I.3** présente les différents éléments d'un montage d'électrodéposition. Il est constitué d'une cellule d'électrolyse, deux électrodes et un générateur de courant. La cellule renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer et selon les cas : un sel conducteur, un agent tampon, un agent complexant et des additifs. Le générateur électrique permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes ; la cathode constituée par le substrat à revêtir et l'anode.

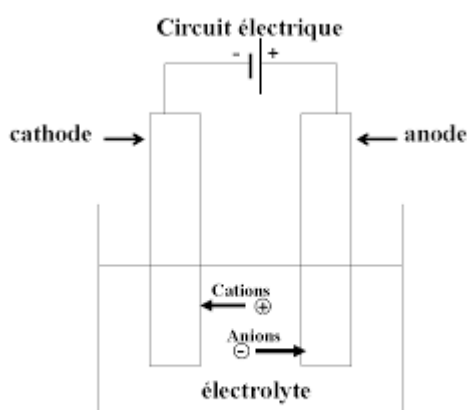
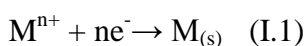


Figure I.3. montage d'électrodéposition [5] .

A l'électrode de travail (cathode) se produit la réduction de l'ion métallique suivant la demi-réaction (I.1):



Pour que cette réaction de réduction soit active, le potentiel de l'électrode de travail est abaissé par rapport à sa valeur d'équilibre. La surtension (η) correspond à la différence entre le potentiel appliqué (E) à l'électrode et son potentiel d'équilibre (E_{eq}). Elle dépend de différents facteurs tels que la nature du métal déposé, la composition de l'électrolyte et la densité de courant. La vitesse de formation du dépôt dépend directement de la densité du courant qui traverse la cellule qui est fonction de la surtension.

La loi de Faraday exprime la relation entre la masse à déposer et la quantité d'électricité utilisée:

$$m = Q / n.F = I.t / n.F \quad (I.2)$$

Q: Quantité d'électricité (C).

n: Nombre d'électrons échangés.

F: Constante de Faraday ($C \text{ mol}^{-1}$).

I: Courant imposé (A).

t: Temps de dépôt (s).

Sur la contre-électrode (anode), une réaction d'oxydation a lieu, par exemple l'oxydation de l'eau, ou l'oxydation du métal constituant la contre-électrode [5].

I.3.4 Mécanisme de l'électrodéposition

Lors d'une réaction d'électrodéposition en milieu aqueux, les cations présents dans l'électrolyte sont transférés sur la surface de la cathode pour former le dépôt métallique. Il est couramment admis que ce procédé fait intervenir plusieurs étapes intermédiaires dont les principales sont décrites ci-dessous [6]:

I.3.4.1 Transport de masse

Le transport de masse se fait par trois modes :

- ✓ Migration : C'est le déplacement des particules chargées sous l'influence d'une différence de potentiel appliquée entre deux électrodes placées à une certaine distance, chaque ion est soumis à un champ électrique.
- ✓ Convection : La convection peut être forcée, par agitation, ou naturelle en raison des différences de densités et de température qui engendrent le mouvement de l'électrolyte le long de l'électrode. L'agitation de la solution peut être réalisée soit par l'électrode elle-même : cas d'une électrode à disque tournant ou par un barreau magnétique.
- ✓ Diffusion : La diffusion est due aux modifications de concentrations au niveau de l'électrode en raison de passage du courant. Lorsque la vitesse de diffusion est inférieure à la vitesse de la réaction électrochimique, la substance électro active est consommée au fur et à mesure, il en résulte une limitation de l'intensité [7].

I.3.4.2 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 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 alors d'adions. Une polémique demeure 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. Cette théorie 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 dissolvent et se déchargent, ils sont ensuite incorporés au réseau cristallin [8].

I.3.4.3 Cristallisation

Les atomes vont, au cours de cette étape de cristallisation, soit venir consolider l'édifice cristallin en construction, favorisant ainsi la croissance de gros cristaux, soit donner naissance à de nouvelles cristallites. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de nucléation (germination), le dépôt sera constitué de petits cristaux [9].

I.4 Paramètres d'électrolyse

I.4.1 Densité de courant ou potentiel de déposition

La densité de courant a une influence très marquée sur la structure du dépôt. Plus elle s'élève, plus la structure de dépôt devient fine [9].

I.4.2 Température

Deux effets opposés peuvent être prévus. Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croît aussi ; cela accélère le processus de micro-cristallisation. Cependant, dans le même temps, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains. En effet, la température augmente la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance, ils favorisent une croissance de petits cristaux. Si la température augmente, la vitesse de diffusion augmente, les rendements cathodiques et anodiques augmentent ainsi que la solubilité des sels, des métaux et la conductivité, les tensions internes peuvent diminuer [10].

I.4.3 pH

La stabilité du pH dans le bain électrolytique joue un rôle très important, alors que sa diminution ou son augmentation se répercute sur la qualité du dépôt. La diminution du pH entraîne une diminution de l'efficacité du courant tandis que son augmentation conduit à un dépôt mat ou un dépôt de sels d'hydroxyde sur la cathode [11].

I.4.4 Concentration de l'électrolyte

En général, une augmentation de concentration conduit à une meilleure micro-cristallisation, tandis qu'une diminution de celle-ci donne des dépôts incohérents.

En effet, si la concentration augmente, le nombre des ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt des grains fins. Par exemple, il est possible d'obtenir des dépôts compacts d'étain en utilisant des solutions très concentrées de chlorure stanneux, bien que ce métal donne en général des dépôts à gros grains. Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent grossir et le dépôt devient pulvérulent [10].

I.4.5 Agitation

Au cours de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue. Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. En outre, cela facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion [10].

I.4.6 Additifs

Lors de l'électrodéposition, il est admis que l'ajout de faibles quantités des additifs conduit à des modifications importantes sur les propriétés des dépôts. Ces additifs vont modifier les mécanismes d'électrodéposition en affectant de manière sélective la vitesse de l'étape de germination et/ou de croissance. Les facteurs engendrant une augmentation du nombre de sites de germination vont contribuer à une diminution de la taille de grain. L'utilisation d'additifs dans les bains d'électrolyse est nécessaire afin d'améliorer les propriétés du revêtement telles que la microstructure, la morphologie, les propriétés mécaniques (la micro dureté, la rugosité, les contraintes internes...) et électrochimiques (la résistance à la corrosion) [12].

I.5 Généralités sur les semi-conducteurs

I.5.1 Définition

Les matériaux sont classés en trois catégories selon leurs propriétés électriques : les isolants, les conducteurs et les semi-conducteurs. Ceux-ci sont intermédiaires entre les métaux et les isolants : à $T = 0^\circ\text{K}$ un semi-conducteur se comporte comme un isolant. Néanmoins, il conduit l'électricité dès que la température augmente. La résistivité des semi-conducteurs

varie entre $10^{-3}\Omega\text{cm}$ et $10^9\Omega\text{cm}$, alors que celle des métaux est de l'ordre de $10^{-6}\Omega\text{cm}$ et celle des isolants peut atteindre $10^{22}\Omega\text{cm}$ [13].

Dans un semi-conducteur il existe deux types de conduction : la conduction par électrons et la conduction par trou. Lorsque dans un cristal certaines liaisons entre atomes se cassent, les électrons sont libres de se déplacer. L'emplacement de la liaison cassée est appelé trou. Sous l'effet du champ électrique les électrons se déplacent dans le sens inverse du champ électrique et les trous se déplacent dans le même sens du champ électrique.

I.5.2 Différents types de semi-conducteurs

I.5.2.1 Semi-conducteur intrinsèque

Les semi-conducteurs idéaux, ne possédant pas des défauts physiques ou chimiques sont dits semi-conducteurs intrinsèques.

Dans un semi-conducteur intrinsèque le nombre d'électrons est égal au nombre de trous. Le taux d'impuretés y est très faible (moins d'un atome pour 10¹³ atomes de l'élément semi-conducteur) [13].

I.5.2.2 Semi-conducteur extrinsèque

Un semi-conducteur est dit extrinsèque s'il comporte un taux d'impuretés très grand par rapport à celui du semi-conducteur intrinsèque (un atome pour 10⁵ atomes de l'élément semi-conducteur). Selon la nature des impuretés il existe deux types de semi-conducteur extrinsèque: type n et type p [13].

I.6 Couche mince sulfure de zinc (ZnS)

Le sulfure de zinc (ZnS) est un composé chimique inorganique constitué de zinc (Zn) et de soufre (S). C'est un semi-conducteur de type n appartenant au groupe II–VI des semi-conducteurs [14].

-L'atome de zinc (Zn) étant de type II, il possède deux électrons de valence sur une orbitale s, sa configuration électronique étant : $[\text{Zn}] = [\text{Ar}] 4d^{10} 5s^2$.

-L'atome de soufre (s) est de type VI. Sa configuration électronique étant : $[\text{S}] = [\text{Ne}] 3s^2 3p^4$, il possède six électrons de valence sur des orbitales et p. La liaison de ZnS résultant de l'hybridation sp^3 des orbitales atomiques, est covalente avec une part d'ionocité. La nature de

la liaison entre le soufre (S^{2-} anion) très électronégatif et le zinc (Zn^{2+} cation) très électropositif est ion-covalente [13].

Le ZnS se présente généralement sous forme de poudre blanche ou jaune pâle, insoluble dans l'eau [14].

I.6.1 Propriétés de ZnS

I.6.1.1 Propriétés optiques du ZnS

Les propriétés optiques les plus généralement rapportées sont : la transmission optique, le gap optique. Le ZnS possède un large gap énergétique ($E_g \approx 3,65$ eV), ce qui le rend transparent dans le domaine visible du spectre solaire. Son seuil d'absorption se situe dans l'ultraviolet (absorption significative à < 340 nm). Une faible absorption peut toutefois apparaître entre 400 et 440 nm, généralement liée à des défauts de stœchiométrie. Le spectre d'absorption intrinsèque est mieux observé dans les couches minces, en raison de leur fort coefficient d'absorption [15].

I.6.1.2 Propriétés électriques du ZnS

ZnS est un semi-conducteur de type n, souvent dû à la présence d'atomes de zinc interstitiels (défaut de stœchiométrie). Il est possible de doper le ZnS avec des éléments comme Mn, Al, In, ce qui renforce ce comportement de type n.

La conductivité élevée des couches minces dopées au soufre est liée à une forte concentration de porteurs (électrons). Cette conductivité n'est pas toujours représentative de celle du volume du matériau, car elle est influencée par la structure et les défauts [16].

I.6.1.3 Propriétés cristallographiques du ZnS

Le sulfure de zinc cristallise sous deux formes de base :

-Le réseau de sphalérite ZnS (structure cubique) pourrait être une variante du réseau de silicium. La raison en est qu'il est constitué de deux réseaux cubiques à faces centrées. L'un en Zn et l'autre en S, qu'il a un décalage d'un quart aux diagonales.

-Le réseau wurtzite ZnS (structure hexagonale) est constitué du plan alterné de Zn et S. Il présente un arrangement hexagonal des atomes correspondants [17].

I.6.2 Applications des couches ZnS

Le sulfure de zinc (ZnS) est l'un des premiers semi-conducteurs découverts. Il a toujours montré de remarquables propriétés fondamentales polyvalentes et une promesse pour de nouvelles applications y compris des diodes électroluminescentes (LED), l'électroluminescence, écrans plats, fenêtres infrarouges, capteurs, lasers, et bio-dispositifs, etc. Certaines propriétés se rapportant à ZnS sont uniques et avantageuses par rapport à ZnO, pour en nommer quelques-uns, ZnS a une plus grande largeur de bande interdite 3.72 eV et 3.77 eV (pour de zinc blende (ZB) et wurtzite hexagonale (WZ) ZnS, respectivement) pour ZnO (3.4 eV).

Les nanostructures ZnS jouent un rôle clé sur le développement des cellules solaires photovoltaïques. Des progrès très récents sont mis en évidence pour l'amélioration des propriétés des structures divers de ZnS, lui ont permis de trouver de nouvelles applications potentielles, telles que les dernières réalisations en utilisant les différentes nanostructures ZnS comme émetteurs de champ, transistors à effet de champ (FET), les conducteurs de type p, catalyzators, la lumière UV et des capteurs chimiques (y compris les capteurs de gaz), les biocapteurs et les nano-générateurs. Les nanostructures ZnS sont aussi des objets idéaux pour la fabrication de nanocapteurs de haute performance pour des applications biomédicales, tels que des capteurs de force, des capteurs d'écoulement de sang et des capteurs de détection du cancer en raison de leurs excellentes propriétés de fluorescence et de non-toxicité. Il y a aussi des avantages uniques de nanostructures ZnS, les capteurs de lumière UV, ces derniers mesurent la puissance ou l'intensité du rayonnement UV incident [18].

I.6.3 Revue bibliographique sur les couches minces ZnS

Qasim et al. [19] ont étudié l'effet du potentiel et de temps de position sur les propriétés structurales et morphologiques des couches minces ZnS électrodéposées sur des substrats en verre recouverts d'ITO. Les analyses par diffraction des rayons X (XRD) ont confirmé la formation de la phase ZnS, tandis que les images obtenues par microscopie à force atomique (AFM) ont révélé une diminution de la taille des grains avec l'augmentation de la négativité du potentiel cathodique (de -1,1 à -1,3 V). Les échantillons déposés à -1,1 V ont montré une meilleure cristallinité et une distribution homogène. Par ailleurs, les résultats XRD ont indiqué que le nombre de pics caractéristiques du ZnS augmente avec le temps de dépôt, passant de 15 à 30 minutes à ce même potentiel. Les images AFM ont également mis en évidence une augmentation de l'épaisseur des films, ce qui suggère que cette condition constitue le paramètre optimal pour l'obtention de couches minces de ZnS de haute qualité.

Iziet al. [20] ont élaboré des couches minces de ZnS en utilisant deux méthodes distinctes : le dépôt électrochimique sur un substrat en molybdène et la pyrolyse par pulvérisation sur un substrat en verre préparé à partir des bains contenant ZnSO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Les résultats ont montré que les films obtenus par pyrolyse présentaient une structure hexagonale de ZnS pur, alors que les films déposés électrochimiquement contenaient du ZnS à structure cubique ainsi que des composés de ZnO.

Zhuet al. [21] ont étudié les propriétés structurales, morphologiques et optiques des dépôts de sulfure de zinc (ZnS) sur des substrats en verre recouverts d'ITO par électrodéposition. Les analyses par diffraction des rayons X (XRD) et microscopie à force atomique (AFM) ont montré que la croissance des films de ZnS est fortement préférentielle selon l'orientation (200) et que la cristallinité des films s'améliore avec l'augmentation du pH de la solution. Les spectres d'absorption ultraviolet ont révélé un large pic d'absorption vers 300 nm, tandis que la bande interdite des films déposés variait de 3,42 à 3,71 eV.

Okaforet al. [22] ont étudié l'effet du potentiel appliqué sur les propriétés optiques et structurales des dépôts ZnS. Les résultats ont montré que l'absorbance des films était faible mais influencée par la tension de dépôt. L'analyse XRD a révélé une structure trigonale (axes hexagonaux) influencée par la variation de la tension. Ces résultats montrent que les couches minces de ZnS obtenues sont adaptées à de nombreuses applications optoélectroniques, telles que les diodes électroluminescentes bleues (LEDs) et les cellules solaires.

Nkiruka et al. [23] ont étudié l'effet du pH sur les propriétés optiques et électriques des films minces de ZnS préparés par électrodéposition. L'examen visuel a révélé que la couleur des films minces de ZnS devenait plus claire à mesure que le pH diminuait. Une haute transmittance, qui diminue avec l'augmentation du pH, a été observée dans les régions visible et proche infrarouge. Les valeurs des largeurs de bande d'énergie diminuent lorsque le pH diminue, ce qui indique que la transmittance des films minces de ZnS diminue avec la diminution du pH. L'épaisseur des films minces est diminuée avec l'augmentation du pH.

Ahmed, S. A et al. [24] ont électrodéposé avec succès des films minces de sulfure de zinc (ZnS) sur des substrats de verre conducteur (ITO) à partir de solutions aqueuses contenant différentes concentrations de sulfate de zinc (ZnSO_4) et de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) à pH= 2,7. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a révélé que tous les films présentent une structure cubique de type zinc blende avec une orientation préférentielle (200). L'augmentation de la concentration en ZnSO_4 a amélioré la cristallinité et augmenté la taille des cristallites. La microscopie électronique à balayage (MEB) a montré que la

morphologie et la taille des grains des films dépendent fortement de la concentration en sulfate de zinc. Les mesures optiques ont indiqué une haute transmissivité dans la région visible et un gap optique variant de 3,4 à 3,8 eV, qui augmente légèrement avec l'augmentation de la concentration en ZnSO_4 . Ces résultats démontrent que la concentration en sulfate de zinc dans l'électrolyte joue un rôle crucial dans l'ajustement des propriétés structurales et optiques des films minces de ZnS électro déposés, les rendant adaptés aux applications optoélectroniques.

Références bibliographiques

- [1] S. Lamri, « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées par l'Indium », Mémoire Magister, Université Mohamed Kheider - Biskra (2012).
- [2] D. Djafri, « Elaboration électrochimique et caractérisation des couches minces de Ni(OH)₂ », Thèse Doctorat, Université Kasdi-Merbah - Ouargla (2023).
- [3] G. Yogeewaran, C.R. Chenthamarakshan, A. Seshadri, N.R. de Tacconi, K. Rajeshwar, « Thin Solid Films », Vol. 515 (2006) 2464–2470.
- [4] N. Hamri, « Electrodeposition de films passifs sur différents supports », Mémoire Magister, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (2011).
- [5] I. Djaghout, « Etude de l'influence des additifs organiques sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel », Thèse Doctorat, Université de 8 Mai 1945 - Guelma (2016).
- [6] L. Mentar, « Effets des additifs organiques sur les propriétés de films minces granulaires de Co-Cu », Thèse Doctorat, Université de Sétif 1 (2013).
- [7] L. Lacroucelle, « Revêtements métalliques par voie électrolytique », Technique de l'Ingénieur, M1591 (2000).
- [8] H. Faïd, « Etude de l'électrodeposition et de la corrosion des alliages Zn-Ni », Thèse Doctorat, Université de Ferhat Abbas - Sétif 1 (2018).
- [9] F. Azizi, « Etude de l'électrodeposition et de la corrosion des alliages Zn-Co », Thèse Doctorat, Université de Ferhat Abbas - Sétif 1 (2016).
- [10] I. Abacha, « Influence des traitements thermiques sur les couches électrodéposées de Ni-Cu-Zn », Thèse Doctorat, Université de Ferhat Abbas - Sétif 1 (2020).
- [11] N. Makhloufi, « Etude électrochimique des dépôts de cobalt préparés par électrodeposition », Thèse Doctorat, Université de 8 Mai 1945 - Guelma (2020).
- [12] I. Djaghout, « Etude de l'influence des additifs organiques sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel », Thèse Doctorat, Université de 8 Mai 1945 - Guelma (2016).
- [13] A. Hadjadj, « Synthèse de nanoparticules de ZnS et études de leurs propriétés structurales et optiques », Mémoire Magister, Université Mentouri - Constantine 1 (2014).
- [14] X. Xu, S. Li, J. Chen, S. Cai, Z. Long, X. Fang, « Design principles and material engineering of ZnS for optoelectronic devices and catalysis », Adv. Funct. Mater., Vol. 28 (2018) 1802029.
- [15] X. Wang, H. Huang, B. Liang, Z. Liu, D. Chen, G. Shen, « ZnS nanostructures: synthesis, properties, and applications », Crit. Rev. Solid State Mater. Sci., Vol. 38 (2013) 57–90.

- [16] B. Ghosh, S. Chaudhuri, « Electrical and optical properties of ZnS thin films prepared by chemical bath deposition technique », *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 104 (2007) 361–364.
- [17] H. Cherifi, M. Aida, « Structural and optical properties of ZnS thin films grown by chemical bath deposition », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, Vol. 40 (2015) 100–106.
- [18] A. Derbali, « Élaboration et caractérisations physico-chimiques des couches minces de sulfure de zinc (ZnS) en vue d'applications photovoltaïques », Thèse Doctorat, Université Mohamed Kheider - Biskra (2018).
- [19] A. Qasim, S. Nagalingam, H.S. Min, N. Karim, « Études XRD et AFM des films minces de ZnS préparés par dépôt électrochimique », *Arabian J. Chem.*, Vol. 3, No. 4 (2010) 243–249.
- [20] M. Izi, G. Heidari, S.M. Mousavi Khoie, J. Najafi, « Comparison of ZnS Thin Films Fabricated by Electrodeposition and Spray Pyrolysis Methods », *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, Vol. 53, No. 3 (2017).
- [21] H. Zhu, J.F. Huang, Y. Wang, L.Y. Cao, H.Y. He, J.P. Wu, « Synthesis and characterisation of ZnS optical thin films through cathodic electrodeposition technique », *Surf. Eng.*, Vol. 27, No. 1 (2011) 42–45.
- [22] E.C. Okafor, A.J. Ekpunobi, A.C. Nwode, S.N. Ude, « Investigation of voltage modulation on the optical and structural properties of electrodeposited zinc sulfide (ZnS) thin films» (2023).
- [23] N.E. Adesiji, « Effect of varying pH on the optical and electrical properties of electrodeposited ZnS thin films », *Trans. Nigerian Assoc. Math. Phys.*, Vol. 19 (2024) 141-146.
- [24] S.A. Ahmed, M.F. Hassan, « Effect of zinc sulfate concentration on the structural and optical properties of electrodeposited ZnS thin films », *J. Mater. Sci. Eng.*, Vol. 12, No. 4 (2023) 245–252.

PARTIE II

Partie expérimentale

II. Introduction

Cette partie présente une description générale des différentes conditions et techniques expérimentales de la préparation électrochimique des films ZnS et les résultats obtenus. Présente une description générale des différentes conditions et techniques expérimentales d'élaboration électrochimiques.

II.1 Montage électrochimique

Les expériences électrochimiques sont réalisées sur un potentiostat/galvanostat Voltalab 40 PGZ401 piloté par un ordinateur qui enregistre les données. La cellule et les électrodes sont reliées directement au Voltalab (**figure II.1**).

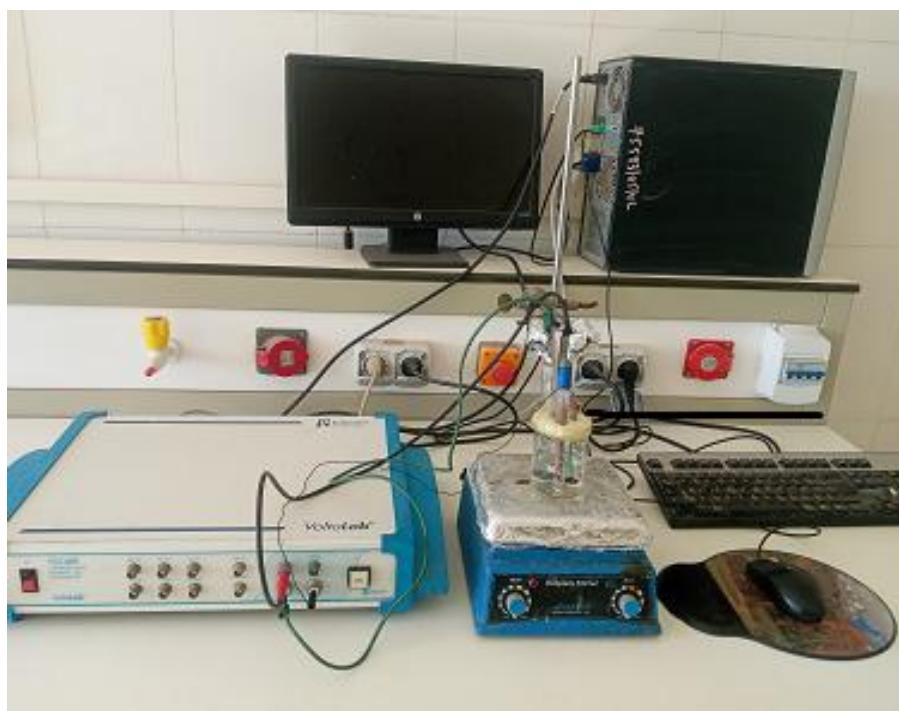


Figure II.1 . Dispositif expérimental.

II.1.1 Cellule électrochimique

La cellule électrochimique est constituée d'un récipient en verre de type PYREX d'une capacité de 150 ml, contenant 100 ml de solution électrolytique dans lequel plongent les électrodes de travail, auxiliaire et de référence comme illustré dans la **figure II.2**.

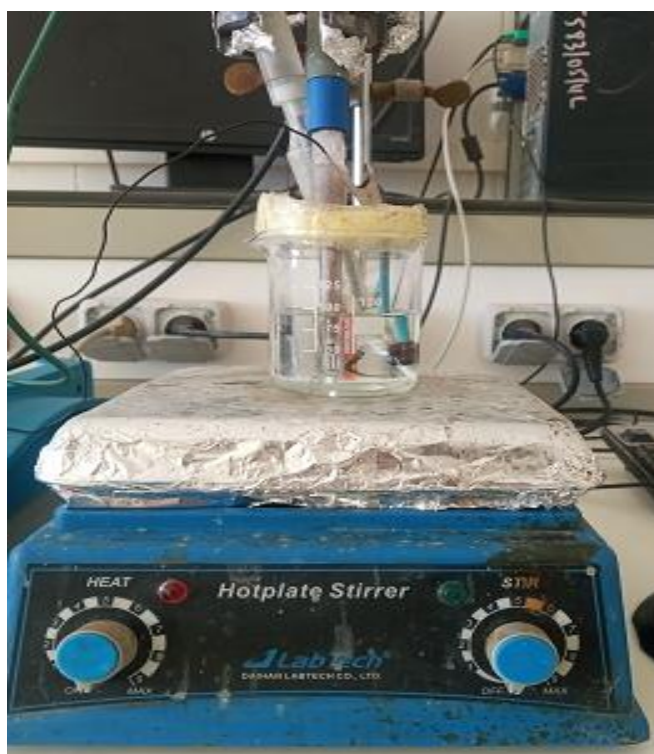


Figure II.2 . Cellule électrochimique à trois électrodes.

II.1.2 Electrodes

Nous avons utilisé trois électrodes:

II.1.2.1 Electrode de référence (ER)

Il s'agit de l'électrode au calomel saturé ECS ($\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl}$). Le potentiel standard de cette électrode par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) à 25°C est de $0,244 \text{ V/ENH}$.

II.1.2.2 Electrode auxiliaire (ou contre-électrode)

Elle est en platine pure à 99,99% de surface de 1 cm^2 .

II.1.2.3 Electrode de travail (ET)

Elle est constituée d'une plaque de cuivre (Cu) d'une surface immergée de 0.8 cm^2 . Pour obtenir une bonne reproductibilité des expériences, la surface de l'électrode est polie avant chaque dépôt en respectant les étapes suivantes :

- Polissage de la surface aux papiers abrasifs P 800 jusqu'à P 2000.
- Lavage à l'acétone.

- Lavage à l'eau distillée.
- Séchage de la surface.

II .1.3 Bains d'électrodéposition

La composition des solutions d'électrodéposition que nous avons utilisée sont présentées dans le **tableau II.1** .

Table II -1 : La composition des bains électrolytiques utilisés.

Bains	Composition	Concentration (g/100L)	Conditions opératoires
ZnS	Sulfate de zinc $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0.863	*T= Température ambiante *pH =3,5
	Citrate de sodium $Na_3C_6H_5O_7$	0.294	
	Thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$	0.158	
ZnS-Ni	Sulfate de zinc $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0.863	*Temps de déposition (15-20-25 min). *Potentiel appliqué (-1.2, -1.25, -1.3 et 1.35 V).
	Citrate de sodium $Na_3C_6H_5O_7$	0.294	
	Thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$	0.158	
	Sulfate de nickel. $NiSO_4 \cdot 6H_2O$	3	
	Chlorure de nickel. $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	0.82	

Le pH des solutions est mesuré au pH-mètre et ajusté à 3,5 par ajout de H_2SO_4 ou $NaOH$.

II.2 Techniques expérimentales

Dans le cadre de l'étude des interfaces électrode-électrolyte, ce qui est le cas en électrodéposition des métaux et de leurs alliages, différentes techniques électrochimiques sont couramment utilisées. Elles mettent toutes en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant et permettent de recueillir de précieuses informations liées à la thermodynamique du système étudié et quelquefois à sa cinétique.

II .2.1 Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique, ou plus simplement la voltammétrie, est l'une des méthodes électrochimiques d'analyse les plus utilisées. Cette méthode d'étude dynamique des systèmes électrochimiques est basée sur la mesure du courant (I) résultant d'un balayage

linéaire de potentiel (E) à partir d'une valeur initiale (E_i) entre deux limites, (E_{inf}) limite inférieure et (E_{sup}) limite supérieure, qui sont choisies par l'expérimentateur.

Les courbes obtenues sont appelées voltampérogrammes (**figure II.3**), leur allure générale dépend de beaucoup de paramètres tels que: la vitesse de la réaction, la solubilité ou l'insolubilité des espèces régissantes, les réactions chimiques suivantes et antécédentes aux réactions électrochimiques et la nature du substrat [1].

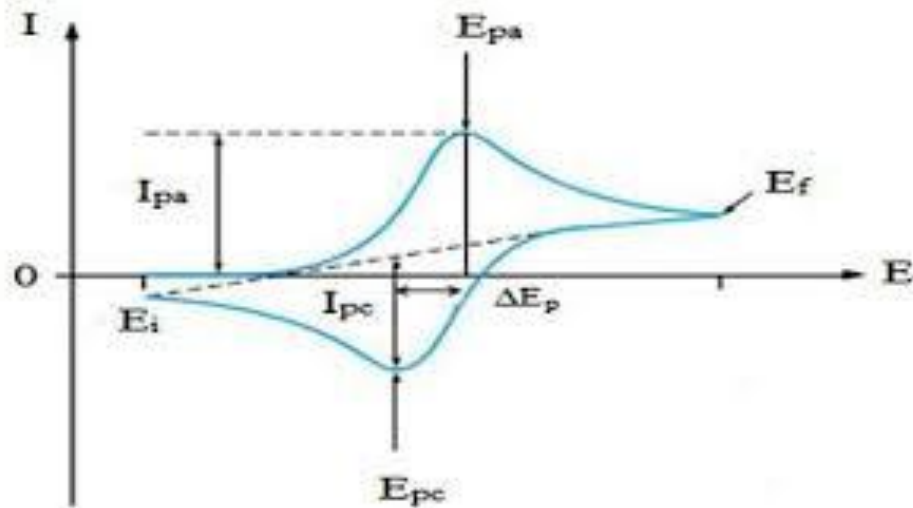


Figure II.3 . Allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques [1] .

II.2.2 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 [2]. 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 :

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

i : densité du courant (A/cm²).

n : nombre d'électrons échangés;

F : constante de Faraday (96500 C/mol).

D : coefficient de diffusion(cm²/s).

C : concentration (mol/cm³).

t : temps (s).

La courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (**Figure II.4**) comprend trois zones distinctes [3]:

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.

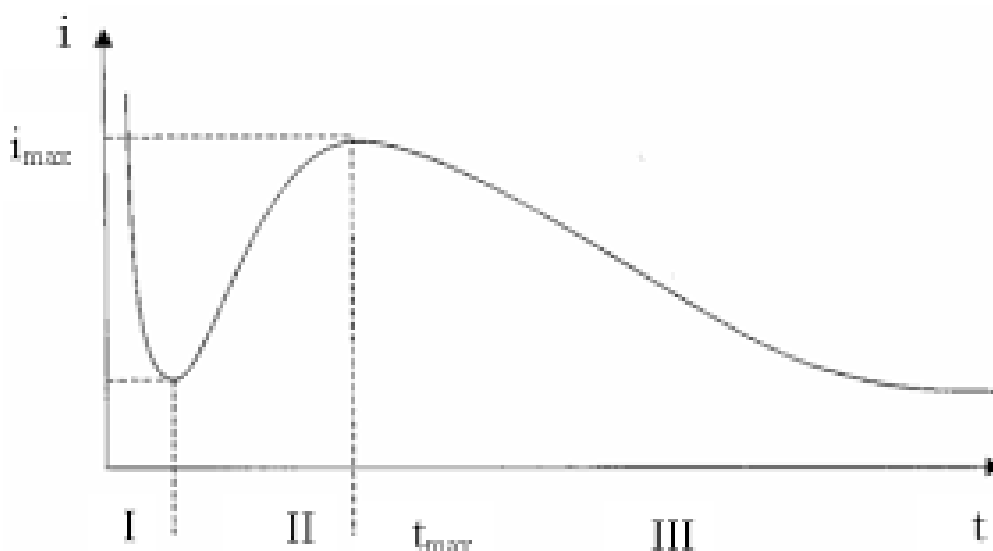


Figure II .4 . Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle[3].

II.3 Résultats et discussion

II.3.1 Electrodéposition de couches minces ZnS

II.3.1.1 Etude par voltampérométrie cyclique (CV)

La **figure II.5** montre le voltamogramme cyclique obtenu à une vitesse de balayage de 20 mV s⁻¹ pour un substrat de cuivre immergé dans une solution aqueuse de 1.58 g/L de thiosulfate de sodium, 2.94g/L de citrate de sodium et 8.63 g/L de sulfate de zinc. Le voltamogramme est tracé dans un domaine du potentiel allant de 2.0 à -1.5 V. Au cours du balayage aller, des pics cathodiques situés à -0.50 V et -1.10 V sont observés. Ces derniers

correspondent à la réduction des ions thiosulfate en soufre et des ions de zinc en zinc métallique, respectivement, selon les réactions suivantes:



Un autre pic observé à un potentiel de -1.3 V est lié à la formation de film ZnS selon la réaction suivante:



Au cours du balayage retour, on observe deux pics anodiques situés à -0.79 V et -0.29 V qui pourraient être attribués à la dissolution de zinc et de soufre.

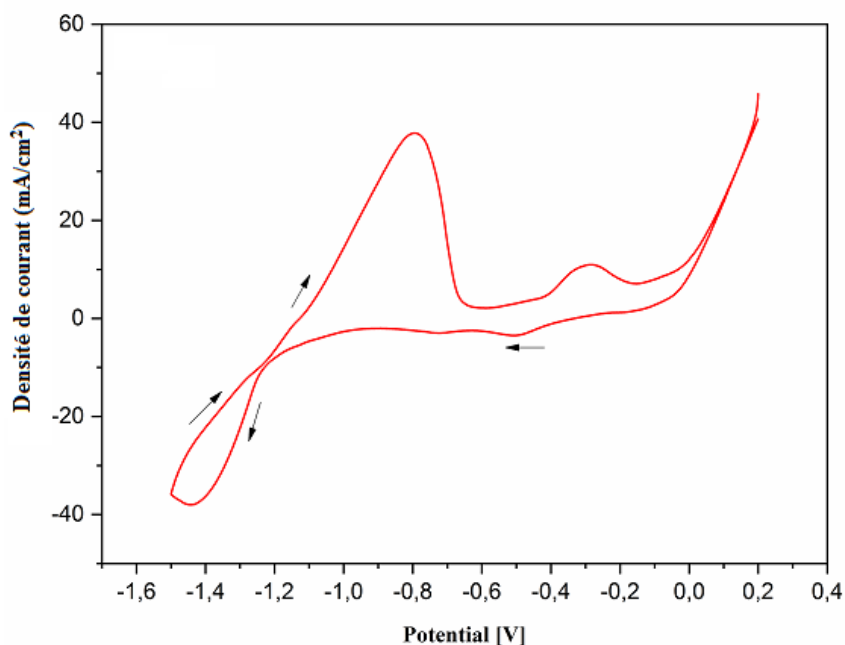


Figure II.5 . Voltampéro grammes cycliques d'une électrode de cuivre dans un électrolyte contenant 1.58 g/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 2.94 g/L $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ et 8.63 g/L ZnSO_4 avec une vitesse de balayage de 20 mV/s et à pH=3,5.

II.3.1.2 Etude par chronoampérométrie(CA)

Dans cette étude, la technique de chronoampérométrie a été utilisée pour déposer des couches minces de sulfure de zinc sur un substrat de cuivre. La **figure II.6** présente une courbe chronoampérométrique($i = f(t)$) obtenue à une valeur du potentiel appliqué

$E = -1300\text{mV}$, pendant une durée de 15 minutes.

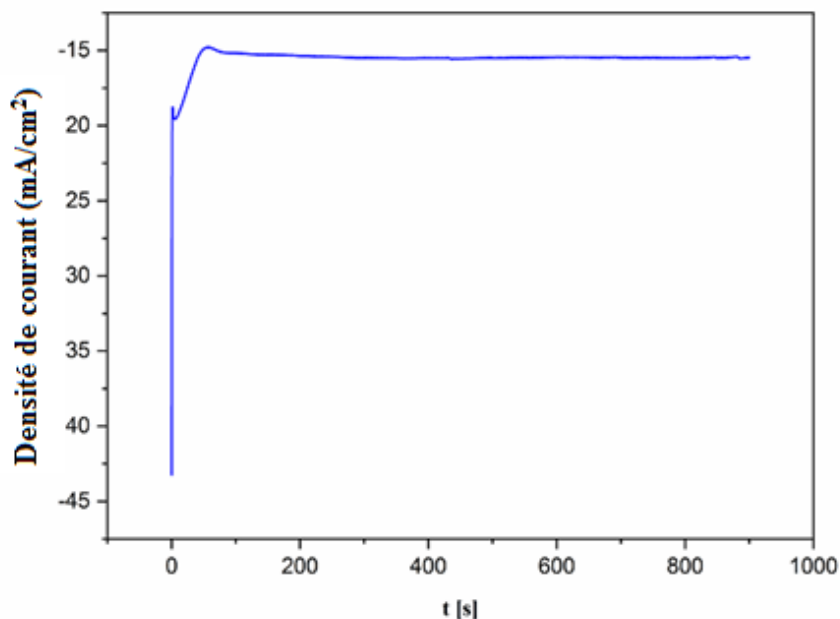


Figure II.6 . Courbe courant-temps lors de l'électrodéposition de ZnS sur le cuivre à partir d'un bain contenant 1.58 g/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 2.94 g/L $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ et 8.63 g/L ZnSO_4 . Conditions opératoires: $t=15\text{min}$, $E = -1300\text{ mV}$.

La courbe courant-temps se caractérise par une forte décroissance du courant correspond à la charge de la double couche, suivi d'une augmentation du courant liée à la formation et au croissance des noyaux ZnS jusqu'à un maximum du courant, i_{max} , est atteint à un instant, t_{max} , puis suivie d'une partie décroissante convergeant vers un courant limite correspondant à une diffusion linéaire des ions électro actifs à une électrode plane selon la loi de Cottrell [4].

II.3.2 Etude de l'influence des paramètres d'élaboration sur l'électrode position des films minces ZnS

II.3.2.1 Effet de la concentration de ZnSO_4

Dans le but d'étudier l'effet de la concentration de ZnSO_4 (0.01 mol/L, 0.02 mol/L et 0.03 mol/L) dans la solution sur l'électrodéposition des films ZnS, on a tracé les voltammogrammes cycliques pour différents bains à une vitesse de balayage de 20 mV.s^{-1}

(**figure II.7**). Il est clair que la cinétique des réactions cathodiques et anodiques lors de l'électrodéposition de film ZnS est fortement influencée par la composition de l'électrolyte. En effet, l'augmentation de la concentration de $ZnSO_4$ dans le bain électrolytique augmentent considérablement les densités de courant des pics cathodiques et anodiques.

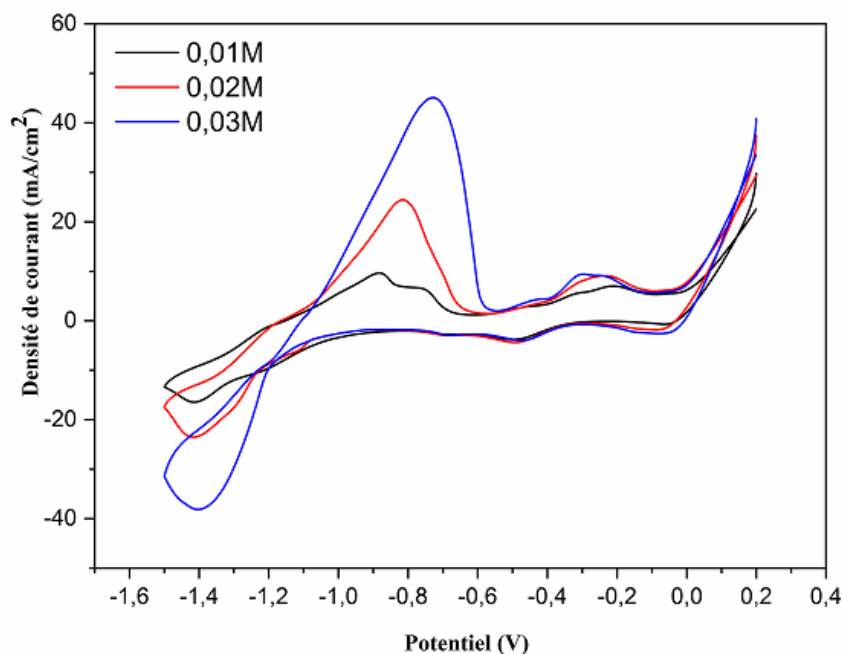


Figure II.7 . Voltammo grammes cycliques d'une électrode de cuivre lors de l'électrodéposition de ZnS à différentes concentrations de $ZnSO_4$ (0.01M, 0.02M et 0.03M).

II.3.2.2 Effet de temps de déposition

La **figure II.8** rassemble les courbes transitoire $i = f(t)$ obtenues lors de l'électrodéposition des films ZnS sur un substrat de cuivre à différentes temps de position et à un potentiel de -1.30 V. Ces transitoires, présentant un comportement similaire. Au début de chaque courbe transitoire, il y a une diminution du courant qui correspond à la charge de la double couche et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes sur les sites actifs de la surface. En suite, le courant croit sous l'effet de l'augmentation du nombre de germes jusqu'à atteindre un maximum (i_{max} et t_{max}), puis il diminue jusqu'à une limite qui est imposée par la diffusion des ions à travers la solution vers la surface de l'électrode.

A partir de la **figure II.9**, le film ZnS déposé à un temps $t=15$ min est homogène et a une très bonne adhérence au substrat. Ce dernier est entièrement couvert.

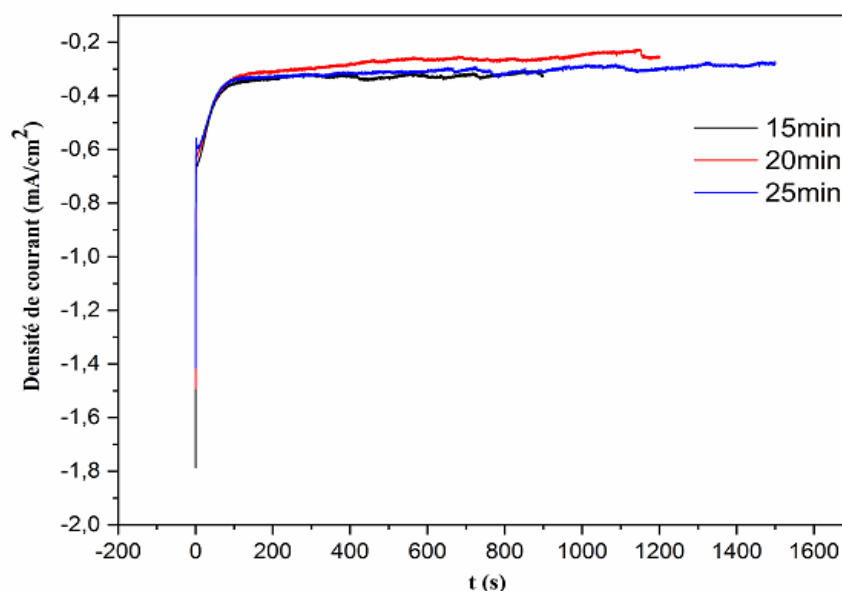


Figure II.8 . Courants transitoires lors de l'électrodéposition de ZnS sur Cu à un potentiel de -1300 mVet à différents temps de déposition (15, 20 et 25 min).

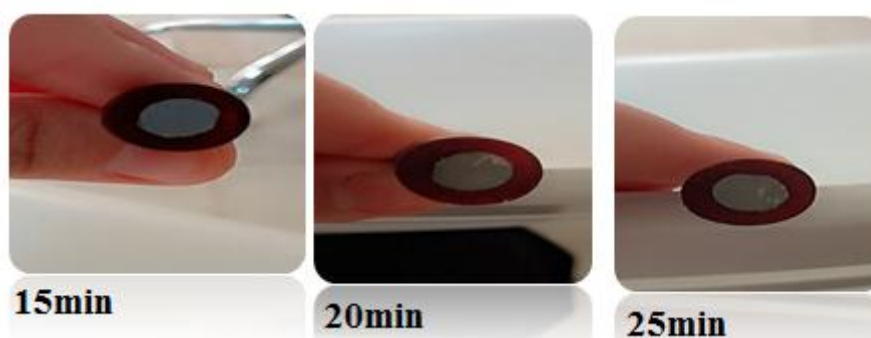


Figure II.9 . Images des films ZnS déposés sur cuivre à différents temps de déposition (15, 20 et 25min).

II.3.2.3 Effet de potentiel appliqué

Pour étudier l'influence du potentiel appliqué sur l'électrodéposition du ZnS, une série de transitoires du densité de courant en fonction du temps à différents potentiels de deposition (-1.2, -1.25, -1.3et -1.35 V) et à un temps de déposition de $t= 15$ min est présentée sur la **figure II.10**. Les chronoampérogrammes présentent un comportement relativement similaire et ils sont caractérisés par une diminution du courant dû à la croissance des germes de ZnS et au nombre croissant de ces germes présents à la surface de l'électrode. Ensuite, le courant croit sous l'effet de l'augmentation du nombre de germes jusqu' à atteindre un maximum (i_{max} et t_{max}), puis il 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 Cottrell [1].

D'après la **figure II.11** , Nous avons remarqué que la surface de film ZnS déposé à un potentiel de déposition de -1300 mV est plus homogène que les autres films. On observe aussi que le substrat est entièrement couvert.

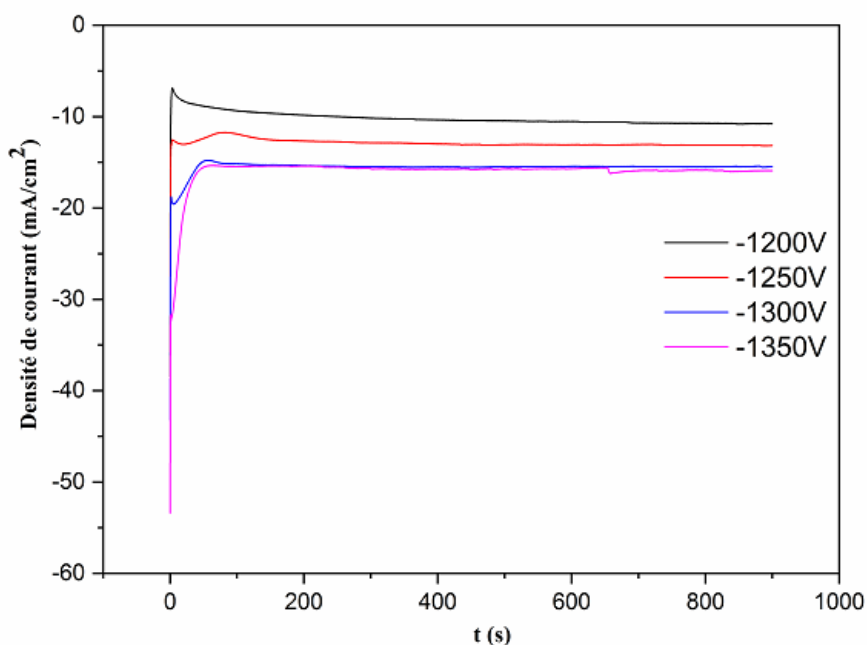


Figure II.10 . Courants transitoires lors de l'électrodéposition de ZnS sur Cu à différents potentiels appliqués (-1200, -1250, -1300, -1350 mV) pendant 15min.

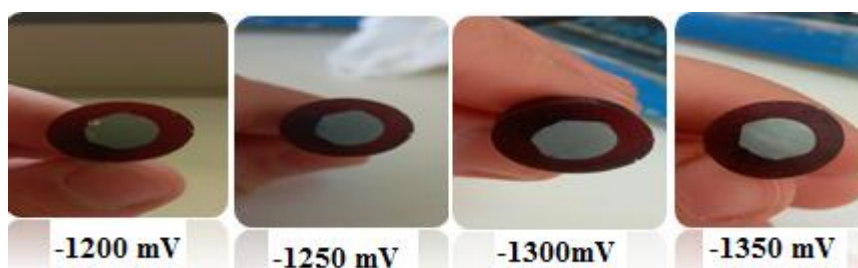


Figure II.11 . Images des films ZnS déposés sur cuivre à différents potentiels de déposition (-1200, -1250, -1300, -1350 mV).

II.3.2.4 Co-déposition de Ni-ZnS

Pour mettre en évidence l'influence de dopage du nickel sur la cinétique d'électrodéposition de couches ZnS, nous avons tracé des voltampérogrammes cycliques de films ZnS déposés en absence et en présence des ions de nickel dans la solution électrolytique. Les expériences ont été effectuées à une vitesse de balayage égale 20 mVs^{-1} . La **figure II.12** présente les voltammogrammes cycliques enregistrés sur des substrats de Cu plongés dans des solutions en absence (**Figure II.12 (a)**) et en présence de Ni^{2+} (**Figure II.2 (b)**), respectivement. Lorsque les ions de nickel sont ajoutés dans la solution (**figure II.2 (b)**), le voltammo gramme présente un nouveau pic de réduction à un potentiel de -0.7 mV qui peut

être lié à l'incorporation des ions nickel dans le réseau du ZnS. On remarque aussi que la densité de courant de pic cathodique de ZnS a été augmentée comparativement avec celle déposée en absence des ions de nickel. Ces résultats indiquent que l'ajout de Ni^{2+} dans le bain active la cinétique d'électrodéposition de ZnS. Donc, il s'agit d'un accélérateur pour la déposition des couches ZnS.

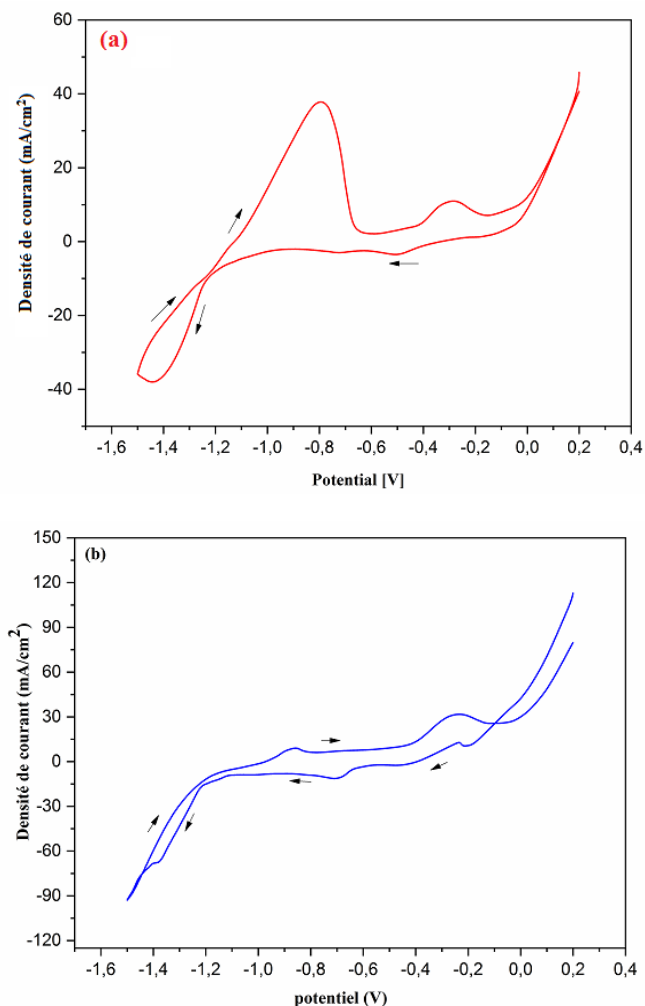


Figure II.12. Voltammogrammes cycliques obtenues dans des solutions contenant: (a) 1.58 g/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 2.94 g/L $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ et 8.63 g/L ZnSO_4 et (b) 1.58 g/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 2.94 g/L $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, 8.63 g/L ZnSO_4 , 30 g/L et 8.2 g/L $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sur un substrat de cuivre à $\text{pH}=3,5$ et à $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$.

Références bibliographiques

- [1] I. Djaghout, « Etude de l'influence des additifs organiques sur les propriétés des dépôt électrolytiques de nickel », Thèse Doctorat, Université de 8 Mai 1945 –Guelma (2016).
- [2] J.A. Harrison, H.R. Thirsk, "The Fundamentals of Metal Deposition", Dans "Electroanalytical Chemistry", A.J. Bard, V5. Marcel Dekker, USA (1971).
- [3] M. Paunovic, M. Schlesinger, "Fundamentals of Electrochemical Deposition", Wiley Interscience publication, New York, USA (1998).
- [4] H. Faid, « Etude de l'électrodéposition et de la corrosion des alliages Zn-Ni », Thèse Doctorat, Université de Ferhat Abbas - Sétif 1 (2018).

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est l'élaboration par électrodéposition sur un substrat de cuivre de couches minces semi conductrices de ZnS à partir d'un bain contenant 1.58 g/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 2.94 g/L $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ et 8.63 g/L ZnSO_4 . Également, une étude de l'effet des différents paramètres (la concentration de ZnSO_4 , le potentiel appliqué, le temps de déposition et le dopage en Ni) sur le processus de l'électrodéposition des films ZnS a été réalisée.

Les études que nous avons faites ont été réalisées par les techniques de voltammétrie cyclique et de chronoampérométrie.

Les principales conclusions tirées de cette étude sont :

Dans un premier temps, l'étude de l'électrodéposition, par voltamétrie cyclique a montré la présence de pics de réduction des trois constituants : soufre, zinc, et sulfure de zinc aux potentiels de -0.50 V, -1.10 et -1.3 V/ECS, successivement.

- ✓ L'étude de l'effet de la concentration de ZnSO_4 dans le bain d'électrodéposition a montré que l'augmentation de la concentration de ZnSO_4 augmentent considérablement les densités de courant des pics cathodiques et anodiques.
- ✓ L'étude de l'effet du potentiel appliqué a montré que la surface de film ZnS déposé à un potentiel de déposition de -1300 mV est plus homogène que les autres films et le substrat est entièrement couvert.
- ✓ L'étude de l'effet du temps de déposition a montré que le film ZnS déposé à un temps $t = 15$ min est homogène et a une très bonne adhérence au substrat.

L'ajout de NiSO_4 dans le bain a causé des changements remarquables sur le processus d'électrodéposition de ZnS. Cet effet indique que la présence des ions de Ni^{2+} dans l'électrolyte active la cinétique d'électrodéposition de ZnS. Donc, il s'agit d'un accélérateur pour la déposition des couches ZnS.

En perspectives, il serait intéressant d'approfondir cette étude par d'autres moyens de caractérisation (DRX, MED-EDX et UV-Visible) et l'étude de quelques paramètres d'électrodéposition tels que le pH, la température et les additifs.

ملخص

يركز هذا العمل على تحضير أغشية رقيقة من ZnS بواسطة تقنية الترسيب الكهربائي، من خلال دراسة تأثير بعض المعلمات الأساسية على خصائص هذه الأغشية. تم إنجاز الترسيب على ركيزة نحاسية انطلاقاً من حمام يحتوي على $ZnSO_4$ و $Na_2 S_2 O_3$ و $Na_3 C_6 H_5 O_7$. استُخدمت تقنيتا الفولتامبيرومترية الدورية والكرونوأمبيرومترية لتحليل حركية الترسيب. أظهرت النتائج أن أفضل الأغشية تم الحصول عليها عند تركيز $ZnSO_4$ قدره 0.03 مول/لتر، وجهد ترسيب يبلغ -1300 ميلي فولت، وزمن ترسيب قدره 15 دقيقة. ادت إضافة $NiSO_4$ إلى الحمام إلى تغييرات ملحوظة في عملية الترسيب الكهربائي لكبريتيد الزنك. يشير هذا التأثير إلى أن وجود أيونات Ni^{2+} في الإلكتروليت يُنشِط حركية الترسيب الكهربائي لكبريتيد الزنك.

الكلمات المفتاحية : ZnS ، الفولطا مبيرومترية الدورية، الكرونوأمبيرومترية, ترسيب كهربائي.

Résumé

Ce travail porte sur l'élaboration de couches minces de ZnS par électrodéposition, en étudiant l'influence de certains paramètres essentiels sur les propriétés des films. Les dépôts ont été réalisés sur substrat de cuivre à partir d'un bain contenant $ZnSO_4$, $Na_2S_2O_3$ et $Na_3C_6H_5O_7$. Les techniques de voltampérométrie cyclique et de chronoampérométrie ont été utilisées pour analyser la cinétique de dépôt. Les résultats ont montré que les meilleures couches ont été obtenues avec une concentration de $ZnSO_4$ de 0,03 mol/L, un potentiel de dépôt de -1300 mV, et un temps de dépôt de 15 minutes. L'ajout de $NiSO_4$ dans le bain a causé des changements remarquables sur le processus d'électrodéposition de ZnS. Cet effet indique que la présence des ions de Ni^{2+} dans l'électrolyte active la cinétique d'électrodéposition de ZnS.

Mots-clés : ZnS, voltampérométrie cyclique, chronoampérométrie, Électrodéposition.

Abstract

This work focuses on the development of ZnS thin films by electrodeposition, by studying the influence of certain essential parameters on the film properties. The deposits were carried out on copper substrates from a bath containing $ZnSO_4$, $Na_2S_2O_3$ and $Na_3C_6H_5O_7$. Cyclic voltammetry and chronoamperometry techniques were used to analyze the deposition kinetics. The results showed that the best layers were obtained with a $ZnSO_4$ concentration of 0.03 mol/L, a deposition potential of -1300 mV, and a deposition time of 15 minutes. The addition of $NiSO_4$ to the bath caused remarkable changes in the ZnS electrodeposition process. This effect indicates that the presence of Ni^{2+} ions in the electrolyte activates the ZnS electrodeposition kinetics.

Keywords: ZnS, cyclic voltammetry, chronoamperometry, Electrodeposit