

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

-----  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

Faculté des Sciences  
Département de Chimie



*Domaine :* **Science de la matière**  
*Filière :* **Chimie**  
*Spécialité :* **Chimie Physique**

## Mémoire de Master

*Thème*

**Élaboration et caractérisation de couches minces semi-conductrices  
de PbS par bain chimique et par électrodéposition**

*Présenté par :*

M<sup>elle</sup> DAHMANI Amal

M<sup>elle</sup> IHADDADENE Faiza

*Évalué, le 14 / 10 / 2021, devant le Jury composé de :*

Mr KADRI Aziz	Pr	UMMTO	Président
Mr CHAOUCHI Ahcène	Pr	UMMTO	Examineur
M <sup>me</sup> BEDDEK Lynda	MCB	UMMTO	Promoteur
M <sup>elle</sup> MEZINE Zaina	Dr	UMMTO	Co-promoteur

Session 2020 / 2021

## ***Remerciements***

*Tout d'abord, nous remercions Allah, notre créateur, de nous avoir donné la force, la volonté et le courage nécessaires pour accomplir ce modeste travail.*

*Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements et notre profonde gratitude à notre encadreur Mme BEDDEK Lynda, Maître de conférences à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, de nous avoir guidées et éclairées pour concrétiser ce travail.*

*Nos remerciements vont, également, à notre co-encadreur, Docteur MEZINE Zaina, pour sa disponibilité, sa gentillesse et sa patience avec nous.*

*Un très grand merci pour le Professeur KADRI Aziz de nous avoir accueillis au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM), de nous avoir précieusement conseillées et de nous avoir données de très utiles enseignements*

*Nous exprimons toute notre gratitude aux professeurs KADRI Aziz et CHAOUCHI Ahcène, pour avoir accepté d'examiner et d'évaluer ce travail.*

*Nos remerciements vont, aussi, à tout le personnel du Laboratoire pour leur collaboration et leurs précieux temps qu'ils nous en accordé.*

*Également, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à nos familles qui nous ont toujours soutenues, à nos amis et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.*

## ***Dédicaces***

***Je dédie cet ouvrage***

***A la mémoire de mon père disparu trop tôt***

***Puisse Allah, le tout puissant, l'avoir en son vaste paradis.***

***A ma mère, ma raison de vivre, qui m'a soutenue et encouragée dans ces années d'études***

***Qu'elle trouve ici le témoignage de mon amour et de ma profonde reconnaissance.***

***A mes sœurs, mes frères, ceux qui ont partagés avec moi tous les moments d'émotions. Ils m'ont chaleureusement entourée et supportée tout le long de mon parcours.***

***A ma famille, mes proches et à ceux qui me donnent l'amour et la vivacité.***

***A tous mes amis qui m'ont toujours soutenue et à qui je souhaite plus de succès.***

***A tous ceux que j'aime.***

***DAHMANI Amal***

## ***Dédicaces***

***A mes très chers parents, mes deux frères et mon unique sœur.***

***A mes chers grands-parents, oncles, tantes, cousins et cousines.***

***A mon très cher époux, ma belle-mère, mes beaux-frères, ma belle-sœur et ses adorables filles.***

***A la mémoire de ma chère grand-mère maternelle, ma tante, mon beau-père et mon fils, le petit ange que j'ai perdu avant qu'il voit la lumière du jour.***

***Je vous dédie ce modeste travail.***

***IHADADDENE Faiza***

## Liste des figures

<b>Figure I-1.</b> Procédé de dépôt de couches minces. ....	4
<b>Figure I-2.</b> Plomb en poudre. ....	5
<b>Figure I-3.</b> Soufre en poudre. ....	5
<b>Figure I-4.</b> Structure cristalline du PbS. ....	6
<b>Figure I-5.</b> Méthodes principales de dépôt du PbS. ....	8
<b>Figure I-6.</b> Dispositif du bain chimique. ....	9
<b>Figure I-7.</b> Dispositif d'électrodéposition. ....	11
<b>Figure II-1.</b> Schéma représentatif des interactions entre un faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon. ....	18
<b>Figure II-2.</b> Microscope électronique à balayage (MEB) « ESEM Philips XL30 ». ....	19
<b>Figure II-3.</b> Spectrophotomètre de type « IRAffinity-1S ». ....	20
<b>Figure II-4.</b> Spectromètre UV-visible de type « UV6161 ». ....	21
<b>Figure II-5.</b> Domaines utilisés pour la détermination du gap optique (Eg). ....	22
<b>Figure II-6.</b> Exemple de calcul d'épaisseur d'un film PbS avec le logiciel Hebal Optics. ....	23
<b>Figure II-7.</b> Allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques. ....	24
<b>Figure II-8.</b> Dispositif de l'étude électrochimique (AUTOLAB). ....	25
<b>Figure III-1.</b> Spectres de diffraction RX des couches PbS déposées avec différentes concentrations de thiourée. ....	27
<b>Figure III-2.</b> Taille des cristallites formées en fonction des concentrations de la thiourée. ....	28
<b>Figure III-3.</b> Images MEB des couches minces de PbS déposées avec différentes concentrations de thiourée. ....	28
<b>Figure III-4.</b> Transmittance IR en fonction du nombre d'onde des films PbS élaborés sur un substrat en verre par différentes concentrations de la thiourée. ....	30
<b>Figure III-5.</b> Spectres d'absorbance UV- visible des films PbS obtenus avec différentes concentrations de thiourée. ....	32
<b>Figure III-6.</b> Spectres de réflectance UV-visible des films PbS obtenus à différentes concentrations de thiourée. ....	34
<b>Figure III-7.</b> Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces PbS déposées avec différentes concentrations de thiourée. ....	35

<b>Figure III-8.</b> Coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) des couches minces PbS déposées en fonction de $h\nu$ . .....	36
<b>Figure III-9.</b> Voltammogramme cyclique enregistré sur l'électrode en platine dans un bain de $\text{Pb}(\text{NO}_2)_3$ à une concentration de $1\text{mmol.L}^{-1}$ à un PH de 2,1. ....	37
<b>Figure III-10.</b> Voltammogrammes cycliques enregistrés sur l'électrode en Pt des solutions de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration de $0,8\text{mmol.L}^{-1}$ , $1\text{mmol.L}^{-1}$ et $1,2\text{mmol.L}^{-1}$ à un pH de 2,1 avec une vitesse de balayage de $10\text{mV.s}^{-1}$ dans le domaine de potentiel [-1,5 ; +1V] par rapport à Ag/AgCl. ....	38
<b>Figure III-11.</b> Voltammogrammes cycliques sur l'électrode en FTO dans les solutions mixtes de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et $\text{Pb}(\text{NO}_2)_3$ à un PH de 2,1. Le domaine de potentiel est de [-1 ; +1V] par rapport à Ag/AgCl. ....	39
<b>Figure III-12.</b> Images MEB des couches minces PbS élaborés à différentes concentrations de soufre. ....	40

## Liste des tableaux

<b>Tableau I-1.</b> Propriétés électriques, photoélectriques et thermoélectriques des couches minces de PbS. ....	7
<b>Tableau II-1.</b> Propriétés électriques, photoélectriques et thermoélectriques des couches minces de PbS. ....	14
<b>Tableau II-2.</b> pH du bain avant l'ajout de NaOH. ....	15
<b>Tableau II-3.</b> Variation de la concentration des précurseurs et du pH des bains d'électrodéposition. ....	16
<b>Tableau III-1.</b> Récapitulatif des positions de pics de transmittance IR et leurs attributions. ....	31
<b>Tableau III-2.</b> Épaisseurs des couches PbS déposées avec différentes concentrations de thiourée. ....	32

# Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>I. État de l'art.....</b>	<b>3</b>
I.1 Introduction.....	3
I.2 Notion de couche mince.....	3
I.2.1 Définition d'une couche mince .....	3
I.2.2 Mécanismes de croissance des couches minces : .....	3
I.2.3 Couche mince de sulfure de plomb (PbS).....	4
I.2.3.1 Le plomb .....	4
I.2.3.2 Le soufre .....	5
I.2.4 Propriétés du matériau PbS .....	5
I.2.4.1 Propriétés structurales.....	5
I.2.4.2 Propriétés morphologiques .....	6
I.2.4.3 Propriétés optiques .....	6
I.2.4.4 Propriétés électriques.....	7
I.3 Méthodes de dépôt des films de PbS .....	7
I.3.1 Dépôt par bain chimique (CBD) : .....	8
I.3.2 Électrodéposition.....	10
I.4 Domaines d'application .....	11
<b>II. Élaboration et caractérisations .....</b>	<b>13</b>
II.1 Introduction.....	13
II.2 Procédés d'élaboration des couches minces de PbS.....	13
II.2.1 Dépôt par bain chimique CBD .....	13
II.2.1.1 Choix des substrats.....	13
II.2.1.2 Nettoyage des substrats .....	14
II.2.1.3 Déroulement expérimental .....	14
II.2.2 Électrodéposition.....	15
II.2.2.1 Déroulement expérimental .....	15
II.3 Techniques de caractérisation des couches minces PbS .....	16
II.3.1 Diffraction aux rayons X (DRX).....	16
II.3.1.1 Détermination de la taille des grains.....	17

II.3.2 Microscopie Électronique à Balayage (MEB) .....	18
II.3.3 Spectroscopie infrarouge.....	19
II.3.4 Spectroscopie UV-Visible.....	20
II.3.5 Voltampérométrie cyclique .....	23
<b>III. Résultats et discussions.....</b>	<b>26</b>
III.1 Introduction .....	26
III.2 Méthode chimique .....	26
III.2.1 Caractérisation structurale.....	27
III.2.1.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	27
III.2.2 Morphologie des films élaborés .....	28
III.2.3 Caractérisations optiques .....	29
III.2.3.1 Spectroscopie IR .....	29
III.2.3.2 Spectroscopie UV-visible .....	31
III.3 Méthode électrochimique.....	37
III.3.1 Étude électrochimique .....	37
III.3.2 Morphologie des films élaborés .....	40
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>42</b>
<b>Résumé.....</b>	<b>44</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>45</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>46</b>

## Introduction générale

Les couches minces semi-conductrices représentent un nouveau type de matériaux très prisé par la communauté scientifique, et ce, depuis le début des années 80. Le grand engouement que leur témoignent les chercheurs et investisseurs est dû à leur intérêt particulier dans la résolution des problèmes d'actualité du fait qu'elles permettent d'allier, par la miniaturisation des appareils, une économie de matière et d'encombrement à une grande souplesse d'emploi.

Les propriétés physiques de cette nouvelle classe de matériaux sont hautement intéressantes et s'écartent remarquablement de celles des mêmes matériaux à l'état massif. Ces propriétés font prendre aux films minces une importance croissante dans les industries et les applications telles que les matériaux à changement de phase, les matériaux thermoélectriques, les diodes électroluminescentes (DEL), les supports de disques optiques, les mémoires à changement de phase, les cellules solaires, les piles à combustible, les détecteurs IR, les écrans plats et l'industrie des semi-conducteurs en général.

Le sulfure de plomb (PbS) en couche mince est, en l'occurrence, un composé semi-conducteur faisant partie des sulfures minéraux les plus attractifs. Il est non seulement un bon détecteur infrarouge mais est aussi très utilisé dans diverses applications, notamment, dans les transistors à effet de champ, les revêtements absorbants sélectifs pour la conversion de l'énergie solaire photo-thermique et dans les capteurs d'humidité ou de température. [1] Le PbS possède une conductivité de type p avec un large coefficient d'absorption ( $> 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ). Sa structure de bande à multiples transitions lui permet d'avoir un très faible gap  $E_0$  atteignant 0,28 eV pour des températures allant de 4.2°K à l'ambiante.

[2-3]

Ce présent travail a pour objectif la synthèse et la caractérisation de films PbS déposés par voie chimique (CBD: Chemical Bath Deposition) et électrochimique (électrodéposition). Ces deux méthodes adoptées sont non coûteuses et faciles à mettre en œuvre.

Le mémoire est scindé en trois chapitres distincts, encadrés par une introduction et une conclusion.

- **Le premier chapitre** est une revue bibliographique sur diverses propriétés et applications des couches PbS et les différentes techniques d'élaboration utilisées en mettant en exergue celles utilisées au cours de notre travail, en l'occurrence, la CBD et l'électrodéposition.
- **Le second chapitre** est consacré à la description du déroulement expérimental mené pendant notre travail et les conditions utilisées lors des dépôts effectués.
- **Le troisième chapitre** regroupe les résultats obtenus et la discussion sur l'étude caractéristique structurale, morphologique, optique et voltammétrique des films PbS, ainsi que les effets causés par les conditions expérimentales sur ces derniers.

---

---

# ***Chapitre I***

## ***État de l'art***

---

---

### I. État de l'art

#### I.1 Introduction

Nous entamerons ce premier chapitre avec des généralités sur les couches minces puis, en particulier, sur les couches minces de sulfure de plomb PbS. Nous enchaînerons en focalisant notre étude sur une recherche bibliographique portant sur les diverses propriétés de ces films de PbS et leurs différentes techniques d'élaboration. Enfin, nous citerons leurs principaux domaines d'application.

#### I.2 Notion de couche mince

##### I.2.1 Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle "substrat". L'une des dimensions de ce dépôt, l'épaisseur en l'occurrence, a été fortement réduite variant, typiquement, entre 10 et 100 nanomètres. Cette quasi-bi dimensionnalité représente la première caractéristique de la couche mince. Comme seconde caractéristique, il faut noter que, indépendamment de la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire au substrat sur lequel elle est déposée. Ce dernier, selon sa nature, influe sensiblement sur les caractéristiques du dépôt (peut être isolant amorphe tel que le verre, ou monocristallin tel que le silicium...). L'effet des interfaces joue, également, un rôle non négligeable sur les propriétés physiques du matériau déposé. Le but du dépôt d'une couche mince est de donner des propriétés particulières à la surface tout en bénéficiant des propriétés massives du substrat. [1]

##### I.2.2 Mécanismes de croissance des couches minces :

Tous les procédés de dépôt de films minces se déroulent suivant trois étapes :

- ❖ Production des espèces ioniques, atomiques, ou moléculaires appropriées,
- ❖ Transport des espèces produites vers le substrat,
- ❖ Condensation sur le substrat ; soit directement ; soit suite à une réaction chimique ou électrochimique, afin de former le dépôt solide.

Les différents procédés de dépôt de couches minces, sont illustrés sur la figure I.1 :

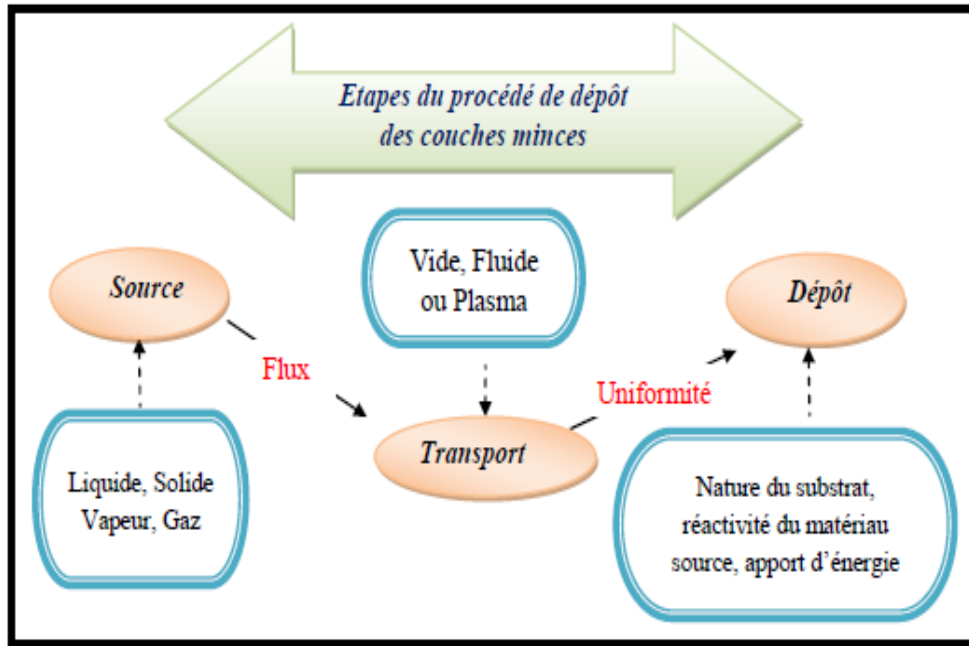


Figure I-1. Procédé de dépôt de couches minces.

### I.2.3 Couche mince de sulfure de plomb (PbS)

Le composé PbS est un semi-conducteur nommé "sel de plomb". Il est l'un des sulfures minéraux les plus attractifs pour sa large gamme d'application. Il possède une structure cristallographique cubique à faces centrées et une bande d'énergie directe. De plus, il peut réagir comme semi-conducteur de type n ou p selon la forme du matériau (un excès de  $Pb^{2+}$  provoque une conductivité de type n). Il est d'une constante diélectrique élevée comparée à d'autres semi-conducteurs. Le sulfure de plomb est toxique (risque de saturnisme), en raison de la présence du plomb (métal lourd) dans sa composition.

#### I.2.3.1 Le plomb

Le plomb est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Pb et de numéro atomique 82. Le mot et le symbole viennent du latin *plumbum*.

Le plomb est un métal malléable gris bleuâtre, blanchissant lentement en s'oxydant. C'est un élément du tableau périodique d'une masse molaire de  $207,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Chimiquement, il n'est pas inerte mais présente une remarquable résistance à la corrosion.

De nombreux métaux forment des alliages avec le plomb fondu.

La structure électronique du plomb est :  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$ .



**Figure I-2.** Plomb en poudre.

### **I.2.3.2 Le soufre**

Le soufre est un élément chimique de la famille des chalcogènes. C'est un non métal jaune caractérisé par un numéro atomique de 16, une masse molaire de  $32,064 \text{ g.mol}^{-1}$  et une structure électronique  $[\text{Ne}] 3\text{S}^2 3\text{P}^4$ . Le soufre est isolant et est insoluble dans l'eau.



**Figure I-3.** Soufre en poudre.

### **I.2.4 Propriétés du matériau PbS**

Le sulfure de plomb possède divers propriétés, nous citons :

#### **I.2.4.1 Propriétés structurales**

Les études portées sur les propriétés structurales, obtenues par diffraction aux rayons X, et sont effectuées sur des couches minces de PbS obtenues par différentes techniques de croissance, montrent que ce matériau peut se présenter sous la forme de plusieurs phases cristallines. Dans les conditions normales de température et de pression, le PbS possède une structure cristalline cubique à faces centrées de type chlorure de sodium. Les anions  $\text{S}^{2-}$  forment un réseau (cfc) de paramètre de maille  $a = 5,936 \text{ \AA}$ , dans lequel les cations  $\text{Pb}^{2+}$  occupent les sites octaédriques, c'est-à-dire les milieux des arêtes et le centre du cube.

La maille élémentaire de la structure cubique à faces centrées de PbS, est représentée sur la figure suivante. [1]

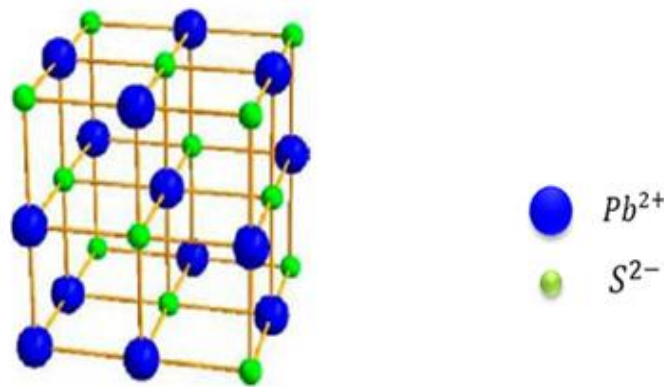


Figure I-4. Structure cristalline du PbS.

L'ion de plomb est situé à  $(0, 0, 0)$  et l'ion de soufre à  $(a/2, a/2, a/2)$ , séparés d'une distance  $(d/2)=a\sqrt{3}/2$ .

Les positions des ions de la maille élémentaire sont:

Pb:  $(0, 0, 0), (a/2, a/2, 0), (a/2, 0, a/2), (0, a/2, a/2)$

S:  $(a/2, a/2, a/2), (0, 0, a/2), (0, a/2, 0), (a/2, 0, 0)$ . [4]

### I.2.4.2 Propriétés morphologiques

La morphologie des films PbS est généralement étudiée par MEB (microscopie électronique à balayage) et l'AFM (microscopie à force atomique). Il a été établi que les paramètres de dépôt influent considérablement sur la morphologie des couches minces PbS déposées. Par exemple, l'effet des agents complexants sur l'aspect morphologique a été étudié par [Carrillo-Castillo et al] et les résultats MEB ont montré des films discontinus pour les films PbS préparés avec  $NH_4OH-N_2H_4$  tandis que ceux déposés avec  $NH_4OH$  ou  $N_2H_4-N_2H_4$  sont plus uniformes. [5]

### I.2.4.3 Propriétés optiques

L'importance de l'étude des propriétés optiques des couches minces de PbS réside dans le fait qu'elles soient utilisées dans certaines applications telles la détection infrarouge ou encore comme couche absorbante de la lumière dans les cellules solaires.

Les propriétés optiques les plus souvent rapportées sont : la transmittance [6] ou l'absorbance optique et le gap optique. [7]

Les couches minces de PbS sont pratiquement opaques. Leur transmittance optique est faible, quasi nulle dans la région UV du spectre solaire puis croît, n'excédant généralement pas les 40%, dans le proche infrarouge, ce qui permet de les utiliser comme photodétecteurs

électrochimiques. Ces films sont uniformes, lisses, réfléchissants et ont une forte adhérence. En général, la transmittance est une fonction des paramètres de dépôt : de l'épaisseur, du gap et de la structure cristalline du film. [8]

### I.2.4.4 Propriétés électriques

Les propriétés électriques du matériau PbS (de type p généralement) sont résumées dans le tableau I.1 suivant :

**Tableau I-1.** Propriétés électriques, photoélectriques et thermoélectriques des couches minces de PbS.

Propriétés	A l'obscurité	Sous éclairement
Conductivité électrique ( $\Omega \cdot \text{Cm}$ ) <sup>-1</sup>	0,0025	0,0175
Photoconductivité ( $\Omega \cdot \text{Cm}$ ) <sup>-1</sup>	-	0,015
Energie thermoélectrique ( $\mu\text{V/K}$ )	+403	+147
Concentration des trous ( $\text{Cm}$ ) <sup>-3</sup>	$2,2 \cdot 10^{17}$	$1,4 \cdot 10^{18}$
Mobilité des trous ( $\text{Cm}^{-2}\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ )	0,068	0,078

## I.3 Méthodes de dépôt des films de PbS

Diverses méthodes sont usuellement adoptées pour l'élaboration des films minces de PbS. Les avantages et les limites sont multiples ce qui fait que le choix de la technique est crucial.

Les techniques telles que : Spray pyrolyse, dépôt en phase vapeur et évaporation sous vide requièrent des températures élevées pour réussir la formation du matériau soit par sa réaction pyrolytique ou par son évaporation. L'électrodéposition exige, en plus d'un substrat conducteur (ITO ou FTO), une solution ionique. Les méthodes chimiques en solution comme le dépôt hydrothermique ou en bain chimique (CBD) peuvent, quant à elles, être employées à de basses températures. Les films de PbS peuvent également être déposés par voie physique (CVD).

La figure I.5 illustre les méthodes essentielles de dépôt du film PbS. [9]

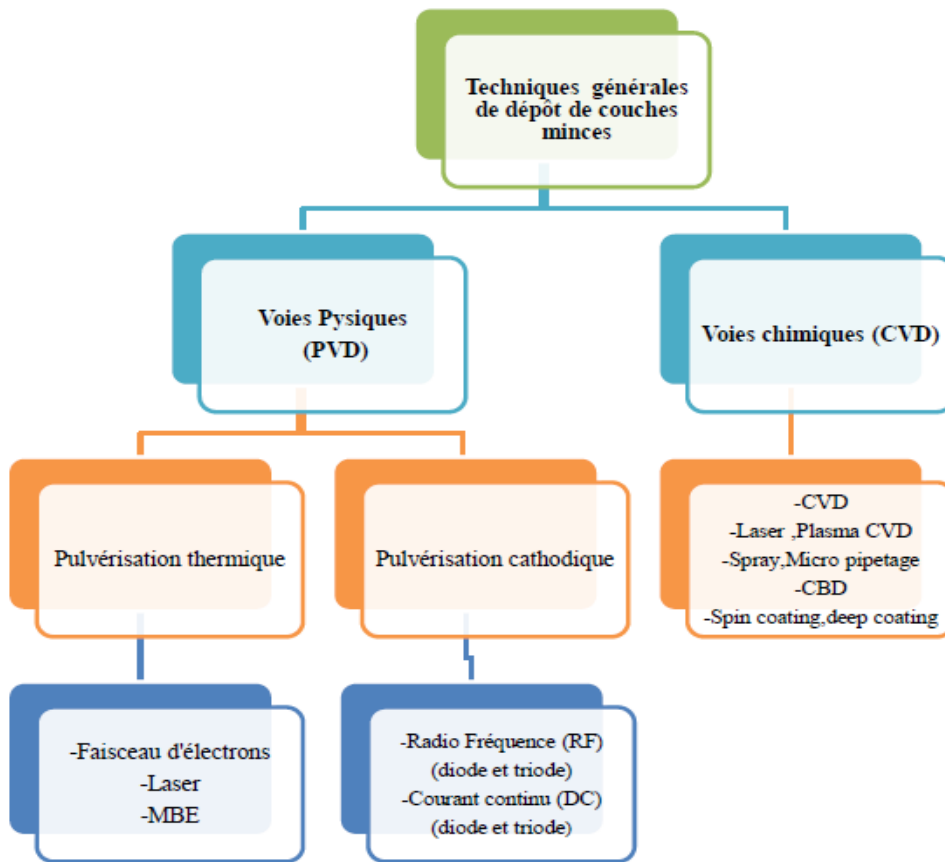


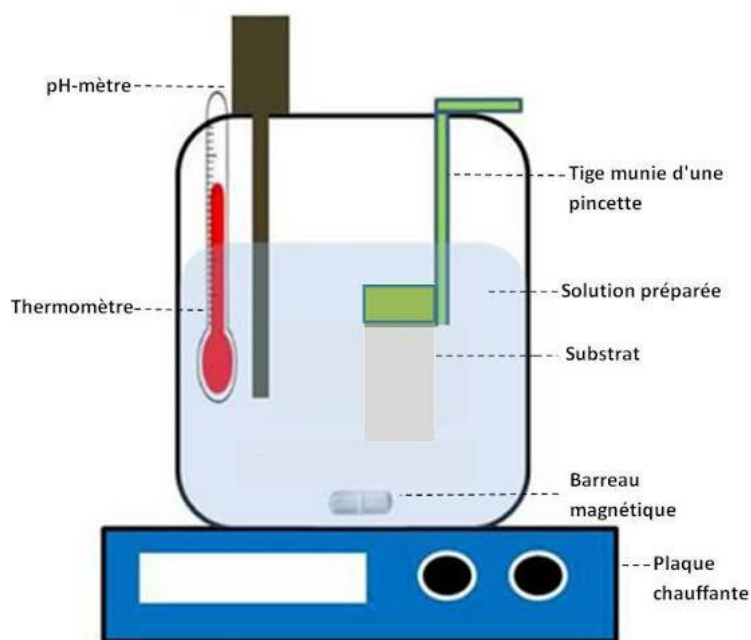
Figure I-5. Méthodes principales de dépôt du PbS.

### I.3.1 Dépôt par bain chimique (CBD) :

La technique de dépôt chimique en solution, consiste à contrôler la précipitation de la solution utilisée pour l'élaboration du matériau désiré sur un substrat approprié. Elle exige non seulement la maîtrise des conditions opératoires d'aspect physico-chimique (complexation, précipitation, solubilité...) pour la formation des couches minces, mais aussi l'assurance d'une meilleure adhérence chimique et physique de ce dépôt sur le substrat. La technique consiste à mettre en jeu des espèces qui une fois dissoutes, peuvent se combiner lentement pour former le composé désiré.

Le dépôt par bain chimique peut se faire pour n'importe quel composé satisfaisant aux quatre conditions de base :

- Le composé peut se former par simple précipitation. En général, cette précipitation se rapporte à la formation d'un composé stœchiométrique constitué par une réaction ionique,
- Le composé doit être relativement (et de préférence fortement) insoluble dans la solution utilisée,
- Le composé doit être chimiquement stable dans la solution,
- Si la réaction se fait par l'intermédiaire de l'ion libre (l'ion  $S^{2-}$  dans le dépôt de PbS), alors cet anion doit être produit lentement (pour empêcher toute précipitation brusque). Si la réaction est de type décomposition complexe, alors la décomposition du complexe métallique doit, pareillement, se produire lentement.



**Figure I-6.** Dispositif du bain chimique.

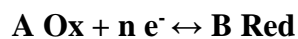
### I.3.2 Électrodéposition

L'électrochimie peut être considérée comme l'étude de tous les phénomènes oxydo-réducteur engendrés lorsqu'un milieu est traversé par un courant électrique entre deux électrodes.

L'électrodéposition d'un métal, présent sous forme ionique ou en suspension sous forme d'oxydes dans un bain électrolytique, consiste à réduire ces espèces en métal sur une électrode. Par définition, l'électrode où se produit la réduction est appelée cathode et l'électrode qui est le siège de l'oxydation est appelée anode.

Le principe de l'électrodéposition consiste à plonger une anode et une cathode, reliées à une source de courant (généralement continu), dans une cellule d'électrolyse contenant un bain électrolytique conducteur dans lequel se trouvent des ions (ou des suspensions) du métal Me à déposer. Le courant va provoquer la migration de ces espèces cationiques vers la cathode où le métal se dépose. Pour choisir le courant (I) ou le potentiel d'électrode (E) adéquat, il est nécessaire d'étudier le comportement du couple redox  $\text{Me}^{n+}/\text{Me}$  par voltamétrie cyclique ou linéaire et notamment de tracer la courbe intensité-potentiel  $\mathbf{I = f(E)}$ .

Pour qu'il y ait réduction, il faut que le potentiel imposé soit inférieur au potentiel d'équilibre thermodynamique de la réaction. De manière générale, lors d'une réaction d'oxydo-réduction, on emploie l'équation de Nernst pour déterminer le potentiel d'équilibre ( $E_{\text{éq}}$ ) de l'électrode par rapport au potentiel standard ( $E^0$ ) du couple redox mis en jeu, selon la composition de la solution. Elle s'écrit comme suit:



Le potentiel redox de cette réaction s'écrit :

$$\mathbf{E_{\text{éq}} = E^0 + (R T/nF) \ln ([\text{Ox}]^{\alpha} / [\text{Red}]^{\beta})}$$

Où :

$E^0$  : Potentiel standard (V),

$R$  : Constante des gaz parfaits ( $R= 8,3145 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),

$T$  : Température (K),

$n$  : Nombre d'électrons échangés,

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

$[\text{Ox}]$  : Concentration de l'espèce oxydée,

$[\text{Red}]$  : Concentration de l'espèce réduite,

$\alpha$  et  $\beta$  : Coefficients stœchiométriques.

La Figure I.7 schématise une cellule d'électrodéposition.

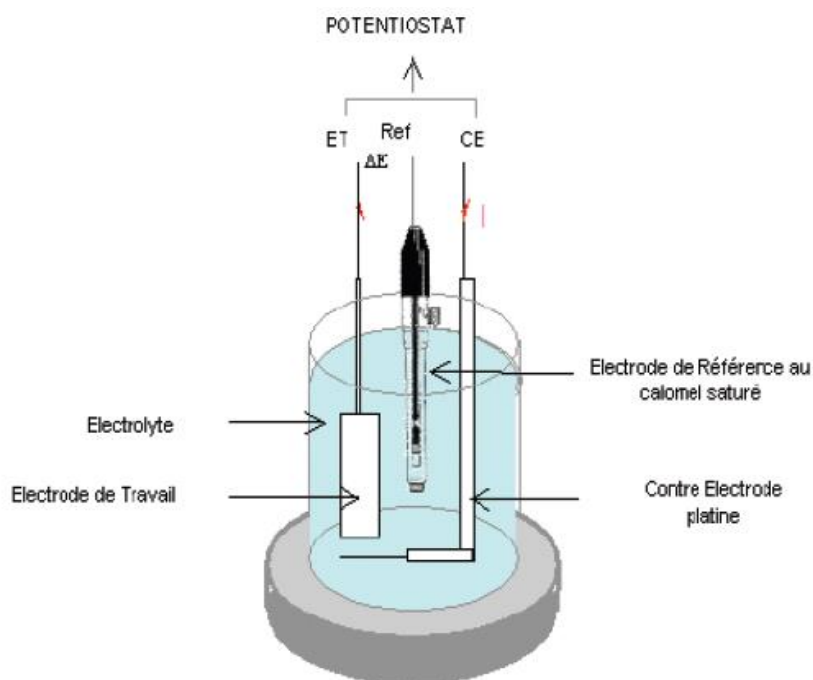


Figure I-7. Dispositif d'électrodéposition.

### I.4 Domaines d'application

Les films PbS formés sont à petit gap (**0,41 eV**) et un grand rayon d'excitation de Bohr (20nm). Il possède, également, un coefficient d'absorption très élevé dans l'infrarouge, et certaines propriétés électriques d'intérêts technologiques considérables, surtout en optoélectronique, photovoltaïque et de nombreuses applications prometteuses comme :

- Photoconducteurs. [4]
- Photorésistances, diodes laser. [5]
- Détecteurs infrarouges. [4]

Avec une absorption optique maximale située entre 1,8 et 2,5  $\mu\text{m}$ , ce matériau (PbS), est utilisé principalement dans les détecteurs de flammes, les caméras infrarouges et surtout en applications militaires (vision nocturne).

Actuellement, les films minces de PbS, sont beaucoup plus destinés pour des applications photovoltaïques, comme couche absorbante (conductivité de type p, grand coefficient d'absorption  $> 10^4 \text{ cm}^{-1}$  dans le domaine visible [5], et une bande interdite dont la valeur est de l'ordre de 0,41eV. [6]

Les particules de sulfure de plomb, ainsi que des films minces ayant une dimension critique meilleure, mesurée en nanomètres, ont un potentiel d'application dans les commutateurs

optiques, les dispositifs de communication, les cellules photovoltaïques, l'imagerie biologique et les photo-détecteurs. [7]

---

---

***Chapitre II***

***Techniques***

***Expérimentales***

***Elaboration et  
caractérisations***

---

---

## II. Élaboration et caractérisations

### II.1 Introduction

Ce second chapitre est dédié à la description des différentes techniques expérimentales adoptées au cours de ce travail. En premier lieu, nous décrirons les techniques, chimique (CBD) et électrochimique, que nous avons utilisées pour la préparation des couches minces de PbS. Ensuite, nous définirons les différents paramètres opératoires pour chacune des deux techniques. Pour finir, nous décrirons les diverses techniques expérimentales de caractérisations de nos échantillons.

### II.2 Procédés d'élaboration des couches minces de PbS

#### II.2.1 Dépôt par bain chimique CBD

La technique de dépôt par bain chimique, comme définie dans le chapitre précédent, consiste à former un film solide en contrôlant la précipitation d'un composé sur un substrat adéquat. Dans notre travail, nous avons simplement immergé ce dernier dans un bain où les précurseurs chimiques et complexant sont dissous ensemble. La réaction entre ces derniers se fait dans un solvant (eau) à une température de 60°C (avec une fluctuation de + ou - 4 degrés) et un pH de 12,5.

##### II.2.1.1 Choix des substrats

Le substrat est le support permettant la tenue mécanique des différentes couches dont l'empilement ne dépasse pas quelques micromètres d'épaisseur. Il doit répondre à différents critères chimiques qui le rendent apte à suivre toutes les étapes du processus expérimental. Parmi ces critères, nous citons: sa rigidité, sa température maximale d'utilisation (qui doit être adaptée au procédé), son inertie chimique, son état de surface qui doit être parfaitement lisse.

[10]

Les couches minces de PbS ont été déposées sur deux types de substrats : Verre et FTO (un oxyde transparent conducteur). Le choix du substrat dépend du type de caractérisation à effectuer sur la couche.

- **Substrat en verre :** Il s'agit de lames de verre ordinaire d'environ de 2mm d'épaisseur, découpées en rectangle de dimensions (2,5 x 1,5cm<sup>2</sup>).
- **Substrat en FTO :** Il s'agit de lames d'un conducteur transparent (oxyde d'étain dopé au fluor).

### II.2.1.2 Nettoyage des substrats

La propreté des substrats est importante pour obtenir de bons dépôts. Les substrats doivent être soigneusement nettoyés suivant les étapes suivantes:

- Rinçage pendant 10 min dans un bain d'éthanol sous ultrasons,
- Rinçage à l'eau distillée,
- Séchage à l'air libre.

### II.2.1.3 Déroulement expérimental

Dans notre travail, nous avons réalisé deux séries d'échantillons. Nous avons fixé tous les paramètres et fait varier la concentration de la source du soufre (Thiourée).

Les conditions expérimentales fixes pour tous les dépôts sont les suivantes :

- **Source de plomb:** 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de Nitrate de plomb,
- **Agent complexant:** 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de TEA (Triéthanolamine),
- **Régulateur de pH:** 2 mol.L<sup>-1</sup> de NaOH (Hydroxyde de sodium),
- **pH des bains:** 12,5,
- **Température de dépôt:** 60°C,
- **Temps de dépôt:** 3h.

La variation de la concentration de la **source du soufre** (la thiourée: SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) s'est faite comme indiqué dans le tableau suivant :

**Tableau II-1.** Propriétés électriques, photoélectriques et thermoélectriques des couches minces de PbS.

Série 1	Concentration de la Thiourée (mol.L <sup>-1</sup> )	0,8	1	1,2
CBD	Masse de la Thiourée (g)	0,6089	0,7612	0,9134

Dans des béchers de capacité de 25mL, nous avons dissout la source du plomb dans 10 ml d'eau distillée et y avons mis un barreau magnétique. Ces béchers sont posés sur un agitateur enclenché à vitesse modérée pour assurer la dissolution de la poudre sans éclaboussures et l'homogénéisation de la solution. Après dissolution complète, nous avons ajouté la source du soufre tout en maintenant l'agitation. Nous remarquons le changement de coloration des solutions qui deviennent blanchâtres. Enfin, nous versons le TEA, de couleur miel, ce qui fait virer la couleur des solutions vers le brun. Une fois tous les bains homogénéisés par agitation, nous mesurons leur pH en veillant à l'ajuster à 12,5 par ajout progressif du NaOH.

Après près de 20min, les solutions prennent une couleur grisâtre puis de plus en plus foncées jusqu'à devenir presque noires.

Les valeurs du pH mesurées avant l'ajout du NaOH sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Tableau II-2. pH du bain avant l'ajout de NaOH.

Série 1 CBD	Concentration de la Thiourée (mol.L <sup>-1</sup> )	0,8	1	1,2
	pH	7,15	7,74	8,13

Une fois les bains prêts, les substrats nettoyés, comme expliqué précédemment, y sont immergés verticalement et maintenus dans cette position durant tout le temps de dépôt.

Le cristalliseur, contenant l'huile de silicone et les bains de dépôt, est maintenu sous agitation pendant 3h à une température de chauffage fixée à 60°C.

Les bains commencent à noircir en indiquant le début de la formation du PbS jusqu'à devenir totalement noirs au bout d'une demi-heure.

A la fin du temps de dépôt, les films noirs brillants obtenus sont rincés délicatement à l'eau distillée puis séchés à l'air libre.

### II.2.2 Électrodéposition

Le procédé d'électrodéposition d'un film solide, comme défini dans le chapitre précédent, consiste à imposer un courant électrique à travers une solution électrolytique contenant les ions du métal qu'on veut déposer, entre l'électrode de travail et la contre électrode.

- Le substrat utilisé dans cette technique est : **FTO** (Électrode de travail),
- Un fil de platine est pris comme contre électrode et Ag/AgCl comme référence.

#### II.2.2.1 Déroulement expérimental

Dans cette partie, nous avons réalisé sept séries d'échantillons. Nous avons fixé tous les paramètres et fait varier la concentration de la source du soufre (Thiosulfate de sodium) comme indiqué dans le tableau II.3.

Les conditions expérimentales fixes pour tous les dépôts sont les suivants :

- **Source de plomb:** 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de Nitrate de plomb,
- **Régulateur de pH:** NaOH (Hydroxyde de sodium),
- **pH des bains:** 2,1,
- **Température de dépôt:** T ambiante.

Les échantillons sont préparés à partir de solutions à 70% d'eau distillée et 30% d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>). La composition des bains est décrite dans le tableau suivant :

**Tableau II-3.** Variation de la concentration des précurseurs et du pH des bains d'électrodéposition.

		Série 2 : Électrodéposition						
		Échantillons						
		1	2	3	4	5	6	7
Composition du bain	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1mmol	-	-	-	1mmol	1mmol	1mmol
	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,8mmol	1mmol	1,2mmol	0,8mmol	1mmol	1,2mmol
	Masse de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	-	0,2529	0,3162	0,3785	0,2529	0,3162	0,3785
	pH	-0,92	-0,98	-0,79	-0,86	-0,95	-0,87	-0,81

Les béchers, contenant les précurseurs pour chaque échantillon, sont posés sur un agitateur enclenché à vitesse modérée pour assurer la dissolution de la poudre sans éclaboussures et l'homogénéisation de la solution. Après dissolution complète, nous avons ajouté la source de soufre tout en maintenant l'agitation.

Nous remarquons le changement de coloration des solutions qui deviennent transparentes. Une fois tous les bains sont homogénéisés par agitation, nous mesurons leurs pH en veillant à les ajuster à 2,1 par ajout progressif du NaOH.

## **II.3 Techniques de caractérisation des couches minces PbS**

### **II.3.1 Diffraction aux rayons X (DRX)**

La diffraction de rayons X (DRX) est une méthode puissante et non destructive, couramment utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. Elle permet la corrélation entre les paramètres d'élaboration et les propriétés structurales des matériaux en couches minces tels : la structure, la phase cristalline, la taille et l'orientation des grains.

Son principe est régi par **la relation de Bragg** : [11]

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = n\lambda$$

Ou :

**$d_{(hkl)}$**  : Distance inter-réticulaire (séparant les plans cristallins d'indice (hkl)).

**$\theta$**  : Angle d'incidence de rayons X sur la surface du matériau étudié.

**$n$**  : Ordre de la diffraction.

**$\lambda$**  : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques. Ils interagissent avec le nuage électronique des atomes par diffusion élastique. Lorsque les rayons X irradient un matériau cristallin, ils sont diffractés de façon cohérente par les plans (hkl) obéissant à la loi de Bragg. Dans le cas d'un diffractomètre de Bragg-Brentano, ces plans sont parallèles à la surface de l'échantillon. A chaque famille de plans (désignée par les indices de Miller h k l) de distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$ , correspond un pic du diffractogramme donné par l'angle  $2\theta$ .

### **II.3.1.1 Détermination de la taille des grains**

La taille moyenne des cristallites est calculée en utilisant **la loi de Scherrer** [3] suivante :

$$D_{(hkl)} = k\lambda / \beta_e \cos \theta_{(hkl)}$$

Avec :

**$D_{(hkl)}$**  : Diamètre moyen des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl),

**$\lambda$**  : Longueur d'onde des rayons X,

**$k$**  : Facteur de forme. Il vaut 0,9 pour des cristallites de forme sphérique isotrope ou quasi-isotrope,

**$\beta_e$**  : Largeur à mi-hauteur de la raie (hkl) considérée, donnée par :  $\beta_e = \beta^2 - \beta_0^2$  où  $\beta$  représente la largeur à mi-hauteur observée sur le diffractogramme et  $\beta_0$  représente l'élargissement expérimental de l'appareil, évalué sur chaque appareil à l'aide d'un monocristal de référence,

**$\theta_{(hkl)}$**  : Angle de diffraction.

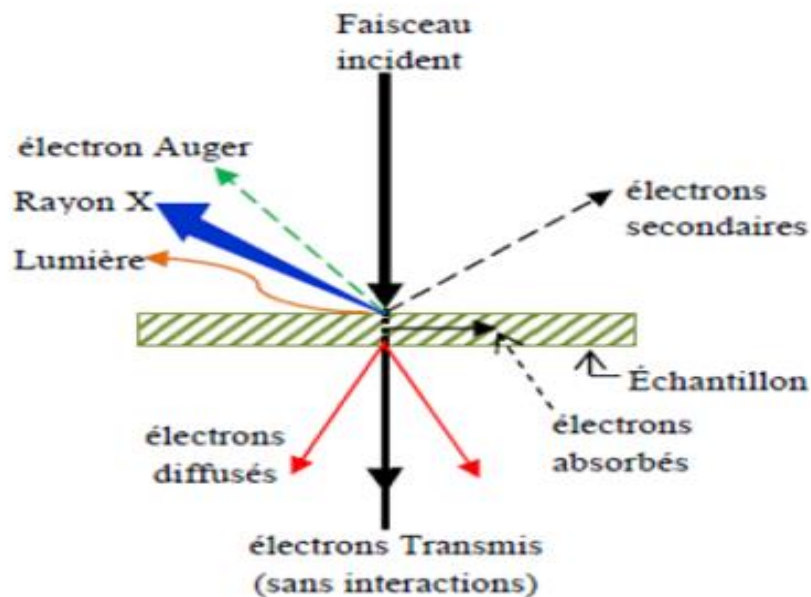
### II.3.2 Microscopie Électronique à Balayage(MEB)

La Microscopie Électronique à Balayage est une technique non destructive permettant d'obtenir des informations topographiques et d'observer les contrastes de composition du matériau avec une grande résolution allant de 0,4nm à 10nm, ce qui dépasse la résolution de la microscopie optique.

Le principe de la technique MEB consiste à balayer la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons primaires, accélérés à une tension de 0,5 à 20 KV, qui interagissent avec la matière :

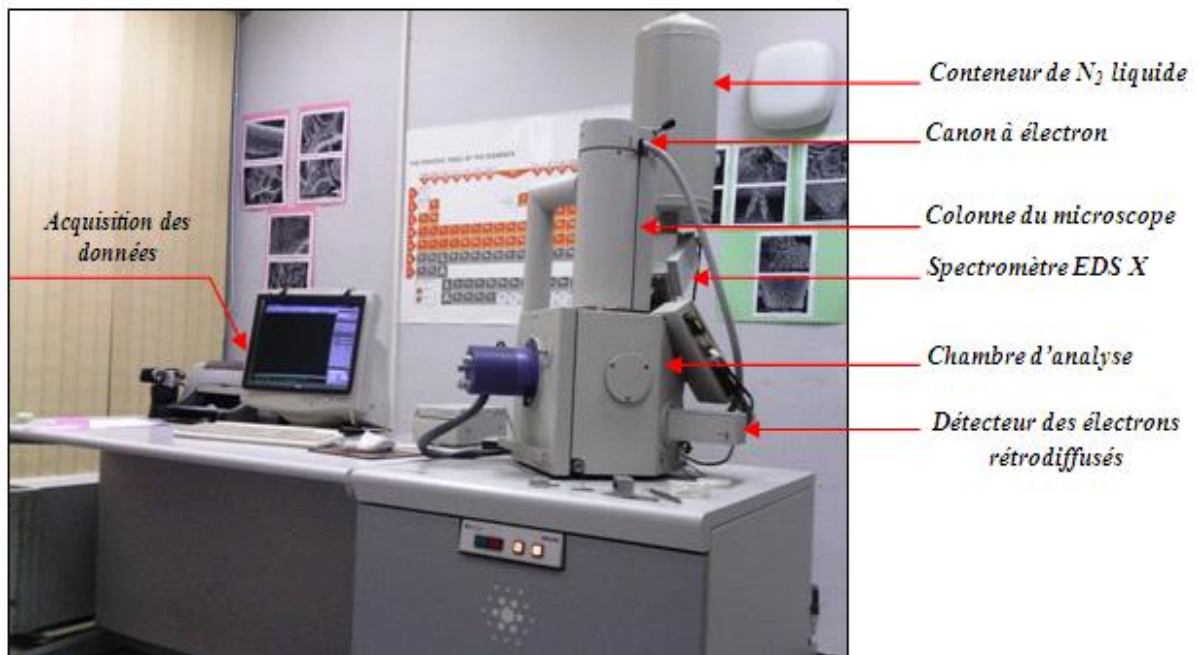
- Rétrodiffusion des électrons incidents (diffusion sans perte d'énergie),
- Émission d'électrons secondaires possédant une faible énergie cinétique (perte d'une grande partie de leur énergie initiale suite à une succession de chocs),
- Émission de photons et d'électrons Auger.

Les électrons émis par l'échantillon sont sélectivement collectés par des détecteurs dont le signal est transmis à un écran cathodique. En fonction du relief de l'échantillon, le courant d'électrons mesuré par les détecteurs varie ce qui permet la construction de l'image. [12]



**Figure II-1.** Schéma représentatif des interactions entre un faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon.

La caractérisation MEB a été effectuée au laboratoire LPCM de l'UMMTO sur un microscope de type Philips ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) XL30.



**Figure II-2.** Microscope électronique à balayage (MEB) « ESEM Philips XL30 ».

### II.3.3 Spectroscopie infrarouge

Lorsqu'on éclaire un échantillon avec une lumière infrarouge, celui-ci peut transmettre, diffuser ou absorber le rayonnement incident. Souvent l'absorption infrarouge excite les molécules à des états vibrationnels de hautes énergies. La spectroscopie infrarouge est utile pour déterminer la fréquence des vibrations de liaisons chimiques et peut être employée pour l'identification du composé. En effet, cette technique sensible aux vibrations des liaisons présentant un moment dipolaire, produit des spectres comportant des bandes d'absorption dont la position est caractéristique des liaisons mises en jeu. [13]

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge à travers cet échantillon. Lorsque la longueur d'onde du faisceau émis est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et enregistre une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR se trouve diminuée après l'interaction conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. [14]

L'analyse des bandes d'absorption permettra alors de remonter à la structure des molécules. En plus de sa rapidité d'exécution, cette méthode de caractérisation est relativement sensible et non destructive. [13]

L'analyse infrarouge a été effectuée au laboratoire LCAGC de l'UMMTO sur un spectrophotomètre de type « IRAffinity-1S » piloté par ordinateur (figure II.3).



Figure II-3. Spectrophotomètre de type « IRAffinity-1S ».

### II.3.4 Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode simple, ne nécessitant pas de préparation de l'échantillon, rapide et non destructive.

Cette technique permet la mesure de la transmittance et de la réflectance (T et R en %) des couches minces. Elle permet, également, la détermination des caractéristiques optiques : le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, et l'indice de réfraction de la couche mince caractérisée.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine spectral de l'UV-visible et proche d'infrarouge (200-800nm). Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de haute énergie (Énergie de gap). [13]

La figure II.4 montre le spectromètre UV-visible de type «UV-1601 », disponible au laboratoire LPCM de l'UMMTO, sur lequel la caractérisation UV a été effectuée.



**Figure II-4.** Spectromètre UV-visible de type « UV6161 ».

L'énergie du gap optique est déduite de la pente du tracé  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons  $(h\nu)$  selon la formule de **Tauc** : [5]

$$(\alpha h\nu)^2 = h\nu$$

$$\alpha = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad \text{et} \quad \nu = \frac{C}{\lambda}$$

Avec :

**R** : Réflectance.

**C**: Vitesse de la lumière ( $C=3*10^8\text{m.S}^{-1}$ ).

**$\lambda$**  : Longueur d'onde.

**h** : Constante de Planck ( $h= 4,14*10^{-15}\text{eV}$ ).

La figureII.1, ci-dessous, montre les domaines qui peuvent être utilisés pour la détermination du gap optique. Dans cet exemple, le spectre présente deux seuils d'absorption : le premier est situé à environ 2.5 eV et le second se trouve au environ de 4 eV. Il est possible de trouver plusieurs seuils, surtout quand il s'agit d'un matériau comme le PbS, connu pour ces différentes transitions électroniques. [1]

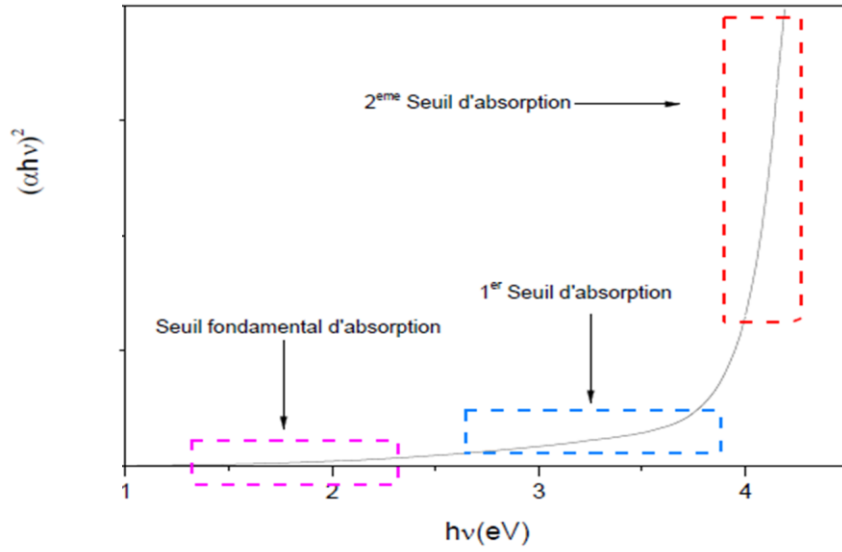


Figure II-5. Domaines utilisés pour la détermination du gap optique (Eg).

A partir du spectre de transmittance optique, l'épaisseur des couches minces de PbS peut être déterminée à l'aide d'un logiciel (Hebal Optics) basé sur les équations de Swanepoel: [15]

$$T(\lambda) = \frac{Ax}{B - Cx \cos \varphi + Dx^2}$$

Avec :

$$A = 16n^2n_s, B = (n+1)^3 (n + ns^2), C = 2(n^2-1) (n^2-n_s)$$

$$D = (n-1)^3 (n-n_s^2), \varphi = \frac{4\pi nd}{\lambda} \text{ et } x = \exp(-\alpha d)$$

Où :

$n$  : Indice de réfraction du film,

$n_s$  : Indice de réfraction du substrat,

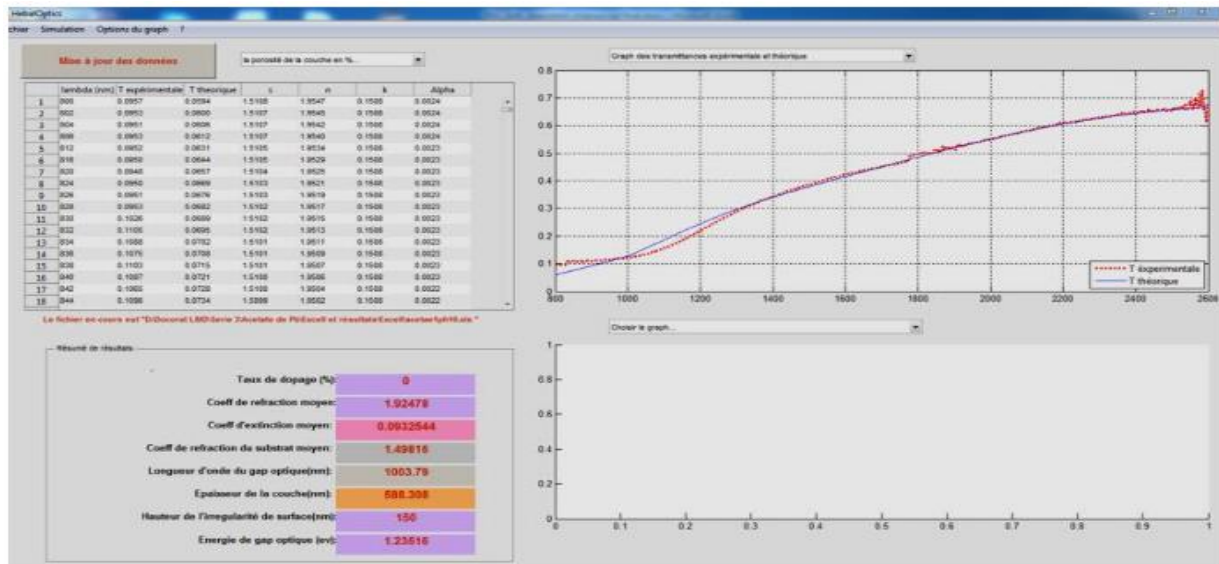
$d$  : Épaisseur,

$\varphi$  : Différence de phase entre le son direct et le multiple réfléchi faisceaux transmis,

$x$  : Absorbance,

$\alpha$  : Coefficient d'absorption.

Ce programme fonctionne à partir d'une méthode de convergence itérative, utilisant des paramètres comme l'épaisseur de la couche, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption. Ces derniers paramètres sont variés jusqu'à ce que la transmittance calculée Coïncide avec la transmittance mesurée. [5]

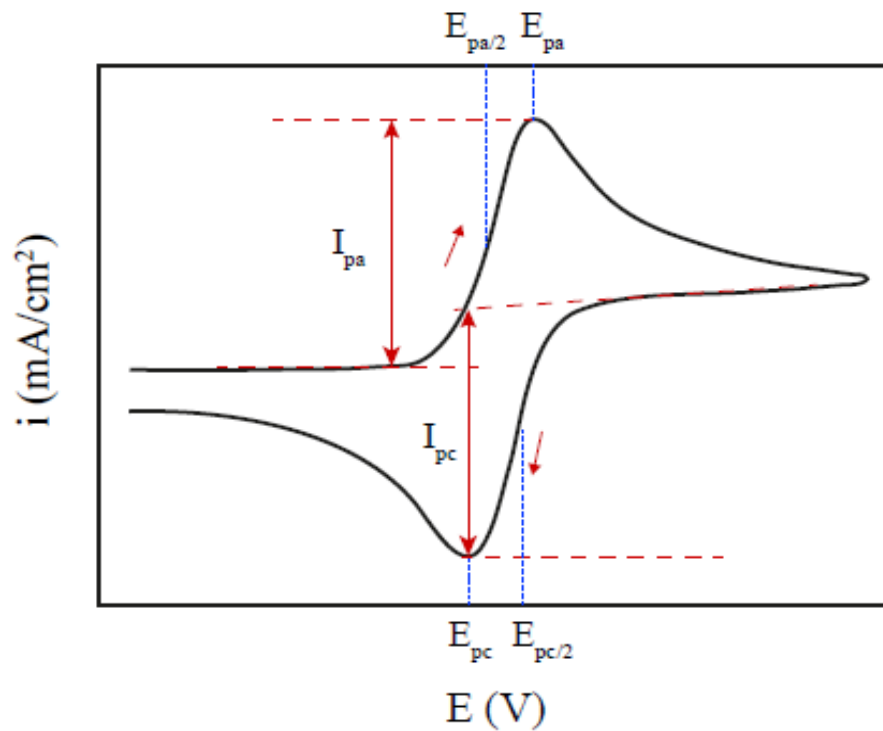


**Figure II-6.** Exemple de calcul d'épaisseur d'un film PbS avec le logiciel Hebal Optics.

### II.3.5 Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure de flux du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'un balayage cyclique de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés. La voltampérométrie cyclique est une méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace sur la même courbe voltampérométrique (voltampérogramme) les courbes d'oxydation et de réduction. [16]

L'allure générale de tels voltampérogramme ainsi que les principales grandeurs caractéristiques sont représentées sur la figure II.7.



**Figure II-7.** Allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques.

Avec :

**$I_{pa}$ ,  $I_{pc}$**  : Courant du pic anodique et cathodique.

**$E_{pa}$ ,  $E_{pc}$**  : Potentiel du pic anodique et cathodique.

**$E_{pa/2}$ ,  $E_{pc/2}$**  : Potentiel à mi-hauteur des pics anodique et cathodique.

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

L'étude électrochimique a été réalisée au laboratoire LPCM de l'UMMTO, à l'aide d'un potentiostat-galvanostat de type AUTOLAB, piloté par ordinateur. Ce dernier est équipé d'un logiciel de traitement nommé GPES.



**Figure II-8.** Dispositif de l'étude électrochimique (AUTOLAB).

---

---

# Chapitre III

## Résultats et discussions

---

---

### III. Résultats et discussions

#### III.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus suite à l'élaboration et à la caractérisation des couches minces de sulfure de plomb (PbS) par deux techniques de dépôt simples, à savoir : par bain chimique (**CBD** : **C**hemical **B**ath **D**eposition) et par électrodéposition. L'objectif de ces dépôts est d'optimiser les caractéristiques des couches obtenues pour d'éventuelles applications photovoltaïques.

Dans ce contexte, nous avons étudié l'effet d'un paramètre de dépôt qui est la concentration du précurseur du soufre (la thiourée et le thiosulfate de sodium).

Les résultats des caractérisations effectuées sur les films élaborés sont scindés en deux parties distinctes : la première partie est consacrée à la méthode chimique et la seconde à la méthode électrochimique.

#### III.2 Méthode chimique

Malgré la simplicité de cette méthode de dépôt, des difficultés ont été rencontrées lors de la reproduction des couches minces de PbS. Ces difficultés s'expliquent par le grand nombre de paramètres à optimiser simultanément (concentration des réactifs, pH, température, nature et méthode de préparation des substrats...).

Le mécanisme de croissance attribué à ce dépôt et celui d'ion par ion [17] caractérisé par les étapes suivantes:

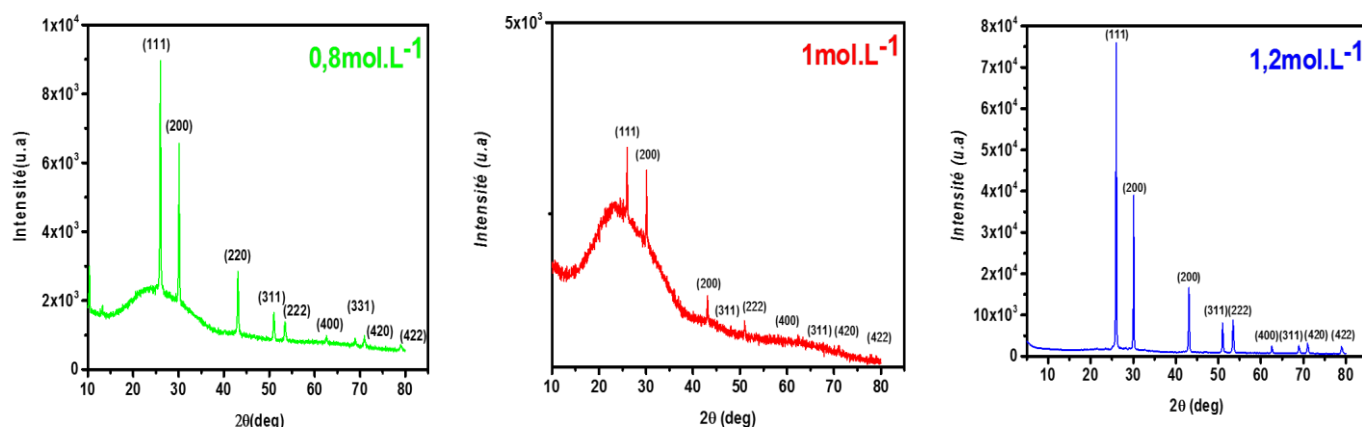


Les films minces de PbS obtenus ont subi plusieurs caractérisations: structurale, morphologique et optique.

### III.2.1 Caractérisation structurale

#### III.2.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X joue un rôle primordial dans la caractérisation structurale des films PbS élaborés. La figure III.1 représente les spectres DRX des échantillons déposés avec différentes concentrations de thiourée.



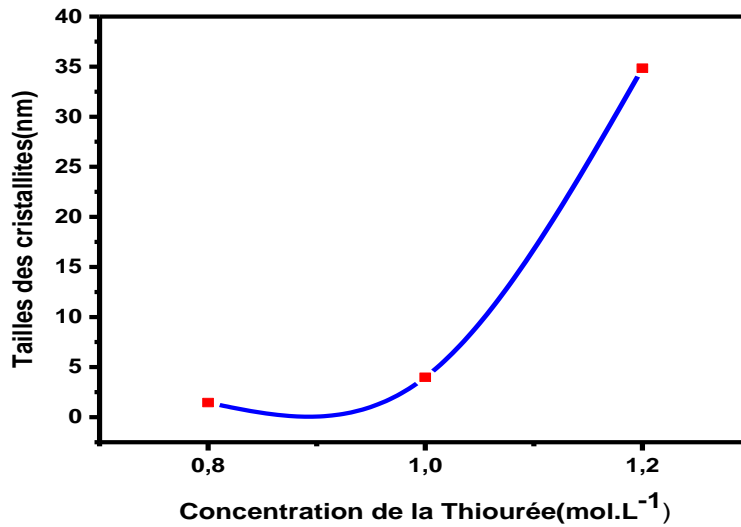
**Figure III-1.** Spectres de diffraction RX des couches PbS déposées avec différentes concentrations de thiourée.

Ces spectres montrent plusieurs pics de diffraction pour des angles  $2\theta$  de  $26^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $43^\circ$ ,  $51^\circ$ ,  $53.5^\circ$ ,  $62.6^\circ$ ,  $68.8^\circ$ ,  $70.9^\circ$  et  $79^\circ$  qui sont assignés aux plans de diffraction (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) et (422) indiquant la formation de la structure cubique du PbS et une augmentation d'intensité des pics avec la concentration de thiourée est observé. La forte concentration de la thiourée améliore l'intensité des pics de diffraction et favorise la structure cristalline des films tandis qu'à faible concentration les films sont amorphes et commencent à devenir poly-cristallins. [5]

##### III.2.1.1.1 Détermination de la taille des grains

Le calcul de la taille des cristallites a été effectué à l'aide de la loi de **Scherrer** (chapitre II).

L'évolution des diamètres des grains en fonction de la concentration de la thiourée est représentée sur le spectre de la figure III.2 ci-dessous.

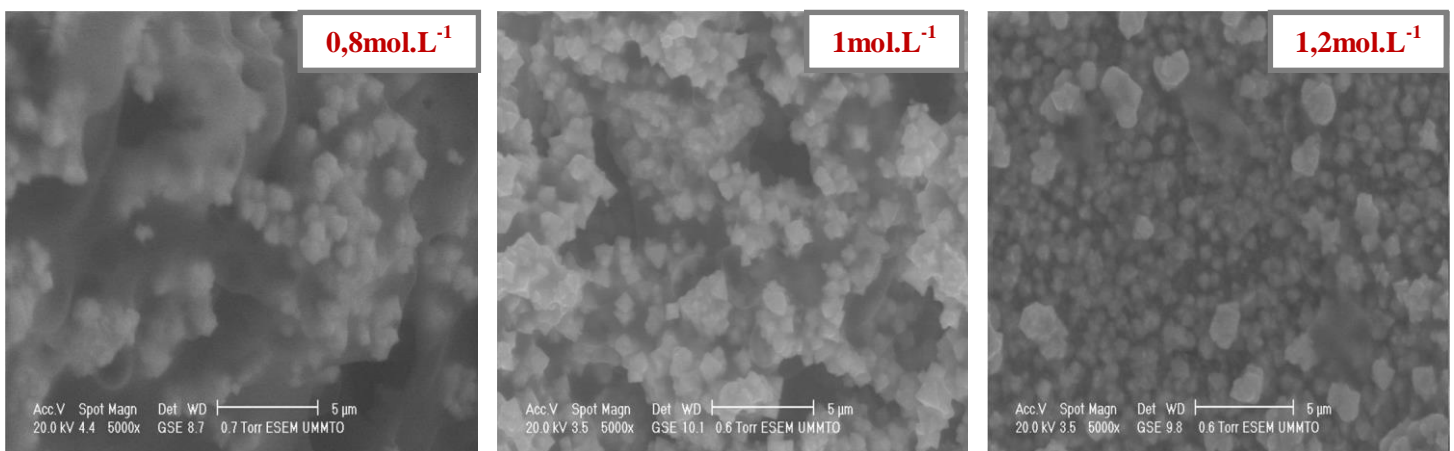


**Figure III-2.** Taille des cristallites formées en fonction des concentrations de la thiourée.

La taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la concentration de la source du soufre. Cela peut s'expliquer par la diminution de la vitesse de dépôt dans les bains à forte concentration ce qui laisse le temps aux particules de s'organiser et de trouver les sites favorables conduisant à une meilleure cristallisation du film obtenu.

### III.2.2 Morphologie des films élaborés

La structure et la morphologie des films élaborés ont été étudiées conjointement par microscopie électronique à balayage.



**Figure III-3.** Images MEB des couches minces de PbS déposées avec différentes concentrations de thiourée.

La figure III.3 représente les images MEB des trois échantillons de films PbS déposés par voie chimique (CBD).

L'observation des surfaces des couches minces en Microscope Electronique à Balayage permet la vérification de l'homogénéité, la forme des grains et des agrégats et permet, également, l'analyse qualitative des couches.

La surface des films de PbS, déposés avec différentes concentrations de thiourée, est désordonnée, dense et non homogène. Elle est aussi de morphologie granulaire vue que des précipités de différentes tailles s'y accrochent au cours de dépôt.

La couche déposée avec  $1,2\text{mol.L}^{-1}$  de thiourée semble être la plus compacte et la moins poreuse. Une plus grande porosité et une moindre densité sont, par contre, observées pour l'échantillon déposé avec  $0,8\text{mol.L}^{-1}$  de thiourée. L'homogénéité des couches minces de PbS élaborées augmente avec l'augmentation de la concentration de la thiourée avec laquelle elles ont été déposées. Cette observation peut être expliquée par le fait que l'augmentation de la concentration des particules dans le bain de dépôt engendre une diminution de la vitesse de dépôt et, par conséquent, les couches obtenues sont plus homogènes et plus cristallisées. Ce résultat rejoint celui déduit de la caractérisation structurale (Spectres DRX).

Ces images, en particulier celle de la couche déposée avec  $1,2\text{mol.L}^{-1}$  de thiourée, confirment la structure cubique du sulfure de plomb, comme mentionné au chapitre précédent.

### III.2.3 Caractérisations optiques

La caractérisation optique est l'une des étapes primordiales lors de l'étude des caractéristiques d'une couche mince (la transmittance, le coefficient d'absorption, le gap optique,...). Pour cette caractérisation, nous avons utilisé un spectrophotomètre à transmission UV-Visible et IR («UV-1601 »et« IRAffinity-1S »).

#### III.2.3.1 Spectroscopie IR

Selon notre recherche bibliographique, peu d'articles traitent la caractérisation IR des films minces de PbS élaborés par le bain chimique ce qui peut être justifié par la nature complexe du spectre IR obtenu engendrant une multitude de pics de différents groupes : OH, NH, CH et CO et d'autres associés aux liaisons possibles entre Pb, O, H et S. La sensibilisation infrarouge est souvent liée à la présence des phases  $\text{PbSO}_4$  et  $\text{PbCN}_2$  [17-18].

La figure III.4 représente la transmittance infrarouge des films PbS déposés sur un substrat en verre avec différentes concentrations du précurseur de soufre.

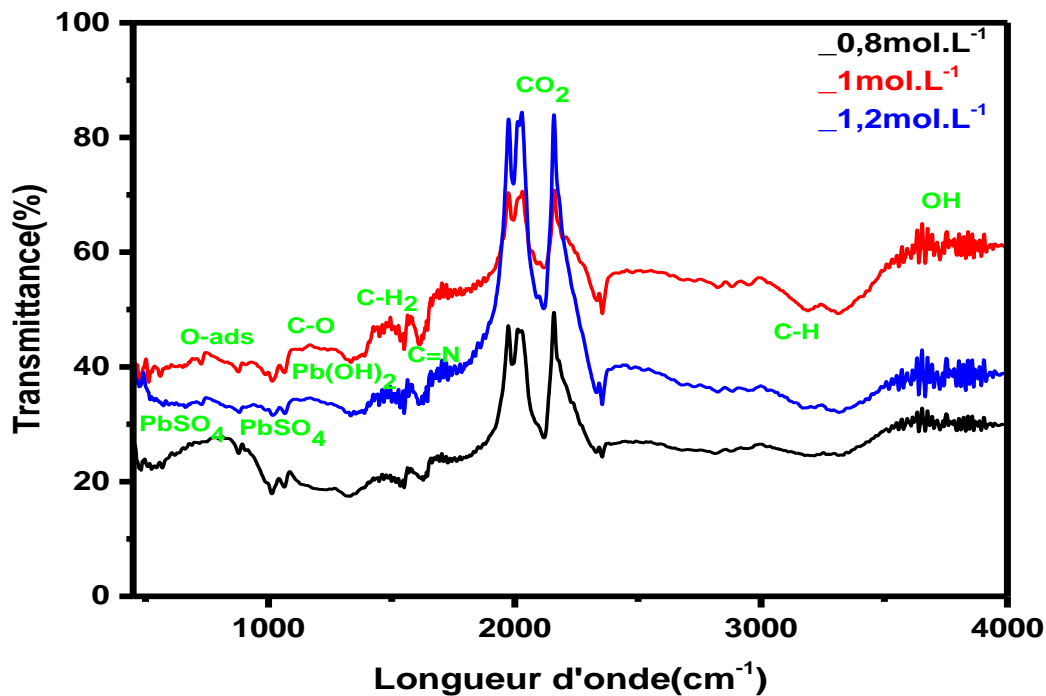


Figure III-4. Transmittance IR en fonction du nombre d'onde des films PbS élaborés sur un substrat en verre par différentes concentrations de la thiourée.

D'après Nascu et al. [18], le sulfate de plomb( $\text{PbSO}_4$ ) apparaît avec un pic de faible intensité entre  $1045\text{-}1149\text{ cm}^{-1}$  et entre  $610\text{ et }630\text{ cm}^{-1}$ . Ce dernier est, dans notre cas, décalé vers  $538\text{ cm}^{-1}$ . La phase de thiosulfate de plomb( $\text{PbS}_2\text{O}_3$ ) apparaît, quant à elle, entre  $925\text{-}1002\text{ cm}^{-1}$ . [19-20]

D'autres pics liés aux différentes formes d'absorption d'oxygène apparaissent au voisinage de  $702\text{ et }777\text{ cm}^{-1}$ , ce qui coïncide avec les résultats obtenus dans la bibliographie [21]. Le doublet obtenu aux environs de  $2350\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique du  $\text{CO}_2$ . Les recherches de Kumar et al. [22], ont confirmés l'apparition du groupe fonctionnel d'hydroxyde (OH) dans la bande de  $3113\text{-}3529\text{ cm}^{-1}$ , l'apparition de ce groupe est confirmée par la présence des liaisons C-O entre  $1100\text{ et }1250\text{ cm}^{-1}$ . Sans la présence de C-O, la bande  $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  serait, dans ce cas, caractéristique du groupe (NH) qui possède des fréquences de vibrations quasi identiques. L'hydroxyde de plomb  $\text{Pb(OH)}_2$  apparaît dans l'intervalle  $1294\text{-}1417\text{ cm}^{-1}$  [19-21] avec un pic de faible intensité, la vibration de liaison C-H apparaît au voisinage de  $2787\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  [22] et

la liaison C=N entre 1527-1668  $\text{cm}^{-1}$ . D'autres pics attribués au  $\text{CH}_2$  peuvent être présents dans la bande 1364-1475  $\text{cm}^{-1}$  [22].

Le tableau III.1 rassemble les pics obtenus dans la figure précédente avec leurs attributions d'après la recherche bibliographique.

Tableau III-1. Récapitulatif des positions de pics de transmittance IR et leurs attributions.

Position de pic ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution	Références
610-630 et 1050-1150	$\text{PbSO}_4$	[18]
1120-1140 et 983-998	$\text{PbS}_2\text{O}_3$	[19] [21] [20]
754-885 et 1220	Adsorption d'oxygène	[21]
1000-1300	C=O	[21]
1390-1410	$\text{Pb(OH)}_2$	[19] [21]
1550-1640	C=N	[22]
1364-1475	$\text{CH}_2$	[22]
2356	$\text{CO}_2$	[21]
2850-3000	C-H	[22]
3200-3600	OH-et-NH (Groupes fonctionnels)	[22]

### III.2.3.2 Spectroscopie UV-visible

L'utilisation de cette technique est très importante pour étudier les capacités optiques d'absorption et de transmission des films PbS déposés. La connaissance de l'énergie de gap d'une couche mince est également très utile pour son étude.

### III.2.3.2.1 L'épaisseur des couches de PbS déposées

Les épaisseurs des films déposés sont calculées par le programme Hebal Optics (chapitre II). Les résultats sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau III-2. Épaisseurs des couches PbS déposées avec différentes concentrations de thiourée.

Concentration de la thiourée (mol .L <sup>-1</sup> )	0,8	1	1,2
Épaisseur de la couche déposée (nm)	823,2	1200	1910

L'épaisseur des couches de PbS déposées augmente avec l'augmentation de la concentration du précurseur du soufre dans le bain de dépôt. Parmi les trois échantillons, celui déposé avec 1,2mol.L<sup>-1</sup> de thiourée montre la couche de PbS la plus épaisse.

### III.2.3.2.2 L'absorbance

La figure III.5 représente le tracé de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde des couches minces de PbS déposées avec différentes concentrations de soufre.

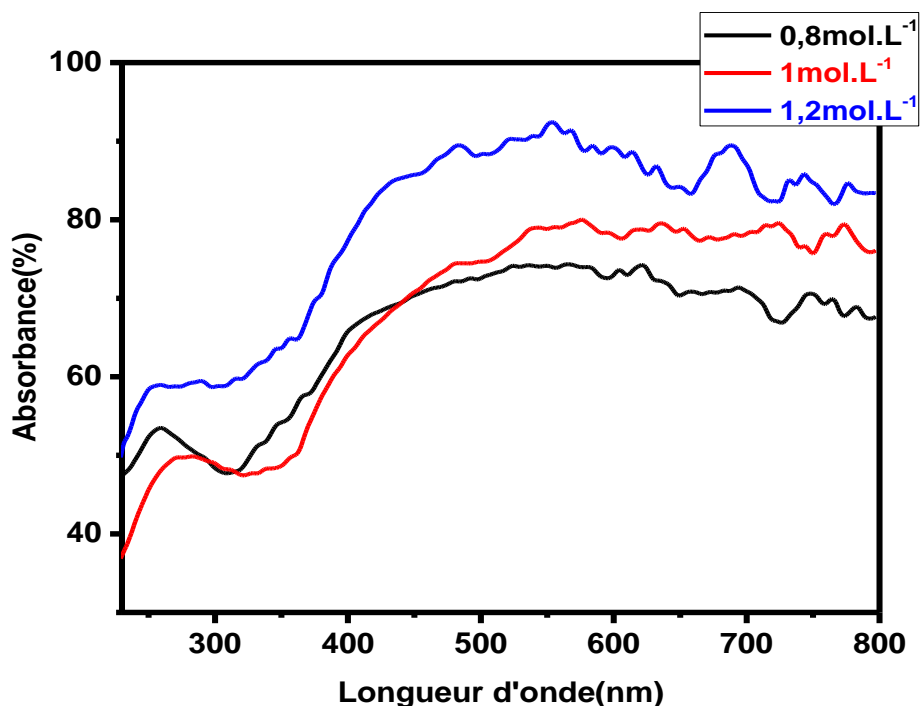


Figure III-5. Spectres d'absorbance UV- visible des films PbS obtenus avec différentes concentrations de thiourée.

Les spectres précédents montrent principalement deux régions d'absorption :

- **Faibles longueurs d'ondes ( $\lambda < 350\text{nm}$ ) :**

Dans cette région, on remarque que la valeur de l'absorbance varie entre 37% et 60%, ce qui se justifie par l'aspect transparent des couches minces du PbS. On constate que la couche déposée avec  $1,2\text{mol.L}^{-1}$  de thiourée est la plus absorbante tandis que celle déposée avec  $0,8\text{mol.L}^{-1}$  est la moins absorbante.

- **Longueurs d'ondes  $350\text{nm} < \lambda < 450\text{nm}$  :**

A partir de la longueur d'onde de 350nm, l'absorbance augmente visiblement allant de 60% à 90%. Cette forte absorption de rayonnement est probablement due aux transitions électroniques inter-bandes [1].

La couche déposée avec  $1,2\text{mol.L}^{-1}$  de thiourée est la plus absorbante tandis que celle déposée avec  $0,8\text{mol.L}^{-1}$  est la moins absorbante.

- **Longueurs d'ondes  $\lambda > 450\text{nm}$  :**

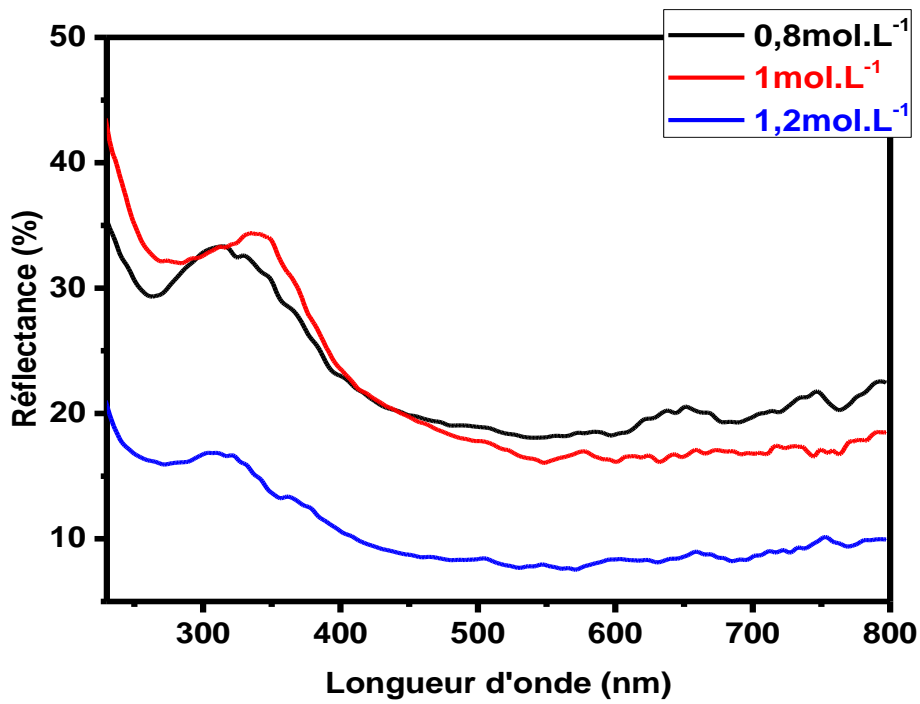
Dans cet intervalle de longueurs d'onde, l'absorbance de l'ensemble des couches déposées est quasiment constante.

La forte absorbance de la couche PbS déposée avec  $1,2\text{mol.L}^{-1}$  de thiourée se justifie par sa grande épaisseur et sa compacité. La diminution de ces deux dernières entraîne une diminution de l'absorbance.

La variation de la concentration du précurseur de soufre dans l'élaboration des films vise, comme nous l'avons dit précédemment, l'optimisation de leurs caractéristiques pour pouvoir les utiliser comme couche absorbante dans une cellule solaire et/ou pour la détection infrarouge. Ces deux applications nécessitent des couches d'une haute absorbance ce qui est le cas des couches minces de PbS que nous avons obtenues. [23]

### III.2.3.2.3 La réflectance

La figure III.6 représente la réflectance des couches minces de PbS, déposées avec différentes concentrations de soufre, en fonction de la longueur d'onde.



**Figure III-6.** Spectres de réflectance UV-visible des films PbS obtenus à différentes concentrations de thiourée.

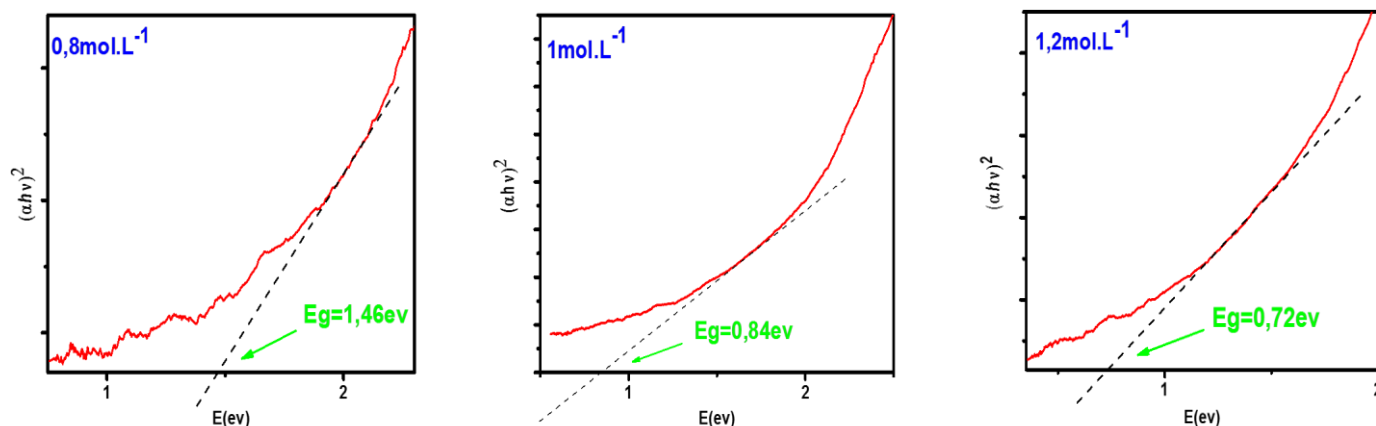
Les spectres précédents montrent une diminution de la réflectance de l'ensemble des couches déposées avec l'augmentation de la longueur d'onde. Le dépôt obtenu pour 1 mol.L<sup>-1</sup> de thiourée enregistre la réflectance la plus élevée avec une valeur de 44% dans la région infrarouge et 18% dans la région UV.

Le dépôt obtenu pour 1,2 mol.L<sup>-1</sup> de thiourée enregistre, quant à lui, la plus faible valeur de réflectance avec 20% dans le proche infrarouge et 10% dans la région UV. Cet échantillon a enregistré une forte absorbance, d'après les résultats précédents, avec une faible réflectance. Ce qui suggère que ce dépôt représente un très bon candidat pour couche absorbante dans les cellules solaires. [23]

### III.2.3.2.4 Le gap optique

L'énergie de gap optique est l'énergie qu'absorbe un électron pour passer de la BV vers la BC (chapitre II).

Pour déterminer le gap optique, nous avons tracé  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour l'ensemble des échantillons (voir la figure III.7).



**Figure III-7.** Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour les couches minces PbS déposées avec différentes concentrations de thiourée.

Pour l'ensemble des films PbS déposés, le gap varie dans l'intervalle 0,72eV -1,46eV. Ces valeurs sont proches des valeurs théoriques rapportées dans la littérature. [5] Les spectres montrent une diminution de l'énergie de gap pour l'ensemble des couches déposées avec l'augmentation de la concentration de la solution de déposition. Cette diminution peut être justifiée par l'augmentation de la taille des grains calculée à partir des spectres DRX. Cette relation entre l'énergie de gap et la taille des grains a été observée dans multiples travaux de recherches. [1-24]

### III.2.3.2.5 Le coefficient d'adsorption

À partir des courbes de réflectance précédentes, nous avons déterminé les coefficients d'absorption en fonction de l'énergie du photon ( $h\nu$ ). Les résultats sont représentés sur la figure III.8:

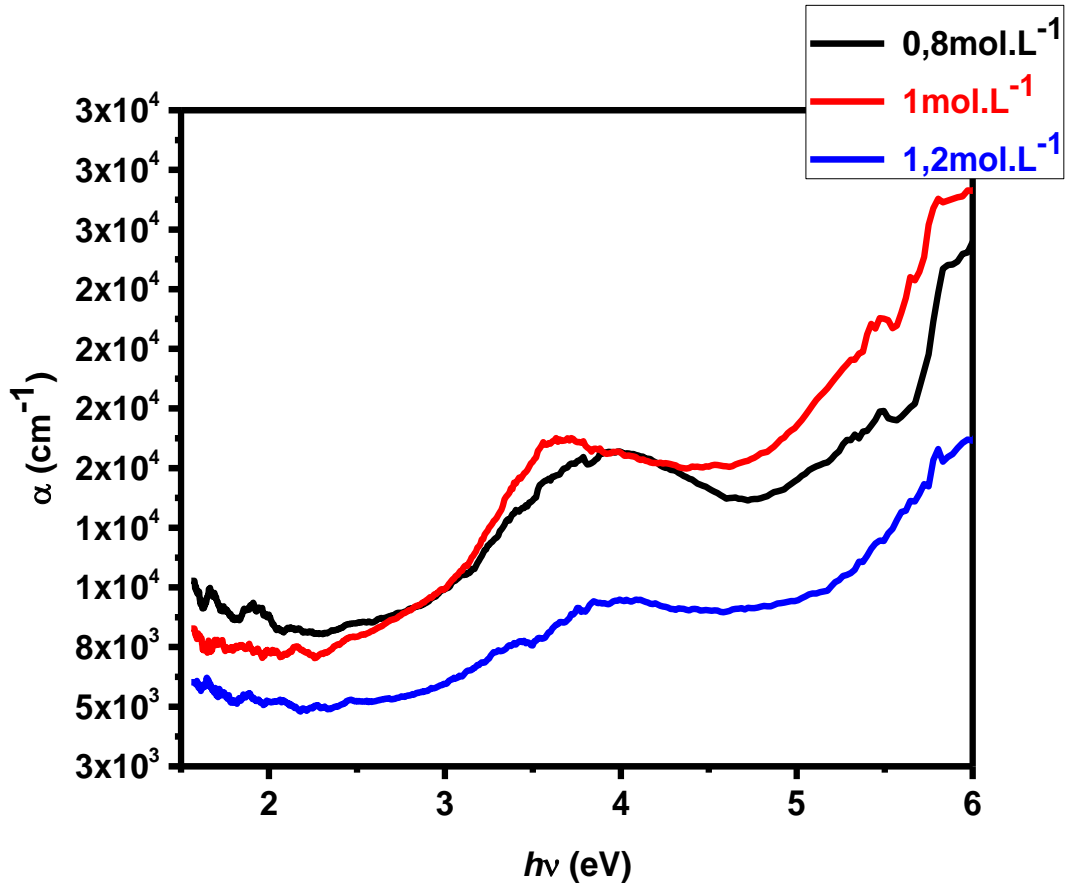


Figure III-8. Coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) des couches minces PbS déposées en fonction de  $h\nu$ .

L'ensemble des spectres représentés sur la figure III.8 montre la présence d'au moins deux seuils d'absorption. Le premier se situe à environ 4 eV (environ 500nm) et le second à environ 1,5 eV (à environ 1300nm).

Il est bien admis qu'un matériau peut être qualifié d'un bon absorbeur optique si son coefficient d'absorption est supérieur à  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  dans une gamme de 200 à 2400 nm. [1]

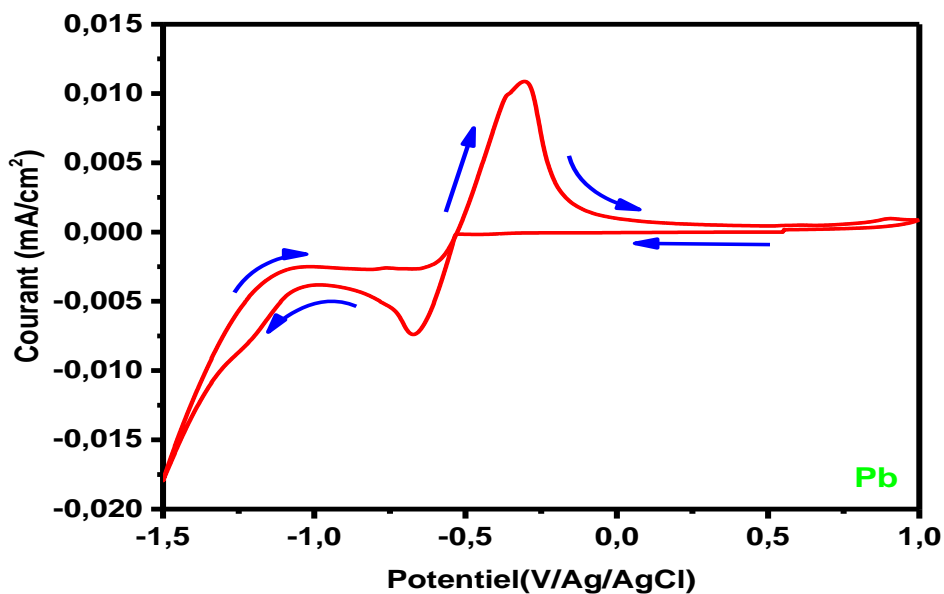
Dans le cas des couches minces PbS que nous avons déposés, la valeur du coefficient d'adsorption est entre  $5.10^3 \text{ cm}^{-1}$  et  $3.10^4 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui montre leur bon caractère d'absorbeur optique.

### III.3 Méthode électrochimique

#### III.3.1 Étude électrochimique

L'étude électrochimique d'une couche mince de PbS a été effectuée à partir d'un bain nitrate de plomb  $Pb(NO_3)_2$  à une concentration de  $1\text{mmol.L}^{-1}$  en présence de  $Na_2S_2O_3$  et  $HNO_3$  sur un substrat en FTO à température ambiante et à  $pH=2,1$ .

Dans la première étape, le comportement de la réaction de réduction du plomb dans le bain de dépôt a été étudié avec une vitesse de balayage de  $10\text{mV.s}^{-1}$  dans le domaine de potentiel  $[-1,5 ; +1\text{V}]$  par rapport à  $Ag/AgCl$ , comme le montre la figure III.9:



**Figure III-9.** Voltammogramme cyclique enregistré sur l'électrode en platine dans un bain de  $Pb(NO_3)_2$  à une concentration de  $1\text{mmol.L}^{-1}$  à un PH de 2,1.

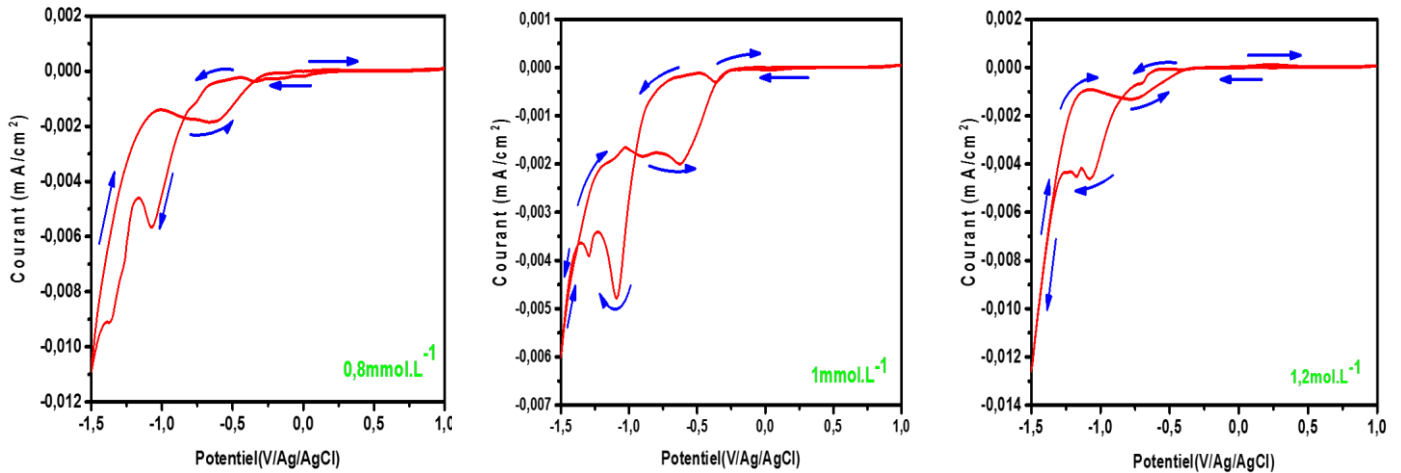
Le voltammogramme enregistré montre une vague de réduction qui commence à un potentiel de  $-0,41\text{V}$  par rapport à  $Ag/AgCl$ . Au-delà de cette valeur, la formation d'un film gris sur la surface de l'électrode de platine est observée selon la réaction de réduction suivante (1):



A des potentiels plus négatifs que  $-0,67\text{V}$ , le courant cathodique augmente rapidement et plusieurs bulles se forment sur la surface de l'électrode, ce qui est attribué à l'évolution de  $H_2$ . [25]

Un pic anodique bien défini et étroit est observé dans le balayage retour à  $-0,29\text{V}$  lié à la dissolution de la couche de  $Pb$  électrodéposée lors du balayage aller (cathodique). [26]

Dans la seconde étape, le comportement de la réaction de réduction de sulfure a été étudiée, et ce, dans une solution de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  avec différentes concentrations:  $0,8\text{mmol.L}^{-1}$ ,  $1\text{mmol.L}^{-1}$  et  $1,2\text{mmol.L}^{-1}$ , un pH de 2,1 et une vitesse de balayage de  $10\text{mV.s}^{-1}$  dans le domaine de potentiel  $[-1,5 ; +1\text{V}]$  par rapport à  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , comme le montre la figure III.10.



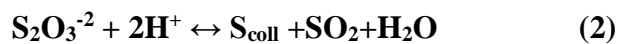
**Figure III-10.** Voltammogrammes cycliques enregistrés sur l'électrode en Pt des solutions de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  de concentration de  $0,8\text{mmol.L}^{-1}$ ,  $1\text{mmol.L}^{-1}$  et  $1,2\text{mmol.L}^{-1}$  à un pH de 2,1 avec une vitesse de balayage de  $10\text{mV.s}^{-1}$  dans le domaine de potentiel  $[-1,5 ; +1\text{V}]$  par rapport à  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ .

Le courant cathodique enregistré n'est pas dû au dégagement d'hydrogène mais à la réaction :



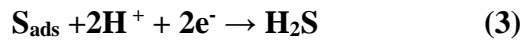
Les voltammogrammes montrent un courant cathodique qui commence à apparaître vers  $-0,43\text{V}$ , la gamme de réduction de sulfure est observée à un potentiel de  $-0,68\text{V}$  pour les différentes concentrations du précurseur du soufre. Le pic de réduction est d'une allure remarquable sur les trois voltammogrammes. L'échantillon de  $1\text{mmol.L}^{-1}$  engendre le pic le plus large à un potentiel de  $-1,06\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ .

Les travaux de Jacobsen et Sawyer [24] ont montré que les ions  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  sont instables en milieu acide ce qui provoque sa décomposition en sulfure colloïdal selon la réaction de réduction :



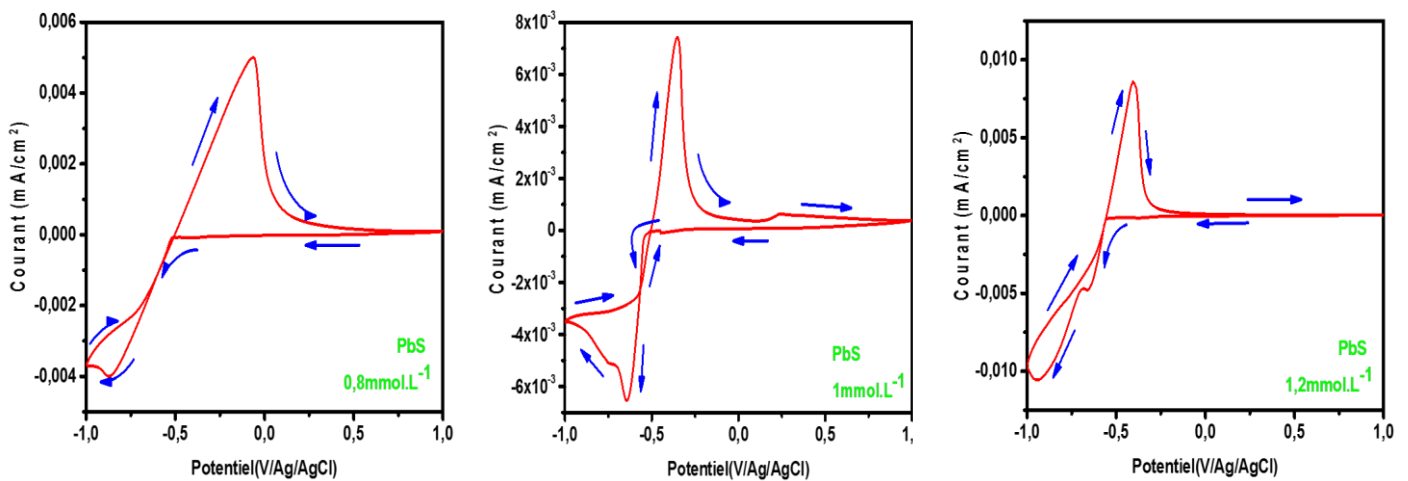
Le sulfure adsorbé sur l'électrode de platine joue le rôle d'un inhibiteur du dégagement de  $\text{H}_2$ , selon les travaux de Marcus et Porto, ce que justifie l'absence du dégagement d'hydrogène sur la surface du substrat. [26]

Le grand courant cathodique aux environs de  $-0,7\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ , en absence de plomb, peut être le résultat de l'émission de  $\text{H}_2\text{S}$  d'après Sharon et al. [25] (Détekté par son odeur pendant l'expérience) selon la réaction :



Enfin, une étude sur le comportement du substrat a été faite dans des solutions mixtes de  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_3$  et  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , en variant la concentration de ce dernier, comme précédemment, à un pH de 2,1 et un domaine de potentiel de  $[-1 ; +1\text{V}]$  par rapport à  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ .

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.11.



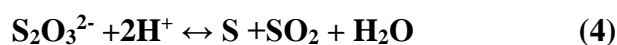
**Figure III-11.** Voltammogrammes cycliques sur l'électrode en FTO dans les solutions mixtes de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  et  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_3$  à un PH de 2,1. Le domaine de potentiel est de  $[-1 ; +1\text{V}]$  par rapport à  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ .

Une vague de réduction à un potentiel de  $-0,43\text{V}$  par rapport à  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  est observé sur ces voltammogrammes et un film noir se dépose à des potentiels plus négatifs que  $-0,43\text{V}$ .

Selon Fernandes et al. [27], le cycle de base pour le dépôt de  $\text{PbS}$  dans un milieu acide est:

- dépôt de plomb aux environs de  $-0,45 \text{ V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,
- dépôt de soufre aux environs de  $-0,7 \text{ V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ .

A la surface des substrats d'électrodéposition, au-delà de  $-0,67\text{V}$ , le courant cathodique augmente rapidement engendrant des petits pics près de  $-0,8\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ . Ces dernières correspondent à la réduction du  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  en présence de  $\text{Pb}^{2+}$ , ce qui provoque le dépôt du  $\text{PbS}$  selon le mécanisme suivant :

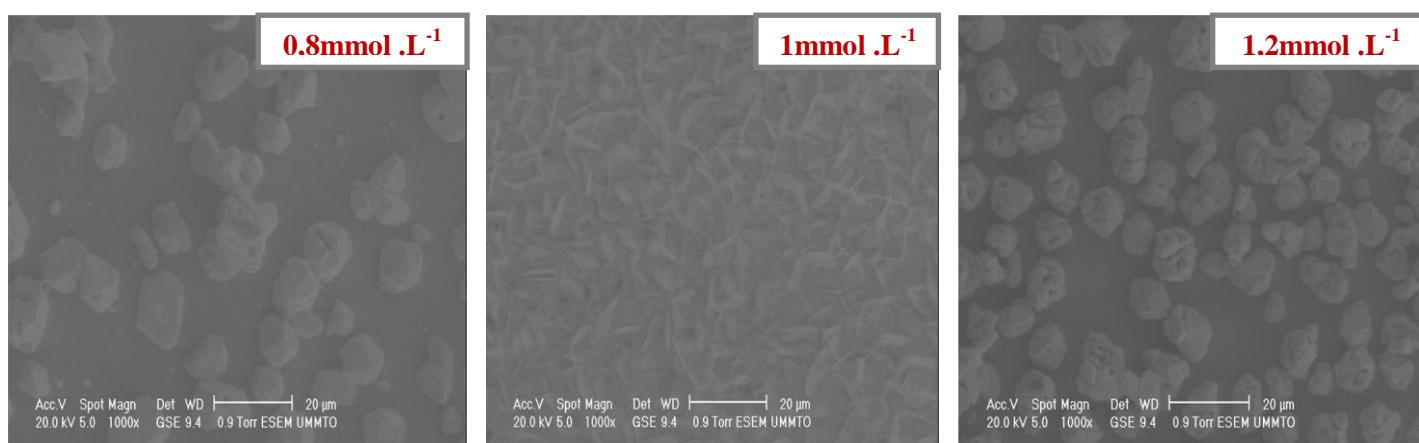


L'évolution  $H_2$  est également observée pour ces échantillons ce qui coïncide avec les résultats obtenus précédemment.

Dans la région d'oxydation anodique, un pic net est observé, indiquant la dissolution des films déposés. Le film déposé avec  $0,8\text{mmol.L}^{-1}$  présente un pic d'oxydation de  $-0,06\text{V/Ag/AgCl}$ , tandis que, celui déposé avec  $1,2\text{mmol.L}^{-1}$  montre un potentiel de  $-0,39\text{V/Ag/AgCl}$ , proche du potentiel d'oxydation enregistré précédemment.

### III.3.2 Morphologie des films élaborés

L'investigation de l'aspect morphologique des couches PbS élaborés par électrodéposition sur le substrat FTO à différentes concentration de thiosulfate de sodium a été effectuée par microscopie à balayage électronique MEB. Les images résultantes sont représentées sur la figure III.12.



**Figure III-12.** Images MEB des couches minces PbS élaborés à différentes concentrations de soufre.

Ces images montrent la morphologie des grains des films PbS déposés. Les dépôts formés en mode potentiostatique ont entraîné la formation de deux motifs :

- En flocons, dans le cas des couches déposées avec  $0,8\text{mmol.L}^{-1}$  et  $1,2\text{mmol.L}^{-1}$  de thiosulfate de sodium.
- Des motifs en forme de feuillets (similaires à une rose de sable), dans le cas de la couche déposée avec  $1\text{mmol.L}^{-1}$  de thiosulfate de sodium.

Nous remarquons, également, que les grains dans les couches déposées avec  $0,8$  et  $1,2\text{mmol.L}^{-1}$  de thiosulfates de sodium ne recouvrent pas toute la surface du substrat (faible compacité). Ce résultat peut être justifié par le phénomène d'adsorption des ions sulfure ( $S^{2-}_{\text{ads}}$ ) qui est moindre dans le cas de la couche de  $0,8\text{mmol.L}^{-1}$  engendrant moins de particules PbS déposées. Dans le cas de la couche déposée avec  $1,2\text{mmol.L}^{-1}$  de thiosulfates de sodium, nous expliquons cette faible compacité par l'occupation des sites actifs sur le substrat et la grande taille des

particules déposées avec une forte agglomération. La morphologie de la couche déposée avec  $1\text{ mmol.L}^{-1}$  de thiosulfates de sodium est la plus compacte, probablement, en raison de la grande adsorption des ions sulfure pour cet échantillon.

Il ressort des résultats obtenus que la qualité et les caractéristiques des dépôts obtenus par voie électrochimique dépendent fortement du phénomène d'adsorption de sulfure sur la surface de Pb.

Nous notons, pour finir, que les couches minces PbS déposées par voie électrochimique présentent une morphologie complètement différente de celle observée pour les couches déposées par voie chimique. Les caractéristiques de ces couches, qu'il reste à explorer, doivent également présenter des différences intéressantes à étudier et utiles pour une optimisation en vue d'une application en photovoltaïque ou en détection IR.

## Conclusion générale

Ce travail de mémoire a été réalisé au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) à l'université M.MAMMARI de Tizi-Ouzou, on objectif d'élaboration et de caractérisation des couches minces de sulfure de plomb préparées par deux méthodes, la méthode de dépôt par bain chimique CBD et par électrodéposition, en vue d'applications photovoltaïques et de détection IR.

Nous avons étudié l'effet de la concentration du précurseur de soufre pour les deux méthodes, chimique et électrochimique, à savoir, la thiourée et le thiosulfate de sodium, respectivement. Nous avons fixé le reste des paramètres expérimentaux (source et concentration du plomb, pH, température du bain réactionnel, temps de dépôt,...). Après leur élaboration, les films obtenus ont été caractérisés par plusieurs techniques (diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, spectrophotométrie UV-Visible et IR et voltampérométrie cyclique) afin d'étudier l'influence du paramètre varié sur leur propriétés structurales, morphologiques, optiques et électrochimiques.

Les résultats ont montré que la taille des cristallites des couches minces de PbS déposées par CBD est sensible à la concentration du soufre dans le bain et croit avec son augmentation, avec une orientation préférentielle suivant les plans (111) et (200). L'étude de la morphologie des films révèle que leur surface est non homogène et poreuse et que ces caractères diminuent pour les fortes concentrations de la source de soufre. La forme des grains observée se rapproche beaucoup de la forme cubique prédite par l'étude structurale. L'absorbance des films PbS obtenus augmente avec l'augmentation de leur épaisseur et celle de la concentration de la source de soufre. L'énergie de gap, quant à elle, diminue avec l'augmentation de la concentration de la thiourée et, donc, avec l'augmentation de la taille des grains calculée.

Les voltammogrammes cycliques obtenus pour les couches minces de PbS élaborées par électrodéposition présentent, au-delà de  $-0,67V$ , une augmentation rapide du courant cathodique induisant de petits pics près de  $-0,8V/Ag/AgCl$  correspondant à la réduction du  $Na_2S_2O_3$  en présence de  $Pb^{2+}$  ce qui conduit à la formation de PbS. Dans la région d'oxydation anodique, un pic net est observé, indiquant la dissolution des films déposés. L'étude morphologique de la surface des films révèle des formes de grains totalement différentes de celles observées pour les couches PbS déposées par CBD (en flocons et feuillets).

Les deux méthodes, CBD et électrodéposition, ont des bases expérimentales différentes. L'étude de surface des films obtenus par chacune des méthodes montre de grandes différences du point de vue homogénéité et forme des grains.

Comme perspective, nous envisageons la continuité de ce travail pour une comparaison plus approfondie entre les deux techniques de dépôts utilisées dans le but de faciliter l'optimisation des caractéristiques des couches minces de PbS en vue d'une application photovoltaïque et/ou de détection IR.

## Résumé

Ce travail a pour but la déposition des couches minces semi-conductrices PbS par deux méthodes différentes, chimique et électrochimique, pour d'éventuelles applications photovoltaïques et de détection IR.

Dans la première méthode, les films minces de PbS sont déposés sur des substrats en verre par une technique simple: le dépôt par bain chimique (CBD). Les solutions de déposition sont composées de nitrate de plomb ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) comme source de plomb et de thiourée ( $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ) comme source de soufre. La concentration de cette dernière est variée: 0,8, 1 et 1,2 mol.L<sup>-1</sup>. L'eau distillée est utilisée comme solvant, le NaOH comme régulateur de pH et le Triethanolamine (TEA) comme complexant pour ralentir la vitesse de déposition. La température du bain réactionnel est fixée à 60°C et le temps de dépôt est de 3h.

Après leur élaboration, les films sont analysés par plusieurs méthodes de caractérisations : structurale, morphologique et optique. La caractérisation structurale montre que les films de PbS ont une structure cubique de type NaCl avec une orientation préférentielle suivant les plans (200) et (111). La morphologie de surface est déterminée par une analyse MEB. La surface des films se révèle être non-homogène, poreuse et de compacité croissante avec l'augmentation de la concentration de la source du soufre. Les propriétés optiques sont déterminées par spectroscopie UV-visible et IR et montrent que les films PbS déposés sont d'assez bons absorbeurs.

Dans la seconde méthode, les films de sulfure de plomb sont déposés par voltamétrie cyclique sur une électrode de travail en FTO, à température ambiante. Les solutions électrolytes sont composées de nitrate de plomb, acide nitrique et différentes concentrations de thiosulfate de sodium (source de soufre): 0,8, 1 et 1,2 mmol.L<sup>-1</sup>. Cette méthode est utilisée pour étudier les propriétés électrochimiques des films PbS. Les voltammogrammes obtenus ont montré que la dissolution oxydante des films PbS a eu lieu entre -0,50 et 0,41V /Ag/AgCl et que leur détachement de la surface du substrat se produit avec l'augmentation du potentiel. Par contre, la réduction cathodique du film a continué au-delà de l'évolution de l'hydrogène à -0,67 V/ Ag / AgCl. L'analyse MEB révèle deux morphologies différentes : flocons et feuillets, avec une compacité proportionnelle à l'adsorption des ions de sulfure.

### Mots clés

PbS, couche mince, CBD, électrodéposition, DRX, MEB, spectroscopie UV-visible et IR.

## Abstract

This work aims at the deposition of thin PbS semiconductor thin films by two different methods, chemical and electrochemical, for possible photovoltaic and IR detection applications.

In the first method, PbS thin films are deposited on glass substrates by a simple technique: chemical bath deposition (CBD). The deposition solutions consist of lead nitrate  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  as a source of lead and thiourea  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  as a source of sulfur. The concentration of the latter is varied: 0,8 , 1 and 1,2  $\text{mol.L}^{-1}$ . Distilled water is used as a solvent, NaOH as a pH regulator and triethanolamine (TEA) as a complexing agent to slow the rate of deposition. The temperature of the reaction bath is set at 60 ° C and the deposition time is 3 h.

After their deposition, the films are analyzed by several characterization methods: structural, morphological and optical. The structural characterization shows that PbS films have a cubic structure of the NaCl type with a preferential orientation along the planes (200) and (111). Surface morphology is determined by SEM analysis. The surface of the films is found to be non-homogeneous, porous and of increasing compactness with the increase in the concentration of the sulfur source. The optical properties are determined by UV-visible and IR spectroscopy and show that the PbS films deposited are fairly good absorbers.

In the second method, the lead sulfide films are deposited by cyclic voltammetry on an FTO working electrode, at room temperature. Electrolyte solutions are composed of lead nitrate, nitric acid and different concentrations of sodium thiosulfate (source of sulfur): 0,8, 1 and 1,2  $\text{mmol.L}^{-1}$ . This method is used to study the electrochemical properties of PbS films. The voltammograms obtained showed that the oxidative dissolution of the PbS films took place between -0,50 and 0,41 V / Ag / AgCl and that their detachment from the surface of the substrate occurs with increasing potential. In contrast, cathodic reduction of the film continued beyond the evolution of hydrogen to -0,67 V/Ag/AgCl. SEM analysis reveals two different morphologies: flakes and sheets, with a compactness proportional to the adsorption of sulfide ions.

### Key words

PbS, thin film, CBD, electroplating, XRD, SEM, UV-visible and IR spectroscopy.

## Bibliographie

- [1] DJEBBAR Samia. "Effet de la température de recuit sur les propriétés physique des couche minces de sulfure de plomb (PbS) élaborées par bain chimique", thèse de magister. Université des Frères Mentouri Constantine, Algérie (2015);
- [2] S. SEGHAIER, N. KAMOUN, R. BRINI, A.B. AMARA. "Structural and optical properties of PbS thin films deposited by chemical bath deposition". Journal Materials Chemistry and Physics, p 76-78. University El Manar, Tunisia (2006);
- [3] J. N. ZEMEL, J. D. JENSEN, R. B. SCHOOLAR. "Electrical and Optical Properties of Epitaxial Films of PbS, PbSe, PbTe, and SnTe". Journal of Modern Physics. United States (1695);
- [4] FENKOUH Soumia. "Elaboration et caractérisation de couches minces de sulfure de plomb", mémoire de master. Université Frères Mentouri Constantine, Algérie (2015);
- [5] BEDDEK Lynda. "Elaboration et caractérisation de couche minces PbS ditinées au détecteurs infrarouges", thèse de doctorat. Université des Frères Mentouri Constantine, Algérie (2016);
- [6] A. S. OBAID, M. A. MAHDI, Y. YUSOF, M. BOUDINA, Z. HASSAN. "Structural and optical proprietes of nanocrystalline lead sulfuride thin films prepared by microwave assisted chemical bath deposition". Journal of Material science in semiconductor processing , p. University of Brahain, Malaysia (2013);
- [7] A. E. RAKHSHANI, A. S. AL-AZAB. "Characterization of CdS films prepared by chemical-bath deposition". Journal of physics: Condens Matter, p 8745-8755. University of Kuwait, Kuwait (2000);
- [8] M. M. ABBAS, A. M. SHEHAB, N. HASSAN, A. M. AL-SAMMARRAIE. "Effect of temperature and deposition time on the optical properties of chemecaly nanostructures PbS thin films". Journal Thin Solid Films, p 4918-4920. University of baghdad, Iraq (2011);
- [9] ZERIG Alkhadhir, BENAMOR Rakbia. "Etude de procédés de bain chimique et les réactions ammenentes aux materiels CdS en couches minces", thèse de master. Univérsité HAMMA Lakhdhar d'El-Oued, Algérie (2015);

- [10] BENHARRAT Lyes. "Elaboration et caractérisation des couches minces tampon CdS et ZnS préparé par CBD automatisé pour des applications au cellules solaires", thèse de magister. Université Mohamed BOUDIAF d'Oran, Algérie (2014);
- [11] HARIECH Sana. "Elaboration et Caractérisation des Couches Minces Chalcogénures à Base de Cadmium et de Cuivre pour les Application Photovoltaïque", thèse de doctorat. Université de Constantine 1, Algérie (2013);
- [12] Brahim Cyrine, Conception et performances électrochimique de matériau nanostructuré pour pile à combustible à oxyde solide, thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie, France (2006);
- [13] CHABOU Nadjat. "Elaboration et caractérisation des couches minces semi-conductrices binaires, cas de Sulfure de Zinc", thèse de doctorat. Université de Jijel, Algérie (2020);
- [14] KOUISSA Said. "Materiaux pour détecteurs infrarouges: propriétés et caractérisations", thèse de doctorat. Université de Constantine 1, Algérie (2013);
- [15] N. PIMPABUTE, T. BURIMPRAKHON, W. SOMKHUNTHOT . "Determination of optical constantes and thickness of amorphous gap thin films". Journal Optica Applicata, p. 258-259. University of Khon-Kaen, Thailand (2011);
- [16] BOUZIDI Badreddine. "Dépot par électrodéposition et caractérisation de matériaux destinés à la fabrication de cellules photovoltaïques à base des couches minces", thèse de magister. Université Ferhat ABBAS de Setif, Algérie (2015);
- [17] BENGHABRIT Siham. "Elaboration et caractérisation de couches minces CdS par bain chimique CBD pour application photovoltaïque", thèse de doctorat. Université Mohamed BOUDIAF d'Oran, Algérie (2015);
- [18] V.VOMIR, I. POP, V. IONESCU, R. GRECU, C. NASCU. "The study of lead sulphide films: Influences of oxydants on the chemically deposited PbS thin films". Journal of Materials sciences and engineering, p 235-240. University of Cluj-Naoca, Romania (1996);
- [19] I.V.CHERNYSHOVA. "Anodic oxydation of Gelena PbS studied FTIR-Spectroelectrochemically". Journal of Physical chemistry, p 8178-8184. University of St. Petersburg, Russia (2001);

- [20] R.Greenler. "The infrared spectroscopy of chemisorbed molecules, a dynamical theory of the line shape". Journal of Physical chemistry, p 879. University of Dekker, New York (1962);
- [21] I.V .CHERNYSHOVA, S. I. ANDREEV. "Spectroscopic study of galena surface oxydation in aquous solution: Identification of surface spices by XPS and ATR-FTIR spectroscopy". Journal Applied Surface Science, p 225-236. University of St. Petersburg, Russia (1997);
- [22] S. KUMAR, Z. H. KHAN, M.A. MAJEED Khan, M. HUSAIN." Studies on thin films of lead chalcogenides". Journal Current Applied Physics, p 563. University of New Delhi, India (2003);
- [23] I. L. IKHIOYA, S. EHIKA, I. B. OKEOGHENE. "Influence of deposition potential on lead sulphide (PbS) Thin Film Using Electrodeposition Technique". Asian Journal of Chemical Sciences, p 3-4. University of Nigeria, (2018);
- [24] A. AGHASSI, M. JAFARIAN, I. DANAEE, F. GOBAL, M.G. MAHJANI. "AC impedance and cyclic voltammetry studies on PbS semiconducting film prepared by electrodeposition". Journal of Electroanalytical Chemistry, p266-268. University of Tehran, Iran (2011);
- [25] M.TAKAHASHI, Y. OHSHIMA, K. NAGATA, S. FURUTA. "Electrodeposition of PbS films from acidic solution". Journal Electroanalytical Chemistry, p 282-286. University of Chubu, Japan (1993);
- [26] M. SHARON, K. S. RAMAIAH, M. KUMAR, M. NEUMANN-SPALLART, C. LEVEY-CLEMENT. "Electrodeposition of lead sulphide in acidic medium". Journal of Electroanalytical Chemistry, p 50-52. University of Bombay, India (1997);
- [27] V. C. FERNANDES, E. SALVIETTI, F. LOGOLIO, E. LASTRAIOLI, M. INNOCENTI, L. H. MASCARO, M. L. FORESTI. "Electrodeposion of PbS multilayers on Ag (111) by ECALE". Journal Appl Electrochem . University of Florence, Italy (2009);
- [28] H. SALONIEMI, M. RITALA, M. LESKELA, R. LAPPALAINEN. "Cyclic electrodeposition of PbSthin films". Journal of the elechthrochemical society, p 2522-2525. University of Helsinki, Finland (1999);
- [29] BROURI Tayeb. "Elaboration et étude des propriétés électrique de couches minces et de nanofils de ZnO", thèse de doctorat. Université Paris-Est, France (2011);

- [30] KHELLADI Mohamed Ridha. "Croissance et étude des propriétés des nanostructures de Cobalt obtenus par électrodéposition", thèse de magister . Université de Ferhat ABBAS Sétif, Algérie (2007);
- [31] MENTAR Loubna. "Effets des additifs organiques sur les propriétés des films minces granulaires de CoCu", thèse de doctorat. Université de Setif 1, Algérie (2013);
- [32] R. MANIVANNAN, S.V. NOYEL. "Preparation of chalcogenide thin films using electrodeposition method for solar cells applications". Journal Solar Energy, p 1152. University of Chhattisgarh, India (2018);
- [33] J. VOLLERTSEN, M. DE-CEO ALMEIDA, T. H. JACOBSEN, . "Effect of temperature and dissolved oxygen on hydrolysis of sewer solids". Journal of Electroanalytical Chemistry, p 3120-3122. University of london, Uniter Kingdom (1999).