

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département de génie des procédés

# THÈSE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE  
DOCTORAT EN SCIENCE

Filière: Chimie Industrielle

Présentée par

M<sup>lle</sup> Rafiaa KIHAL

*Intitulée*

**Préparation par électrodéposition de semi-conducteurs en couche minces à base d'étain pour des cellules photovoltaïques**

Soutenue le: 02 Juillet 2018, Devant le Jury composé de:

M. Rachid MERDES	Prof. U. Guelma	Président
M. Abed Mohamed AFFOUNE	Prof. U. Guelma	Rapporteur
Mme Yamina BERREDJEM	Prof. U. Souk Ahras	Examineur
M. Messaoud BENOUNIS	Prof. U. Khenchela	Examineur
M. Mokhtar GHERS	Prof. U. Annaba	Invité

**Année Universitaire: 2017-2018**

الهدف من هذه الأطروحة هو تحضير أشباه النواقل الرقيقة SnS بواسطة تقنية الترسيب الكهربائي على صفائح النحاس و ITO من خلال محاليل كيميائية جديدة. استنادا إلى نتائج البحث، فإن شروط التحليل الكهربائي المثلى قد حددت ودراسة آليات تشكيل رقائق SnS قد تمت. أظهرت النتائج أن إضافة سترات الصوديوم له تأثير قوي على حركية التفاعل الكهروكيميائي وعلى نوعية أفلام SnS المودعة على النحاس إذا ما قورنت مع تلك المودعة على صفائح ITO. هذه النتائج أظهرت أيضا، أن طبقات SnS تتميز ببنية بلورية جيدة و معامل امتصاص مرتفع في المجال المرئي. زيادة على ذلك، أثبتت نتائج التحليل الضوئي الكهروكيميائي والقياسات الكهربائية عن طريق تأثير هول بأن هذه الشرائح الرقيقة هي بمثابة أنصاف النواقل من النوع p. النتائج المتحصل عليها أثبتت أنه من الممكن استخدام أشباه النواقل الرقيقة كبريتيد القصدير (SnS) هته في تصنيع الخلايا الشمسية الضوئية.

**الكلمات المفتاحية:** أشباه النواقل، SnS، الترسيب الكهروكيميائي، سترات الصوديوم، تيوأستמיד، التحليل الضوئي الكهروكيميائي.

L'objectif principal de cette thèse est de tester deux nouveaux bains électrolytiques en vue d'élaborer des semi-conducteurs en couches minces binaires SnS par électrodéposition sur des substrats en verre d'ITO et de cuivre. Les conditions d'électrolyse optimales ont été cernées et les mécanismes de formation de SnS ont été étudiés. Les résultats obtenus montrent que l'addition de citrate de sodium a un effet remarquable sur l'accélération de la cinétique d'électrodéposition et sur la qualité des couches SnS déposées notamment sur les substrats de Cu comparativement aux couches de SnS déposées sur l'ITO. Les couches SnS déposées montraient une meilleure cristallinité et un coefficient d'absorption élevé dans la région visible. De plus, les mesures photo-électrochimiques et effet Hall ont révélé que ces couches se comportent comme des semi-conducteurs de type «p». Les résultats obtenus sont encourageants et indiquent qu'il est possible d'élaborer des semi-conducteurs en couches minces SnS pour des cellules solaires photovoltaïques.

**Mots clés:** Semi-conducteurs, SnS, électrodéposition, citrate de sodium, thioacetamide, photo-électrochimique

The main objective of this thesis is to test new electrolytic baths in order to elaborate SnS thin films by electrodeposition on ITO and copper substrates. Then, the optimum electrolysis conditions were identified and SnS formation mechanisms were studied. The results obtained show that the addition of sodium citrate has a strong effect on the electrochemical reaction kinetics and the quality of the deposited SnS films on Cu than ITO substrates. These films showed good crystallinity and a high coefficient absorption in visible-light region. In addition, p-type semiconductor conduction of SnS was confirmed by photoelectrochemical and Hall effect measurements. The obtained results are encouraging and indicated that it's possible to elaborate SnS thin films for photovoltaic solar cells.

**Keywords:** Semiconductors, SnS, electrodeposition, sodium citrate, thioacetamide, photoelectrochemical

*A Toute ma Famille*

## — Remerciements —

*En premier lieu, je remercie ALLAH pour tout.*

Cette thèse présente mes travaux de recherche effectués au sein du Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM) de l'Université 8 Mai 1945 Guelma, à cette occasion je tiens à remercier Monsieur le Professeur **Mohamed El Hocine BENHAMZA**, de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

J'adresse mes sincères remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur **Abed Mohamed AFFOUNE** pour m'avoir suivi, encadré et soutenu tout au long de ce travail de recherche, malgré son emploi du temps extrêmement chargé. Je lui présente ma plus grande reconnaissance pour m'avoir transmis une partie de son savoir en électrochimie et surtout en électrodéposition. Merci infiniment.

Je suis très honoré par la présence, de Monsieur **Rachid MERDES**, Professeur à l'Université 8 Mai 1945 Guelma, je le remercie d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je tiens également à remercier tous les membres du jury, Madame **Yamina BERREDJEM**, Professeur à l'Université Mohamed Chérif Messaadia Souk Ahras et Monsieur **Messaoud BENOUNIS**, Professeur à l'Université Abbés Laghrour Khenchela d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur **Mokhtar GHERS**, de l'Université Badji Mokhtar Annaba de sa participation au jury comme membre invité.

Bien entendu, je n'ai pas réalisé ce travail seul, la recherche est en effet le fruit d'un travail d'équipe. Je voudrais donc remercier plus sincèrement ma très cher collègue et sœur **Hassiba RAHAL** pour son contribution, son aide constant dans les moments les plus difficiles, ses conseils précieux et sympathie pour la réalisation ce travail.

Je souhaite également à remercier **Mouna NACEF**, **Razika MERIKHI**, **Mohamed CHAOUI**, **Samia RAHAL**, **Houria ALIA**, **Ourida MAHMOUDI** et **Tahar DRABLA** pour leurs aides, conseils et solidarité.

Je remercie aussi toute l'équipe du Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM) de Guelma.

Mes remerciements vont également à Monsieur **Faycal DJAZI**, Professeur à l'Université 20 Août 1955 Skikda pour la caractérisation de MEB et Monsieur **Brahim GHASMI**, Ingénieur du laboratoire à l'Université Mohamed Khider Biskra pour la caractérisation de DRX et Monsieur **Mokhtar GHERS**, Professeur à l'Université Badji Mokhtar Annaba pour la caractérisation UV-visible.

J'exprime mes remerciements à toutes les personnes qui ont, de près ou loin, contribué à la réussite de ce travail.

Enfin, Un grand merci de tout mon cœur à **toute ma famille**, en particulier **mes parents** et tous qui me sont chers, pour m'avoir toujours soutenu et encouragé en tout moment. Je leurs dédie ce travail.

## Table des matières

<i>Liste des tableaux</i> .....	<i>i</i>
<i>Liste des figures</i> .....	<i>ii</i>
<i>Liste des symboles</i> .....	<i>v</i>
<i>Introduction générale</i> .....	01

### Chapitre I

#### **Energie solaire photovoltaïque**

I.1. Introduction.....	05
I.2. Energie solaire.....	05
I.3. Energie solaire photovoltaïque.....	05
I.3.1. Historique du photovoltaïque.....	05
I.3.2. Capacité mondiale totale du photovoltaïque.....	06
I.3.3. Domaines d'applications du photovoltaïque.....	07
I.4. Panneau solaire photovoltaïque.....	08
I.5. Cellule solaire photovoltaïque.....	08
I.5.1. Structure d'une cellule solaire.....	08
I.5.2. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire.....	09
I.5.3. Paramètres physiques des cellules solaires.....	10
I.5.4. Différents types des cellules solaires.....	11
I.5.4.1. Cellules solaires de la première génération.....	11
I.5.4.2. Cellules solaires de la deuxième génération.....	12
I.5.4.3. Cellules solaires de la troisième génération.....	13
I.5.5. Caractéristiques et performances de différentes cellules solaires.....	16
I.5.6. Bilan du rendement de différentes cellules photovoltaïques.....	16
I.6. Semi-conducteurs en couches minces à base d'étain.....	17
I.7. Intérêt et domaines d'application des semi-conducteurs en couches minces SnS.....	18
I.8. Conclusion.....	18
I.9. Références bibliographiques.....	19



## *Chapitre II*

### *Synthèse bibliographique des semi-conducteurs en couches minces SnS*

II.1. Introduction.....	22
II.2. Propriétés de la couche mince SnS.....	22
II.2.1. Propriétés physiques.....	22
II.2.2. Propriétés structurales.....	22
II.2.3. Propriétés électriques.....	23
II.2.4. Propriétés optiques.....	24
II.2.5. Propriétés chimiques.....	24
II.3. Techniques de dépôts des couches SnS.....	24
II.4. Electrodeposition.....	25
II.4.1. Principe de l'électrodeposition.....	25
II.4.2. Aspect thermodynamique de l'électrodeposition.....	26
II.5. Synthèse bibliographique des travaux relatifs à l'électrodeposition de la couche SnS .....	26
II.5.1. Electrolytes .....	27
II.5.1.1. Concentrations et rapports molaires des précurseurs.....	28
II.5.1.2. Concentrations des additifs.....	29
II.5.1.3. pH des électrolytes.....	29
II.5.1.4. Température des électrolytes.....	30
II.5.2. Substrats.....	30
II.5.3. Régimes électriques utilisés pour les dépôts SnS.....	31
II.5.4. Traitement thermique des couches minces SnS.....	31
II.5.5. Mécanismes de déposition des couches SnS.....	32
II.6. Conclusion.....	33
II.7. Références bibliographiques.....	34

### Chapitre III

#### *Dispositifs expérimentaux et techniques de caractérisations*

III.1. Introduction.....	39
III.2. Bains d'électrolyse.....	39
III.3. Electrodes.....	40
III.4. Montage expérimental.....	40
III.5. Méthodes électrochimiques.....	41
III.5.1. Voltampérométrie.....	41
III.5.2. Chronoampérométrie.....	41
III.6. Traitement thermique des couches minces élaborées.....	42
III.7. Techniques de caractérisations des couches minces.....	42
III.7.1. Profilométrie.....	42
III.7.2. Diffraction des rayons X.....	43
III.7.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	46
III.7.4. Microscopie électronique à balayage.....	47
III.7.5. Spectroscopie UV-visible.....	48
III.7.6. Caractérisation photo-électrochimique.....	50
III.7.7. Caractérisation électrique par effet Hall.....	50
III.8. Conclusion.....	52
III.9. Références bibliographiques.....	53

### Chapitre IV

#### *Électrodéposition des couches minces SnS en présence de citrate de sodium pour des cellules solaires*

IV.1. Introduction.....	55
IV.2. Etude électrochimique par voltampérométrie cyclique.....	55
IV.2.1. Etude du comportement électrochimique du thiosulfate de sodium.....	55
IV.2.2. Etude du comportement électrochimique du chlorure d'étain.....	57
IV.2.3. Etude du comportement électrochimique d'un mélange de thiosulfate de	

sodium et de chlorure d'étain.....	57
IV.2.4. Effet du citrate de sodium.....	58
IV.2.5. Effet de la vitesse de balayage.....	59
IV.2.6. Effet du substrat.....	61
IV.3. Elaboration des couches minces SnS.....	62
IV.4. Caractérisation des couches minces SnS.....	63
IV.4.1. Mesure de l'épaisseur.....	63
IV.4.2. Analyse par diffraction des rayons X.....	63
IV.4.2.1. Orientation préférentielle.....	63
IV.4.2.2. Taille des cristallites.....	64
IV.4.2.3. Distances inter-réticulaires et les paramètres de maille.....	65
IV.4.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	65
IV.4.4. Analyse par microscopie électronique à balayage.....	66
IV.4.5. Analyse par spectroscopie UV-visible.....	67
IV.4.5.1. Transmission optique.....	67
IV.4.5.2. Gap optique.....	68
IV.4.6. Mesures photo-électrochimiques.....	69
IV.4.7. Mesures électriques par effet Hall.....	70
IV.5. Conclusion.....	71
IV.6. Références bibliographiques.....	72

## Chapitre V

<p><i><b>Electrodéposition et caractérisation des couches minces SnS en présence de thioacétamide comme précurseur de soufre pour des cellules solaires</b></i></p>
---

V.1. Introduction.....	75
V.2. Etude électrochimique par voltampérométrie cyclique.....	75
V.2.1. Etude du comportement électrochimique du thioacetamide.....	75
V.2.2. Etude du comportement électrochimique du sulfate d'étain.....	76
V.2.3. Etude du comportement électrochimique d'un mélange de thioacetamide et de sulfate d'étain.....	76
V.2.4. Effet de la vitesse de balayage.....	77
V.3. Elaboration des couches minces SnS.....	78

V.4. Caractérisation des couches minces SnS.....	79
V.4.1. Mesure de l'épaisseur.....	79
V.4.2. Analyse par diffraction des rayons X.....	79
V.4.2.1. Orientation préférentielle.....	79
V.4.2.2. Taille des cristallites.....	80
V.4.2.3. Distances inter-réticulaires et les paramètres de maille.....	81
V.4.2.4. Densité de dislocation et la déformation.....	81
V.4.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	81
V.4.4. Analyse par microscopie électronique à balayage.....	82
V.4.5. Analyse par spectroscopie UV-visible.....	83
V.4.5.1. Transmission optique.....	83
V.4.5.2. Gap optique.....	84
V.4.6. Mesures photo-électrochimiques.....	85
V.4.7. Mesures électriques par effet Hall.....	86
V.5. Conclusion.....	87
V.6. Références bibliographiques.....	88
<i>Conclusion générale</i> .....	90
<i>Production scientifique</i> .....	93

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
Tableau I.1	Evénements notables dans l’histoire du photovoltaïque	06
Tableau I.2	Caractéristiques et performances de différentes cellules solaires	16
Tableau II.1	Propriétés physiques de sulfure d’étain	22
Tableau II.2	Valeurs du gap de couches SnS	24
Tableau II.3	Concentrations et rapports molaires des précurseurs	28
Tableau II.4	Concentrations des additifs dans différents électrolytes	29
Tableau II.5	Valeurs de pH de différents électrolytes	29
Tableau II.6	Valeurs de températures de différents électrolytes	30
Tableau II.7	Différents modes de dépôts SnS	31
Tableau II.8	Conditions de traitement thermique de dépôts SnS	31
Tableau III.1	Liste des produits chimiques	39
Tableau III.2	Bains d’électrolyse utilisés pour l’élaboration des couches SnS	39
Tableau IV.1	Comparaison entre les distances inter-réticulaires ( $d$ ) observées et standards de couches SnS	65
Tableau V.1	Comparaison entre les distances inter-réticulaires ( $d$ ) observées et standards de couches SnS	81

## *Liste des Figures*

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
Figure I.1	Capacité mondiale totale du photovoltaïque solaire	07
Figure I.2	Capacité opérationnelle du photovoltaïque solaire dans le monde	07
Figure I.3	Panneau solaire photovoltaïque	08
Figure I.4	Structure de base d'une cellule solaire photovoltaïque	09
Figure I.5	Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	09
Figure I.6	Caractéristique densité de courant-tension d'une cellule photovoltaïque	10
Figure I.7	Cellules (a) monocristallines et (b) poly-cristallines	11
Figure I.8	Cellules de MWT	12
Figure I.9	Cellules au silicium amorphe	12
Figure I.10	Cellules de CdTe	13
Figure I.11	Cellules de CIGS	13
Figure I.12	Cellules multi-jonctions	14
Figure I.13	Cellules photovoltaïques de concentration	14
Figure I.14	Cellules solaires à colorant	14
Figure I.15	Cellules solaires organiques	15
Figure I.16	Cellules à pérovskite hybride	15
Figure I.17	Evolution du rendement de différentes cellules photovoltaïques	17
Figure II.1	Mailles élémentaires de la structure (a) zinc blende et (b) ortho-rhombique du SnS	23
Figure III.1	Montage expérimental	41
Figure III.2	Marque d'une marche sur un substrat	42
Figure III.3	Profilomètre de marque Veeco (Brüker) de type Dektak 150	43
Figure III.4	Schéma de principe de diffraction des rayons X	43
Figure III.5	Diffractomètre de marque Bruker de type D8 Advance	45
Figure III.6	Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de marque Shimadzu de type FTIR-8000 séries	46
Figure III.7	Microscope électronique à balayage de marque Tescan de type Vega 3	47

Figure III.8	Schéma de principe du spectrophotomètre	48
Figure III.9	Spectrophotomètre UV-Vis de marque Perkin Elmer de type Lambda 950 UV-vis-NIR	49
Figure III.10	Montage photo-électrochimique	50
Figure III.11	Schéma de principe de l'effet Hall	51
Figure III.12	Dispositif des mesures électriques par effet Hall	52
Figure IV.1	Voltampérogrammes cycliques des substrats de cuivre dans des solutions contenant (a) 0,1 M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (b) 0,02 M SnCl <sub>2</sub> et (c) 0,02 M SnCl <sub>2</sub> + 0,1 M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> à pH = 1 et à v = 50 mVs <sup>-1</sup>	56
Figure IV.2	Voltammogrammes cycliques obtenues dans des solutions contenant 0,02 M SnCl <sub>2</sub> + 0,1 M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a,c) et 0,02 M SnCl <sub>2</sub> + 0,1 M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,02 M Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> (b,d) sur des substrats de Cu et d'ITO à pH =1 et à v = 50 mVs <sup>-1</sup>	59
Figure IV.3	Voltampérogrammes cycliques des couches SnS électrodéposées sur les substrats de Cu (a) et d'ITO (b) à différents vitesses de balayage dans une solution contenant 0,02 M SnCl <sub>2</sub> + 0,1 M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,02 M Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> . Les inserts montrent l'évolution de la variation de (J <sub>pc</sub> ) en fonction de (v <sup>1/2</sup> )	60
Figure IV.4	Voltampérogrammes cycliques de dépôts SnS obtenues sur les substrats de Cu (a) et d'ITO (b) à pH =1 et à v = 50 mVs <sup>-1</sup>	61
Figure IV.5	Courbes chronoamperométriques de dépôts SnS sur les substrats de Cu (a) et d'ITO (b) obtenus à -1,25 V	62
Figure IV.6	Spectres DRX des couches minces SnS déposées sans citrate de sodium sur le substrat d'ITO (a) et avec citrate de sodium sur les substrats d'ITO (b) et de Cu (c)	64
Figure IV.7	Spectre IRTF du film SnS déposé en présence du citrate de sodium	66
Figure IV.8	Micrographies MEB des films SnS déposés sans citrate de sodium sur le substrat de Cu (a) et avec citrate de sodium sur les substrats de Cu (b) et d'ITO (c)	67
Figure IV.9	Spectre de transmission (T) en fonction de la longueur d'onde (λ) d'une couche mince SnS	68
Figure IV.10	Variation de (αhv) <sup>2</sup> en fonction de l'énergie du photon incident (hv) d'une couche mince SnS	69

Figure IV.11	Spectres de la réponse photoélectrochimique des films SnS déposés avec le citrate de sodium dans le l'obscurité (a) et sous illumination (b)	70
Figure V.1	Voltampérogrammes cycliques obtenus sur des substrats d'ITO dans des solutions contenant (a) 0,1 M CH <sub>3</sub> CSNH <sub>2</sub> ; (b) 0,02 M SnSO <sub>4</sub> et (c) 0,1 M CH <sub>3</sub> CSNH <sub>2</sub> + 0,02 M SnSO <sub>4</sub> à pH = 0,4 et à v = 50 mVs <sup>-1</sup>	77
Figure V.2	Voltampérogrammes cycliques des couches SnS électrodéposées sur des substrats d'ITO à différents vitesses de balayage dans une solution contenant 0,1 M CH <sub>3</sub> CSNH <sub>2</sub> + 0,02 M SnSO <sub>4</sub> . L'insert montre l'évolution de la variation de (J <sub>pc</sub> ) en fonction de (v <sup>1/2</sup> )	78
Figure V.3	Courbe chronoamperométrique de dépôt SnS obtenu à -0,6 V	79
Figure V.4	Spectre DRX de la couche mince SnS déposée sur le substrat d'ITO	80
Figure V.5	Spectre IRTF du film SnS	82
Figure V.6	Micrographie MEB de la couche mince SnS déposée à -0.6 V	83
Figure V.7	Spectre de transmission (T) en fonction de la longueur d'onde (λ) de la couche SnS	84
Figure V.8	Variation de (αhv) <sup>2</sup> en fonction de l'énergie du photon incident (hv) de la couche SnS	85
Figure V.9	Spectres de la réponse photoélectrochimique des films SnS dans l'obscurité (a) et sous illumination (b)	86



## *Liste des symboles*

<b>Symbole</b>	<b>Désignation</b>	<b>Unité</b>
$a_M$	Activité d'une espèce chimique M	
$A$	Absorbance des films	
$\alpha$	Coefficient d'absorption	$\text{cm}^{-1}$
$\beta$	Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction	rad
$d$	Épaisseur de la couche	cm
$d_{hkl}$	Distance inter-réticulaire du pic de diffraction X	Å
$D$	Taille moyennes des cristallites	nm
$\delta$	Densité de dislocation	lines $\text{m}^{-2}$
$\Delta E_p$	Différence de potentiel	V
$\varepsilon$	Déformation	lines <sup>-2</sup> $\text{m}^{-4}$
$E^{\circ}_{(M^{n+}/M)}$	Potentiel standard du couple $M^{n+}/M$	V
$E_g$	Gap optique	eV
$F$	Constante de Faraday	$\text{C mol}^{-1}$
$h$	Constante de Planck	J s
$h\nu$	Énergie d'un photon	eV
$\theta$	Angle de Bragg	rad
$I$	Intensité de courant	A
$I_{ph}$	Courant photo-généré	A
$J$	Densité de courant	$\text{mA cm}^{-2}$
$J_{pc}$	Densité de courant cathodique	$\text{mA cm}^{-2}$
$J_{cc}$	Densité de courant du court-circuit	$\text{mA cm}^{-2}$
$\lambda$	Longueur d'onde de la radiation $\text{CuK}\alpha$	nm
$M$	Masse molaire	$\text{g mol}^{-1}$
$\mu_H$	Mobilité des porteurs de charges	$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
$n$	Nombre des électrons échangés	
$n'$	Ordre de la réfraction	
$N_H$	Concentration des porteurs de charges	$\text{cm}^{-3}$
$P_{cell}$	Puissance générée par la cellule	$\text{W cm}^{-2}$
$P_{in}$	Puissance incidente du rayonnement	$\text{W cm}^{-2}$

$\rho$	Masse volumique	$\text{g cm}^{-3}$
$\rho'$	Résistivité	$\Omega \text{ cm}$
$q$	Charge d'électron	C
$R$	Constante des gaz parfaits	$\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$R_H$	Coefficient de Hall	$\text{cm}^3 \text{ C}^{-1}$
$t$	Temps	s
$T$	Température absolue	K
$T'$	Transmittance	%
$v$	Vitesse de balayage	$\text{mV s}^{-1}$
$v^{1/2}$	Racine carrée des vitesses de balayage	$(\text{mV s}^{-1})^{1/2}$
$V_{co}$	Tension en circuit ouvert	V
$V_H$	Tension de Hall	V
$V_{pm}$	Tension à la puissance maximale	V

# *Introduction générale*

L'augmentation démographique et la croissance économique des grandes nations (Etats-Unis, Europe, Chine, Inde, etc.) vont engendrer un doublement de la demande énergétique d'ici 2050. Actuellement, la production d'énergie provient majoritairement des combustibles fossiles tels que le pétrole, le gaz naturel et le charbon qui engendrent plusieurs problèmes environnementaux comme la pollution et la production de gaz à effet de serre. Sans oublier le fait que ces combustibles sont épuisables.

Il est donc primordial de développer de nouvelles sources d'énergie qui pourront satisfaire la demande sans pour autant contribuer aux problèmes environnementaux actuels. Une des solutions les plus prometteuses pour les futures générations, est l'utilisation de l'énergie solaire qui est une source largement disponible, gratuite, propre et renouvelable. Elle est considérée de plus en plus comme une source énergétique qui pourrait couvrir une part importante de nos besoins en électricité.

La conversion directe de l'énergie solaire en énergie électrique est réalisée au moyen de cellules solaires photovoltaïques. Celles-ci peuvent être fabriquées à partir de divers matériaux semi-conducteurs qui font l'objet de multiples recherches depuis plusieurs décades. Jusqu'à présent, le silicium est le matériau le plus couramment utilisé pour la fabrication des cellules photovoltaïques. Il représente plus de 80 % de la production photovoltaïque mondiale avec des rendements de l'ordre de 20 à 30 %. En raison de sa méthode de production très énergivore et très coûteuse, d'autres matériaux à moindre coût et plus performants apparaissent comme compétitifs par rapport au silicium. Parmi eux, les semi-conducteurs en couche minces de sulfure d'étain (SnS), auxquelles nous nous sommes intéressés au cours de ce travail, sont considérés comme de bons candidats, bons marché et non toxiques.

Dans ce contexte, il est possible de trouver dans les littératures différentes techniques de dépôt de couches SnS qui sont: Dépôt chimique en phase liquide [1], sol-gel [2], spray pyrolyse [3], électrodéposition [4], évaporation thermique [5]. Parmi ces techniques, nous avons choisi la technique d'électrodéposition. Celle-ci est très avantageuse par rapport aux autres techniques, en raison de sa simplicité de mise en œuvre, sa possibilité de déposer de larges surfaces, de donner des couches semi-conductrices plus homogènes et peu coûteuse [4].

Les bains électrolytiques utilisés pour l'électrodéposition des couches SnS contiennent des précurseurs d'étain et de soufre, sans ou avec additifs. L'objectif principal de cette thèse est de tester de nouveaux bains électrolytiques en vue d'élaborer des semi-conducteurs en

couches minces binaires SnS par la technique d'électrodéposition sur des substrats en verre d'ITO et de cuivre. Nous avons proposé deux nouveaux bains: Le premier contient du chlorure d'étain, le thiosulfate de sodium et le citrate de sodium. Le deuxième bain contient du sulfate d'étain et le thioacetamide. Ces bains n'ont pas été encore utilisés dans la bibliographie.

Cette thèse est structurée en cinq chapitres. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique relative à l'énergie solaire photovoltaïque. La structure de la cellule et son principe de fonctionnement sont présentés. Les différents types de cellules solaires ainsi que leurs caractéristiques et leurs performances sont, également, passés en revue. L'intérêt et l'application des semi-conducteurs en couche mince binaire SnS sont mis en lumière.

Le deuxième chapitre décrit la synthèse bibliographique des semi-conducteurs en couches minces SnS. Les propriétés et les différentes techniques d'élaboration de ces couches et plus particulièrement la technique d'électrodéposition sont discutées. Une revue bibliographique approfondie sur les travaux relatifs à l'électrodéposition de la couche SnS est résumée.

Le troisième chapitre est une présentation des dispositifs expérimentaux utilisés pour l'élaboration des couches SnS. Les méthodes électrochimiques utilisées lors de l'électrodéposition et les différentes techniques de caractérisation employées dans cette étude sont décrites.

Le quatrième chapitre regroupe l'ensemble des résultats relatifs à l'élaboration et la caractérisation des couches minces SnS à partir du premier bain. L'influence de l'additif et la nature du substrat sur les propriétés électrochimiques, structurales et morphologiques des couches sont discutées. Les résultats des propriétés optiques, photo-électrochimiques et électriques de couches SnS sont, également, décrits.

Le cinquième chapitre englobe l'ensemble des résultats en rapport avec l'élaboration et la caractérisation des couches SnS à partir du second bain. Les résultats des propriétés électrochimiques, structurales, morphologiques, optiques, photo-électrochimiques et électriques des couches sont discutés.

Les cinq chapitres sont à la fin clôturés par une conclusion générale où, les principaux résultats obtenus sont mis en exergue. Une perspective des travaux avenir est suggérée.

**Références bibliographiques**

- [1] U. Chalapathi, B. Poornaprakash, Si-Hyun Park, *Sol. Energy*, 139 (2016) 238-248.
- [2] P. R. Bommireddy, C. S. Musalikunta, C. Uppala, S. H. Park, *Mater. Sci. Semicond. Proc.*, 71 (2017) 139-144.
- [3] G. G. Ninan, C. S. Kartha, K.P. Vijayakumar, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 120 (2016) 121-125.
- [4] S. Cheng, Y. He, G. Chen, E.C. Cho, G. Conibeer, *Surf. Coating. Tech.*, 202 (2008) 6070-6074.
- [5] N. K. Samani, Z. D. Tafti, H. A. Bioki, M. B. Zarandi, S. Shayegh, *Optik*, 131 (2017) 231-241.

# *Chapitre I*

## *Energie solaire photovoltaïque*

## I.1. Introduction

La consommation mondiale d'énergie augmente avec le développement des technologies. Actuellement, la production d'énergie provient majoritairement des combustibles fossiles tels que le charbon, le pétrole et le gaz naturel qui provoquent plusieurs problèmes environnementaux comme la pollution et la production de gaz à effet de serre.

Donc, il est primordial de développer de nouvelles sources d'énergie renouvelable qui pourront satisfaire à la demande sans pour autant contribuer aux problèmes environnementaux actuels. Une des sources d'énergie renouvelable les plus abondantes est le soleil, qui est disponible en abondance de convertir l'énergie solaire en électricité par des dispositifs photovoltaïques, cette conversion est une voie prometteuse pour exploiter cette source d'énergie durable.

## I.2. Energie solaire

L'énergie solaire fait partie des énergies renouvelables. C'est une source d'énergie qui dépend du soleil. Elle est propre, gratuite, n'émet aucun gaz à effet de serre et disponible partout dans le monde. Elle est considérée de plus en plus comme une source énergétique qui pourrait couvrir une part importante de nos besoins en électricité. Actuellement, il existe deux voies principales d'exploitation de l'énergie solaire [1-3]:

- **Energie solaire thermique:** qui transforme directement le rayonnement en chaleur;
- **Energie solaire photovoltaïque:** qui transforme directement le rayonnement en électricité.

## I.3. Energie solaire photovoltaïque

L'énergie solaire photovoltaïque provient de la transformation directe d'une partie du rayonnement solaire en énergie électrique par des panneaux photovoltaïques composés de cellules solaires.

### I.3.1. Historique du photovoltaïque

Le mot photovoltaïque (PV), vient du grecque «*photo*» qui signifie la lumière et de «*volta*» du nom du physicien qui en 1800 découvrit la pile électrique [1,4,5]. Le Tableau I.1 résume les événements importants de l'histoire du photovoltaïque.



**Tableau I.1:** Evénements notables dans l’histoire du photovoltaïque [4]

Année	Découverte
1839	Physicien Français Edmond Becquerel découvre l’effet photovoltaïque
1883	Fritts réalise des cellules solaires de grande surface à base de sélénium
1954	Des rendements de 6 % sont obtenus: Si (Bell Lab,USA) et Cu <sub>2</sub> S/CdS (Air force, USA)
1955	Hoffman propose des cellules de silicium à 2 % de rendement à 1500 \$/W (USA)
1958	Kearns et Calvin ont démontré l’effet photovoltaïque d’une cellule à base de MgPh
1960	Hoffman propose des cellules de silicium à 10 % de rendement (USA)
1970	Première cellule solaire à hétéro-structures GaAs élaborée par Alferov, Andree et al en URSS
1975	Premier livre de science et de technologie photovoltaïque par Hovel (USA)
1982	Première unité de production de MW avec des cellules Arco Si (Californie, USA)
1985	Cellule à base de Si donne un rendement > 20% sous le rayonnement solaire
1994	Des rendements >30 % avec des cellules à concentration à base de GaInP/GaAs (NREL, USA)
1996	Cellules solaires hybrides à colorants atteignent un rendement de 11% (EPFL Switzerland)
1998	Cellules de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> atteignent un rendement de 19 % (NREL, USA)
2005	Cellules de CIGS dans le marché
2007	Cellules solaires organiques en structure tandem avec un rendement de 6,5 % (UCSB, USA)
2008	Rendement homologué de 5,9 % sur une surface active de 2 cm <sup>2</sup> obtenu par Helaitek, BASF et l’institut de photovoltaïque appliquée (IAPP) de l’université de Dresde (Allemagne)
2009	Cellule de polymère à simple jonction avec un rendement de 6,1 % à base de PCDTBT et PC <sub>70</sub> BM (UCSB, USA)
	Cellule de polymère à simple jonction avec un rendement de 7,4 % à base de PBDTTT-CF et PC <sub>70</sub> BM (Solarmer Energy Inc, Université de California et de Chicago, USA)
2011	Cellules en couches minces Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> atteignent un rendement de 20,3 % (Baden Wuerttemberg, Allemagne)

### I.3.2. Capacité mondiale totale du photovoltaïque

L’Allemagne est le premier producteur de l’énergie photovoltaïque, avec une puissance installée de 16630 MW en 2011. Elle est suivie par l’Italie avec une puissance de 8260 MW. Le Japon est en troisième position avec 6740 MW de puissance installée. On trouve aussi l’Espagne avec 3120 MW et les Etats-Unis avec 3000 MW installés. D’autres pays, comme la Chine et la France, envisagent de développer considérablement cette source

d'énergie [6,7]. Les deux figures ci-après présentent la progression de la capacité mondiale totale du photovoltaïque (1995-2011) dans le monde.

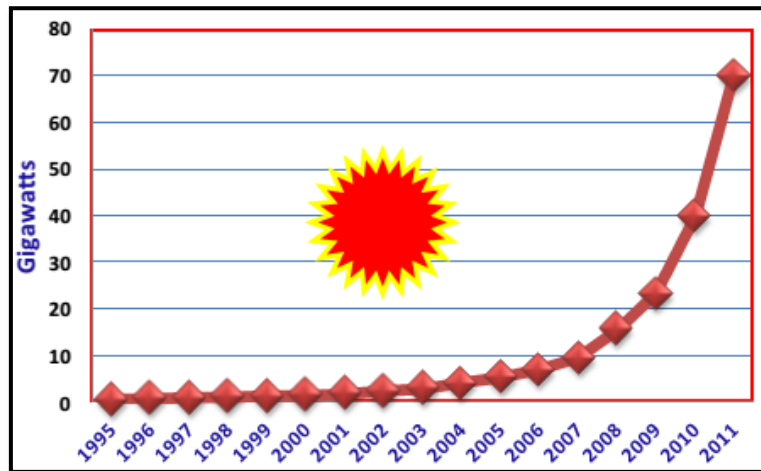


Figure I.1: Capacité mondiale totale du photovoltaïque solaire [7]

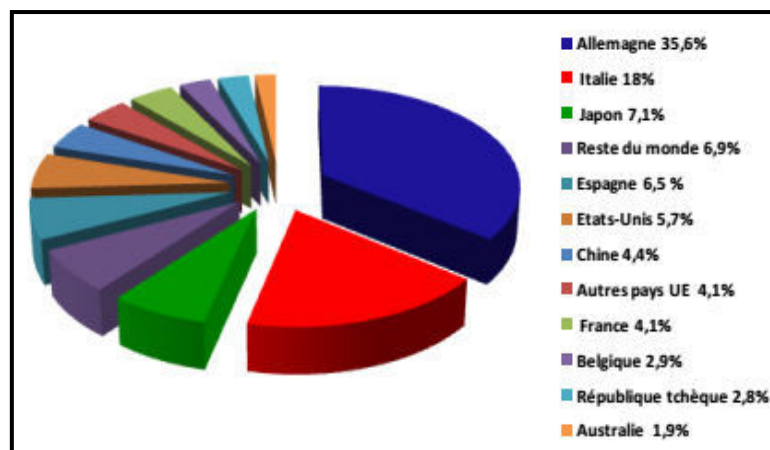


Figure I.2: Capacité opérationnelle du photovoltaïque solaire dans le monde [7]

### I.3.3. Domaines d'applications du photovoltaïque

Les liste des applications du photovoltaïque peut être divisée en deux grandes catégories [1]:

#### I.3.3.1. Applications autonomes

Ces applications non-raccordées à un réseau électrique, on cite:

- Satellites artificiels
- Appareils portable comme: Calculettes, montres, téléphones et micro-ordinateurs.
- Applications professionnelles comme: Relais de télécommunications, balises maritimes, signalisation routière, etc.
- Electrification rurale des sites isolés.

### I.3.3.2. Applications raccordées

Elles sont raccordées au réseau public de distribution d'électricité que l'on peut subdiviser en trois grands domaines:

- Systèmes attachés à un bâtiment
- Systèmes posés sur ou intégrés à des structures
- Parcs photovoltaïques au sol

## I.4. Panneau solaire photovoltaïque

Un panneau solaire est un module photo-électrique transforme la lumière du soleil en électricité, fonctionne comme un générateur électrique du courant continu constitué d'un ensemble de cellules photovoltaïques reliées entre elles électriquement en série et en parallèle. Le panneau est un module de base pour les installations photovoltaïques et notamment les centrales solaires photovoltaïques (Figure I.3). La plupart des modules commercialisés sont composés de 36 cellules en silicium cristallin, délivrent une tension de 12 V et une puissance crête de 100 Wc.

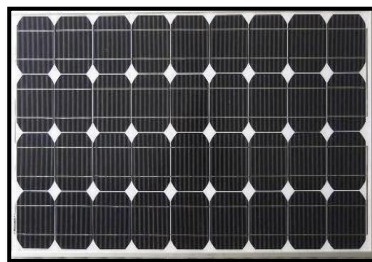


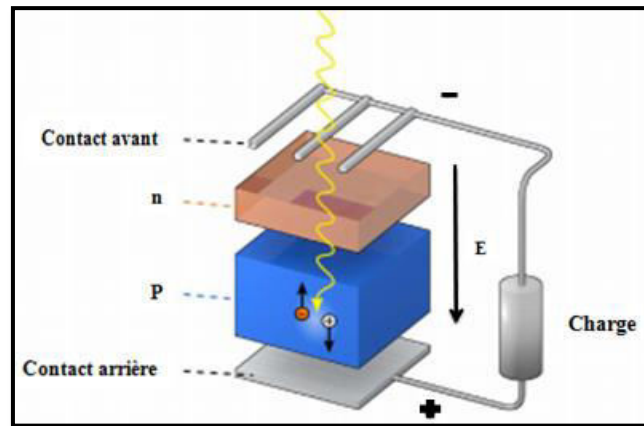
Figure I.3: Panneau solaire photovoltaïque [8]

## I.5. Cellule solaire photovoltaïque

La cellule photovoltaïque, également dénommée cellule solaire. C'est un élément de base d'un système photovoltaïque qui absorbe l'énergie lumineuse et la transforme directement en courant électrique [9,10].

### I.5.1. Structure d'une cellule solaire

La structure la plus simple d'une cellule solaire (Figure I.4) est constituée d'une jonction entre deux zones dopées différemment d'un même semi-conducteur (homo-jonction p-n) ou entre deux semi-conducteurs différents (hétérojonction). Chacune des régions est reliée à une électrode métallique au moyen d'un contact ohmique de faible résistance [4,11].



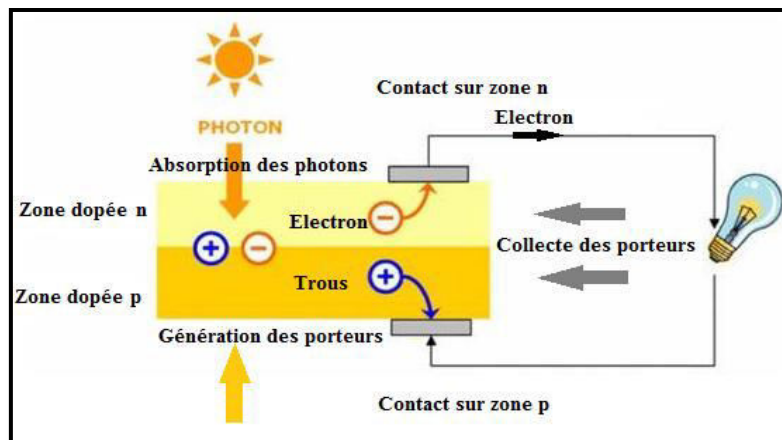
**Figure I.4:** Structure de base d'une cellule solaire photovoltaïque [1]

### I.5.2. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire

Lorsque les photons incidents heurtent la surface du matériau semi-conducteur (Figure I.5), il y aura une création de porteurs de charge dans les différentes zones n, p et la zone de charge d'espace (ZCE). Le comportement des photo-porteurs dépendra de la région:

Au niveau de la zone n ou p, les porteurs minoritaires qui atteignent la zone de charge seront renvoyés par un champ électrique soit dans la zone p pour les trous ou bien dans la zone n pour les électrons. Leur accumulation permettra de créer un photo-courant de diffusion.

Au niveau de la zone de charge, les paires électron/trou résultantes des photons incidents seront séparés par le champ électrique, d'où les électrons vont se diriger vers la région n et les trous vers la région p. Ceci permettra de créer un photo-courant de génération [10].



**Figure I.5:** Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque [10]

### I.5.3. Paramètres physiques des cellules solaires

Pour évaluer les performances d'une cellule photovoltaïque [2,6], on trace la variation de la densité de courant en fonction de la tension. Selon la figure I.6, On définit alors:

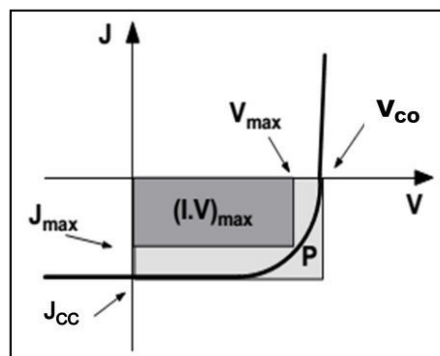
- **Densité de courant de court circuit ( $J_{cc}$ ):** elle est obtenue sur la caractéristique pour une tension de 0 V.
- **Tension en circuit ouvert ( $V_{co}$ ):** elle est mesurée sur la caractéristique à courant nul.
- **$J_{max}$  et  $V_{max}$ :** sont des coordonnées de densité de courant-tension qui maximise la puissance délivrée ( $P_{max}$ ) par la cellule  $J_{max} \times V_{max}$  (rectangle gris foncé). Plus cette zone rectangulaire est grande, plus la caractéristique ressemble à un rectangle d'aire  $V_{co} \times J_{cc}$  (rectangle gris clair).
- **Facteur de forme (FF):** est le rapport des aires de ces deux rectangles. Ce facteur permet de qualifier la qualité de la cellule PV.

$$FF = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{co} \times J_{cc}} \quad (I.1)$$

- **Rendement ( $\eta$ ):** est un paramètre clef de la productivité des cellules s'exprime par le rapport:

$$\eta = \frac{P_{cell}}{P_{in}} = \frac{V_{co} \times J_{cc} \times FF}{P_{in}} \quad (I.2)$$

Où  $P_{cell}$ : est la puissance générée par la cellule,  $P_{in}$ : est la puissance lumineuse incidente du rayonnement lumineux éclairant la cellule ( $Wcm^{-2}$ ). Le rendement est souvent exprimé en pour-cent.



**Figure I.6:** Caractéristique densité de courant-tension d'une cellule photovoltaïque [2]

## I.5.4. Différents types des cellules solaires

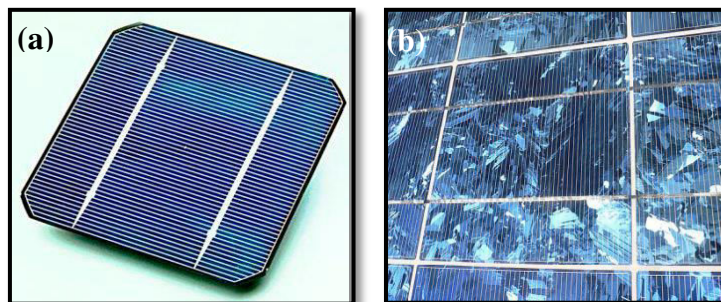
Il existe une grande variété de cellules solaires qui peuvent être regroupées, en trois générations à savoir:

### I.5.4.1. Cellules solaires de la première génération

Cette génération est la plus répandue dans le marché des panneaux photovoltaïques et largement commercialisée, elle est basée sur l'utilisation de plaquettes en silicium cristallin sciées à partir de lingots de silicium.

#### I.5.4.1.1. Silicium cristallin

Le silicium cristallin (mono ou poly-cristallin) est utilisé comme matériau absorbeur (Figure I.7). Ce matériau a pour avantage d'être très abondant dans la croûte terrestre. Actuellement, le marché mondial du photovoltaïque est dominé par les cellules de ce type (plus de 80% de parts). Il offre un rendement élevé (15 à 25 %). Mais, l'inconvénient de cette technologie est l'utilisation d'un silicium très pur; dont l'épaisseur est d'environ 200  $\mu\text{m}$ , ce qui entraîne des coûts de matière première élevés [1,5].



**Figure I.7:** Cellules (a) monocristallines et (b) poly-cristallines [12]

#### I.5.4.1.2. Cellules de MWT

Les cellules de MWT (Metal Wrap Through) sont innovantes et parviennent à améliorer le rendement des cellules poly-cristallines (poly-Si). En soudant les connexions électriques sur les faces arrière pour réduire le nombre de contacts électriques sur les faces avant (Figure I.8). Ces cellules atteignent un rendement supérieur à 20 %. La technologie MWT présentera en 2020 plus de 60 % du marché mondial. L'avantage de celles-ci est l'utilisation de substrats à faible coût [13].



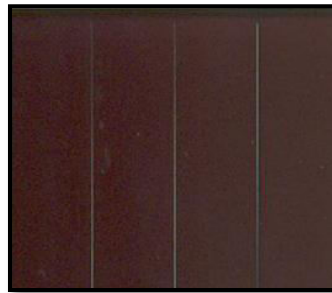
**Figure I.8:** Cellules de MWT [13]

#### **I.5.4.2. Cellules solaires de la deuxième génération**

La seconde génération de cellules est basée sur les matériaux en couches minces. Elle permet d'utiliser des couches semi-conductrices absorbent beaucoup plus fines d'environ 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, au lieu de 200  $\mu\text{m}$  nécessaires pour les cellules au silicium monocristallin [1,14]. Les principaux matériaux utilisés comme absorbent en couches minces sont:

##### **I.5.4.2.1. Silicium amorphe**

Le silicium amorphe (a-Si) est apparu en 1976. Sa structure atomique est désordonnée, non cristallisée, mais il possède un coefficient d'absorption supérieur à celui du silicium cristallin (c-Si). Les cellules PV à base de silicium amorphe (Figure I.9) sont les cellules les moins chères du marché mais le rendement de conversion théorique est faible d'environ 25 %. Actuellement, le rendement record est de 10,7 % [6].



**Figure I.9:** Cellule en silicium amorphe [12]

##### **I.5.4.2.2. Cellules à base de tellure de cadmium (CdTe)**

First Solar est la principale société productrice de cellules PV à base de CdTe (Figure I.10). Un rendement record d'environ 21,5 % a été obtenu en février 2015. Cependant, la présence de cadmium, qui est un matériau toxique, et la rareté du tellure risquent de limiter fortement leur développement malgré un rendement très intéressant [6].



**Figure I.10:** Cellules de CdTe [15]

#### **I.5.4.2.3. Cellules à base de di-séléniure de cuivre et d'indium (CIS)**

Les cellules de CIS sont des matériaux très prometteurs pour la conversion PV avec une bande interdite de 1 eV (Figure I.11). Cependant, la substitution partielle d'atomes d'indium par des atomes de gallium permet d'augmenter la valeur de bande interdite jusqu'à 1,7 eV. Le rendement record obtenu avec le matériau CIGS est de 20,4 % [6].



**Figure I.11:** Cellules de CIGS [16]

#### **I.5.4.3. Cellules solaires de la troisième génération**

Cette génération est encore au stade de la recherche. Leur développement est très actif, pour minimiser les inconvénients et les obstacles rencontrés dans les générations précédentes [10,13,16]. Les principales cellules de cette génération sont:

##### **I.5.4.3.1. Cellules multi jonctions**

Elles sont conçues à partir de plusieurs cellules superposées (GaInP/GaInAs/Ge) ayant des bandes d'énergie différentes (1,8eV/1,4eV/0,67eV) pour absorber le maximum du spectre solaire et d'avoir le plus haut rendement possible 40% en laboratoire (Figure I.12). Elles sont utilisées pour des applications spatiales à cause du coût de fabrication très élevé [10].



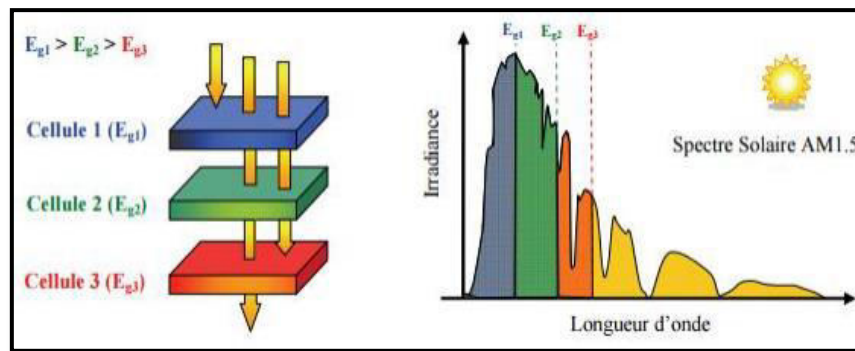


Figure I.12: Cellules multi-jonctions [17]

#### I.5.4.3.2. Cellules photovoltaïques à concentration (CPV)

Les cellules CPV utilisent des dispositifs optiques tels que: les miroirs paraboliques ou les lentilles, permettent aussi d'augmenter le courant et par conséquent le rendement de conversion (Figure I.13). La société Solar Junction a récemment obtenu des rendements record d'environ 43,5 % [18].



Figure I.13: Cellules photovoltaïques de concentration [19]

#### I.5.4.3.3. Cellules solaires à colorant (Gratzel)

Elles sont développées dans le début des années 90 par le Pr Graëtzl et son équipe de recherche, s'inspirant du phénomène de la photo-synthèse. Elles se caractérisent par leur simple fabrication, leur longue durée de vie et de leur stabilité au fil des années (Figure I.14). Actuellement, ce genre de cellules représente un rendement de 10,4 % en laboratoire obtenu par la société Sharp [10, 20-22].



Figure I.14: Cellules solaires à colorant [21]

#### I.5.4.3.4. Cellules solaires organiques

Ce genre de cellules se compose d'une couche active, constituée à son tour de plusieurs couches de polymère (Figure I.15). Cette couche active est prise en sandwich entre deux couches conductrices. Généralement, une de ces couches est transparente d'une épaisseur ne dépassant pas les 10 nm. Elles sont encore à l'état de recherche avec des rendements ne dépassant pas 5 % [10].



**Figure I.15:** Cellules solaires organiques [22]

#### I.5.4.3.5. Cellules à pérovskite hybride

Ces cellules sont basées sur la technologie de Grätzel. Elles sont notées depuis 2013 comme des nouvelles cellules à bas coût. Celles-ci embarquent un matériau de type pérovskite hybride d'halogénure de plomb méthylammonium ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) en lieu et place du colorant. Elles offrent un rendement de 20% et pouvant certainement atteindre les 25% (Figure I.16). L'un des nombreux avantages de ces cellules est que l'énergie peut être générée même avec de faibles luminosités (conditions nuageuses, ombragées, etc.) [11].



**Figure I.16:** Cellules à pérovskite hybride [23]

### I.5.5. Caractéristiques et performances de différentes cellules solaires

Tableau I.2 résume les principales caractéristiques et performances relatifs aux trois générations de cellules solaires citées auparavant [24]:

**Tableau I.2:** Caractéristiques et performances de différentes cellules solaires

Cellules	Génération	Rendement record (%)	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Flexibilité	Inconvénients majeurs
Silicium monocristallin	1	25	200-350	Non	Poids Rigidité
Silicium polycristallin	1	20,4	200-350	Non	Poids Rigidité
Silicium amorphe	2	13,4	1	Oui	Rendement
Tellurure de cadmium	2	21,5	2-8	Oui	Eléments toxiques et rares
Cuivre-Indium Gallium-Sélénium	2	20,4	1-2	Oui	Eléments rares
Organique	2	11,1	0,1	Oui	Fatigue non maîtrisée
Concentration solaire	3	43,5	non connu	Non	Doit suivre le soleil
Gratzel	3	15	1	Oui	Rendement

### I.5.6. Bilan du rendement de différentes cellules photovoltaïques

La Figure I.17 présente l'évolution temporelle du rendement de différentes générations de cellules solaires, réalisé par le laboratoire national des énergies renouvelables (NREL) à Golden, Colorado (USA).

De l'année 1975 à nos jours, on voit la grande efficacité de cellules monocristallines (c-Si) représentées en bleu dont le rendement dépasse les 25%, jusqu'à côtoyer les 45 % pour les poly-jonctions représentées en violet. En effet, le CdTe à 19,6 % talonne le poly-Si (20,4 %) tandis que le CIGS le dépasse de 0,4 points comme représenté en vert.

Toutefois, cette figure ne reflète absolument pas la réalité industrielle. Par exemple, les cellules organiques (en rouge) ne disposent pas encore la stabilité physico-chimique nécessaire pour une production d'électricité viable. En revanche, le c-Si (environ 87,9%) inonde le marché PV malgré ses coûts de production toujours trop élevés liés aux opérations coûteuses de purification de silicium. Les couches minces sont arrivées à la maturation industrielle, constituent donc une bonne alternative [13,14,20].

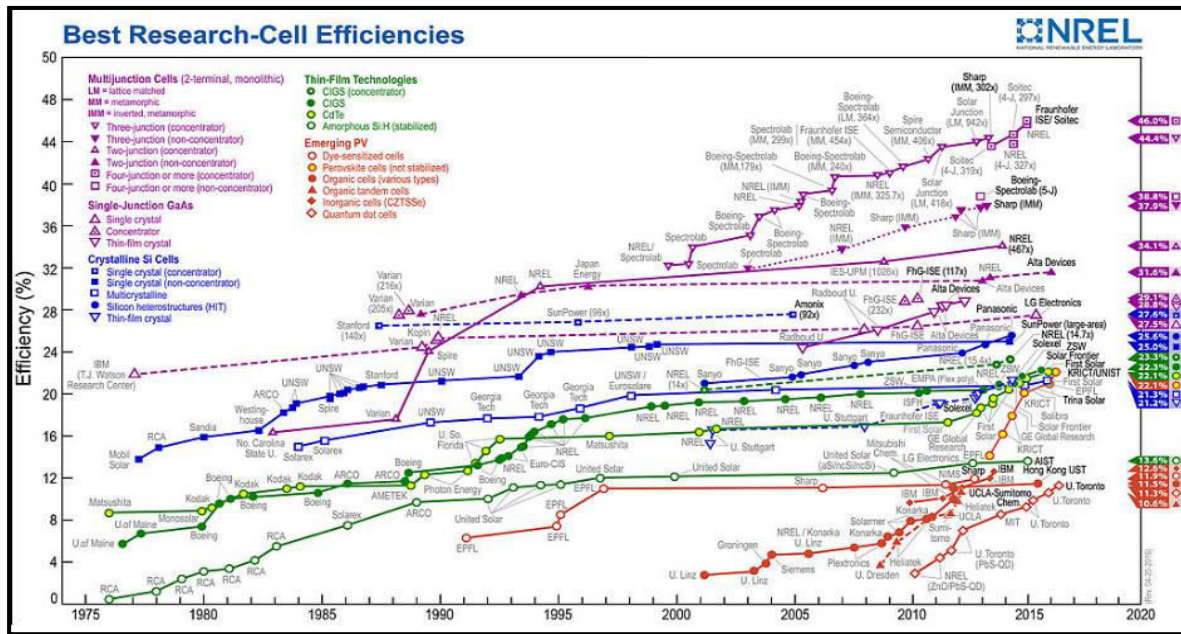


Figure I.17: Evolution du rendement de différentes cellules photovoltaïques [13]

### I.6. Semi-conducteurs en couches minces à base d'étain

Les principaux matériaux qui ont été utilisés en tant qu'absorbeur dans les dispositifs photovoltaïques sont le silicium ainsi que toutes ses formes. Il est l'un des éléments les plus abondants sur terre et parfaitement stable. En plus, le silicium est le matériau le plus utilisé à ce jour dans le marché mondial du photovoltaïque pour la réalisation des cellules solaires cristalline, polycristalline et amorphe. Mais l'inconvénient majeur de celui-ci réside dans sa nécessité d'une grande quantité d'énergie pour obtenir du cristal pur. Les coûts de développement d'un panneau solaire en silicium sont chers à la production, donc à la vente et nécessite aussi une technologie avancée. Malgré que celui-ci ne soit pas le semi-conducteur idéal pour la conversion photovoltaïque [25]. Car, sa structure électronique présente un gap indirect (1,12 eV) ne correspondant donc pas exactement au maximum d'intensité du spectre solaire. Par conséquent, l'absorption du rayonnement solaire par le silicium sera plus faible que celles des semi-conducteurs à gap direct.

Dans ce sens, et pour des raisons environnementales et dans le but d'augmenter le courant de génération dans le domaine du visible et de diminuer les coûts de production. La plupart des littératures sont en forte croissance et ont été basées sur le développement et l'exploitation des semi-conducteurs en couches minces à base d'étain; binaire (SnS, SnSe, SnTe et SnO<sub>2</sub>), ternaire (SnS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>, Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>4</sub> et Cu<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub>) et quaternaire (Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>) qui

pourrait remplacer le Si, CuInGaSe<sub>2</sub>, AsGa et CdTe pour éviter le cadmium qui est toxique et les éléments rares comme In, Ga, Se et Te.

### **I.7. Intérêt et domaines d'application des semi-conducteurs en couches minces SnS**

Le choix d'un semi-conducteur est primordial puisqu'il définit la plage d'absorption de la cellule solaire. Parmi les semi-conducteurs en couches minces à base d'étains binaires envisagés précédemment, la couche SnS occupe une place de choix car, elle présente des caractéristiques tout à fait intéressantes. En effet, c'est un semi conducteur à gap direct (1-1,3 eV) avec un type de conduction « p », possède une structure cristalline orthorhombique. Il est un coefficient d'absorption ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) plus élevé que GaAs et CdTe et un taux de conversion égale à 25 %. Les éléments constitutifs de cette couche sont abondants dans la nature et non toxique comparativement aux autres éléments comme le: Cd et Se, etc.

Ces hétérojonctions présentent des caractéristiques électriques et optiques intéressantes. Les couches SnS ont prouvé leur capacité de mesure dans les domaines de: photo-détecteur IR, les écrans plats, les lasers de diode, les capteurs chimiques, les dispositifs thermoélectriques et thermo-photovoltaïques. Ainsi que, les cellules solaires photovoltaïques [26-28]. Donc, notre étude s'est articulée autour de semi-conducteurs en couche mince binaire SnS, puisque c'est un semi conducteur très intéressant et non toxique.

### **I.8. Conclusion**

Dans ce chapitre, une étude bibliographique sur l'énergie solaire photovoltaïque a été présentée en commençant par quelques notions de base sur la cellule solaire, sa structure et son principe de fonctionnement. Egalement, les différents types de cellules solaires, leurs caractéristiques et leurs performances ont été abordés. Le bilan du rendement de différentes cellules photovoltaïques a été, ensuite, rapporté. Une description générale des semi-conducteurs en couche minces à base d'étain a été faite et l'intérêt ainsi que l'application des semi-conducteurs en couche mince binaire SnS ont été mis en lumière.

## I.9. Références bibliographiques

- [1] C. Roger, Développement de cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats métalliques, Thèse de Doctorat de L'Université de Grenoble, (2006).
- [2] R. Bettignies, Cellules photovoltaïques organiques dérivées de nouveaux systèmes conjugués, Thèse de Doctorat de l'Université d'Angers, (2003).
- [3] F. Abdo, Croissance de couches minces de silicium par épitaxie en phase liquide à basse température pour applications photovoltaïques, Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2007).
- [4] O. Meglali, Etude de l'influence des conditions de dépôt sur les propriétés physico-chimiques des couches minces  $\text{CuXY}_2$  (X: Al, In; Y: Se, Te), Thèse de l'Université de Constantine 1, (2014).
- [5] D. Diouf, Cellules photovoltaïques de silicium à hétérojonctions et à structure interdigitée en face arrière, Thèse de Doctorat de l'Université de Paris Sud 11, (2010).
- [6] V. Foncrose, Nanocristaux, films et cellules photovoltaïques de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SSe})_4$  par impression d'encre, Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse, (2015).
- [7] M. L. Louazene, Contribution à l'optimisation des systèmes photovoltaïques utilisés pour l'irrigation dans les zones sahariennes-application zone Ouargla, Thèse de Doctorat de l'Université el hadj Lakhdar de Batna, (2015).
- [8] M. Hamdi, Caractérisations cristallochimiques et études des propriétés électriques des composés  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}, \text{Si})\text{S}_4$  pour des applications photovoltaïques, Thèse de Doctorat de l'Université de Sfax et de Nantes, (2015).
- [9] T. Tafticht, Analyse et commande d'un système hybride photovoltaïque éolien, Thèse de Doctorat de l'Université de Québec, (2006).
- [10] M. Mimoune, Etude des capteurs photovoltaïques basés sur les nanotechnologies, Thèse de Doctorat de l'Université de Québec, (2016).
- [11] Z. El Jouad, Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques, Thèse de Doctorat de l'Université d'Angers, (2016).
- [12] [http://www.sunflower-solar.com/index\\_fr.php?act=content&scheduler\\_id=3629](http://www.sunflower-solar.com/index_fr.php?act=content&scheduler_id=3629)
- [13] F. Bandou, Contribution à l'analyse des performances électriques et thermiques des modules photovoltaïques de différentes technologies, Thèse de Doctorat de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2015).
- [14] H. Cherfouh, Fabrication et caractérisation d'une nouvelle électrode composite  $\text{CuInS}_2$  /graphène pour application dans une cellule photovoltaïque électrochimique, Thèse de

Doctorat de l'Université de Québec, (2015).

[15] <http://clusters.wallonie.be/tweed-fr/nouveau-record-d-efficacite-pour-une-cellule-solaire-en-cdte.html?IDC=3441&IDD=37729>

[16] P. Pière, Optimisation du transfert d'énergie dans les systèmes photovoltaïques, Thèse de Doctorat de l'Université de Metz, (2011).

[17] T. Rousseau, Elaboration et caractérisation de cellules solaires organiques à base de nouvelles classes de matériaux actifs, Thèse de Doctorat de l'Université d'Angers, (2011).

[18] <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/solaire-photovoltaïque>

[19] S. Benghabrit, Elaboration et caractérisation de couches minces CdS par bain chimique CBD pour application photovoltaïque, Thèse de Doctorat de l'Université de Mohamed Boudiaf d'Oran, (2015).

[20] B. Polteau, Etude de semiconducteurs de type p nanostructurés à base de métaux de transition pour une application en DSSC-p, Thèse de l'Université de Rennes 1, (2016).

[21] M. Grau, Réalisation de nouvelles structures de cellules solaires photovoltaïques à partir de couches minces de silicium cristallin sur substrat de silicium préparé par frittage de poudres, Thèse de Doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2012).

[22] <https://lenergeek.com/2016/02/17/cellules-solaires-organiques-heliatek-atteint-un-rendement-record/>

[23] <http://www.lechodusolaire.fr/rendement-de-conversion-8-en-perovskite-225-en-silicium-cristallin/>

[24] <http://www.futura-sciences.com/planete/dossiers/developpement-durable-cellules-photovoltaïques-coeur-panneaux-solaires-1688/page/15/>

[25] A. Benmeddour, Etude et simulations numériques des contraintes thermomécaniques dans le silicium photovoltaïque, Thèse de Doctorat de l'Université Frères Mentouri de Constantine, (2010).

[26] N. K. Samani, Z. D. Tafti, H. A. Bioki, M. B. Zarandi, S. Shayegh, *Optik*, 131 (2017) 231-241.

[27] P. R. Bommireddy, C. S. Musalikunta, C. Uppala, S.H. Park, *Mater. Sci. Semicond. Proc.*, 71 (2017) 139-144.

[28] U. Chalapathi, B. Poornaprakash, Si-Hyun Park, *Sol. Energy*, 139 (2016) 238-248.

## *Chapitre II*

*Synthèse bibliographique des semi-conducteurs en couches minces SnS*



## II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous faisons le point sur les recherches entreprises sur les semi-conducteurs en couches minces de sulfure d'étain pour des cellules photovoltaïques. Dans un premier temps, nous décrivons les propriétés de la couche absorbante SnS, ainsi que, les différentes techniques d'élaboration et plus particulièrement la technique d'électrodéposition.

Dans un second temps, une bibliographie approfondie sera passée en revue sur les travaux relatifs à l'électrodéposition de la couche SnS. Puis, les mécanismes de formation et le traitement thermique de cette couche seront abordés.

## II.2. Propriétés de la couche mince SnS

Les recherches réalisées sur les propriétés du composé binaire SnS concernent principalement ses propriétés physiques, structurales, électriques, optiques et chimiques. Ces propriétés s'avèrent très importantes pour ce matériau semi-conducteur qui peut jouer un rôle considérable dans les cellules photovoltaïques [1].

### II.2.1. Propriétés physiques

Les propriétés physiques de sulfure d'étain sont regroupées dans le tableau II.1.

**Tableau II.1:** Propriétés physiques de sulfure d'étain

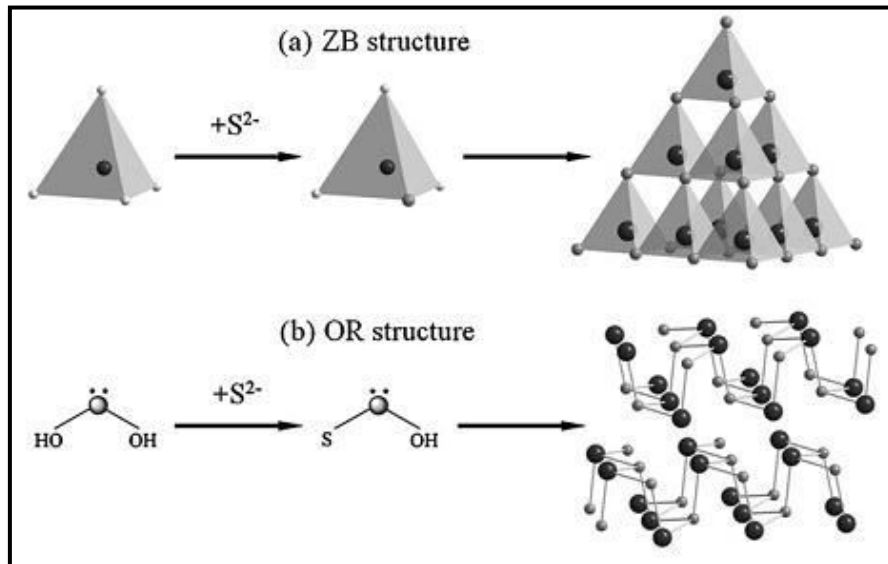
Propriété	Valeur
Paramètres de maille	$a = 4,3291 \text{ \AA}$ $b = 11,1923 \text{ \AA}$ $c = 3,9838 \text{ \AA}$
Masse volumique	$5,22 \text{ g cm}^{-3}$
Masse molaire	$150,76 \text{ g mol}^{-1}$
Point de fusion	$882 \text{ }^\circ\text{C}$
Point d'ébullition	$1230 \text{ }^\circ\text{C}$
Energie gap	$1,3 \text{ eV}$

### II.2.2. Propriétés structurales

La structure de sulfure d'étain est étroitement liée à la structure du phosphore noir et peut être considéré soit comme une déformation de la structure de NaCl ou d'un analogue de la structure binaire de l'arsenic [2].

D'après la littérature, les résultats des propriétés structurales obtenues par la diffraction aux rayons X des couches SnS réalisées par la technique d'électrodéposition

montrent que ce matériau peut se présenter sous deux états de structure cristalline: Zinc blende [3-6] et orthorhombique [7-28]. Celle-ci est la structure cristalline la plus dominante, inventée par Hoffman en 1935. Elle possède théoriquement les paramètres de maille suivants:  $a = 4,3291 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,1923 \text{ \AA}$  et  $c = 3,9838 \text{ \AA}$  selon la fiche JCPDS no 00-039-0354 [29,30].



**Figure II.1:** Mailles élémentaires de la structure (a) zinc blende et (b) orthorhombique du SnS [2,30]

Les mailles élémentaires des deux structures; zinc blende (ZB) et orthorhombique (OR) sont présentées sur la figure ci-dessus. A partir de ces deux structures, nous remarquons que la structure zinc blende est plus dure et compacte que celle de l'orthorhombique. En effet, la structure OR est formée par des feuilles qui sont reliées par des forces de Vander Waals (faibles forces). D'après la littérature, le matériau semi-conducteur en couche mince de sulfure d'étain peut se présenter sous plusieurs variétés de phases telles que: SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, SnS<sub>2</sub> et Sn<sub>3</sub>S<sub>4</sub> [31] dû aux caractéristiques de collage d'étain et de soufre. Parmi ces phases, le matériau SnS est le plus stable et le plus fréquent.

### II.2.3. Propriétés électriques

Les propriétés électriques (concentration des porteurs de charges, mobilité, résistivité et la conductivité électrique) des matériaux semi-conducteurs sont importantes pour l'obtention des meilleures performances des cellules photovoltaïques. Elles résultent principalement du déplacement des porteurs de charges dans le matériau.

D'après la littérature, la couche mince SnS est un semi conducteur de type p, possède une concentration des porteurs de charges allant de  $10^{13}$  à  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  [32-35]. Elle est

caractérisée aussi par une mobilité de l'ordre de  $0,12-532,66 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [32,35] et par une résistivité variant entre  $3,1-700 \Omega \text{ cm}$  [33,34].

#### II.2.4. Propriétés optiques

De nombreuses raisons ont fait que le sulfure d'étain est devenu le matériau semi-conducteur prédominant. Comme nous l'avons déjà indiqué, le composé SnS est caractérisé par une énergie gap qui peut avoisiner l'optimum théorique (1,5 eV) permettant une absorption maximale de l'énergie solaire incidente, ce qui permet de l'utiliser en tant qu'absorbeur dans les cellules photovoltaïques. Ses valeurs du gap ( $E_g$ ) sont résumées dans le tableau. II.2.

**Tableau. II.2:** Valeurs du gap de couches SnS

<b>E<sub>g</sub> (eV)</b>	1,16	1,27	1,32-1,35	1,4	1,6	1,79-1,8	1,9
<b>Référence</b>	[36]	[37]	[38-43]	[44]	[45]	[46, 47]	[47]

#### II.2.5. Propriétés chimiques

Le sulfure d'étain est un composé chimique de formule SnS. Il se présente sous la forme d'un solide sombre grisâtre ou brunâtre, insoluble dans l'eau mais soluble dans l'acide chlorhydrique concentré ainsi que dans le sulfure d'ammonium. En plus, les éléments constitutifs de sulfure d'étain sont abondantes et non toxiques [29,48].

### II.3. Techniques de dépôts des couches SnS

La qualité des couches minces est une nécessité grandissante pour le bon fonctionnement des cellules solaires photovoltaïques à haut rendement. En effet, la technologie de couches minces semi-conductrices s'oriente vers des techniques très répandues qui permettent d'obtenir des dépôts avec des propriétés agréables. Dans ce contexte, il est possible de trouver dans la littérature des techniques physiques et chimiques de dépôts qui sont:

- **Techniques physiques:** Comprennent les méthodes de croissance par évaporation ou par éjection de matériaux à partir d'une source d'évaporation ou de pulvérisation sur un substrat. Par exemple: Evaporation thermique [45], évaporation par faisceau d'électrons [49], solvo-thermique [50], ablation laser [29], dépôt physique en phase vapeur [51] et évaporation sous vide [52].

- **Techniques chimiques:** Dépendent d'une réaction chimique entre des précurseurs liquides ou gazeux, pour former un dépôt solide sur un substrat. Les méthodes chimiques sont les plus utilisés industriellement en raison de la meilleure qualité des couches minces obtenus. Nous citons à titre exemple: Dépôt chimique en phase liquide [53], dépôt chimique en phase gazeuse assisté par plasma [36], sol-gel [54], spray pyrolyse [55,56], électrodéposition [57,11], couche ionique successive d'absorption et de réaction [58], etc.

Parmi toutes ces techniques, notre intérêt s'est focalisé plus particulièrement sur la technique d'électrodéposition car c'est une technique très avantageuse par rapport aux autres techniques, en raison de sa simplicité de mise en œuvre, de donner des couches semi-conductrices plus homogènes et peu coûteuses [57].

## II.4. Electrodéposition

### II.4.1. Principe de l'électrodéposition

L'électrodéposition est une technique de dépôt des couches minces en phase liquide qui se fonde sur des réactions électrochimiques provoquées par une source de courant externe. Elle consiste à l'électroréduction des ions métalliques en solution [3-28]. Dans ce cas, deux électrodes sont nécessaires: une électrode de travail, substrat sur lequel est réalisé le dépôt, et une contre électrode qui a pour rôle de conduire le 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) [59-62]. Des dépôts par impulsions de courant ou de tension peuvent être, également, réalisés. L'électrodéposition dépend de nombreux paramètres parmi lesquels on cite les suivants:

- Nature du substrat et son état de surface;
- Bain d'électrodéposition (concentrations des précurseurs, additifs, pH, électrolyte support, température);
- Potentiel ou la densité de courant imposé;
- Temps de dépôt.

### II.4.2. Aspect thermodynamique de l'électrodéposition

Dans le cas d'un système électrochimique simple, une seule réaction électrochimique se déroule pour une gamme de potentiel donnée. Ici on considère le couple formé par un ion métallique  $M^{n+}$  en solution avec un métal  $M$ ,  $n$ : étant le nombre d'électrons impliqués dans la réaction [59].



A courant nul (circuit ouvert), il résulte de ces échanges un potentiel d'électrode mesuré par rapport à une électrode de référence. Ce potentiel est donné par la relation de Nernst, qui tient compte des activités des ions métalliques en solution:

$$E_{eq} = E^{\circ}(M^{n+}/M) + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \right) \quad (\text{II.2})$$

Sachant que:

$R$ : Constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ),

$T$ : Température absolue (K),

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

$a_{M^{n+}}$ : Activité de l'espèce  $M$ ,

$E^{\circ}_{(M^{n+}/M)}$ : Potentiel standard du couple  $M^{n+}/M$ .

Pour réaliser un dépôt par électrolyse, on applique alors un potentiel «E» inférieur au potentiel d'équilibre, une densité de courant «J» circule. La réaction est alors favorisée dans le sens de la réduction:  $M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M \downarrow$

### II.5. Synthèse bibliographique des travaux relatifs à l'électrodéposition de la couche SnS

La recherche dans le domaine du développement et d'exploitation de la couche SnS élaboré par la technique d'électrodéposition sont en forte croissance.

Tout d'abord, nous allons nous pencher sur les différents électrolytes et substrats utilisés pour fixer les conditions d'électrolyse. De plus, les mécanismes de formation et le traitement thermique de cette couche seront décrits.

### II.5.1. Electrolytes

Avant de citer les électrolytes utilisés pour l'électrodéposition de couches SnS, nous évoquerons les différents précurseurs d'étain et de soufre ainsi que les additifs utilisés pour l'électrodéposition de cette couche.

#### ➤ Précurseurs d'étain

Les précurseurs d'étain les plus répandus et les plus utilisés selon la littérature sont: le dichlorure d'étain ( $\text{SnCl}_2$ ) [3-5] et le sulfate d'étain ( $\text{SnSO}_4$ ) [9-11].

#### ➤ Précurseurs de soufre

Les précurseurs de soufre les plus utilisés pour l'électrodéposition de couches SnS sont: le thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) [3-8,10-13,24,26] et thiocyanate de potassium ( $\text{KCSN}$ ) [9]. Par ailleurs, nous avons trouvé dans la littérature que le thioacetamide ( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ) a été utilisé en tant que source de soufre pour la préparation des dépôts de chalcogénures en couches minces ( $\text{SnS}$  [2,63],  $\text{ZnS}$  [64],  $\text{FeS}$  [65] et  $\text{MnS}$  [66]) par la technique de dépôt chimique (CBD).

#### ➤ Additifs

Les additifs les plus utilisés pour l'électrodéposition de la couche SnS sont: Ethylène diamine tétraacétique (EDTA) [3-5,10,11], triéthanolamine (TEA) [6] et l'acide tartarique [27, 67-69]. D'autres additifs sont également utilisés pour la préparation des couches minces de chalcogénures. Parmi eux, le citrate de sodium ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$ ), qui a été utilisé pour divers couches telles que:  $\text{SnTe}$  [70],  $\text{ZnTe}$  [71],  $\text{ZnS}$  [72] et  $\text{ZnSe}$  [73]. Il a été également utilisé dans l'élaboration des couches de chalcogénures par CBD telles que:  $\text{ZnS}$  [74],  $\text{SnS}$  [75].

Dans ce présent travail, nous avons choisi de travailler avec deux nouveaux bains électrolytiques pour l'électrodéposition de couches minces SnS. Ces deux bains n'ont pas encore été utilisés dans la littérature. Le premier bain contient le chlorure d'étain, thiosulfate de sodium et le citrate de sodium. Dans cette composition, nous avons choisi le citrate de sodium ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$ ) comme additif organique en raison de son faible coût et de sa faible toxicité par rapport aux additifs les plus utilisés. Le deuxième bain contient le sulfate d'étain comme précurseur d'étain et le thioacetamide comme précurseur de soufre. Ce précurseur est très utilisé dans les bains chimiques; c'est pourquoi, nous avons choisi de le tester dans les bains électrochimiques.

### II.5.1.1. Concentrations et rapports molaires des précurseurs

Les concentrations et les rapports molaires  $[\text{SnCl}_2 \text{ ou } \text{SnSO}_4]/[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$  de différents électrolytes sont résumés dans le tableau suivant:

**Tableau II.3:** Concentrations et rapports molaires des précurseurs

Rapport molaire	1/1	1/2	1/3			1/4			1/5		
$[\text{SnCl}_2]$ ou $[\text{SnSO}_4]$ (M)	0,01	0,0025	0,03	0,033	0,05	0,01	0,002	0,03	0,01	0,002 ~0,02	0,005
$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$ (M)	0,01	0,005	0,1	0,091	0,15	0,04	0,008	0,12	0,05	0,01 ~0,1	0,025
Référence	[3-6]	[12,19]	[7,8, 15, 18, 21, 25, 26, 28]	[76]	[27, 67-69]	[11]	[77, 78]	[10]	[12, 13, 16, 20, 24, 79]	[16, 24]	[13]
Avantage	/////	/////	/////			Sn/S = 1,05			Sn <sub>0,99</sub> S <sub>1,01</sub> Sn <sub>1,01</sub> S <sub>0,99</sub> Sn/S=1,02		
Inconvénient	Dépôts avec trace: oxydes et Sn	Dépôts avec trace: Sn	Dépôts avec trace: oxydes (SnO, SnO <sub>2</sub> ), SnS <sub>2</sub> et S			Dépôts avec trace: Sn, SnS <sub>2</sub> et Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub>			Dépôts sans traces		

D'après ce tableau, on remarque que les dépôts SnS obtenus à partir des rapports molaires allant de 1/1 à 1/4 de différents électrolytes, sont caractérisés par la présence des traces comme: SnO, SnO<sub>2</sub>, SnS<sub>2</sub>, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sn et S. Cheng *et al.* [16] ont étudié la composition de la couche SnS avec la variation du rapport molaire  $[\text{SnCl}_2]/[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$  de 1/2 à 1/10. Ils ont conclu que, la stœchiométrie désirée est d'environ 1 avec le rapport molaire 1/5, où les dépôts SnS obtenus sont purs.

D'après l'analyse de ces données bibliographiques, notre choix est orienté sur le rapport molaire 1/5 [16,24]. Nous avons également choisi les concentrations des précurseurs d'étain (SnCl<sub>2</sub> ou SnSO<sub>4</sub>) et de soufre (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>) selon le rapport 1/5 comme suit:

- $[\text{SnCl}_2]$  ou  $[\text{SnSO}_4] = 0,02 \text{ M}$
- $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$  ou  $[\text{CH}_3\text{CSNH}_2] = 0,1 \text{ M}$

D'après notre analyse préliminaire, ces conditions ont permis d'obtenir un taux de déposition optimal de couches SnS.

### II.5.1.2. Concentrations des additifs

La concentration des additifs de différents électrolytes sont présentés dans le tableau suivant:

**Tableau II.4:** Concentrations des additifs dans différents électrolytes

Bain électrolytique	Concentration des additifs (M)			
	EDTA	TEA	Acide tartarique	Citrate de sodium
SnCl <sub>2</sub> +Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	0,02	0,2	///
SnCl <sub>2</sub> + TeO <sub>2</sub>	//	//	//	0,027
<b>Référence</b>	[10,11]	[6]	[27, 67-69]	[70]

Selon notre analyse bibliographique, nous avons choisi aussi le citrate de sodium comme additif à une concentration égal à 0,02 M. Celle-ci est égal à la concentration de chlorure d'étain, à pH < 1,2 selon la réaction suivante:



D'après notre analyse préliminaire, cette concentration a permis d'obtenir des dépôts SnS de bonne qualité.

### II.5.1.3. pH des électrolytes

Les valeurs du pH de différents électrolytes mentionnées précédemment sont regroupées dans le tableau suivant:

**Tableau II.5:** Valeurs de pH de différents électrolytes

pH	Référence
1	[5]
1,5	[3,4,6,12,19]
1,8	[15,23,28]
2,1	[10,11,26,76]
2,3	[18]
2,5	[67,77,78]
2,6-2,7	[7,8,14,16,21,27,79]
3	[9]

Les valeurs du pH rapportées par la littérature (Tableau II.5) sont comprises entre 1 et 3. Cette gamme de pH permet d'assurer la stabilité de la couche SnS [5], d'éviter la stabilité de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [80] et d'éviter la précipitation de Sn(OH)<sub>2</sub> [70].



D'après notre étude bibliographique, le pH des deux bains électrolytiques que nous avons choisi est égal à 1 et 0,4. Ces valeurs ont été utilisées par d'autres auteurs [5,81].

#### II.5.1.4. Température des électrolytes

Le tableau II.6 regroupe les valeurs de températures de différents électrolytes pour l'électrodéposition de la couche SnS.

**Tableau II.6:** Valeurs de températures de différents électrolytes

T (°C)	Référence
Ambiante	[3-11,14-16,20,21,22,25,28,79]
30	[13,15,28]
40	[24]
45	[77,78]
55	[26]
60	[12,18,76]
65	[19]
70	[27,67-69]

D'après notre étude, on remarque que l'élaboration de la couche SnS a été effectuée à des températures comprises entre l'ambiante et 70 °C. Pour des raisons pratiques, nous avons choisi l'électrodéposition de couches SnS à des températures ambiantes comme rapporté par la plupart des travaux en rapport avec l'électrodéposition [3-11,25,28,79].

#### II.5.2. Substrats

Suivant le nombre de publications relatives aux dépôts de sulfure d'étain, les substrats les plus utilisés pour l'électrodéposition de couches SnS sont: ITO [10,11,13,21,23], Ti [3-6,11], FTO [7,67-69,76], Au [27] et Al [22].

Dans ce travail, nous avons choisi les substrats de cuivre (Cu) et d'ITO pour l'élaboration et la caractérisation de dépôts SnS.

### II.5.3. Régimes électriques utilisés pour les dépôts SnS

Les dépôts de couches minces SnS ont été réalisés par deux modes en régime électrique (Tableau II.7). Dans notre étude, nous avons choisi de travailler en mode potentiostatique.

**Tableau II.7:** Différents modes de dépôts SnS

Mode Galvanostatique J (A cm <sup>-2</sup> )			Mode Potentiostatique E (V/ECS)					
Densité de courant	Temps de dépôt	Réf	Potentiel	Temps de dépôt	Réf	Régime pulsé	Temps de dépôt	Réf
-3	25 min	[68,69]	-0,6	30 min	[9]	V <sub>on</sub> = -0,75, t <sub>on</sub> =10s V <sub>off</sub> = -0,1, + 0.5 t <sub>off</sub> =1s	1,5h	[24]
1	45 min	[20]	-0,7~ -0,75	15-60 min	[3-5, 13]	V <sub>on</sub> = -0,9, t <sub>on, off</sub> =10s V <sub>off</sub> = 0,1	1,5h	[77,78]
3	1,5 h, 30 min	[16,27]	-0,8	60 min	[6,19]	V <sub>on</sub> = -1, t <sub>on, off</sub> =10s V <sub>off</sub> = -0,5, + 0,5	30 min	[8,15]
////	////	////	-0,95~ -1	60, 90 min	[11,26]	V <sub>1</sub> = -1, t <sub>1</sub> =10s V <sub>2</sub> = -0,6, t <sub>2</sub> =10s V <sub>3</sub> = 0, t <sub>3</sub> =10s	15 min	[18]

### II.5.4. Traitement thermique des couches minces SnS

Les différentes conditions de traitement thermique de dépôts SnS sont récapitulées dans le tableau II.8

**Tableau II.8:** Conditions de traitement thermique de dépôts SnS

Dépôts SnS traités						Dépôts SnS sans traitement	
Condition	Sous vide	Argon	N <sub>2</sub>	Sous Air		Référence	[3-7, 9-11, 13-18, 20-27, 77, 76]
T (°C)	250	350	200	250	100		
Temps de recuit	30 min	30 min	1 h	30 min	1 h		
Référence	[12, 19]	[67-69]	[8]	[78]	[28]		

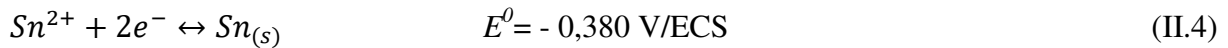
Dans notre étude, nous avons opté de traiter les couches SnS élaborées à 100 °C sous air pendant 30 min, pour obtenir une bonne cristallinité [28].

### II.5.5. Mécanismes de déposition des couches SnS

La plupart des mécanismes de déposition de SnS sont déduits à partir des résultats de voltammétrie cyclique selon les bains électrolytiques utilisés. On a donc :

#### II.5.5.1. Electrolyte de chlorure/sulfate d'étain avec l'ajout de thiosulfate de sodium

La réduction des ions d'étain «Sn<sup>2+</sup>» en étain métalliques «Sn» dans un milieu acide est donnée par la réaction (II.4) [11]:



En plus, le thiosulfate de sodium étant instable en milieu acide, il est réduit en soufre colloïdal [5,78,80]:



Cependant, l'électroréduction de thiosulfate de sodium en présence des ions d'étain, conduit à la formation de la couche SnS sur la surface du substrat [5,78,80]:



#### II.5.5.2. Electrolyte de sulfate d'étain avec l'ajout de thiocyanate de potassium

La réduction des ions d'étain en étain métalliques dans un milieu acide est expliquée dans la réaction II.4

Medhat *et al.* [9] ont utilisé le potassium de thiocyanate comme source de soufre et comme agent complexant en même temps.

La réduction des ions thiocyanate «SCN<sup>-</sup>» en ions sulfure «S<sup>2-</sup>» s'effectue selon la réaction suivante:



En plus, le potassium de thiocyanate est utilisé comme un agent complexant pour former des complexes stables avec les ions d'étain (réaction II.8).



Le mécanisme de formation de dépôt SnS est illustré comme suit [9]:



### II.5.5.3. Electrolyte de sulfate d'étain avec l'ajout de thioacetamide

La réduction des ions d'étain en étain métalliques dans un milieu acide est illustrée dans la réaction II.4

L'hydrolyse de thioacétamide dans l'eau produit le sulfate d'hydrogène (réaction II.10). Ce dernier est réduit en  $HS^-$  (réaction II.11). Celui-ci réagit en milieu acide produisant les ions  $S^{2-}$  (réaction II.12) [63, 81-84].



La réaction de formation de la couche SnS est comme suite:



## II.6. Conclusion

Le sulfure d'étain SnS est devenu un matériau semi-conducteur absorbeur intéressant, bon marché et non toxique.

Nous avons choisi la technique d'électrodéposition puisqu'elle est moins coûteuse, simple, peut se faire à basse température, adaptable et donne des dépôts de très haute qualité.

Une analyse bibliographique a été faite ce qui nous a permis de proposer de nouveaux bains électrolytiques pour l'électrodéposition de la couche SnS d'une part et de fixer les conditions expérimentales d'électrolyse d'autre part, afin d'obtenir des meilleures propriétés de couches SnS.

## II.7. Références bibliographiques

- [1] A. Akkari, Synthèse et caractérisation physico-chimique de couches minces de sulfure d'étain en vue de leur utilisation dans des dispositifs photovoltaïques, Thèse de Doctorat de l'Université de Montpellier II et de l'Université de Tunis El Manar, (2011).
- [2]. T.H. Patel, *Open. Surf. Sci. J.*, 4 (2012) 6-13.
- [3] Z. Zainal, M. Z. Hussein, A. Ghazali, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells*, 40 (1996) 347-357.
- [4] Z. Zainal, M. Z. Hussein, A. kassim, A. Ghazali, *J. Mater. Sci. Lett.*, 16 (1997) 1446-1449.
- [5] A. Ghazali, Z. Zainal, M. Z. Hussein, A. Kassim, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells*, 55 (1998) 237-249.
- [6] Z. Zainal, S. Nagalingam, T. M. hua, *J. Mater. Sci: Mater. Electron*, 16 (2005) 281-285.
- [7] K. Takeuchi, M. Ichimura, E. Araia, Y. Yamazaki, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells*, 75 (2003) 427-432.
- [8] N. Sato, M. Ichimura, E. Arai, Y. Yamazaki, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells*, 85, (2005) 153-165.
- [9] K. Medhat, M. M. Ibrahim, *J. Solid. Stat. Electrochem.*, 15 (2011) 683-688.
- [10] S. Cheng, Y. He, G. Chen, E. Cho, G. Conibeer, *Surf. Coating. Tech.*, 202 (2008) 6070-6074.
- [11] S. Cheng, Y. He, G. Chen, *Mater. Chem. Phys.*, 110 (2008) 449-453.
- [12] B. Subramanian, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells*, 79 (2003) 57-65.
- [13] S. Cheng, G.Chen, Y. Chen, C. Huang, *Opt. Mater.*, 29 (2006) 439-444.
- [14] N. Sato, M. Ichimura, E. Arai, Y. Yamazaki, *3<sup>rd</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, May 11-18, Osaka, Japan, (2003).
- [15] G. H. Yue, D. L. Peng, P. X. Yan, L.S. Wang, W. Wang, X. H. Luo, *J. Alloys. Compd.*, 468 (2009) 254-257.
- [16] S. Cheng, Y. Chen, C. Huang, G. Chen, *Thin Solid Films*, 500 (2006) 96-100.
- [17] B. Chen, X. Xu, F. Wang, J. Liu, J. Ji, *Mater. Lett.*, 65 (2011) 400-402.
- [18] F. Kang, M. Ichimura, *Thin Solid Films*, 519 (2010) 725-728.
- [19] B. Subramanian, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, *Mater. Chem. Phy.*, 71 (2001) 40-46.
- [20] B. Ghosh, R. Roy, S. Chowdhury, P. Banerjee, S. Das, *App. Surf. Sci.*, 256 (2010) 4328-4333.
- [21] M. Gunasekaran, M. Ichimura, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells*, 91 (2007) 774-778.

- [22] L. K. Khel, S. Khan, M. Zaman, *J. Chem. Soc. Pak.*, 27 (2005) 24-28.
- [23] M. Ichimura, K. Takeuchi, Y. Ono, E. Arai, *Thin Solid Films*, 361 (2000) 98-101.
- [24] S. Cheng, Y. Chen, Y. He, G. Chen, *Mater. Lett.*, 61 (2007) 1408-1412.
- [25] M. Ichimura, H. Takagi, *Proceedings of ISES Solar World Congress: Solar Energy and Human Settlement*, 1(1) (2007) 1280-1284.
- [26] R. Mariappan, T. Mahalingam, V. Ponnuswamy, *Opt*, 122 (2011) 2216-2219.
- [27] S. Boonsalee, R. V. Gudavarthy, E. W. Bohannon, J. A. Switzer, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 5737-5742.
- [28] G.H. Yue, W. Wang, L.S.Wang, X. Wang, P.X. Yan, Y. Chen, D.L. Peng, *J. Alloys. Compd*, 474 (2009) 445-449.
- [29] J. G. Kang, Y. D. Ko, K. J. Choi, J. Park, D. Kim, *Appl. Phys. A.*, 103 (2011) 505-510.
- [30] C. Gao, H. Shen, L. Sun, *App. Surf. Sci.*, 257 (2011) 6750-6755.
- [31] S. Banu, S. J. Ahn, Y. J. Eo, J. Gwak, A. Cho, *Sol. Energy.*, 145 (2016) 33-41.
- [32] S. H. Chaki, M. D. Chaudhary, M. P. Deshpande, *J. Semicond.*, 37 (5) (2016) 053001-9.
- [33] P. Sinsermsuksakul, J Heo, W. Noh, A. S. Hock, R. G. Gordon, *Adv. Energy. Mater.*, 1 (2011) 1116-1125.
- [34] H. J. Jia, S. Y. Cheng, X. K. Wu, Y. L. Yang, *Nat. Sci.*, 2(3) (2010) 197-200.
- [35] G. G. Ninan, C. S. Kartha, K.P. Vijayakumar, *J. Ana. App. Pyro.*, 120 (2016) 121-125.
- [36] A Ortiz, J.C. Alonso, M. Garcia, J. Toriz, *Semicond. Sci. Technol.*, 11 (1996) 243-247.
- [37] S. A. Bashkirov, V. F. Gremenok, V. A. Ivanov, *Semicond.*, 45(6) (2011) 749-752.
- [38] S. S. Hegde, A. G. Kunjomana, K. Ramesh, K. A. Chandrasekharan, M. Prashantha, *Int. J. Soft. Comput. Eng.*, 1 (2011) 38-40.
- [39] T. S. Reddy and M. C. S. Kumar, *RSC. Adv.*, 6 (2016) 95680-95692.
- [40] A. Yanuar, F. Guastavino, C. Llinares, K. Djessas, G. Masse, *J. Mater. Sci. Lett.*, 19 (2000) 2135-2137.
- [41] C. Cifuentes, M. Botero, E. Romero, C. Calderon, G. Gordillo, *Braz. J. Phy.*, 36 (3B) (2006) 1046-1049.
- [42] E. Turan, M. Kul, A. S. Aybek, M. Zor, *J. Phys. D: Appl. Phys*, 42(24) (2009) 245408.
- [43] N. R Mathews, *J. Semicond. Sci. Technol.*, 25 (2010) 105010.
- [44] M. M. El-Nahass, H. M. Zeyada, M. S. Aziz, N. A. El-Ghamaz, *Opt. Mater.*, 20 (2002) 159-170.
- [45] N. K. Samani, Z. D. Tafti, H. A. Bioki, M. B. Zarandi, *Opt*, 131 (2017) 231-241.
- [46] S. Suresh, *Inter. J. phy. Sci.*, 9(17) (2014) 380-385.

- [47] A. J. Ragina, K. C. Preetha, K. V. Murali, K. Deepa, T. L. Remadevi, *Adv. App. Sci. Res.*, 2(3) (2011) 438-444.
- [48] N. K. Reddy, M. Devika, E. S. R. Gopal, *Crit. Rev. Solid. Stat. Mater. Sci.*, 40(6) (2015) 359-398.
- [49] H. K. Park, J. Jo, H. K. Hong, G. Y. Song, J. Heo, *Cur. App. Phys.*, 15 (2015) 964-969.
- [50] H. Peng, L. Jiang, J. Huang, G. Li, *J. Nanopart. Res.*, 9 (2007) 1163-1166.
- [51] S. S. Hegde, A. G. Kunjomana, K. A. Chandrasekharan, K. Ramesh, M. Prashantha, *Phy. B.*, 406 (2011) 1143-1148.
- [52] G. Yuying, S. Weimin, W. Guangpu, *Proceedings of ISES Solar World Congress, Solar Energy and Human Settlement*, 1(1) (2007) 1337-1340.
- [53] U. Chalapathi, B. Poornaprakash, S.H. Park, *Sol. Energy.*, 139 (2016) 238-248.
- [54] P. R. Bommireddy, C. S. Musalikunta, C. Uppala, S.H. Park, *Mater. Sci. Semicond. Proc.*, 71 (2017) 139-144.
- [55] F. Alam, V. Dutta, *App. Surf. Sci.*, 358 (2015) 491-497.
- [56] G. G. Ninan, C. S. Kartha, K. P. Vijayakumar, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, 120 (2016) 121-125.
- [57] H. Kafashan, F. J. Sheini, R. E. Kahrizsangi, R. Yousef, *Inter. J. Min, Met and Mat.*, 22(3) (2016) 348-357
- [58] B. Ghosh, M. Das, P. Banerjee, S. Das, *App. Surf. Sci.*, 254 (2008) 6436-6440.
- [59] L. Ribeaucourt, Electrodeposition et sélénisation d'alliages Cu-In-Ga en vue de la synthèse de couches minces de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> pour cellules solaires, Thèse de Doctorat de l'Université de Pierre et Marie Curie, (2011).
- [60] Q. H. Luan, Etude et mise en œuvre de techniques d'assemblages hybrides pour l'intégration tridimensionnelle en électronique de puissance, Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse, (2010).
- [61] T. Mouet, Etude et caractérisation des structures MIS sur InP et des nanostructures à base de ZnO, Thèse de Doctorat de l'Université de Mentouri de Constantine, (2010).
- [62] H. Kafashan, M. Azizieh, H. Nasiri Vatan, *J. Alloys. Compd.*, 686 (2016) 962-968.
- [63] M. Mnari, N. Kamoun, J. Bonnet, M. Dachraoui, *C. R. Chim.*, 12 (2009) 824-827.
- [64] H. Zhang, B. Chen, B. Gilbert, J. F. Banfield, *J. Mater. Chem.*, 16 (2006) 249-254.
- [65] M. S. Akhtar, A. Alenad, M. A. Malik, *Mater. Sci. Semicond. Proc.*, 32 (2015) 1-5.
- [66] S. H. Chaki, S. M. Chauhan, J. P. Tailor, M. P. Deshpande, *J. Mater. Res. Technol.*, 6(2) (2017) 123-128.
- [67] J. R. S. Brownson, C. Georges, C. L. Clément, *Chem. Mater.*, 18 (2006), 6397-6402.

- [68] J. R. S. Brownson, C. Georges, G. Larramona, C. L. Clément, *ECS. Transactions*, 6(2) (2007) 587-597.
- [69] J. R. S. Brownson, C. Georges, G. Larramona, A. Jacob, B. Delatouche, C. L. Clément, *J. Electrochem. Soc.*, 155 (1) (2008) D40-D46.
- [70] I. Sisman and H. Oz, *Electrochim Acta.*, 56 (13) (2011) 4889-4894.
- [71] M. Bouroushian, T. Kosanovic, D. Karoussos and N. Spyrellis, *Electrochim. Acta.*, 54(9) 2009 2522-2528.
- [72] H. M. Hennayaka et H. S. Lee, *Thin Solid Films*, 548 (2013) 86-90.
- [73] C. Zhang, X. Yang et J. Miao, *Adv. Mater. Res.*, 150-151 (2011) 1772-1776.
- [74] P.A. Luque, A. C. Beltran, A.R. Vilchis-Nestor, M.A. Quevedo-Lopez, A. Olivas, *Mater. Letters.*, 140 (2015) 148-150.
- [75] H.Y. He, J. Fei, and J. Lu, *Mater and Manufacturing Proc.*, 29 (2014) 1044-1049.
- [76] R. Mariappan, M. Ragavendar, V. Ponnuswamy, *Optica. Applic.*, 41 (2011) 991-997.
- [77] N. R. Mathews, H. B. M. Anaya, M. A. C. Jacome, C. A. Chavez, J. A. T. Antonio, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (3) (2010) H337-H341.
- [78] N.R. Mathews, C. C. Garcia, I. Z. Torres, *Mater. Sci. Semicond. Proc.*, 16 (2013) 29-37.
- [79] Y. Yongli, C. Shuying, *J. semicond.*, 29 (12) (2008) 2323-2327.
- [80] M. Sharon, M. S. K. S. Ramaiah, M. Kumar, M. N. Spallart, C. L. Clement, *J. Electroanal. Chem.*, 436 (1-2) (1997) 49-52.
- [81] J. Ding, T. Liu, W Xu, *RSC. Adv.*, 5 (2015) 80719-80727.
- [82] J. Grau, M. Akinc, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79(4) (1996) 1073-1082.
- [83] A.M. O'Mahony, D. S. Silvester, L. Aldous, *J. Phys. Chem. C.*, 112 (2008) 7725-7730.
- [84] S. Rengaraj, A. Ferancova, S.H Jee, *Electrochim. Acta.*, 56 (2010) 501-509.



## *Chapitre III*

*Dispositifs expérimentaux et  
techniques de caractérisations*

### III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons dans un premier temps, les bains d'électrolyse, les différents types d'électrodes et le montage expérimental utilisé.

Dans un second temps, seront décrites les méthodes électrochimiques utilisées dans notre étude et le traitement thermique des couches déposées. Puis, les techniques de caractérisations des couches élaborées seront abordées.

### III.2. Bains d'électrolyse

Les produits chimiques utilisés dans les bains d'électrolyse de cette étude sont récapitulés dans le tableau ci-dessous.

**Tableau III.1:** Liste des produits chimiques

Produit	Formule brute	Pureté %	Densité	Masse molaire (g/mole)	Producteur
Chlorure d'étain	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	98	//	225,64	Sigma Aldrich
Sulfate d'étain	$\text{SnSO}_4$	98	//	214,77	Sigma Aldrich
Thiosulfate de sodium	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99.5	//	248,18	Sigma Aldrich
Citrate de sodium	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99$	//	294,09	Sigma Aldrich
Thioacetamide	$\text{CH}_3\text{CSNH}_2$	98	//	75,13	Sigma Aldrich
Acide nitrique	$\text{HNO}_3$	$\geq 90$	1,51	63,01	Sigma Aldrich
Acide chlorhydrique	$\text{HCl}$	36	1,18	36,46	Sigma Aldrich

Dans ce travail, les bains électrolytiques utilisés pour l'élaboration des couches SnS sont regroupé dans le tableau ci dessous:

**Tableau III.2:** Bains d'électrolyse utilisés pour l'élaboration des couches SnS

Premier bain d'électrolyse		Deuxième bain d'électrolyse	
<b>Composition</b>	20 mM $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 100 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 20 mM $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<b>Composition</b>	20 mM $\text{SnSO}_4$ + 100 mM $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$
<b>pH</b>	1 ajusté par 2M $\text{HNO}_3$	<b>pH</b>	0,4 ajusté par 2M $\text{HCl}$
<b>Température</b>	Ambiante	<b>Température</b>	Ambiante

### III.3. Electrodes

Pour l'élaboration des couches minces, nous avons utilisé un dispositif à trois électrodes constitué, d'une électrode de référence, une contre électrode et une électrode de travail.

- **Electrode de référence:** L'électrode utilisée dans ce travail est une électrode au calomel saturée (ECS). Son potentiel à 25 °C est de 0,244 V/ENH. L'électrode ECS est séparée de la solution électrolytique par une allonge remplie de KCl saturé et terminée par un embout en verre fritté. Cette allonge présente un élément de conduction ionique entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. L'utilisation de ce type d'électrode offre une meilleure stabilité en fonction du temps.
- **Contre électrode (électrode auxiliaire):** C'est un matériau conducteur qui permet de mesurer le courant circulant dans la cellule électrochimique. Dans notre étude, on utilise le platine.
- **Electrode de travail:** Electrodes de travail utilisées dans la partie expérimentale sont des substrats rectangulaires de cuivre et en verre d'ITO.

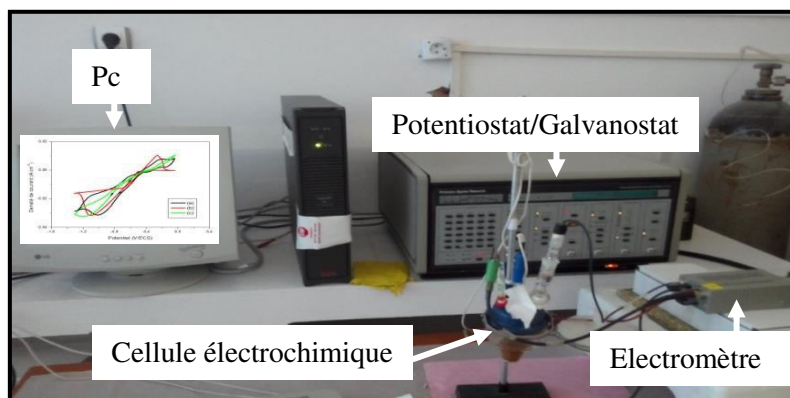
Les électrodes de travail utilisées au cours de cette étude sont nettoyées avant d'être introduites dans la cellule électrochimique, dans le but d'éliminer le maximum possible des contaminants, qui pourraient affecter la qualité des couches minces à déposer. L'opération de nettoyage a été effectuée dans un bac à ultrason selon le protocole suivant [1,2]:

- Electrodes de cuivre sont soumises à un traitement mécanique avec des papiers métallurgiques à différents grades (rugosité décroissante).
- Nettoyage des électrodes de cuivre et d'ITO avec l'acétone pendant 10 min;
- Rinçage avec de l'eau distillée;
- Nettoyage avec l'éthanol pendant 10 min;
- Rinçage avec de l'eau distillée;
- Enfin, séchage avec un papier filtre.

### III.4. Montage expérimental

Dans la figure III.1, on présente le schéma de base d'un montage expérimental pour l'élaboration des couches SnS. Toutes les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule en verre pyrex de 50 ml à trois électrodes plongées dans la solution test et reliées

au Potentiostat/Galvanostat de marque Princeton Applied Research (PAR) de type 273A par l'intermédiaire d'un électromètre. Le potentiostat est piloté par un ordinateur. Les données sont récoltées et analysées grâce à un logiciel power suite software [3,4].



**Figure III.1:** Montage expérimental

### III.5. Méthodes électrochimiques

Notre travail est focalisé sur la mise en œuvre des techniques électrochimiques voltampérométrie et chronoampérométrie. Pour cela, nous aborderons de manière très succincte ces techniques électrochimiques comme suit:

#### III.5.1. Voltampérométrie

La voltampérométrie est une technique d'électro-analyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

En voltampérométrie, le potentiel  $E$  appliqué à l'électrode de travail varie en fonction du temps «  $E = f(t)$  » et le courant  $I$  est mesuré en fonction du potentiel  $E$  «  $I = f(E)$  ». Les courbes  $I = f(E)$  obtenues sont basées sur un balayage linéaire « aller » et « retour » du potentiel appelés voltamogrammes [5]. L'allure générale des courbes  $I = f(E)$  dépend de beaucoup de paramètres tels que: La solubilité ou l'insolubilité des espèces réagissantes, la vitesse de la réaction chimique et la nature du substrat, etc.

#### III.5.2. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une technique de mesure électrochimique qui consiste, à suivre l'évolution du courant en fonction du temps, lorsqu'on impose un potentiel à l'électrode de travail. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas de formation des nouvelles phases sur l'électrode, elle permet de mettre en évidence clairement les phénomènes

de nucléation et de croissance cristalline de dépôt [6]. Les paramètres caractéristiques d'une expérience chronoampérométrique sont: Le temps et le potentiel de dépôt.

### III.6. Traitement thermique des couches minces élaborées

Le traitement thermique des couches minces est une étape clé pour améliorer l'état de cristallinité des films, c'est pourquoi il est indispensable au préalable d'optimiser les paramètres de séchage et de recuit de dépôts, afin d'obtenir les caractéristiques souhaitées des films. Dans notre travail, les couches SnS élaborées ont subi un séchage dans une étuve pendant 10 min à une température de 50 °C. Ensuite, le recuit de celles-ci a été réalisé dans un four à moufle sous air à une température de 100 °C pendant 30 min, afin d'atteindre la structure cristalline voulue. Enfin, les couches traitées seront prêtes pour les diverses caractérisations.

### III.7. Techniques de caractérisations des couches minces

Les couches SnS électrodéposés ont été caractérisées par diverses techniques telles que: La profilométrie, la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie UV-visible, la caractérisation photo-électrochimique et la caractérisation électrique par effet Hall.

#### III.7.1. Profilométrie

Le profilomètre est un outil précis et facile à utiliser pour mesurer l'épaisseur des couches minces.

##### III.7.1.1. Principe

L'échantillon se déplace sur un plateau mobile et la pointe se déplace en ligne droite sur la surface à analyser, à partir d'une partie vierge vers le dépôt. Le mouvement de la pointe est enregistré et renseigne sur la topographie de la surface étudiée. Avant de mesurer l'épaisseur des nos échantillons, nous avons créé une marche physique (Figure III.2). Cette épaisseur est la différence entre la hauteur moyenne de la marche sur la partie de dépôt et la hauteur moyenne de la marche sur la partie vierge.

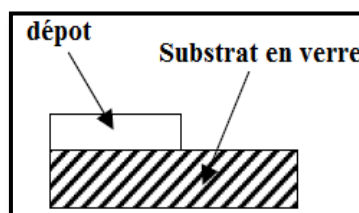


Figure III.2: Marche d'une marche sur un substrat [7]

### III.7.1.2. Appareillage

Pour mesurer l'épaisseur des couches minces déposées, nous avons utilisé un profilomètre de marque Veeco (Brüker) de type Dektak 150 (Figure III.3).



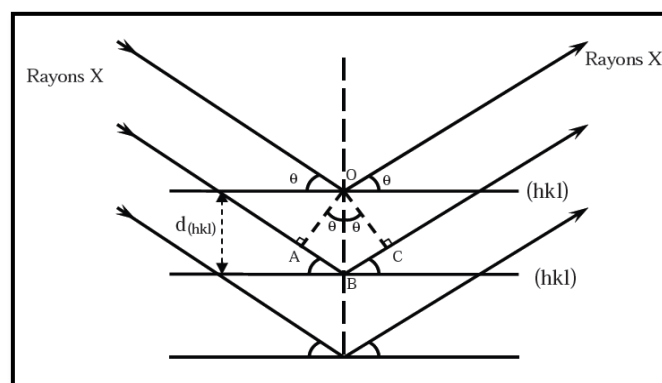
**Figure III.3:** Profilomètre de marque Veeco (Brüker) de type Dektak 150

### III.7.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique de détermination de la structure cristallographique des matériaux. Elle permet d'avoir des informations sur l'orientation préférentielle, la taille des cristallites, les distances inter-réticulaires, les paramètres de maille et les contraintes résiduelles dans le film.

#### III.7.2.1. Principe

Le principe consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié, et à enregistrer l'intensité de ces rayons détectée en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$  du faisceau (Figure III.4).



**Figure III.4:** Schéma de principe de diffraction des rayons X [8]

La diffraction a lieu seulement dans les matériaux cristallisés, lorsque la relation de Bragg est vérifiée [9,10]:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n'\lambda \quad (\text{III.1})$$

Où:

$d_{hkl}$ : Distance inter-réticulaire du pic de diffraction X

$\theta$ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié (rad)

$n'$ : Ordre de la réfraction

$\lambda$ : Longueur d'onde du faisceau incident (Å)

Dès lors, pour obtenir les valeurs de différentes distances inter-réticulaires, il suffit de déterminer les valeurs de  $\theta$ , pour lesquelles le matériau diffracte. Les expériences de diffractions des rayons X fournissent une liste de pics (ou raies) de diffractions et chaque pic correspond à une famille de plan réticulaire d'indice (hkl). L'identification de la phase et de ses paramètres de maille se fait par la comparaison avec les bases de données existantes sur les matériaux (fiches ASTM-American Society for Testing Materials). Cette comparaison donne des informations sur l'état de contraintes dans la couche considérée.

### III.7.2.2. Détermination des propriétés structurales

A partir des spectres de diffraction, on peut calculer plusieurs paramètres tels que: La taille des cristallites, les distances inter-réticulaires, les paramètres de maille et les contraintes résiduelles dans la couche.

#### a) Taille des cristallites

La taille moyenne des cristallites ( $D$ ) est estimée à partir de la largeur à mi-hauteur  $\beta$  ( $\beta$ : Full Width at Half Maximum) d'un pic de diffraction selon la formule de Scherrer [11]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.2})$$

Où:  $\beta$ : Largeur à mi-hauteur du pic diffracté (rad)

#### b) Distances inter-réticulaires et les paramètres de maille

A partir du logiciel X'pert High Score, nous avons obtenu les valeurs de distances inter-réticulaires ( $d_{hkl}$ ) et la largeur à mi-hauteur ( $\beta$ ) des pics de diffraction X.

A partir des valeurs ( $d_{hkl}$ ), nous pouvons calculer les paramètres de maille de SnS selon la relation suivante [12]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{III.3})$$

### c) Densité de dislocation et de déformation

La densité de dislocation ( $\delta$ ) et la déformation ( $\varepsilon$ ) sont induites par des contraintes existant dans la couche. Ces contraintes font varier les distances inter-réticulaires  $d$ , et donc décaler la position des pics.

La densité de dislocation ( $\delta$ ) est un paramètre qui présente directement l'imperfection du réseau cristallin, et qui correspond à la longueur de ligne de dislocation par unité de volume du cristal. Elle est définie par la formule suivante [13]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{III.4})$$

La déformation ( $\varepsilon$ ) est un paramètre qui présente la déformation de la maille cristalline. Elle est calculée par la formule suivante [13]:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (\text{III.5})$$

#### III.7.2.3. Appareillage

Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre de marque Bruker de type D8 Advance (Figure III.5). Le balayage a été fait pas à pas, entre 10 et 90°. Les spectres de diffraction des rayons X ont été enregistrés avec une anticathode de cuivre ( $I = 30 \text{ mA}$  et  $V = 40 \text{ KV}$ ), en utilisant la radiation  $K\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ .



**Figure III.5:** Diffractomètre de marque Bruker de type D8 Advance



### III.7.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des molécules. C'est une technique de caractérisation rapide et sensible pour la majorité des molécules des composés connus. Son utilisation est simple et peu onéreuse.

#### III.7.3.1. Principe

En spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier, on soumet un échantillon du composé à étudier à un balayage d'une radiation de fréquence comprise entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ . Lorsque la fréquence de cette radiation incidente est égale à la fréquence de résonance de la molécule, il y a absorption de l'énergie lumineuse et amplification des vibrations de la molécule. Cet état excité ne dure qu'une fraction de seconde. Le retour à l'état fondamental libère l'énergie absorbée sous forme de chaleur.

Le spectrophotomètre infrarouge dispose d'une source de rayonnements infrarouge, d'un réseau et d'un système permettant de diviser le faisceau en deux. Le premier sert de référence, l'autre est utilisé pour l'analyse de la substance étudiée. Un photomètre transforme l'énergie reçue en énergie électrique. Le photomètre est couplé à un enregistreur. Les positions des bandes d'absorption d'un spectre infrarouge sont présentées soit en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  (nm), soit en fonction du nombre d'onde  $n$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).

#### III.7.3.2. Appareillage

Dans cette étude, nous avons utilisé un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de marque Shimadzu de type FTIR-8000 séries (Figure III.6).



**Figure III.6:** Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de marque Shimadzu de type FTIR-8000 séries

### III.7.4. Microscopie électronique à balayage

C'est une méthode à haute résolution qui est utilisée pour visualiser l'image d'une surface d'un échantillon à l'échelle micrométrique ou nanométrique. Elle permet aussi de nous informer sur la taille des grains.

#### III.7.4.1. Principe

Le microscope électronique à balayage utilise un faisceau d'électrons très fin qui balaye comme une sonde point par point la surface de l'échantillon. L'interaction entre le faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon provoque une ionisation des atomes les plus externes. Les électrons émis par la cible ayant une énergie faible inférieure à 50 eV, sont détectés par un détecteur couplé à une console vidéo dont le balayage est synchronisé avec le balayage du faisceau incident. L'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité de l'écran de télévision donnant des images en noir et blanc.

#### III.7.4.2. Appareillage

Les analyses morphologiques des échantillons ont été réalisées à l'aide de microscope électronique à balayage de marque Tescan de type Vega 3 (Figure III.7), dont leur accélération allant jusqu'à 20 KV et leurs agrandissement allant jusqu'à 900000 X.



**Figure III.7:** Microscope électronique à balayage de marque Tescan de type Vega 3

### III.7.5. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible repose sur l'interaction entre le rayonnement électromagnétique et la matière dans le domaine spectral de l'UV-visible et proche de l'infrarouge (200-800 nm). Cette technique permet de mesurer la transmittance optique et la détermination de l'énergie gap ( $E_g$ ) de la couche.

#### III.7.5.1. Principe

Le principe du spectromètre (Figure III.8) consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-visible:

- Lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 400 nm (ultraviolet).
- Lampe au tungstène qui émet des longueurs d'ondes de 400 à 800 nm (visible).
- Un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et ou la référence, puis un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à celle de l'émission.

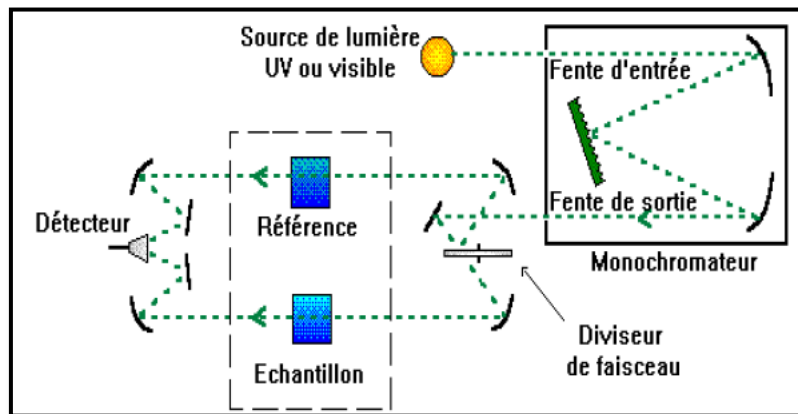


Figure III.8: Schéma de principe du spectrophotomètre [14]

Nous avons enregistré des courbes représentant la variation relative de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde (nm) dans le domaine UV-visible. L'exploitation de ces courbes nous a permis de déterminer certaines caractéristiques optiques de la couche analysée: La transmittance optique, le coefficient d'absorption et l'énergie gap ( $E_g$ ).

A partir du spectre de transmission d'une couche, on peut calculer le coefficient d'absorption  $\alpha$  à partir de l'équation suivante [14]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad (\text{III.6})$$

Avec:

$d$ : Epaisseur de la couche (cm)

$T$ : Transmittance (%)

L'énergie gap est déterminée par la formule de Tauc [15]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{III.7})$$

Où:

$\alpha$ : Coefficient d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )

$h$ : Constante de Planck (J s)

$\nu$ : Energie du photon (J)

$A$ : Constante

$E_g$ : Energie gap (eV)

L'extrapolation jusqu'à l'axe des abscisses ( $\alpha h\nu = 0$ ) de la partie linéaire de la courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ , nous a permis de déduire l'énergie gap ( $E_g$ ).

### III.7.5.2. Appareillage

Les mesures expérimentales sont réalisées grâce à un spectrophotomètre UV-Vis de marque Perkin Elmer de type Lambda 950 UV-Vis-NIR (Figure III.9) à double faisceau, l'un pour la référence et l'autre pour l'échantillon.



**Figure III.9:** Spectrophotomètre UV-Vis de marque Perkin Elmer de type Lambda 950 UV-Vis-NIR

### III.7.6. Caractérisation photo-électrochimique

La caractérisation photo-électrochimique est une méthode utilisée pour identifier le type de conduction d'un semi-conducteur en couche mince.

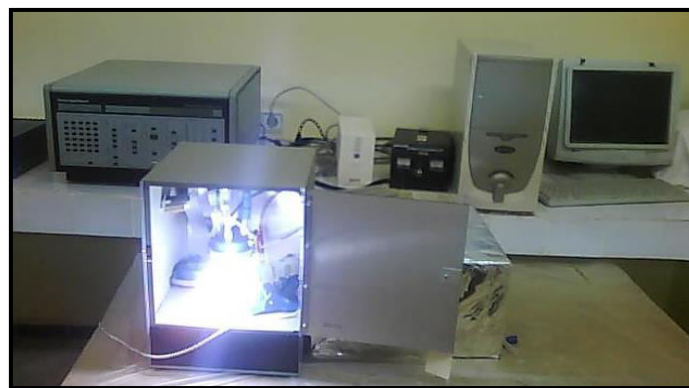
#### III.7.6.1. Principe

La caractérisation photo-électrochimique est effectuée dans un dispositif expérimental, constitué d'une source lumineuse et de trois électrodes: Electrode de référence (ECS), une contre électrode en platine et une électrode de travail SnS/ITO. Les trois électrodes sont immergées dans une cellule en verre pyrex contenant un électrolyte de 0,1 M de thiosulfate de sodium, reliées au Potentiostat-Galvanostat Princeton Applied PAR 273A par l'intermédiaire d'un électromètre.

Une lampe de tungstène/halogène (100 W) est utilisée pour fournir la lumière de spectre UV-visible, ainsi l'électrode de travail SnS/ITO faisant face à la source lumineuse. La caractérisation photo-électrochimique se fait par la comparaison de la voltampérométrie cyclique dans l'obscurité et sous illumination.

#### III.7.6.2. Appareillage

Le montage photo-électrochimique est illustré dans la figure III.10.



**Figure III.10:** Montage photo-électrochimique

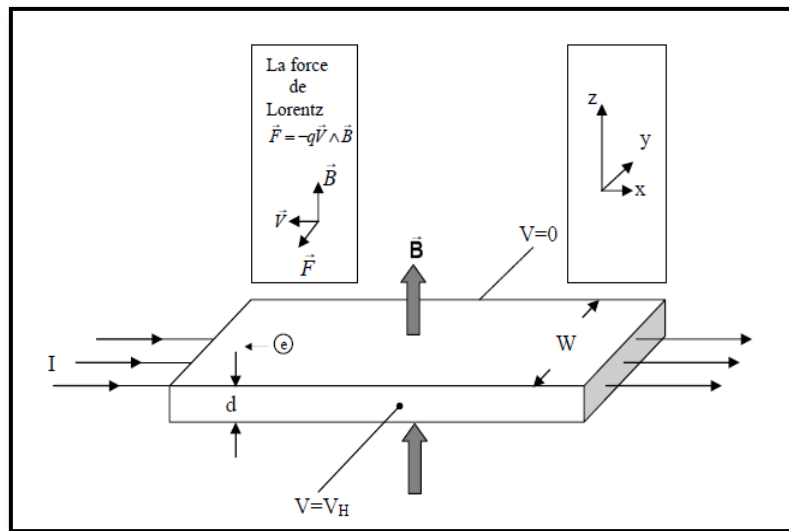
### III.7.7. Caractérisation électrique par effet Hall

La caractérisation électrique par effet Hall, nous permet de déterminer les propriétés électriques des échantillons tels que: La résistivité électrique, la mobilité, la concentration des porteurs de charges et le type de conduction.

### III.7.7.1. Principe

Le principe physique de base sur lequel repose l'effet Hall est la force de Lorentz. Quand un électron se déplace, sous l'effet d'un champ électrique, dans une direction perpendiculaire à un champ magnétique ( $\vec{B}$ ) appliqué, il subit une force perpendiculaire au plan formé par sa trajectoire. Pour un semi-conducteur de type n, les porteurs de charges sont principalement des électrons qui ont une densité  $N_H$ . Prenons un semi-conducteur de forme rectangulaire, comme illustré dans la figure III.11.

Un courant  $I$  circule le long de l'axe X de droite à gauche, en la présence d'un champ magnétique  $\vec{B}$  orienté selon la direction Z. Les électrons subissant la force de Lorentz, s'écartent de la ligne de courant, selon la direction y.



**Figure III.11:** Schéma de principe de l'effet Hall [16]

Cette dérive des électrons provoque un excès de charges sur le côté de l'échantillon, induisant une chute de potentiel entre les deux côtés de l'échantillon. Cette chute de potentiel est appelée la tension de Hall ( $V_H$ ), et son amplitude est donnée par l'équation (III.8) [17]:

$$V_H = \frac{IB}{q N_H d} \quad \text{et} \quad R_H = \frac{1}{q N_H} \quad (\text{III.8})$$

Avec:

$q$ : Charge d'électron (C)

$N_H$ : Concentration des porteurs de charges ( $\text{cm}^{-3}$ )

$d$ : Epaisseur de la couche (cm)

$R_H$ : Coefficient de Hall ( $\text{cm}^3 \text{C}^{-1}$ )

Ce système est basé sur la méthode de van der Pauw qui permet de déterminer  $\rho'$  et  $V_H$  sur un échantillon à la périphérie duquel quatre contacts métalliques (laque d'argent) ont été disposés. En faisant passer un courant entre deux contacts et en mesurant la tension entre les deux autres contacts.

En mesurant  $V_H$  et en connaissant les valeurs de  $I$  et  $B$ , on peut ainsi déterminer  $N_H$ . Ensuite, connaissant la résistivité  $\rho'$  ( $\Omega \text{ cm}$ ), on peut déduire la mobilité des porteurs de charges  $\mu_H$  ( $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) à l'aide de l'équation (III.9) [18]:

$$\rho' = \frac{1}{q\mu_H N_H} \quad (\text{III.9})$$

### III.7.7.2. Appareillage

Pour les mesures des propriétés électriques par effet Hall, Nous avons utilisé un appareil de marque Ecopia de type HMS-3000 (Figure III.12).



**Figure III.12:** Dispositif des mesures électriques par effet Hall

## III.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté un aperçu sur les dispositifs expérimentaux utilisés pour l'élaboration des couches SnS. Par la suite, nous avons décrit les différentes techniques électrochimiques d'élaboration et de caractérisations des couches élaborées.

### III.9. Références bibliographiques

- [1] D. Mohra, M. Benhaliliba, M. Serin, M.R. Khelladi, H. Lahmar, A. Azizi, *J. Semicond.*, 37 (10) (2016) 103001-7.
- [2] J. Zhang, A. B. P. Lever, W. J. Pietro, *J. Can. Chem*, 73 (1995) 1072-1077.
- [3] B. Torbiero, Développement de microcapteurs électrochimiques pour l'analyse en phase liquide, Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées, Toulouse, (2006).
- [4] H. Tissaoui, Contribution a l'étude de l'électroraffinage du cobalt en milieu chlorure aqueux, Thèse de Doctorat de l'Université de Badji Mokhtar, Annaba, (2007).
- [5] S. Helali, Conception et réalisation de matériaux biofonctionnels pour des dispositifs capteurs impedimetriques, Thèse de Doctorat de l'Ecole Central, Lyon, (2005).
- [6] B. Tremillon, *Electrochimie analytique et réaction en solution*, Edit. Masson, Tome 2, Paris, (1993).
- [7] H. Sefardjella, Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain, Thèse de Doctorat de l'Université 20 aout 1955 Skikda, (2015).
- [8] K. Laurent, Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques ( $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZnO) synthétisés par voie électrochimique, Thèse de Doctorat de l'Université de Paris-Est, (2008).
- [9] P. Zhang, P.S. Kim, T.K. Sham, *J. Appl. Phys.*, 91 (9) (2002) 6038-6043.
- [10] N. Gupta, A. Verma, S.C. Kashyap, D. Dube, *Solid. Stat. Commun.*, 134 (2005) 689-694.
- [11] N. Soundaram, R. Chandramohan, S. Valanarasu, R. Thomas. A. Kathalingam, *J. Mater. Sci: Mater. Electron*, 26 (7) (2015) 5030-5036.
- [12] M. Kul, *Vacu*, 107 (2014) 213-218.
- [13] R. Mariappan, M. Ragavendar, V. Ponnuswamy, *Optica Applic*, 41 (2011) 991-997.
- [14] A. Taabouche, Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et chimique, Thèse de Doctorat de l'Université Frères Mentouri, Constantine,(2015).
- [15] B. Ghosh, M. Das, P. Banerjee, S. Das, *App. Surf. Sci.*, 254 (20) (2008) 6436-6440.
- [16] A. Mosbah, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc, Thèse de Doctorat de l'Université Frères Mentouri, Constantine, (2009).
- [17] G. Kaur, A. Mitra, K. L. Yadav, *J. Mater. Sci: Mater. Electron*, 26 (2015) 9689-9699.
- [18] A. J. Bard, R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, (1980).



## Chapitre IV

*Electrodéposition des couches  
minces SnS en présence de citrate de  
sodium pour des cellules solaires*

## IV.1. Introduction

Ce chapitre regroupe l'ensemble des résultats obtenus sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces SnS par électrodéposition à partir du bain contenant du chlorure d'étain, thiosulfate de sodium et citrate de sodium.

En premier lieu, une étude préliminaire est consacrée aux comportements électrochimiques de thiosulfate de sodium, de chlorure d'étain et de leurs mélanges avec et sans citrate de sodium.

En second lieu, l'influence de l'additif et la nature du substrat sur les propriétés électrochimiques, structurales et morphologiques des couches SnS sont discutés. Les résultats des propriétés optiques, photo-électrochimiques et électriques des couches SnS sont également analysés.

## IV.2. Etude électrochimique par voltampérométrie cyclique

Pour déterminer les potentiels de dépôts SnS et d'étudier l'influence de l'additif, la vitesse de balayage et la nature du substrat sur la réduction de couches SnS, nous avons effectué des études électrochimiques par voltampérométrie cyclique.

### IV.2.1. Etude du comportement électrochimique du thiosulfate de sodium

La figure IV.1 présente des voltampérogrammes cycliques enregistrés sur des substrats de cuivre immergés dans des solutions de thiosulfate de sodium, de chlorure d'étain et de leurs mélanges à pH = 1 et à une vitesse de balayage égale 50 mVs<sup>-1</sup>.

La voltampérométrie cyclique du comportement électrochimique du substrat de cuivre immergé dans la solution de 0,1 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est réalisée dans un domaine de potentiel variant entre -1,6 à 0,4 V. Le voltamogramme obtenu est illustré dans la Figure IV.1.a

Etant donné que le thiosulfate de sodium est instable en milieu acide, il est réduit en soufre colloïdal selon la réaction (IV.1) [1-3]:

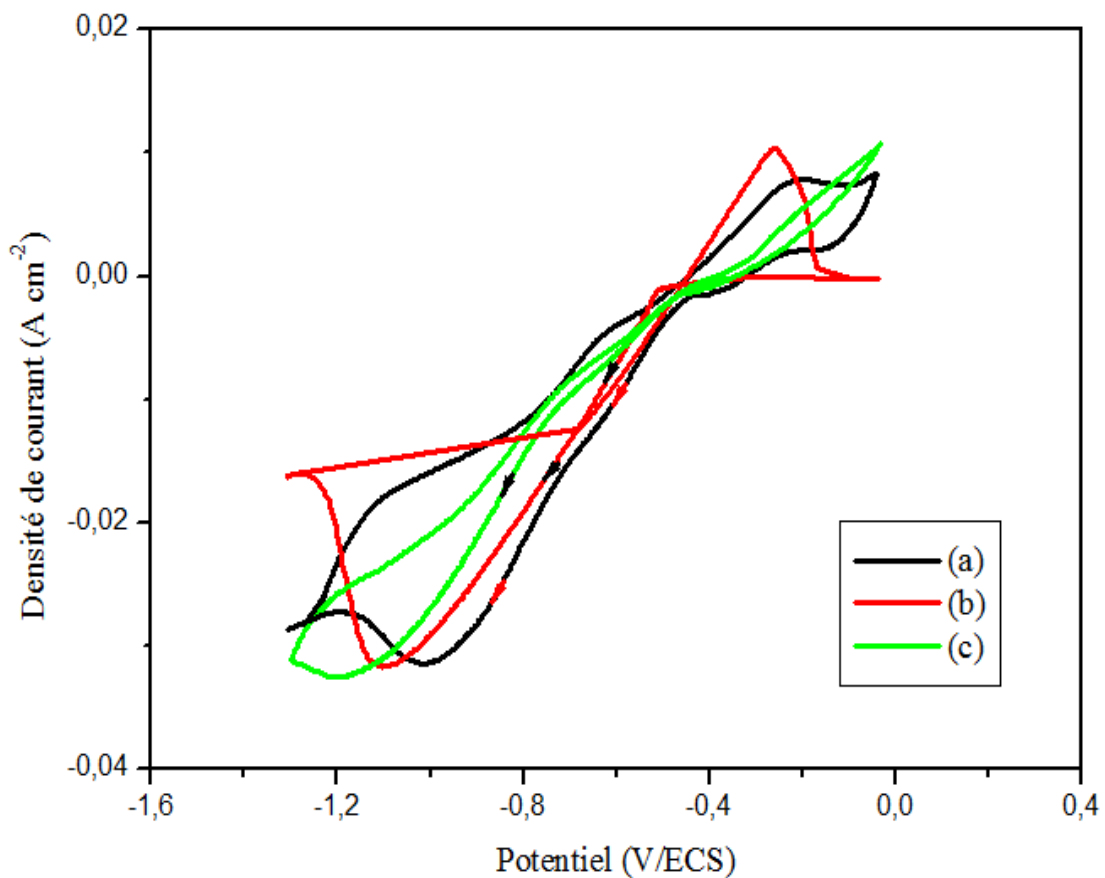


A partir de cela, le soufre adsorbé à la surface de l'électrode agit comme un inhibiteur au dégagement d'hydrogène. En absence des ions d'étain dans la solution, on remarque une augmentation de la densité de courant au-delà d'un potentiel de près de -0,5 V correspondant à

la formation de sulfate dihydrogène selon la réaction chimique (IV.2) proposée par Ghazali [1], Mathews [2] et Sharon [3]:



Lors du balayage retour, un pic anodique est observé à environ -0,21 V. Il pourrait être attribuée à l'oxydation de  $S_2O_3^{2-}$  selon la réaction (IV.3) proposée par Aliyev [4]:



**Figure IV.1.** Voltampérogrammes cycliques des substrats de cuivre dans des solutions contenant (a) 0,1 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) 0,02 M SnCl<sub>2</sub> et (c) 0,02 M SnCl<sub>2</sub> + 0,1 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à pH = 1 et à v = 50 mVs<sup>-1</sup>

### IV.2.2. Etude du comportement électrochimique du chlorure d'étain

La voltampérométrie cyclique du comportement électrochimique du substrat de cuivre immergée dans la solution de 0,02 M SnCl<sub>2</sub> est réalisée dans un domaine de potentiel allant de -1,6 à 0,4V. Le voltamogramme obtenu est représenté dans la figure IV.1.b

Lors du balayage aller, la densité de courant cathodique reste presque nulle jusqu'à atteindre -0,5 V [6,7]. A partir de cette valeur, on observe une diminution de la densité de courant qui mène à un pic cathodique observé à environ -1,1 V, qui est due à la réduction des ions d'étain:



Tandis que, le balayage retour est caractérisé par un croisement des branches cathodiques et anodiques à -0,46 V, qui est dû aux phénomènes de nucléation et de croissance [7]. Il s'en suit alors, un pic anodique qui apparait clairement à environ -0,25 V. La présence de ce pic peut être expliquée par la dissolution de la couche d'étain dans la solution. Le comportement électrochimique de l'étain observé dans ce travail est similaire à celui rapporté par la littérature [5-9].

### IV.2.3. Etude du comportement électrochimique d'un mélange de thiosulfate de sodium et de chlorure d'étain

Figure IV.1.c présente le voltammogramme cyclique du comportement électrochimique du substrat de cuivre immergé dans un mélange contenant 0,02 M SnCl<sub>2</sub> et 0,1 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il montre clairement que la réduction commence à partir d'un potentiel -0,4 V. Ce dernier est suivi par un large pic situé à -1,2 V en raison de l'électroréduction du thiosulfate de sodium en présence des ions d'étain, conduisant à la formation de la couche SnS sur le substrat de cuivre (réaction IV.5). Le mécanisme de formation de cette couche est similaire à celui de la couche PbS rapporté par Mathews [2] et Sharon [3]:

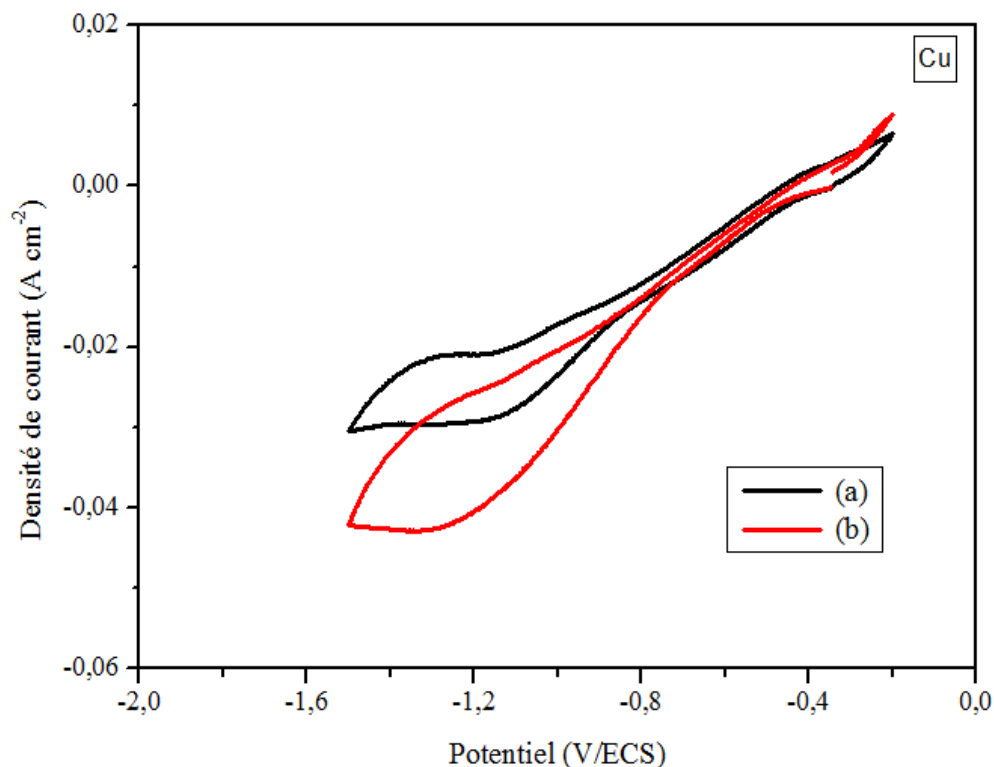


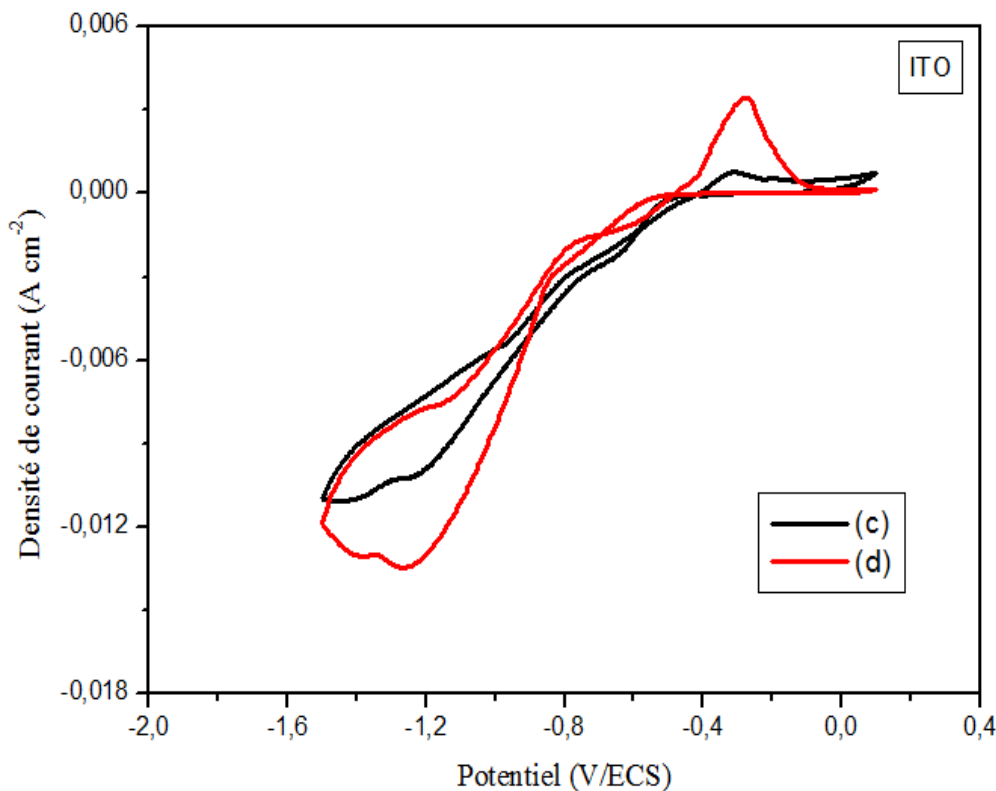
Au cours du balayage retour, on observe un pic anodique qui pourrait être attribué à la dissolution de la couche SnS.

#### IV.2.4. Effet du citrate de sodium

Pour mettre en évidence l'influence du citrate de sodium sur la cinétique d'électrodéposition de couches SnS, nous avons tracé des voltampérogrammes cycliques de couches SnS déposées en absence et en présence de l'additif sur les substrats de Cu et d'ITO à pH = 1. Les expériences ont été effectués a une vitesse de balayage égale  $50 \text{ mVs}^{-1}$ .

La figure IV.2 (a-d) compare les voltammogrammes cycliques enregistrés sur des substrats de Cu et d'ITO plongés dans des solutions en absence (Figure IV.2 (a,c)), et en présence de 0,02 M de citrate de sodium (Figure IV.2 (b,d)), respectivement. Lorsque le citrate de sodium est ajouté dans la solution (figure IV.2 (b,d)), les densités de courant des pics cathodiques de SnS ont été augmenté comparativement avec ceux déposées en absence de citrate de sodium comme présenté dans la figure IV.2 (a,c). En effet, le rapport entre les densités de courant des pics cathodiques de dépôts SnS élaborés en absence et en présence de citrate de sodium est d'environ 1,4. Ces résultats indiquent que l'ajout de citrate de sodium, active la cinétique d'électrodéposition de SnS. Donc, il agit comme un accélérateur pour la déposition des couches SnS. Cet effet a été également observé lors de l'électrodéposition des couches de SnS et de nickel en présence des additifs comme l'EDTA [1] et la glycine [10] respectivement.





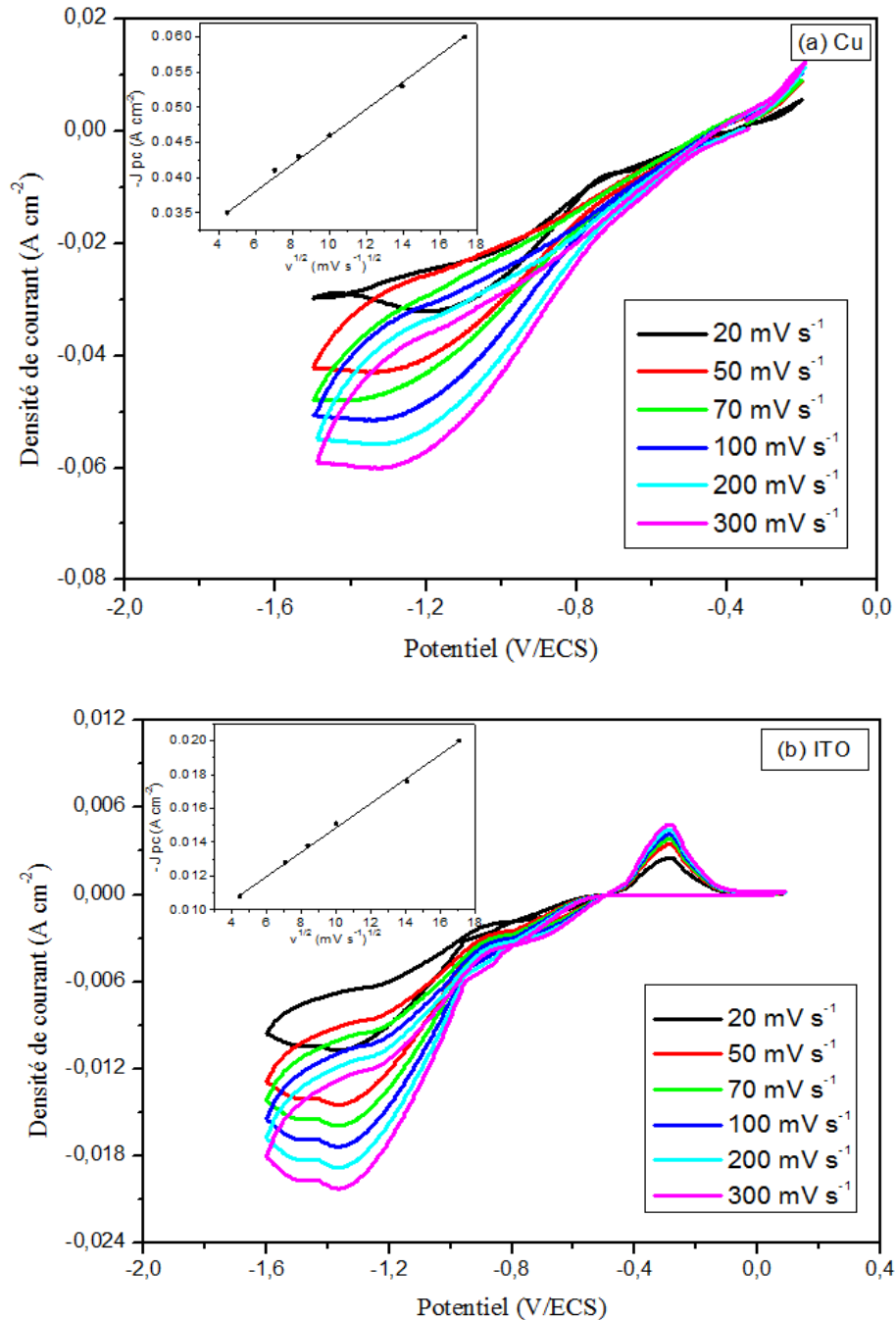
**Figure IV.2:** Voltammogrammes cycliques obtenues dans des solutions contenant 0,02 M  $\text{SnCl}_2$  + 0,1 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (a,c) et 0,02 M  $\text{SnCl}_2$  + 0,1 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  + 0,02 M  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (b,d) sur des substrats de Cu et d'ITO à  $\text{pH} = 1$  et à  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$

#### IV.2.5. Effet de la vitesse de balayage

Pour mettre en évidence l'effet de la vitesse de balayage sur la cinétique d'électrodéposition des couches SnS, nous avons tracé une série de voltampérogrammes cycliques à différentes vitesses de balayages sur des substrats de Cu et d'ITO, respectivement, comme présentées dans la figure (IV.3 (a,b)).

D'après les courbes (a,b), on constate que la densité de courant cathodique augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Ainsi, la différence de potentiel ( $\Delta E_p = E_p - E_{p/2}$ ) varie avec les vitesses de balayages de 0,298 à 0,553 V. Selon le diagramme de Matsuda [11], cette différence significative indique que la cinétique d'électrodéposition des couches SnS est totalement irréversible. En outre, les densités de courant cathodiques de pics SnS obtenus sur le cuivre (Figure IV.3.a) sont beaucoup plus élevées comparativement à celles obtenus sur l'ITO (Figure IV.3.b), ce qui implique que le taux de réduction des couches SnS déposées sur l'ITO est plus lent que celui des couches SnS déposées sur le cuivre.

Les inserts de la figure IV.3 (a,b) montrent que les densités de courant cathodiques varient linéairement avec la racine carrée des vitesses de balayages. Cette linéarité ( $J_{pc} = f(v^{1/2})$ ) prouve que le processus de réduction électrochimique des couches SnS déposées sur les substrats de Cu et d'ITO; est contrôlée par la diffusion des espèces électro-actives.



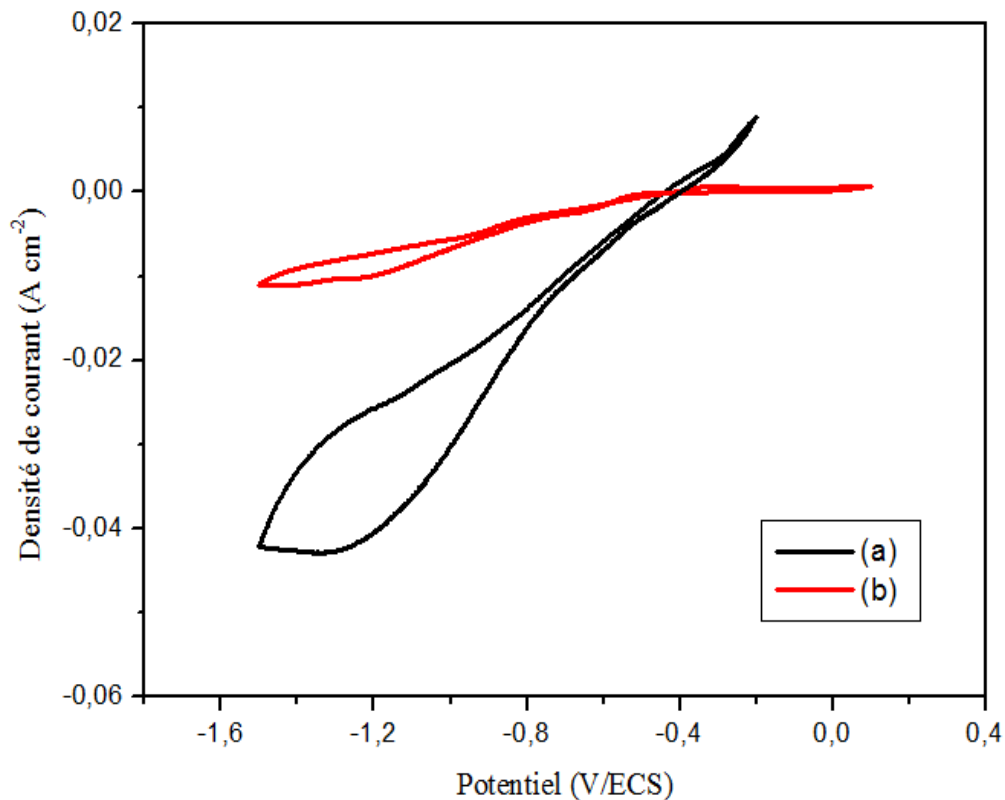
**Figure IV.3:** Voltampérogrammes cycliques des couches SnS électrodéposées sur les substrats de Cu (a) et d'ITO (b) à différents vitesses de balayage dans une solution contenant 0,02 M SnCl<sub>2</sub> + 0,1 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 0,02 M Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>. Les inserts montrent l'évolution de la variation de ( $J_{pc}$ ) en fonction de ( $v^{1/2}$ )

#### IV.2.6. Effet du substrat

Le figure IV.4 montre l'influence de la nature du substrat (Cu et d'ITO) sur la cinétique d'électrodéposition des couches SnS.

D'après cette figure, on remarque que le potentiel de pic cathodique (-1,25 V) de formation de SnS sur les deux substrats est le même. Cependant, la densité de courant de pic cathodique de SnS sur le substrat de Cu (Figure IV.4 (a)) est 3 fois supérieure à celle enregistrée sur le substrat d'ITO (Figure IV.4 (b)). Ceci est justifié par la conductivité élevée du substrat de Cu par rapport à celle de l'ITO.

En outre, l'effet du substrat sur les propriétés structurales et morphologiques sera présenté dans les parties qui suivent.



**Figure IV.4:** Voltampérogrammes cycliques de dépôts SnS obtenus sur les substrats de Cu (a) et d'ITO (b) à  $pH = 1$  et à  $v = 50\ mVs^{-1}$

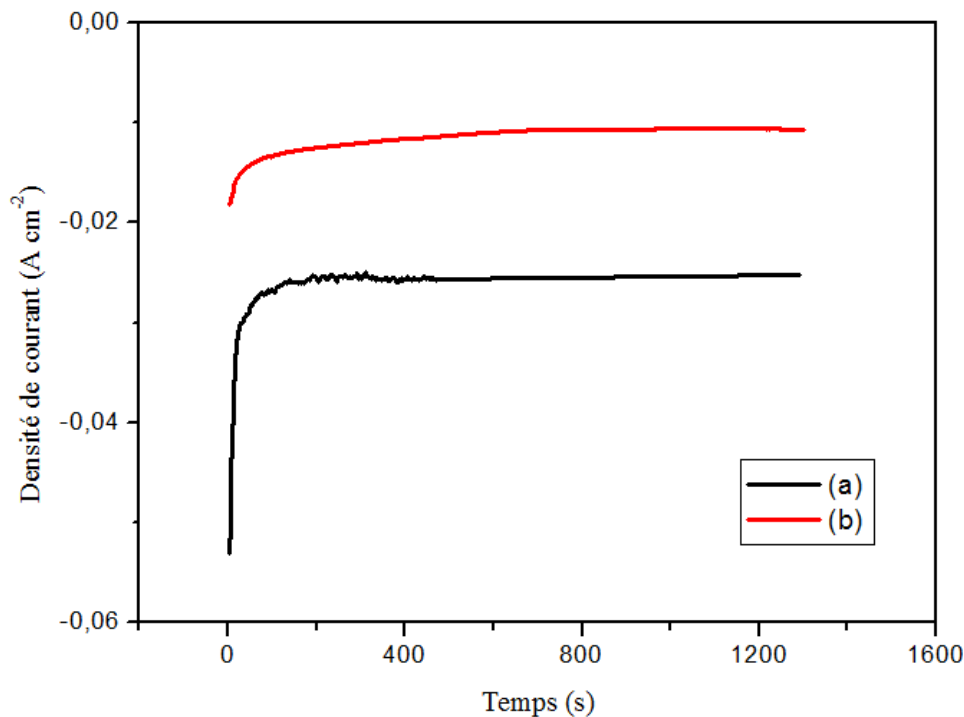


### IV.3. Elaboration des couches minces SnS

Après avoir déterminé le potentiel de réduction des dépôts SnS (Figure IV.4) sur les substrats de Cu et d'ITO à -1,25 V. Nous avons imposé à l'électrode de travail (Cu et ITO) cette valeur de potentiel pendant 20 min pour obtenir un bon recouvrement de dépôt sur la surface de l'électrode. Ensuite, nous avons suivi l'évolution des densités de courant en fonction du temps (chronoampérogrammes). Cette évolution, est représentée sur la figure IV.5 (a,b).

Les courbes chronoamperométriques obtenus sur les substrats de Cu et d'ITO montrent le même comportement. Ils commencent par un saut de densités de courant dû à la nucléation rapide. Ensuite, ces courbes affichent une diminution des densités de courant en fonction du temps jusqu'à atteindre une limite qui est imposée par la diffusion des ions vers la surface des électrodes. De plus, le rapport entre les densités de courant mesurées sur les substrats de Cu et d'ITO est d'environ 3, ce qui indique que le taux de réduction de dépôt SnS sur le substrat de Cu est plus rapide que celui sur le substrat d'ITO, ces résultats sont également obtenus par la voltammétrie cyclique (Figure IV.4).

Les dépôts de SnS obtenus ont subi un traitement thermique sous air à 100 °C pendant 30 min.



**Figure IV.5:** Courbes chronoamperométriques de dépôts SnS sur les substrats de Cu (a) et d'ITO (b) obtenus à -1,25 V

## IV.4. Caractérisation des couches minces SnS

### IV.4.1. Mesure de l'épaisseur

La mesure de l'épaisseur des films SnS élaborés par la technique d'électrodéposition a été faite par le profilomètre présenté dans le chapitre III. Le résultat obtenu a révélé que l'épaisseur est égale à 900 nm.

### IV.4.2. Analyse par diffraction des rayons X

#### IV.4.2.1. Orientation préférentielle

Les spectres de diffraction des rayons X des couches minces SnS déposées avec et sans citrate de sodium sur les substrats d'ITO et de Cu; sont illustrés dans la figure IV.6.

La figure IV.6.a présente les pics aux positions angulaires  $2\theta = 30,986^\circ$  et  $51,015^\circ$  correspondant aux diffractions (111) et (112) de la phase orthorhombique SnS. En plus, les pics observés à  $30,986^\circ$  et  $35,540^\circ$  correspondent aux plans (222) et (400) du substrat d'ITO. On voit aussi que le plan (222) d'ITO est superposé sur le plan (111) de SnS.

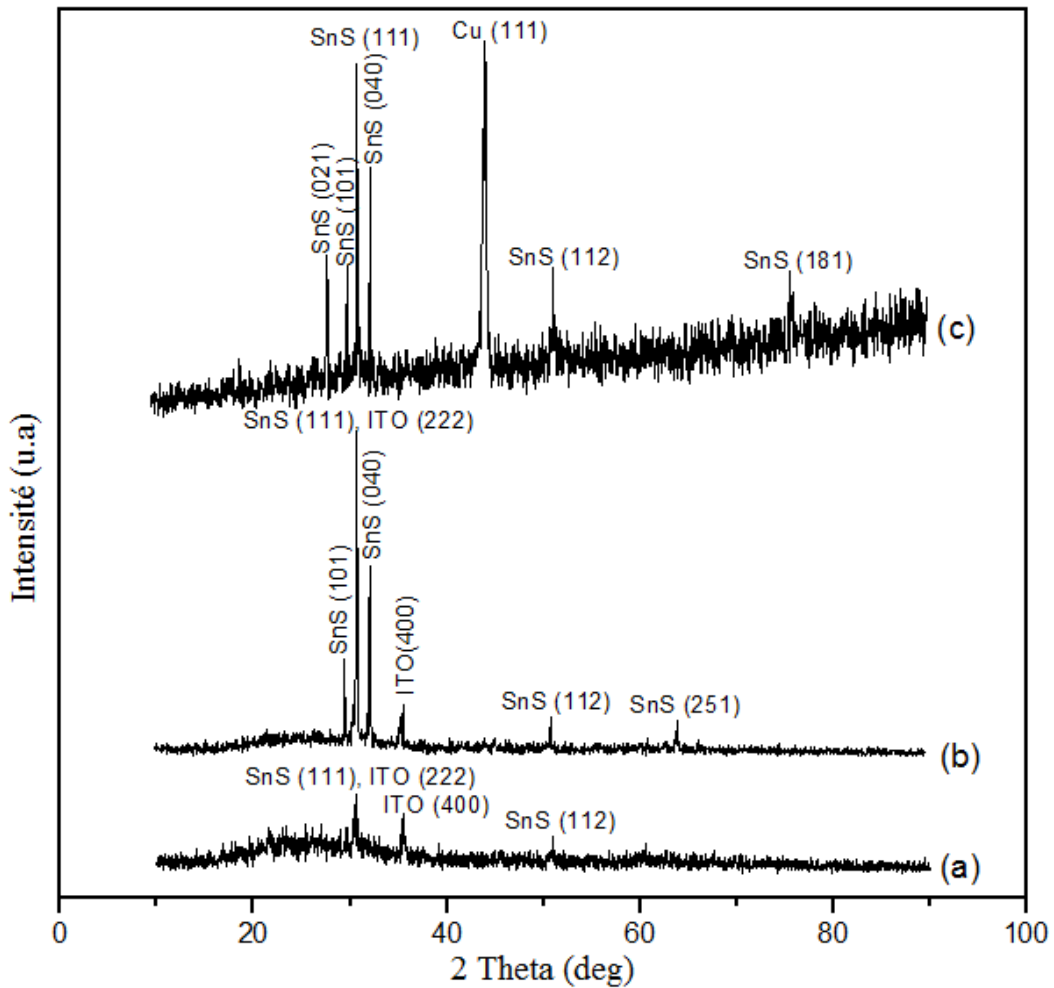
La figure IV.6.b illustre les pics caractéristiques de la phase SnS à différents angles:  $29,627^\circ$ ,  $30,986^\circ$ ,  $32,274^\circ$ ,  $51,015^\circ$  et  $64,247^\circ$ . Ces pics sont respectivement attribués aux plans suivants (101), (111), (040), (112) et (251), caractéristiques de la phase orthorhombique de SnS.

Les pics observés à la figure IV.6.c aux positions angulaires de  $2\theta = 27,531^\circ$ ,  $29,631^\circ$ ,  $30,987^\circ$ ,  $32,276^\circ$ ,  $51,013^\circ$  et  $75,230^\circ$ , respectivement correspondant aux plans (021), (101), (111), (040), (112) et (181) caractéristiques de la phase orthorhombique de SnS. Le pic situé à  $43,90^\circ$  correspond au plan (111) du substrat de Cu. Tous les pics de SnS obtenus sont en accord avec les fiches JCPDS no 00-039-0354 et 00-014-0620 du composé standard SnS [12].

A partir des spectres de la figure IV.6, il semble que le pic (111) est l'orientation préférentielle la plus intense si on la compare aux autres pics. On constate aussi l'absence des impuretés telles que:  $\text{SnO}_2$  et  $\text{SnS}_2$ .

On remarque aussi que l'intensité des pics relatives aux plans (111), (040) et (112) caractéristiques de SnS sur le substrat de Cu est plus intense comparativement à ceux déposées sur les substrats d'ITO, ce qui indique que les films déposés avec le citrate de sodium sur le substrat de Cu présentent un degré de cristallinité plus élevé. Donc, le citrate de

sodium a amélioré la cristallinité des couches SnS. En plus, l'adhérence de dépôt SnS sur le substrat de Cu est meilleure à celle obtenu sur l'ITO.



**Figure IV.6:** Spectres DRX des couches minces SnS déposées sans citrate de sodium sur le substrat d'ITO (a) et avec citrate de sodium sur les substrats d'ITO (b) et de Cu (c)

#### IV.4.2.2. Taille des cristallites

A partir de la formule de Scherrer (III.2), la taille moyenne des cristallites de couches SnS déposées sans citrate de sodium sur le substrat d'ITO a été estimée d'environ 22,73 nm; mais la taille moyenne des cristallites de SnS faites en présence de citrate de sodium sur les substrats de Cu et d'ITO a été estimée d'environ 56,2 et 55,98 nm, respectivement. Cependant, l'ajout de citrate de sodium a pour effet d'augmenter la taille des cristallites, donc amélioré la cristallinité de couches SnS.

#### IV.4.2.3. Distances inter-réticulaires et les paramètres de maille

La comparaison entre les valeurs de distances inter-réticulaires ( $d$ ) observées et standards est présentée dans le tableau IV.1. En outre, cette comparaison montre qu'il y'a un bon accord entre les valeurs de distances inter-réticulaires observées et standards.

**Tableau IV.1:** Comparaison entre les distances inter-réticulaires ( $d$ ) observées et standards de couches SnS

(hkl)	Couches SnS déposées sur ITO		Couches SnS déposées sur Cu	
	d observées (Å)	d Standard (Å)	d observées (Å)	d Standard (Å)
021	//	3,243	3,237	3,243
101	2,951	2,931	2,954	2,931
111	2,842	2,835	2,843	2,835
040	2,785	2,797	2,787	2,797
112	1,788	1,786	1,787	1,786
251	1,448	1,451	//	1,451
181	//	1,262	1,264	1,262

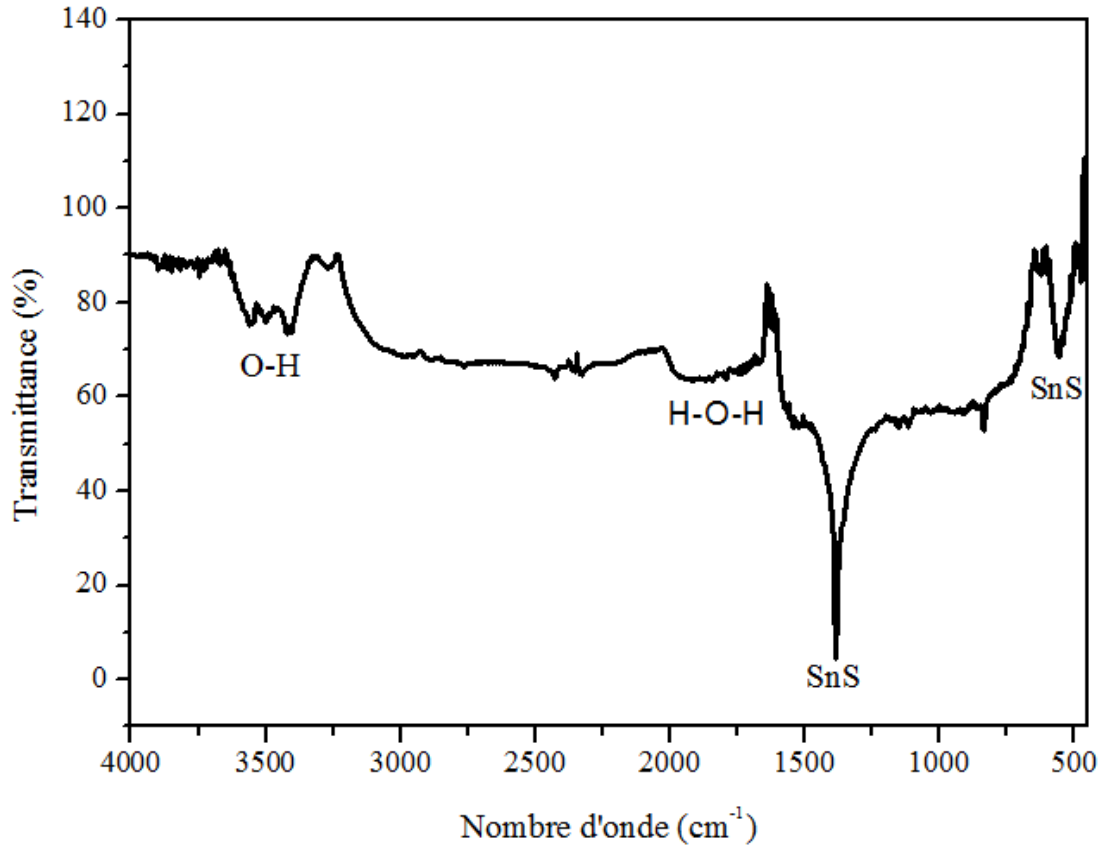
Les paramètres de maille ( $a = 4,3399 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,1451 \text{ \AA}$  et  $c = 3,998 \text{ \AA}$ ) des couches SnS déposées sur les substrats de Cu et d'ITO (Figure IV.5 (b, c)) ont été calculés à partir de l'équation (III.3). Les valeurs calculés sont en bon accord avec les valeurs ( $a = 4,3291 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,1923 \text{ \AA}$  et  $c = 3,99838 \text{ \AA}$ ) de la fiche JCPDS n° 00-039-0354 du composé standard SnS [12].

Les résultats obtenus ont montré que les couches SnS déposées avec le citrate de sodium sur les substrats de Cu présentent une bonne structure cristalline par rapport à celles déposées sur les substrats d'ITO.

#### IV.4.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Le spectre d'absorption infrarouge (IRTF) de la couche SnS est représenté dans la figure IV.7. A partir de ce spectre, on observe clairement l'apparition des bandes d'absorption à  $560$ ,  $1384$ ,  $1659$  et  $3000-3650 \text{ cm}^{-1}$ . Deux pics intenses apparaissent dans le spectre à  $560$  et  $1384 \text{ cm}^{-1}$  qui sont dues à la vibration de la liaison Sn-S. Ces bandes sont comparables en positions avec celles obtenues par Khel [13] et Henry [14]. La présence d'un pic à  $1659 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de la liaison H-O-H des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  [15]. Entre  $3000-3650$

apparaît une large bande attribuée aux vibrations d'élongation de la bande O-H des groupes hydroxyles ou de l'eau absorbés à la surface des couches SnS [14]. Les pics caractéristiques de SnS confirmés par l'analyse IRTF sont supportés aussi par les résultats DRX.



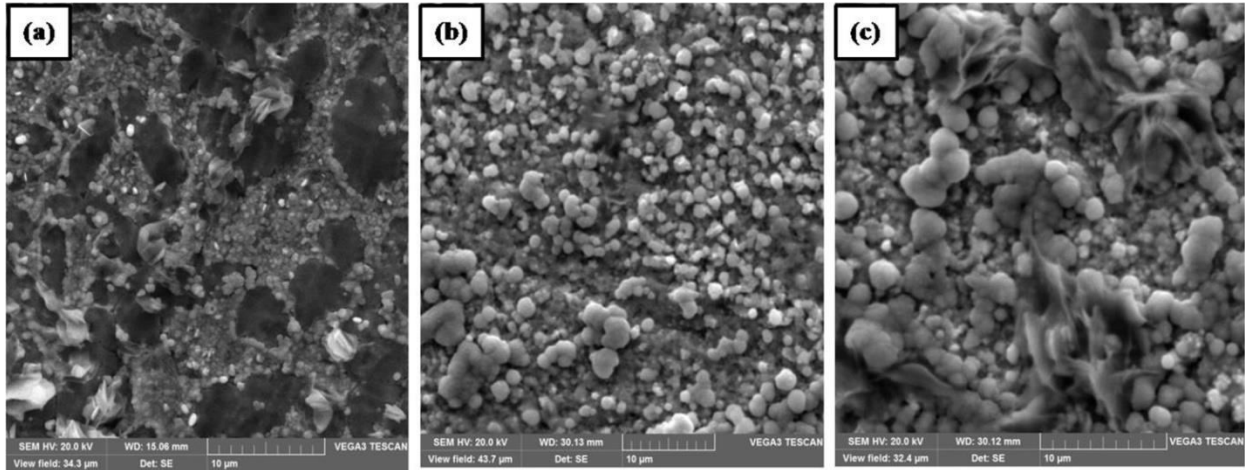
**Figure IV.7:** Spectre IRTF du film SnS déposé en présence du citrate de sodium

#### IV.4.4. Analyse par microscopie électronique à balayage

Une étude morphologique a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage pour visualiser la surface des couches SnS.

Figure IV.8 (a-c) présente les morphologies MEB des films SnS déposés sans et avec citrate de sodium sur des substrats de Cu et d'ITO. La micrographie (8.a) du film SnS déposé sans citrate de sodium à -1,2 V sur le substrat de Cu a révélé une surface poreuse et non homogène. Les images MEB des films SnS déposés avec le citrate de sodium à -1.25V sur les substrats de Cu et d'ITO sont respectivement illustrés sur les figures IV.8 (b,c). On note en premier lieu que la morphologie de la micrographie (8.b) est dense, uniforme et constituée de grains sphériques. Cependant, la micrographie (8.c) a révélé une surface non homogène avec une morphologie tout à fait aléatoire.

Les résultats obtenus ont montré que les couches SnS déposées avec le citrate de sodium sur les substrats de Cu présentent une morphologie dense et uniforme par rapport à celles déposées sur les substrats d'ITO.



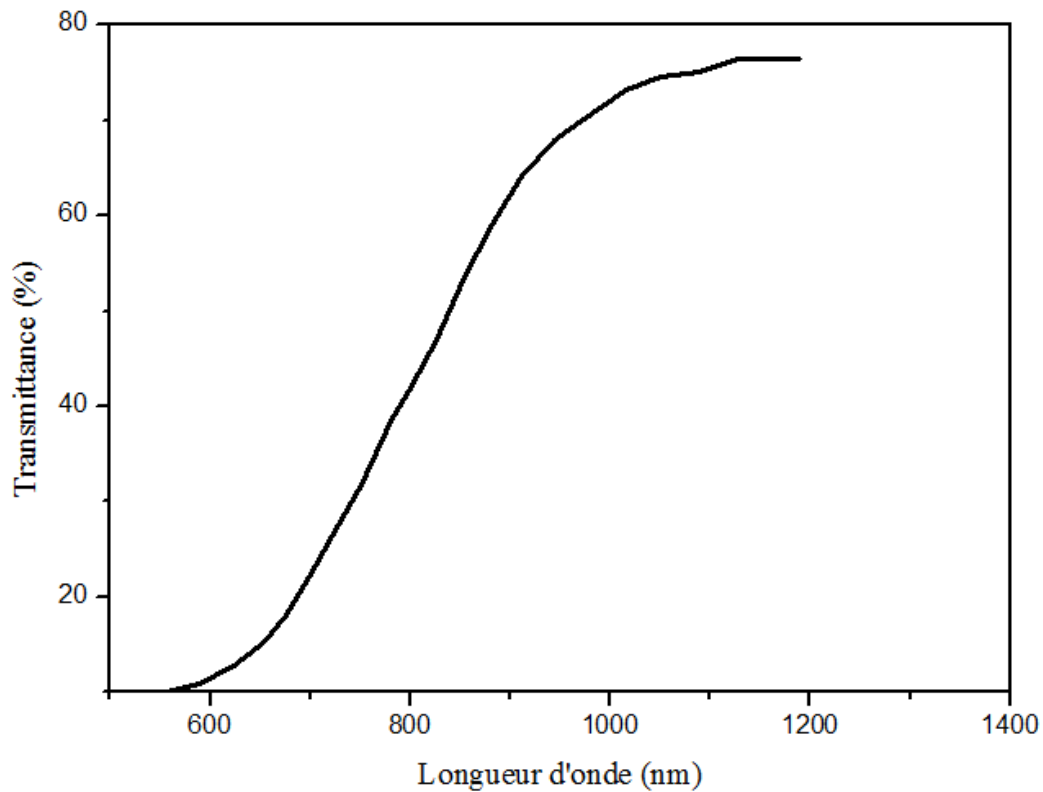
**Figure IV.8:** Micrographies MEB des films SnS déposés sans citrate de sodium sur le substrat de Cu (a) et avec citrate de sodium sur les substrats de Cu (b) et d'ITO (c)

#### IV.4.5. Analyse par spectroscopie UV-visible

Dans cette analyse, nous allons étudier par spectrophotométrie UV-Vis les propriétés optiques des couches minces de sulfure d'étain; utilisées généralement comme couche absorbante dans les cellules solaires. Il est clair que l'absorbance dans le visible est une propriété importante pour le bon rendement de la cellule solaire.

##### IV.4.5.1. Transmission optique

La figure IV.9 présente la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde du semi-conducteur SnS. L'analyse de ce spectre montre que la transmission optique de couches SnS dans la région visible est d'environ 40 %. Puis, le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) a été calculé à partir de l'équation (III.6), il est supérieur à  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ .

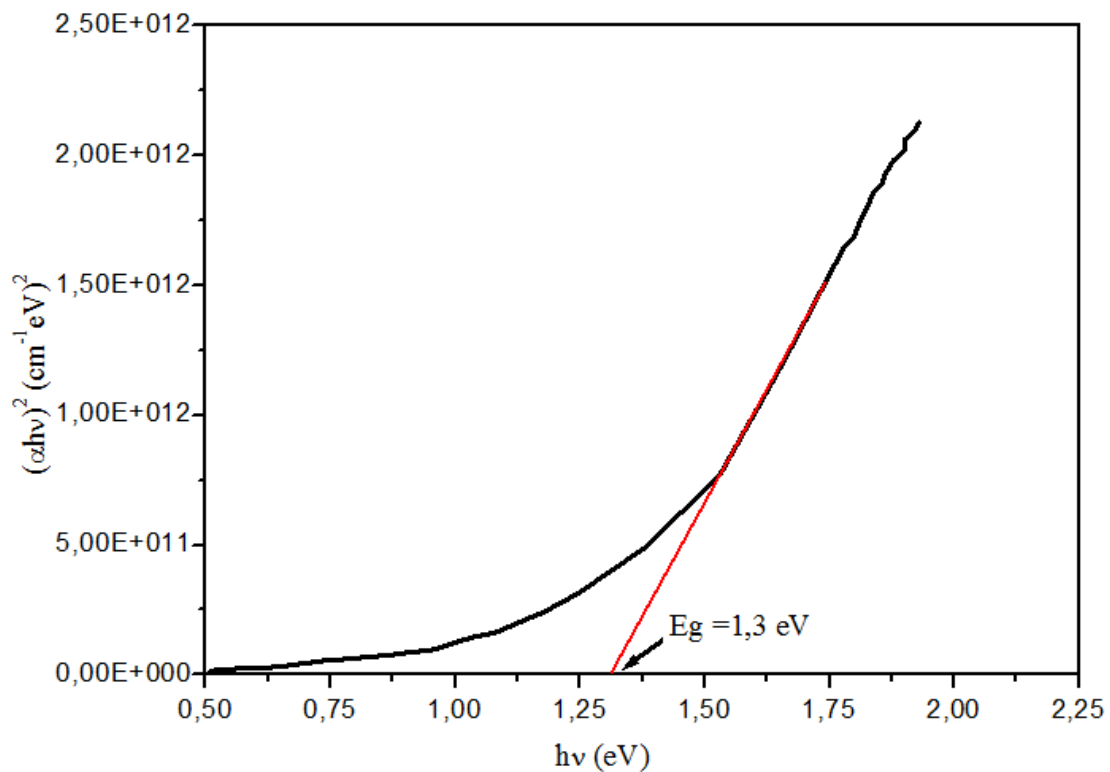


**Figure IV.9:** Spectre de transmission (T) en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) d'une couche mince SnS

#### IV.4.5.2. Gap optique

Les propriétés optiques des films minces sont extrêmement importantes et le gap optique est l'un des propriétés les plus étudiées. La figure IV.10 présente le tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon incident ( $h\nu$ ) de la couche SnS. Nous avons vu que la valeur du gap optique a été déterminée par l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe  $(\alpha h\nu)^2$  avec l'axe d'énergie  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ , où l'intersection [16] donne la valeur 1,3 eV, comme le montre dans la figure IV.10. Cette valeur est en bon accord avec les valeurs rapportées par les références [17,18].

Les résultats optiques obtenus sont adéquats pour la réalisation des cellules solaires photovoltaïques.



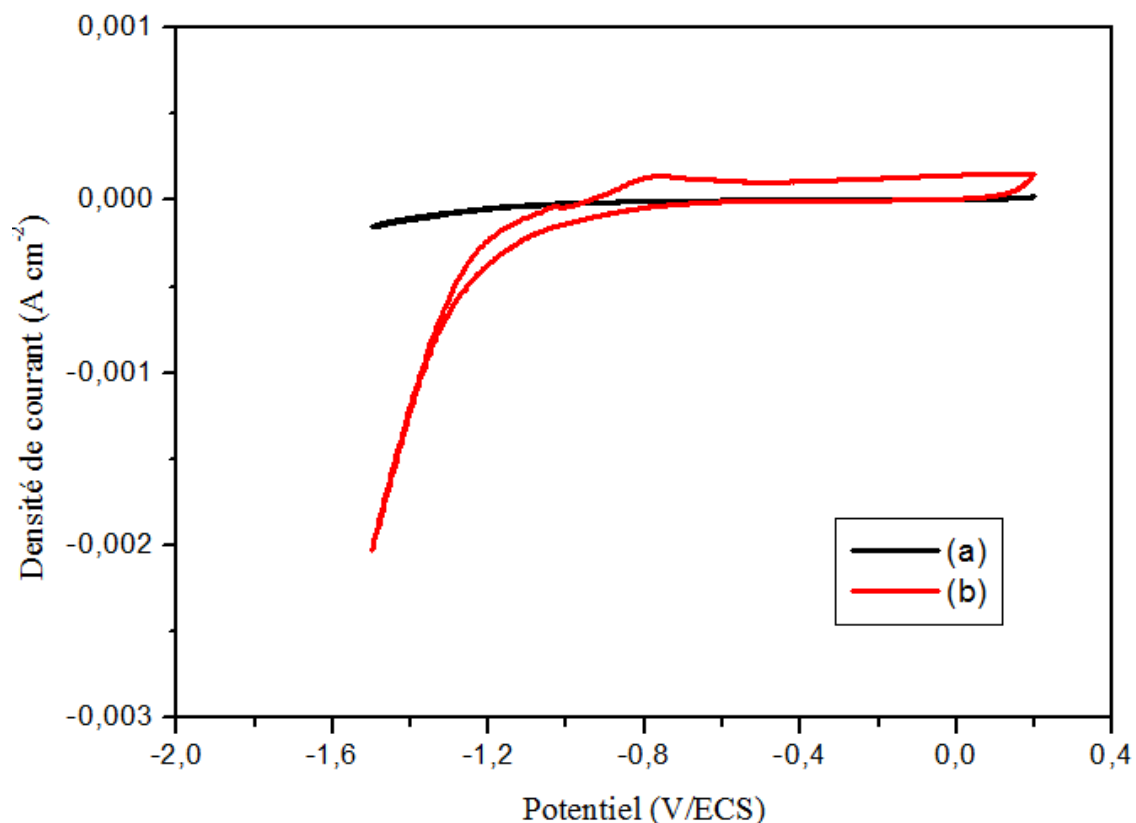
**Figure IV.10:** Variation de  $(\alpha hv)^2$  en fonction de l'énergie du photon incident ( $h\nu$ ) d'une couche mince SnS

#### IV.4.6. Mesures photo-électrochimiques

Dans le but de déterminer le type de conduction des semi-conducteurs SnS obtenus par électrodéposition sur les substrats d'ITO. Une étude de la réponse photo-électrochimique a été réalisée sur leurs comportements électrochimiques à l'obscurité et sous illumination, comme illustré dans la figure IV.11 (a,b).

Les expériences réalisées à l'obscurité (Figure IV.11.a) montrent qu'il y'a un photocourant cathodique négligeable. Cependant, sous l'illumination de la surface du semi-conducteur SnS (Figure IV.11.b), on observe un photocourant cathodique important par rapport à celui observé dans l'obscurité. Cette observation peut être expliquée par l'existence des porteurs de charges minoritaires (électrons) qui favorisent la réduction de l'eau en produisant du dihydrogène ( $H_2$ ); à l'interface semi-conducteur/électrolyte [1,19]. Donc, la génération du photocourant cathodique indique que les films SnS se comportent comme des semi-conducteurs de type «p» avec les trous comme des porteurs majoritaires [20, 21]. Il est remarquable de noter que les films SnS déposés sur les substrats d'ITO ont montré une haute photoréponse par rapport à celles obtenue par Zainal [22] et Yongli [21].





**Figure IV.11:** Spectres de la réponse photo-électrochimique des films SnS déposés avec le citrate de sodium dans l'obscurité (a) et sous illumination (b)

#### IV.4.7. Mesures électriques par effet Hall

Pour étudier les propriétés électriques des films SnS obtenus par électrodéposition en présence de citrate de sodium, nous avons testées ces propriétés par les mesures effet Hall à température ambiante. Cependant, ces mesures ont montré que les films SnS ont une conductivité électrique de type «p» avec une concentration des porteurs de charges égale à  $2,6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , une mobilité de  $80 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  et une faible résistivité électrique de  $30 \text{ } \Omega \text{ cm}$ . Ces résultats sont en accord avec ceux rapportées par Reddy *et al* [23] où leurs films SnS ont été élaborés par la technique de spray pyrolyse.

## IV.5. Conclusion

Dans ce travail, les couches minces SnS ont été élaborées par électrodéposition sur des substrats de Cu et d'ITO dans des solutions acides contenant 20 mM SnCl<sub>2</sub> et 100 mM Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec 20 mM de citrate de sodium comme additif à un potentiel égal à -1,25 V pendant 20 min. Nous avons constaté que l'ajout de citrate de sodium a un effet remarquable sur l'accélération de la cinétique d'électrodéposition et sur la qualité des films SnS déposés notamment sur les substrats de Cu comparativement à ceux déposés sur l'ITO.

L'épaisseur des films déposés a été mesurée, elle est d'environ 900 nm. Les analyses DRX ont montré que les films SnS déposés sur les substrats de Cu et d'ITO sont de nature polycristalline, présentant des structures orthorhombiques et d'une orientation préférentielle le long de la direction (111). La taille moyenne des grains de couches SnS faites en présence de citrate de sodium sur les substrats de Cu et d'ITO a été estimée à 56,2 et 55,98 nm, respectivement. Cependant, les films SnS élaborés en présence de l'additif; citrate de sodium, sur le substrat de Cu présentent une bonne structure cristalline par rapport à ceux obtenus sur les substrats d'ITO. Les résultats de l'IRTF ont confirmé que les pics d'absorption à 560 et 1384 cm<sup>-1</sup> correspondent, effectivement, aux caractéristiques des films SnS. Les images MEB ont révélé que les films SnS déposés sur les substrats de Cu sont, denses, uniformes et constitués de grains sphériques comparés avec ceux déposés sur l'ITO.

Les couches obtenues présentent un gap optique égal à 1,3 eV et un coefficient d'absorption optique élevé ( $\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) dans la zone visible. Le type de conduction «p» de semi-conducteur SnS a été confirmé par les mesures photo-électrochimiques et effet Hall. Les propriétés électriques des films SnS ont présenté une faible résistivité électrique de 30  $\Omega \text{ cm}$ , une concentration des porteurs de charges de  $2,6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  et une mobilité de  $80 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Les résultats obtenus sont encourageants et ont montré que l'additif citrate de sodium est un produit approprié, non toxique et de faible coût, peut être utilisé pour préparer des films SnS de bonne qualité.

**IV.6. Références bibliographiques**

- [1] A. Ghazali, Z. Zainal, M. Z. Hussein, A. Kassim, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells.*, 55 (3) (1998) 237-249.
- [2] N. R. Mathews, C. A. Chavez, M. A. C. Jacome, J.A. T. Antonio, *Electrochim. Acta*, 99 (2013) 76-84.
- [3] M. Sharon, M. S. K. S. Ramaiah, M. Kumar, M. N. Spallart, C. L. Clement, *J. Electroanal Chem.*, 436 (1-2) (1997) 49-52.
- [4] A. S. Aliyev, M. E. Rouby, M. T. Abbasov, A. S. Suleymanov, *Nanosci. Nanotechnol: An Int. J.*, 3 (3) (2013) 60-64.
- [5] N. R. Mathews, *Sol. Energy.*, 86 (4) (2012) 1010-1016.
- [6] Z. Zainal, M. Z. Hussein, A. Ghazali, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells.*, 40 (1996) 347-357.
- [7] K. Anuar, W. T. Tan, M. S. Atan, M. Sc, K. Dzulkefly, SM. Ho, M. Sc, H. Md. Jelas, N. Saravanan, *Pacific. J. Sci. Tech*, 8 (2) (2007) 252-260.
- [8] M. Steichen, R. Djemour, L. Gutay, J. Guillot, S. Siebentritt, P. J. Dale, *J. Phys. Chem. C.*, 117 (9) (2013) 4383-4393.
- [9] M. A. M. Ibrahim, R. M. A. Radadi, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10 (2015) 4946-4971.
- [10] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods, fundamentals and Applications*, 2nd Ed., John Wiley & sons, Inc, New York, (2000).
- [11] I. Sisman, H. Oz, *Electrochim. Acta*, 56 (13) (2011) 4889-4894.
- [12] L. K. Khel, S. Khan, M. I. Zaman, *J. Chem. Soc. Pak.*, 27 (2005) 24-28.
- [13] J. Henry, K. Mohanraj, S. Kannan, S. Barathan, G. Sivakumar, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 61 (2013) 10301-10304.
- [14] Y. Xu, A. Al-Salim, R. D. Tilley, *Nanomater.*, 2 (1) (2012) 54-64.
- [15] B. Ghosh, M. Das, P. Banerjee, S. Das, *App. Surf. Sci.*, 254 (20) (2008) 6436-6440.
- [16] M. Ichimura, K. Takeuchi, Y. Ono, E. Arai, *Thin Solid Films*, 361 (2000) 98-101.
- [17] P. Sinsersuksakul, J. Heo, W. Noh, A. S. Hock, R. G. Gordon, *Adv. Energy. Mater.*, 1 (6) (2011) 1116-1125.
- [18] J. J. M. Vequizo, M. Yokoyama, M. Ichimura, A. Yamakata, *Appl. Phy. Exp.*, 9(6) (2016) 067101.
- [19] N. Revathi, S. Bereznev, J. Iljina, M. Safonova, E. Mellikov, O. Volobujeva, *J. Mater. Sci: Mater. Electron*, 24 (2013) 4739-4744.
- [20] Y. Yongli, C. Shuying, *J. Semicond.*, 29 (12) (2008) 2322-2325.

[21] Z. Zainal, M. Z. Hussein, A. Ghazali, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells*, 40 (4) (1996) 347-357.

[22] N. K. Reddy, K. T. R. Reddy, *Solid. Stat. Electron.*, 49 (6) (2005) 902-906.

## Chapitre V

*Electrodéposition et caractérisation  
des couches minces SnS en présence  
de thioacétamide comme précurseur  
de soufre pour des cellules solaires*

## V.1. Introduction

Ce chapitre regroupe l'ensemble des résultats relatifs à l'élaboration des couches minces SnS par électrodéposition à partir d'un bain contenant thioacétamide et le sulfate d'étain.

En premier lieu, une étude préliminaire est consacrée aux comportements électrochimiques de thioacétamide, de sulfate d'étain et de leurs mélanges.

En second lieu, les dépôts SnS obtenus sont caractérisés par les techniques DRX, IRTF, MEB, optique, photo-électrochimique et électrique.

## V.2. Etude électrochimique par voltampérométrie cyclique

Pour déterminer les potentiels de dépôt SnS et d'étudier l'effet de la vitesse de balayage, nous avons effectué des études électrochimiques par voltampérométrie cyclique.

### V.2.1. Etude du comportement électrochimique du thioacétamide

La figure V.1 représente des voltampérogrammes cycliques enregistrés sur des substrats d'ITO immergés dans des solutions de thioacétamide et de sulfate d'étain et de leurs mélanges, respectivement à pH = 0,4 et à une vitesse de balayage égale 50 mVs<sup>-1</sup>.

Avant de commencer l'étude électrochimique, on procède à l'hydrolyse du thioacétamide (CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>) dans une solution d'acide fort, ce qui produit le sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S). Ce dernier agit alors, comme une source de soufre [1-4]:



La voltampérométrie cyclique du comportement électrochimique du substrat d'ITO immergé dans la solution de 0,1 M CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub> a été conduite dans un domaine de potentiel variant entre -0,9 et -0,3 V. Le voltamogramme obtenu est illustré dans la figure V.1.a

Lors du balayage aller, un pic cathodique est observé à environ -0,6 V; correspondant à la réduction de H<sub>2</sub>S à la surface de l'électrode selon les réactions suivantes [5,6].



Lors du balayage retour, un pic anodique est observé à environ -0,3 V. Ce dernier pourrait être attribué à l'oxydation de HS<sup>-</sup> selon la réaction (V.4), proposée par la référence [5]:



### V.2.2. Etude du comportement électrochimique du sulfate d'étain

La voltampérométrie cyclique du comportement électrochimique du substrat d'ITO immergé dans la solution de 0,02 M SnSO<sub>4</sub> a été conduite dans un domaine de potentiel allant de -1,2 à 0,0V. Le voltamogramme obtenu est représenté dans la figure V.1.b

Lors du balayage aller, la densité de courant cathodique commence à -0,5 V et se poursuit par un pic cathodique observé à environ -0,7 V, due à la réduction des ions d'étain selon la réaction suivante:



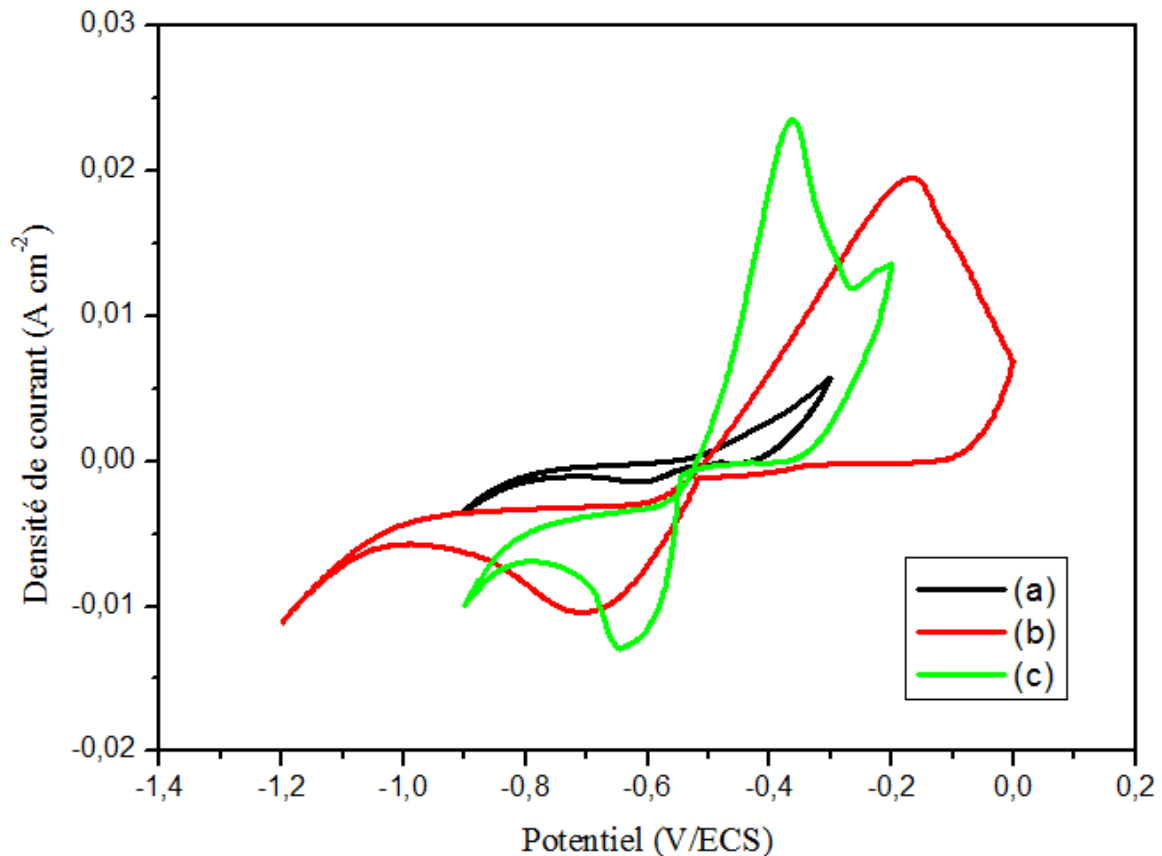
Dans le balayage retour, un pic anodique apparait clairement à environ -0,16 V; ceci peut être expliqué par la dissolution de la couche d'étain dans la solution. Le comportement électrochimique d'étain de ce travail est similaire à celui rapportée par la littérature [7,8].

### V.2.3. Etude du comportement électrochimique d'un mélange de thioacétamide et de sulfate d'étain

Figure V.1.c présente le voltammogramme cyclique du comportement électrochimique du substrat d'ITO immergé dans un mélange de 0,1 M CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub> et 0,02 M SnSO<sub>4</sub>. Il montre clairement que la réduction commence à partir du potentiel -0,5 V et se poursuit par un pic cathodique observé à environ -0,64 V, qui est attribué à la formation de la couche SnS sur le substrat d'ITO, comme indiqué dans la réaction suivante:



Cependant, le balayage retour est caractérisé par un croisement des branches cathodiques et anodiques à -0,55 V, ceci est dû au phénomène de nucléation et de croissance cristalline [9]. Il s'en suit un pic anodique qui apparait à environ -0,38 V. Ce dernier peut être expliqué par la dissolution du film SnS.



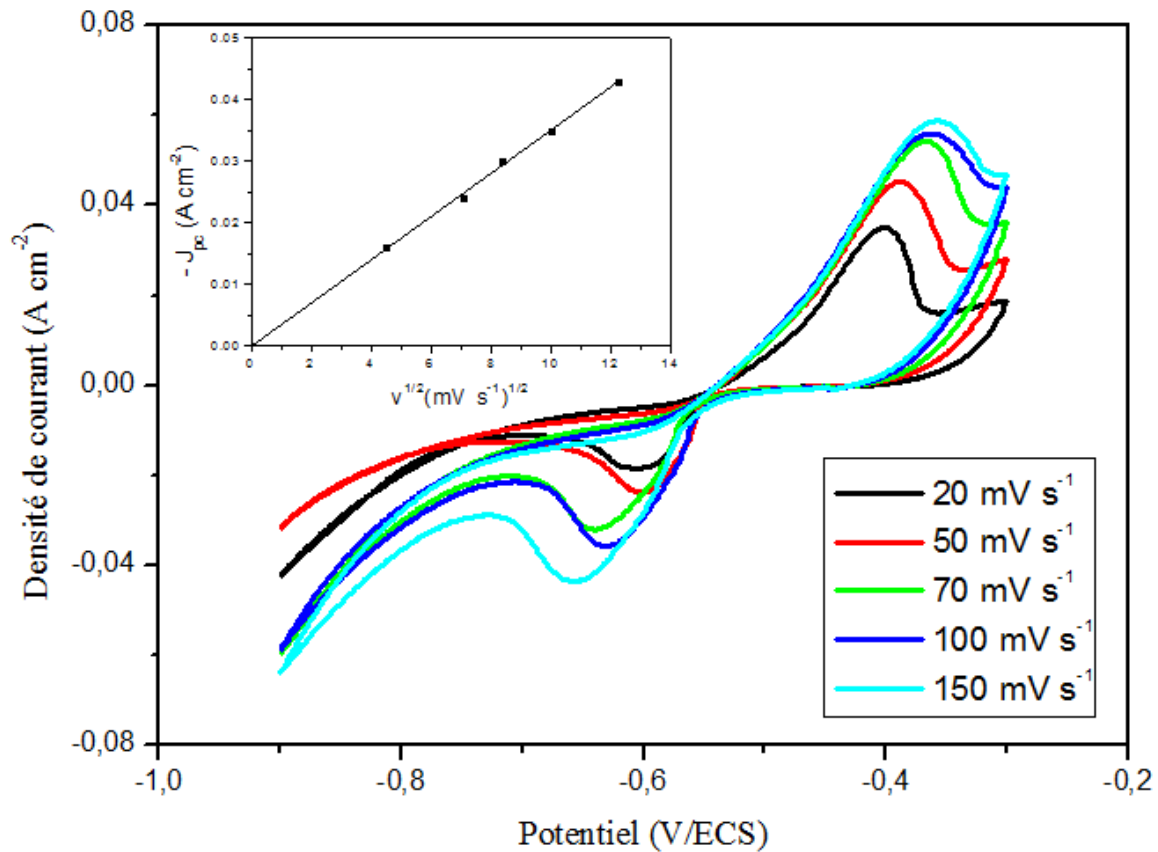
**Figure V.1:** Voltampérogrammes cycliques obtenus sur des substrats d'ITO dans des solutions contenant (a) 0,1 M  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ; (b) 0,02 M  $\text{SnSO}_4$  et (c) 0,1 M  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  + 0,02 M  $\text{SnSO}_4$  à  $\text{pH} = 0,4$  et à  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$

#### V.2.4. Effet de la vitesse de balayage

Pour mettre en évidence l'effet de la vitesse de balayage sur la cinétique d'électrodéposition de la couche SnS, nous avons tracé une série de voltampérogrammes cycliques à différentes vitesses de balayages: 20, 50, 70, 100 et 150  $\text{mVs}^{-1}$ . Les voltampérogrammes obtenus sont enregistrés dans la figure V.2

D'après cette figure, on remarque que la densité de courant cathodique augmente avec l'augmentation des vitesses de balayage. De plus, l'insert de la figure V.2 révèle que la densité de courant cathodique augmente linéairement avec la racine carrée des vitesses de balayage. Cette linéarité ( $J_{pc} = f(v^{1/2})$ ) suggère que le processus d'électrodéposition des couches SnS déposées sur les substrats d'ITO est contrôlé par la diffusion des espèces électro-actives [10].





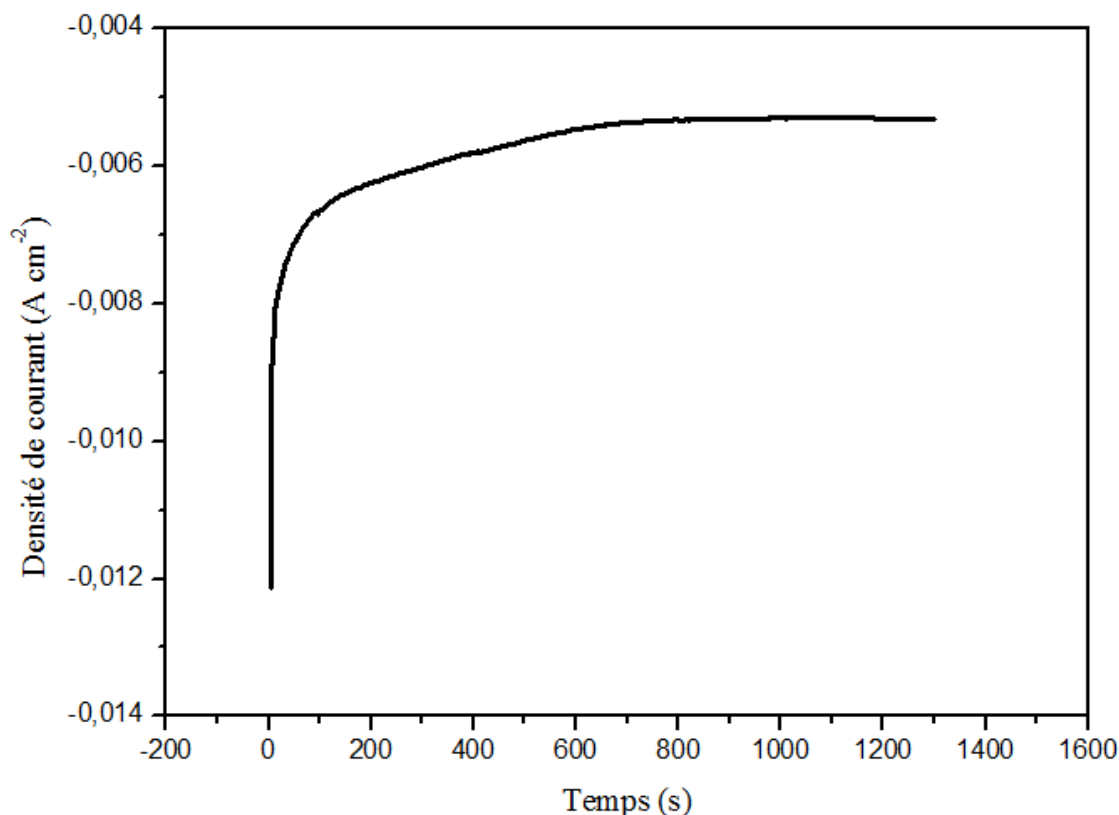
**Figure V.2:** Voltampérogrammes cycliques des couches SnS électrodéposées sur des substrats d'ITO à différents vitesses de balayage dans une solution contenant 0,1 M  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  + 0,02 M  $\text{SnSO}_4$ . L'insert montre l'évolution de la variation de ( $J_{pc}$ ) en fonction de ( $v^{1/2}$ )

### V.3. Elaboration des couches minces SnS

Après avoir déterminé le potentiel de réduction de dépôts SnS (Figure V.1) sur les substrats d'ITO à -0,6 V, nous avons imposé à l'électrode de travail (ITO) cette valeur de potentiel pendant 20 min pour obtenir un bon recouvrement de la surface de l'électrode. Ensuite, nous avons suivi l'évolution de densités de courant en fonction du temps (chronoampérogrammes). Cette évolution est représentée sur la figure V.3.

A partir de cette figure, la densité de courant commence par une valeur élevée ( $J_{max}$ ), due au processus de nucléation rapide de dépôts SnS. Ensuite, la densité de courant décroît en fonction du temps jusqu'à atteindre une limite qui est imposée par la diffusion des ions vers la surface des électrodes [10].

Les dépôts SnS obtenus ont subi un traitement thermique sous air à 100 °C pendant 30 min.



**Figure V.3:** Courbe chronoamperométrique de dépôt SnS obtenu à -0,6 V

## V.4. Caractérisation des couches minces SnS

### V.4.1. Mesure de l'épaisseur

La mesure de l'épaisseur des films SnS élaborés par électrodéposition a été faite au moyen d'un profilomètre, présenté dans le chapitre III. Le résultat obtenu a révélé que l'épaisseur est égale à 720 nm.

### V.4.2. Analyse par diffraction des rayons X

#### V.4.2.1. Orientation préférentielle

Le spectre de diffraction des rayons X de la couche SnS déposée sur l'ITO est représenté dans la figure V.4.

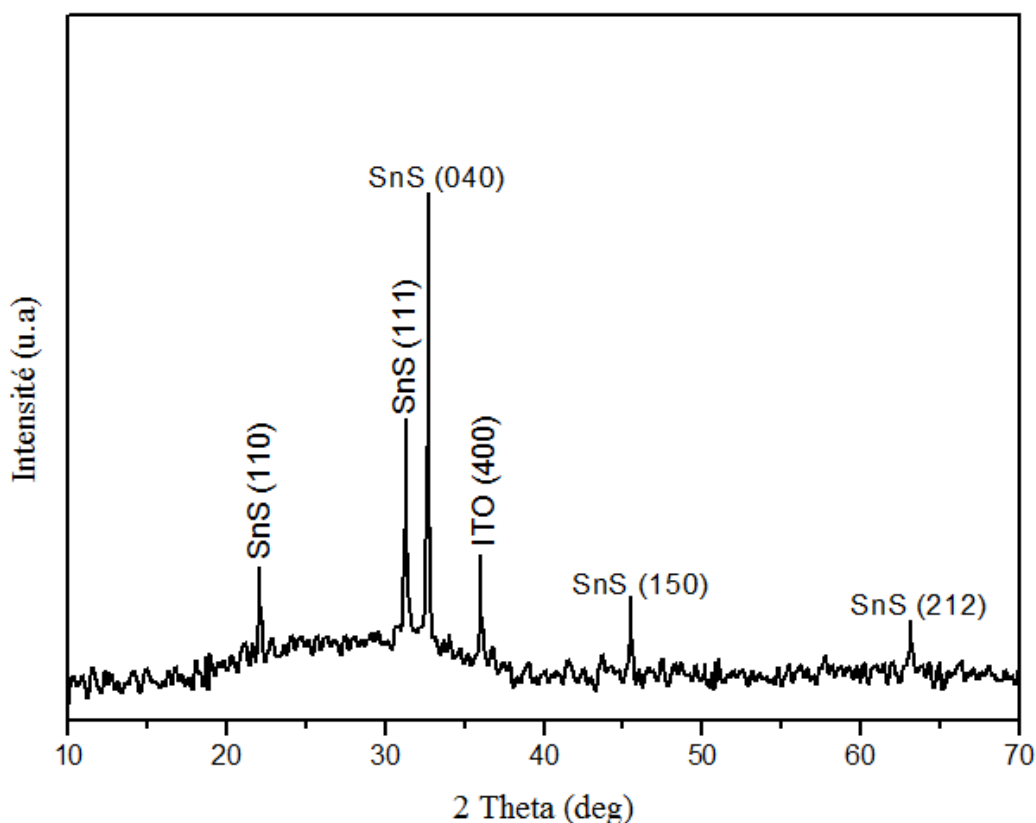
Le spectre DRX illustre cinq pics attribués aux diffractions (110), (111), (040), (150) et (212) de la phase orthorhombique SnS. En plus, le pic observé à  $35,54^\circ$  correspond au plan (400) du substrat d'ITO. Tous ces pics sont en bon accord avec les fiches JCPDS no 00-039-

0354 et 00-014-0620 du composé standard SnS [11]. Le résultat DRX obtenu montre que les pics structurels des films SnS ont une nature polycristalline et une bonne structure cristalline.

A partir du diffractogramme de cette figure, on observe que le pic (040) est l'orientation préférentielle la plus intense par rapport aux autres pics attribués à la phase SnS. On remarque aussi l'absence d'impuretés telles que: SnO<sub>2</sub> et SnS<sub>2</sub> qui ont été observées dans la référence [10].

#### V.4.2.2. Taille des cristallites

La formule de Scherrer (III.2) a permis d'estimer la taille moyenne des cristallites de couches SnS déposées. Elle est d'environ 54,58 nm.



**Figure V.4:** Spectre DRX de la couche mince SnS déposée sur le substrat d'ITO

#### V.4.2.3. Distances inter-réticulaires et les paramètres de maille

La comparaison entre les valeurs de distances inter-réticulaires ( $d$ ) observées et standards est indiquée dans le tableau V.1. Cette comparaison a montré qu'il y'a une légère différence entre les valeurs de distances inter-réticulaires observées et standards, ce qui suggère que les films SnS présentent des contraintes induisant des densités de dislocation et des déformations de la maille cristalline, comme rapporté par Kul [12] et Mariappan [13].

**Tableau V.1:** Comparaison entre les distances inter-réticulaires ( $d$ ) observées et standards de couches SnS

(hkl)	d observées (Å)	d Standard (Å)
110	4,004	4,039
111	2,817	2,835
040	2,782	2,797
150	1,993	1,989
212	1,470	1,471

Les paramètres de maille ( $a = 4,30 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,13 \text{ \AA}$  et  $c = 3,95 \text{ \AA}$ ) de SnS sont calculés à partir de l'équation (III.3). Les valeurs calculées sont légèrement différents des valeurs ( $a = 4,3291 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,1923 \text{ \AA}$  et  $c = 3,99838 \text{ \AA}$ ) de la fiche JCPDS n° 00-039-0354 du composé standard SnS [11].

#### V.4.2.4. Densité de dislocation et la déformation

La densité de dislocation ( $\delta$ ) et la déformation ( $\varepsilon$ ) de la couche de SnS sont déterminées à partir des équations (III.4) et (III.5), respectivement. Les valeurs calculées de " $\delta$ " et de " $\varepsilon$ " sont respectivement  $3,35 \times 10^{14} \text{ lines m}^{-2}$  et  $6,33 \times 10^{-4} \text{ lines}^{-2} \text{ m}^{-4}$ . Ces valeurs sont en accord avec les valeurs rapportées par d'autres auteurs [12].

#### V.4.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La figure V.5 présente le spectre d'absorption infrarouge (IRTF) de poudre SnS obtenus par grattage d'électrodépôt dans une gamme de fréquences entre  $500\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ . A partir de ce spectre, on observe l'apparition des bandes d'absorption à 614, 1165, 1466, 1617 et  $3393 \text{ cm}^{-1}$ . Des pics intenses apparaissent dans le spectre à 614, 1165 et  $1466 \text{ cm}^{-1}$  qui sont dues à la vibration de la liaison Sn-S. Ces bandes sont comparables en positions avec celles obtenues par Khel [11] et Henry [14]. La présence des pics à 1617 et  $3393 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée

aux vibrations d'élongation de la bande O-H des groupes hydroxyles ou de l'eau absorbée à la surface SnS [11, 14]. Les résultats de l'IRTF ont confirmé que les pics d'absorption obtenus correspondent bien aux caractéristiques des films SnS. Ces résultats sont également supportés par le résultat DRX.

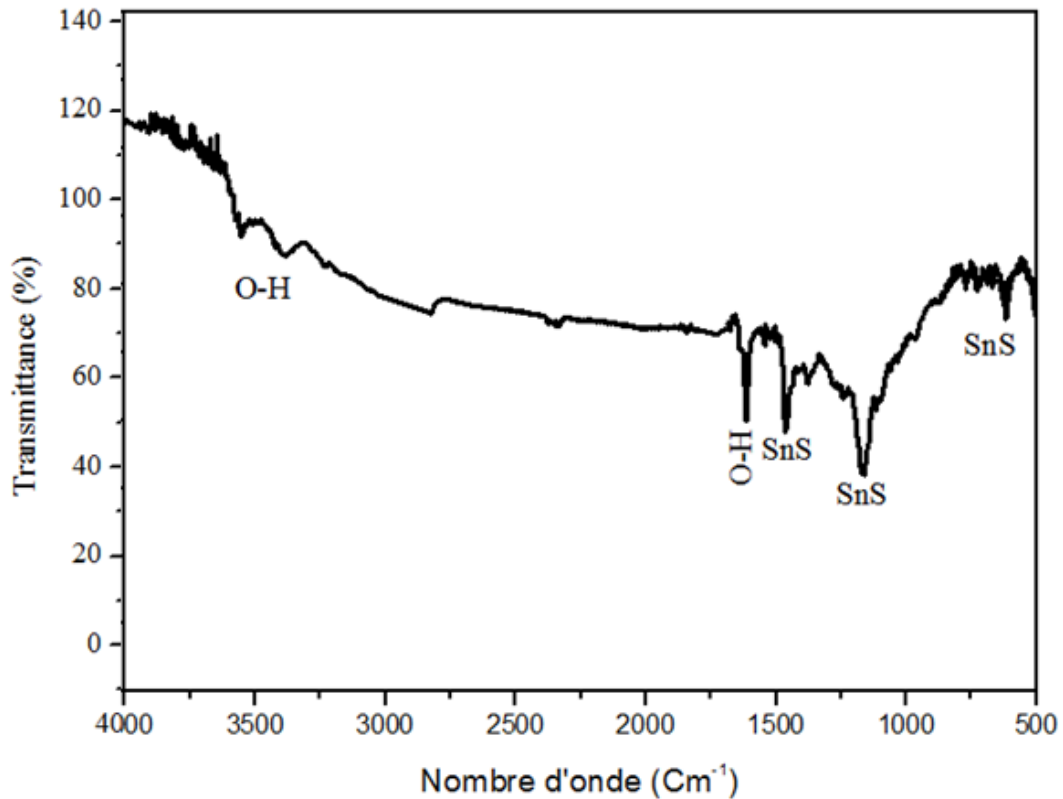
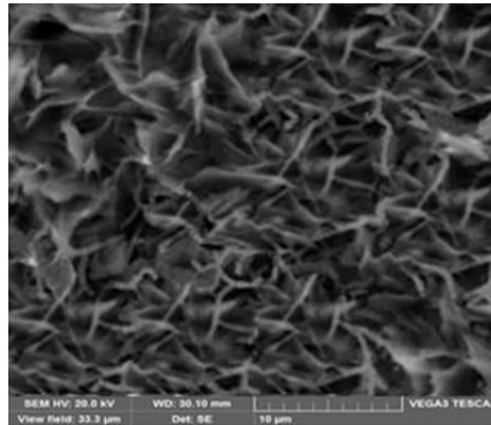


Figure V.5: Spectre IRTF du film SnS

#### V.4.4. Analyse par microscopie électronique à balayage

Une étude morphologique a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage pour visualiser la surface de dépôt SnS. La Figure V.6 présente la morphologie MEB de la couche SnS élaborée à -0,6 V sur le substrat d'ITO pendant 20 min. La micrographie a révélé une surface dense et compacte avec une morphologie orientée d'une manière aléatoire. Des résultats similaires ont également été observés dans le cas des films de SnS déposés à partir de différents précurseurs de soufre et sur divers substrats [15].



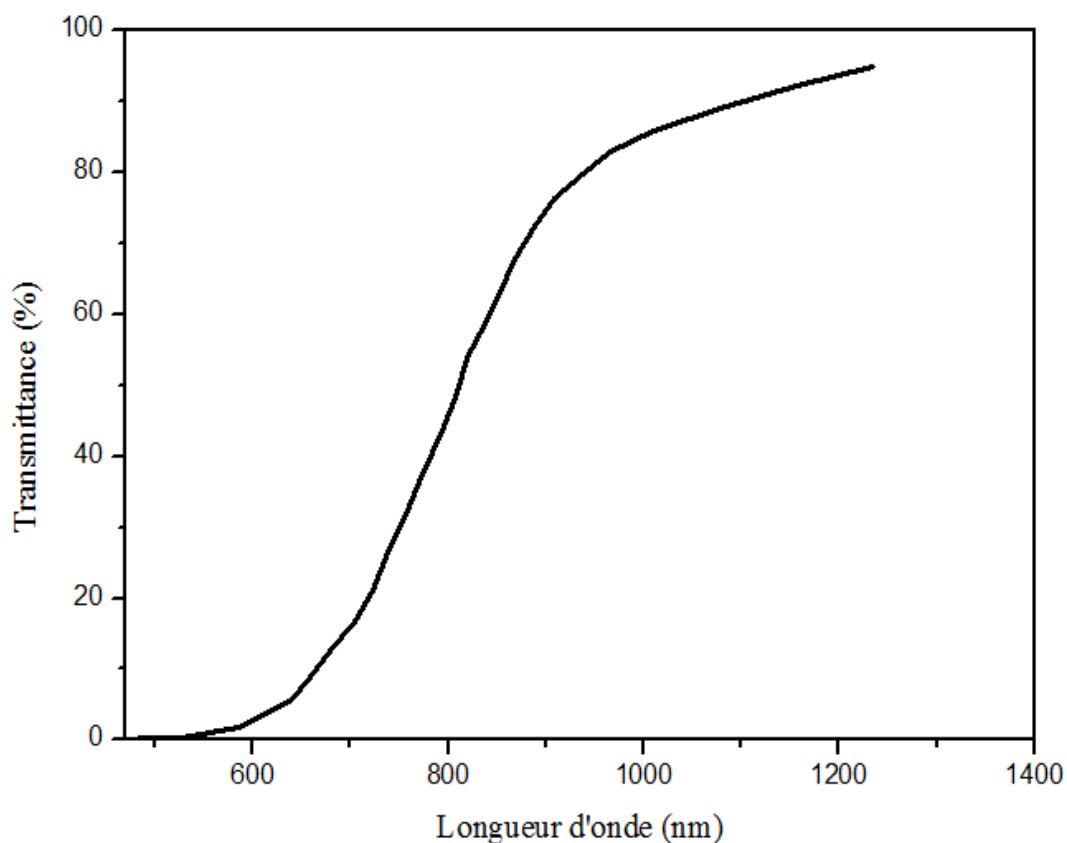
**Figure V.6:** Micrographie MEB de la couche mince SnS déposée à -0.6 V

#### **V.4.5. Analyse par spectroscopie UV-visible**

Dans cette partie, nous allons étudier par spectrophotométrie UV-Vis les propriétés optiques des couches absorbantes SnS, car l'absorbance dans le visible est une propriété importante pour le bon fonctionnement des cellules solaires.

##### **V.4.5.1. Transmission optique**

La figure V.7 présente la variation de la transmittance (T) en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) dans un domaine allant de 350-1000 nm. L'analyse de ce spectre montre que la transmission optique dans la région visible est d'environ 45 %. Le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) a été déterminé à partir de l'équation (III.6); il est supérieur à  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ .

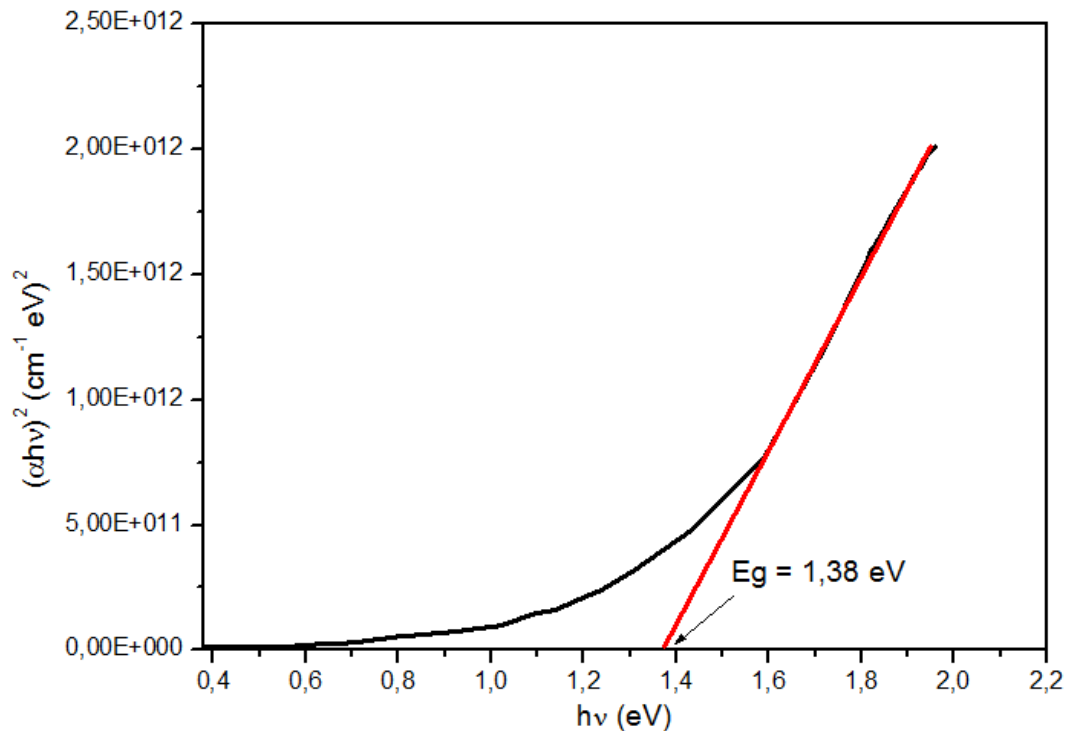


**Figure V.7:** Spectre de transmission (T) en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) de la couche SnS

#### V.4.5.2. Gap optique

Pour déterminer le gap optique, nous avons tracé la courbe de la variation  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$ , comme le montre dans la figure V.8. La valeur du gap optique est déterminée en extrapolant la partie linéaire de la courbe obtenue, jusqu'à l'axe des abscisses ( $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ). Le gap optique de la couche de SnS est égal 1,38 eV, ce qui est en bon accord avec les valeurs rapportées par d'autres auteurs [16].

Les résultats optiques obtenus sont appropriés pour la réalisation des cellules solaires photovoltaïques.



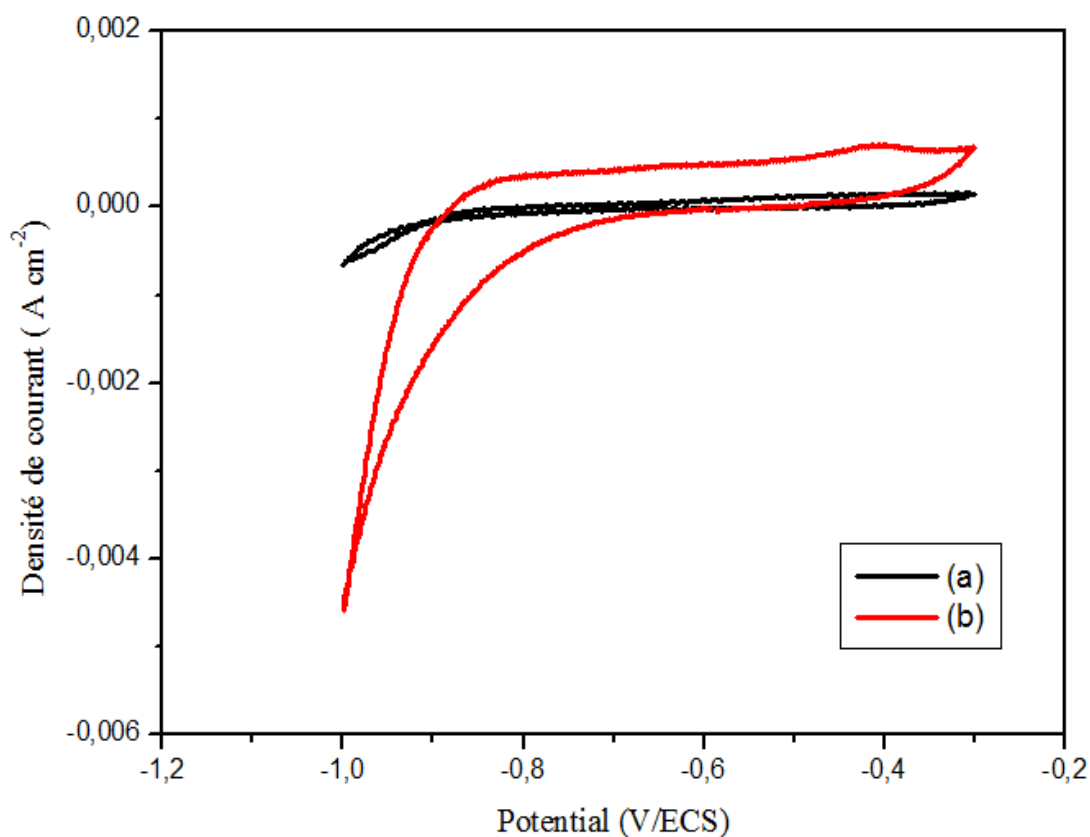
**Figure V.8:** Variation de  $(\alpha hv)^2$  en fonction de l'énergie du photon incident ( $hv$ ) de la couche SnS

#### V.4.6. Mesures photo-électrochimiques

Dans le but de déterminer le type de conduction des semi-conducteurs SnS obtenus par électrodéposition sur les substrats d'ITO. Une étude de la réponse photo-électrochimique a été réalisée sur leurs comportements électrochimiques à l'obscurité et sous illumination, comme illustrée dans la figure V.9 (a,b).

Les expériences réalisées à l'obscurité (Figure V.9.a) montrent qu'il y'a un photocourant cathodique négligeable. Cependant, sous l'illumination de la surface du semi-conducteur SnS (Figure V.9.b), on observe un photocourant cathodique important comparé à celui observé à l'obscurité; ceci peut être expliqué par l'existence des porteurs de charges minoritaires (électrons), favorisant la réduction de l'eau en produisant du gaz  $H_2$  à l'interface semi-conducteur/électrolyte [17,18]. Ainsi, la génération du photocourant cathodique indique que les films SnS se comportent comme des semi-conducteurs de type «p» avec les trous comme des porteurs majoritaires [10,19,20]. Il est remarquable de noter que les films SnS déposés sur les substrats d'ITO ont montré une photoréponse supérieure à celle obtenue par Zainal [8] et Yongli [20] et kihal [10].





**Figure V.9:** Spectres de la réponse photoélectrochimique des films SnS dans l'obscurité (a) et sous illumination (b)

#### V.4.7. Mesures électriques par effet Hall

Pour étudier les propriétés électriques des films SnS, nous avons examiné ces propriétés par les mesures effet Hall à température ambiante. Cependant, ces mesures ont montré que les films SnS ont une conductivité électrique de type «p», avec une concentration de porteurs de charges égale à  $1,98 \times 10^{15}\ cm^{-3}$ , une mobilité de  $85\ cm^2V^{-1}s^{-1}$  et une faible résistivité électrique de  $37\ \Omega\ cm$ . Ces résultats sont en accord avec ceux rapportées par Reddy [21] et Gedi [22].

## V.5. Conclusion

Dans ce présent travail, les films SnS ont été réalisés avec succès par électrodéposition sur des substrats d'ITO à un potentiel de -0.6 V pendant 20 min à partir d'un bain électrolytique contenant 20 mM de SnSO<sub>4</sub> et 100 mM de CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub> à pH = 0,4. Le dépôt a été réalisé à température ambiante.

L'épaisseur des films déposés a été mesurée à 720 nm. L'analyse par DRX a montré que la couche SnS est de nature polycristalline, présentant une structure orthorhombique et une orientation préférentielle le long de la direction (040). Ainsi, la taille moyenne des grains est estimée à 54,58 nm. L'analyse du spectre IRTF a confirmé que les pics d'absorption à 1466, 1165 et 614 cm<sup>-1</sup> correspondent, effectivement, aux caractéristiques des films SnS. L'image MEB a révélé que le film SnS est compact avec une morphologie orientée d'une manière toute a fait aléatoire.

Ces films présentent un gap optique de 1,38 eV et un coefficient d'absorption optique élevé ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) dans la zone visible. Les mesures photo-électrochimiques et effet Hall ont montré que cette couche se comporte comme un semi-conducteur de type «p». Les propriétés électriques des films SnS ont révélé une faible résistivité électrique de 37  $\Omega \text{ cm}$ , une concentration de porteurs de charges de  $1,98 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  et une mobilité de  $85 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Les résultats obtenus sont potentiellement intéressants pour l'application des films SnS en tant que couche absorbante dans les cellules solaires photovoltaïques.

## V.6. Références bibliographiques

- [1] J. Ding, T. Liu, W. Xu, *RSC. Adv.*, 5 (2015) 80719-80727.
- [2] J. Grau, M. Akinc, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79(4) (1996) 1073-1082.
- [3] H. Zhang, B. Chen, B. Gilbert, *J. Mater. Chem.*, 16 (2006) 249-254.
- [4] M. Mnari, N. Kamoun, J. Bonnet, *C. R. Chim.*, 12 (2009) 824-827.
- [5] A. M O'Mahony, D. S. Silvester, L. Aldous, *J. Phys. Chem. C.*, 112 (2008) 7725-7730.
- [6] S. Rengaraj, A. Ferancova, S.H Jee, *Electrochim. Acta.*, 56 (2010) 501-509.
- [7] N. R. Mathews, *Sol. Energy.*, 86 (4) (2012) 1010-1016.
- [8] Z. Zainal, M. Z. Hussein, A. Ghazali, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells.*, 40 (1996) 347-357.
- [9] K. Anuar, W. T. Tan, M. S. Atan, M. Sc, K. *Pacific. J. Sci. Tech.*, 8(2) (2007) 252-260.
- [10] R. Kihal, H. Rahal, A.M. Affoune, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, 8(3) (2017) 206-214.
- [11] L. K. Khel, S. Khan, M. I. Zaman, *J. Chem. Soc. Pak.*, 27 (2005) 24-28.
- [12] M. Kul, *Vac.*, 107 (2014) 213-218.
- [13] R. Mariappan, M. Ragavendar, V. Ponnuswamy, *Optica. Applic.*, 41 (2011) 991-997.
- [14] J. Henry, K. Mohanraj, S. Kannan, *Eur. Phy. J. App. Phys.*, 61 (2013) 10301-10304.
- [15] M. Steichen, R. Djemour, L. Gutay, *J. Phys. Chem. C.*, 117 (9) (2013) 4383-4393.
- [16] A. Tanusevski, D. Poelman, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells.*, 80 (3) (2003) 297-303
- [17] P. Balaz, L. Takac, T. Ohtani, *J. Alloys. Compd.*, 337 (2002) 76-82.
- [18] A. Ghazali, Z. Zainal, M. Z. Hussein, A. Kassim, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells.*, 55 (1998) 237-249.
- [19] N. Revathi, S. Bereznev, J. Iljina, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, 24 (2013) 4739-4744.
- [20] Y. Yongli, C. Shuying, *J. Semicond.*, 29 (12) (2008) 2322-2325.
- [21] N. K. Reddy, K. T. R. Reddy *Solid. Stat. Electron.*, 49 (6) (2005) 902-906.
- [22] S. Gedi, V. Reddy, M. Reddy, *Appl. Surf. Sci.*, 372 (2016) 116-124.

# *Conclusion générale*

Notre étude s'est articulée autour des semi-conducteurs en couches minces à base d'étain et plus particulièrement le semi-conducteur SnS. Il s'inscrit comme une couche absorbante, très intéressante et non toxique. L'objectif principal de cette thèse est de tester deux nouveaux bains électrolytiques en vue d'élaborer des semi-conducteurs en couches minces binaires SnS par électrodéposition sur des substrats en verre d'ITO et de cuivre.

Dans la première partie de ce travail, les couches minces SnS ont été élaborées par électrodéposition sur des substrats de cuivre et d'ITO à partir du bain acide contenant 20 mM SnCl<sub>2</sub> et 100 mM Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec 20 mM de citrate de sodium comme additif à un potentiel égal à -1,25 V pendant 20 min. Nous avons constaté que l'ajout de citrate de sodium a un effet remarquable sur l'accélération de la cinétique d'électrodéposition et sur la qualité des films SnS déposés notamment sur les substrats de Cu comparativement à ceux déposés sur l'ITO. L'épaisseur des films déposés a été mesurée, elle est d'environ 900 nm.

Les analyses de DRX ont montré que les films SnS déposés sur les substrats de Cu et d'ITO sont de nature polycristalline, présentant des structures orthorhombiques et d'une orientation préférentielle le long de la direction (111). Cependant, les films SnS élaborés en présence de l'additif; citrate de sodium, sur le substrat de Cu présentent une bonne structure cristalline par rapport à ceux obtenus sur les substrats d'ITO. La taille moyenne des grains de couches SnS faites en présence de citrate de sodium sur les substrats de Cu et d'ITO a été estimée à 56,2 et 55,98 nm, respectivement. Les résultats de l'IRTF ont confirmé que les pics d'absorption à 560 et 1384 cm<sup>-1</sup> correspondent, bien, aux caractéristiques des films SnS. Les images MEB ont révélé que les films SnS déposés sur les substrats de Cu sont uniformes et constitués de grains sphériques comparés à ceux déposés sur l'ITO.

Les couches obtenues présentent un coefficient d'absorption élevée ( $\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) dans la région visible. Ces couches ont présenté un gap optique de 1,3 eV. Les mesures photo-électrochimiques et effet Hall ont montré que cette couche se comporte comme un semi-conducteur de type «p». Les résultats des mesures électriques par effet Hall ont présenté une faible résistivité électrique de 30  $\Omega \text{ cm}$ , une concentration des porteurs de charges de  $2,6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  et une mobilité de  $80 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

Dans la seconde partie de ce travail, la couche mince SnS d'environ 720 nm d'épaisseur a été obtenue à un potentiel de -0,6 V pendant 20 min à partir d'un bain électrolytique contenant 20 mM de SnSO<sub>4</sub> et 100 mM de CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub> à pH = 0,4. Le dépôt a été réalisé à température ambiante.

Les résultats de DRX ont montré que la couche SnS est de nature polycristalline, présente une structure orthorhombique et une orientation préférentielle le long de la direction (040). La taille moyenne des grains a été estimée à 54,58 nm. L'analyse par spectroscopie IR a confirmé que les pics d'absorption à 1466, 1165 et 614  $\text{cm}^{-1}$  correspondent, effectivement, aux caractéristiques de la couche SnS. L'image MEB a révélé que le film SnS est compact avec une morphologie orientée d'une manière toute a fait aléatoire.

La couche obtenue présente un coefficient d'absorption élevé ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) dans la région visible. Cette couche présente un gap optique de 1,38 eV. Le type de conduction «p» de celle-ci a été confirmé par les mesures photo-électrochimiques et effet Hall. Les résultats des mesures électriques par effet Hall ont révélé une faible résistivité électrique de 37  $\Omega$ , une concentration des porteurs de charges de  $1,98 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  et une mobilité de 85  $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Les résultats obtenus sont encourageants et potentiellement attractifs pour l'application des films SnS en tant que couches absorbantes dans les cellules solaires photovoltaïques.

En vue des résultats obtenus, nous avons montré qu'il est possible d'élaborer des semi-conducteurs en couches minces SnS qui vérifient les caractéristiques exigées pour des applications en cellules solaires photovoltaïques.

En perspective, il serait intéressant de poursuivre l'étude expérimentale par spectroscopie d'impédance électrochimique, ainsi les mécanismes de déposition de couches SnS pourront être mis en évidence. La réalisation au laboratoire d'une cellule solaire fonctionnant avec les semi-conducteurs SnS préparés serait certainement un aboutissement à ce travail.

*Production scientifique*

## **Publications internationales**

- 1) **Rafiaa Kihal**, Hassiba Rahal, Abed Mohamed Affoune, and Mokhtar Ghers, Electrodeposition of SnS thin films solar cells in the presence of sodium citrate, *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 2017, 8(3), 206-214.
- 2) **Rafiaa Kihal**, Hassiba Rahal, Abed Mohamed Affoune, Samia Rahal, Electrodeposition and characterization of SnS thin films solar cells in the presence of thioacetamide as a precursor of sulphur. Article en préparation.

## **Communications Internationales & Nationales**

- 1) **Rafiaa Kihal**, H. Rahal, A. M. Affoune, "Effect of EDTA on the electrodeposition of SnS films for solar cells". 2<sup>nd</sup> International Symposium of Chemistry, 28-29 Mai 2012 à Tebassa, (Algérie).
- 2) **Rafiaa Kihal**, H. Rahal, S. Rahal, A. M. Affoune, "Elaboration des semi-conducteurs SnS par electrodeposition pour des photopiles solaires". 1<sup>er</sup> Séminaire International sur la Technologie des Couches Minces, Interfaces & Nanomatériaux (COMINAM), 9-11 Déc 2012 à Ouargla, (Algérie).
- 3) **Rafiaa Kihal**, Hassiba Rahal, Abed Mohamed Affoune, "Electrodeposited SnS thin films from aqueous solution" First National Conference on Renewable Energy Technologies and Applications, NCRETA, 15-16 Dec 2014 à Guelma, (Algérie).
- 4) **Rafiaa Kihal**, Hassiba Rahal, Abed Mohamed Affoune, Samia Rahal, "Synthesis of SnS Thin Films Solar Cells by Electrochemical Deposition on ITO substrates", Colloque International sur les Matériaux et Leurs Applications, CIMA, 29-31 Oct 2017 à Khenchela (Algérie).





## Electrodeposition of SnS Thin film Solar Cells in the Presence of Sodium Citrate

Rafiaa Kihal<sup>1,2</sup>, Hassiba Rahal<sup>1,3</sup>, Abed Mohamed Affoune<sup>1\*</sup>, and Mokhtar Ghers<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux, Département de Génie des Procédés, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université 8 Mai 1945 Guelma, BP 401, Guelma 24000, Algeria

<sup>2</sup>Université Abbes Laghrour Khenchela, BP 1252 Route de Batna, Khenchela 40004, Algeria

<sup>3</sup>Université 20 août 1955-Skikda, BP 26 route El-Hadaiek Skikda 21000, Algeria

<sup>4</sup>Laboratoire d'Etude des Surfaces et Interfaces de la Matière Solide, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Badji Mokhtar Annaba, Algeria

### ABSTRACT

SnS films have been prepared by electrodeposition technique onto Cu and ITO substrates using acidic solutions containing tin chloride and sodium thiosulfate with sodium citrate as an additive. The effects of sodium citrate on the electrochemical behavior of electrolyte bath containing tin chloride and sodium thiosulfate were investigated by cyclic voltammetry and chronoamperometry techniques. Deposited films were characterized by XRD, FTIR, SEM, optical, photoelectrochemical, and electrical measurements. XRD data showed that deposited SnS with sodium citrate on both substrates were polycrystalline with orthorhombic structures and preferential orientations along (111) directions. However, SnS films with sodium citrate on Cu substrate exhibited a good crystalline structure if compared with that deposited on ITO substrates. FTIR results confirmed the presence of SnS films at peaks 1384 and 560  $\text{cm}^{-1}$ . SEM images revealed that SnS with sodium citrate on Cu substrate are well covered with a smooth and uniform surface morphology than deposited on ITO substrate. The direct band gap of the films is about 1.3 eV. p-type semiconductor conduction of SnS was confirmed by photoelectrochemical and Hall Effect measurements. Electrical properties of SnS films showed a low electrical resistivity of 30  $\Omega \text{ cm}$ , carrier concentration of  $2.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  and mobility of 80  $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

**Keywords:** Tin sulfide, Sodium citrate, Electrodeposition, Cyclic voltammetry, Thin films

Received : 8 April 2017, Accepted : 21 June 2017

### 1. Introduction

The evolution of renewable energies over the last decade has surpassed all expectations. Among all renewable energy sources, solar energy is considered to be the most promising renewable energy sources for future energy needs due to its abundance and inexhaustibility. Solar cell is considered as a major candidate to get the sun's energy, since it can directly convert sunlight to electricity [1,2].

Recently, use of photovoltaic solar cells leads to the research of new semiconducting thin films with

acceptable efficiency. Metal chalcogenides are the most extensively studied ones such as tin sulfide [3-13]. This is one of the important IV-VI group semiconductors. In recent years, SnS films have attracted more considerable attention as low toxicity and cost-effective materials [3-6]. SnS has been used in photo-voltaic conversion, halographic recording media, photoconductors, near infrared detector and solar control device [7-10]. SnS films have large optical absorption coefficient ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) which is higher than GaAs and CdTe films and a high photoelectric conversion efficiency can be up to 25% [3,11]. These phenomena show that SnS has a p-type conduction [5,8,12] and its electrical properties can be controlled by adding dopants, such as: Al, Ag, N, Sb and

\*E-mail address: affoune2@yahoo.fr

DOI: <https://doi.org/10.5229/JECST.2017.8.3.206>

Cl [6,12]. Additionally, it shows a direct band gap of about 1.2-1.5 eV and an indirect band gap of about 1.0-1.1 eV to absorb the spectrum of solar radiation most efficiently in single junction solar cells [3,4,6,9,11].

SnS films have been deposited by various techniques such as atomic layer deposition [14], chemical bath deposition [15], hydrothermal method [16], mechanochemical route [17], silar method [18], spray pyrolysis [19], electron beam evaporation [20], sputtering [21], electrodeposition [1,12,22,23] and vacuum evaporation [4]. Among these techniques, electrodeposition is simple, inexpensive and convenient for large area deposition. It offers the possibility to control film thickness and morphology [22].

The use of additives in electroplating baths is very important. Many complexing agents have been investigated and sodium citrate is one of the most studied, especially in the electrodeposition of thin films such as ZnTe [24], ZnS [25], CuInSe<sub>2</sub> [26,27], Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> [28], Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> [29], and SnTe [30]. Sodium citrate was added to the baths to reduce the cracks and improve the quality of the deposit [24]. Moreover, sodium citrate has proven to be a suitable, non toxic and cost effective compared to other additives [27, 28, 31]. However, to the best of our knowledge, there is no report in the literature about the electrodeposition of SnS films using sodium citrate as an additive.

Herein, the objective of this work is to elaborate SnS films by electrodeposition technique on Cu and ITO substrates using acidic solutions containing sodium citrate. The effects of sodium citrate on the electrochemical behavior of electrolyte bath containing tin chloride and sodium thiosulfate were investigated. Further, deposited films were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopic (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), optical, photoelectrochemical and electrical measurements.

## 2. Experimental

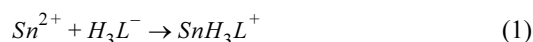
### 2.1 Reagents

All chemical reagents used in the present work were of analytical grade. Tin chloride dihydrate (SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 98%), sodium thiosulfate pentahydrate (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, 99.5%) and trisodium citrate dihydrate (Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O, ≥ 99%) were obtained from

Sigma Aldrich Pure Chemical Industries (Germany). The electrolytes were prepared with distilled water.

### 2.2 Electrochemical deposition of SnS thin films

Electrochemical experiments of SnS films were carried out using Princeton Applied Research model 273A Potentiostat-Galvanostat, connected to a conventional three-electrode glass cell consisting of ITO-coated glass (8-10 Ω/square, Sigma Aldrich) or Cu substrates as working electrodes; a platinum wire as a counter electrode and a saturated calomel electrode (SCE) was used as a reference electrode. All the potentials mentioned in this paper are expressed with respect to SCE. Prior to deposition, the substrates and the platinum wire were ultrasonically cleaned with HCl, acetone, and then rinsed with distilled water. The electrodeposition bath contained 20 mM SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 100 mM Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O and 20 mM Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O. pH of solutions was adjusted to 1.0 ± 0.1 using 2 M HNO<sub>3</sub>. In addition, the deposition process was carried out at room temperature and prior to each experiment; the solutions were purged with purified nitrogen gas. Sodium citrate is used to stabilize Sn(II) ions in solution and avoid any precipitation [30-32]. SnH<sub>3</sub>L<sup>+</sup> is the main Sn(II)-citrate complex at pH less than about 1.2. Where, L represents the tetravalent citrate ligand [30]. The concentrations of Sn(II) and sodium citrate were equal according to the following reaction (1):



The deposition potential for SnS films were determined from cyclic voltammetry data. Then, the films were electrodeposited at -1.25 V for 20 min and dried in air at 100°C.

### 2.3 Characterization techniques

Characterization of SnS films was carried out using different techniques. X-ray diffraction measurements were collected on a Bruker Discover D8 Diffractometer with a CuKα radiation (λ = 1.5406 Å). FTIR absorbance spectra were recorded on a Shimadzu FTIR-8000 series spectrophotometer in the wavelength range of 400-4000 cm<sup>-1</sup>. Scanning Electron Microscopy images was performed using a VEGA3, TESCAN. Optical transmittance of thin films was measured by a Perkin Elmer Lambda 950 UV-vis-NIR spectrometer in the wavelength range of 300-

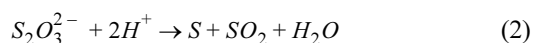
1500 nm. Photoelectrochemical measurements were carried out by cyclic voltammetry technique in a three electrode glass cell, using deposited SnS films as working electrodes, platinum wire as a counter electrode and a saturated calomel electrode as reference electrode in aqueous solution containing 100 mM  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . A tungsten halogen lamp (100 W) was used as a light source. Electrical properties of SnS films were determined by a HMS 3000 Hall measurement system at room temperature. Silver paste was used at the corners of films to make four good contacts with probes. Thickness of the films was measured using Dektak stylus profilometer.

### 3. Results and Discussion

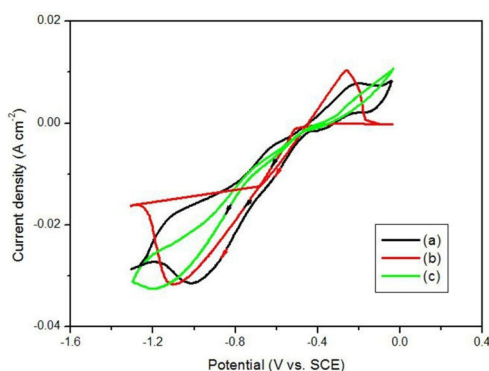
#### 3.1 Electrochemical studies

##### 3.1.1 Cyclic voltammetry

Fig. 1 shows the electrochemical behaviors of the Cu substrates in the solutions of sodium thiosulfate, tin chloride and their mixtures respectively. Fig. 1a shows the cyclic voltammetry of 0.1 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  solution. Sodium thiosulfate is unstable in acidic media, which is reduced to colloidal sulfur according to the following reaction (2) [1,33,34]:



The sulfur adsorbed onto Cu substrate acts as an inhibitor of the hydrogen evolution. In the absence of  $\text{Sn}^{+2}$ , the increase in current observed beyond a potential of  $\sim -0.5$  V corresponds to the formation of dihydrogen sulfide. This corresponds to the follow-



**Fig. 1.** Cyclic voltammograms on Cu substrates in 0.1 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (a); 0.02 M  $\text{SnCl}_2$  (b) and 0.02 M  $\text{SnCl}_2$  + 0.1 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (c) at pH = 1 and scan rate  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

ing chemical reaction (3) proposed by Ghazali [1], Mathews [33] and Sharon [34]:



In the reverse scan, the anodic peak observed at about  $-0.21$  V; could be attributed to the oxidation of  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  according to following reaction (4) [35]:

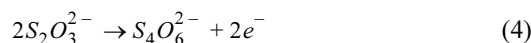


Fig. 1b represents the cyclic voltammetry of 0.02 M  $\text{SnCl}_2$  solution. In the forward scan, the cathodic current remains almost zero up to  $-0.5$  V [36,37]. After which, a reduction wave can be observed at around  $-1.1$  V, due to the reduction of tin ions to tin metal (reaction. 5).



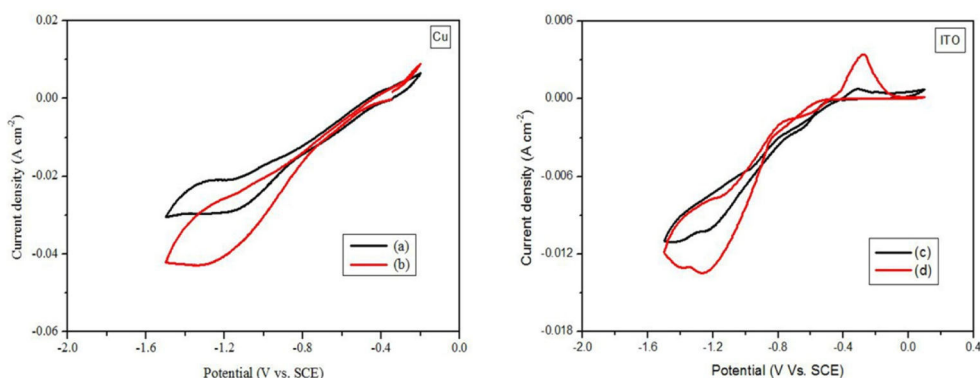
The reverse scan crosses the forward scan at  $-0.46$  V, which characterized the nucleation and growth process [37]. The anodic peak is observed at about  $-0.26$  V, this could be attributed to the dissolution of the deposited tin layer. The electrochemical behavior of tin in this work is similar to that reported by the previous authors [9,36-39].

Fig. 1c shows the cyclic voltammetry in the mixture of 0.02 M tin chloride and 0.1 M sodium thiosulfate solution. The cathodic peak observed at about  $-1.2$  V is due to the electroreduction of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  in the presence of  $\text{Sn}^{+2}$ , which allows to the formation of SnS films on Cu substrate (reaction. 6). The electrochemical reaction of SnS formation of this work is similar to the mechanism of lead sulfide (PbS) reported by Mathews [33] and Sharon [34]:

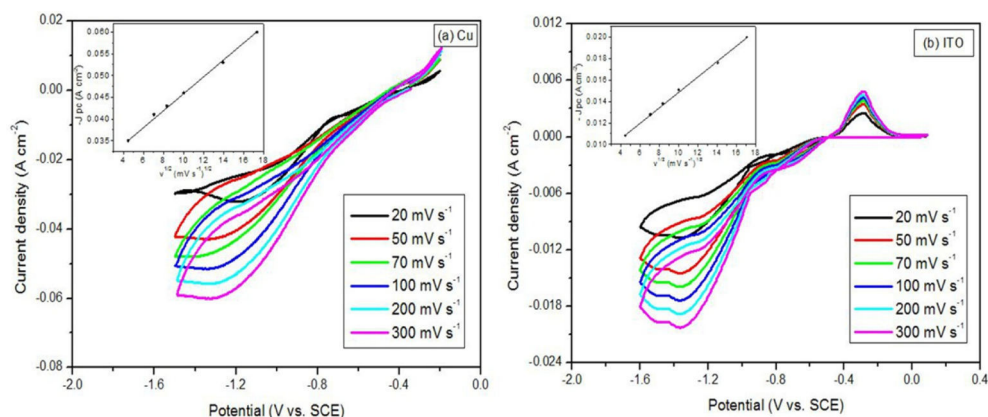


During the reverse scan, the current oxidation could be attributed to the dissolution of SnS film.

Fig. 2 shows the comparison of cyclic voltammograms in the mixture of 0.02 M tin chloride and 0.1 M sodium thiosulfate in solutions without (Fig. 2 (a, c)) and with 0.02 M sodium citrate (Fig. 2 (b, d)) on Cu and ITO substrates respectively. When, sodium citrate was added in solutions (Fig. 2 (b, d)), the current densities of cathodic peaks for the formation of SnS films increased comparatively with those



**Fig. 2.** Cyclic voltammograms of 0.02 M SnCl<sub>2</sub> + 0.1 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a, c) and 0.02 M SnCl<sub>2</sub> + 0.1 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 0.02 M Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> (b, d) on Cu and ITO substrates at pH = 1 and scan rate 50 mV s<sup>-1</sup>.



**Fig. 3.** Cyclic voltammograms of electrodeposited SnS films on Cu (a) and ITO (b) substrates at various scan rates. The insets show the cathodic peak current densities as a function of the square root of the scan rates.

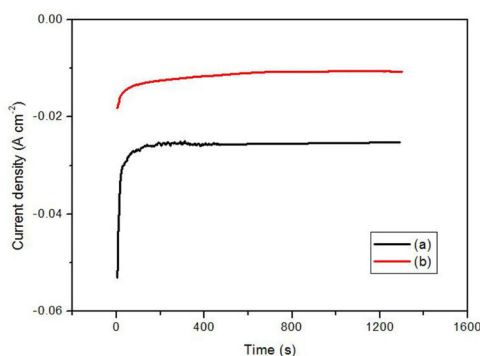
without sodium citrate (Fig. 2 (a, c)). The ratio between cathodic peaks current densities with and without sodium citrate is about 1.4. These results indicate that sodium citrate does not block the active sites but activates the electrochemical reaction kinetics of SnS and acts as an accelerator for SnS deposition. This effect was also observed during the electrochemical preparation of SnS and nickel films in the presence of EDTA [1] and glycine [40] respectively.

A series of voltammograms of electrodeposited SnS films with sodium citrate on Cu and ITO substrates are shown in Fig. 3 (a, b) respectively at various scan rates. The difference between peaks potential and half peaks potential ( $\Delta E_p = E_p - E_{p/2}$ ) varies with the scan rates from 0.298 to 0.553 V. According to Matsuda's diagram [41], this significant difference indicates the irreversible kinetic reaction.

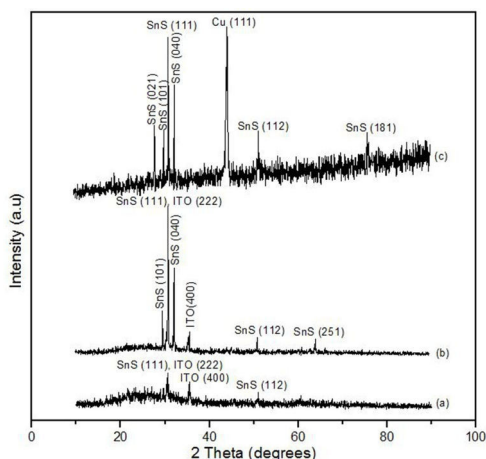
The peak current densities of the cyclic voltammograms of SnS measured on Cu (Fig. 3a) are much higher than those on ITO (Fig. 3b), which implies that the reduction rate of SnS on ITO is slower than that on Cu substrate. Cathodic peaks current densities linearly increase with the increasing of scan rates (Insets of Fig. 3). This linearity of  $J_{pc}$  versus  $v^{1/2}$  plots suggests a diffusion controlled process for the electrochemical reaction of SnS deposited on both substrates.

### 3.1.2 Chronoamperometry

The chronoamperometric curves for the deposition of SnS films obtained at -1.25 V in the presence of sodium citrate on Cu and ITO substrates respectively are shown in Fig. 4 (a, b). The current densities measured by both substrates start with a high values which is assigned to a rapid nucleation and growth



**Fig. 4.** Chronoamperometric curves for the deposition of SnS films on Cu (a) and ITO (b) substrates obtained at -1.25 V.



**Fig. 5.** XRD patterns of SnS films deposited without sodium citrate on ITO (a) substrate and with sodium citrate on ITO (b) and Cu (c) substrates.

process. The current densities decrease as function of time due to a depletion of metal-ion concentrations close to the electrode surface and then stabilize with time corresponding to the diffusion limited current. The ratio between current densities measured on Cu and ITO substrates is about 3-fold which indicates that the reduction rate of SnS on Cu is faster than that on ITO substrates, as obtained from the results of cyclic voltammetry (CV).

### 3.2 Characterisation of SnS thin films

#### 3.2.1 Structural analysis

Thickness of SnS films was measured by Dektak stylus profilometer and was found to be 900 nm. Fig.

5 compares the XRD patterns of SnS films deposited without and with sodium citrate on ITO and Cu substrates. Fig. 5a shows the peaks at angular positions  $2\theta = 30.986^\circ$  and  $51.015^\circ$ , corresponding to (111) and (112) diffractions of orthorhombic SnS phase. The observed peaks at  $30.986^\circ$  and  $35.540^\circ$  correspond to (222) and (400) planes of ITO substrate; the plane (222) of ITO is superimposed with (111) SnS plane. From Fig. 5b, the observed peaks of deposited SnS are related at  $29.627^\circ$ ,  $30.986^\circ$ ,  $32.274^\circ$ ,  $51.015^\circ$  and  $64.247^\circ$ . These peaks are attributed to (101), (111), (040), (112) and (251) diffractions of orthorhombic SnS phase, respectively. The peaks observed in Fig. 5c at  $2\theta$  values of  $27.531^\circ$ ,  $29.631^\circ$ ,  $30.987^\circ$ ,  $32.276^\circ$ ,  $51.013^\circ$  and  $75.230^\circ$  respectively corresponding to (021), (101), (111), (040), (112) and (181) diffractions of orthorhombic structured SnS. The peak seen at  $43.90^\circ$  corresponds to (111) plane of Cu substrate. All peaks are in good agreement with JCPDS cards no 00-039-0354 and 00-014-620. The relative peak intensities of SnS (111), (040) and (112) planes on Cu substrate is more intense than those deposited on ITO substrates, which indicating that deposited films with sodium citrate on Cu substrate exhibited a higher degree of crystallinity.

From Fig. 5, the major peak (111) is the most dominant than other peaks and XRD analysis does not detect impurities such as  $\text{SnO}_2$  and  $\text{SnS}_2$ . The average crystalline sizes ( $D$ ) can be calculated by Scherrer's formula (Eqn. 7), as follows [30]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (7)$$

Where  $\lambda$  is the X-ray wavelength of  $\text{CuK}\alpha$  radiation ( $1.5406 \text{ \AA}$ ),  $\theta$  is the Bragg's angle (rad), and  $\beta$  is the experimental full-width half-maximum of the diffraction peak (rad). Estimated from the formula, the average grain size of deposited SnS without sodium citrate on ITO substrate was around  $22.73 \text{ nm}$ ; but the average grain sizes of SnS with sodium citrate on Cu and ITO substrates were found to be  $56.2$  and  $55.98 \text{ nm}$  respectively. The XRD spectra (Fig. 5 (b, c)) correspond to the orthorhombic structure with average lattice parameters of  $a = 4.3399 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.1451 \text{ \AA}$  and  $c = 3.9895 \text{ \AA}$ , calculated from the least square fitting to the Bragg's peaks. The crystal lattice parameters of SnS deposited on Cu as well on ITO match well with standard SnS (JCPDS card no. 00-039-354: its lattice constants  $a = 4.3291 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.1923 \text{ \AA}$  and  $c = 3.9838 \text{ \AA}$ )

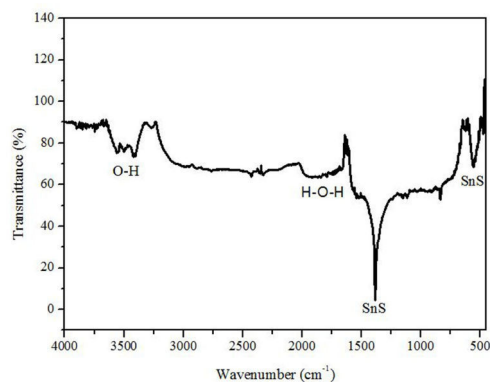
**Table 1.** Comparison between observed and standard d-spacing values of SnS films

hkl	SnS on ITO		SnS on Cu	
	Observed d values (Å)	Standard d values (Å)	Observed d values (Å)	Standard d values (Å)
021	//	3.243	3.237	3.243
101	2.951	2.931	2.954	2.931
111	2.842	2.835	2.843	2.835
040	2.785	2.797	2.787	2.797
112	1.788	1.786	1.787	1.786
251	1.448	1.451	//	1.451
181	//	1.262	1.264	1.262

and there is a good agreement in the values of  $d$  interplanar spacing between observed and standard ASTM data (Table 1). These results indicated that deposited SnS with sodium citrate on Cu substrate exhibited a good crystalline structure if compared with that deposited on ITO substrate.

### 3.2.2 FTIR analysis

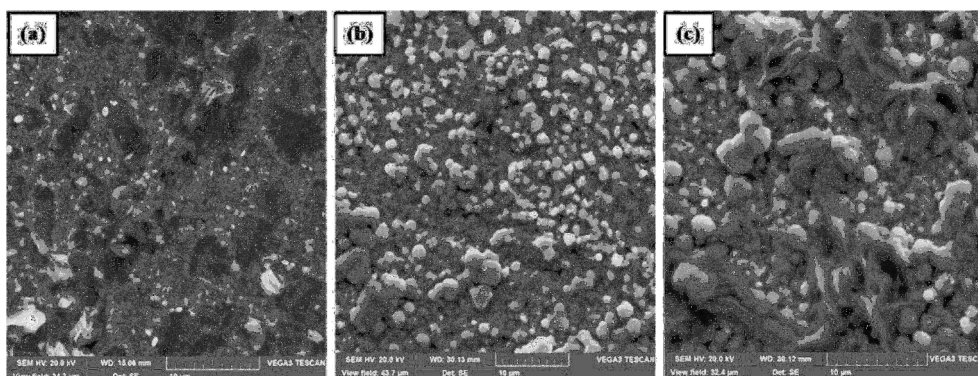
The FTIR spectrum of SnS films prepared with sodium citrate on Cu substrate between 400 and 4000  $\text{cm}^{-1}$  is shown in Fig. 6. From this spectrum, it can be seen the appearance of bands at 560, 1384, 1659 and 3000-3650  $\text{cm}^{-1}$ . Strong and sharp peaks appear in the spectrum at 560 and 1384  $\text{cm}^{-1}$  which are due to the characteristics of SnS. These bands are similar in positions, if compared with that obtained by Khel [42] and Henry [43]. The band at 1659  $\text{cm}^{-1}$  is assigned to H-O-H bending of  $\text{H}_2\text{O}$  molecules [44].

**Fig. 6.** FTIR spectrum of SnS films with sodium citrate.

Broad band appeared in the range 3000-3650  $\text{cm}^{-1}$  is assigned to stretching vibrations of O-H band from hydroxyl groups or absorbed water present on SnS surface [43]. Characteristic peaks of SnS in FTIR analysis are supported by XRD result ( $2\theta = 30.986^\circ$ ), and they confirmed the presence of SnS films.

### 3.2.3 Morphological analysis

Fig. 7 (a-c) shows SEM micrographs of SnS films deposited without and with sodium citrate on Cu and ITO substrates. Micrograph 7a of SnS film deposited without sodium citrate on Cu substrate at -1.2 V revealed cracks and pinholes in the surface. Micrographs 7b and 7c show deposited SnS with sodium citrate at -1.25 V on Cu and ITO substrates respectively. Micrographs 7b are well covered with a smooth and uniform surface morphology consisting of spherical grain size. Micrograph 7c revealed non homogeneous surface with random oriented mor-

**Fig. 7.** SEM micrographs of SnS films deposited without sodium citrate on Cu (a) substrate and with sodium citrate on Cu (b) and ITO (c) substrates.

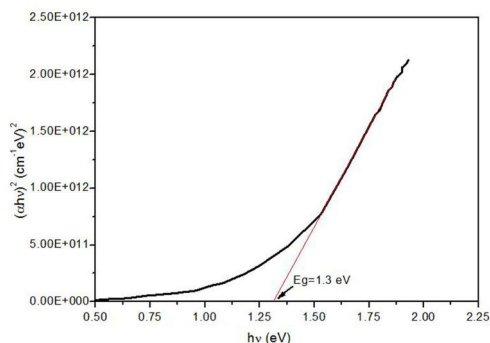


Fig. 8. Plot of  $(\alpha hv)^2$  versus  $hv$  of SnS thin film.

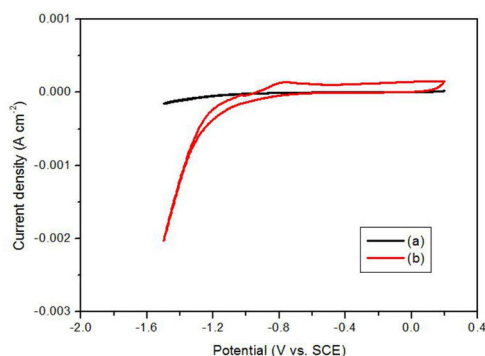


Fig. 9. Photoelectrochemical spectra of SnS films with sodium citrate in dark (a) and under illumination (b).

phology. These results indicated that the addition of sodium citrate was improved the quality of deposited SnS on Cu than ITO substrates.

### 3.2.4 Optical properties

Optical properties of thin films are extremely important and band gap energy is one of the most extensively studied ones. Fig. 8 shows the plot of  $(\alpha hv)^2$  versus photon energy ( $hv$ ) of deposited SnS with sodium citrate. The linear nature of the graph indicates the existence of a direct transition. To estimate the optical band gap, the Tauc's relation can be used [18] as follows (Eqn. 8):

$$(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g) \quad (8)$$

Where  $\alpha$  is absorption coefficient,  $h$  is Planck's constant (eV s),  $v$  is photon energy (eV),  $A$  is a constant and  $E_g$  is the direct transition band gap. The absorption coefficient ( $\alpha$ ) was determined in the

order of  $>10^4 \text{ cm}^{-1}$ . According to Tauc's plot shown in Fig. 8, the optical band gap value was determined by extrapolating the linear portion of the plot with the energy axis ( $(\alpha hv)^2 = 0$ ), where the intersection gives the value of  $E_g$ . Estimated direct band gap of SnS films is 1.3 eV, which is in good agreement with the values reported by [4,14]. This value makes it a suitable candidate as absorber film in solar cells applications.

### 3.2.5 Photoelectrochemical measurements

Fig. 9 shows the photoelectrochemical response of deposited SnS films on ITO substrates in dark (curve a) and under illumination (curve b). In dark, there is a negligible cathodic photocurrent. However, under illumination of the surface of deposited SnS, we observe an important cathodic photocurrent compared with that in the dark; suggests the existence of minority carriers (electrons), promotes the reduction of water producing  $\text{H}_2$  gas [45] at the semiconductor/electrolyte interface [1]. The cathodic photocurrent generation represents the typical behavior of p-type semiconductor conductivity with holes as the majority carriers [46,47]. SnS films deposited on ITO substrates showed the highest photoresponse compared to that obtained by Zainal [37] and Yongli [47].

### 3.2.6 Electrical properties

Electrical properties of SnS films with sodium citrate were examined by Hall Effect measurements at room temperature. SnS films showed a p-type electrical conductivity with carrier concentration of  $2.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , mobility of  $80 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and a low electrical resistivity of  $30 \text{ } \Omega \text{ cm}$ . These values are in agreement with the data reported by Reddy [6] while their SnS films were prepared by spray pyrolysis technique.

## 4. Conclusions

In this paper, we report the electrodeposition of SnS thin films at -1.25 V for 20 min onto Cu and ITO substrates from a selected acidic solution containing 20 mM  $\text{SnCl}_2$ , 100 mM  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  and 20 mM sodium citrate. We found that the addition of sodium citrate has a strong effect on the electrochemical reaction kinetics and the quality of the deposited SnS films on Cu than ITO-substrates. Thickness of deposited films was measured to be 900 nm. XRD data showed that

SnS films on both substrates were polycrystalline, exhibiting orthorhombic structures and preferential orientations along (111) directions. However, SnS films with sodium citrate on Cu substrate exhibited a good crystalline structure if compared with that deposited on ITO substrates. FTIR results confirmed that the absorption peaks at 560 and 1384  $\text{cm}^{-1}$  correspond to the characteristics of SnS films. SEM images revealed that SnS films on Cu substrate are well covered with a smooth and uniform surface morphology consisting of spherical grain size than deposited on ITO substrates. These films exhibited an optical band gap of 1.3 eV and had a high optical absorption coefficient ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) in visible-light region. p-type semiconductor conduction of SnS films was confirmed by photoelectrochemical and Hall Effect measurements. Electrical properties of SnS films showed a low electrical resistivity of 30  $\Omega \text{ cm}$ , carrier concentration of  $2.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  and mobility of  $80 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

The obtained results are encouraging and showed that sodium citrate could be used as a suitable, non toxic and cost effective to prepare SnS films with good quality for hetero junction solar cells.

### Acknowledgment

The financial support of the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research, Algeria (CNEPRU project number: J0101520090018) is greatly acknowledged.

### References

- [1] A. Ghazali, Z. Zainal, M. Z. Hussein and A. Kassim, *Solar Energy Mater and Solar Cells*, **1998**, 55(3), 237-249.
- [2] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of semiconductors devices*, 3<sup>rd</sup> Ed., John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey, (2007) 719.
- [3] S. Cheng, Y. He and G. Chen, *Mater. Chem. Phys.*, **2008**, 110(2), 449-453.
- [4] M. Ichimura, K. Takeuchi, Y. Ono and E. Arai, *Thin Solid Films*, **2000**, 361-362, 98-101.
- [5] B. Ghosh, S. Chowdhury, P. Banerjee and S. Das, *Thin Solid Films*, **2011**, 519(10), 3368-3372.
- [6] N. K. Reddy and K. T. R. Reddy, *Solid. State. Electronics*, **2005**, 49(6), 902-906.
- [7] S. C. Ray, M. K. Karanjai and D. D. Gupta, *Thin Solid Films*, **1999**, 350(1), 72-78.
- [8] T. Shrividhya, G. Ravi and T. Mahalingam, *Int. J. ChemTech Res.*, **2014**, 6(6), 3382-3384.
- [9] M. Kul, *Vacuum*, **2014**, 107, 213-218.
- [10] N. Revathi, S. Bereznev, J. Lehner, R. Raksmaa, M. Safonova, E. Mellikov and O. Volobujeva, *Materials and Technology*, **2015**, 49(1), 149-152.
- [11] S. Cheng, Y. He, G. Chen, E. C. Cho and G. Conibeer, *Surf. Coating. Tech.*, **2008**, 202(24), 6070-6074.
- [12] S. Cheng, Y. Chen, C. Huang and G. Chen, *Thin Solid Films*, **2006**, 500(1), 96-100.
- [13] M. Gunasekaran and M. Ichimura, *Solar Energy Mater and Solar Cells*, **2007**, 91(9), 774-778.
- [14] P. Sinsersuksakul, J. Heo, W. Noh, A. S. Hock and R. G. Gordon, *Adv. Energy. Mater*, **2011**, 1(6), 1116-1125.
- [15] H.Y. He, J. Fei and J. Lu, *Mater. Sci. Semiconductor. Proc.*, **2014**, 24, 90-95.
- [16] M. Z. Iqbal, F. Wang, M. Y. Rafique, S. Ali, M. H. Farooq and M. Ellahi, *Mater. Lett*, **2013**, 106, 33-36.
- [17] P. Balaz, L. Takac, T. Ohtani, D. E. Mack, E. B. rova, V. Soika and M. Achimovicova, *J. Alloys. Comp.*, **2002**, 337, 76-82.
- [18] B. Ghosh, M. Das, P. Banerjee and S. Das, *App. Surf. Sci.*, **2008**, 254(20), 6436-6440.
- [19] F. Alam and V. Dutta, *App. Surf. Sci.*, **2015**, 358, 491-497.
- [20] A. Tanusevski and D. Poelman, *Solar Energy Mater and Solar Cells*, **2003**, 80(3), 297-303.
- [21] M. G. Sousa, A. F. da Cunha and P. A. Fernandes, *J. Alloys. Comp.*, **2014**, 592, 80-85.
- [22] S. Cheng, G. Chen, Y. Chen and C. Huang, *Opt. Mater.*, **2006**, 29(4), 439-444.
- [23] Z. Zainal, S. Nagalingam and T. M. Hua, *J. Mater Sci: Mater. Electronics*, **2005**, 16(5), 281-285.
- [24] M. Bouroushian, T. Kosanovic, D. Karoussos and N. Spyrellis, *Electrochim. Acta*, **2009**, 54(9), 2522-2528.
- [25] H. M. M. N. Hennayaka and H. S. Lee, *Thin Solid Films*, **2013**, 548, 86-90.
- [26] D. Pottier and G. Maurin, *J. App. Electrochem.*, **1989**, 19(3), 361-367.
- [27] M. C. F. Oliveira, M. Azevedo and A. Cunha, *Thin Solid Films*, **2002**, 405(1), 129-134.
- [28] Y. Lai, F. Liu, Z. Zhang, J. Liu, Y. Li, S. Kuang, J. Li and Y. Liu, *Electrochim Acta*, **2009**, 54(11), 3004-3010.
- [29] Y. Cui, S. Zuo, J. Jiang, S. Yuan and J. Chu, *Solar Energy Mater and Solar Cells*, **2011**, 95(8), 2136-2140.
- [30] I. Sisman and H. Oz, *Electrochim Acta*, **2011**, 56(13), 4889-4894.
- [31] C. Han, Q. Liu and D. G. Ivey, *Electrochim Acta*, **2008**, 53(28), 8332-8340.
- [32] I. Hanzu, T. Djenizian, G. F. Ortiz and P. Knauth, *J. Phys. Chem. C.*, **2009**, 113(48), 20568-20575.
- [33] N. R. Mathews, C. A. Chavez, M. A. C. Jacome and J. A. T. Antonio, *Electrochim. Acta*, **2013**, 99, 76-84.
- [34] M. Sharon, M. S. K. S. Ramaiah, M. Kumar, M. N. Spallart and C. L. Clement, *J. Electroanal Chem.*, **1997**, 436(1-2), 49-52.
- [35] A. S. Aliyev, M. E. Rouby, M. T. Abbasov and A. S. Suleymanov, *Nanoscience and Nanotechnology: An International Journal*, **2013**, 3(3), 60-64
- [36] N. R. Mathews, *Solar Energy*, **2012**, 86(4), 1010-1016.



- [37] Z. Zainal, M. Z. Hussein and A. Ghazali, *Solar Energy Mater and Solar Cells*, **1996**, 40(4), 347-357.
- [38] K. Anuar, W. T. Tan, M. S. Atan, M. Sc, K. Dzulkefly, SM. Ho, M. Sc, H. Md. Jelas and N. Saravanan. *Pacific J Sci and Tech*, **2007**, 8(2), 252-260.
- [39] M. Steichen, R. Djemour, L. Gutay, J. Guillot, S. Siebentritt and P. J. Dale, *J. Phys. Chem C*, **2013**, 117(9), 4383-4393.
- [40] M. A. M. Ibrahim and R. M. A. Radadi, *Int. J. Electrochem. Sci*, **2015**, 10, 4946-4971.
- [41] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods, fundamentals and Applications*, 2<sup>nd</sup> Ed., John Wiley & sons, Inc, New York, **2000**.
- [42] L. K. Khel, S. Khan and M. I. Zaman, *J. Chem. Soc. Pak.*, **2005**, 27, 24-28.
- [43] J. Henry, K. Mohanraj, S. Kannan, S. Barathan and G. Sivakumar, *Eur. Phys. J. Appl. Phys*, **2013**, 61, 10301-10304.
- [44] Y. Xu, A. Al-Salim and R. D. Tilley, *Nanomaterials.*, **2012**, 2(1), 54-64.
- [45] J. J. M. Vequizo, M. Yokoyama, M. Ichimura, and A. Yamakata, *Appl. Phys. Exp.*, **2016**, 9(6), 067101.
- [46] N. Revathi, S. Bereznev, J. Iljina, M. Safonova, E. Mellikov and O. Volobujeva, *J. Mater. Sci: Mater. Electr.*, **2013**, 24, 4739-4744.
- [47] Y. Yongli and C. Shuying, *J. Semiconductors*, **2008**, 29(12), 2322-2325.