

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة عمّار تليدجي بالأغواط  
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT  
كلية العلوم  
FACULTE DES SCIENCES  
قسم علوم المادة  
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



## *Mémoire de Master*

**Domaine : Sciences de la matière**  
**Filière : Chimie**  
**Option : Chimie moléculaire et**  
**matériaux inorganique**

**Par:**

TAOUSSI Brahim  
SALMI Ibtihadj

### THEME

---

**Cinétique d'Électrodéposition de semi-conducteurs à base  
de soufre**

---

*Soutenu publiquement devant le jury composé de :*

FERHAT Mahmoud	MCA	Président
HAMDI Fatima Zohra Karima	MAA	Examineur
HAMDI Ahmed	MCA	Rapporteur

**Année Universitaire : 2019- 2020**



## Remerciement

Dieu soit loué et merci pour la santé et le courage qu'il nous a donné.

Nos remerciements vont particulièrement à notre encadreur Dr.

**HAMDI. A**, pour la confiance et l'intérêt qu'il m'a témoigné tout au long l'élaboration de ce travail, pour son aide si précieuse, et ses conseils pertinents.

Nos remerciements vont **MADKOUR Abla**, qui m'a été de grand Aide tout au long de ce mémoire, et qui m'a fait savoir non seulement comment commenté un résultat, mais comment l'admirer. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Nos remerciements vont également le membre de jury : **FARHAT Mahmoud** Maître de conférences A à l'université Laghouat d'avoir accepté de présider ce jury.

Nos remerciements vont **HAMDI.FZ** maître-assistante A à l'université de Laghouat pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail et pour sa participation au jury.

Enfin, nous remercions tous les enseignants qui nous ont étudiés à travers l'université, et tous les enseignants de sciences de la matière

# *Dédicace*

*je dédie ce modeste travail aux êtres les plus chers :*

*Ma chère maman*

*Mon cher père*

*Mes frères*

*Mes Sœurs*

*Toute ma famille*

*tous mes enseignants*

*Et à*

*Tous mes amis fidèles*

.

*Brahim /Ibtihadj*

# Sommaire

Liste d'abréviation .....	01
Introduction Générale.....	03

## Partie I :Revue Bibliographique

I. Généralités sur l'énergie photovoltaïque.....	04
I.1.1 Introduction.....	04
I.1.2 Contexte énergétique et environnemental actuel.....	04
I.1.3 Le rayonnement solaire.....	05
I.2.1 Définition L'énergie photovoltaïque.....	05
I.2.2 Historique .....	06
I.2.3 Définition de la cellule photovoltaïque.....	07
I.2.4 Principe de conversion photovoltaïque .....	08
I.2.5. Les Avantages et les inconvénients de l'énergie photovoltaïque.....	09
I.3 Les Méthodes de dépôt & Techniques de caractérisations.....	10
I.3.1 Introduction .....	10
I.3.2 Définition d'une couche mince .....	10
I.4. Electrodeposition.....	10
I.4.1 Définition de l'électrodeposition.....	10
I.4.2 Historique.....	10
I.4.3.Principe de l'électrodeposition.....	11
I.4.4 . Mécanismes d'électrodeposition.....	12
I.4.5 Les avantages et Les inconvénients rencontrés durant l'électrodeposition .....	14
I.5 Méthodes d'électrodeposition.....	15
I.5.1 Voltammétrie cyclique.....	15
I.5.2 Chronoampérométrie.....	16
I.6 Techniques de caractérisation.....	17
I.6.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	17
I.6.2Microscopie électronique à balayage (MEB).....	18
I.7 Étude bibliographique sur le CdS.....	19
I.7.1Présentation du matériau semi-conducteur CdS.....	19
I.7.2 Structure hexagonale (wurtzite)et cubique (zinc blende).....	20

## Partie II : Expérimental

II.1 Conditions expérimentales.....	23
II.1.1 Préparation des électrodes de travail .....	23
a) Enrobage des substrats.....	23
b) Préparation de surface de substrat.....	23
II.1.2 Electrolytes.....	24
a) source des cations $Cd^{++}, S^{--}$ .....	24
c) Bain d'électrodéposition de cadmium et soufre.....	24
II.1.3 Montage et appareillage électrochimique.....	24
II.1.4 cellule électrochimique.....	25
a) Electrode de référence (ER).....	25
b) Electrode auxiliaire ou (contre électrode CE) .....	25
c) Electrode de travail.....	26
II.2 Techniques d'électrodépositions utilisées	26
II.2.1 Voltammétrie cyclique.....	26
II.2.2 Chronoamperométrie.....	27
II.2.3 Électrodéposition en mode pulsé .....	28
II.3 les Technique des Caractérisations :.....	29
II.3.1 Caractérisation par (SIE).....	29
a. Solution.....	29
b. Condition expérimental .....	29
II.3.2 Caractérisation par MEB.....	31
Conclusion générale.....	33
Références bibliographique .....	34

## Liste d'abréviation

$A^{n-}$  : Espèces anionique.

CA : Chronoamperométrie.

Cd : Impédance capacitives.

CPE : Éléments à phase constante

D : Coefficient de diffusion.

E : Différence du potentiel.

$E_{\text{corr}}$  : Potentiel de corrosion.

ECS : Electrode au calomel saturé.

$E_i$  : Potentiel d'électrode traversée par le courant.

$E_{\text{libre}}$  : Potentiel libre.

$E_{\text{pa}}$  : Potentiel de pic anodique.

$E_{\text{pc}}$  : Potentiel de pic cathodique.

$E_r$  : Potentiel d'électrode réversible.

ER : Electrode de référence.

Et-gel : Ethylène de glycol.

F : Constante de Faraday. ( $96485 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

I : Densité de courant.

$I_c$  : Courant capacitive.

$I_F$  : Courant Faradique.

$I_{\text{pa}}$  : Courant de pic anodique.

$I_{\text{pc}}$  : Courant de pic cathodique.

[M] : Métal.

MEB :Microscopie électronique à balayage.

n : Nombre d'électrons échangés.

Re :Résistance de l'électrolyte.

Rp : Résistance de polarisation.

Rs :Résistance de solution.

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique.

t : Temps.

ZF : Impédance Faradique.

Z(Im) : Partie imaginaire de l'impédance.

Z(Re) : Partie réelle de l'impédance.

Z(w) : Impédance.

$\Delta E_p$  :Différence de potentiel entre  $E_{p_a}$  et  $E_{p_c}$ .

## Introduction générale

La forte consommation d'énergie dans le monde, l'épuisement des sources Conventionnelles et les problèmes liés à la pollution de l'environnement ont forcé L'humanité à trouver des nouvelles sources énergétique.

Une des solutions les plus prometteuses pour soulever ces problèmes est le photovoltaïque. L'énergie photovoltaïque provient de la conversion de la lumière du soleil en électricité par L'intermédiaire des matériaux semi-conducteurs.

Une des solutions proposées pour la diminution du coût par watt d'électricité produite par le photovoltaïque est de réduire la quantité de la matière entrant dans la fabrication de la cellule solaire. Dans cette optique des efforts ont été employés pour développer la filière des cellules solaire en couches minces. Le binaire CdS sous sa structure wurtzite et zinc blende est un nouveau matériau fortement recommandé pour la fabrication des cellules solaires à base de couches minces.

Les cellules solaires à base de ce matériau atteint des rendements très élevée 19 %, elles sont très stables et leur durée de vie est très élevée .Ce matériau peut être aussi déposé par les différentes techniques de dépôt des couches minces et sur les différents types de substrats [1].

Dans notre travail, une couche mince de CdS a été déposée sur un substrat acier par la technique d'électrodéposition.

Le manuscrit de ce mémoire se présente en deux parties :

La première partie est organisée en trois idées. La première sera consacrée aux des généralités sur l'énergie photovoltaïque, seconde portera sur la présentation d'une synthèse bibliographique de latechnique d'électrodéposition. Nous présentons ensuite le principe des techniques expérimentales de caractérisation utilisées au long de ce travail à savoir la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et le MEB.

Le deuxième partie est consacré pour la présentation de la procédure expérimentale suivie pour la préparation et l'élaboration de la couche CdS (préparation des substrats, préparation des solutions de départ, l'élaboration). Ainsi nous présentons les résultats expérimentaux obtenus.

On termine ce mémoire par une conclusion générale, qui met en relief les principaux résultats obtenus, ainsi que nos perspectives pour l'avenir.

# **Partie 1:Revue bibliographique**

## **I. Généralités sur l'énergie photovoltaïque**

### **I. 1.1 Introduction :**

La recherche de source d'énergies renouvelables et non-polluantes constitue un des enjeux technologiques majeurs du XXI<sup>ème</sup> siècle, étant donné l'épuisement progressif des réserves des énergies fossiles et les problèmes environnement. Aux croissants liés à l'utilisation de ces énergies et l'augmentation des couts d'exploitation, les nouvelles sources d'énergies renouvelables représentent donc un intérêt au plan politique, économique ou environnemental. Ces sources sont inépuisables et sont également peu ou pas polluantes. On distingue plusieurs types d'énergies renouvelables à savoir: l'énergie géothermique, l'énergie hydroélectrique, l'énergie éolienne, l'énergie de la biomasse et l'énergie solaire. Ces types d'énergie proviennent directement ou indirectement du soleil.

### **I. 1.2Contexte énergétique et environnemental actuel :**

L'énergie a été depuis l'antiquité le moteur de l'activité humaine, elle joue un rôle très important dans la vie quotidienne et dans le développement des nations. Selon les besoins, plusieurs formes d'énergies sont apparues au fur et à mesure du développement de la civilisation humaine. Généralement ces formes proviennent des sources d'énergie fossiles telles que le charbon, le pétrole, le gaz naturel et l'uranium. L'épuisement et la pollution provoquée par ces sources ainsi que la crise énergétique des années soixante-dix, amènent les pays qui ont de grands besoins d'énergie à se tourner vers des sources d'énergies renouvelables telles que le soleil, le vent, l'eau, la biomasse et la géothermie [2]. L'utilisation par l'homme des sources d'énergie renouvelable, dont l'énergie solaire, éolienne et hydraulique, est très ancienne. Ce type d'énergie est utilisé depuis l'antiquité et son utilisation a continué à exister jusqu'à l'arrivée de la Révolution Industrielle, époque à laquelle, étant donné le bas prix du pétrole, elles ont été abandonnées. Ce pendant depuis ces dernières années étant donné l'accroissement du coût des combustibles fossiles et des problèmes environnementaux dérivés de leur exploitation, nous assistons à un à nouveau des énergies renouvelables [3].

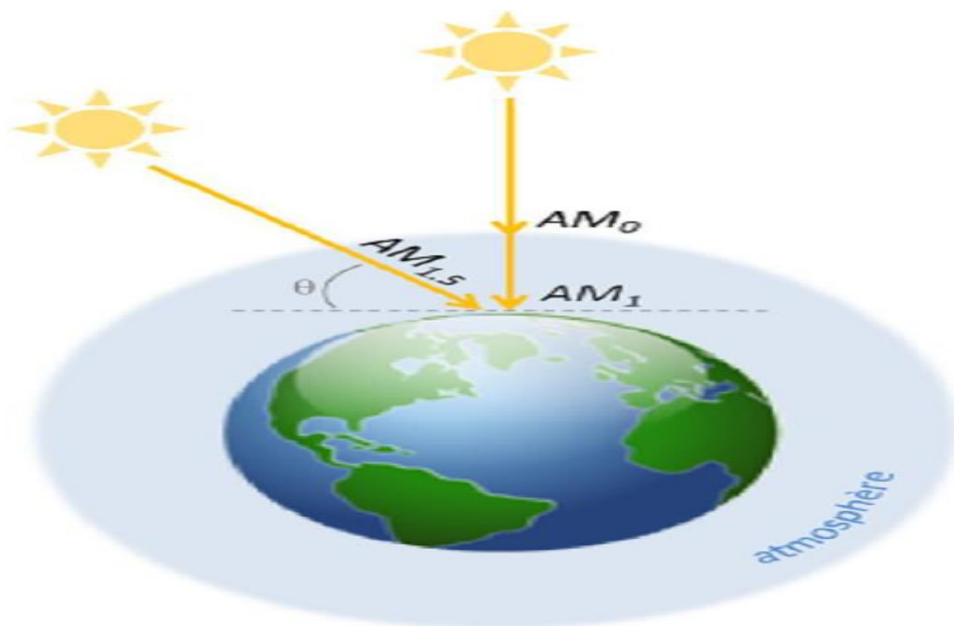
### I. 1.3 Rayonnement solaire

Le spectre du soleil c'est sa décomposition en longueurs d'onde ou couleur. La lumière solaire est en effet composée de tous sortes de rayonnements de couleurs différentes, caractérisées par leur gamme de longueur d'onde. Les photons, grains de lumière qui composent ce rayonnement électromagnétique, sont porteurs d'une énergie qui est reliée à leur longueur d'onde par la relation [4]:

$$E = h \nu = \frac{h c}{\lambda}$$

Où  $h$  est la constante de Planck,  $\nu$  la fréquence,  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide et  $\lambda$  la longueur d'onde.

Le spectre solaire diffère entre l'espace et la surface du globe, il diffère également à la surface de la terre en fonction du lieu et de l'heure. On le caractérise d'une façon globale par un coefficient Air Mass, AM ( $1/\cos \alpha$ ) où  $\alpha$  correspond à l'angle entre la verticale et le rayonnement solaire.



**Figure I.1:** Description de l'incidence sur la terre.

Par définition, AM1.5 correspond au spectre sous un angle d'environ 45° du spectre utilisé (voir Figure I.1) pour caractériser l'ensemble des applications terrestres indépendamment du lieu d'exploitation [4].

Ce spectre de ciel clair, sert de référence pour la mesure de cellules photovoltaïques, sa distribution en énergie est répartie comme suit

Ultraviolet UV  $0.20 \leq \lambda \leq 0.38 \mu\text{m}$  6.4 %

Visible  $0.38 \leq \lambda \leq 0.78 \mu\text{m}$  48.0 %

Infrarouge IR  $0.78 \leq \lambda \leq 10 \mu\text{m}$  45.6%

Il existe également deux autres types d'illumination simulée, décrits dans la bibliographie, les illuminations AM1 et AM0, correspondant respectivement à une irradiation sous incidence normale à travers l'atmosphère et sans passer au travers de l'atmosphère[5].

### **I.2.1 Définition de L'énergie photovoltaïque**

L'énergie photovoltaïque est collectée par la transformation d'une partie du rayonnement solaire en énergie électrique. Cette conversion d'énergie s'effectue par le biais d'une cellule photovoltaïque. Le principe de cette cellule, né dans les années 1950, est basé sur les propriétés des semi-conducteurs formant une jonction p-n : les électrons présents sur la bande de valence sont excités dans la bande de conduction par les photons d'énergie supérieure à la bande interdite. Ils sont ensuite collectés sous forme de photo courant, et sous une tension non nulle, dans le circuit extérieur grâce à l'effet de la jonction p-n conduisant à la production d'énergie électrique. 2

### **I.2.2.Historique :**

La conversion de l'énergie solaire en électricité, appelée "effet photovoltaïque" est découverte en 1839 par le physicien français Alexandre-Edmond Becquerel. Toutefois, ce n'est qu'en 1954 qu'apparaît la première cellule photovoltaïque à haut rendement.

Nous fournirons les étapes de l'évolution des cellules solaires [6] :

- **1839** : Le physicien français Edmond Becquerel découvre l'effet photovoltaïque ;
- **1883** : Fritts réalise des cellules solaires de grande surface à base de Se ;
- **1954** : Des rendements de 6% sont obtenus : Si (Bell Lab, USA) and Cu<sub>2</sub>S/CdS (Air Force, USA) ;
- **1955** : L'entreprise Hoffman electronics (USA) propose des cellules à base de Si à 2 % de rendement ;
- **1958** : Kearns et Calvin ont démontré l'effet photovoltaïque d'une cellule à base de MgPh ;
- **1970** : Première cellule solaire à hétérostructures GaAs élaborée par Alferov, Andree et al. en URSS ;
- **1973** : Première maison alimentée par des cellules photovoltaïques est construite à l'université Delaware, USA ; à base de Cu<sub>2</sub>S ;
- **1980** : La première cellule à base de Cu<sub>2</sub>S/CdS délivrant un rendement supérieur à 10% ;

- **1982** : Première unité de production de 1 MW (Californie, USA) avec des cellules ArcoSi ;
- **1985** : Les cellules à base de Si donnent un rendement  $> 20\%$  sous le rayonnement solaire ;
- **1994** : Des cellules à concentration multijonctions à base de GaInP/GaAs (NREL, USA) atteignent un rendement supérieur à  $30\%$  ;
- **1996** : Les cellules solaires hybrides à colorants atteignent un rendement de  $11\%$  (EPFL, Switzerland) ;
- **1998** : Cellules en couches minces Cu(InGa)Se<sub>2</sub> atteignent un rendement de  $19\%$  (NREL, US) ;
- **2002** : Le photovoltaïque installé dans le monde atteint une puissance de 2000 MW ;
- **2007** : Cellules solaires organiques en 1 structure tandem avec un rendement de  $6.5\%$  (UCSB, USA) ;
- **2008** : Un rendement homologué de  $5.9\%$  sur une surface active de  $2\text{ cm}^2$  obtenu par Heliatek, BASF et l'Institut de photovoltaïque appliquée (IAPP) de l'Université technique de Dresde (Allemagne) ;
- **2009** : Cellule polymère simple jonction avec un rendement de  $6.1\%$  à base de PCDTBT et PC70BM (UCSB, USA), Cellule polymère simple jonction avec un rendement de  $7.4\%$  à base de PBDTTT-CF et PC<sub>70</sub>BM (Solarmer Energy Inc., University of California, University of Chicago, USA)

### **I.2.3. Définition de la cellule photovoltaïque**

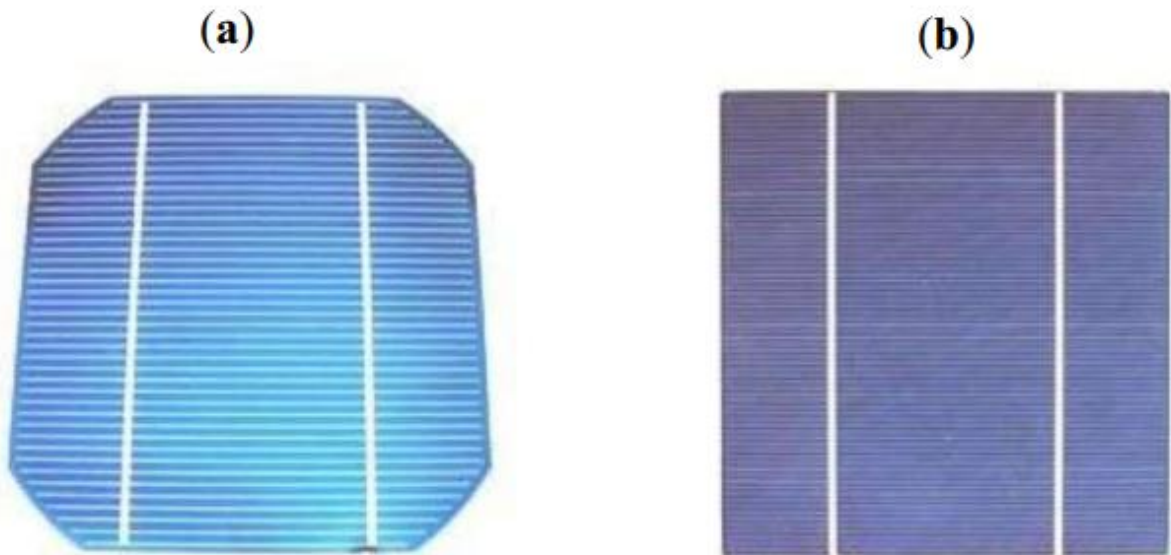
Une cellule photovoltaïque ou photopile est un composant électronique qui est exposé à la lumière (photons) pour générer de l'électricité, c'est l'effet photovoltaïque qui est à l'origine de ce phénomène. La cellule photovoltaïque produit un courant continu grâce aux matériaux

semi-conducteurs qu'elle contient et le courant obtenu dépend de la lumière incidente

[7]. Notons que les cellules monocristallines se distinguent à leurs

coins cassés et à leur aspect uniforme. Les cellules polycristallines ont un aspect plus irisé provenant

de l'orientation des différents grains du réseau cristallin par rapport au plan de coupe (Figure I.4 (a) et (b))



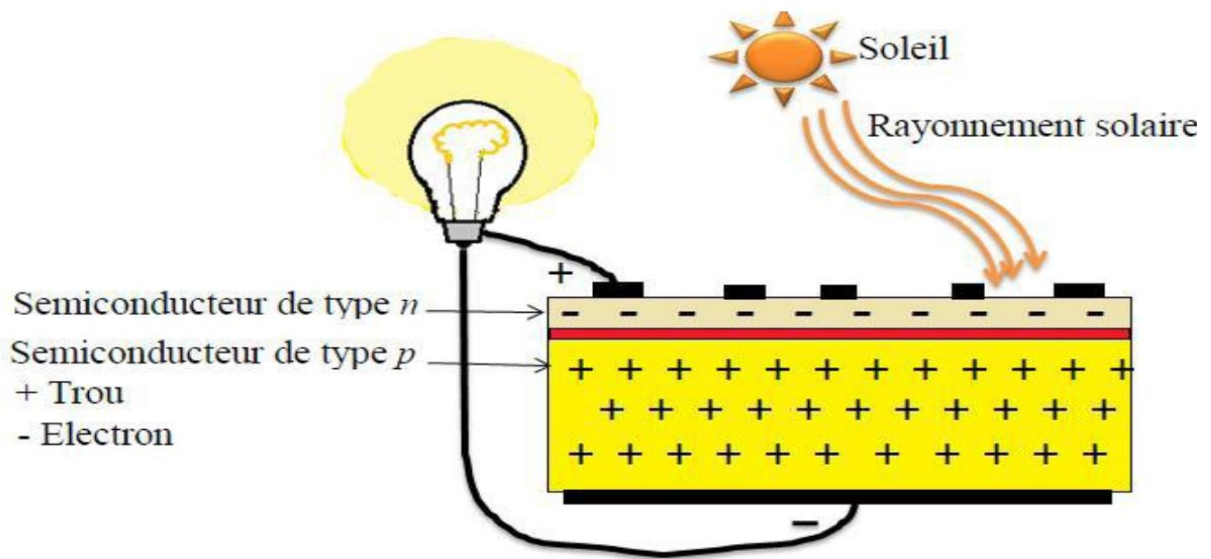
**Figure 1.2:** Cellule de première génération, monocristalline (a) et polycristalline (b) [8].

### **I. 2.4 Principe de conversion photovoltaïque :**

La cellule solaire est un composant semi-conducteur qui convertit l'éclairement incident en puissance électrique. Le phénomène mis en jeu, l'effet photoélectrique, consiste à l'apparition d'une différence de potentiel produite par la génération de porteurs de charge par excitation lumineuse au voisinage d'une jonction. La cellule solaire est une jonction  $p-n$  dont le fonctionnement est basé sur l'absorption du flux lumineux solaire.

L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semi-conducteur de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière et photovoltaïque est le suivant [9]:

1. Les photons incidents heurtent la surface du matériau photovoltaïque disposé en cellules ou en couche mince;
2. Ils transfèrent leur énergie aux électrons présents dans la matière, qui se mettent alors en mouvement dans une direction particulière;
3. Le courant électrique continu qui se crée est alors recueilli par des fils métalliques.



**Figure I. 3:** Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.

### **I.2.5.:Les Avantages et les inconvénients de l'énergie photovoltaïque**

Les avantages et les inconvénients de l'énergie photovoltaïque sont cités ci-dessous[5]

#### **a.Avantages :**

- a) Une haute fiabilité ; les modules sont garantis pendant 25 ans par la plupart des constructeurs ;
- b) Elle ne comporte pas de pièces mobiles, qui la rendent particulièrement appropriée aux régions isolées. C'est la raison de son utilisation sur les engins spatiaux ;
- c) Le caractère modulaire des panneaux photovoltaïques permet un montage simple et adaptable à des besoins énergétiques divers ;
- d) Leurs coûts de fonctionnement sont très faibles vu les entretiens réduits, et ils ne nécessitent ni combustible, ni transport, ni personnel hautement spécialisé.

#### **b. Inconvénients :**

- a) La fabrication du module photovoltaïque relève de la haute technologie et requiert des investissements d'un coût élevé ;
- b) L'occupation de l'espace pour les installations de grandes dimensions ;
- c) Le rendement réel de conversion d'un module est faible (la limite théorique pour unecellule au silicium cristallin est de 28 %) ;

d) Enfin, lorsque le stockage de l'énergie électrique sous forme chimique (batterie) est nécessaire, le coût du générateur photovoltaïque est accru[10].

### **I.3 Les Méthodes de dépôt & Techniques de caractérisations :**

#### **I.3.1 Introduction :**

Dans ce cas nous rappelons les principales méthodes de dépôt des couches minces des semi-conducteurs transparents conducteurs et nous présentons les critères de choix des semi-conducteurs : CdS.

Nous décrivons également les notions techniques de déposition des couches minces, en particulier la méthode de l'électrodéposition.

#### **I.3.2 Définition d'une couche mince :**

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du *nm*, ce qui confère à la couche la quasi-bidimensionnalité d'une part, et qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques d'autre part [11].

#### **I.4.1. Définition L'électrodéposition :**

L'électrodéposition est une technique de dépôt de couches minces en phase liquide qui se fonde sur des réactions électrochimiques provoquées par une source de courant externe. Deux électrodes sont nécessaires : une électrode de travail, substrat sur lequel sont réalisés le dépôt, et une contre-électrode pour le passage du courant. Un montage à trois électrodes, avec une électrode de référence, est typiquement utilisé, de façon à contrôler le potentiel appliqué au substrat. Un dépôt est réalisé à potentiel constant (dépôt potentiostatique) ou à courant constant (dépôt galvanostatique). Des dépôts par impulsions de courant ou de tension peuvent être réalisés [12] .

#### **I.4.2. Historique :**

L'électrodéposition est une technique de dépôt en phase liquide des métaux, des semi-conducteurs et aussi des couches minces d'oxydes conducteurs. Dès la découverte des processus électriques par Galvani et Volta, à la fin du XVIII<sup>ème</sup> siècle, l'étude des phénomènes

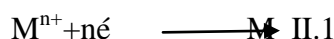
d'électrodeposition n'a pas cessé. Les premiers dépôts ont été réellement développés à la fin XIX<sup>ème</sup> siècle, en utilisant des batteries comme source de courant [13].

Les principes théoriques des phénomènes d'électrodeposition ont été mis en évidence en 1897 par Nernst, puis par Kremann en 1914 et Foster en 1915 [13].

### I.4.3 Principe d'électrodeposition :

Le but de l'électrodeposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les propriétés désirées de dureté, de résistance contre l'érosion ou contre la corrosion, de brillant, etc. En outre, l'adhérence de cette couche au substrat doit être parfaite.

Soit un dépôt électrochimique effectué à un courant  $I$  imposé permettant la réduction du métal. L'analyse de la réponse  $E=f(t)$  enregistrée au cours d'une déposition permet de calculer la quantité de charges  $q$  qui traverse la cellule et d'en déduire la masse et l'épaisseur du dépôt. L'électrodeposition d'un métal repose sur la réduction des cations métalliques  $M^{+n}$ , présents dans la solution électrolytique, suivant la réaction de réduction [14]:

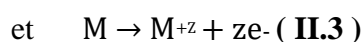
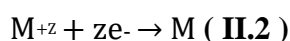


Les électrons utilisés dans cette réaction proviennent de trois types de sources différentes à savoir:

- ✓ Du substrat: dans ce cas le dépôt est dit dépôt par déplacement.
- ✓ D'une espèce chimique en solution électrolytique: le dépôt est dit autocatalytique.
- ✓ D'une source extérieure de courant: le dépôt est dit électrolytique.

Le montage standard pour l'électrodeposition d'un métal consiste en une cellule contenant une solution électrolytique, deux électrodes qui sont la cathode appelé l'électrode de travail et l'anode appelé la contre-électrode ou bien l'électrode auxiliaire et un générateur de courant. Le montage utilisé est schématisé sur la **Figure I. 4**

Les équations de réduction et d'oxydation qui se produisent respectivement au niveau de la cathode et de l'anode s'écrivent comme suit:



Le potentiel d'équilibre  $E_{eq}$  du métal  $M$  à déposer dans l'électrolyte est déterminé par la relation de Nernst:

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{+z}} \quad (\text{II.4})$$

**E<sub>0</sub>**: le potentiel standard de la réaction par rapport à une électrode.

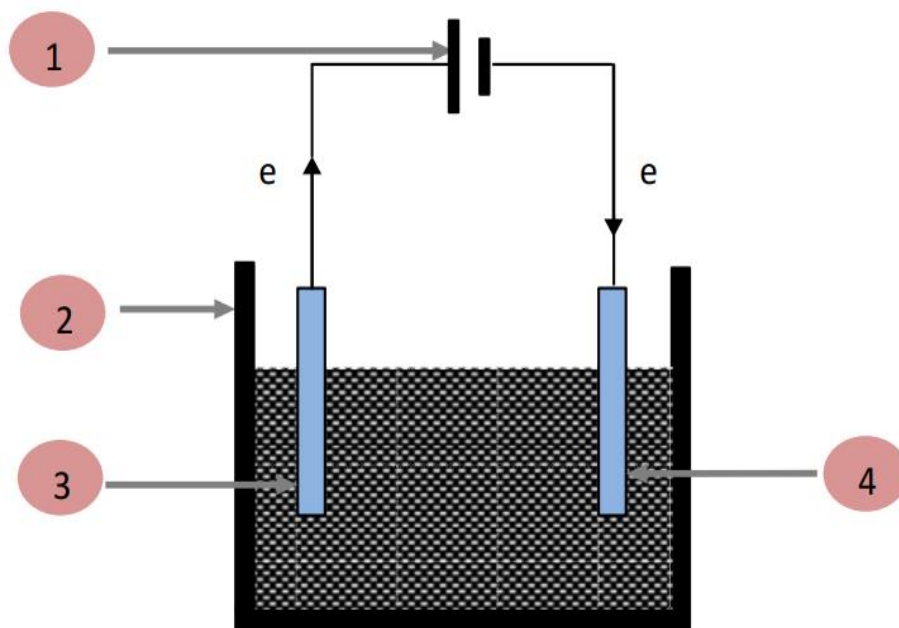
**M<sub>z</sub>**: l'activité de l'ion M<sup>+z</sup>.

**z**: le nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction.

**F**: la constante de Faraday.

**T**: la température.

**R**: la constante des gaz parfait.



1 : Générateur de tension 3 : Anode :  $M \rightarrow M^{+z} + z e$

2 : Bain électrolytique 4 : Cathode :  $M^{+z} + z e \rightarrow M$

**Figure I.4** : Schéma synoptique de la cellule électrolytique utilisée pour le dépôt d'un métal M

#### I.4.4 . Mécanismes d'électrodéposition

L'électrolyte contient un sel de l'électrode métallique, il est alors envisageable à un potentiel donné de déposer ce métal. Le processus d'électro-cristallisation peut être décrit de manière simplifiée par les étapes suivantes :

### **a).Transfert de masse**

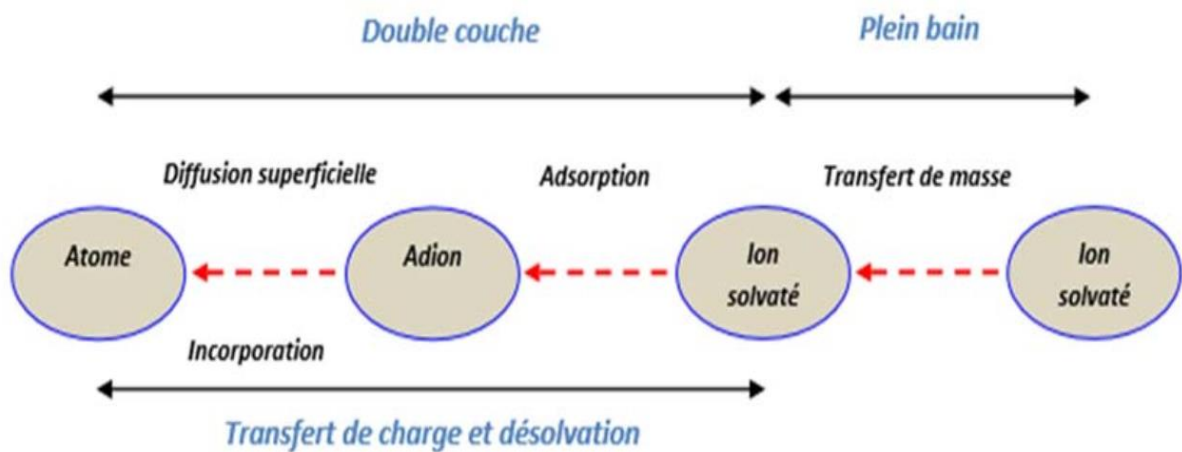
Durant de la formation du dépôt métallique, les ions présents dans la solution se déplacent d'un point à un autre. La mobilité ionique responsable du passage du courant est constituée elle-même de plusieurs phénomènes qui coexistent :

- ❖ **Migration** :les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique résultant de la différence de potentiel entre l'anode et la cathode d'un gradient de potentiel existant entre les électrodes.
- ❖ **Diffusion** :les ions se déplacent 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.
- ❖ **Convection** :elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique, thermique... [15].

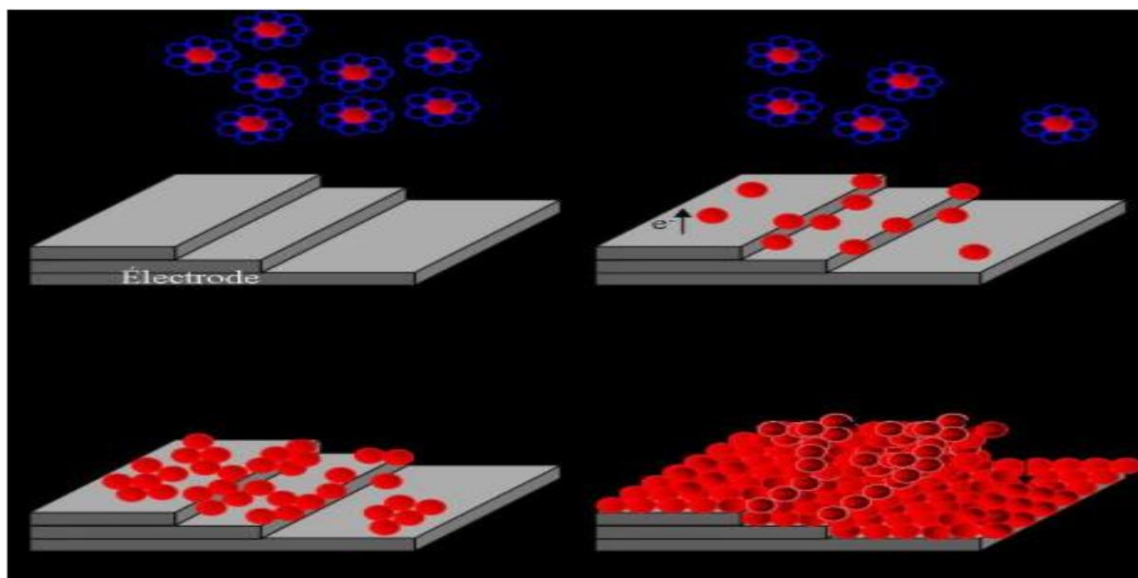
### **b).Cristallisation (formation de dépôt)**

Elle dépend des aspects de la surface de l'électrode (nature, état de surface, contaminations, additifs, température, surtension...) et nécessite un bain de bonne conductivité et d'une satisfaisante stabilité.

L'adjonction de certaines substances dans l'électrolyte peut engendrer des modifications de cinétiques et de croissances des dépôts. Ces additifs métalliques ou organiques permettent de modifier sensiblement les propriétés physico-chimiques des dépôts et de contrôler certaines caractéristiques (taille des cristallites, absence de piqûres...).



**Figure (I.5)** Transfert de masse et de charge au cours d'une électrolyse



*(Figure I.6). Schéma des principales étapes du procédé d'électrodéposition [16]*

#### I.4..5 Les avantages Les inconvénients de l'électrodéposition

##### a). Les avantages

La méthode de dépôt utilisée dans ce travail est l'électrodéposition, cette dernière offre plusieurs avantages par comparaison à d'autres techniques de dépôt [17.18], nous citons :

- ✓ La texture du matériau déposé dépend de la composition de l'électrolyte.
- ✓ La composition, la morphologie et la bonne adhérence entre le film déposé et le substrat, la température, la tension de l'électrode, la simplicité, le coût, un état doux de croissance du film, et de sa capacité intrinsèque à contrôler le taux de croissance du film en régulant les quantités électriques telles que la densité de courant, la charge, ou le potentiel de dépôt.

✓Le rendement élevé et la bonne reproductibilité des résultats.

**b). Les inconvénients:**

✓Difficile dans le cas de la co-déposition de deux ou de plusieurs éléments.

✓Le dépôt est effectué uniquement sur les substrats conducteurs, autrement dit, impossible de déposer des couches sur des substrats isolants.

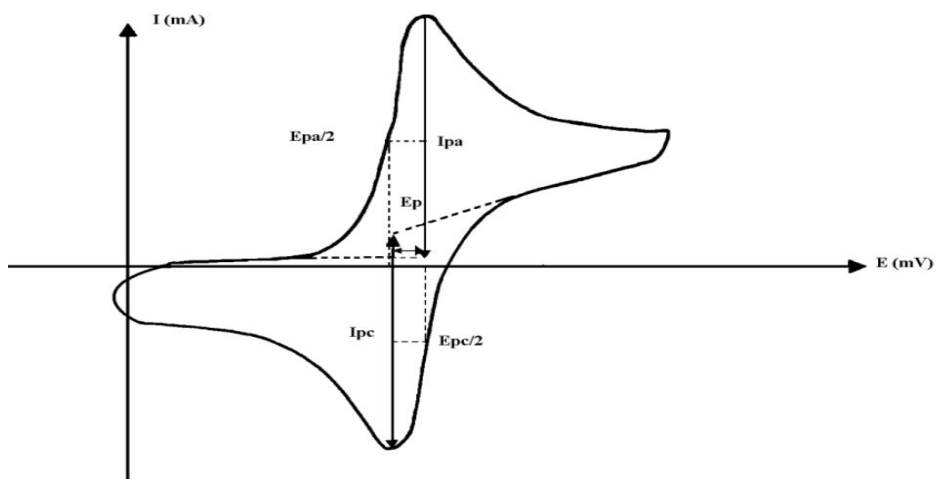
**I.5 Méthodes d'électrodéposition :**

**I.5.1. La voltampérométrie cyclique**

La voltamétrie cyclique est une technique électrochimique potentiodynamique. Elle permet de situer qualitativement, les différents processus électrochimiques qui peuvent avoir lieu à l'interface dans la zone de potentiel balayé.

L'objectif principal de cette méthode est d'obtenir une réponse en courant  $I(t)$  du système étudié lors d'une variation progressive de potentiel  $E(t)$ . La courbe obtenue s'appelle un voltamogramme et permet de tirer des conclusions sur la réversibilité des réactions mises en œuvre et sur leur cinétique.

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode [19]



**Figure I.7:** L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs Caractéristiques

Avec :

$I_{pa}$ ,: Courants de pic anodique

$I_{pc}$ : Courants de pic cathodique

$E_{pa}$  : Potentiels de pic anodique

$E_{pc}$ : Potentiels de pic cathodique

$E_{pa/2}$  : Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques

$E_{pc/2}$  : Les potentiels à mi-hauteur des pics cathodiques

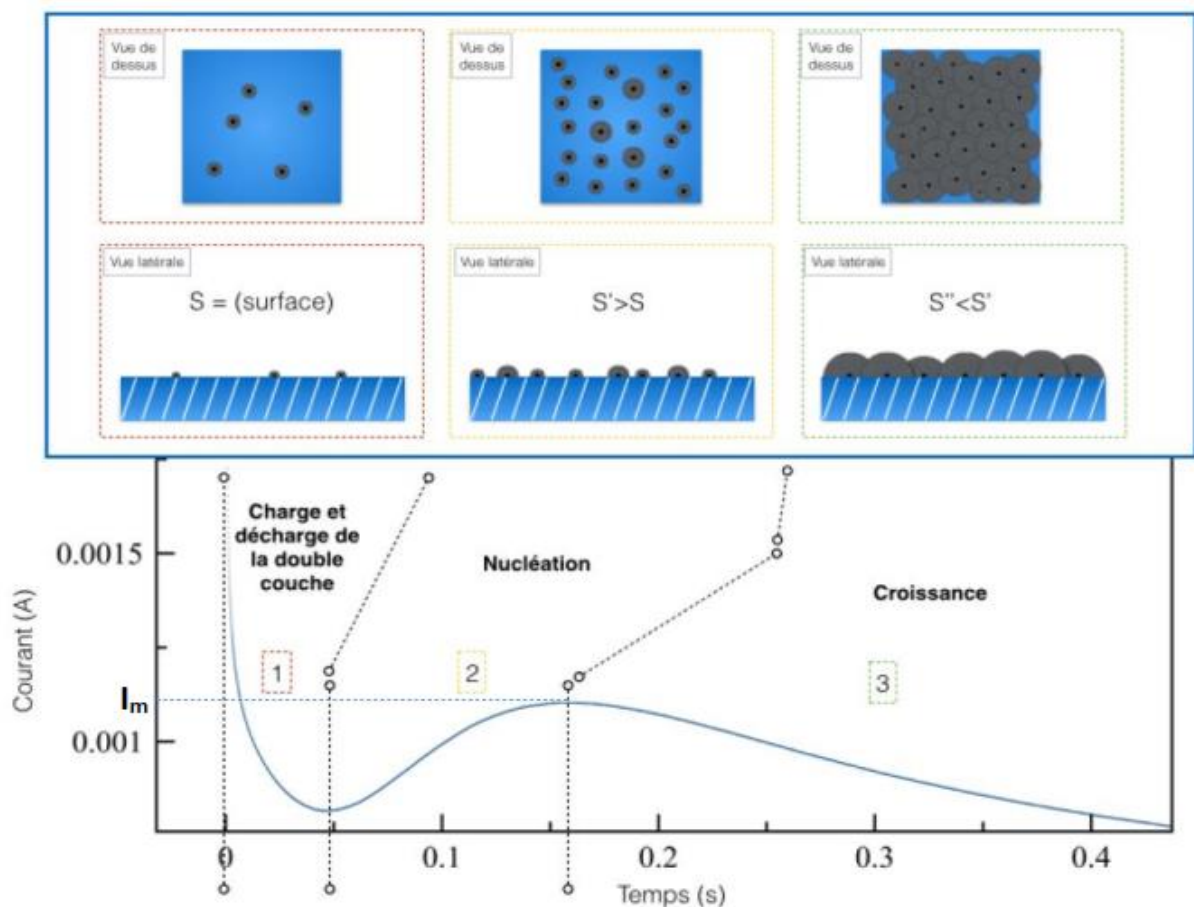
$\Delta E_p$ : Différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$ .

### I.5.2.chronoampérométrie

Les phénomènes de nucléation ont été étudiés à partir des courbes expérimentales de chronoampérométrie. L'allure de ces courbes renseigne sur les différents phénomènes qui se produisent à l'électrode.

III.1. Principe de la chronoampérométrie Cette méthode consiste à imposer une perturbation de potentiel et à enregistrer l'évolution

du courant en réponse à cette perturbation. La courbe ainsi obtenue est appelée courbe transitoire de courant (*Figure I 8*)



*Figure I 8: Allure d'une courbe de chronoampérométrie*

La première partie de la courbe se rapporte à la charge de la double couche en un temps extrêmement court (<1 ms), suivi immédiatement de sa décharge. Durant la décharge de la double couche, la nucléation a déjà commencé, ce qui correspond à la légère inflexion de la courbe à la toute fin de l'étape.

- L'augmentation du courant observé en seconde partie est liée à la formation de nouveaux germes ainsi qu'à la croissance de ceux déjà existants. Cette augmentation s'explique par l'augmentation de la surface active résultant de la formation de clusters éloignés les uns des autres.

- Le courant atteint son maximum  $I_m$  avant de diminuer durant la phase de croissance (partie 3). La diminution du courant se justifie par une réduction de la surface active après coalescence des germes pendant leur croissance.

Le nombre de germes initiaux, le coefficient de diffusion des espèces électro-actives, le taux de nucléation ou le substrat sont autant de paramètres influant l'allure de la courbe[21].

## I.6 Techniques de caractérisations:

### I.6.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique est une méthode transitoire qui permet de séparer théoriquement les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface métal/solution, ainsi que celle de l'électrolyte compris dans l'espace inter électrodes. Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel  $E$  en fonction de la fréquence  $f$  :

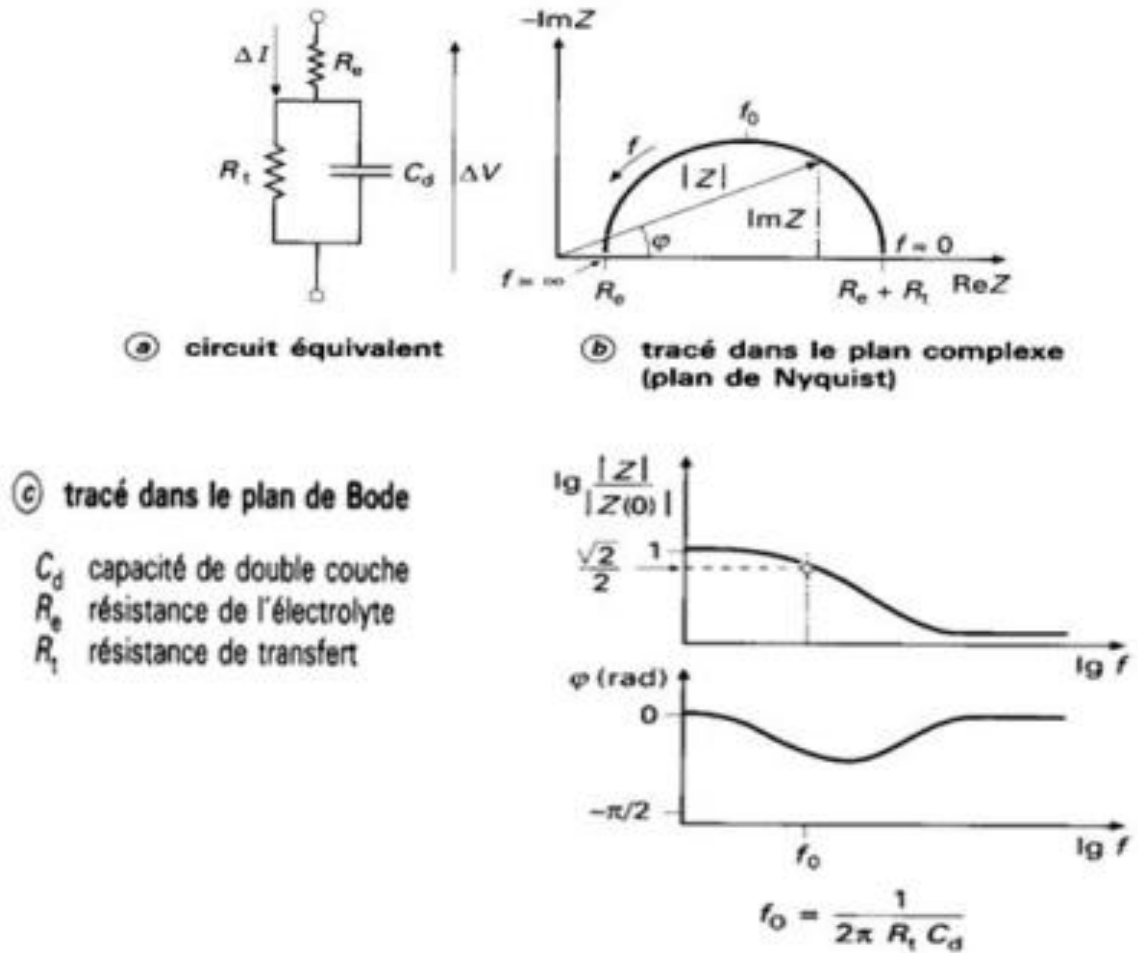
$$\Delta E = \Delta E \sin \omega t$$

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

$$Z(\omega) = Z_{Re} - jZ_{Im}$$

$Z(\omega)$  est tracé sur la figure I. 10: (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 I. 10 : (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 [15].



**Figure I. 9:** Circuit équivalent et tracé de l'impédance d'une cellule électrochimique [15]

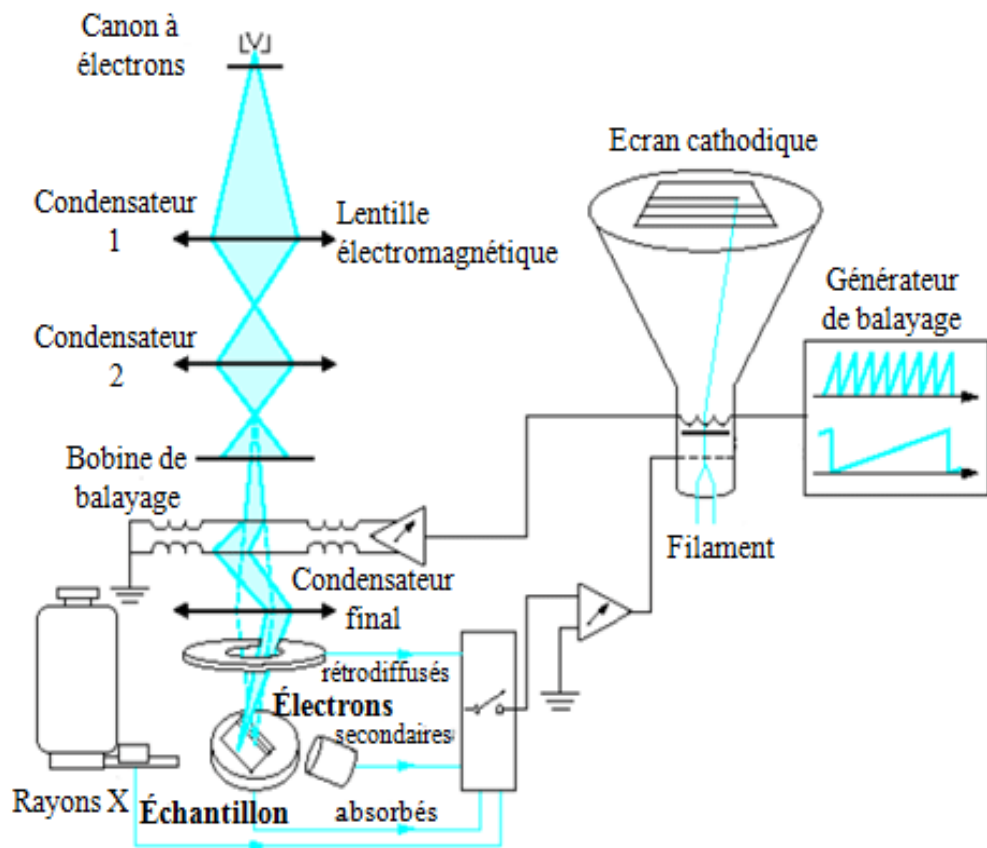
### I.6.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM : Scanning Electron Microscopy) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon

.Le principe de balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon morphologique par lignes successives et transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement avec celui du faisceau incident [21].

Le microscope à balayage utilise un faisceau très fin qui balaie point par point de la surface de l'électrode une source émet un faisceau d'électrons, qui sera focalisé (dans le vide) en une

sonde fine qui va venir interagir avec un échantillon, 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 voir la figure I.10. A laide des électrons rétrodiffusés permettent d'en observer le contraste chimique [29].



**Figure. I.10** Schéma simplifié du microscope électronique à balayage

## I.7 Étude bibliographique sur le CdS :

### I.7.1. Présentation du matériau semi-conducteur CdS

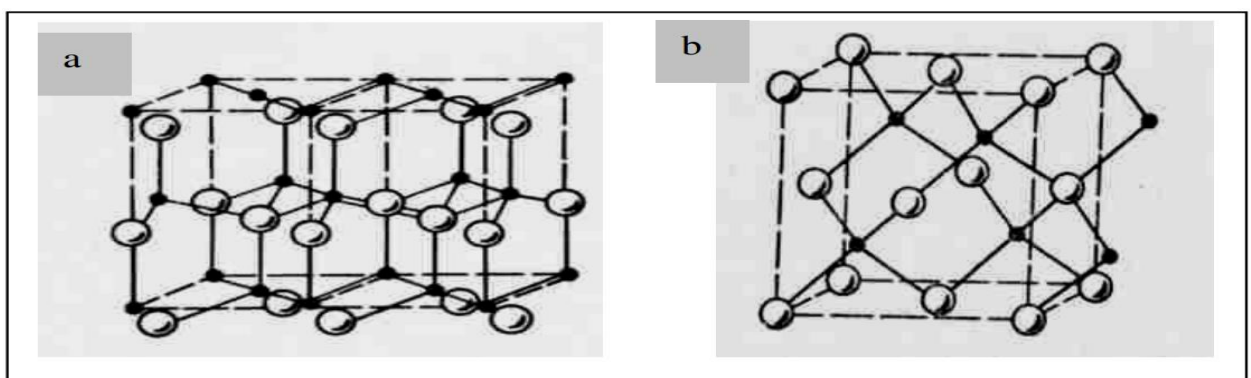
Le CdS, appartenant au groupe II-VI est un semi-conducteur important de type n qui a, à température ambiante, une résistivité électrique assez élevée permettant de l'utiliser comme

une couche tampon très mince dans les cellules solaires photovoltaïques poly cristallines bien connues tels que, CdTe et CIGS. La structure de la cellule solaire basée sur le CdS montre une meilleure captivité optique et des rendements élevés [22].

**Tableau I. 12 :** *Propriétés du Sulfure de Cadmium (Source. AHP Material).*

Propriete	valeur
Apparence physique	Solid
Masse molaire	144.46g/mole
couleur	Jaune a verre
Température d'ébullitions	980 <sup>0</sup> c
température de fusion	1750 <sup>0</sup> c
Masse volumique	4.82g/cm <sup>2</sup>
Indique de réfraction	2.592
solubilité	Soluble dans l'eau 0 <sup>0</sup> c

La majorité des composés  $A^{II}B^{VI}$  se cristallisent sous forme d'une structure cubique de zinc blende ou hexagonale wurtzite où chaque anion est entouré de quatre cations situés aux coins d'un tétraèdre et vice versa [23]. Le CdS est un semi-conducteur (II-VI). Du point de vue cristallographique, les couches minces de CdS sont connues pour leur polymorphisme et ils peuvent avoir deux structures possibles : soit une structure cubique ou une structure hexagonale. Ce phénomène est favorisé par la croissance dans les solutions, donc il se cristallise sous les structures wurtzite et zinc blende comme il est schématisé sur la figure II.1.



**Figure I.13:** (a) structure hexagonale (wurtzite) et (b) structure cubique (zinc blende) des composés II-VI. Le cercle rond en noir indique le site occupé par l'atome métallique.

### **1.7.2 Structure hexagonale (wurtzite) et cubique (zinc blende)**

Le type du substrat joue un rôle important au cours de la croissance des films minces de CdS. Des films de CdS ont été déposés par bain chimique sur le verre, le polycarbonate (PC), le polyéthylène téréphtalate (PET) et sur le silicium [24]. Les films de CdS sur le verre montrent une structure hexagonale avec une orientation préférentielle (002), mais de telle orientation préférentielle diminue ou disparaît lorsque la déposition est faite sur des substrats de (PC) ou de (PET). Les films de CdS sur des substrats de verre ou sur du Si ont une meilleure cristallinité que les films de CdS sur le PC ou PET.

La phase cubique a été trouvée en utilisant une faible concentration de Cd (2-5 mM).

La concentration de l'ammoniaque est 300 fois plus élevée que celle du Cd et des ions de l'ammonium ajouté [26]. Les films déposés en utilisant le CdCl<sub>2</sub> à un pH de 11.5 ont montré une structure zinc blende ; Aussi, il a été mentionné qu'une texture préférentielle (111) du CdS cubique a été observée dans le cas du CdS déposé sur le ITO/verre [27].

Une étude faite sur la durée de déposition des films CdS déposés par CBD a montré qu'uniquement un pic associé au plan (111) de la phase cubique a été observé pendant 5 et 10 minutes de déposition, donc l'orientation préférentielle des films de CdS est <111>, ceci correspondant à une couche mince du film formé au moyen du mécanisme ion par ion. De plus il a été observé que l'intensité des pics de diffraction augmente avec la durée de déposition. Pour des temps de dépôt 15 à 27 minutes des pics faibles à (311) et (220) ont été observés, ceci confirme la domination du mécanisme cluster par cluster durant cette dernière étape.

# **Partie II : Expérimentale**

Dans cette partie nous exposons la description des matériaux, des dispositifs et des différentes techniques utilisés au cours de ce travail, pour l'élaboration et la caractérisation électrochimique SIM et MEB des dépôts de CdS. En fin nous allons expose les résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations.

## II.1 Conditions expérimentales

### II.1.1 Préparation des électrodes de travail (substrat) :

Lors de ce travail, nous avons utilisé un substrat de l'acier X 70, les échantillons ont des surfaces  $0.785 \text{ cm}^2$  reliés par un fil conducteur couvert par une matière isolantes.



Figure II.1 : électrode de travail

#### a) Enrobage des substrats :

Avant de passer le matériau en expérience, on doit lui faire subir un procédé classique d'enrobage avec une résine synthétique non attaque par les acides et les bases. Sur l'une de ses bases on soude un fil conducteur.

On remplit le godet en résine, de façon que l'échantillon et une partie du fil conducteur se trouvent enrobés, et il ne nous reste qu'une seule face nue de l'échantillon, celle à exploiter.

#### b) Préparation la surface de substrat :

Pour obtenir une bonne expérience, il faut faire un polissage mécanique

Le polissage mécanique consiste à frotter l'échantillon successivement sur des abrasifs de différentes granulométries : P600, P1200, P2000. Pour éviter un échauffement de l'échantillon lors de son polissage sur l'abrasif, on le lubrifie avec de l'eau.

Ce traitement permet d'obtenir une surface plane et brillante, est dite « poli miroir ».



Figure II.2 : Image de polisseur à disque (FORCIPOL 2V).

Avant le commencer les manipulations, les surface sont dégraissés et nettoyées de leurs impuretés dans l'acétone, enfinles échantillons sont laver à l'eau distillée.

### II.1.2 Électrolytes.[28]

Bain d'électrodéposition de CdS:

La solution électrolytique que nous avons utilisée dans notre travail le bain est composée dans l'eau distillée à pH = 3comme suite :

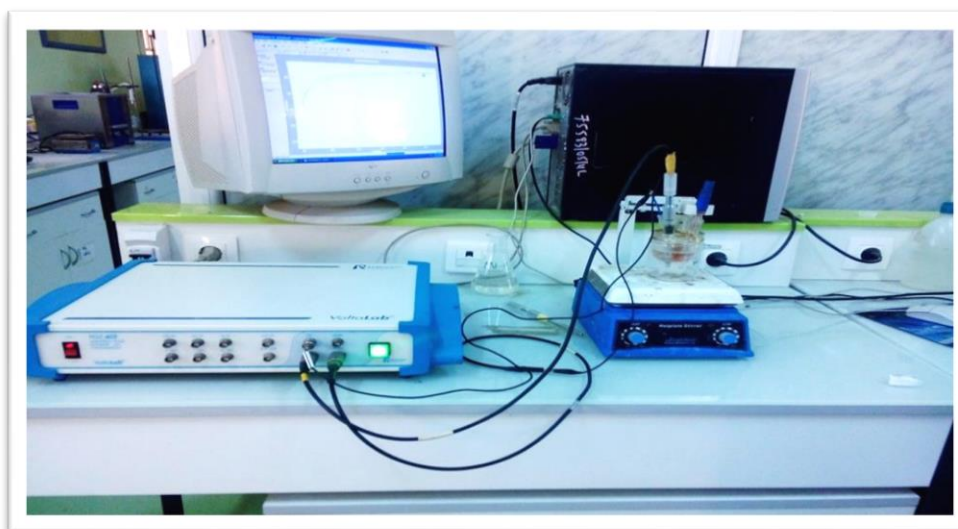
**Tableau II.1** : Compositions de bain utilisé

Les Compositions	Sulfate de cadmium	Thiosulfate de sodium	Acide oxalique
Les formules chimiques	$\text{CdSO}_4$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
La masse molaire (g/mol)	208.47	158.11	90.03
Les concentrations [M]	0.3	0.03	0.3

### II.1.3 Montage et appareillage électrochimique :

L'ensemble de nos expérimentations électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un Voltalab PGZ 402 piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel VoltaMaster qui enregistre les données expérimentales. La cellule et les électrodes sont reliées directement au Voltalab PGZ 402.

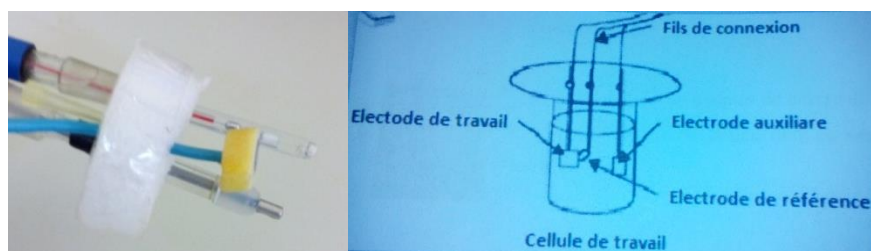
Le montage du potentiostat est représenté sur la figure suivant :



**Figure II.3** : Dispositif expérimental (la cellule et le potentiostat).

## II.1.4 Cellule électrochimique

Une cellule électrochimique est composée de trois type d'électrodes immergées dans la solution à analyser est représentée sur la figure suivant :



**Figure II.4 :** la cellule électrochimique.

### a) Électrode de référence(ER) :

C'est l'électrode qui nous permet de mesurer les potentiels appliqués à l'électrode de travail. L'électrode normale à hydrogène (ENH), en électrochimie choisi comme l'origine de potentiels thermodynamiques à toutes températures. Ce type d'électrode de référence n'est pas aisé à utiliser, on lui préfère souvent les électrodes de référence dites secondaires, telles que :

- l'électrode au calomel saturé (ECS :  $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl}$ ) à  $25^\circ$  (+0.244 V/ENH).
- l'électrode au sulfate mercurique (ESM) (+0.651 V/ENH).
- L'électrode saturée en chlorure d'argent ( $\text{Ag} / \text{AgCl}$ ) (+0.221).



**Figure II.5 :** électrode de référence.

Pour nos essais électrochimiques on a utilisé l'électrode (ECS).

### b) Electrode auxiliaire ou (contre électrode CE) :

C'est un fil platine ou en carbone, mais nous utilisons électrode de platine.

Ce type d'électrode utilisé tout au long des essais électrochimiques est un file de platine de d'une aire de  $0.52 \text{ cm}^2$ . La file de platine est maintenue parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant. Le contact électrique est assuré par une pince métallique.



**Figure II.6 :** Electrode d'auxiliaire.

**c) Electrode de travail :**

C'est une électrode en plaque d'acier(X 70) de surface 0.785 cm<sup>2</sup>. Elle représente la surface d'étude ou les dépôts dont on veut connaître les caractéristiques sont effectués.



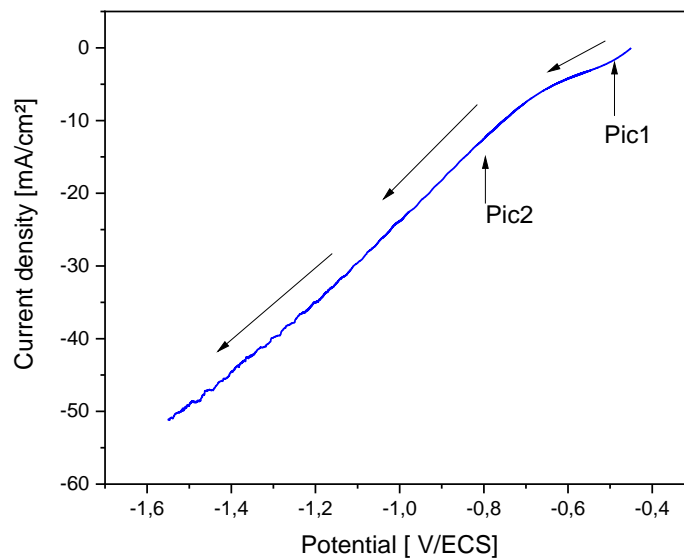
**Figure II.7 :** Electrode de travail.

**II.2 Techniques d'électrodépositions utilisées :**

Les principales techniques électrochimiques utilisées pour l'élaboration des dépôts CdS sur le substrat sont la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie.

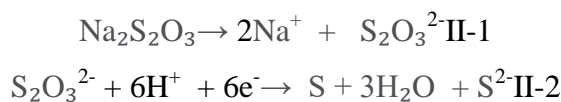
**II.2.1 Voltammétrie cyclique :**

Pour obtenir le dépôt de CdS sur un substrat de l'acier à partir du bain de solution, par voltammétrie cyclique tracé avec une vitesse de balayage est égale 50 mV/S dans un domaine de potentiel compris entre ( $E_{free} \rightarrow -1500$  mV) pour illustrer uniquement la partie cathodique.



**Figure II.8:** Voltampérogramme de l'acier X70 dans une solution de  $CdSO_4/Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  a la température ambiante 25 avec une vitesse de balayage 50 mV/S.

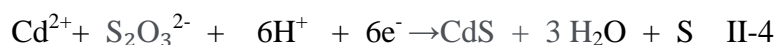
La figure II.7 illustre potentiels de réduction des cations constitués, dans le cycle direct du voltammogramme le soufre (S) ayant un potentiel de réduction - 0,49 V/ECS (Pic1), commence à se déposer à le début à ~ - 500 mV. Le dépôt a lieu à partir du précurseur S, selon la réaction électrochimique Eqs. II-1 et II-2:



Après, le Cd ayant un  $E^\circ$  de - 0,8 V/ECS (Pic2) commence à se déposer à  $\sim$  -850 mV (figure selon la réaction électrochimique Eq. II-3:



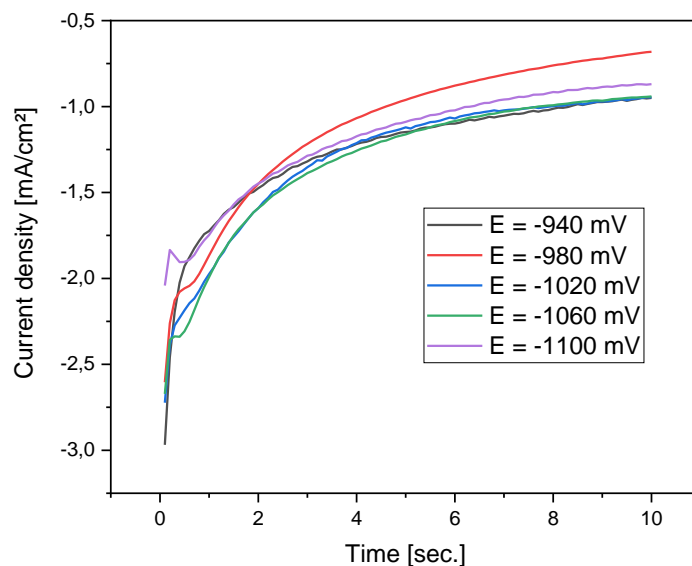
Par conséquent, la figure montre que le co-dépôt de cadmium et de soufre commence par la suite et que le CdS riche en S commence à se déposer à partir de  $\sim$  850 mV selon la réaction Eq. II 4. À mesure qu'une tension cathodique plus élevée est appliquée, le Cd commence à s'intégrer de plus en plus à la couche.



Par conséquent, on estime que la couche de CdS quasi stœchiométrique peut être trouvée dans une plage de  $\sim$  -900 mV à  $\sim$  -1100 mV de potentiel de croissance. À partir de -1100 mV, il y a une augmentation relativement plus élevée de la densité de courant, ce qui indique la dissociation possible de l'eau.[28]

## II.2.2 Chronoamperométrie

Nous avons choisir les meilleurs paramètres à partir les résultats des courbes des voltammétrie (le potentiel à appliquer et le temps nécessaire) qui nous permettent la formation de dépôt de bonne qualité.



**Figure II.9 :** Suivi chronoampérométrie a différents potentiel d'électrodéposition

Le meilleur dépôt de CdS a été observé pour l'application de potentiel  $E = -1100$  mV/ECS

Dans tous les cas les premiers temps de déposition, une augmentation brutale du courant est observée.

Cette augmentation correspond à la charge de la double couche à l'interface électrode-électrolyte, mettant en évidence le transfert de charge s'opérant au début de l'électrodéposition. Puis le potentiel diminue pour atteindre un pic au temps  $t_{\text{charge}}$ , temps correspondant à la fin de la charge de cette double couche. Le palier observé correspond à la formation d'un composé de type CdS.

### II-2.3 Électrodéposition en mode pulsé :

C'est une méthode susceptible d'améliorer la morphologie et les propriétés physiques des films. Ce mode de fabrication, qui est une forme avancée de la synthèse électrochimique, permet un contrôle des différents paramètres des films par un grand nombre de variables. [29]

Afin de réaliser un dépôt de CdS de meilleure qualité et après plusieurs essais nous avons optés les conditions expérimentales suivantes :

$E_{\text{On}} = -900 \text{ mV/ECS}$ ,  $t_{\text{On}} = 10\text{s}$  ;  $E_{\text{Off}} = -1100\text{mV/ECS}$ ,  $t_{\text{Off}} = 20\text{s}$ ; 4cycles.

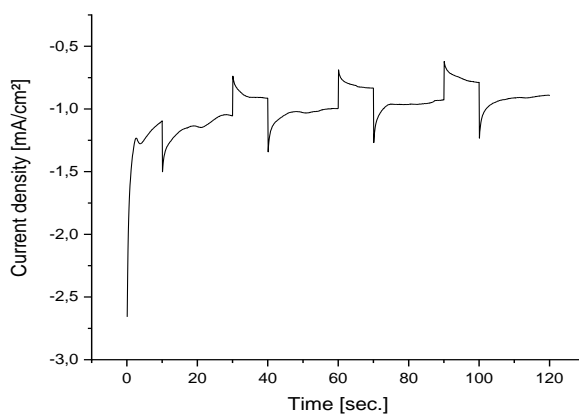


Figure II. 10 : chronoampérométrie en méthode pulsée.

## II.3 Les Techniques des Caractérisations :

### II.3.1 Caractérisation par Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

#### a) Solution :

Des électrolytes dans lesquels nous avons choisis de travailler sont une solution de sulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  3%, naturellement aérés, sans agitation, il s'agit d'une solution de sulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (30 g/l).

Préparée au laboratoire par la dissolution de 30 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en poudre cristallisé dans un litre d'eau distillée, puis agité la solution pour obtenir solution homogène.

Le PH=6 et la température ambiante.

#### b) Condition expérimental :

Dans la réalisation des essais de cette recherche, un certain nombre des conditions ont été pris pour l'étude Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), il s'agit de :

- La température des essais est celle du milieu ambiant.
- PH= 6.
- Le polissage avec un papier abrasif, « poli miroir ».
- Le rinçage avec l'acétone et à l'eau distillée avant chaque essai.
- Le volume de la solution étudiée est de 100 ml (introduit ce volume dans un bécher).

Les essais d'impédances électrochimiques ont été effectués après un temps d'immersion de 30 minutes, le temps nécessaire de stabilité du système la figure (II.10) montre la variation du potentiel libre en fonction du temps.

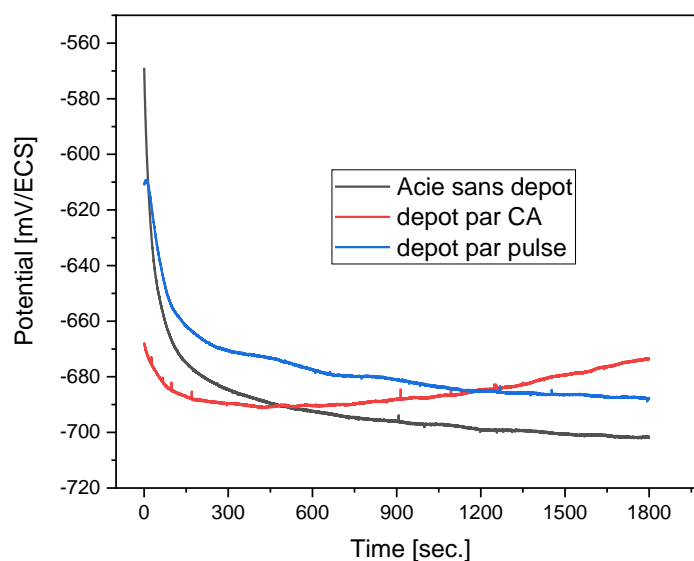
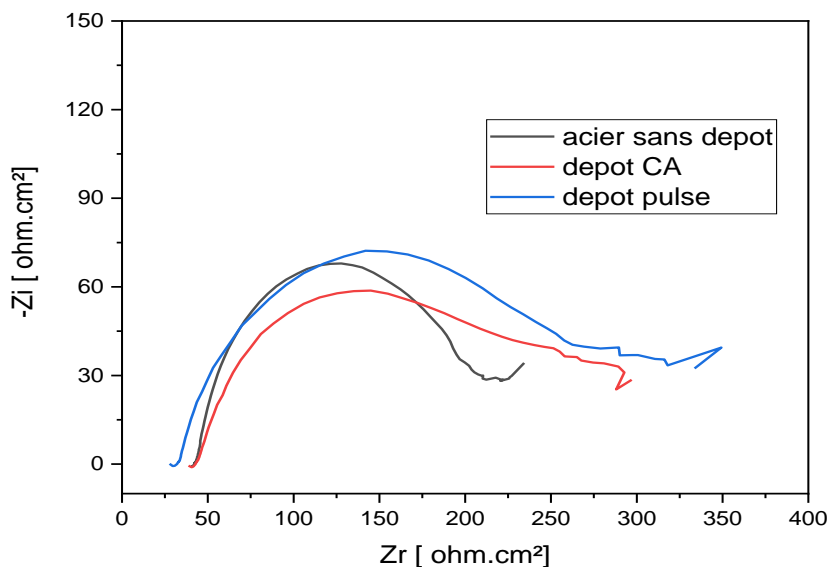


Figure II.11 : Variation du potentiel libre avec le temps.

Les diagrammes d'impédances ont été tracés au potentiel libre dans le plan complexe  $-Im(Z)$  en fonction de  $Re(Z)$  d'une gamme de fréquence allant de 100KHz jusqu'à 10mHz à une amplitude de 10mV.



**Figure II.12 :** Diagramme d'impédance en représentation de Nyquist d'une électrode d'acier sans et avec dépôt de CdS dans un milieu de  $Na_2SO_4$  3%.

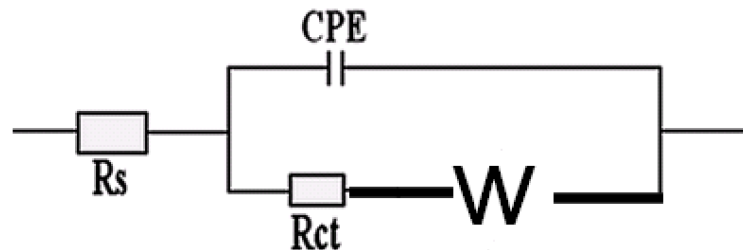
**Tableau II.2 :** Valeurs de  $R_1$ ,  $R_2$  et CPE (capacité) du diagramme d'impédance.

	$R_s (\Omega.cm^2)$	$R_{ct} (\Omega.cm^2)$	CPE( $\mu F/cm^2$ )
<b>Acier</b>	42.54	172.3	1846
<b>CA 2 min</b>	31.95	238.4	266.9
<b>Pulse ED</b>	42.97	196	256.5

Avec  $R_s$ : la résistance de l'électrolyte,  $R_{ct}$ : la résistance de la réaction électrochimique et CPE: la capacité du double couche.

Les diagramme sur le plan de Nyquist ont des demi-cercles capacitifs dans la région des hautes fréquences suivi d'un comportement d'impédance de *Warburg* typique dans la région des basses fréquences, ce dernier augmentant dans le cas du dépôt de CdS, suggérant que la

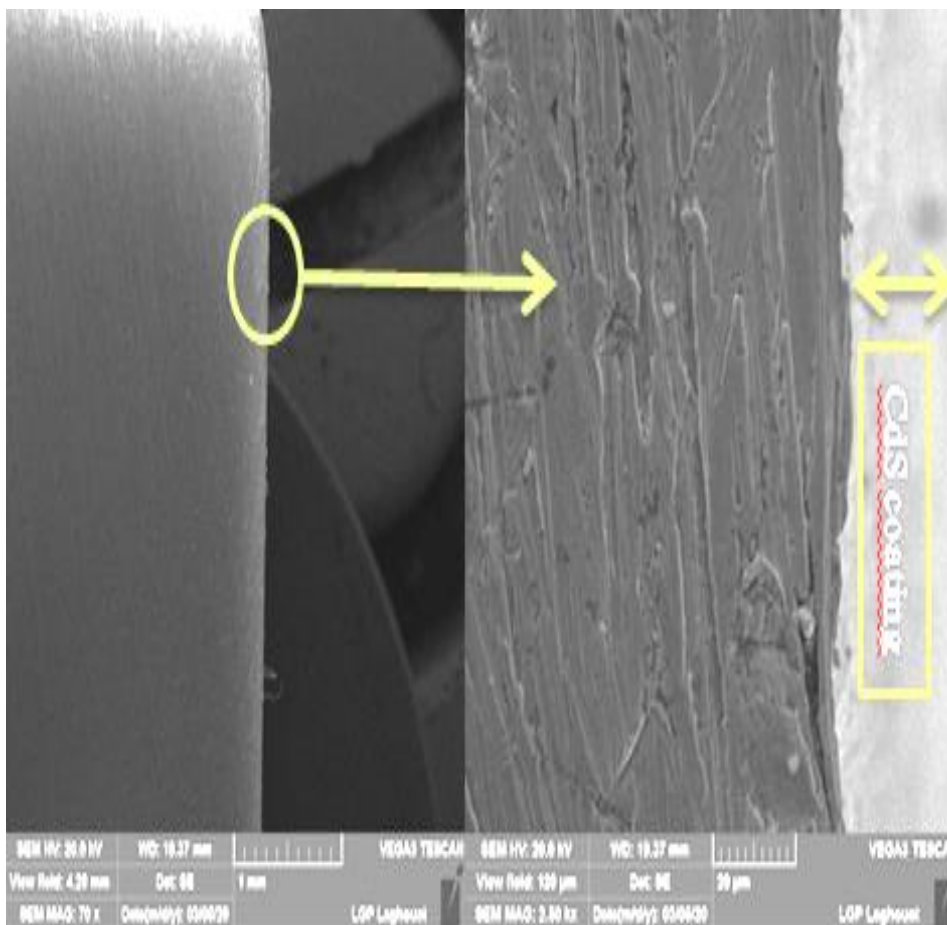
dissolution de la couche de CdS est sous contrôle de diffusion. Nous suggérons le circuit électrique équivalent pour décrire les résultats de l'EIS contenant une constante de temps de relaxation. La résistance de la couche CdS et la capacité de charge diffuse ne sont pas séparées dans cette approximation; ils sont plutôt conçus pour être inclus dans les éléments de circuit utilisés.



**Figure II.13 :** Circuit électrique équivalent

### II.3.2 Caractérisation par MEB

Les caractéristiques morphologiques des surfaces de l'acier X70 revêtues ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB) comme la montre la figure( II-1.3)



**Figure II.14 :** Image de MEB de revêtement par CdS.

L'image en coupe transversale MEB des couches de CdS telles que déposées avec un grossissement de 70 x et 200 000 x montre la bonne couverture de la surface de l'acier par les grains de CdS. Cependant, la non-uniformité à la surface des couches minces de CdS peut être due à la rugosité de surface élevée du substrat de l'acier X70 sous-jacent et peut également être due à la nature de croissance vers le haut des couches électrodéposées. L'épaisseur moyenne de la couche de CdS telle que déposée estimée à partir d'une image SEM était de 20  $\mu\text{m}$ . De plus, certains vides ont été observés à l'interface acier X70 / CdS. Ces vides peuvent provenir de la croissance de type en colonne, d'un nettoyage incomplet ou être introduits pendant la préparation de l'échantillon pour la caractérisation par MEB.

## Conclusion générale

Le travail effectué dans le cadre de ce mémoire de master, consiste à étudier les conditions expérimentales permettant l'élaboration des couches minces de CdS.

L'objectif principal de notre travail est la recherche de meilleure méthode électrochimiques pour déposer le composé CdS sur un substrat en acier.

Après une mesure VC, les films CdS ont été électrodéposés à -1,1 V par Pulse et méthode chronoampérométrie pendant 2 minutes.

D'apparence visuelle, un revêtement jaune foncé et uniforme a été obtenu et a été confirmé par analyse MEB .

Les diagrammes sur le plan de Nyquist ont une capacité demi-cercle déformé dans la région des hautes fréquences suivi d'un comportement typique d'impédance de Warburg dans la région des basses fréquences, ce dernier augmente dans le cas du dépôt de CdS, suggérant que la dissolution de la couche de CdS est sous contrôle de diffusion. Nous avons suggéré le circuit électrique équivalent ci-dessus pour décrire les résultats de l'EIS contenant une constante de temps de relaxation. La résistance de la couche CdS et la capacité de charge diffuse ne sont pas séparées dans cette approximation; elles sont plutôt conçues pour être incluses dans les éléments de circuit utilisés.

Le reste à faire est l'élaboration des couches minces sur un substrat en oxyde conducteur transparent ( FTO, ITO, ZnO dopé ) pour effectuer des caractérisations optiques tel que la transmittance et les mesures de l'énergie de gap caractéristique au semiconducteurs.

## Références

- [1] J. Muller, J. Nowoczin, H. Schmitt, *Thin Solid Films* 496 (2006) 364-370.
- [2] I. Lahreche, « *Mesure des Propriétés Externes d'une Cellule Photovoltaïque* », Mémoire de Master, Univ. Med Khider Biskra, (2013)
- [3] Solener,[Enligne],[Consultéle13/05/2016].Disponible sur [http://www.solener.com/intro\\_f.html](http://www.solener.com/intro_f.html)
- [4] M.E. Calixto, P.J. Sebastian, R.N. Bhattacharya, R. Noufi, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (1999) 59-75
- [5] C. Boulord, « Développement de techniques de métallisation innovantes pour cellules photovoltaïques à haut rendement », Thèse Doct., Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2011)
- [6] D. M. Trung, « *Elaboration de cellules solaires photovoltaïques à base de polymères conjugués, études [ des systèmes reticulables ]* », Thèse Doctorat, Univ. Bordeaux 1, (2009).
- [7] L. Saad Hamideche, « *Etude des propriétés du matériau ternaire CuInSe<sub>2</sub> à base de Cude la famille des chalcopyrites Cu-III-VI<sub>2</sub>* », Thèse Doctorat, Univ. Badji Mokhtar – Annaba (2012).
- [8] A. Luque, *Practical Handbook of Photovoltaics (Second Edition)* (2012)
- [9] M. Paunovic, M. Schlesinger, « *Fundamentals of electrochemical deposition* », Ed. 2, John Wiley & Sons, Inc. (2005).
- [10] O. DARANFED, « *Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>* », Thèse Doctorat, Univ. Mentouri Constantine 1, (2013).
- [11] [www.wikipedia.org/wiki/couche\\_mince](http://www.wikipedia.org/wiki/couche_mince), consulté le 15/05/2017
- [12] Yassine, H. « *Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>* ». thèse magister, Univ Ferhat Abbas –Setif 1(2014).
- [13] D.M. Trung, « *Elaboration de cellules solaires photovoltaïque à base de polymères conjugués* »,
- [14] C. Boulord, « Développement de techniques de métallisation innovantes pour cellules photovoltaïques à haut rendement », Thèse Doct., Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2011)
- [15].DERBAL S « *Electrodéposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn* » Université Ferhat ABBAS- Setif1/10 / 11 /2014
- [16]David Reyter. 2008. « *v Développement d'électro-catalyseurs à base de cuivre et de cuivre-palladium appliqués à la réduction des nitrates.* » Thèse, INRS, Université du Quebec.
- [17] S. Chauhan, P. Rajaram, *Solar Energy Materails & Solar Cells*, 92 (2008), 550-557.
- [18]L.C.Wang, N.R. de Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, M. Taoc, *Thin Solid Films*, 515 (2007), 3090-3095
- [19].Amirat Samia. Thèse de doctorat. Département de Chimie, Université BADJI MOKHTAR- Annaba, 2012.
- [20].A NEVERS« *Effets des ultrasons sur l'élaboration de revêtements électrolytiques d'argent et d'argent-étain : nucléation, croissance et structures cristallines* » Thèse de doctorat Université de Bourgogne Franche-Comté 2017
- [21].TEBANI H « *ELABORATION ET CARACTERISATION D'ALLIAGES Ni-Fe PAR ELECTRODEPOSITION* », Mémoire de Master Université 8 mai 1945 Guelma 2019.
- [22][http://www.unilim.fr/theses/2003/sciences/2003limo0056/these\\_notes.html](http://www.unilim.fr/theses/2003/sciences/2003limo0056/these_notes.html).
- [23] Y. Liu, T. Tang, B. Wang, R. Zhai, X. Song, E. Li, H. Wang, H. Yan, *Journal of Colloid and Interface Science* 320 (2008) 540.
- [24] M. G. Sandoval-Paz, M. Sotelo-Lerma, A. Mendoza-Galvan, R. Ramirez-Bon. *Thin Solid Films* 515(2007)3356.

- [25] G. Hodes, « Chemical Solution Deposition of Semiconductor Film » Marcel Dekker. Inc. 2002.
- [26] R. Castro- Rodriguez, A. I. Oliva, V. Sosa, F. Caballero- Briones, J. L. Pena- Appl. Surf. Sci. 161, (2000) 340.
- [27] Y. Liu, T. Tang, B. Wang, R. Zhai, X. Song, E. Li, H. Wang, H. Yan, Journal of Colloid and Interface Science 320 (2008) 540
- [28]- N.A. Abdul-Manaf, A.R. Weerasinghe, O.K. Echendu, I.M.Dharmadasa, Electro-plating and characterisation of cadmiumsulphide thin films using ammonium thiosulphate as the sulphur source. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **26**(4), 2418–2429 (2015)
- [29] Alam, A.E., Cranton, W.M. & Dharmadasa, I.M. Electrodeposition of CdS thin-films from cadmium acetate and ammonium thiosulphate precursors. *J Mater Sci: Mater Electron* **30**, 4580–4589 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10854-019-00750-1>

## ملخص:

في هذا العمل ، جرت محاولة لتحضير طبقة رقيقة من CdS عن طريق الترسيب الكهربائي النبضي على ركائز الفولاذ اللين باستخدام نظام قطب كهربائي ثلاثي من محلول مائي يحتوي على كبريتات الكاديوم ( $CdSO_4$ ) كمصدر للكاديوم ، ثيوسلفات الصوديوم ( $Na_2S_2O_5 \cdot 5H_2O$ ) كمصدر للكبريت و حمض الأوكساليك كعامل معقد. تم تصور الطلاء باستخدام تحليل SEM ودراسة التوصيف الكهروكيميائي بواسطة مطيافية المعاوقة الكهروكيميائية. الكلمات المفتاحية: الترسيب الكهربائي ، كبريتيد الكاديوم ، acier X70 ، EIS.

## Résumé :

Dans ce travail, on tente de préparer un film mince de CdS par électrodéposition d'impulsions sur des substrats en acier doux en utilisant un système à trois électrodes à partir d'une solution aqueuse contenant du sulfate de cadmium ( $CdSO_4$ ) comme source de cadmium, du thiosulfate de sodium ( $Na_2S_2O_5 \cdot 5H_2O$ ) comme source de soufre et l'acide oxalique comme agent complexant. Le revêtement a été visualisé par analyse MEB et la caractérisation électrochimique est étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique.

Mots-clés: électrodéposition, sulfure de cadmium, acier X70, EIS.

## Abstract:

In this work, an attempt is made to prepare CdS thin film by pulse electrodeposition on mild steel substrates using a three electrode system from an aqueous solution containing cadmium sulphate ( $CdSO_4$ ) as cadmium source, sodium thiosulphate ( $Na_2S_2O_5 \cdot 5H_2O$ ) as sulphur source and oxalic acid as a complexing agent. The coating was visualized using SEM analysis and the electrochemical characterization is studied by the electrochemical impedance spectroscopy.

Key words: electrodeposition , cadmium sulfide, acier X70, EIS.