

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université des Sciences et de la Technologie d'Oran

« Mohamed BOUDIAF »  
Faculté des sciences  
Département de physique

**Spécialité** : Physique

**Option** : Technologie des Matériaux et  
Physique des Dispositifs

**Présenté par** : HAMDANI KHALED

Soutiendra publiquement son mémoire de Magister intitulé :

<p style="text-align: center;"><b>Elaboration des couches minces à base des matériaux I-III-VI<sub>2</sub> et leurs caractérisations pour la conversion photovoltaïque</b></p>
--

Soutenu le : 31/10/2010.

Devant le jury composé de :

SAÏD HIADSI	Professeur	USTO (MB)	Président
MOHAMED ADNANE	Maître de conférences A	USTO (MB)	Rapporteur
SAAD HAMZAOUI	Professeur	USTO (MB)	Examineur
AHMED BEKKA	Professeur	USTO (MB)	Examineur
MOKHTAR ZERDALI	Maître de conférences B	USTO (MB)	Membre invité
MOSTEFA BOUDERBALA	Professeur	USTO (MB)	Membre invité

**Année Universitaire 2009/2010**

## Remerciements

Ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de Microscopie Electronique et Sciences des Matériaux « L.M.E.S.M » de l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran « Mohammed Boudiaf »

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Saïd HIADSI professeur à l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohammed Boudiaf pour ses qualités humaines et d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Mes remerciements les plus vifs vont à Monsieur Saad HAMZAOUI professeur et directeur du laboratoire de Microscopie Electronique et Sciences des Matériaux (L.M.E.S.M) à l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohammed Boudiaf de m'avoir reçu au sein de son laboratoire, pour ces précieux conseils qu'il m'a donnés et pour ces connaissances théoriques et expérimentales que j'ai exploitées durant ma thèse de magistère.

Je tiens à remercier également Monsieur Ahmed BEKKA Maitre de Conférence à l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohammed Boudiaf qui a bien, voulu juger ce travail en acceptant de faire partie de mon jury.

Je tiens aussi à remercier énormément mon encadreur Monsieur Mohamed ADNANE maitre de conférences à l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohammed Boudiaf pour ces conseils ainsi que ces connaissances scientifiques qui m'ont aidé à mener mon travail dans des bonnes conditions.

J'exprime mes remerciements les plus sincères à l'ensemble de membre du jury de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury.

Mes remerciements les plus chaleureux vont également :

À toutes les personnes que j'ai côtoyées au L.M.E.S.M en particulier Messieurs Mostafa BOUDERBALA, T. SAHRAOUI, M. ZERDALI, H. BOUZIANE.

À tous mes collègues du laboratoire de Microscopie Electronique et Science des Matériaux (L.M.E.S.M) avec qui j'ai partagé ces années de post graduation.

# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE .....	1
-----------------------------	---

## CHAPITRE I : GENERALITES

I.1. Introduction .....	7
I.2. Effet photovoltaïque .....	7
I.3. Différent type de cellules solaires .....	8
I.3.1. Cas du silicium monocristallin .....	8
I.3.2. Couches minces .....	9
I.4. Structure chalcopyrite .....	10
I.4.1 cristallographie .....	10
I.4.2. Les défauts ponctuels .....	13
I.4.2.1. Les défauts intrinsèques .....	13
I.4.2.2. Les défauts extrinsèques .....	14
I.4.3. Les défauts cristallins .....	14
I.5. Utilisation des structures chalcopyrite Cu-III-VI <sub>2</sub> en photovoltaïque .....	15
I.5.1. Propriétés et caractéristique .....	15
I.5.2. Cellules solaires basées sur les matériaux chalcopyrites .....	15
I.5.2.1. Couche photoconductrice .....	15
I.5.2.2. Couches Tampons .....	16
I.5.2.3. Couche Fenêtre .....	17
I.5.2.4. Contact arrière .....	18
I.6. Exemple de couche absorbante, cas du CuInSe <sub>2</sub> .....	18
I.6.1. Structure cristalline du CIS .....	20
I.6.2. propriétés électriques du CIS .....	20
I.6.3. Propriétés optiques du CIS .....	21

<b>I.6.4.</b> Les composés de la famille du CIS .....	<b>22</b>
<b>I.7.</b> Exemple de couche fenêtre, cas du $\text{CuAlS}_2$ .....	<b>22</b>
<b>I.7.1.</b> Propriétés cristallines du $\text{CuAlS}_2$ .....	<b>23</b>
<b>I.7.2.</b> Diagramme de phase du $\text{CuAlS}_2$ .....	<b>23</b>
Bibliographie.....	<b>25</b>

## **CHAPITRE II : Surfaces et phénomènes d'adsorptions**

<b>II.1.</b> Introduction .....	<b>30</b>
<b>II.2.</b> Interface oxyde-solution .....	<b>30</b>
<b>II.2.1.1.</b> Solvatation et structure de l'interface .....	<b>34</b>
<b>II.2.1.2.</b> Interactions surface-électrolytes .....	<b>35</b>
<b>II.2.1.3.</b> Effet de la force ionique et détermination du point de charge nulle (PCN) .....	<b>37</b>
<b>II.2.1.4.</b> Composantes de la contre-charge de la surface .....	<b>38</b>
<b>II.2.2.</b> Modélisations de l'interface oxyde-solution .....	<b>41</b>
<b>II.2.2.1.</b> Acidité de surface .....	<b>41</b>
<b>II.2.2.2.</b> Relations charge-potentiel de surface .....	<b>43</b>
<b>II.2.2.3.</b> Partie interne de la double couche .....	<b>43</b>
<b>II.2.2.4.</b> Partie diffuse de la double couche .....	<b>44</b>
<b>II.2.2.5.</b> Capacités interfaciales .....	<b>47</b>
<b>II.2.3.</b> Modèles de l'interface oxyde-solution .....	<b>49</b>
<b>II.2.3.1.</b> Modèle de base (deux couches) .....	<b>50</b>
<b>II.2.3.2.</b> Modèle de complexation sur sites (triple couche) .....	<b>51</b>
<b>II.3.</b> Stabilité cinétique des dispersions .....	<b>54</b>
<b>II.3.1.</b> Forces de Van der Waals .....	<b>55</b>
<b>II.3.2.</b> Energie potentielle totale de l'interaction .....	<b>56</b>
<b>II.3.3.</b> Energie (tension) de surface et énergie interfacial .....	<b>58</b>

II.3.4. Abaissement de l'énergie interfacial par adsorption .....	58
II.4. Réaction à l'interface, adsorption .....	61
II.4.1. Adsorption des cations métalliques .....	61
II.4.1.1. Interaction électrostatique, complexes à sphère externe .....	62
II.4.1.2. Chimisorption, complexes à sphère interne .....	63
Bibliographie .....	64

### **CHAPITRE III :                    Technique de dépôt SILAR**

III.1. Introduction .....	67
III.2. Concept de produit de solubilité (SP), produit ionique (IP) .....	69
III.3. Théoretical background of SILAR .....	71
III.4. principe de la méthode SILAR .....	72
III.5. Etapes de la méthode SILAR .....	72
III.6. Les systèmes de dépôt utilisés .....	74
III.6.1. Système opérant manuellement .....	74
III.6.2. Système opérant par ordinateur .....	74
III.6.2.1. Description du logiciel SILAR .....	76
III.6.2.2. Programmation du SILAR .....	77
III.6.2.3. Régler les paramètres des moteurs et les positions initiales .....	79
III.6.2.4. Vérification des erreurs .....	79
Bibliographie .....	81

### **CHAPITRE IV :   Elaboration et caractérisation des couches minces                           de CuAlS<sub>2</sub>**

IV.1. Préparation des substrats .....	83
IV.2. Elaboration du matériau .....	83
IV.3. Morphologie (Microscopie électronique à balayage MEB).....	89
IV.4. Diffraction par rayons X .....	92

<b>IV.5.</b> La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) .....	<b>95</b>
<b>IV.6.</b> Caractérisation optique (spectroscopie à double faisceaux) .....	<b>100</b>
<b>IV.7.</b> Propriétés électrique.....	<b>111</b>
<b>IV.7.1.</b> Type de la conductivité électrique (technique de la pointe chaude) .....	<b>111</b>
<b>IV.7.2.</b> Méthode des quatre points .....	<b>113</b>
Bibliographies .....	<b>117</b>

## **Conclusion générale**

## Résumé

Le travail entrepris dans cette thèse s'inscrit dans le domaine des technologies de fabrication des dispositifs semi-conducteurs et concerne particulièrement l'élaboration et la caractérisation d'une couche mince à base de  $\text{CuAlS}_2$  par voie chimique pour des applications photovoltaïques. On s'est intéressé aux divers processus et mécanismes mis en jeu lors de la croissance de nos couches minces afin d'accéder à une compréhension complète de la technique utilisée pour une optimisation éventuelles. Cependant, les technologies utilisées dans le cadre de la réalisation de dispositifs optoélectroniques influencent d'une manière significative les performances du dispositif final. Notre objectif est donc de remédier à ces contraintes pour accéder à une maîtrise de la technique de dépôt nous permettons d'obtenir une production à grande échelle avec une excellente reproductibilité.

Nous nous sommes occupés de la réalisation de couches minces de  $\text{CuAlS}_2$  par voie chimique en utilisant une technique de dépôt en solution aqueuse SILAR ; « the successive ionic layer adsorption and réaction », qui est une méthode chimique simple, économique et convenable pour la déposition d'une variété des semi-conducteurs en couches minces.

Le but de notre travail est l'élaboration d'une couche mince par SILAR pour la cellule solaire à base de CIS, pour cela nous avons suivi le plan de travail suivant :

Dans le premier chapitre on a présenté les différentes propriétés des matériaux ternaires chalcopyrite telle que CIS,  $\text{CuAlS}_2$ .

Dans le deuxième chapitre on s'est étalé sur la compréhension des différents phénomènes de surface et d'interface ainsi que le phénomène d'adsorption qui nous ont conduits à l'aboutissement de nos couches minces.

Dans le troisième chapitre on a énuméré et expliqué les principales étapes de notre technique de dépôt chimique SILAR ; « the successive ionic layer adsorption and réaction »

En fin le dernier chapitre comprend l'élaboration et la caractérisation de nos couches minces de  $\text{CuAlS}_2$  déposées par la technique en question.

**Mots clés:**  $\text{CuAlS}_2$  / élaboration / caractérisation / photovoltaïque / optoélectronique / SILAR.

## **Introduction générale**

Les principales sources d'énergie proviennent des combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz naturel) et depuis les années 70, le problème de la conversion et du stockage de l'énergie a conduit à la recherche et au développement de nouvelles sources d'approvisionnement. Cet intérêt s'est accru face à l'épuisement inéluctable des énergies fossiles, à leur impact sur l'environnement et aux déchets qu'ils engendrent.

Les combustibles fossiles sont responsables de 90% des émissions de  $\text{SO}_2$  et de  $\text{NO}_x$ .

La combustion des combustibles fossiles contribue aussi à l'effet de serre qui est un des plus grands soucis de notre époque. La moitié du réchauffement planétaire est le résultat des émissions de gaz carbonique dont 85% sont le fait de l'homme.

En 50 ans, la consommation de combustibles fossiles a quintuplé.

Selon l'Office of Technology Assessment du Congrès Américain, les réserves mondiales connues de pétrole seront épuisées vers la moitié de ce siècle.

La température globale d'un corps dans l'espace résulte de l'équilibre entre les énergies qu'il reçoit et qu'il émet par rayonnement. Le rayonnement émis par la terre est arrêté par la présence de certains gaz dans l'atmosphère terrestre, qui emprisonnent l'énergie et réchauffent ainsi la planète : c'est l'effet de serre. Les gaz responsables de l'effet de serre sont principalement le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et le méthane ( $\text{CH}_4$ ). Ces gaz sont formés de molécules triatomiques, seules capables d'absorber de manière importante les rayonnements solaires et terrestre. Les principaux composants de l'atmosphère – l'azote, l'oxygène, l'hydrogène -, formés de molécules diatomiques, jouent un rôle très faible dans l'équilibre énergétique. L'équilibre naturel est modifié par l'activité humaine. La modification de la composition chimique de l'atmosphère depuis l'ère industrielle n'a pas eu d'équivalent au cours de l'ère quaternaire, comme le montrent les analyses d'échantillons de glace polaire prélevés à grande profondeur. La concentration de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère a augmenté de plus de 30%. Quand à la teneur en méthane, elle a plus que doublé. Résultat, depuis un siècle, la température moyenne de la terre a augmenté de 0.3 à 0.6 °C, et le niveau de la mer s'est élevé de 10 à 25 cm.

Par ailleurs, une des raisons majeures pour s'opposer au nucléaire, concerne les déchets radioactifs générés, quel que soit le type de réacteur utilisé.

Les couts associés à la fermeture d'une centrale nucléaire sont 100 fois supérieurs aux frais de construction, ce qui illustre bien le prix caché de cette technologie.

A la fin de la vie d'une centrale, presque tous les éléments doivent être en capsulés pendant au moins 22000 ans.

Suite à ce problème, de nouvelles énergies dites « énergies renouvelables », ont émergé (biomasse, éolienne, géothermie, marémotrice et photovoltaïque). Elles ont toutes l'immense avantage d'être d'origine naturelle, inépuisable et non polluante.

De toutes ces énergies, l'énergie solaire est l'une des plus disponibles et la moins onéreuse, elle peut s'adapter à tous les besoins, soit directement par captage : cuisson et fusion par fours solaire ou par captage et emmagasinage. Aujourd'hui l'énergie solaire concentre l'attention de toute la planète, pour son utilisation dans différents domaines. En effet l'homme a pris conscience de l'augmentation des dangers de pollution, du caractère limité de ses ressources énergétiques actuelles appelées à se raréfier et à être soumises à la surenchère donc cela justifie l'utilisation, entre autre, de l'énergie solaire.

L'exploitation de l'énergie solaire est une technique encore très jeune, son développement, trop lent ; repose d'abord sur la maîtrise scientifiques et technologique, comme pour beaucoup de techniques avancées.

L'énergie solaire n'est pas une énergie systématiquement substituable à d'autres sources énergétiques plus traditionnelles ou mieux connues. Etant à la fois inépuisable, variable et jusqu'ici malaisément stockable, elle obéit à une logique d'utilisation complètement différentes de ces autres sources. Elle offre la perspective d'un approvisionnement illimité en énergie non polluante.

L'électrification des zones désertiques à faible densité de population étant très couteuse, l'installation se prolongeant sur de grandes distances et nécessitant de la maintenance et des réparations d'éventuelles pannes, là encore l'énergie solaire est sollicitée.

L'utilisation de l'énergie solaire en Algérie est justifiée par les facteurs suivants :

1. Situation géographique favorable.
2. Nombre important de jours d'ensoleillement dans l'année.

3. Existence de localités isolées, difficiles à atteindre particulièrement dans le sud désertique qui constitue la plus grande superficie.

### **L'énergie solaire est basée sur l'effet photovoltaïque :**

L'effet photovoltaïque a été découvert en 1839 par Alexandre Edmond Becquerel, chercheur français qui se demandait pourquoi certains matériaux faisaient des étincelles lorsqu'ils étaient exposés à la lumière. Il a pu démontrer qu'il s'agissait d'une conversion directe de la lumière en énergie électrique. A l'époque, les appareils fonctionnant à l'électricité n'avaient pas encore été inventés, et n'y avait donc pas d'utilisation pratique de cette découverte. Pendant la révolution industrielle, les scientifiques et les ingénieurs de l'époque ont eu l'idée d'utiliser de la vapeur pour faire tourner des turbines, non seulement pour les besoins en énergies mécanique, mais aussi pour générer de l'électricité. Les combustibles étaient bon marché, et l'impact sur l'environnement n'était pas un souci.

En 1905, Albert Einstein a décrit l'effet photovoltaïque en postulant que la lumière pouvait entrer à l'intérieur des atomes, et que la collision entre les photons et les atomes pouvait faire sortir des électrons de leurs orbites permettant la création d'un courant électrique.

La première photopile a été développée aux Etats-Unis en 1954 par les chercheurs des laboratoires Bell, qui ont découvert que la photosensibilité du silicium pouvait être augmentée en ajoutant des impuretés (dopage).

En dépit de l'intérêt des scientifiques pour ce phénomène au cours des années, ce n'est que lors de la course vers l'espace que les cellules ont fait des progrès intéressants. Les photopiles représentent en effet la solution idéale pour satisfaire les besoins en électricité à bord des satellites pour effectuer les expériences scientifiques dans l'espace.

La conversion photovoltaïque met en jeu une jonction entre deux semi-conducteurs ou encore entre un semi-conducteur et un métal.

La conversion photovoltaïque nécessite l'utilisation d'une couche photoconductrice, dite couche absorbante, qui transforme le rayonnement lumineux en paires électron trous. Par suite, ces porteurs créés sont collectés réalisant une jonction à la surface de cette couche absorbante. Cette jonction peut être soit une homojonction, c'est le cas de la filière classique mono (multi)silicium,

soit une hétérojonction, c'est-à-dire une jonction avec deux semi-conducteurs différents, soit une jonction Schottky, c'est-à-dire un contact métal semi-conducteur.

Dans le domaine des couches minces, il existe trois filières :

1. La filière du silicium poly cristallin et/ou amorphe dont les limites sont liées aux températures d'obtention élevées (Si poly) ou au rendement limité des cellules (Si amorphe).
2. La filière Tellure de Cadmium / Sulfure de Cadmium dont le principale inconvénient est la présence de cadmium qui est très nocif et dangereux pour l'environnement.
3. La filière des composés à structure chalcopyrite est actuellement basée sur le  $\text{CuInSe}_2$  (CIS) qui nécessite une couche tampon (ou fenêtre optique) de CdS pour réaliser la jonction collectrice des porteurs.

C'est dans ce cadre que se situe notre travail : Il s'agira de mettre au point une technique de dépôt simple des composés ne contenant pas du Cadmium et les propriétés sont semblables à celles du CIS et du CdS respectivement, d'où la réalisation et la caractérisation de couches minces cristallisés de  $\text{CuAlS}_2$ .

Différents techniques chimiques et physiques sont utilisées pour l'élaboration de ces matériaux telque : Chemical Vapor Deposition CVD, Chemical deposition CD, la pulvérisation cathodique etc.. L'une de ces techniques est « the successive ionic layer adsorption and réaction SILAR », qui est une méthode chimique simple, économique et convenable pour la déposition d'une variété des semi-conducteurs en couches minces.

Le but de notre travail est l'élaboration d'une couche fenêtre par SILAR pour la cellule solaire à base de CIS, pour cela nous avons suivi le plan de travail suivant :

Dans le premier chapitre, on a présenté les différentes propriétés des matériaux ternaires chalcopyrite.

Dans le deuxième chapitre, on s'est étalé sur la compréhension des différents phénomènes de surfaces et d'interface ainsi que le phénomène d'adsorption qui nous ont conduits à l'aboutissement de nos couches minces.

Dans le troisième chapitre, on a énuméré et expliqué les principales étapes de notre technique de dépôt chimique « the successive ionic layer adsorption and réaction SILAR ».

En fin le dernier chapitre comprend l'élaboration et la caractérisation de notre couche minces de  $\text{CuAlS}_2$  déposé par la technique SILAR.

# **Chapitre I.**

## **GENERALITES**

## **I.1. Introduction :**

Ces dernières années, les composés semi-conducteurs I-III-VI<sub>2</sub>, de structure uniaxiale chalcopyrite, ont trouvé un intérêt d'importance croissante. Cette émergence découle de la richesse de leurs propriétés physiques et chimiques. Leurs basse symétrie, grande stabilité, grand coefficient d'absorption optique et bande interdite directe confèrent aux ternaires chalcopyrites des propriétés prometteuses en optique non linéaire, diodes électroluminescentes et comme candidats potentiels à l'usage photovoltaïque. Ceci soit sous forme monocristalline soit en couche mince polycristalline. Les composés CuAlS<sub>2</sub> et CuAlSe<sub>2</sub> et CuAlTe<sub>2</sub> font partie des ternaires à larges bandes interdites de cette famille.

## **I.2. Effet photovoltaïque :**

Il est en fait constitué de deux effets : la création des porteurs (effet photoconducteur) suivi de la collecte de ces porteurs.

Lorsque les photons d'une radiation lumineuse irradiant un semi-conducteur sont des quanta d'énergie supérieure à la valeur énergétique de la bande interdite, il y a transition des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction par photoexcitation et ce, sur une profondeur de l'échantillon donnée par le coefficient d'absorption du matériau à la longueur d'onde des photons considérés. L'éclairement induit un excès  $\Delta n$  d'électrons et  $\Delta p$  de trous. En général, pour des semi-conducteurs suffisamment dopés, nous pouvons écrire dans le cas d'un type p que :

$$\Delta n \gg n \quad \text{et} \quad \Delta p \ll p$$

Où  $n$  et  $p$  sont les concentrations des porteurs à l'équilibre (à l'obscurité). C'est la variation de la population en porteurs minoritaires qui est le phénomène important dû à l'éclairement. La collecte des porteurs ainsi créée s'effectue par l'intermédiaire d'une jonction p/n.

S'il existe un potentiel tel qu'il se crée une zone de charge d'espace de profondeur  $w$  et un champ électrique suffisant, les paires électrons-trous générées dans la zone de charge d'espace sont séparées, créant un courant. Lorsque la lumière pénètre plus profondément que  $w$  les paires électrons-trous générées peuvent se séparer sur une profondeur supplémentaire, égale à la longueur de diffusion des porteurs minoritaires.

De façon générale, en régime de désertion, les porteurs minoritaires migrent vers la surface et les porteurs majoritaires migrent vers l'intérieur du matériau pour être collectés par un contact ohmique arrière. Dans le cas du type p, ce sont donc les électrons qui s'accumulent en surface.

Lorsque le circuit est ouvert, le processus de création et de séparation de charges dans la zone de charge d'espace où les porteurs minoritaires viennent s'accumuler, a pour effet une diminution de la différence de potentiel aux bornes de la jonction. La variation de potentiel ainsi induit par l'éclairement est appelée photopotential ou phototension, souvent notée  $V_{CO}$  (co = circuit ouvert).

La conversion photovoltaïque met en jeu une jonction entre deux semi-conducteurs ou encore entre un semi-conducteur et un métal.

Dans le cas d'une photopile sèche, le rayonnement solaire traverse les couches jusqu'à la couche absorbante. L'absorption des photons d'énergie  $h\nu > E_g$  génère des paires électrons-trous qui, lorsqu'elles sont proches de la jonction, peuvent être séparées et les porteurs peuvent alors traverser la jonction grâce au champ électrique intense qui y règne. Les porteurs de charge sont recueillis par les contacts métalliques qui libèrent le courant dans le circuit extérieur. En photoélectrochimie, la couche absorbante est immergée dans un électrolyte qui est à la fois transparent pour le spectre solaire et a une conductivité suffisante pour le transport des charges.

### **I.3. Différent type de cellules solaires :**

Actuellement toutes les installations sont équipées avec des photopiles au silicium monocristallin ou polycristallin. Dans le secteur des couches minces, on utilise le silicium amorphe. Cependant, il ne semble pas être le matériau idéal, par suite de certaines instabilités qu'il présente sous éclairement. D'autres recherches sont donc menées, elles portent sur les chalcopyrites I-III-VI<sub>2</sub>.

#### **I.3.1. Cas du silicium monocristallin :**

Si les cellules solaires conventionnelles au silicium présentent un rendement élevé, excédant les 16% [1-3], elles ne sont toutefois pas encore compétitives avec d'autres sources d'énergie, du fait de leur cout de fabrication toujours élevé.

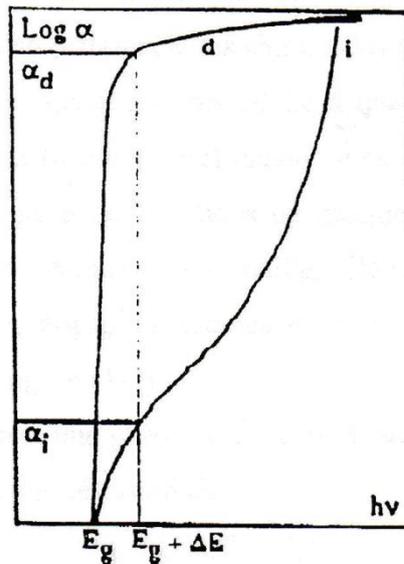
### **I.3.2. Couches minces :**

La cellule solaire utilise des grandes surfaces de semi-conducteurs et se heurte alors aux problèmes économiques liés aux quantités de matière mises en jeu et aux technologies de fabrication pour ces structures à faible valeur ajoutée, sauf pour les systèmes à concentration optique. La filière dite « couches minces » peut potentiellement apporter des solutions, puisque ces couches sont fabriquées par des technologies dont on peut espérer une plus grande simplicité que celles auxquelles on fait appel dans la synthèse des semi-conducteurs massifs. Par ailleurs la consommation de matière est réduite dans des proportions très importantes.

La condition pour qu'une cellule en couche mince ait un rendement élevé est qu'elle absorbe la majeure partie de la lumière incidente sur une très faible épaisseur.

Pour cela, il est nécessaire d'utiliser des matériaux à bandes interdites directes ne nécessitant pas de phonon intermédiaire contrairement aux matériaux à bandes interdites indirectes. En effet dans ce dernier cas la nécessité de cet événement double diminue la probabilité de transition de l'électron de la bande de valence à la bande de conduction, ce qui engendre un front d'absorption progressif en  $(h\nu - E_g)^2$ . Les bandes interdites directes, pour leur part, ont des fronts d'adsorption plus nette en  $(h\nu - E_g)^{1/2}$ . Comme nous l'avons montré sur la figure 1.1.

Ceci a pour effet de rendre nécessaire des épaisseurs d'absorbeurs beaucoup plus grandes pour les matériaux à bande interdite indirecte que dans celui des matériaux à bande interdite directe. Il est donc souhaitable d'utiliser des semi-conducteurs à bande interdite directe que l'on peut obtenir en couche minces.



**Figure. 1.1** : Front d'adsorption optique

-courbe d : pour un matériau direct

-courbe i : pour un matériau indirect

Des rendements de conversion élevés ont été obtenus avec les matériaux mis en œuvre dans structures de type Al / CdS / CuInSe<sub>2</sub> / Mo. Où le matériau CuInSe<sub>2</sub> était utilisé à l'état monocristallin, et le CdS déposé en couche mince par évaporation sous vide, Al étant semi-transparent [4].

Des recherches ont été entreprises pour développer des structures en couches minces afin d'abaisser les coûts de fabrication. Pour des couches minces évaporées de CuInSe<sub>2</sub> des rendements de conversion proches de 18% ont été obtenus.

#### **I.4. Structure chalcopyrite [5]**

##### **I.4.1 cristallographie :**

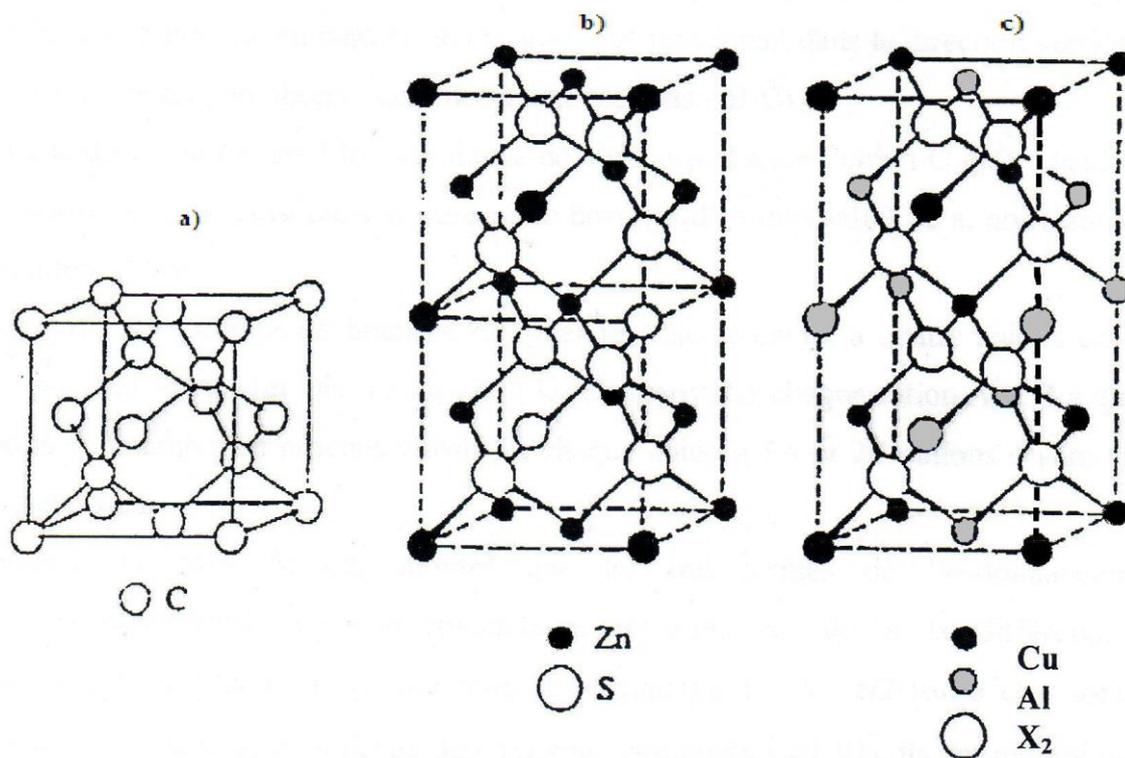
Les composés I-III-VI<sub>2</sub> sont normalement cristallisés, à la température ambiante, sous la forme chalcopyrite. Néanmoins de nombreux auteurs qui synthétisent ces matériaux obtiennent la forme sphalérite (dite aussi zinc blende) dans certaines conditions expérimentales. Ces composés étant homologues aux éléments de la colonne IV, cristallisant dans la structure diamant, la chalcopyrite et la sphalérite sont des généralisations de cette structure par différenciation des atomes.

Diamant → sphalérite : par différenciation entre anions et cations.

Sphalérite → Chalcopyrite : par différenciation des cations entre eux.

Ces structures sont toutes de coordination tétraédrique, c'est-à-dire que chaque atome est lié à quatre voisins. Lorsqu'on différencie les cations des anions (sphalérite), chaque cation est lié à quatre anions et chaque anion est lié à quatre cations. Si de plus on différencie les cations entre eux (chalcopyrite) chaque cation est toujours lié à quatre anions mais chaque anion est lié à deux cations de chaque type. Ces discernabilités engendrent des différences de définition des mailles élémentaires, plus ou moins déformées par des liaisons d'énergies différentes entre atomes différents. Les trois structures sont montrées sur la figure. 1.2.

La structure chalcopyrite est donc une phase où les cations sont ordonnés et la structure sphalérite est une phase où ils sont désordonnés.



**Figure. 1.2 :** Représentation des atomes dans les structures sphalérite et chalcopyrite.  
(a).Structure du Diamant ; (b).Structure sphalérite ; (c).Structure chalcopyrite.

A partir de la cellule primitive chalcopryrite (figure 1.2.c), il est apparent que bien que les positions des sites atomiques soient virtuellement les mêmes que celles de la structure zinc-blende (figure 1.2.b), il y a trois modifications de cette structure :

1. une compression du réseau cristallin le long de l'axe  $-z$  ( $c < 2a$ ).
2. une distorsion des sites des anions loin de  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  et des positions symétriques apparentées.
3. un doublement de l'unité cellulaire dans la direction  $z$  résultant de l'ordonnement des deux cations.

La structure chalcopryrite a la symétrie d'un prisme. Son groupe d'espace  $I_{42d}(D_{2d}^{12})$  a la moitié de ses éléments rapportées aux translations non primitives  $\tau = (0, a/2, c/4)$ .

Les vecteurs de la translation fondamentale sont ceux d'un réseau tétragonal faces centrées :

$$t_1 = (-a, a, c) ; t_2 = (a, -a, c) ; t_3 = (a, a, -c)$$

Chaque anion dans le volume cristallin a une coordination tétraédrique. L'empilement des tétraèdres fait apparaître une différence importante entre les directions  $(ox$  et  $oy)$  et  $oz$ .

Dans la première, en partant de l'atome A et translatant dans la direction verticale à intervalles de  $c/2$ , on observe des files à deux cations ABAB...

Dans la direction  $oz$ , les files atomiques ne comportent avec l'anion C qu'un seul type de cations A ou B, ainsi dans la translation horizontale à intervalles de  $a$ , nous trouvons la séquence AAA...

Quand dans les composés binaires zinc-blende, chaque cation a quatre anions comme plus proches voisins (et vice versa), dans les chalcopryrites chaque cation A et B a quatre anions C comme plus proches voisins et chaque anion a 2A et 2B cations comme plus proches voisins.

Palatnick et coll [6] ont montré que les mécanismes de l'ordonnement microscopique dans les semi-conducteurs ternaires est du à la différence de polarisabilité des liaisons. Ils ont proposé la quantité  $\delta = a - c/2$  (où  $a$  et  $c$  sont les paramètres du réseau) et, utilisant de nombreux composés I-III-VI<sub>2</sub>, ils ont montré que  $\delta$  est proportionnel au produit de la différence des électronégativités des éléments et de la différence entre leurs rayons ioniques.

Comme une mesure de l'ordre, ils utilisent un paramètre de moindre dimension, par exemple

$\delta/a = 1 - \eta$ , car il ne dépend pas directement des paramètres de l'unité cellulaire.

La phase prototype est le minerai chalcopirite  $\text{CuFeS}_2$  [7]. Elle contient huit atomes par cellule unitaire primitive. Les cations  $A^I$  et  $B^{III}$  et les atomes C du chalcogène sont localisés aux positions suivantes :

$A^I$ :  $[0, 0, 0]$  et  $[0, a/2, c/4]$ ,

$B^{III}$ :  $[a/2, a/2, 0]$  et  $[a/2, 0, c/4]$ ,

C:  $[a(u+1/4), a/4, c/8]$ ,  $[a(-u+3/4), 3a/4, c/8]$ ,  $[a/4, a(u+3/4), 3c/8]$ ,  $[3a/4, a(-u+1/4), 3c/8]$ .

Le paramètre  $u$  qui précise la position des atomes de chalcogène dans la structure chalcopirite dépend des longueurs des liaisons chimiques  $R_{A^I-X}$  et  $R_{B^{III}-X}$  représentant le mouvement de l'anion vers le cation  $B^{III}$  depuis le cation  $A^I$ . Il en résulte que chaque anion C adopte usuellement une position d'équilibre plus proche d'une famille de paire de cations que de l'autre avec des longueurs de liaisons entre les premiers proches voisins données par :

$$R_{A^I C} = [u^2 + 1/16(1 + \eta^2)]^{1/2}a \quad \text{et}$$

$$R_{B^{III} C} = [(u - 1/2)^2 + 1/16(1 + \eta^2)]^{1/2}a$$

Entrainant des longueurs de liaisons différentes  $R_{AC} \neq R_{BC}$ , conduisant à  $u - 1/4 \neq 0$ .

## **I.4.2. Les défauts ponctuels :**

### **I.4.2.1. Les défauts intrinsèques :**

Ces défauts sont liés aux imperfections du réseau cristallin. Ils sont présents dans tous les cristaux quelle que soit la technique employée pour leur croissance. Ils introduisent des niveaux d'énergie peut profond. Autrement dit, ces niveaux sont près des limites de bandes de valence ou de conduction. Parmi ces défauts on distingue.

- **Les lacunes :**

Les lacunes sont des nœuds du réseau où manquent des atomes. Elles se forment surtout à la surface des cristaux. D'où, grâce aux déplacements des atomes, elles diffusent dans le cristal. Dans les ternaires I-III-VI<sub>2</sub>, les lacunes sont représentées par  $V_{Cu}$ ,  $V_{In}$ ,  $V_{Se}$ .

- **Les atomes interstitiels :**

C'est un défaut dans lequel un atome est transféré d'un site du réseau à une position normalement non occupée par un atome. Dans les ternaires, il est représenté par  $Cu_i$ ,  $In_i$ , ou  $S_i$ .

- **Les défauts substitutionnels :**

Ils correspondent à un échange de position entre deux atomes. Dans les ternaires ces défauts sont représentés par  $Cu_{In}$ ,  $Cu_S$ ,  $In_{Cu}$ ,  $In_S$ ,  $S_{Cu}$ ,  $S_{In}$ .

#### **I.4.2.2. Les défauts extrinsèques :**

Les défauts extrinsèques ou défauts chimiques sont des impuretés pouvant s'introduire soit involontairement pendant la synthèse cristalline ou le recuit, soit occasionnellement pour effectuer des dopages. Leur présence peut induire des modifications de certaines propriétés physiques du cristal. La présence de ces défauts n'est pas désirable dans le matériau, ils peuvent dégrader ses performances. Leur importance peut être réduite si on a des éléments très purs lors de la synthèse cristalline.

Les niveaux d'énergie introduits par ces défauts sont profonds.

#### **I.4.3. Les défauts cristallins :**

Entre autres on peut citer dislocation, défaut d'empilement, macles...etc. les dislocations contribuent à la dégradation des durées de vie des porteurs minoritaires.

### **I.5. Utilisation des structures chalcopyrite Cu-III-VI<sub>2</sub> en photovoltaïque :**

#### **I.5.1. Propriétés et caractéristique :**

Les ternaires chalcopyrites Cu-III-VI<sub>2</sub> sont des semi-conducteurs de bande interdite allant de 0.16 eV pour CuFeS<sub>2</sub> à 3.5 eV pour CuAlS<sub>2</sub>. De ce fait certains sont intéressants pour réaliser des

diodes électroluminescentes (LED) à courte longueur d'onde du fait de la valeur élevée de leur bande interdite couvrant ainsi une large région spectrale de l'infrarouge jusqu'à l'ultraviolet. De même, on peut envisager leur utilisation comme couche absorbante telle que  $\text{CuInS}_2$  ou comme fenêtre optique telle que  $\text{CuAlS}_2$ . Le coefficient d'absorption optique  $\alpha$  des matériaux chalcopyrites est très élevé dans le spectre solaire. Par exemple : le coefficient d'absorption linéaire de  $\text{CuInSe}_2$  est de  $1\text{-}5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  [8-12], comparé avec  $7 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$  pour le silicium  $\text{cm}^{-1}$  [13-14] et  $10^3\text{-}10^4 \text{ cm}^{-1}$  pour GaAs [15], ceci pour un photon dans la gamme d'énergie 1.5-1.7 eV.

Ces matériaux présentent des bandes interdites directes, minimisant ainsi les exigences pour les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires et donc l'épaisseur de la couche absorbante [16]. Il est possible d'obtenir des alliages semi-conducteurs chalcopyrites quaternaires par l'addition d'un deuxième élément du groupe III ou d'un deuxième chalcogène et pentarnaires par l'addition des deux. Ceci offre davantage de degrés de liberté, ce qui permet l'optimisation de la largeur de la bande interdite.

## **I.5.2. Cellules solaires basées sur les matériaux chalcopyrites :**

### **I.5.2.1. Couche photoconductrice :**

Le choix du matériau photo absorbant doit absolument satisfaire de nombreux critères. Il doit posséder une largeur de bande interdite comprise entre 1 et 2 eV, un fort coefficient d'absorption et une longue stabilité de fonctionnement. Afin que la photopile soit bon marché, ses composés doivent être abondants dans la nature et sa réalisation doit être opérée à un faible coût tout en étant acceptable pour l'environnement.

Trois matériaux ont initialement retenu le plus d'attention :  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$  (CIS) et le  $\text{CuInTe}_2$  pour les quatre principales raisons suivantes :

1. des valeurs de bande interdite pas très éloignées de l'optimum requis pour une conversion maximale de l'énergie permettant de réaliser des structures de type homojonction et hétérojonction avec un partenaire à grande bande interdite [5].
2. Une bande interdite à transition directe, minimisant les exigences quant aux longueurs de diffusion des porteurs minoritaires et à l'épaisseur de la couche absorbante [17].
3. Des coefficients d'adsorption élevés avec une valeur de 1 à  $5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  pour le CIS, le plus fort rapporté pour les semi-conducteurs [18].

4. Des propriétés électro-optiques extrêmement stables, même après une longue exposition dans un environnement normal [19].

Les ternaires et les quaternaires correspondants couvrent un large domaine de variation de la bande interdite et de paramètres cristallographiques et permettent par conséquent d'ajuster la valeur de ces deux paramètres dans le but de se rapprocher d'une part de la valeur optimale de la bande interdite pour la conversion photovoltaïque et d'autre part, d'assurer un meilleur accord de maille entre les deux partenaires dans les cellules.

#### **I.5.2.2. Couches Tampons :**

L'introduction d'une telle couche tampon, entre la couche absorbante et la couche d'oxyde transparent conducteur (type n) qui assure la collecte des porteurs permet d'optimiser les performances de la cellule. Cette couche doit avoir les propriétés suivantes :

1. une bande interdite intermédiaire permettant une transition « souple » entre celle du semi-conducteur et celle de l'oxyde transparent conducteur, soit une valeur comprise entre 2.5 et 3.2 eV, afin d'éviter les effets négatifs induits par trop grand désaccord de bande (effet de pic. . .)
2. une conductivité de type n pour former la jonction avec la couche absorbante qui est elle, de type p.
3. elle doit être morphologiquement très homogène pour éviter tout effet de court circuit au niveau des joints de grains ; pour ce faire sa conductivité doit être limitée  $\alpha < 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  mais la couche doit aussi avoir des propriétés de recouvrement et d'homogénéité qui permettent d'éviter les fuites couches absorbante/ couches d'oxyde transparent pour des épaisseurs de l'ordre de 10 à 100 nm car sa faible conductivité, si elle évite les effets de court circuit, peut devenir un obstacle au courant créé si la couche est plus épaisse.

Ces propriétés sont justement proches de celles des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) déposées par bain chimique sur les composés absorbants à base de CIS. Ces couches, si elles permettent des performances optimum présentent aussi des inconvénients majeurs :

1. la présence de Cd qui est un polluant, ce qui est contraire à l'objectif « énergies non polluante » revendiqué par l'industrie des photopiles
2. sa bande interdite est relativement faible (2.45eV).

Du fait de ces limites concernant le sulfure de cadmium, de nombreux travaux sont actuellement réalisés pour le remplacer par des couches de matériaux non polluants tels que CuAlSe<sub>2</sub>.

### **I.5.2.3. Couche Fenêtre :**

La fenêtre ou TCO (transparent conductive oxide) préférable est le ZnO qui dispose d'un gap optique de 3.4 eV à la température ambiante [54]. Cette couche doit avoir une conductivité élevée afin d'éviter les pertes ohmiques, donc elle est fortement dopée par l'Aluminium ou le Gallium. Par contre la déposition d'une couche de faible résistance directement sur la couche tampon augmente l'influence des défauts locaux et des fluctuations sur les propriétés de la couche absorbante (par exemple l'énergie de gap).

Ceci peut être évité en déposant d'abord une couche mince (de l'ordre de 100 nm) de ZnO de faible conductivité (c.à.d. sans dopage) ensuite la couche d'oxyde conductrice.

La faible résistivité de la couche d'oxyde est désirable pour minimiser l'épaisseur de la couche.

Dans la pratique, la résistivité est de l'ordre de  $5 \times 10^{-4}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) et elle ne peut être améliorée car le fort dopage diminue la mobilité électronique et cause une faible transmission dû à l'absorption des porteurs libres.

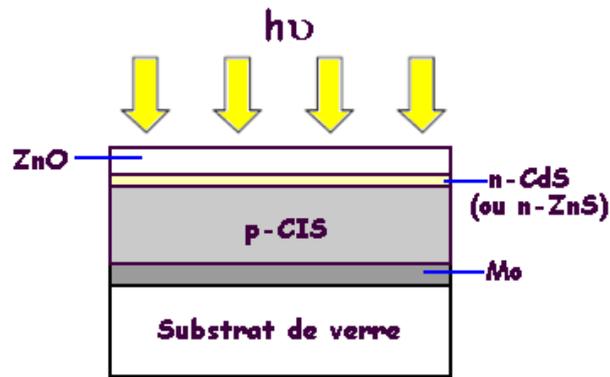
Des matériaux chalcopyrite à base de Cu, peuvent être utilisés comme couche fenêtre telle que

CuAlS<sub>2</sub> [55] pour son grand coefficient d'absorption dans la région ultraviolet du spectre électromagnétique.

### **I.5.2.4. Contact arrière:**

Le molybdène est le plus utilisé comme contact pour ce type des cellules solaires. Mais l'un des inconvénients du molybdène est sa faible réflexion optique. Le choix d'un autre métal est limité dû à son instabilité lors de la déposition de la couche absorbante.

Donc les TCO (transparent conductive oxide) peuvent être la solution pour accomplir la stabilité, le rendement électrique et optique pour les cellules solaires. Les contacts ohmiques TCO/Chalcopyrite sont aussi nécessaires pour les nouvelles structures comme : cellules bifaciales et cellules (semi) transparentes.

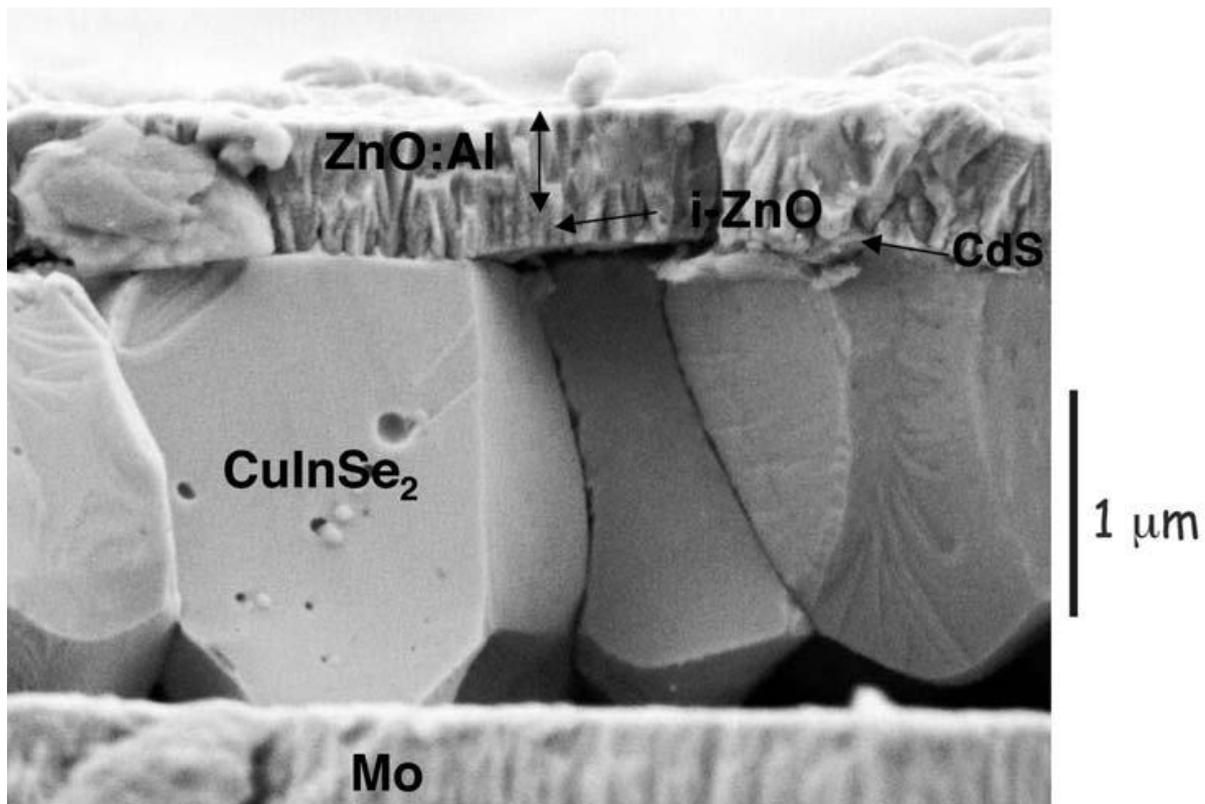


**Figure1-3** : Schéma d'une cellule solaire à base de la jonction p-CIS/n-ZnS.

### I.6. Exemple de couche absorbante, cas du $\text{CuInSe}_2$ :

La formation de la couche ternaire  $\text{CuInSe}_2$  (CIS) peut être accomplie par différentes techniques de croissance parmi les quelles on trouve la technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD) [20-22], l'électro dépôt [23-24], la pulvérisation chimique [25-26], le transport chimique en phase vapeur [27-28], le dépôt chimique en phase vapeur à partir d'un métallorganique (MOCVD) [29-31] et le dépôt par transport vapeur en espace clos (CSVT) [32].

Le  $\text{CuInSe}_2$  appartient à la famille des composés I-III-VI<sub>2</sub>, il cristallise sous les deux formes allotropiques bien connues : la sphalérite et la chalcopyrite. Le CIS est devenu l'objet d'étude de plusieurs auteurs du fait de son utilisation comme couche absorbante dans des cellules solaires qui présentent un bon rendement énergétique  $\geq 15\%$ .



**Figure. 1.4 :** Vue en coupe transverse au microscope électronique à balayage d'une cellule à base de  $\text{CuInSe}_2$  électrodéposé, élaborée à l'IRDEP [52].

Contrairement aux cellules solaires au silicium, les cellules au CIS sont du type « Hétérojonction », c'est-à-dire que les régions p et n sont constituées de matériaux différents. La figure. 1.4 montre une coupe transverse vue en microscopie électronique à balayage d'un dispositif réel. Celui-ci comporte cinq couches minces. La première, en molybdène ( $0,5 \mu\text{m}$ ), joue le rôle de contact métallique arrière. La seconde est la couche de CIS, épaisse d'environ 2 microns. La troisième, appelée couche tampon, est une fine couche (moins de 50 nm) déposée à la surface du CIS, et constituée de sulfure de cadmium CdS (de type n) ou, de plus en plus souvent, d'oxysulfure de zinc Zn (O, S). Elle se situe à l'interface avec les couches suivantes à base de ZnO (50 nm de ZnO intrinsèque, puis  $0,5$  à  $1 \mu\text{m}$  de ZnO dopé Al). La couche de ZnO:Al est dégénérée de type n ( $10^{20} \text{cm}^{-3}$ ), ce qui permet d'atteindre une conductivité élevée (voisine de  $10^4 \text{S.cm}^{-1}$ ). Elle sert donc, avec le CdS, de partenaire avec le CIS (de type p) pour établir la jonction p-n. Elle sert également d'électrode avant pour le dispositif final. La couche tampon joue un rôle très important vis-à-vis des performances du dispositif, en assurant la transition électrique et structurale entre le CIS et le ZnO. Sa présence permet une réduction considérable des pertes électriques associées aux mécanismes de recombinaison à l'interface.

La couche de ZnO intrinsèque complète la couche tampon sur le plan électrique, en évitant le contact direct avec le ZnO:Al électriquement dégénéré. Du fait de largeurs de bande interdite élevées, les couches de ZnO et tampon laissent passer le rayonnement visible (d'où leur nom de couches fenêtre), qui est ensuite absorbé dans la couche de CIS. Les caractéristiques des cellules vont donc, au final, dépendre étroitement de celles des couches individuelles et de leurs interfaces. L'augmentation, par exemple, de la largeur de bande interdite du CIS va s'accompagner d'une augmentation de la tension de circuit ouvert au détriment du photocourant. Le passage de la cellule élémentaire, de quelques cm<sup>2</sup> de surface ou moins, à la réalisation de modules s'approchant du m<sup>2</sup>, s'effectue grâce à des opérations de gravure sélective, conduisant à un mode de connexion très performant appelé connexion monolithique.

### I.6.1. Structure cristalline du CIS :

Plusieurs auteurs ont donné les paramètres cristallins du CIS dont voici quelques exemples résumés dans le tableau suivant :

a(A)	C(A)	c/a	u	Réf biblio
5.517	11.06	2.005	0.20	[33]
5.523	11.12	2.013	0.21	[34]
5.522	11.13	2.015	0.23	[35]

**Tableau. 1.1** : paramètres structuraux du CIS

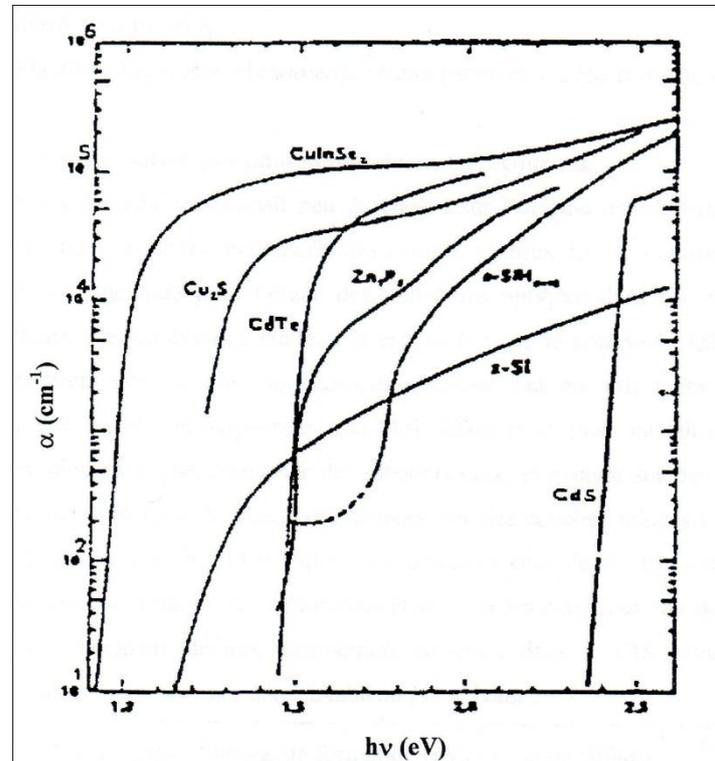
u étant le facteur de déplacement des anions des sites tétraédriques idéaux.

### I.6.2. propriétés électriques du CIS :

Les propriétés électriques du CIS varient beaucoup avec la composition. Le type de conductivité peut être modifié en agissant sur les rapports Cu/In et Se/(Cu+In). On note de façon générale que les couches riches en Cu sont du type p alors que les couches riches en In de type n et présentent des résistivités élevées (1-10 Ω cm). La conductivité dépend de la nature des défauts intrinsèques, les défauts les plus probables correspondant aux énergies de formations les plus faibles, par exemple un atome d'In à la place d'un atome de Cu ou inversement, et les lacunes de Cu, de Se et de In soit respectivement [36] :  $V_{Cu}$  (1.4eV),  $Cu_{In}$  (1.5eV),  $V_{Se}$  (2.4eV),  $V_{Cu}$  (2.6eV),  $V_{In}$  (2.8eV).

### I.6.3. Propriétés optiques du CIS :

Le composé  $\text{CuInSe}_2$  se caractérise par rapport aux matériaux photovoltaïques actuellement utilisés ; par un coefficient d'absorption élevé comme on peut le voir la figure. 1.5.



**Figure 1-5 :** Variation du coefficient d'absorption optique des matériaux absorbants.

Les valeurs du coefficient d'absorption de certains matériaux en fonction de l'énergie des photons incidents y sont présentées. Elles sont toutes au moins égales à  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  et les bandes interdites sont comprises entre 1 eV pour le  $\text{CuInSe}_2$  et 1.7 eV pour le silicium amorphe hydrogéné (a-SiH) les valeurs des bandes interdites pour les couches minces de polycristaux de CIS obtenues par différentes méthodes de fabrication sont de l'ordre de 1 eV. Dans le cas des monocristaux les valeurs des bandes interdites à des températures différentes sont comprises entre 0.932 eV et 1.015 eV.

N. Neuman [37] trouve pour la variation du gap en fonction de la température une loi du type :

$$E_g(T) = E_g(0) \cdot \frac{aT^2}{(b+T)}$$

Avec :

$E_g(0)$  ; Energie du gap à 0°K.

a et b : Constantes du matériau

En général  $dE_g/dT \approx -2 \cdot 10^{-4} \text{ eVK}^{-1}$

Ceci est dû à la dilatation et aux vibrations du réseau (interactions électron photon)

#### **I.6.4. Les composés de la famille du CIS :**

On peut faire varier les propriétés du CIS par substitution isovalente de tout ou partie des atomes d'indium et/ou de sélénium par des atomes de même valence (Ga ou Al pour In, S Pour Se). Ceci conduit à une famille très riche de composés, notée I-III-VI<sub>2</sub>, de largeur de bande interdite et de paramètres de maille ajustables. Les meilleurs résultats ont été obtenus en substituant une partie des atomes d'indium par des atomes de gallium, conduisant à des matériaux de formule  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ , notés CIGS, dont la largeur de bande interdite  $E_g$  varie entre 1,04 et 1,68 eV : un rendement optimum de 19,5 % est observé pour  $x = 0,3$ , avec  $E_g = 1,15 \text{ eV}$  [53]. Une autre voie consiste à jouer sur la substitution Se/S (entre 1,04 eV et 1,57 eV).

#### **I.7. Exemple de couche fenêtre, cas du $\text{CuAlS}_2$ :**

Le  $\text{CuAlS}_2$  faisant partie de la famille des semi-conductrices chalcopyrites ternaire I-III-VI<sub>2</sub> a été étudié aussi dans le domaine de l'application photovoltaïque. Pourvu d'une bande interdite de 3.5 eV [38], le  $\text{CuAlS}_2$  peut être utilisé comme couche émettrice de lumière bleue dans des dispositifs photo électroluminescent [39], ou bien comme couche fenêtre dans des dispositifs photovoltaïques [38].

Plusieurs techniques de croissances des composés de type Cu-III-VI<sub>2</sub> et de leurs alliages ont été étudiées afin d'obtenir des couches minces de haute qualité :

low-pressure metal organic vapor phase expitax (LPMOVE) [40]; Pulsed Laser Deposition (PLD) [41]; Traveling-Heater Method (THM) [42]; Molecular Beam Epitaxy (MBE) [43]; Low

Pressure Metal Organic Chemical Vapor Deposition (LPMOCVD) [44]; and RF Diode Sputtering (RDS) [45] ; Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) method [46].

### I.7.1. Propriétés cristallines du $\text{CuAlS}_2$ :

Le composé  $\text{CuAlS}_2$  fait partie de la vingtaine de ternaires chalcopyrites réalisés par Hahn et Coll (1953) [47], qui ont été les premier à avoir analysé la structure cristallographique, voir tableau suivant :

a (Å)	c (Å)	c/a(Å)	u(Å)	Eg (eV)	Réf.
5.338	10.440	1.9558	0.612	3.414	[48]
5.334034	10.444038	1.958		3.49	[49]
5.334034	10.444017	1.957996		3.5	[50]

**Tableau. 1.2 :** paramètres structuraux de  $\text{CuAlS}_2$

### I.7.2. Diagramme de phase du $\text{CuAlS}_2$ :

Le diagramme de phase du système quasi binaire est montré dans la figure.1.6, deux composés ternaires  $\text{CuAlS}_2$ ,  $\text{CuAl}_5\text{S}_8$  existe dans se système. Il indique que le point de fusion du composé  $\text{CuAlS}_2$  est à 1495 K. Le système étudier à la particularité que la ségrégation des liquides ( $L \rightarrow L_1 + L_2$ ) a lieu à 1449 K. à  $x=0.83$  le composé  $\text{CuAl}_5\text{S}_8$  se forme, ce dernier à un caractère péritectique avec un point de fusion à 1363 K, son aspect est comparable aux autre systèmes  $\text{I}_2\text{VI-III}_2\text{VI}$  où des composés semblables  $\text{CuGa}_5\text{S}_8$ ,  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$ ,  $\text{AgGa}_5\text{Te}_8$ ,  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ ,  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ ,  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ ,  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ ,  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$ ,  $\text{AgIn}_5\text{Te}_8$ .

L'interaction des composés binaires  $\text{Cu}_2\text{S}$  et  $\text{Al}_2\text{S}_3$  possède un caractère eutectique avec une température eutectique de 1283 K pour le  $\text{CuAlS}_2$  et le  $\text{Cu}_2\text{S}$ , et une température de 1264 K pour l'interaction de  $\text{Al}_2\text{S}_3$  et  $\text{CuAl}_5\text{S}_8$ . La composition eutectique correspond respectivement à  $x = 0.17$  et  $x = 0.94$ .

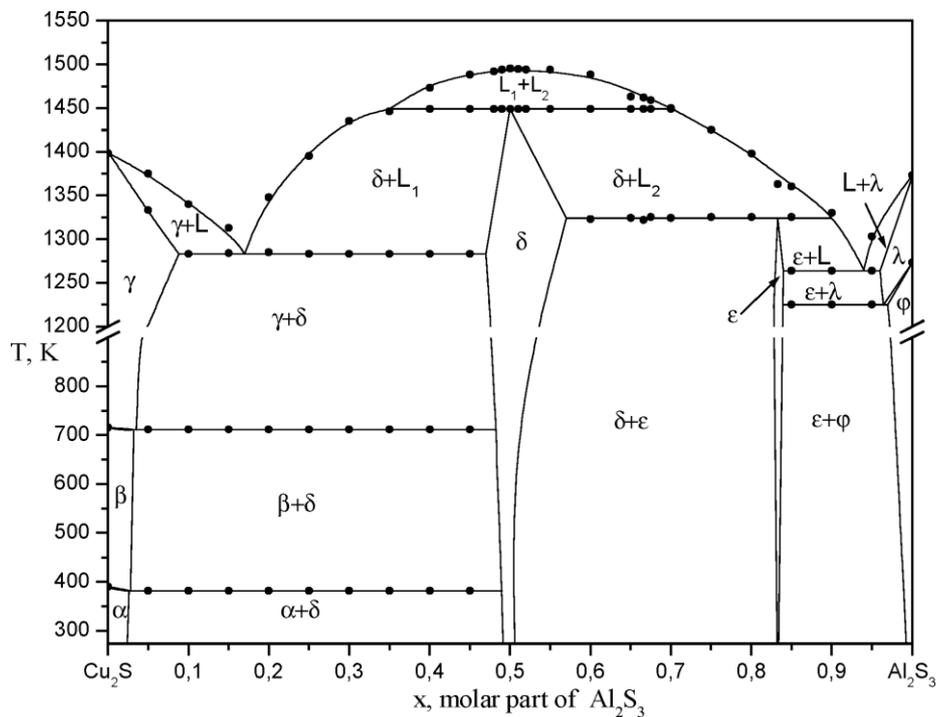
Le point de fusion du  $\text{Al}_2\text{S}_3$  est à 1373 K, la région où se forme le solide du coté de  $\text{Al}_2\text{S}_3$  ne dépasse pas 0.03 par mole du  $\text{Al}_2\text{S}_3$  déterminé a température ambiante.

En comparaison avec d'autre diagramme de phase des systèmes quasi binaire  $\text{I}_2\text{III-III}_2\text{VI}_3$ , le système  $\text{Cu}_2\text{S-Al}_2\text{S}_3$  est similaire : la région d'homogénéité du composé ternaire  $\text{CuAlS}_2$  inclut

une composition stœchiométrique ( $x = 0.50$ ) comme pour d'autre système ( $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$ ).

La région d'homogénéité pour d'autre système est décalée par rapport au composés  $\text{III}_2\text{VI}_3$  ( $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{Ga}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ga}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$ ).

Le composé ternaire  $\text{CuAlS}_2$  est une phase avec une composition variable à température élevées tandis qu'à la température ambiante la région d'homogénéité est très petite et elle ne dépasse pas 0.01 par mole du composé binaire [51].



**Figure. 1-6:** Diagramme de phase T-X du système quasi binaire. ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  : structures polymorphe de  $\text{Cu}_2\text{S}$  ;  $\delta$  : structure de  $\text{CuAlS}_2$  ;  $\epsilon$  : structure de  $\text{CuAl}_5\text{S}_8$  ;  $\phi$ ,  $\lambda$  : structures polymorphe de  $\text{Al}_2\text{S}_3$ .) [51]

## **Bibliographie:**

- [1] R. Brendel, M. Harsch, R. Pleniniger, and J.H. Werner, Proc. 13<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conf. H.S.
- [2] M.A. Green, A. Wang, J. Zhao, S.R. Wenham, P. Campbell, and D. Throp, Proc. 13<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conf. H. Setephens and Assoc. Bedford, U. K, 13-16 (1995).
- [3] G.F. Zheng, A.B. Sproul, S.R. Wenham, M.A. Green, Proc. 25<sup>th</sup> IEEE photovoltaic Spec. Conf. Washington, DC. IEEE New York. 465-468 (1996).
- [5] J.L. Shay and J.H. Wernick, Ternary Chalcopyrite. Semiconductors Growth, Electronique Properties and application, Pergamon Press New York. (1975).
- [6] L.S. Palatnik, and E.K. Belova, Izv. Acad. Nauk SSSR, Neorgan. Mater.3, 2194 (1967).
- [7] W. A. Deer, R. A. Howie, and J. Zussman, Rock. Forming Minerals, Vol.5, Longman, London. (1962).
- [8] L. L. Kazmerski, M. S. Ayyagari, G. A. Sanborn, F.R. White, J. Vac. Sci. Technol. 13, 139 (1976).
- [9] L. L. Kazmerski, M. Hallerdt, P. J. Ireland, R.A. Mickelsen. Sci. Technol. 395 (1983).
- [10] E. R. Don, R.R. Cooper, and R. Hill, Proc. 6<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conf. Reidel, the Netherlands, 768-772 (1985).
- [11] A.A. Vaipolain, E.O. Osmanov, V.Yu. Rud, Sov. Phys. Solid Stata. 7, 1833 (1966).
- [12] W. Horig, H. Neumann, H. Sobotta, B. Shumann, G.Kuhn, Thin Solid Films. 48, 67 (1978).
- [13] G.D. Cody, C.R. Wronski, B. Abeles, R.B. Stephens, B. Brooks, Solar Cells 2. 227 (1980).
- [14] H.A. Weakleim, D. Readfield. J. Appl. Phys. 50, 1491 (1979).
- [15] D. Sturge, Phys. Rev. 127, 768 (1962).

- [16] L.L. Kazmerski. *Renewable and Sustainable Energy Review*, Vol. 1, N°1/2 Marsch/June (1997).
- [17] S. Wagner, *Ternary Compounds*, ed. G. Holah. Institute of Phys, London. (1977).
- [18] C. Ricon. J. Gonzales, G. Sanches-Perez, C. Bellabarda. *Nuovo Cimento*, 1983, 2D, (1994).
- [19] W. E. Davaney, R. A. Mickelsen and W. S. Chen, Proc. 18<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conf. IEEE, New York. 1733-1738 (1985).
- [20] D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwald and H.W. Schock. *J. Appl. Phys.* 73, 2902 (1993).
- [22] A.M. Gabor, J.R. Tuttle, M. Contreras, D.S. Albin, A. Franz, D.W. Nilis, R. Noufi  
Proc. 12<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conf, Amsterdam. 939 (Ed. Stephens Bedford, 1994).
- [23] L. Thouin, J.F. Guillemols, S. Massa Cessi, R. Ortega Borges, S. Sanchez, P. Cowach, D. Lincot, J. Vedel. *Polycrystalline Semiconductors III. Solid State Phenomena.* 37-38, 527 (1994).
- [24] Y. Sudo, S. Endo, T. Irie, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, 1562 (1993).
- [25] J. B. Mooney, R. H. Lamoreaux, *Solar Cells.*16, 211 (1986).
- [26] J. Bougnot, S. Duchemin, M. Savell, *Solar Cells.* 16, 211 (1986).
- [27] Y. E. Lee, H. J. Kim, Y. J. Kim, K.K.Lee, B.H.Choi, K.H.Yoon and J.S.Song, *J. Electrochem. Soc.* 141, 558 (1994).
- [28] G. Masse and K. Djessas, *Thin Solid Films.* 226, 254 (1993).
- [29] B. Sagnes. Thèse de doctorat (Université Montpellier II, Juin 1992).
- [31] F. Ouchen. Thèse de doctorat (Université Montpellier II, Juillet 1996).
- [32] Oliver Tesson. Thèse de doctorat (université de Nantes, ... 2000).
- [33] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A. Meyer, G. Stroggerz, *Anorg Chem.* 271, 153 (1953).

- [34] H. W. Spiess, V. Haeberlin, G. Brandt, A. rauber, J. Schneider, *Phys. Status Solidi B*62, 183 (1974).
- [35] J. Parkes, R.D. Tomlinson, M.J.Hampshire, *J. Appl. Cryst.* 6, 414 (1973).
- [36] H. Neumann. Seminar, Centro de Estudios de Semiconductors, Universidad de Los Andes, Merida, Venezuela, Nov. (1984).
- [37] N. Neuman. *Solar Cells.* 16, 317- 333 (1986).
- [38] B. V. Korzun, K. Bente, R. R. Mianzelen, Th. Doering, G. Kommichau, W. Schmitz, A. A. Fadzeyeva, T-x phase diagram of the Cu<sub>2</sub>S-Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> quasibinary system, *Journal of materials science, Materials in electronics.*16, 25– 28 (2005).
- [39] R. Brini, G. Schmerber , M. Kanzari , J. Werckmann , B. Rezig, Study of the growth of CuAlS<sub>2</sub> thin films on oriented silicon (111), *Thin Solid Films.* 517, 2191–2194 (2009).
- [40] Shirakata, Sho and Shigefusa Chichibu. *J. Appl. Phys.* 87, 3793 (2000).
- [41] Yanagi, Hiroshi, Shin-ichiro Inoue, Kazushige Veda, Hiroshi Kawazoe, Hideo Hosono, and Noriaki Hamada. *J. Appl. Phys.* 88(7), 4159 (2000).
- [42] Alonso, M.I., J. Pascual, M. Garriga, Y. Kikuno, N. Yamamoto, and K. Wakita. *J. Appl. Phys.* 88(4), 1923 (2000).
- [43] Morita, Y. and T. Narusawa. *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 (L), 1396 (1992).
- [44] Chichibu, Shigefusa, Hisayuki Nakanishi, and Sho Shirakata. *Appl. Phys. Lett.* 66 (25) 3513 (1995).
- [45] Tanaka, Tooru, Akihiro Wakahara, Akira Yoshida, Takeshi Oshima, Hisayoshi Itoz, Sohei Okada. *J. Appl. Phys.* 87(7), 3283 (2000).
- [46] Patilan, H.M. and C.D Lokhandre. *India Academy of Sciences. Mater. Sci.* 27(2), 85 (2004).
- [47] Hahn, H., Frank, G., Kingler, W., Meyer, A. and Storger, G., *Z. anorg. Chem.* 271, 153 (1953).

- [48] I. V. Bodnar, Growth and Properties of  $\text{CuAlS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$  Single Crystals, *Inorganic Materials*, Vol. 38, No.7, 647-651 (2002).
- [49] J. E. Jaffe, A. Zunger, Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors  $\text{CuAlS}_2$ ,  $\text{CuGaS}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$  and  $\text{CuInSe}_2$ , *Phys. Rev. B*28, 5824 (1983).
- [50] G.D. Boyd, H.M. Kasper, J.H. McFee, *IEEE J. Quantum Electron.*7, 563 (1971).
- [51] B. V. Korzun, K. Bente, R. R. Mianzelen, Th. Doering, G. Kommichau, W. Schmitz, A.A. Fadzeyeva, T-x phase diagram of the  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$  quasibinary system, *Journal of materials science, Materials in electronics.*16, 25– 28 (2005).
- [52] J.M. Raulo et al, *Phys. Rev. B*, 7103 317 (2005).
- [53] M.A. Contreras et al, “Diode characteristics in state-of-the-art  $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  solar cells”, *Progress in Photovoltaics*, 13 209-216 (2005).
- [54]R.N. Bhargava. *Properties of Wide Bandgap II–VI Semiconductors*. EMIS Datareviews Series No. 17, INSPEC, London, United Kingdom, (1997).
- [55] D.N. Okoli, A.J. Ekpunobi, and C.E. Okeke. Optical Properties of Chemical Bath Deposited  $\text{CuAlS}_2$  Thin Films. *Pacific Journal of Science and Technology.*7(1), 59-63 (2006).

**Chapitre II.**  
**Surfaces et phénomènes d'adsorptions**

## **II.1. Introduction :**

L'adsorption de molécules ou d'ions sur la surface des particules d'oxyde dépend des caractéristiques de la surface, en particulier de la densité de charge électrostatique. La fixation d'espèces variées sur la surface des particules d'oxyde joue un rôle primordial dans de nombreux domaines : transport de matière dans les eaux naturelles ou industrielles, phénomènes de catalyse et de corrosion par exemple.

La compréhension et la maîtrise de ces phénomènes impliquent la connaissance de la physico-chimie de surface des particules. Malheureusement, bien que de nombreuses techniques permettent l'étude des cations métalliques en solution et au sein du solide, il est en revanche beaucoup plus délicat de caractériser la surface d'objets nanométriques, aussi bien du point de vue structural que chimique. D'une part la géométrie de la surface de très petites particules est difficile à définir. D'autre part, la surface comporte très souvent des défauts tels que des dislocations, marches, troncatures, fautes d'empilement qui constituent des sites dont la réactivité est variable. Il est souvent très délicat de caractériser la réactivité de la surface parce que les sites réactionnels sont difficiles à identifier. Le fait que peu de grandeurs concernant l'interface oxyde-solution soient accessibles à l'expérience complique aussi son étude. La plupart d'entre elles doivent être traitées en paramètres ajustables de modèles plus ou moins complexes.

L'état actuel de l'art permet toutefois d'interpréter convenablement les données expérimentales. Le but de ce chapitre est de présenter les concepts de base utilisés pour décrire la physico-chimie de l'interface oxyde-solution aqueuse.

## **II.2. Interface oxyde-solution :**

Des particules d'oxyde dans une solution aqueuse constituent un système biphasé. Les deux phases en contact sont séparées par une interface qui est la zone où existe une discontinuité du système et où s'effectuent des échanges de matière entre les deux phases. Ces échanges mettent en jeu des réactions chimiques qui s'effectuent dans un espace à deux dimensions puisqu'en première approche, le rapport de l'épaisseur à l'étendue de la zone de contact est très faible. Le comportement des réactifs dans la phase liquide au contact du solide et au sein de la solution doit donc être différent. En outre, les réactions concernent la surface de la phase solide dont les caractéristiques physico-chimiques ne sont ni celles du solide massif, ni celles de l'ion métallique en solution. En effet, les cations situés à la surface de particules d'oxyde ou

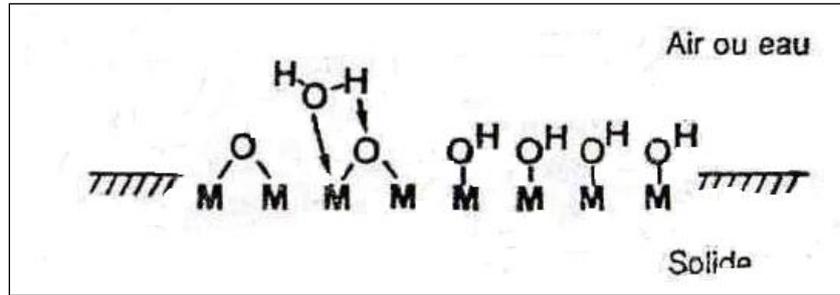
d'hydroxyde sont immobilisés et subissent des contraintes dues à leur proximité. Ces ions qui étaient initialement mobiles et éloignés les uns des autres en solution avant que les particules ne soient formés. Constituent une part du solide. Ils gardent cependant un souvenir de leurs propriétés initiales (caractère acido-basique, possibilité d'échange de ligands) puisqu'une partie de leur sphère de coordination est toujours au contact du milieu d'origine, la solution, mais leurs propriétés sont affectées par les contraintes structurales auxquelles ils sont soumis. Ils subissent aussi la modification des propriétés du solvant (Structure, constante diélectrique) dans leur voisinage.

Deux points essentiels caractérisent la surface des particules d'oxydes et dominent leurs propriétés physico-chimiques. Elle est électriquement chargée et fortement hydratée.

La charge des particules d'oxyde résulte de l'ionisation, au contact de l'eau, des groupes hydroxylés qui forment une monocouche plus ou moins complète à leur surface [1-2]. D'où proviennent ces groupes?

D'un point de vue macroscopique, il existe entre le solide et la solution une différence de potentiel chimique des constituants dans les deux phases en contact. Pour des raisons d'ordre cinétique (faible mobilité des ions dans le solide) et thermodynamique (produit de solubilité), la migration de cations vers la phase liquide et la dissolution de l'oxyde n'ont pas lieu. La différence de potentiel chimique de l'oxygène peut néanmoins s'abaisser par adsorption d'eau et dissociation des molécules adsorbées, ce qui entraîne la présence des groupes hydroxylés sur la surface.

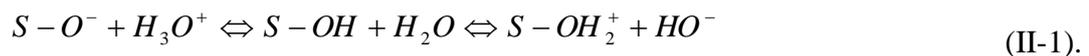
Du point de vue structural, la coordinence des cations exposés à la surface d'un oxyde formé par voie sèche (CVD, arc électrique, réaction à l'état solide) est nécessairement plus basse que celle des ions au sein du solide. A l'humidité atmosphérique ou en suspension, la tendance à satisfaire la coordinence des ions de surface est le moteur de la chimisorption de l'eau qui entraîne sa dissociation et sa combinaison (Fig. 2.1).



**Figure. 2.1** : Schéma de la chimisorption de l'eau sur une surface d'oxyde.

Lorsque des particules d'hydroxyde ou d'oxyde sont en solution, les groupes hydroxylés de surface sont naturellement présents car ils proviennent de la sphère de coordination des derniers cations incorporés sous forme de complexes de charge nulle.

Les groupes de surface (notés S-OH) s'ionisent au contact de l'eau :



Les groupes de surface sont porteurs de charges électrostatiques négatives, positive ou nulles selon l'oxyde et confèrent à la surface un caractère basique, acide ou neutre respectivement.

Les propriétés acido-basiques des ligands de surface se distinguent de celles des ligands du cation monomère en solution. D'une part, la structure des groupes de surface est variable, ils peuvent être mono-, di- ou tricoordinés selon la structure du solide et le type des faces cristallines des particules. Ces groupes subissent d'autre part, du fait de leur proximité, des interactions électrostatiques à courte distance. Elles renforcent l'acidité des molécules d'eau et la basicité des ligands oxo. Chaque type de site se comporte différemment selon sa propre structure et on verra par la suite que la distribution des charges à la surface n'est en général pas homogène en signe et en densité. Il conviendra donc d'analyser plus finement le problème.

La densité superficielle globale de charge nette,  $\sigma_0$  est néanmoins définie par :

$$\sigma_0 = (F/A) ([S-OH_2^+] - [S-O^-]) \quad (\text{II-2}).$$

A est l'aire totale des particules ( $m^2 l^{-1}$ ), F, la constante de Faraday ( $96500 \text{ C mol}^{-1}$ ) ; les quantités entre crochets représentent la concentration ( $\text{mol l}^{-1}$ ) des sites chargés de surface.

$\sigma_0$  peut atteindre 100 à 200  $\mu\text{C cm}^{-2}$ . C'est une grandeur mesurable par titrage potentiométrique.

La charge de surface d'un oxyde résulte d'équilibres acido-basiques. Elle dépend donc du pH et de la force ionique de la solution et  $\sigma_0$  peut être positive, négative ou nulle selon les conditions du milieu.

Une caractéristique importante de la surface est le point de charge nulle (PCN). Il définit le pH du milieu pour lequel la charge  $\sigma_0$  s'annule. Le PCN caractérise donc globalement l'acidité de la surface. A  $\text{pH} < \text{PCN}$ , la charge est positive, à  $\text{pH} > \text{PCN}$ , elle est négative. La valeur du PCN, directement liée à la nature de l'oxyde, dépend de plusieurs facteurs.

- i) **la polarisation des groupes de surface par le cation** : Elle est liée à la taille et à la charge du cation. Plus il est petit et chargé, plus le transfert électronique  $\text{M} \leftarrow \text{O}$  est important et la basicité des atomes d'oxygène superficiels est faible. Les groupes de surface se comportent en acides d'autant plus forts. Le tableau 2.1 indique les valeurs du PCN de différents oxydes.

Le renversement de la charge de l'oxyde, c'est-à-dire le changement de signe de  $\sigma_0$  peut être obtenu par action sur le pH si le PCN n'est ni trop faible ni trop élevé. Dans le cas contraire, le signe de la charge et son intensité sont quasi indépendants du pH, comme pour les molécules et les ions fortement acides ou basiques en solution aqueuse.

Z	Oxyde	PCN
+II	MgO	12,5
	ZnO	9 – 10
+III	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,5 -9
	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,5-10
+IV	TiO <sub>2</sub>	3.5-6.5
	SiO <sub>2</sub>	2- 4
+V	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.5
+VI	WO <sub>3</sub>	0.4

**Tableau. 2.1** : point de charge nulle de différents oxydes [1].

- ii) **La structure cristalline et la morphologie des particules** : Elles imposent la proportion des différents groupes hydroxylés de surface mono-, di- ou tricoordinés. Comme chaque type de groupe possède des propriétés acido-basiques distinctes, le PCN de

l'oxyde dépend de ces facteurs. C'est pour cette raison que le PCN de  $\alpha$ -FeOOH (égal à 6.7) par exemple, est légèrement plus faible que celui de  $\gamma$ -FeOOH (égal à 7.4)

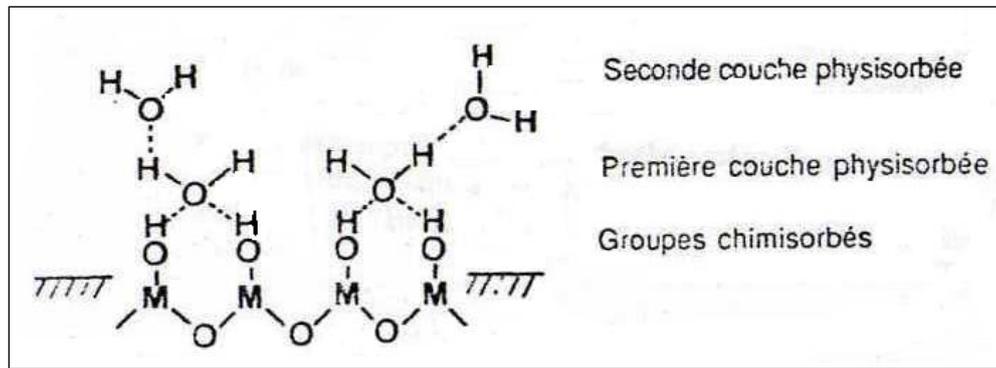
- ii) ***Les traitements physico-chimiques et thermiques de l'oxyde :*** Ils influencent très sensiblement la position du PCN. Des particules ayant subi de fortes températures de calcination voient leur hydratation et leur hydroxylation de surface considérablement réduites.

L'histoire des particules a donc une importance considérable sur leur PCN. En particulier, les traitements qu'elles ont pu subir au cours de leur élaboration et la présence d'espaces adsorbés peuvent être la cause de la diversité des valeurs du PCN rapportées dans la littérature pour les « mêmes » matériaux. Ces valeurs peuvent parfois différer de plusieurs unités de pH (tableau. 2.1).

#### **II.2.1.1. Solvatation et structure de l'interface :**

De même que pour les ions en solution, la polarité et l'ionisation des groupes de surface entraîne leur solvatation. La présence d'une couche d'hydratation à la surface des particules joue un rôle majeur dans le comportement des dispersions colloïdal.

On sait que les liaisons hydrogène dans l'eau liquide sont à l'origine d'un certain nombre de ses propriétés et que la présence d'ions dans le liquide modifie sa structure locale. Les groupes polarisés  $S-O^-$ ,  $S-OH$ ,  $S-OH_2^+$  de surface développent aussi de très fortes interactions avec l'eau et exercent un effet structurant très marqué sur le liquide. Les chaleurs d'immersion et d'adsorption, ainsi que des mesures diélectriques sur  $SiO_2$  montrent que les deux à trois couches d'eau physisorbées, adjacentes à la première couche d'eau chimisorbée, responsable de l'hydroxylation de la surface, sont immobilisées par des couples de liaisons hydrogène avec un ordre analogue à celui qui existe dans la glace et qui persiste à la température ambiante [3-4-5] (Fig. 2.2).



**Figure. 2.2 :** Représentation schématique de l'adsorption de l'eau sur une surface d'oxyde [4].

L'arrangement des couches de solvation disparaît progressivement avec la distance à la surface. C'est au-delà d'une distance de quelques angströms à plusieurs dizaines d' angströms selon la nature de l'oxyde que l'on retrouve le comportement de l'eau liquide [6]. De grandes quantités d'eau peuvent participer à la solvation d'une surface. L'épaisseur de la couche d'eau d'hydratation, fortement structurée à la surface des particules, est d'autant plus grande que la surface est polaire et que la densité de charge est élevée. Cette eau de solvation constitue la « **couche compacte de Stern** ».

Ses caractéristiques (épaisseur, constante diélectrique...) sont difficiles ou impossibles à déterminer expérimentalement, mais sa présence permet de différencier les interactions entre la surface et différents électrolytes : le proton, l'ion hydroxyle et les ions indifférents du point de vue acido-basique.

La zone de transition entre les couches ordonnées du solvant, dont au moins les premières sont fortement fixées sur la surface, et l'eau « liquide » est caractérisée par la déstructuration du solvant. De même que pour les ions en solution, les molécules d'eau de cette zone se trouvent sous l'influence de forces compétitives, celle dues aux autres molécules voisines dans la solution et celles dues à l'orientation imposée par la surface de la particule. C'est dans cette zone que la viscosité du solvant est minimale et que s'effectue le « glissement » ou le « cisaillement » du solvant lorsque la particule s'y déplace [6]. La structure induite dans la couche de solvation influence les forces qui s'exercent à petite distance entre surfaces hydratées [7-8].

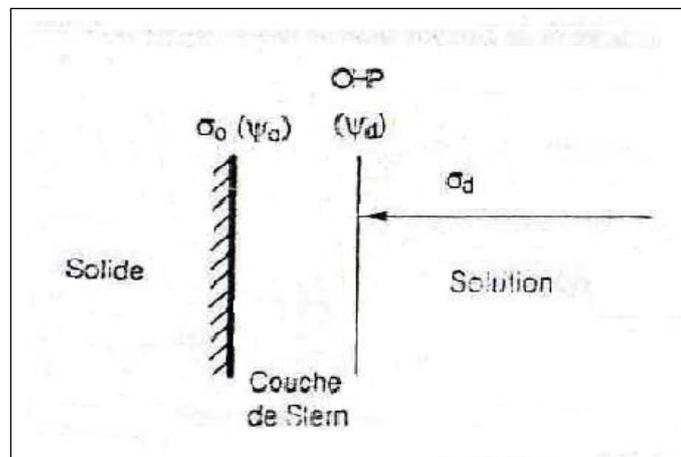
### **II.2.1.2. Interactions surface-électrolytes :**

L'existence d'un réseau de liaisons hydrogène dans toute la phase liquide, y compris dans la couche de solvation des particules, permet la diffusion facile des ions  $H^+$  et  $OH^-$  vers la surface

de l'oxyde. Ils participent à des réactions chimiques sur les sites hydroxylés sans que la structuration particulière de l'eau au voisinage de la surface ne soit un gêne à leur déplacement. De ces deux ions, seul le proton est réellement chimisorbé pour créer un ligand OH ou OH<sub>2</sub>. Les ions HO<sup>-</sup> déprotonent des ligands de surface et forment de l'eau. Ces ions sont responsables de la charge  $\sigma_0$  (Eq. II-2), donc du potentiel électrostatique exercé par cette charge. Les protons et les ions hydroxyles sont nommés IDP, ions déterminant le potentiel.

Les forces électrostatiques non spécifiques dues à la charge de surface attirent des ions de charge opposées dans la solution (contre-ions) et repoussent ceux de même charge (co-ions). Selon la nature des contre-ions, leur interaction avec la surface est plus ou moins forte.

Les ions à densité de charge relativement faible (tels que Cs<sup>+</sup>, [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, [ClO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> etc.) ne peuvent pas pénétrer dans la couche d'eau fortement structurée au voisinage de la surface. La distance minimale d'approche correspond à la limite de la couche compacte de Stern. Cette limite peut être grossièrement assimilée à un plan identifié comme le plan externe de Helmholtz (OHP, Outer helmoltz Plane). Il correspond au plan de glissement du solvant



**Figure. 2.3 :** Représentation schématique de l'interface oxyde-solution aqueuse.

Soumis à l'attraction électrostatique et à l'agitation thermique, les contre-ions constituent une couche diffuse dans la solution, au-delà de l'OHP. Le potentiel électrostatique dû à la charge de surface et évalué à l'OHP (au début de la couche diffuse),  $\psi_d$ , est assimilé au potentiel électrocinétique zêta,  $\xi$ , calculé à partir de la mobilité électrophorétique. C'est le seul potentiel expérimentalement mesurable pour des particules d'oxyde. La charge électrique de la couche diffuse,  $\sigma_d$ , représente la contre-charge de la particule (Fig. 2.3). Elle compense la charge superficielle et le bilan d'électro neutralité impose  $\sigma_0 + \sigma_d = 0$ .

Certains ions attirés vers la surface par les forces électrostatiques manifestent une affinité particulière pour la couche de solvation des particules. Avec les oxydes, ce sont les ions structurants qui pénètrent le plus facilement dans la couche ordonnée du solvant car ils ont tendance à préserver l'ordre local de cette zone. Les ions alcalins, par exemple, sont adsorbés sur des surfaces d'oxydes négativement chargées selon la séquence  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ \gg \text{Cs}^+$ . Cet ordre est dû au fait que les molécules d'eau, peu mobiles au voisinage de la surface, compensent leur perte d'entropie par une augmentation de l'énergie de liaison avec les cations les plus fortement hydratés [8].

La mobilité des ions adsorbés dans la couche de solvation est restreinte en raison de la structuration particulière de la couche et des forces électrostatiques exercées par la surface.

Le rôle des contre-ions d'une surface chargée n'est pas simplement d'assurer l'électro neutralité. Ces ions, au voisinage de la surface, écrantent les répulsions électrostatique entre les groupes chargés et modifient par conséquent la charge de surface. A un pH fixé, assez loin du PCN, le nombre des sites chargés est limité par leur répulsion mutuelle, l'atténuation des répulsions par les contre-ions adsorbés dans la couche de solvation permet d'augmenter la charge de surface.

Celle-ci dépend donc, à un pH donné, de la concentration de ces ions, donc du taux d'écrantage. C'est ce que l'on appelle l'effet de sel, mis à profit pour la détermination expérimentale du PCN.

Certains ions ou molécules attirés vers la surface par des forces électrostatiques non spécifiques peuvent pénétrer dans la couche de Stern et se lier chimiquement sur des sites. Il s'agit le plus souvent d'anions complexant, de cations facilement hydrolysables ou de molécules neutres qui forment de véritables complexes de coordination avec les groupes de surface. Selon la force de l'interaction entre l'espèce adsorbée et la surface, il se forme des complexes à sphère externe ou à sphère interne et ces espèces sont dites physi- ou chimisorbées respectivement. On parle alors d'adsorption « spécifique » ou de complexation de surface et un terme chimique intervient dans l'enthalpie libre d'adsorption.

### **II.2.1.3. Effet de la force ionique et détermination du point de charge nulle (PCN) :**

La charge nulle de surface  $\sigma_0 = (F/A) ([\text{MOH}_2^+] - [\text{MO}^-])$  dépend de l'acidité du milieu.

Des mesures de pH et l'analyse des courbes de titrage indiquent les quantités de proton ou d'ion  $\text{HO}^-$  consommées après des additions connues d'acide ou de base dans la suspension colloïdale et

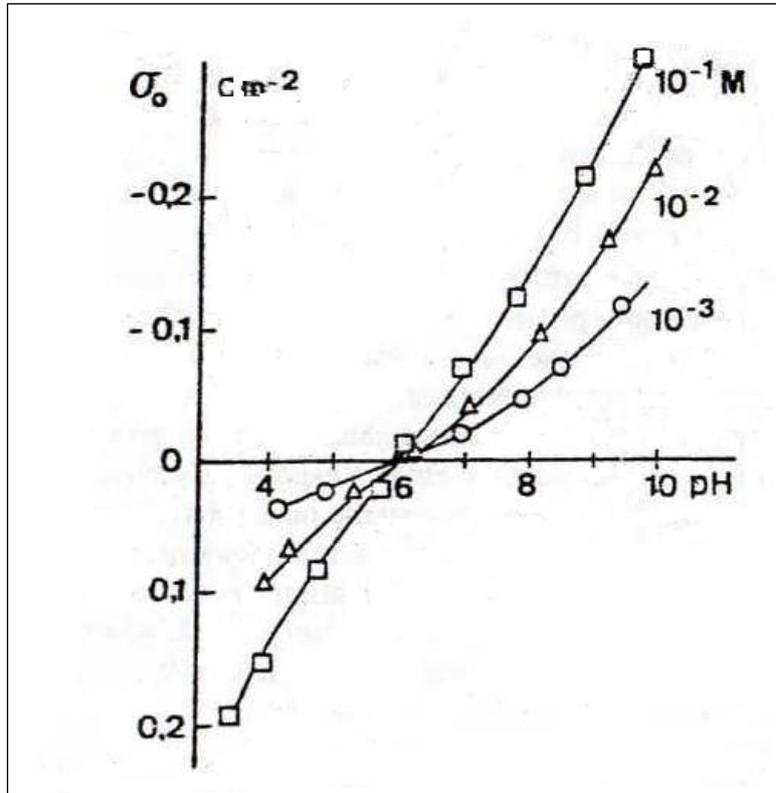
permette d'évaluer la charge des particules [2-9-10] (Fig. 2.4). Comme la valeur absolue de la charge n'est a priori pas connue, une seule courbe de titrage acido-basique de la suspension ne permet pas de placer le PCN. On utilise alors l'effet de l'écrantage électrostatique des sites chargés de la surface par les ions d'un électrolyte.

A un pH fixé, la charge nette de surface augmente avec la concentration de l'électrolyte, comme le montre le déplacement des courbes de la figure 2.4.

Les ions de l'électrolyte qui s'accumulent à l'OHP ou qui pénètrent plus ou moins dans la couche de Stern (cations si la charge est négative, anions si elle est positive) écrantent d'une part, les répulsions entre les sites chargés de surface. Et d'autre part les répulsions entre la surface et les IDP (protons, ions hydroxydes). Ceux-ci sont moins repoussés par la surface. Davantage de sites s'ionisent par addition d'électrolyte et la charge de surface croit.

Au PCN, l'électrolyte n'a aucun effet. C'est pourquoi les courbes présentent un point commun d'intersection qui matérialise le PCN et qui permet sa détermination expérimentale [12].

Donc, si on obtient pour un oxyde donné et différents électrolytes de concentrations variables le même point d'intersection des courbes  $\sigma_0 = f(\text{pH})$ , on peut être sûr que ce point est le PCN.



**Figure. 2.4 :** variation de la charge de surface de  $\text{TiO}_2$  en fonction du pH de solution de NaCl à différentes concentrations [11].

#### II.2.1.4. Composantes de la contre-charge de la surface :

On a vu que des particules d'oxyde dans un milieu d'acidité fixée, en présence d'un électrolyte non spécifiquement adsorbé, acquièrent une charge de surface positive à  $\text{pH} < \text{PCN}$ , négative à  $\text{pH} > \text{PCN}$ . Comment est compensée la charge de surface dans la solution et comment évaluer le pouvoir d'écrantage des contre-ions ?

L'écrantage des sites chargés de la surface est traduit de façon quantitative par le coefficient d'Esin-Markov,  $\beta$  [12-14].

Ce coefficient, introduit à l'origine dans le cas de l'interface mercure / électrolyte, représente la variation du potentiel externe qu'il est nécessaire d'appliquer pour maintenir constante la charge de surface quand l'activité de l'électrolyte augmente :

$$\beta = \frac{\partial E}{\partial (\text{Ln } \gamma C)}_{\sigma} \quad (\text{II-3}).$$

E est le potentiel externe appliqué,  $\gamma$  le coefficient d'activité de l'électrolyte de concentration C.

Dans le cas des oxydes, le potentiel de surface est relié à la concentration des IDP, c'est-à-dire au pH. Le coefficient  $\beta$  est alors défini par :

$$\beta = \partial \text{pH} / \partial (\log \gamma C)_{\sigma} \quad (\text{II-4}).$$

D'un point de vue pratique,  $\beta$  est évalué par le rapport  $\Delta \text{pH} / \Delta \log \gamma C$  qui représente la distance horizontale entre les courbes de la figure 2.4 pour un écart donnée de l'activité ionique dans le milieu. L'intérêt de ce paramètre est de permettre la détermination des composantes de la contre charge du colloïde.

Si  $\sigma^-$  et  $\sigma^+$  sont les contributions respectives des anions et des cations à la contre charge de la surface, on a :  $\sigma^- + \sigma^+ = -\sigma_0$  où  $\sigma_0$  est la charge nette de la surface.

Des raisonnements thermodynamiques [13] montrent que dans le cas d'un électrolyte [ $z^+$ ;  $z^-$ ] :

$$\beta = -\frac{1}{z^+} - \frac{z^+ + z^-}{z^+ z^-} \left( \frac{\partial \sigma^-}{\partial \sigma_0} \right)_a = +\frac{1}{z^-} + \frac{z^+ + z^-}{z^+ z^-} \left( \frac{\partial \sigma^+}{\partial \sigma_0} \right)_a \quad (\text{II-5}).$$

a est l'activité ionique.

Dans le cas d'un électrolyte [1 : 1], l'intégration des expressions ci-dessous donne :

$$\sigma^+ = -\sigma_0 / 2 + 1/2 \int_0^{\sigma_0} \beta d\sigma + \sigma_{PCN}^+ \quad (\text{II-6}).$$

$$\sigma^- = -\sigma_0 / 2 + 1/2 \int_0^{\sigma_0} \beta d\sigma + \sigma_{PCN}^- \quad (\text{II-7}).$$

Avec  $\sigma_{PCN}^+ + \sigma_{PCN}^- = 0$ ,  $\sigma_{PCN}^+$  et  $\sigma_{PCN}^-$  sont les contributions des cations et des anions à la contre-charge au PCN ( $\sigma_0=0$ ).

Si le nombre de sites ionisés est nul au PCN, on a :  $\sigma_{PCN}^+ = \sigma_{PCN}^- = 0$  et  $\beta=0$  au PCN.

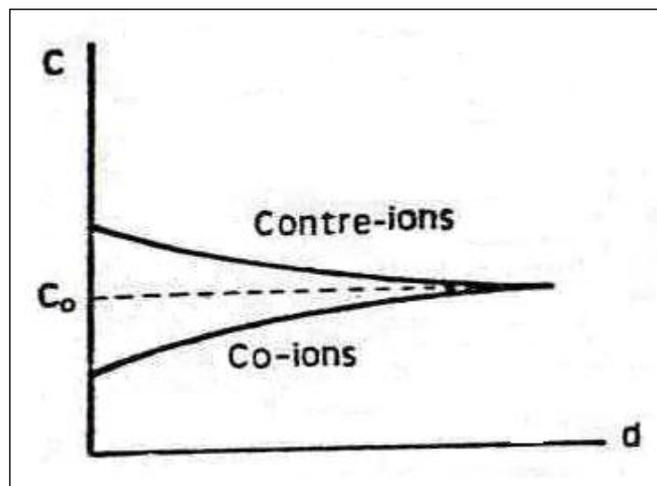
Au voisinage du PCN ( $\beta \approx 0$ ), on a :

$$\partial \sigma^- / \partial \sigma_0 \approx \partial \sigma^+ / \partial \sigma_0 \approx -1/2 \quad \text{et} \quad \sigma^- \approx \sigma^+ \approx -\sigma_0/2$$

Ceci montre que les anions et les cations de l'électrolyte contribuent de manière égale à la compensation de la charge de surface. Au PCN, il n'y a pas de charge ni de contre-charge mais, si  $\sigma_0$  devient par exemple légèrement positif, la moitié de la charge  $\sigma_0$  est compensée par un excès d'anions de l'électrolyte (contre-ions attirés par la surface), l'autre moitié par un déficit de cations (co-ions repoussés par la surface). Le profil des concentrations ioniques est schématisé sur la figure 2.5.

Quand la charge de surface augmente, le coefficient  $\beta$  augmente en valeur absolue et tend vers  $\pm 1$ . Si  $\sigma_0 < 0$ ,  $\beta$  tend vers  $-1$ ,  $\sigma^-$  tend vers  $0$  et  $\sigma^+$  vers  $-\sigma_0$ , et si  $\sigma_0 > 0$ ,  $\beta$  tend vers  $+1$ ,  $\sigma^+$  tend vers  $0$  et  $\sigma^-$  vers  $-\sigma_0$ . La charge électrique est compensée par des ions de charge opposée [14-15].

Les ions dont la charge est de même signe que celle de la surface, repoussés, ont une concentration négligeable au voisinage de la surface.



**Figure. 2.5** : profil de la concentration des ions constituant la contre charge de la surface lorsqu'elle est proche du PCN.

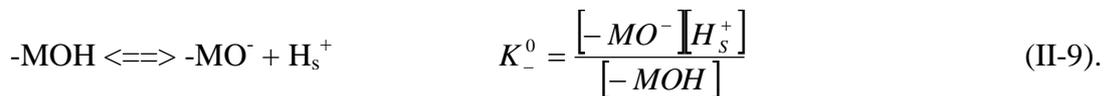
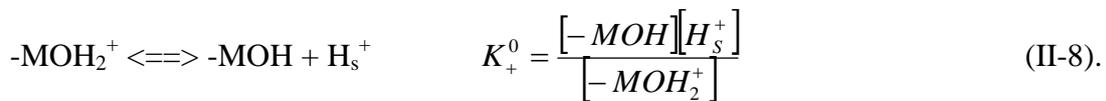
## II.2.2. Modélisations de l'interface oxyde-solution :

Aux considérations phénoménologiques précédentes, il est nécessaire d'associer une approche quantitative permettant de lier caractéristiques de la surface à celles du milieu environnant. Plus précisément, il s'agit de caractériser les propriétés acido-basiques de la surface et de rendre compte de la variation de la charge avec le pH. Malheureusement, peu de grandeurs propres à la surface sont accessibles à la mesure et les détails structuraux de la surface sont le plus souvent inconnus ou indéterminables. Des modélisations de l'interface oxyde-solution sont alors nécessaires pour interpréter les propriétés et le comportement des particules.

### II.2.2.1. Acidité de surface :

Comment rendre compte quantitativement de la variation de la charge de surface d'un oxyde avec l'acidité du milieu et prévoir la valeur du PCN ?

On peut caractériser globalement, sans distinction structurale, l'acidité des groupes de surface par des équilibres de la forme :



Les constantes  $K_+^0$ ,  $K_-^0$  font intervenir la concentration locale  $[\text{H}_s^+]$  des protons qui sont en équilibre avec les sites de surface dans leur voisinage et soumis au champ électrique de la surface. Pour relier la concentration locale des protons à celle qui existe au sein de la solution, dans la zone de solvant non électriquement perturbé, il est nécessaire de considérer leur potentiel électrochimique.

Le potentiel électrochimique  $\mu_i^*$  d'un ion  $i$  de charge  $z_i$  et soumis au potentiel électrostatique local  $\psi$  s'exprime en fonction de son potentiel chimique  $\mu_i$  selon :

$$\mu_i^* = \mu_i + z_i F \psi \quad (\text{II-10}).$$

Pour l'espèce  $i$  distribuée entre deux phases A et B, la condition d'équilibre s'écrit :

$$\mu_{iA}^* = \mu_{iB}^*$$

$$\text{Soit : } \mu_{iA}^0 + KT \ln c_{iA} + z_i e \psi_A = \mu_{iB}^0 + KT \ln c_{iB} + z_i e \psi_B \quad (\text{II-11}).$$

$c_{iA}$  et  $c_{iB}$  représentent les concentrations de l'ion  $i$  dans les deux phases ( $c_i = C_i/N_A$  avec  $C_i$  concentration en mol  $l^{-1}$ ,  $N_A$  nombre d'Avogadro).

En supposant les potentiels chimiques standard  $\mu_i^0$  identiques dans les deux phases et le potentiel électrique nul dans l'une d'elle ( $\psi_B = 0$ ), il vient :

$$c_{iA} = c_{iB} \exp(-z_i e \psi_A / KT) \quad (\text{II-12}).$$

Cette relation est l'équation de Maxwell-Boltzmann, dans laquelle  $\psi_A$  représente le potentiel électrique au point où l'on évalue  $c_{iA}$ .

Si  $c_{i\infty}$  représente la concentration de l'ion  $i$  loin de la particule. Dans la zone de solution non électriquement perturbée, la concentration de l'ion  $i$  à la distance  $r$  de la surface est donnée par :

$$c_{ir} = c_{i\infty} \exp(-z_i e \psi_r / KT) \quad (\text{II-13}).$$

Pour les protons soumis au potentiel électrique  $\psi_0$  à la surface des particules, il vient :

$$[H_s^+] = [H^+] \exp(-e \psi_0 / KT) \quad (\text{II-14}).$$

L'introduction de la relation (II-14) dans (II-8) et (II-9) donne :

$$K_+^0 = \frac{[-MOH][H^+]}{[-MOH_2^+]} \exp(-e \psi_0 / KT) \quad (\text{II-15}).$$

$$K_-^0 = \frac{[-MO][H^+]}{[-MOH]} \exp(-e \psi_0 / KT) \quad (\text{II-16}).$$

$$\text{Soit : } K_+^0 = K^+ \exp(-e \psi_0 / KT) \quad K_-^0 = K^- \exp(-e \psi_0 / KT) \quad (\text{II-17}).$$

Dans ces expressions  $K^+$  et  $K^-$  représentent les rapports d'affinité. On les appelle les constantes intrinsèques, elles caractérisent l'acidité des groupes de surface en l'absence de champ électrique ( $\psi_0=0$ ).

En l'absence de moyens de caractérisation fine de la structure des sites réactifs, l'acidité de surface est donc considérée comme une grandeur moyenne et les constantes  $K_+^0$  et  $K_-^0$  (ou  $K^+$  et  $K^-$ ) relatives à des sites amphotères sont souvent traitées comme des paramètres ajustables dans les modélisations de l'interface oxyde-solution.

### II.2.2.2. Relations charge-potentiel de surface :

Pour préciser la distribution de la charge électrique autour des particules, on peut diviser l'analyse en deux parties : étude de la zone interne (couche compacte) et de la zone externe (diffuse) de la double couche. Ces deux zones sont séparées par le plan externe de Helmotz (OHP). On considère des particules isolées et sans interactions entrent-elles.

### II.2.2.3. Partie interne de la double couche :

L'ionisation des sites MOH de surface est traduite par les équilibres locaux (II-8) et (II-9).

Dans des conditions d'acidité fixées, la densité de charge nette de surface  $\sigma_0$  s'exprime par l'équation :

$$\sigma_0 = (F/A) ([MOH_2^+] - [MO^-]) \quad (II-18).$$

A est l'aire totale de la surface. En faisant apparaître la densité totale des sites de surface :

$$N_s/A = [MOH_2^+] + [MOH] + [MO^-] \quad (II-19).$$

Avec  $N_s$  le nombre total de groupes de surface

Il vient :

$$\sigma_0 = FN_s \frac{[MOH_2^+] - [MO^-]}{[MOH_2^+] + [MOH] + [MO^-]} \quad (II-20).$$

Qui, compte tenu des relations (II-17) s'écrit :

$$\sigma_0 = FN_s \frac{\left(\frac{[H^+]}{K^+}\right)\exp(-e\psi_0 / KT) - \left(\frac{K^-}{[H^+]}\right)\exp(e\psi_0 / KT)}{1 + \left(\frac{[H^+]}{K^+}\right)\exp(-e\psi_0 / KT) - \left(\frac{K^-}{[H^+]}\right)\exp(e\psi_0 / KT)} \quad (\text{II-21}).$$

L'équation (II-21) représente l'équation d'état de la surface [16]. Elle relie la charge  $\sigma_0$  et le potentiel  $\psi_0$  (au niveau de la surface) au pH de la solution.

#### II.2.2.4. Partie diffuse de la double couche :

La charge électrique de surface de la particule crée à son voisinage, dans la solution d'électrolyte au-delà du plan externe de helmoltz, une perturbation électrique qui attire vers la surface les ions de charge opposée et repousse les ions de même charge. Les contre ions, soumis au potentiel de la surface et à l'agitation thermique sont distribués dans une couche diffuse dont la charge  $\sigma_d$  compense celle de la surface  $\sigma_0$ . Il est possible d'évaluer la charge  $\sigma_d$  et de préciser sa distribution à proximité de la surface.

La charge globale de la couche diffuse est donnée par :

$$\sigma_d = \int_d^{\infty} \rho_r d^3 r \quad (\text{II-22}).$$

$d$  est l'épaisseur de la couche de Stern,  $\rho_r$  est la densité de charge nette en un point  $r$  de la solution. Elle est reliée au potentiel électrique au même point,  $\psi_r$  par l'équation de Poisson [17] :

$$\nabla^2 \psi_r = -\rho_r / \varepsilon \quad (\text{II-23}).$$

$\varepsilon$ , permittivité diélectrique du milieu =  $\varepsilon_{\text{eau}} \varepsilon_0 = 6.954.10^{-10} \text{ C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$ .

Par simplification, on assimile souvent la surface à un plan et il vient :

$$d^2 \psi_r / dr^2 = -\rho_r / \varepsilon \quad (\text{II-24}).$$

Avec un électrolyte symétrique  $[z : z]$  de concentration  $c$ , la densité de charge  $\rho_r$  s'exprime à partir de l'équation (II-13) selon :

$$\begin{aligned}\rho_r &= \sum z_i e c_{ir} = z e c_{i\infty} [\exp(-ze\psi_r/KT) - \exp(ze\psi_r/KT)] \\ &= 2 z e c_{\infty} \sinh(-ze\psi_r/KT)\end{aligned}\quad (\text{II-25}).$$

D'où l'équation de Poisson-Boltzmann :

$$d^2\psi_r/dr^2 = (2 z e c_{\infty} / \epsilon) \text{Sinh}(-ze\psi_r/KT) \quad (\text{II-26}).$$

Dont les conditions aux limites sont :  $\psi = \psi_d$  quand  $r=d$ , épaisseur de la couche de Stern, et

$\psi = 0$ ,  $(d\psi/dr = 0)$  quand  $r \rightarrow \infty$  (on rappelle que l'on considère ici une surface isolée).

La charge de la couche diffuse s'écrit alors :

$$\rho_d = \epsilon \int_{\infty}^d (d^2\psi_r / dr^2) dr = \epsilon [d\psi_r / dr]_{r=d} \quad (\text{II-27}).$$

La multiplication des deux membres de (II-26) par  $2 d\psi/dr$  donne :

$$2(d\psi/dr) (d^2\psi_r / dr^2) = (4 z e c_{\infty} / \epsilon) \text{Sinh}(ze\psi / KT) [d\psi/dr]. \quad (\text{II-28}).$$

L'intégration conduit à :

$$(d\psi/dr)^2 = (4 c_{\infty}KT/\epsilon) \cosh(ze\psi / KT) + \text{Cte} \quad (\text{II-29}).$$

Compte tenu des conditions aux limites,  $\text{Cte} = 4 c_{\infty}KT/\epsilon$ . D'où :

$$(d\psi/dr)^2 = (4 c_{\infty}KT/\epsilon) (\cosh(ze\psi / KT) - 1) \quad (\text{II-30}).$$

Expression qui peut être mise sous la forme :

$$(d\psi/dr)^2 = (2 c_{\infty}KT/\epsilon) [\exp(ze\psi/2KT) - \exp(-ze\psi/2KT)]^2 \quad (\text{II-31}).$$

$$\text{D'où :} \quad (d\psi/dr) = \pm (8c_{\infty}KT/\epsilon)^{1/2} \sinh(ze\psi/2KT) \quad (\text{II-32}).$$

Le signe  $(-)$  est choisi car  $(d\psi/dr)$  est toujours négatif quand  $\psi$  est positif et inversement.

$\Psi$  diminue toujours en valeur absolue quand on s'éloigne de la surface.

En introduisant (II-32) dans (II-27), il vient finalement :

$$\sigma_d = - (8 \varepsilon K T N_A C)^{1/2} \sinh (ze\psi_d / 2KT) \quad (\text{II-33}).$$

L'équation (II-33) est la relation de Grahame Dans l'eau à 25°C, la charge de la couche diffuse s'exprime par :

$$\sigma_d = -11.72 \sqrt{C} \sinh (0.0194 \psi_d) \quad (\text{II-34}).$$

Avec  $\sigma_d$  en  $\mu\text{C cm}^{-2}$ ,  $C$  en  $\text{mol l}^{-1}$  et  $\psi_d$  en mV. Dans l'eau pure, il faudrait tenir compte de son autodissociation pour évaluer la concentration de l'électrolyte.

L'équation (II-34) montre que la variation de concentration de l'électrolyte dans le milieu entraîne une variation de  $\sigma_d$  et/ou de  $\psi_d$ .

Pour préciser l'étendue de la couche diffuse, c'est-à-dire de la zone électriquement perturbée, il est nécessaire d'évaluer la variation du potentiel  $\psi$  avec la distance  $r$ . une deuxième intégration de l'équation de Poisson-Boltzmann (II-26) prend alors la forme [17,18] :

$$\psi_r = \frac{2KT}{\varepsilon} \text{Ln} \frac{1 + \gamma \exp(-\kappa(r-d))}{1 - \gamma \exp(-\kappa(r-d))} \quad (\text{II-35}).$$

$$\gamma = \frac{\exp(ze\psi_d / 2KT) - 1}{\exp(ze\psi_d / 2KT) + 1} \quad (\text{II-36}).$$

et  $\kappa = (10^3 \cdot 2 e^2 N_A I / \varepsilon K T)^{1/2}$  où la force ionique  $I$  est donnée par  $I = (1/2) \sum z_i^2 c_i$ .

Avec de faibles potentiels, l'énergie électrique est faible par rapport à l'énergie thermique. Donc  $ze\psi_d / 2KT \ll 1$  soit  $z\psi_d \ll 50$  mV, d'où :

$$\exp(ze\psi_0 / 2KT) \approx 1 + (ze\psi_0 / 2KT). \quad (\text{II-37}).$$

Les équations (II-34) et (II-35) s'écrivent alors respectivement :

$$\sigma_d = -\varepsilon \kappa \psi_d \quad (\text{II-38}).$$

$$\psi_r = \psi_d \exp [-\kappa (r - d)] \quad (\text{II-39}).$$

Le paramètre le plus important dans les équations (II-35) et (II-39) est le terme  $\kappa$ , dont la dimension est homogène à l'inverse d'une longueur.

Dans l'eau à 25°C,  $\kappa = 0.329 \sqrt{I} \text{ \AA}^{-1} \cdot \kappa^{-1}$ , appelée « longueur de Debye - Hückel », représente couramment « épaisseur » de la couche diffuse. Il s'agit en fait d'un abus de langage car, sur la distance  $\kappa^{-1}$ , le potentiel ne chute que de  $\psi_d / \exp(1) = \psi_d / 2.7$ . Ceci provient de ce que, dans l'approximation des potentiels faibles, la couche diffuse (Eq. II-38) peut être assimilée à un condensateur de capacité  $C_d = \varepsilon \kappa$  dont les plaques sont séparées par la distance  $\kappa^{-1}$ .

La variation du potentiel dans la solution, en fonction de la distance à la surface, dépend de la concentration et de la charge des ions de l'électrolyte.

#### II.2.2.5. Capacités interfaciales :

Le potentiel  $\psi_0$  à la surface d'un oxyde est une grandeur inconnue et non mesurable car il n'existe pas d'électrode d'oxyde réversible permettant sa mesure. De plus, il n'existe pas de relation analytique simple entre la charge et le potentiel de surface. Ces deux quantités peuvent néanmoins être reliées, en assimilant l'interface à un condensateur électrique de capacité « intégrale »  $K = \sigma_0 / \psi_0$  [19]. En principe, la capacité de la double-couche est une mesure de l'écrantage de la charge de surface par la contre-charge : meilleur est l'écrantage, plus la charge  $\sigma_0$  peut être élevée pour un potentiel  $\psi_0$  donné.

D'un point de vue pratique, on considère la capacité différentielle  $C = d\sigma_0/d\psi_0$  qui représente la pente des courbes  $\sigma_0 = f(\psi_0)$  ou  $\sigma_0 = f(\text{pH})$  à force ionique fixée [20-21]. C'est une grandeur opérationnelle qui peut être obtenue expérimentalement à partir des variations mesurées de la charge de surface en fonction du pH du milieu [22]. Ceci suppose que le potentiel de surface obéisse à la loi de Nernst. Les deux capacités, reliées par l'expression  $C = K + \psi_0 (dK/d\psi_0)$  [19], sont égales à faible potentiel de surface.

En distinguant la couche de Stern et la couche diffuse dans la zone interfaciale, le potentiel de surface peut être écrit sous la forme :

$$\psi_0 = (\psi_0 - \psi_d) + \psi_d \quad (\text{II-40}).$$

Ou encore :

$$\psi_0 / \sigma_0 = (\psi_0 - \psi_d) / \sigma_0 + (\psi_d / -\sigma_d) (-\sigma_d / \sigma_0) \quad (\text{II-41}).$$

En l'absence d'adsorption spécifique,  $-\sigma_d = \sigma_0$ , d'où :

$$\psi_0 / \sigma_0 = (\psi_0 - \psi_d) / \sigma_0 + (\psi_d / -\sigma_d) \quad (\text{II-42}) \quad \text{soit : } 1/K = 1/K_s + 1/K_d \quad (\text{II-43}).$$

Cette dernière expression de la capacité d'un ensemble de deux condensateurs en série.  $K_s$  et  $K_d$  sont les capacités intégrales de la couche de Stern et de la couche diffuse respectivement. Une expression analogue s'applique aux capacités différentielles :

$$1/C = 1/C_s + 1/C_d \quad (\text{II-44}).$$

La capacité  $C_s$ , typiquement de l'ordre de  $1 \text{ Fm}^{-2}$ , peut être obtenue à partir de la capacité totale  $C$ , déterminée expérimentalement et de la capacité de la couche diffuse,  $C_d = \epsilon / \kappa^{-1}$ , calculée au moyen des équations (II-38) et (II-33), [22-6]. Si  $\epsilon'$  représente la permittivité de la couche de Stern d'épaisseur  $d$ ,  $C_s = \epsilon' / d$ . il a été montré [6] qu'à force ionique élevée,  $C_s$  est quasi indépendant de la charge de surface et de la concentration en électrolyte. La variation de  $C_s$  aux faibles forces ioniques peut, en principe, rendre compte d'effets spécifiques tels que la pénétration de contre-ions dans la couche de Stern ou le changement d'orientation des molécules d'eau dans la couche de solvant adjacente à la surface. Par contre, la capacité de la couche diffuse varie fortement avec la concentration de l'électrolyte ( $\kappa$  est proportionnel à  $\sqrt{I}$ , Eq II-35). En conséquence, tout facteur qui accroît la concentration ionique dans la couche diffuse (potentiel et/ou force ionique élevé) augmente sa capacité. Le terme  $1/C_d$  devient faible et le système se comporte comme un système à capacité constante, celle de la couche interne.

En présence d'adsorption spécifique, les ions adsorbés sont considérés résider sur un plan moyen  $b$ , situé à l'intérieur de la couche de Stern et définie comme le plan interne de Helmholtz (IHP, Inner Helmholtz Plane). Les ions adsorbés développent une charge  $\sigma_b$  et subissent un potentiel  $\psi_0$ .

Le potentiel de surface peut alors être mis sous la forme :

$$\psi_0 = (\psi_0 - \psi_b) + (\psi_b - \psi_d) + \psi_d \quad (\text{II-45}).$$

En divisant par  $\sigma_0$ , il vient :

$$\psi_0/\sigma_0 = (\psi_0 - \psi_d)/\sigma_0 + [(\psi_b - \psi_d)/-\sigma_d] (-\sigma_d/\sigma_0) + (\psi_d/-\sigma_d) (-\sigma_d/\sigma_0) \quad (\text{II-46}).$$

Soit :

$$1/C_t = 1/C_1 + 1/C_2 (-\sigma_d/\sigma_0) + 1/C_d (-\sigma_d/\sigma_0) \quad (\text{II-47}).$$

$C_t$  représente la capacité totale équivalente à l'ensemble de trois condensateurs en série,  $C_1$  et  $C_2$  étant respectivement les capacités des zones situées entre la surface et le plan b (IHP) et entre le plan b et l'OHP, zones de permittivités  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$  respectivement.  $C_d$  est la capacité de la couche diffuse.

Si on pose  $R = -\sigma_b/\sigma_0$  le bilan  $\sigma_0 + \sigma_b + \sigma_d = 0$  donne :

$$1/C_t = 1/C_1 + (1/C_2 + 1/C_d) (1-R) \quad (\text{II-48}).$$

En absence d'adsorption spécifique,  $\sigma_b = 0$ ,  $R = 0$  et :

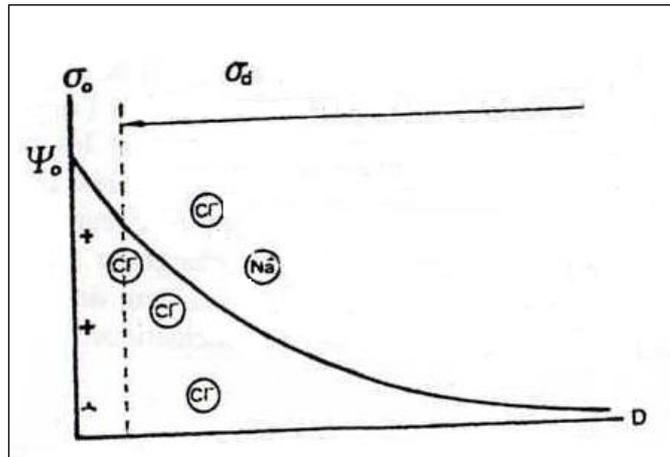
$$1/C_t = 1/C_1 + 1/C_2 + 1/C_d \quad (\text{II-49}) \quad \text{avec} \quad 1/C_1 + 1/C_2 = 1/C_s \quad (\text{II-50}).$$

### II.2.3. Modèles de l'interface oxyde-solution :

Pour rendre compte des données expérimentales, c'est-à-dire décrire convenablement la variation de la charge de surface en fonction de l'acidité du milieu  $\sigma_0 = f(\text{pH})$ , de nombreux modèles sont présentés dans la littérature [23-24]. Tous décrivent les réactions de surface par des lois d'action de masse et bilans de matière, le potentiel de surface étant relié à la charge de surface selon un modèle électrostatique. Les différences proviennent essentiellement de la localisation des espèces dans la zone interfaciale et des équations utilisées pour relier potentiel et charge de surface. Nous nous bornerons ici à la présentation des modèles les plus fréquemment utilisés.

### II.2.3.1. Modèle de base (deux couches) :

L'approche la plus simple consiste à considérer que la charge de surface, établie par des réactions acide-base, est compensée par des anions ou des cations de l'électrolyte qui constituent la couche diffuse. La couche de Stern, considérée vide d'ions, est caractérisée par une capacité différentielle  $C_s$  (Fig. 2.6) [24-25].



**Figure. 2.6 :** représentation schématique du modèle à deux couches et variation du potentiel électrique à travers l'interface.

Les équations de base (II-21), (II-34) expriment les relations entre les charges et les potentiels :

$$\sigma_0 = FN_s \frac{\left(\frac{[H^+]}{K^+}\right) \exp(-e\psi_0 / KT) - \left(K^- / [H^+]\right) \exp(e\psi_0 / KT)}{1 + \left(\frac{[H^+]}{K^+}\right) \exp(-e\psi_0 / KT) - \left(K^- / [H^+]\right) \exp(e\psi_0 / KT)} \quad (II-21)$$

$$\sigma_d = -11.72 \sqrt{C} \sinh(0.0194 \psi_d) \quad (II-34)$$

Ces deux équations font apparaître quatre variables interfaciales ( $\sigma_0$ ,  $\sigma_d$ ,  $\psi_0$ ,  $\psi_d$ ), deux variables caractérisant le milieu (le pH et la concentration de l'électrolyte C) et des grandeurs caractéristiques de la surface (les constantes d'acidité  $K^+$ ,  $K^-$  et le nombre total de sites de surface  $N_s$ ).

Les grandeurs accessibles à la mesure sont la charge  $\sigma_0$  en fonction du pH, le potentiel de la couche diffuse  $\psi_d$ , assimilé au potentiel électrocinétique  $\zeta$ , la densité totale des sites réactifs  $N_s$ .

Les constantes d'équilibres  $K^+$ ,  $K^-$  sont déterminées par des procédures graphiques ou numériques à partir des grandeurs pH,  $\sigma_0$ ,  $N_s$  à différentes concentrations d'électrolytes de nature variable.

Les équations du système sont :

- \* l'équation d'état de la surface (Eq. II-21).
- \* l'expression de la charge de la couche diffuse (Eq. II-34).
- \* l'électro neutralité globale du système :  $\sigma_0 + \sigma_d = 0$ .
- \* la capacité  $C_s = \sigma_0 / (\psi_0 - \psi_d)$ .

Le système d'équation est résolu numériquement et permet le calcul des courbes  $\sigma_0 = f(\text{pH})$ .

Un accord semi-quantitatif avec les courbes expérimentales permet de rendre compte de la position du PCN de l'oxyde [25].

Cependant, il n'est pas possible d'ajuster convenablement les courbes  $\sigma_0 = f(\text{pH})$  et  $\zeta = f(\text{pH})$

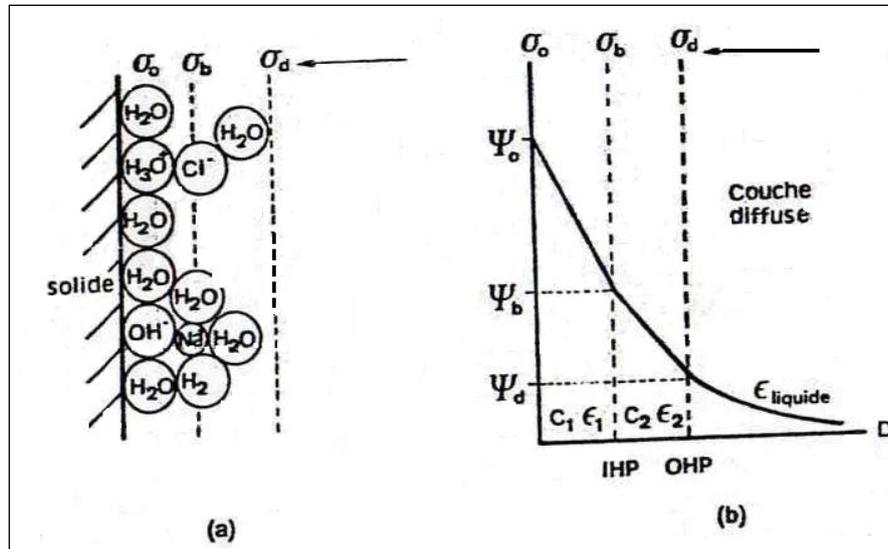
avec le même ensemble de paramètres. De façon générale, les charges de surface  $\sigma_0$  calculées sont très inférieures à celles mesurées par titrage. Ceci laisse supposer que la charge de surface est partiellement compensée par une charge située à l'intérieur de la couche de Stern qui contribue à abaisser le potentiel électrocinétique.

### **II.2.3.2. Modèle de complexation sur sites (triple couche) :**

Le modèle repose sur l'idée que la charge de surface de l'oxyde, due à l'adsorption/désorption de protons, est partiellement écrantée vis-à-vis de la solution par la présence de contre-ions de l'électrolyte dans la couche de Stern [26-27]. Ces ions sont supposés former avec les sites de surface des « complexes » assimilables à des paires d'ions, mais sans qu'un type particulier de liaison soit défini. C'est pour quoi ces ions sont dites spécifiquement adsorbés pour indiquer seulement qu'ils peuvent pénétrer dans la couche de Stern, que les interactions soient spécifiques ou non.

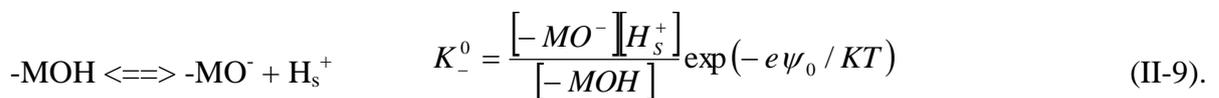
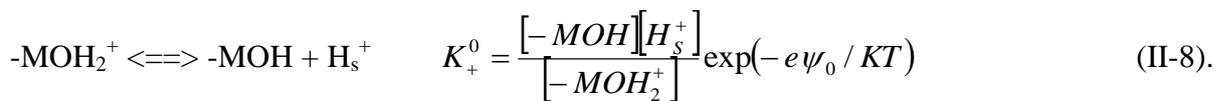
Les ions spécifiquement adsorbés sont difficilement localisables. Ils sont supposés résider sur un plan moyen  $b$ , à l'intérieur de la couche de Stern, d'où l'introduction d'une troisième couche.

Ce plan est identifié comme le plan interne de Helmholtz (IHP) porteur de la charge électrique  $\sigma_b$  (Fig. 2.7), où le plan b est séparé de la surface par une distance de l'ordre du rayon ionique des ions adsorbés [26].

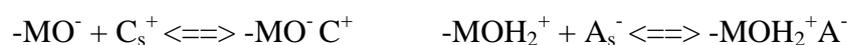


**Figure. 2.7 :** représentation schématique de l'interface oxyde-solution indiquant (a) la localisation des espèces chargées sur des plans idéalisés ; (b) la décroissance du potentiel à partir de la surface [26].

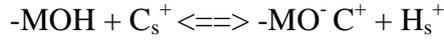
La modélisation consiste à considérer que la charge de surface de l'oxyde est non seulement acquise par des équilibres d'adsorption / désorption de proton.



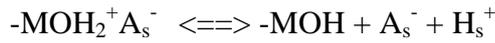
Mais aussi par des équilibres de complexation de cations ou d'anions :



Qui peuvent être combinés avec les précédents et écrits sous la forme :



$$K_C = \frac{[-\text{MO}^- \text{C}^+][\text{H}^+]}{[-\text{MOH}][\text{C}_s^+]} \exp[-e(\psi_0 - \psi_b)/KT] \quad (\text{II-51}).$$



$$K_C = \frac{[-\text{MOH}][\text{A}^-][\text{H}^+]}{[-\text{MOH}_2^+ \text{A}^-]} \exp[-e(\psi_0 - \psi_b)/KT] \quad (\text{II-52}).$$

Les équations (II-51) et (II-52) rendent compte du fait que la complexation est liée aux équilibres acide base de surface et qu'elle intervient, en plus des équilibres d'adsorption/désorption des protons. Dans le mécanisme de génération de la charge électrique. La charge  $\sigma_0$  évaluée par titrage protométrique, représente dans ces conditions le nombre de protons émis ou consommés par toutes les réactions dans la couche Stern et pas seulement ceux mis en jeu par la formation des espèces  $-\text{MO}^-$  et  $-\text{MOH}_2^+$ .

Ainsi, tous les ions qui participent à l'établissement des charges  $\sigma_0$  et  $\sigma_b$  sont appelés ions déterminant le potentiel (IDP), bien que cette dénomination soit souvent réservée aux seuls ions  $\text{H}^+$  et  $\text{HO}^-$ .

La charge  $\sigma_0$  est exprimée par :

$$\sigma_0 = (F/A) ([-\text{MOH}_2^+] + [-\text{MOH}_2^+ \text{A}^-] - [-\text{MO}^-] - [-\text{MO}^- \text{C}^+]) \quad (\text{II-53}).$$

La charge écrantée par la complexation,  $\sigma_b$ , est donnée par :

$$\sigma_b = (F/A) ([-\text{MO}^- \text{C}^+] - [-\text{MOH}_2^+ \text{A}^-]) \quad (\text{II-54}).$$

et le reste de la charge est compensée par celle de la couche diffuse :

$$\sigma_d = (F/A) ([-\text{MO}^-] + [-\text{MOH}_2^+]) \quad (\text{II-55}).$$

qui peut aussi être calculée selon l'équation (II-33).

Le bilan d'électro neutralité s'écrit :  $\sigma_0 + \sigma_b + \sigma_d = 0$  (II-56).

La charge maximale de surface est donnée par :

$$\sigma_{\max} = (F/A) N_s$$

$$\sigma_{\max} = (F/A) ([-\text{MOH}_2] + [-\text{MOH}_2^+ \text{A}^-] + [-\text{MO}^-] + [-\text{MO}^- \text{C}^+])$$
 (II-57).

Les potentiels  $\psi_0$ ,  $(\psi_0 - \psi_b)$  sont reliés à la charge de surface au moyen de la capacité interfacial Eq (II-47).

Le système de 11 équations (dans le cas d'un seul électrolyte) est résolu numériquement [26-23-21] Pour ajuster les courbes expérimentales  $\sigma_0 = f(\text{pH})$  et  $\zeta = f(\text{pH})$  à partir des données expérimentales qui sont le pH, la concentration en électrolyte, la densité totale des sites de surface, l'aire totale A, la température. Les autres paramètres nécessaires sont les capacités différentielles, considérées constantes dans les différentes zones de l'interface, et les constantes d'équilibres (II-14) (II-17) (II-51) (II-52). La capacité  $C_2$  est optimisée à  $0.2 \text{ F m}^{-2}$  et le paramètre ajustable est la capacité  $C_1$ . Les constantes d'équilibres sont déterminées par des procédures d'optimisation graphique ou numérique, à partir des données expérimentales :

$\sigma_{\max}$  et courbes  $\sigma_0 = f(\text{pH})$  obtenues pour différentes concentrations en électrolyte.

Les principales difficultés de l'application du modèle résident dans le grand nombre de paramètres mis en jeu et plus particulièrement dans la détermination des constantes d'équilibres d'ionisation de surface.

### II.3. Stabilité cinétique des dispersions :

La stabilité des dispersions diluées de particules vis-à-vis de l'agrégation et la floculation est décrite par la théorie DLVO (Dejarguin, Landau, Vverwey, Overbeek). Elle établit le bilan des forces agissant entre les particules et permet de déterminer la hauteur de la barrière énergétique susceptible d'éviter le contact permanent. C'est en ce sens que la stabilité des dispersions est dite « cinétique ». Les forces en jeu sont de deux types :

- des forces répulsives résultent de l'interaction des double-couches électriques et sont gouvernées par la physico-chimie du système. On a vu que la charge de surface et l'étendue de la couche diffuse de contre ions sont reliées au pH et à la force ionique de la solution.

- des forces attractives (forces de London-Van der Waals) sont omniprésentes et ne dépendent que de la nature des matériaux en présence.

Comment interviennent ces forces au cours du rapprochement des particules sous l'effet des collisions browniennes ?

Il paraît cependant utile de décrire qualitativement les phénomènes afin de comprendre les mécanismes impliqués dans ce type d'interaction.

### II.3.1. Forces de Van der Waals :

Ces forces, toujours présentes et toujours attractives entre particules de même nature, résultent des fluctuations des interactions dipolaires au niveau moléculaire [8-28-29]. L'énergie potentielle d'interaction varie avec la distance de séparation  $r$  des dipôles selon une loi en  $r^{-6}$ .

La sommation des interactions de paires entre objets macroscopiques (au regard des dimensions moléculaires) fournit une expression de l'énergie d'interaction en  $r^{-2}$ .

Dans le cas de deux sphères identiques, de rayon  $a$ , dont les surfaces sont distantes de  $D$  (distance centre à centre  $R=D+2a$ ), l'énergie potentielle d'interaction s'écrit [30] :

$$V_A = -A/6 \left[ \frac{2a^2}{(R^2 - 4a^2)} + \frac{2a^2}{R^2} + \ln \frac{(R^2 - 4a^2)}{R^2} \right] \quad (\text{II-58})$$

$A$  est la constante effective de Hamaker pour le système.

Elle dépend des constantes de Hamaker des particules et du milieu de dispersion. Pour des objets en interaction dans le vide, la constante de Hamaker est définie [8-28-29] par :

$$A = \pi^2 C \rho_1 \rho_2 \quad (\text{II-59})$$

$\rho_1$  et  $\rho_2$  sont les nombres d'atomes par unité de volume dans les deux objets,  $C$  est le coefficient de l'interaction potentielle de paires d'atomes ( $V = -C r^{-6}$ ).

Pour des particules 1 dans un milieu de dispersion 2, la constante effective de Hamaker s'écrit de façon approchée :

$$A \approx \left( \sqrt{A_1} - \sqrt{A_2} \right)^2 \quad (\text{II-60})$$

Les valeurs individuelles des constantes A sont en général de l'ordre de quelques kT ( $3.5$  à  $8.10^{-2}$  J pour les oxydes,  $3.7 \cdot 10^{-20}$  J pour l'eau) [8-28-29].

Pour les petites distances entre les surfaces ( $D/a \ll 1$ ), l'énergie d'interaction peut être convenablement approchée par [30] :

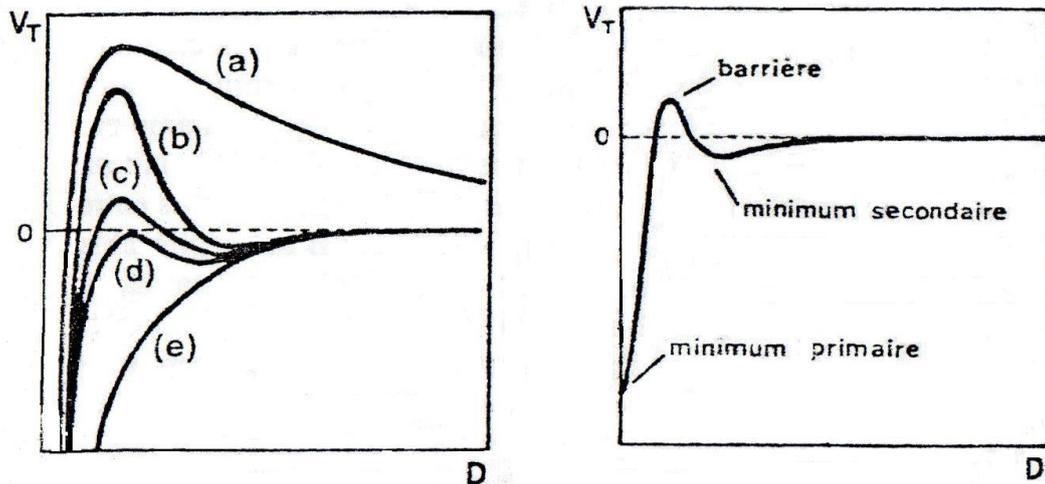
$$V_A = -1/12 (L/D + 2 \ln D/L) \quad \text{où} \quad L = a + 3D/4 \quad (\text{II-61})$$

A grande séparation (10 à 100 nm), les forces intermoléculaires de London-Van der Waals varient selon la puissance  $-7$  de la distance (effet de retard). Cet effet de retard est dû au fait que les interactions intermoléculaires se propagent sous forme d'un champ électromagnétique complexe [28]. La principale conséquence de l'effet de retard est de limiter la portée des forces de Van der Waals. Cet effet ne joue cependant aucun rôle tant que l'on considère des interactions à relativement courte distance.

### II.3.2. Energie potentielle totale de l'interaction :

Le calcul de l'énergie potentielle  $V_T$  de l'interaction des particules est la base de la théorie DLVO [31]. L'énergie totale de l'interaction est la somme des énergies d'attraction et de répulsion  $V_T = V_A + V_R$  (fig. 3.6)

L'énergie  $V_R$  varie de façon exponentielle avec la distance entre les surfaces. Elle dépend du pH et de la force ionique à travers la valeur du potentiel  $\psi_0$  (ou  $\psi_d$ ) et du terme  $\kappa$ .  $V_A$  est en première approximation insensible aux conditions physico-chimiques du milieu et varie selon une puissance inverse de la distance. Par suite,  $V_A$  prédomine toujours aux faibles distances d'approche et il en résulte à courte distance (1 à 2 nm), une chute importante de l'énergie d'interaction qui devrait faire tendre  $V_T$  vers moins l'infini. En fait, aux très courtes distances, les forces répulsives dues à l'interpénétration des couches de solvant fortement orientées (forces structurales) et celles dues au recouvrement des nuages électroniques (forces de Born) l'emportent sur les forces de Van der Waals [32-33], si bien qu'un minimum (minimum primaire) apparaît dans la variation de  $V_T$  avec la distance (Fig. 3.6)



**Figure. 3.6 :** Diagrammes schématiques d'énergie d'interaction  $V_T = V_A + V_R$  en fonction de la distance. (a) Les surfaces se repoussent fortement ;(b) les surfaces sont en équilibre stable dans le minimum secondaire s'il est assez prononcé ;(c,d) les surfaces, en équilibre instable, donnent lieu à une agrégation limitée et une floculation lente des particules ; (e) les surfaces s'attirent fortement et les particules floculent rapidement.

Selon les conditions physico-chimiques de la dispersion (pH, force ionique), différentes situations sont à envisager :

1. Pour des surfaces fortement chargées en présence d'électrolyte dilué, donc pour de grandes valeurs de la longueur de Debye  $\kappa^{-1}$ , les particules se repoussent d'autant plus fortement qu'elles se rapprochent. La barrière d'énergie, correspondant au maximum de  $V_T$  (Fig.3.6 a), atteint quelques dizaines à une centaine de  $kT$  et évite l'agrégation des particules qui sont maintenues dans un état de dispersion cinétiquement stable.
2. Si la charge de surface est faible et la force ionique élevée, l'énergie d'interaction est proche de la variation de l'énergie de Van der Waals (Fig.3.6 e). Le système est attractif quelle que soit la distance entre les particules et leurs floculations est rapide.
3. Pour des surfaces fortement chargées en présence d'électrolyte concentré, la variation d'énergie totale présente, avant la barrière, un faible minimum (minimum secondaire) (Fig.3.6 b). Les particules se repoussent aux faibles distances d'approche, mais peuvent demeurer à une distance d'équilibre correspondant à celle du minimum secondaire sans qu'elles floculent.

A mesure que la barrière d'énergie s'abaisse, l'agrégation des particules est possible sinon favorisée.

Pour une taille donnée de particules, la hauteur de la barrière énergétique dépend essentiellement des facteurs suivants :

1. la concentration et la charge des ions de l'électrolyte : leur augmentation provoque la diminution de  $V_R$  par abaissement de la longueur de Debye  $\kappa^{-1}$  ( $\kappa$  est proportionnel à  $z\sqrt{C}$ ). Un électrolyte sera donc d'autant plus flocculant que sa concentration et la charge des ions sont importantes (Règle de Schulze et Hardy [34].)
2. la charge de surface : donc le potentiel électrique, un potentiel élevé augmente  $V_R$  sans changer  $V_A$  et par conséquent élève la position du maximum  $V_M$ .

On remarquera cependant que l'énergie des forces de Van der Waals est d'autant plus forte que la taille des particules est grande.

### II.3.3. Energie (tension) de surface et énergie interfacial :

Il s'agit de l'énergie (ou tension) interfacial dans le cas d'une interface liquide/liquide ou liquide/solide, cette grandeur dont la dimension est  $[MT^{-2}]$ , est une énergie par unité d'aire, qui s'exprime en  $mJ\ m^{-2}$  ou en  $erg\ cm^{-2}$ . C'est l'énergie nécessaire pour accroître réversiblement et de façon isotherme une surface d'une quantité unitaire. Si  $\partial G$  est la variation de l'enthalpie libre qui accompagne la formation de la quantité de surface  $\partial A$ , il vient  $\gamma = (\partial G / \partial A)_{P,T,n}$

### II.3.4. Abaissement de l'énergie interfacial par adsorption :

L'enthalpie libre d'un système peut être décomposée en deux termes relatifs à son sein (c) et à sa surface (s) :  $G = G^C + G^S$ . Chaque terme s'exprime par :

$$G^C = U + PV - TS + \sum \mu_i n_i \quad (II-62)$$

$$G^S = U^S + \gamma A - TS^S + \sum \mu_i n_i^S \quad (II-63)$$

Dans l'espace bidimensionnel constitué par la surface, le terme PV et sa différentielle VdP n'ont pas de signification physique et peuvent être négligés. La différenciation de l'expression de  $G^S$  donne :

$$dG^S = -S^S dT + A d\gamma + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i^S + \sum n_i^S d\mu_i \quad (II-64)$$

Des deux principes de la thermodynamique, il vient :

$$dG = (\partial G/\partial T) dT + (\partial G/\partial P) dP + (\partial G/\partial n) dn \quad (\text{II-65})$$

Soit :

$$dG^S = -S^S dT + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i^S \quad (\text{II-66})$$

En retranchant (II-66) de (II-64), on obtient :  $A d\gamma + \sum n_i^S d\mu_i = 0$ , expression plus connue sous la forme :

$$d\gamma = -(\sum n_i^S/A) d\mu_i = -\sum \Gamma_i d\mu_i \quad (\text{II-67})$$

$\Gamma_i$  est la densité d'adsorption du constituant  $i$  à la surface. L'équation (II-67) est l'équation d'adsorption de Gibbs. Elle montre l'influence de la composition de la zone de surface sur la tension interfaciale. Cette relation est l'analogue de la relation de Gibbs-Duhem,  $\sum n_i d\mu_i = 0$ , obtenue de la même façon à partir de l'expression :

$$dG^c = VdP - S dT + \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i \quad (\text{II-68})$$

qui s'applique aux phases massives en négligeant l'énergie de surface.

L'équation (II-67) montre que l'adsorption de substances (augmentation de  $\Gamma$ ) abaisse la tension interfaciale.

Dans le cas d'oxydes, l'équation d'adsorption de Gibbs (II-67) permet d'exprimer la variation de la tension interfaciale de particules en présence d'une solution de base XOH (ou d'acide HY) et d'un électrolyte XY [35-37] selon :

$$d\gamma = -(\Gamma_H - \Gamma_{OH}) d\mu_{XOH} - (\Gamma_X - \Gamma_Y) d\mu_{XY} \quad (\text{II-69})$$

( $\Gamma$ , densité d'adsorption, nombre de moles adsorbées par unité de surface.)

L'adsorption ayant lieu sur une surface chargée, il faut faire intervenir le potentiel électrochimique des espèces adsorbées,  $\mu_i^*$  ( $\mu_i^* = \mu_i + z_i F\psi$ ). En négligeant l'adsorption spécifique des ions  $X^+$  et  $Y^-$ , à force ionique constante et élevée ( $[XY] \gg [XOH]$ ,  $d\mu_X = 0$ )

L'équation (II-69) s'écrit :

$$d\gamma = -(\Gamma_H - \Gamma_{OH}) d\mu_{OH}^* \quad (\text{II-70})$$

La charge de surface s'exprime selon  $\sigma_0 = F (\Gamma_H - \Gamma_{OH})$  et l'équation (II-7) devient :

$$d\gamma = -(\sigma_0/F) d\mu_{OH} - \sigma_0 d\psi_0 \quad (II-71)$$

$\psi_0$  est le potentiel électrique de surface.

Cette dernière relation montre d'une part que la tension interfaciale est maximum au PCN pour lequel  $\sigma_0$  et  $\psi_0$  sont nuls. Et d'autre part, qu'il existe une contribution chimique et une contribution électrique à l'abaissement de la tension interfaciale. Puisque la charge et le potentiel de surface sont directement liés au pH et à la force ionique du milieu, l'énergie de surface du solide doit être contrôlée par ces paramètres.

La variation de l'énergie interfaciale de différents oxydes est calculée à partir de l'intégration des courbes expérimentales  $\sigma=f(\text{pH})$  à différentes forces ioniques [35-36]. La variation est analogue à celle calculée après intégration de l'équation (II-71) [36], on évaluant la contribution chimique  $d\mu_{OH}$  selon le modèle de Langmuir et la contribution électrique au moyen de l'équation de Graham Eq (II-33). Une forte réduction de la tension interfaciale oxyde-solution, qui peut tendre vers zéro et même devenir négative, est donc prévue à haute force ionique et loin du PCN de l'oxyde.

Puisque l'adsorption provoque la diminution de l'énergie interfaciale et que la dispersion spontanée du système correspond à  $\gamma < 0$ , le critère de stabilité,  $\gamma = 0$  doit être caractérisé par la valeur de pH correspondant au point de tension superficielle nulle (PTSN) [37].

On peut définir deux PTSN du fait que l'adsorption des IDP peut avoir lieu de part et d'autre du PCN en générant une charge positive ou négative.

L'intégration de l'équation (II-71) permet le calcul du PTSN.

Selon la valeur de  $\gamma_0$  (énergie de surface à son PCN) on aura, pour des conditions expérimentales fixées (I, pH), un macrosystème biphasé dans lequel l'interface d'étendue minimum est atteint après évolution en suspension ( $\text{PCN} \leq \text{pH} < \text{PTSN}$  dans le cas d'une surface négativement chargée,  $\gamma > 0$ ) ou, si  $\text{pH} \geq \text{PTSN}$ ,  $\gamma \approx 0$  une dispersion thermodynamiquement stable dans laquelle l'évolution de la taille ne doit pas se manifester.

## **II.4. Réaction à l'interface, adsorption :**

L'interface oxyde-solution est une zone réactionnelle privilégiée et des espèces dissoutes telles que des cations métalliques, des anions, des molécules neutres sont susceptibles de s'y fixer et de s'adsorber.

L'importance de l'adsorption (ou de la sorption si la quantité de matière fixée dépasse le stade de la monocouche) est donc considérable et il est utile de connaître le mécanisme de l'interaction entre la surface des particules d'oxydes et des espèces en solution.

Les groupes hydroxylés, qui sont responsables du développement de la charge électrostatique de surface, peuvent aussi constituer des sites de coordinations pour des cations en solution ou être substitués par des anions (coordination de surface). Ils sont parfois des sites de nucléation de phases solides (précipitation de surface). Divers mécanismes sont donc impliqués dans le phénomène d'adsorption. La plupart d'entre eux peuvent être décrits au moyen de concepts classiques de la chimie de coordination. Toutefois, l'adsorption présente des spécificités liées au fait que l'un des partenaires de l'interaction est un solide dont la structure et les propriétés physiques peuvent jouer un rôle important. En effet, l'adsorption ne concerne souvent que la surface des particules, mais lorsqu'il existe dans le solide une mobilité ionique (échangeurs d'ions) ou électronique (composés à valence mixte), les réactions de surface (en général acido-basiques) engendrent dans le cœur des particules des phénomènes qui se manifestent par des échanges ioniques et/ou électroniques à travers l'interface solide-solution.

### **II.4.1. Adsorption des cations métalliques :**

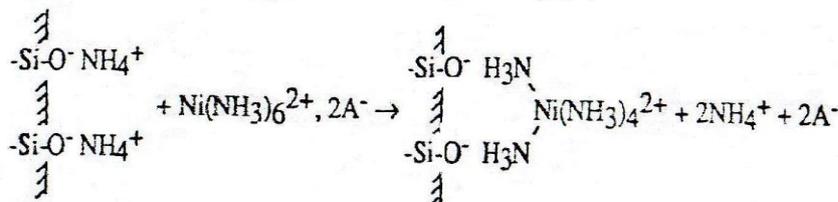
On a vu que la surface des particules d'oxyde en suspension aqueuse présente des groupes hydroxylés, porteurs de charges positives ou négatives, qui modifient localement les propriétés de l'eau dans la couche de solvation. Ces caractères, qui dépendent directement de l'acidité de la solution, sont à l'origine de l'interaction entre la surface et les cations en solution. L'adsorption comme beaucoup d'autres phénomènes déjà rencontrés, est donc en étroite relation avec l'acidité du milieu, quelle que soit la nature de l'oxyde et celle du cation en solution. En effet, le pH fixe à la fois le taux d'hydrolyse du cation en solution et la charge de surface de l'oxyde. Il convient cependant de distinguer plusieurs types d'interaction selon la nature de la liaison établie entre l'ion adsorbé et la surface.

### II.4.1.1. Interaction électrostatique, complexes à sphère externe :

Des cations hydrolysables et structurants, tels  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , s'adsorbent sur des oxydes lorsque la surface est négativement chargée ( $\text{pH} > \text{PCN}$ ). Les ions sont attirés vers la surface par des forces non spécifiques : contraintes électrostatiques, solvation préférentielle dans la couche d'hydratation fortement structurée de la surface. Ces ions, contraints à résider dans la couche de solvation de la surface où leur mobilité est restreinte, sont dits « physisorbés ».

Le même type d'interaction intervient aussi avec des complexes très stables de divers cations ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ). A forte concentration en ammoniac, les complexes  $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  prédominent en solution et sont adsorbés sur différents substrats.

La surface négativement chargée des oxydes se comporte en fait en contre-ion du complexe cationique  $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) en formant tout au plus des paires d'ions :



Des complexes métalliques très stables comportant des ligands très volumineux peuvent paraître spécifiquement adsorbés sans que leur sphère de coordination soit modifiée. La grande taille des ligands et leur polarisabilité permettent en fait une contribution significative des forces de Van der Waals à l'énergie d'adsorption.

Dans ce type d'interaction, il n'y a pas de modification de la sphère de coordination des cations adsorbés. Ils sont en fait mieux solvatés par la couche d'hydratation de la surface que par l'eau « liquide », au sein de la solution.

En termes de chimie de coordination, les ions cuivriques par exemple forment avec la surface des paires d'ions (surface négativement chargée) ou des complexes à sphère externe en mettant probablement en jeu des liaisons hydrogène entre les groupes hydroxylés de la surface et des molécules d'eau de coordination du cation par l'intermédiaire du ligand pontant  $[\text{H}_3\text{O}_2]$ :



## **Bibliographie:**

- [1] G.A. Parks, Chem. Rev. 65, 177 (1965).
- [2] F.J. Micale, D. Kiernan, A.C. Zettlemoyer, J. Colloid Interface Sci. 105, 570 (1985).
- [3] G.A. Parks, P.L. De Bruyn, J. Phys. Chem. 66, 967 (1962).
- [4] E. McCafferty, A.C. Zettlemoyer, Disc. Faraday Soc. 52, 239 (1971).
- [5] M.L. Hair, W. Hertl, J. Phys. Chem. 73, 4269 (1969).
- [6] Y.G. Bérubé, P.L. De Bruyn. J. Colloid Interface Sci. 28, 92 (1968).
- [7] B. W. Ninham, Pure and Appl. Chem. 53, 2135 (1981).
- [8] J. Israelachvili, Intermolecular and Interface Forces, Academic Press (1985).
- [9] Y.G. Bérubé, P.L. De Bruyn. J. Colloid Interface Sci. 27, 305 (1968).
- [10] L.G. Fokking, A. De Keizer, J. Lyklema, J. Colloid Interface Sci. 118, 454 (1987).
- [11] R. Sprycha, J. Colloid Interface Sci. 102, 173 (1984).
- [12] J. Lyklema, J. Colloid Interface Sci. 99, 109 (1984).
- [13] A. Breeuwsma, J. Lyklema, Discuc. Faraday Soc. 52, 324 (1971).
- [14] J. Lyklema, J. Electroanal. Chem. 37, 53 (1972).
- [15] R. Sprycha, M. Kosmulski, Szczypa. J. Colloid Interface Sci. 128, 88 (1989).
- [16] T.W. Healy, D.E. Yates, L.R. White, D. Chan, J. Electroanal. Interface Electrochem. 80, 57 (1977).
- [17] P.C. Hiemenz, Principles of Colloid and Surface Chemistry, M. Dekker Ed. (1977) 366.
- [18] D.J. Shaw, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, 3th Ed., Butter-worths (1980) 152.

- [19] J. Lyklema, in *Colloid Dispersions, Fundamentals of Electrical Double layer in Colloidal systems*, J.W. Goodwin Ed., The Royal Society of Chemistry, London, (1982).
- [20] S. Levine, A.L. Smith, *Discus. Faraday Soc.* 52, 290 (1971).
- [21] L.K. Koopal. W.H. Van Riemsdijk, M.G. Roffey, *J. Colloid Interface Sci.* 118, 117 (1987).
- [22] Y.G. Bérubé. P.L. De Bruyn, *J. Colloid Interface Sci.* 27, 305 (1968).
- [23] J. Westall, H. Hohl, *Adv. Colloid Interface Sci.* 12, 265 (1980).
- [24] A. Haworth, *Adv. Coll. Interface Sci.* 32, 43 (1990).
- [25] G.Y. Onoda, J.A. Casey, *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, L.L. Hench and D.R. Ulrich Ed., Wiley and Sons, New York (1984) 374.
- [26] J.A. Davis, R.O. James, J.O. Leckie, *J. Colloid Interface Sci.* 63, 480 (1978).
- [27] D.E. Yates, S. Levine, T.W. Healy. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 70, 1807 (1978).
- [28] R.J. Hunter. *Foundations of Colloid Science*, Vol. 1. Clarendon Press. Oxford (1987).
- [29] P.C. Hiemenz, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. M. Dekker (1977).
- [30] J. Th. Overbeek, *J. Colloid Interface Sci.* 58, 408 (1977).
- [31] J. Th. Overbeek, *Adv. Colloid Interface Sci.* 16, 17 (1982).
- [32] B.W. Ninham, *Pure and Appl. Chem.* 53, 2135 (1981).
- [33] D.L. Feke, N.D. Prabhu, J. Adin Mann Jr, J. Adin Mann III, *J. Phys. Chem.* 88, 5735 (1984).
- [34] J. Th. Overbeek, *Pure and Appl. Chem.* 52, 1151 (1980).
- [35] S.M. Ahmed. *Can. J. Chem.* 44, 1663 (1966).
- [36] S.M. Ahmed. *J. Phys. Chem.* 73, 3546 (1969).

[37] R.J. Stol. P.L. De Bruyn. *J. Colloid Interface Sci.* 75, 185.81 (1980).

## **Chapitre III.**

### **Technique de dépôt SILAR**

### **III.1. Introduction :**

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt.

Les méthodes physiques incluent le dépôt à vapeur physique dite "PVD" (Eng. Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, épitaxie par jet moléculaire "MBE", et la pulvérisation Cathodique "Sputtering".

Les méthodes chimiques incluent, les méthodes à dépôt en phase gazeuse et les techniques à solution.

Les méthodes en phase gazeuse sont le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) [1], et l'épithaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE) [2], tandis que les méthodes de spray pyrolyse [3, 4, 5, 6], sol-gel [7, 8], spin-coating [9], dip-coating [10] et SILAR [11, 12, 13] emploient des solutions comme précurseurs.

La technique SILAR est une des nouvelles méthodes de dépôt chimique en solution qui peut être vue comme version modifiée de la technique CBD. Dans cette dernière, le dépôt des couches minces semi-conductrices de sulfures métalliques a lieu en raison du maintien du substrat en contact avec les espèces chimiques diluées en solution. La formation des couches sur les substrats se produit lorsque le produit ionique excède le produit de solubilité. Cependant, ceci résulte en la formation d'un précipité inutile dans le volume de la solution qui ne peut être éliminé (perte de matériaux). C'est dans le but de remédier à cette contrainte, que la technique SILAR à été introduite [11].

Dans cette modification de la CBD, les couches minces sont obtenues par immersion du substrat dans des précurseurs cationiques et anioniques placés séparément et par rinçage à l'eau désionisée entre chaque immersion. Le temps de rinçage est d'une grande importance pour la formation de la couche ionique. La formation d'un précipité (perte de réactifs) est donc évitée dans la méthode SILAR.

En dépit de simplicité, la technique SILAR présente plusieurs avantages [12] :

1. Elle offre une façon extrêmement facile de doper les films avec n'importe quel élément dans n'importe quelle proportion en le rajoutant simplement sous une forme donnée au précurseur cationique.
2. Au contraire des techniques de transport chimique à courte distance en tube fermé, la technique ne nécessite ni une cible et/ou des substrats de hautes qualités, ni une certaine qualité de vide, ce qui est un réel avantage si la technique est utilisée pour des applications industrielles.
3. Le taux de dépôt et l'épaisseur des couches peuvent être facilement contrôlés dans une large mesure en variant les cycles de dépôt.
4. Le fait que la technique travaille à la température ambiante, permet d'obtenir des dépôts sur les matériaux les moins robustes.
5. Il n'existe pas de restrictions sur le choix du substrat, sur ses dimensions ou le profil de sa surface. Donc, n'importe quelle surface solide ayant un accès libre à la solution sera un substrat convenable pour le dépôt.

De plus, c'est une méthode relativement bon marché, simple et convenable pour le dépôt sur de grandes surfaces. Les matériaux de dépôt communément disponibles et pas chers. Du fait que les blocs de construction soit des ions, les paramètres de préparation sont facilement contrôlables et des structures de grains de bonnes orientations peuvent être obtenues.

Il y a également plusieurs inconvénients de ce processus relativement à d'autres techniques de dépôt [13] :

1. la durée du cycle est beaucoup plus lente en raison de la lente étape du rinçage requise, signifie que les films préparé par SILAR prennent un peut plus de temps.
2. le taux de croissance pour un cycle de déposition est de l'ordre de 1-3 Å.
3. une très forte contamination par oxygène pour les films chalcogénide déposés tel que ZnS.
4. l'instabilité de quelque substrats importants (Si, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dans des solutions aqueuses et souvent dans des précurseurs alcalin à également été un inconvénient de la technique SILAR.
5. la technique n'est pas encore utilisée à l'échelle industrielle faute d'optimisation.

### III.2. Concept de produit de solubilité (SP), produit ionique (IP) :

Quand on met un sel soluble AB dans un solvant tel que l'eau (H<sub>2</sub>O), on a une solution saturée qui contient les ions A<sup>+</sup> et B<sup>-</sup> en contact avec le solide AB non dissous, et un équilibre est établi entre la phase solide et les ions dans la solution tel que :



En appliquant la loi d'action de masse :

$$K = [C_A^+, C_B^-] / C_{AB} \quad (\text{III-2})$$

Où C<sub>A</sub><sup>+</sup>, C<sub>B</sub><sup>-</sup>, C<sub>AB</sub> sont les concentrations de A<sup>+</sup>, B<sup>-</sup>, AB respectivement dans la solution.

La concentration du solide pure est un nombre constant, exemple :

$$C_{AB}(S) = \text{cste} = K' \quad (\text{III-3})$$

$$K = [C_A^+, C_B^-] / K' \quad (\text{III-4})$$

$$K K' = C_A^+ \cdot C_B^- \quad (\text{III-5})$$

Comme K et K' sont des constantes, le produit K K' est aussi une cste, on le notera par K<sub>S</sub>, donc (III-5) devient :

$$K_S = C_A^+ \cdot C_B^-$$

La constante K<sub>S</sub> est appelé produit de solubilité (SP) et (C<sub>A</sub><sup>+</sup> · C<sub>B</sub><sup>-</sup>) est appelé le produit ionique (IP).

Quand la solution est saturée, on aura SP=IP.

Quand IP > SP par exemple IP / SP = S >1, la solution est sursaturée avec (S degré de sursaturation), alors une précipitation se produit et les ions se combinent sur le substrat pour former des nucléides.

La température des solvants et la taille des particules (Skoog et West 1963, Alexeyev 1971 ; Pietrzyk et Frank 1974 ; Lincor et Borges 1992) affectent le produit de solubilité.

Pour chaque formation de film mince, il y a un nombre minimum d'ions ou molécules, qui produisent une phase statique en contact avec la solution, nommé nucléus. La nucléation sur la

surface du substrat commence l'homogénéité local. Le taux auquel les noyaux se forme a la surface du substrat depond du degré de sursaturation. On suppose que la formation des centres de croissance stable sur la surface  $N(t)$  peut être exprimé en fonction du nombre total des sites actives sur la surface  $N_0$  par la loi :

$$N(t) = N_0[1 - \exp(-At)] \quad (\text{III-6})$$

Ou  $A$  est une constante du taux de nucléation, de ces centres de croissance stables, divers modèles sont proposés pour décrire la croissance bidimensionnelle (monocouche) ou tridimensionnelle (Lokhande 1991).

La croissance des particules, déjà présente dans la solution à lieu dans la deuxième étape, quand les noyaux ou d'autres particules de grain sont présents.

En cas de solides ioniques, le processus comporte le dépôt du cation et de l'anion sur les sites appropriés.



Ou  $n$  est le nombre minimum de  $A^+$  et  $B^-$  requis pour donner la phase stable  $(AB)_n$ .

Le taux de croissance est directement proportionnel à la sursaturation.

$$\text{Taux de croissance} = K_0' a (Q - S) \quad (\text{III-9})$$

ou  $a$  est la superficie du solide exposé et  $K_0'$  est la constante caractéristique du précipité particulier. Si la sursaturation est maintenue à de bas niveau dans toute la précipitation, relativement peu de noyaux seront formés, cela nous donnera un nombre restreint de grandes particules avec une sursaturation élevée, initialement plusieurs noyaux sont formés et la nucléation se produit par le processus de précipitation. En conséquence, il y a un très grand nombre de centres sur les quels le processus de croissance peut avoir lieu, les particules développées ne sont pas très grands et la suspension colloïdale est formée.

La suspension colloïdale est composée de plein de particules finement divisée dans une phase liquide, sous quelques circonstances, les particules colloïdales peuvent être ensemble et adhérentes à

d'autres, le résultat est un solide appelé précipité colloïdal formé par un processus appelé coagulation ou agglomération.

Les particules colloïdales une fois agglomérées ont des propriétés différentes d'un solide cristallin puisque les particules sont arrangées irrégulièrement.

La cinétique de croissance du procédé de dépôt d'une couche mince est de deux types :

- (i) croissance ion-by-ion où le procédé de dépôt comporte le dépôt d'ion par ion aux sites de nucléation sur les surfaces immergées.
- (ii) Selon Lundin et Kitaev (1965), la nucléation a lieu par l'adsorption des particules colloïdales et la croissance a lieu en raison de la coagulation de ces particules, donnant un film mince et adhérent.

### **III.3. Theoretical background of SILAR:**

La méthode **SILAR** (successive ionic layer adsorption and reaction), est principalement basée sur l'adsorption et la réaction des ions contenu dans les solutions et le rinçage entre chaque immersion avec de l'eau distillé a fin d'éviter la précipitation homogène dans la solution.

Le phénomène d'adsorption est le bloc constitutif fondamental de la méthode SILAR.

Le terme adsorption peut être définie comme une couche interfacielle entre deux phases d'un système, elle peut être prévue quand deux phases hétérogènes sont mises en contact telque gaz-solide, liquide-solide, gaz-liquide sont les trois systèmes d'adsorption possibles.

Dans la méthode SILAR on est uniquement concerné par l'adsorption dans le système liquide-solide.

L'adsorption est un phénomène de surface entre les ions et la surface du substrat et il est possible en raison de force d'attraction entre les ions dans la solution est la surface du substrat, ces forces peuvent être des forces cohésives ou des forces de van der waals ou des forces chimique attractives.

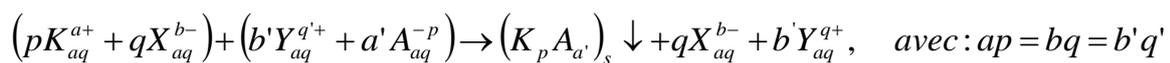
Les atomes ou les molécules de la surface du substrat ne sont pas entourés par des atomes ou des molécules de leur sorte de tous les cotés. Par conséquent, ils possèdent la force non équilibrée ou résiduelle et tiennent les particules du substrat. Ainsi, les atomes adsorbé peuvent tenir sur la

surface du substrat. Les facteurs telle que : température de solution, préssion, dimation du substrat affect le processus d'adsorption.

La réaction entre les atomes pré-adsorbé (cations) et les atomes nouvellement adsorbé (anions) forme les couches minces du matériau désiré.

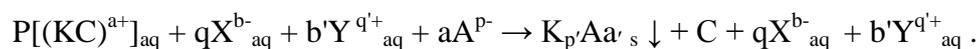
#### III.4. Principe de la méthode SILAR :

La méthode SILAR est principalement basé sur la réaction sequentielle à la surface du substrat, chaque reaction est suivie par un rinçage, ce qui permet d'avoir une réaction hétérogène entre la phase solide et les ions dissous dans la solution. Ce processus vise la croissance de couches minces ionique insoluble dans l'eau ou des composés à ion covalent du type  $K_p A_a$  par la réaction chimique hétérogène a l'interface solide-solution entre les cations adsorbé  $pK_a^+$  et les anions  $aA_p^-$  suivant la réaction :



Ou K represente les cations ( $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^+$ , etc), p represente le nombre des cations, a represente la valeur numerique de la charge porté par le cation, X est l'ion dans le précurseur cationique qui a une charge négative ( $X = SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  etc), q est le nombre de X dans le précurseur cationique, b la valeur numérique de la charge porté par X, b' le nombre de Y dans la solution anionique, q' la valeur numérique de la charge porté sur Y l'ion attaché à l'ion chalcogen, A est l'anion (O, Se, S, Te), a' le nombre d'anions , A ion chalcogen.

En présence d'agent complexant, la réaction précédente peut s'écrire sous la forme :



Ou C est l'agent compléxant.

### III.5. Etapes de la méthode SILAR :

**1. Adsorption :** dans cette première étape les cations présents dans la solution sont adsorbés à la surface du substrat et forment la double couche électrique de Helmholtz, cette dernière est constituée d'une couche interne (chargée positivement) et une couche externe (chargée négativement).

**2. Rinçage I :** dans cette étape l'excès d'ions adsorbés  $pK^{a+}$  est enlevé afin d'obtenir une double couche électrique saturée.

**3. Réaction :** durant cette étape, les anions provenant de la saturation anionique sont introduits dans le système. En raison de la faible stabilité du matériau, la substance solide  $K_pAa$  est formée à l'interface.

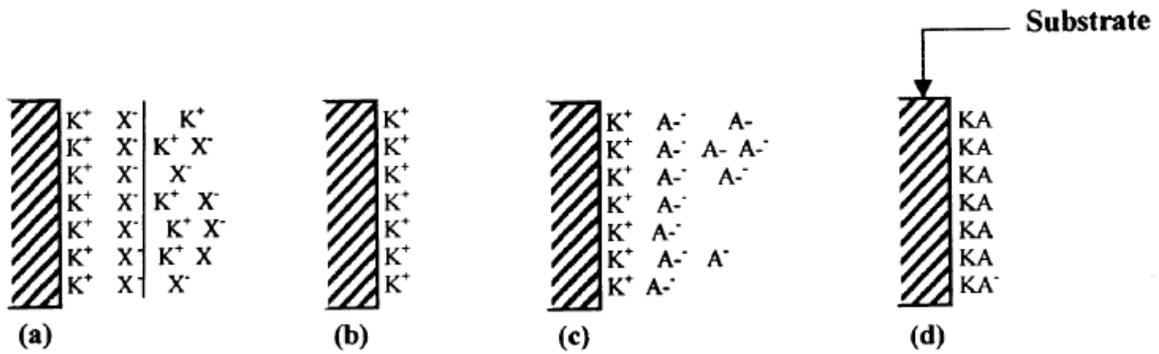
Ce processus implique la réaction avec les espèces  $pK^{a+}$  présentes en surface avec les précurseurs anioniques  $aA^{p-}$ .

**4. Rinçage II :** c'est la dernière étape dans le cycle, les espèces en excès ainsi que celles qui n'ont pas réagi seront supprimées.

En répétant ce cycle plusieurs fois, une couche mince du matériau  $K_pAa$  peut être obtenue où l'augmentation maximale de l'épaisseur d'une couche par cycle est théoriquement une monocouche du composé solide  $K_pAa$ .

On peut déterminer le taux de croissance en divisant l'épaisseur obtenue par le nombre de cycles, ceci nous permet d'obtenir une valeur numérique du taux de croissance sous les conditions données.

Le phénomène de croissance peut être affecté par : la qualité des solutions précurseurs, la valeur du pH, la concentration, le temps d'immersion et de rinçage, les agents complexants et les pré-traitements de surface affectent également le procédé de croissance.



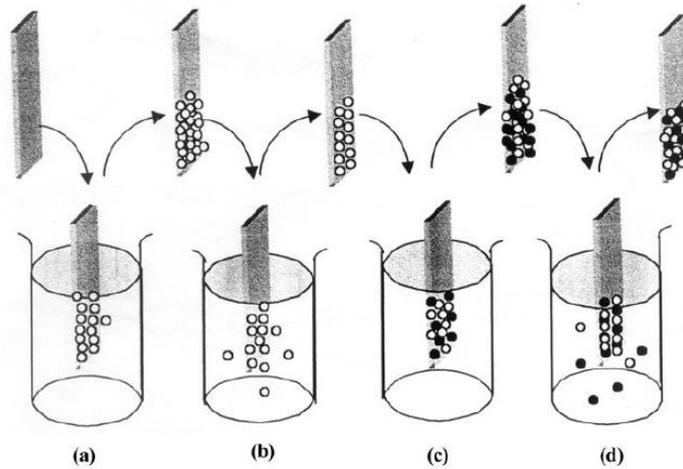
**Figure. 3.1 :** Schéma des processus de la technique SILAR : (a) adsorption de  $K^+X^-$  et la formation de la double couche électrique, (b) rinçage (I) enlève l'excès de  $K^+$  et  $X^-$  non absorbés, (c) réaction de  $A^-$  avec le cation  $K^+$  préadsorbé pour former  $KA$  et (d) rinçage (II) pour enlever l'excès des espèces non réagi et former le solide  $KA$  à la surface du substrat [2].

### III.6. Les systèmes de dépôt utilisés :

#### III.6.1. Système opérant manuellement :

Ce système ne requiert aucune source d'alimentation pour son fonctionnement. Dans ce système, quatre (ou plus) béchers de 50 ml de capacité contenant les solutions précurseurs et l'eau desionisée sont placées séparément. L'immersion et le rinçage des substrats se fait manuellement.

Le dépôt SILAR de couches suffisamment épaisses nécessite plusieurs heures, de ce fait un dépôt manuel pour certains matériaux n'est pas possibles pour une seule personne.

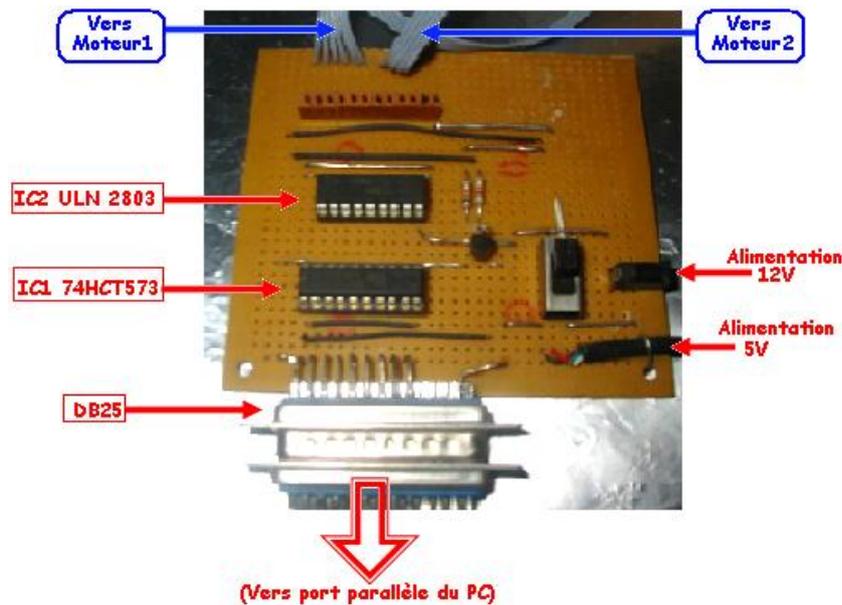


**Figure. 3.2 :** Représentation schématique d'un dépôt par la technique SILAR, où l'opération est manuelle. (a) précurseur cationique (b) eau desionisée (c) précurseur anionique (d) eau desionisée [2].

### III.6.2. Système opérant par ordinateur :

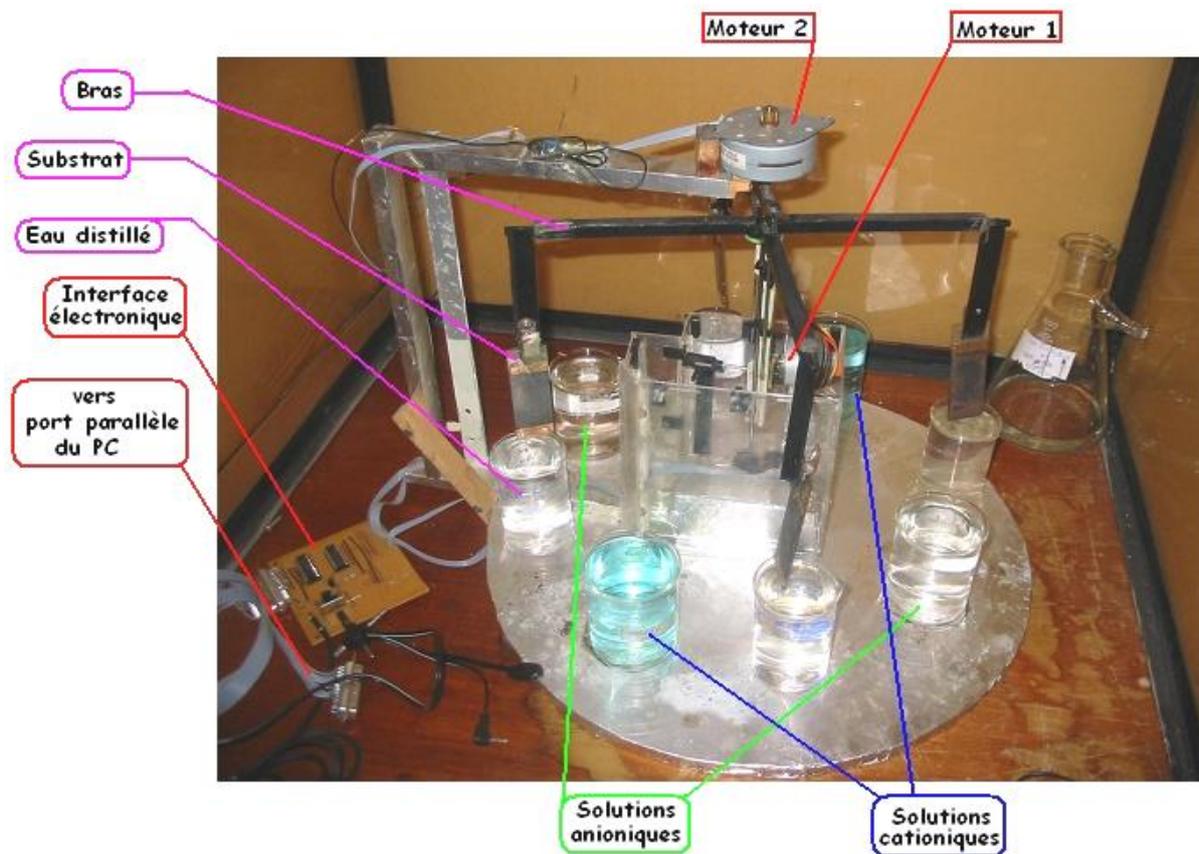
La technique SILAR est très lente (puisque on dépose une monocouche/cycle, 1 monocouche ~ quelques nm), donc pour déposer une couche mince de l'ordre du micron ( $\mu\text{m}$ ), il faut une centaine de cycles voir plusieurs centaine de cycles; Et donc l'automatisation de cette technique est nécessaire.

Nous avons réalisé notre matériaux à l'aide d'un système automatisé réalisé dans notre laboratoire par un de nos collègues, ce système est commandé par un PC via le port parallèle où se dernier met en œuvre deux moteur pas à pas qui sont actionnés, par une maquette (interface électronique), ainsi les mouvements de rotation et translation sont contrôlé par un logiciel écrit en langage de programmation « Borland Delphi ».



**Figure. 3.3 :** Interface électronique de commande de deux moteurs pas à pas.

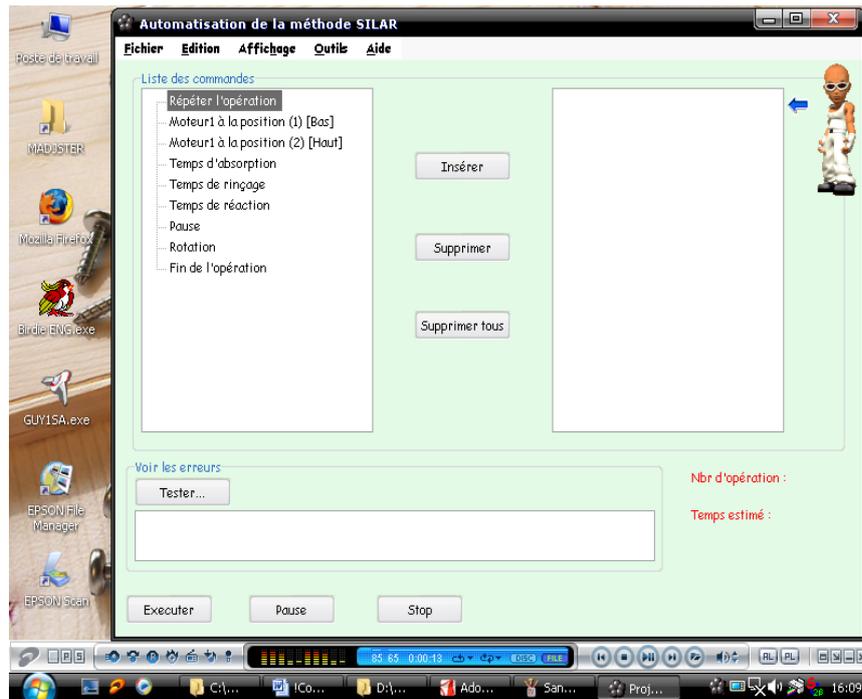
Le système (circuit électronique — système automatique) utilisé est représenté sur la figure 3.4. Nous avons pris comme exemple un équipement constitué de quatre béciers de 75 ml contenant les solutions précurseurs et quatre béciers d'eau distillée, pour le rinçage, placés entre chaque deux solution précurseur. Les substrats sont attachés verticalement sur les quatre bras. Les deux moteurs pas à pas entraînent le mouvement vertical et le mouvement de rotation. Le nombre de pas du moteur 1, c.à.d. la distance de la montée et de la descente, le nombre de pas du moteur 2, c.à.d, degré de rotation ainsi que le temps d'immersion dans les différent béciers et la vitesse de la montée sont contrôlés via PC par le logiciel (Automatisation-**SILAR**) écrit sous Borland Delphi.



**Figure 3.4 :** Mécanisme utilisé pour la technique SILAR.

### III.6.2.1. Description du logiciel SILAR :

L'interface générale du logiciel est représentée sur la figure 3.5, il est constituée d'un composant TreeView1 qui contient les listes des commandes, deux boutons : « insérer » et « supprimer » pour insérer et supprimer, respectivement, les commandes à partir du TreeView1 vers TreeView2.



**Figure. 3.5 :** Fenêtre principale du logiciel SILAR.

### III.6.2.2. Programmation du «SILAR » :

Le logiciel contient une liste des commandes, et nous pouvons à l'aide de ces derniers programmer un bloc de commandes à effectuer par PC. Premièrement, on fait entrer le nombre de cycles ou le nombre d'opérations à effectuer fig. 3.6 (a), les positions bas et haut des substrats fig. 3.6 (b), le temps d'adsorption, de réaction et de rinçage fig. 3.6 (c) et enfin la rotation fig. 3.6 (d). La présence d'une autre commande « pause » est utile, afin d'insérer des point d'arrêt pour enlever ou placer des substrats, ou encor pour changer l'eau distillée car notre manipulation ne contient pas un cycle d'eau distillée, le programme ne tient pas compte de cette commande si on n'intervient pas, par le Bouton «Pause » fig. 3.5.

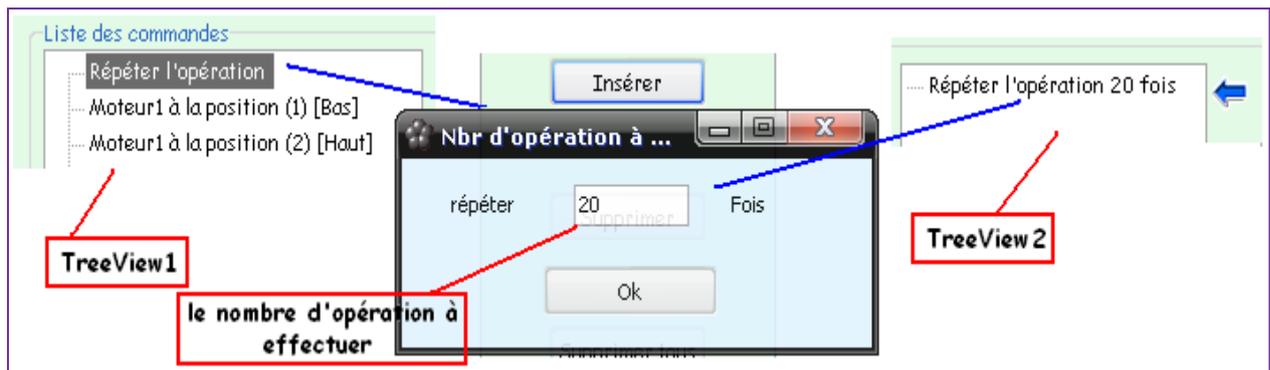


Figure. 3.6 (a)



Figure. 3.6 (b)

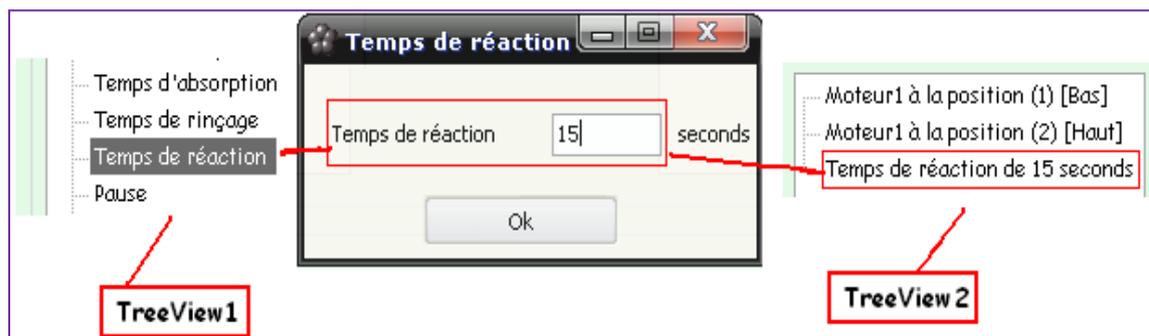


Figure. 3.6 (c)

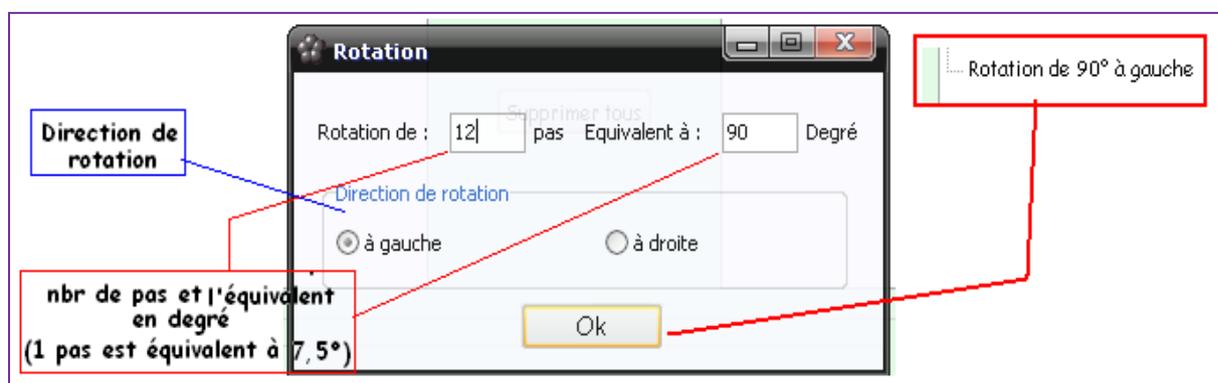
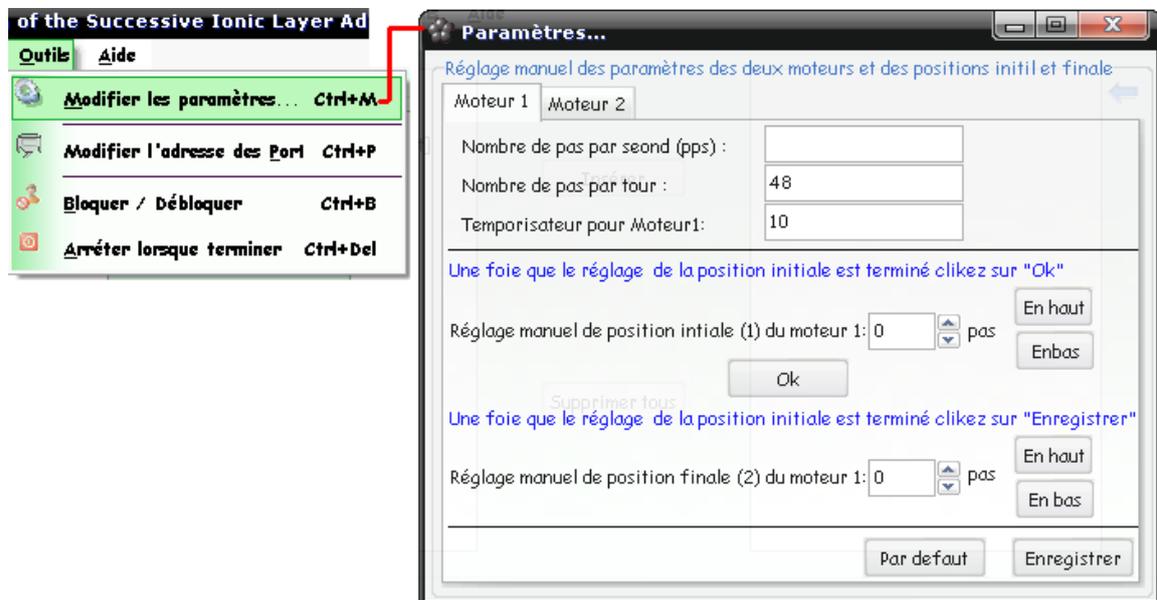


Figure. 3.6 (d)

Figure. 3.6 : Les différentes commandes pour la programmation de SILAR.

### III.6.2.3. Régler les paramètres des moteurs et les positions initiales :

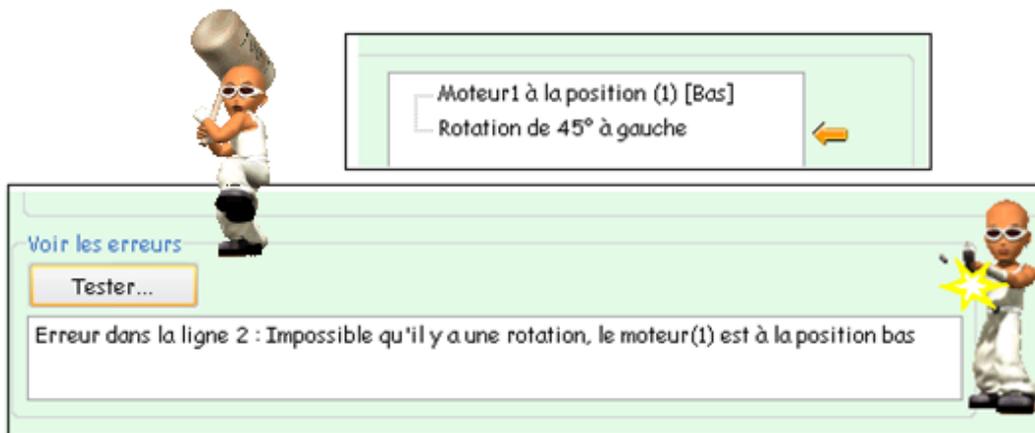
Nous pouvons modifier les paramètres des deux moteurs (nombre de pas par tour, temps entre deux pas successives, c.à.d. la vitesse de montée et descente), ainsi que les positions initial et final sur la fenêtre «paramètres...» fig. 3.7. Après avoir régler la position Bas, nous cliquons sur le bouton «OK» pour initialiser la valeur d'un variable ( $PP_2$  : nombre de pas entre la position bas et haut) à 0. Ensuite nous réglons la position Haut à l'aide des boutons «en haut» et «en bas», le variable  $PP_2$  varie, une fois que le réglage de la position Haut est terminer nous cliquons sur le boutons «Enregistrer». En général, la valeur de  $PP_2$  est égale à 320 pas elle correspond à la longueur du substrat.



**Figure. 3.7 :** Réglage de paramètres des deux moteurs ainsi que la position des substrats par rapport aux béciers.

### III.6.2.4. Vérification des erreurs :

Pour éviter les erreurs de programmation des commandes, une procédure est disponible afin de tester notre bloc de commandes, par exemple, si les substrats sont à la position «bas» on ne peut pas effectuer une opération de rotation sinon les béciers seront renversés, alors le programme nous prévient qu'il y a une erreur et nous donne la ligne d'erreur fig. 3.8.



**Figure. 3.8 :** Vérification des erreurs.

Après avoir programmé un bloc de commandes à l'aide des étapes discuté précédemment on s'assure qu'il n'y a pas d'erreur par le procédé de vérification d'erreur, et on règle les positions initiales des moteurs afin que les substrats suspendus puissent plonger au cœur des béciers ajustés manuellement, contenant les solutions déjà préparé pour notre dépôt.

## **Bibliographie :**

- [1] Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama and H.J. Yanagita, *Phys. Status Solidi a*, 148, 485 (1995).
- [2] T. Suntola, *Thin Solid Films* 1, 216, 84 (1992).
- [3] J. Aronovich, A. Ortiz, and R.H. Bube and *J. Vac. Sci. Technol.*, 16, 994 (1979).
- [4] S.A. Stidenikin, N. Golego and M.J. Cocivera, *Appl. Phys.*, 84, 2287 (1998).
- [5] A. Bougrine, M. Addou, A. El Hichou, A. Kachouane, J. Ebothé, M. Lamrani and L. Dghoughi, *Phys. Chem. News*, 13, 36 (2003).
- [6] D. Perednis, and L.J. Gauckler, *J. of Electroceramics*, 14, 103 (2005).
- [7] C.J. Brinker, G.C. Frye, K.J. Ward, and C.S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, 121, 1-3, 294 (1994).
- [8] D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, K. Ip, S.J. Pearton, *MF, materialstoday*, (2004).
- [9] C.C. Chen, M.M. Nasrallah, and H.U. Anderson, *J. Electrochem. Soc.*, 12, 140, 3555 (2003).
- [10] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, and C.S. Ashley, *Thin Solid Films* 1, 201, 97 (1991).
- [11] Cary Hodes, *CHEMICAL SOLUTION DEPOSITION OF SEMI-CONDUCTOR FILMS*, Ed. Marcel Dekker, Inc. (2002).
- [12] H M PATHAN and C D LOKHANDE, «Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method», *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 27, No.2, 85-111 (2004).
- [13] David B. Mitzi, *SOLUTION PROCESSING OF INORGANIC MATERIALS*, by John Wiley & Sons, Inc. (2009).

## **Chapitre IV.**

**Elaboration et caractérisation des couches minces de  
CuAlS<sub>2</sub>**

Nous présentons dans ce chapitre toutes les démarches expérimentales qu'on a eu à effectuer afin de réaliser nos couches minces, commençant par le nettoyage des substrats en verre et la préparation des solutions précurseurs, ensuite l'élaboration du matériau ainsi que sa caractérisation par différentes techniques.

#### **IV.1. Préparation des substrats :**

Cette étape nous est apparue d'une grande importance pour l'obtention de couches présentant de bonnes propriétés structurales et morphologique, les substrats utilisés sont en verre solide (solide glass) de dimensions (env. 76 x26 mm) de marque « MENZEL-GLASER ».

La procédure de nettoyage des substrats utilisés est une procédure standard, elle consiste en les étapes suivantes :

- Nettoyage avec eau savonneuse.
- Rinçage avec eau distillée.
- On introduit les substrats de verre dans un bécher contenant une solution d'HCl dilué à 20% pendant ~20min.
- Rinçage avec de l'eau distillée dans un bain à ultrason pendant ~20min.
- On introduit les substrats de verre dans un bécher contenant une mixture d'éthanol : acétone (1:1) dans un bain à ultrason pendant ~20min.
- Rinçage avec eau distillée dans un bain à ultrason pendant ~20min.

Après ces étapes on sèche les substrats sous un flux d'azote.

#### **IV.2. Élaboration du matériau :**

Nous avons réalisé plusieurs essais pour le matériau en question afin d'optimiser les paramètres de dépôt, tel que ; le temps d'adsorption et de réaction, le temps de rinçage, la concentration de la solution cationique et anionique, le pH, le type du solvant. Le plus important problème que nous avons rencontré est le rinçage, puisque la technique SILAR nécessite un cycle d'eau distillée de haute pureté, ce qui n'est pas le cas dans notre manipulation car elle ne dispose pas d'un cycle d'eau distillée.

Pour le rinçage, nous avons suivi le processus suivant : après chaque 05 cycles, on change l'eau distillée manuellement, Cette étape est très importante dans cette technique.

Nous citerons par la suite, pour le matériau élaboré, uniquement les paramètres qui nous ont donné des bons résultats.

Pour l'élaboration du matériau ternaire  $\text{CuAlS}_2$ , nous avons utilisé la Thio-urée « *Thiourea* » comme source des ions  $\text{S}^{2-}$ . Dans un milieu neutre ou acide, la thiourea se décompose en donnant des ions de « thiocyanate », qui est utilisée pour la déposition des thiocyanates.



Dans un milieu basique la thiourea se décompose suivant la réaction :

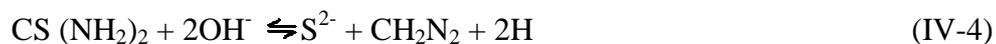


Mais la cyanamide ( $\text{CH}_2\text{N}_2$ ) peut être hydroxylé en donnant « urea » ensuite « ammonium carbonate » suivant la réaction :



Tous ces composés peuvent exister comme impuretés dans la formation de la couche mince.

La réaction chimique qui nous intéresse dans notre travail est la suivante :



Il été convenu au début de notre travail de déposer le ternaire  $\text{CuInS}_2$  sur un substrat en verre, faute de moyens, on n'a pas eu de l'indium alors on à choisis l'aluminium comme élément de substitution, parce qu'il est disponible et ils ont presque les mêmes propriétés puisque ils appartiennent à la même colonne du tableau périodique.

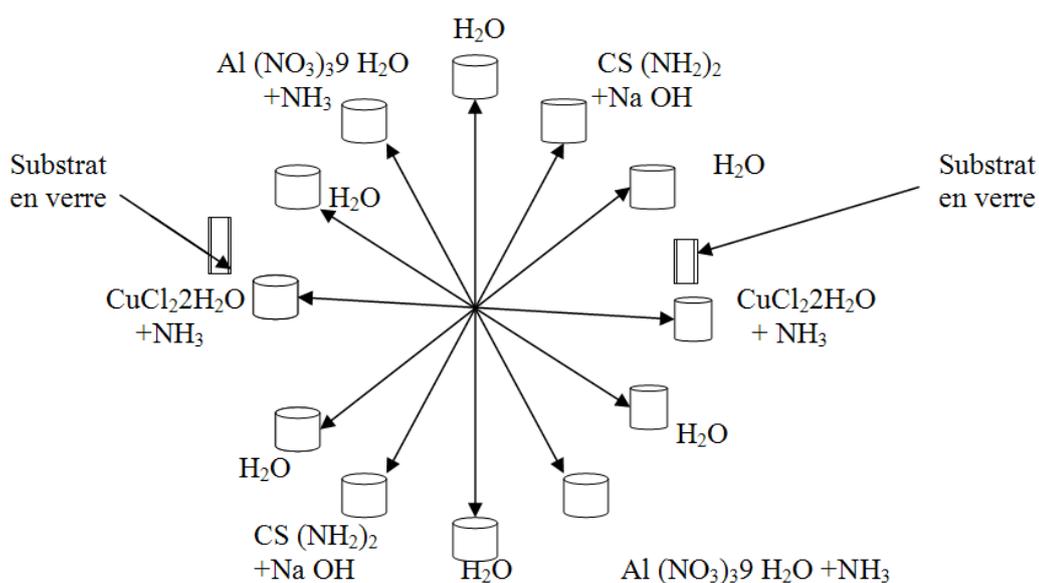
Nous avons procédé à une multitude de dépôt afin de trouver les bons paramètres. Les paramètres de dépôt des couches minces de  $\text{CuAlS}_2$  sur le substrat de verre sont résumés sur le tableau 4.1 :

cationique		anionique	Température (°C)	Temps adsorption (s)	Temps réaction (s)	Temps rinçage (s)
(1)	(2)					
0.1 Mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ +	0.0625 Mol $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ +	0,05 Mol $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ +	20 °C	40	40	60
5ml $\text{NH}_3$ (25%)	5ml $\text{NH}_3$ (25%)	0,1 Mol NaOH				
(pH= 6)	(pH= 6)	(pH= 13)				

**Tableau. 4.1 :** Paramètres de dépôt de  $\text{CuAlS}_2$  sur substrat de verre.

Vu qu'on a séparé les deux précurseurs cationiques, on les a mis dans deux colonnes différentes dans le tableau 4.1.

On change l'eau désilée chaque 05 cycles et la solution anionique chaque 15 cycle faute des saletés qui s'accumulent dans les béciers de rinçage et de réactions respectivement.



**Figure. 4.1 :** Les positions des substrats ainsi que celle des solutions précurseurs.

<b>Bloc de commandes</b>	
-Répéter l'opération 5 fois	- rotation de 30° à droite
-moteur 1 à la position (1) [Bas]	- moteur 1 à la position (1) [Bas]
- temps d'adsorption de 40 seconds	- temps de rinçage de 60 seconds
-moteur 1 à la position (2) [Haut]	- moteur 1 à la position (2) [Haut]
-pause	- pause
-rotation de 30° à droite	- rotation de 90° à droite
- moteur 1 à la position (1) [Bas]	- moteur 1 à la position (1) [Bas]
-temps de rinçage de 60 seconds	- temps de réaction de 40 seconds
- moteur 1 à la position (2) [Haut]	- moteur 1 à la position (2) [Haut]
- pause	- pause
- rotation de 30° à droite	- rotation de 30° à droite
-moteur 1 à la position (1) [Bas]	- moteur 1 à la position (1) [Bas]
- temps de réaction de 40 seconds	- temps de rinçage de 60 seconds
- moteur 1 à la position (2) [Haut]	- moteur 1 à la position (2) [Haut]
- pause	- pause
- rotation de 30° à droite	- rotation de 90° à droite
- moteur 1 à la position (1) [Bas]	-Fin de l'opération
- temps de rinçage de 60 seconds	
- moteur 1 à la position (2) [Haut]	
- pause	
- rotation de 30° à droite	
- moteur 1 à la position (1) [Bas]	
- temps d'adsorption de 40 seconds	
- moteur 1 à la position (2) [Haut]	
- pause	

**Tableau. 4.2 :** Bloc de commandes pour le dépôt du ternaire CuAlS<sub>2</sub>.

Puis qu'on a obtenue une couche mince dans l'élaboration du ternaire CuAlS<sub>2</sub> on a fait les suppositions suivantes :

Comme la charge de surface du substrat en verre dépend du pH de la solution donc  $\sigma_0$  peut être positive, négative ou nulle selon les conditions du milieu. Une caractéristique importante de la surface est le point de charge nulle (PCN). Il définit le pH du milieu pour le quel la charge  $\sigma_0$

s'annule. Le PCN caractérise donc globalement l'acidité de la surface. A  $\text{pH} < \text{PCN}$ , la charge est positive, à  $\text{pH} > \text{PCN}$ , elle est négative.

Durant la déposition de  $\text{CuAlS}_2$  on a pris comme sources de cations des solutions préparées avec des poudres de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dissous dans de l'eau distillé plus  $\text{NH}_3$  et  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  dissous dans de l'eau distillé plus  $\text{NH}_3$ , on a ajouté de l'ammoniac afin d'augmenter le pH.

Les pH des solutions cationique ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) avant l'ajout de l'ammoniac étaient de l'ordre de 3 et après l'addition de l'ammoniac ils sont devenu respectivement 6 et 5, tout en sachant que le PCN du  $\text{SiO}_2$  est 2 [1] donc la charge de surface du substrat est négative dans un milieu où le pH est supérieur au PCN, de ce point de vue les cations  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  sont attirés vers la surface de substrat par l'intermédiaire de différentes forces qu'on a déjà cité dans le chapitre II et s'adsorbent sur la surface.

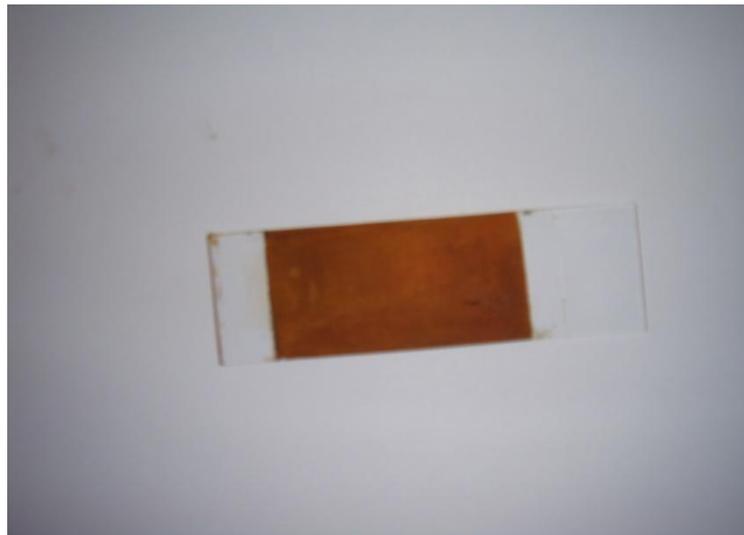
Nous avons résumé les différents phénomènes présents dans la formation d'une couche mince de notre matériau :

1. l'immersion du substrat en verre déjà parfaitement nettoyer dans la solution de précurseur cationique contenant des ions de cuivre induit à l'adsorption de ces derniers, cette opération est suivie d'un rinçage afin d'éliminer l'excès des ions adsorbés et la formation d'une monocouche car dans cette méthode le dépôt se fait par monocouche.
2. L'immersion du substrat dans La solution de précurseur anionique contenant des ions de sulfures  $\text{S}^{2-}$ , où ces derniers réagissent avec les cations  $\text{Cu}^{2+}$  pré-adsorbés à la surface du substrat et forment un composé binaire  $\text{Cu}_x\text{S}$ . Cette étape est suivie d'un rinçage pour éliminer les ions de soufre qui n'ont pas réagit avec les cations  $\text{Cu}^{2+}$  pré-adsorbés.
3. l'immersion du substrat dans la solution de précurseur cationique contenant des ions d'aluminium induit à l'adsorption de ces derniers, un rinçage est suivis afin d'éliminer l'excès des ions adsorbés, on précise qu'on reste dans le contexte de la monocouche.
4. L'immersion du substrat dans La solution de précurseur anionique contenant des ions de sulfures  $\text{S}^{2-}$ , où ces derniers réagissent avec les cations  $\text{Al}^{3+}$  pré-adsorbés à la surface du substrat et forme un composé binaire  $\text{Al}_2\text{S}_3$ , cette étape est suivie toujours d'un rinçage pour éliminer les ions de soufre qui n'on par réagit avec les cations  $\text{Al}^{3+}$  pré-adsorbés.

Les étapes déjà énumérées représentent un monocycle de la technique SILAR, en répétant l'opération plusieurs fois on obtient une couche mince de deux composés binaires  $\text{Al}_2\text{S}_3$  et  $\text{Cu}_x\text{S}$  qui fusionneront après sous l'effet du recuit et donneront le composé ternaire  $\text{CuAlS}_2$ .

D'après Yong Shi et al [2], les matériaux ternaires tel que CIS est  $\text{CuAlS}_2$  se forment après un recuit sous Argon à  $500^\circ\text{C}$ , dans notre cas on ne dispose pas de ces conditions de recuit donc on ne peut pas obtenir la phase chalcopyrite, néanmoins on est arrivé à déposer les trois éléments c-à-d, le cuivre (Cu) et l'aluminium (Al) et le soufre (S) sur le substrat du verre et cela a été vérifié par une caractérisation à l'aide du SIMS.

Nous avons préparé un échantillon de 110 cycles sans recuit déposé sur un substrat en verre (fig. 4.2). La couche mince qu'on a obtenue à une épaisseur de  $4000\text{Å}$  calculé à l'aide du (MEB) et une résistance de  $400\Omega$ , nous avons remarqué aussi que le dépôt obtenu est bien adhérent au substrat.



**Figure. 4.2 :** Photographie d'un échantillon de  $\text{CuAlS}_2$  de 110 cycles, sans recuit déposé par la méthode SILAR.

Par la suite, nous avons entamé la phase ternaire en procédant à un recuit sous différentes températures ainsi que différentes atmosphères c.-à-d, sous un flux d'azote et air. On a remarqué que la couleur de notre couche mince change avec le changement de la température ; la couleur de la couche à température ambiante (sans recuit) est marron, et sous une température de  $300^\circ\text{C}$  la couleur est vert foncé. En augmentant la température jusqu'à  $500^\circ\text{C}$  la couleur devient jaune et

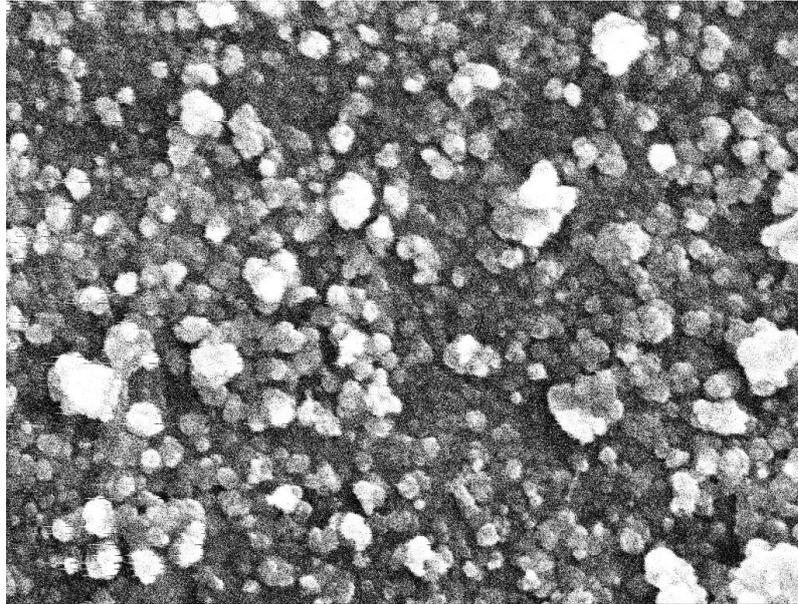
au fur et à mesure que le temps passe notre couleur tend vers la transparence mais elle ne devient pas totalement transparente.

### **IV.3. Morphologie (Microscopie électronique à balayage MEB):**

La microscopie électronique à balayage est parmi les différentes techniques les plus performantes pour l'observation de la texture et de l'étude de la qualité optique de la surface des couches minces. Cette technique est non-destructive et permet des observations superficielles avec une résolution de quelques nanomètres et une profondeur de champ très importante. Son grand avantage est la diversité des informations fournies.

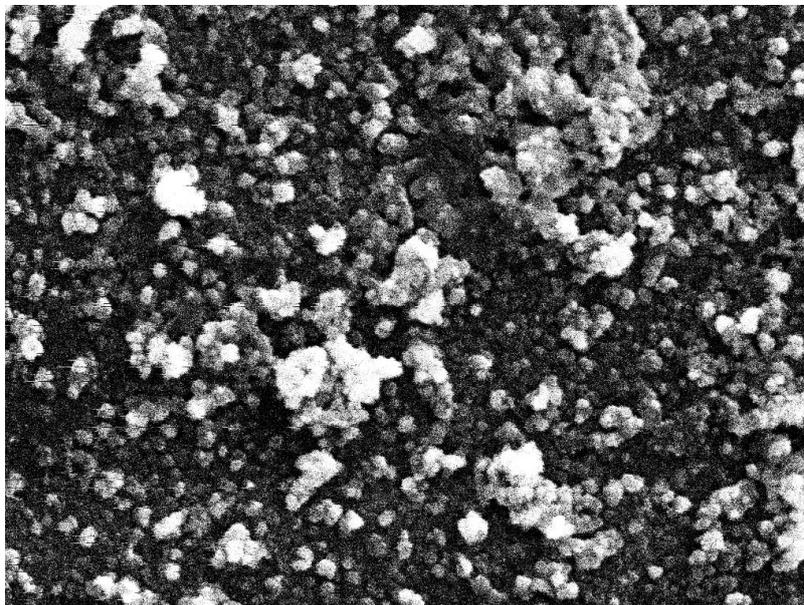
Son principe est basé sur l'interaction électron-matière qui résulte du bombardement de l'échantillon par un faisceau électronique. Ce dernier est généralement produit par un canon à électrons porté à une tension élevée (quelques dizaines de kV). La surface de l'échantillon est balayée ligne par ligne par un faisceau d'électrons à l'aide d'un système de lentilles électroniques. Le diamètre du faisceau varie de 30 à 200 Å suivant la tension d'accélération appliquée sur les électrons.

Pour notre étude, l'appareil utilisé est de type HITACHI- S 2500C. Les images de surfaces obtenues des couches minces de  $\text{CuAlS}_2$  élaborées par la technique SILAR (sans recuit et avec recuit sous température et atmosphères différentes) sont présentées dans les figures suivantes :



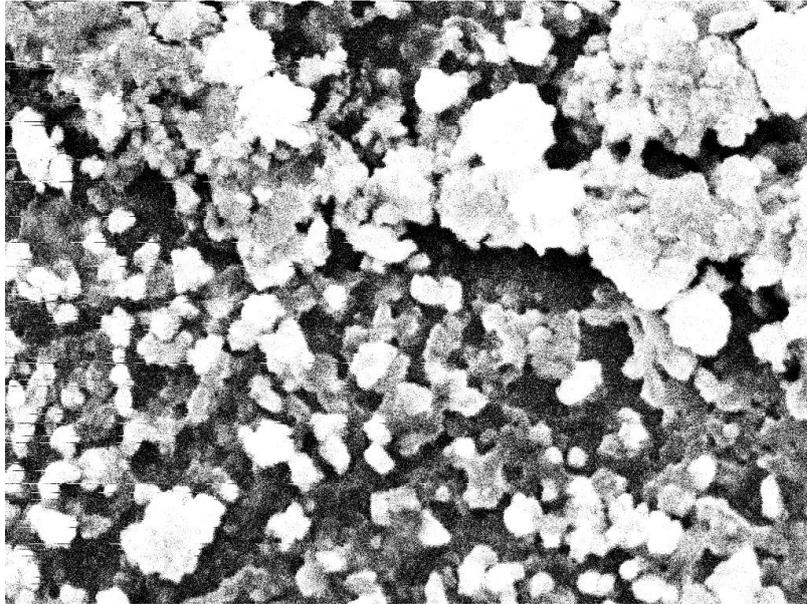
0.9μm

**Figure. 4.3 :** Image obtenu par le microscope électronique à balayage (MEB) pour une couche mince de CuAlS<sub>2</sub>, sans recuit, déposé par SILAR sur un substrat de verre, grossissement de 5k, unité d'échelle 0.9μm.

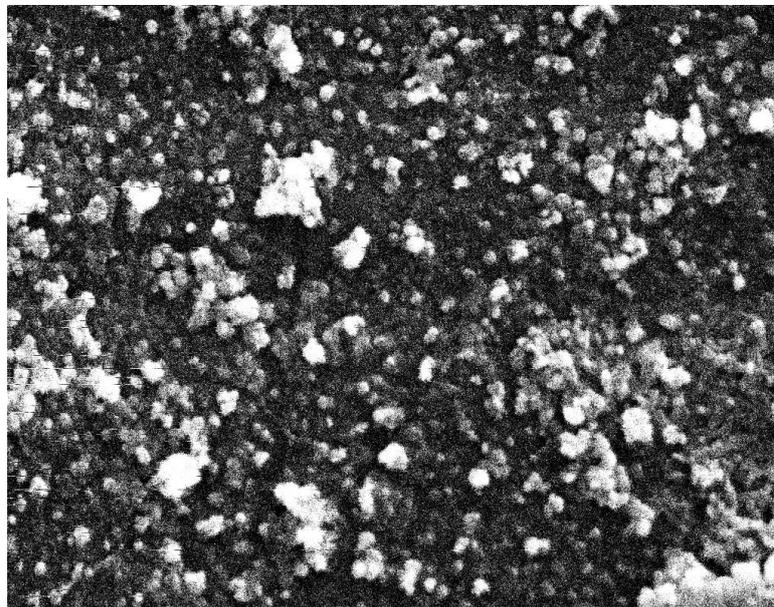


0.9μm

**Figure. 4.4 :** Image obtenu par le microscope électronique à balayage (MEB) pour une couche mince de CuAlS<sub>2</sub>, sous un recuit de 300°C sous azote (2h30), grossissement de 5k, unité d'échelle 0.9μm.



**Figure. 4.5 :** Image obtenu par le microscope électronique à balayage (MEB) pour une couche mince de  $\text{CuAlS}_2$ , sous un recuit de  $300^\circ\text{C}$  sous air (2h30), grossissement de 5k, unité d'échelle  $0.9\mu\text{m}$ .



**Figure. 4.6 :** Image obtenu par le microscope électronique à balayage (MEB) pour une couche mince de  $\text{CuAlS}_2$ , sous un recuit de  $500^\circ\text{C}$  sous azote (1h), grossissement de 5k, unité d'échelle  $0.9\mu\text{m}$ .

On remarque dans la figure. 4.4 (recuit de 300°C sous azote) que les grains sont plus denses que ceux de la figure. 4.3 (sans recuit) et cela est dû à l'effet de la température, donc en augmentant la température, on fait augmenter la condensation des grains, comme c'est le cas pour les grains de la figure. 4.6 (recuit de 500°C sous azote) où on remarque que les grains sont légèrement plus denses et plus grands que ceux de la figure. 4.4 (recuit de 300°C sous azote).

Par contre, en ce qui concerne la figure. 4.5 (recuit de 300°C sous air), on remarque des grandes zones très brillantes probablement due à l'oxydation vu que le recuit se fait sous air.

On constate d'après les photos MEB que nos couches ont une morphologie granulaire et la grandeur de la taille des grains dans la figure. 4.3 (sans recuit) est de l'ordre de 0.1 µm.

On remarque aussi une morphologie de surface dense et compacte cela peut être expliqué par la forte concentration d'aluminium.

#### **IV.4. Diffraction par rayons X :**

La technique de diffraction par rayons X est une méthode qui se base sur la loi de Bragg relative aux conditions des rayons X par un réseau cristallin qui a la forme [3] :

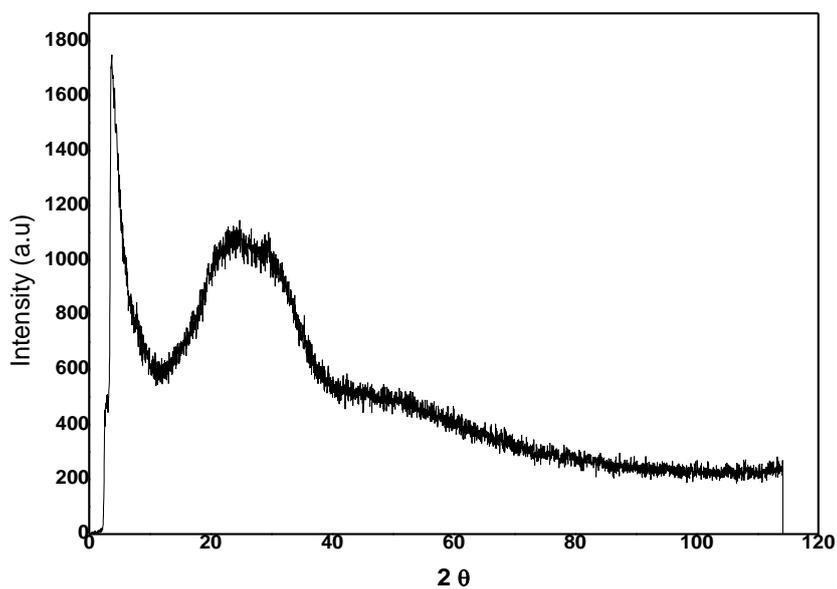
$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (\text{IV-5})$$

Cette technique permet de savoir si les couches sont cristallisées et, le cas échéant, elle fournit de précieuses informations sur les différents composés et/ou phases présents dans les couches polycristallines. Elle met également en évidence des constatations qualitatives faites à partir de la microscopie électronique au niveau de la texture des couches et de la taille des cristallites.

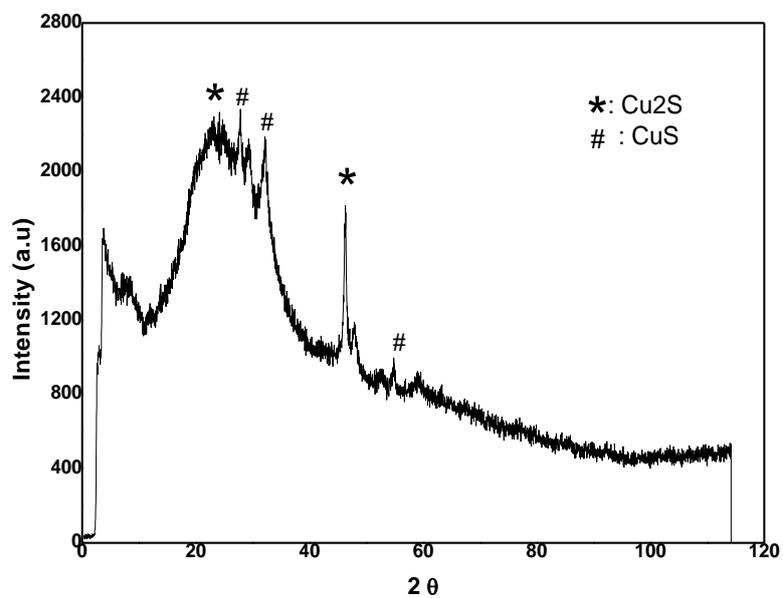
Le décalage des pics par rapport à la position théorique (de la signature) peut créer des problèmes pour l'identification des phases, mais cela peut aussi être une source d'informations sur les caractéristiques physiques de l'échantillon.

Pour déterminer la cristallinité et l'orientation des couches élaborées, nous avons utilisé la diffraction aux rayons X à l'aide d'un SIEMENS INEL XRG 3000, pour les différentes températures (300 et 500°C) et atmosphères (air et azote) de recuit, des couches minces de

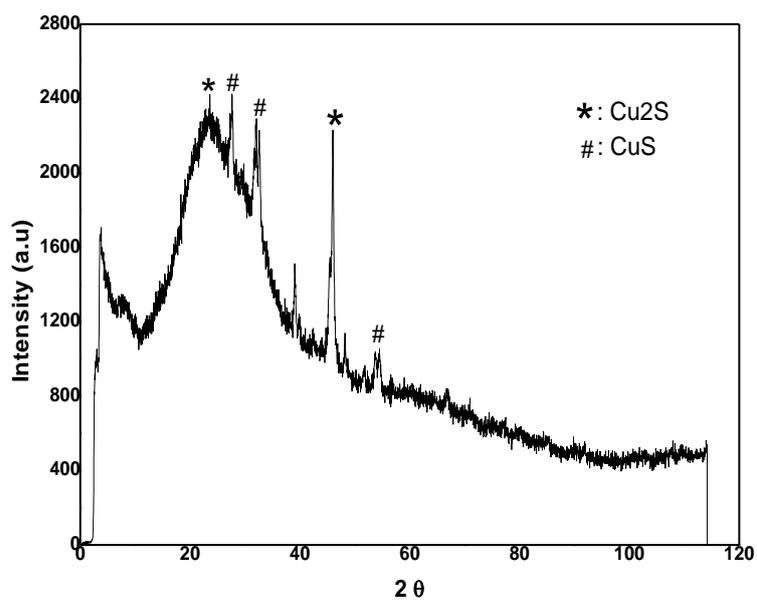
CuAlS<sub>2</sub> de 110 cycles, les analyses de diffraction aux rayons X sont illustrées sur les figures : 4.7,4.8,4.9,4.10.



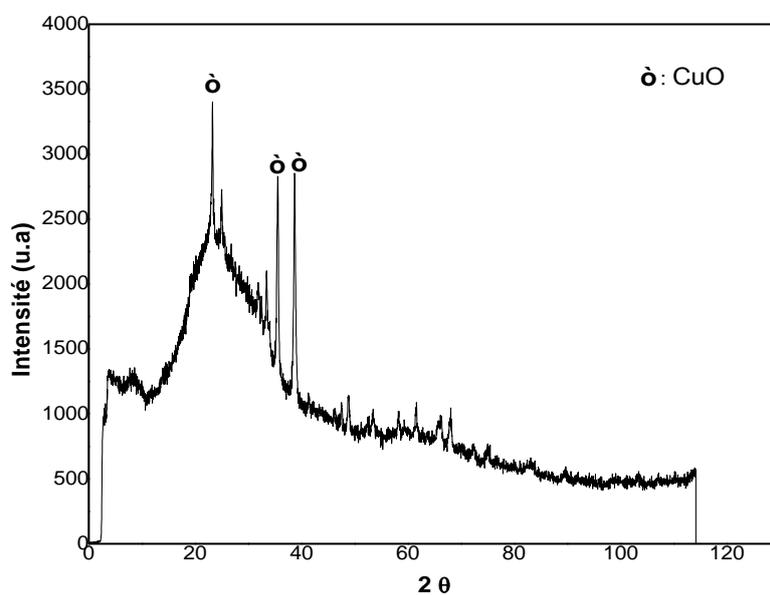
**Figure. 4.7 :** Spectre de diffraction aux rayons X d'une couche de CuAlS<sub>2</sub> sans recuit.



**Figure. 4.8:** Spectre de diffraction aux rayons X d'une couche de CuAlS<sub>2</sub> avec un recuit de 300°C sous azote pendant 2h30min.



**Figure. 4.9** : Spectre de diffraction aux rayons X d'une couche de  $\text{CuAlS}_2$  avec un recuit de  $500^\circ\text{C}$  sous azote pendant 1h.



**Figure. 4.10** : Spectre de diffraction aux rayons X d'une couche de  $\text{CuAlS}_2$  avec un recuit de  $300^\circ\text{C}$  sous air pendant 2h30min.

En ce qui concerne le spectre de la figure 4.7, vu que notre matériau n'a pas subi de recuit et son élaboration a été faite sous température ambiante 25°C, le spectre de diffraction aux RX ne présente aucun pic donc on n'a pas de phases cristalline cela nous mène à la présence de couche amorphe.

En premier lieu, pour les figures 4.8 et 4.9, recuit sous azote à 300°C et 500°C respectivement, on distingue la présence des pics de diffraction ce qui nous confirme la présence de phases cristallisés et les fiches qui correspondent le mieux sont CuS, Cu<sub>2</sub>S.

En comparant la position de ces derniers suivant l'angle de diffraction 2θ on remarque qu'ils ont la même position dans les deux figures et cela est illustré dans le tableau suivant :

Phases	2θ (°)	Plans (hkl)
<b>Cu<sub>2</sub>S</b> (*)	23.6	(223)
	46.2	(080)
<b>CuS</b> (#)	27.9	(101)
	32.1	(103)
	53.7	(114)

**Tableau. 4.3** : Les positions 2θ ainsi que les plans (hkl) des deux phases Cu<sub>2</sub>S et CuS présentes dans les spectres de diffraction RX des figures 4.8 et 4.9.

On précise que les plans (hkl) des deux phases **Cu<sub>2</sub>S** et **CuS** présentes dans le tableau 4.3 ont été déterminés respectivement à l'aide des fiche ICDD [4-5].

Enfin pour l'échantillon qui a subi un recuit de 300°C sous air (figure 4.10) on a remarqué que la fiche qui correspond le mieux est celle du CuO, parce qu'on procédant à des recuit sous air on favorise l'oxydation des couche.

On conclut que le recuit sous azote protège de l'oxydation.

On a pas remarqué la présence de l'aluminium dans les spectres de diffraction aux rayons X de nos couches de CuAlS<sub>2</sub> pour des températures ainsi que des atmosphères différentes, cela peut être attribué au fait que les atomes d'aluminium sont piégés dans les joints de grains, car l'énergie des rayons X ne permet pas d'exciter ces derniers. Par contre dans l'étude qui va suivre

(SIMS) on a put identifier le pourcentage des atomes d'aluminium dans différents échantillons préparés.

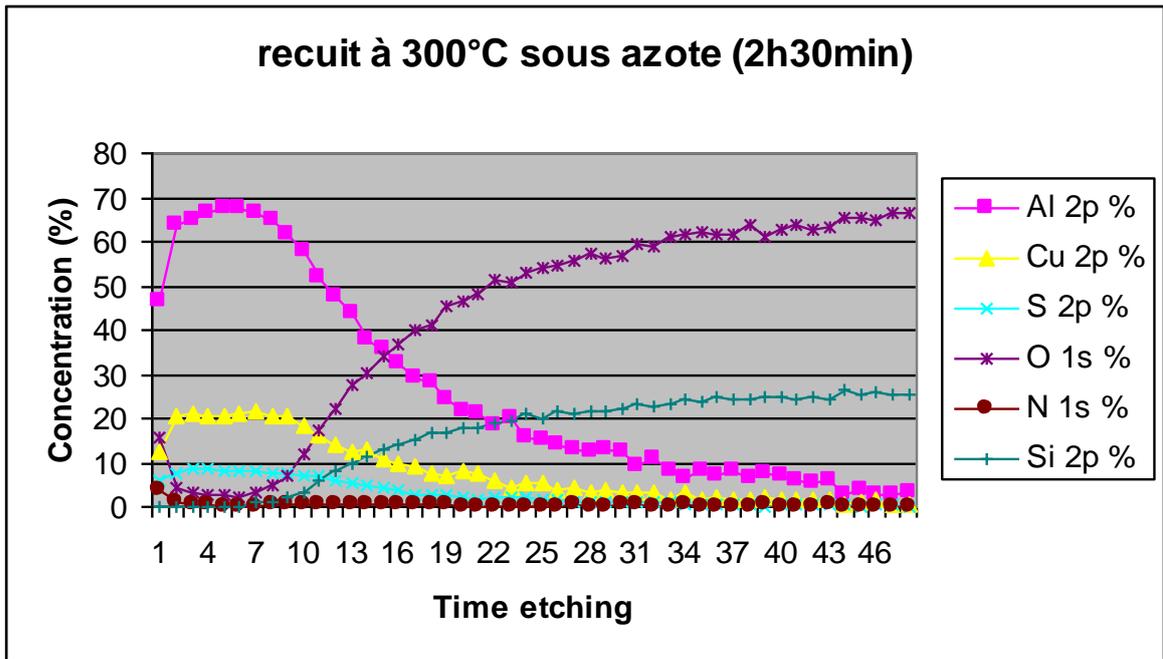
Le fait de ne pas identifier la structure chalcopryrite dans les spectres de diffraction aux rayons X de nos couches de  $\text{CuAlS}_2$  élaborées par la technique SILAR, est justifié par les conditions de recuit qui sont incomplètes cependant, pour obtenir la structure chalcopryrite, différents auteurs exigent un recuit à  $500^\circ\text{C}$  dans une atmosphère d'Argon.

#### **IV.5. La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) :**

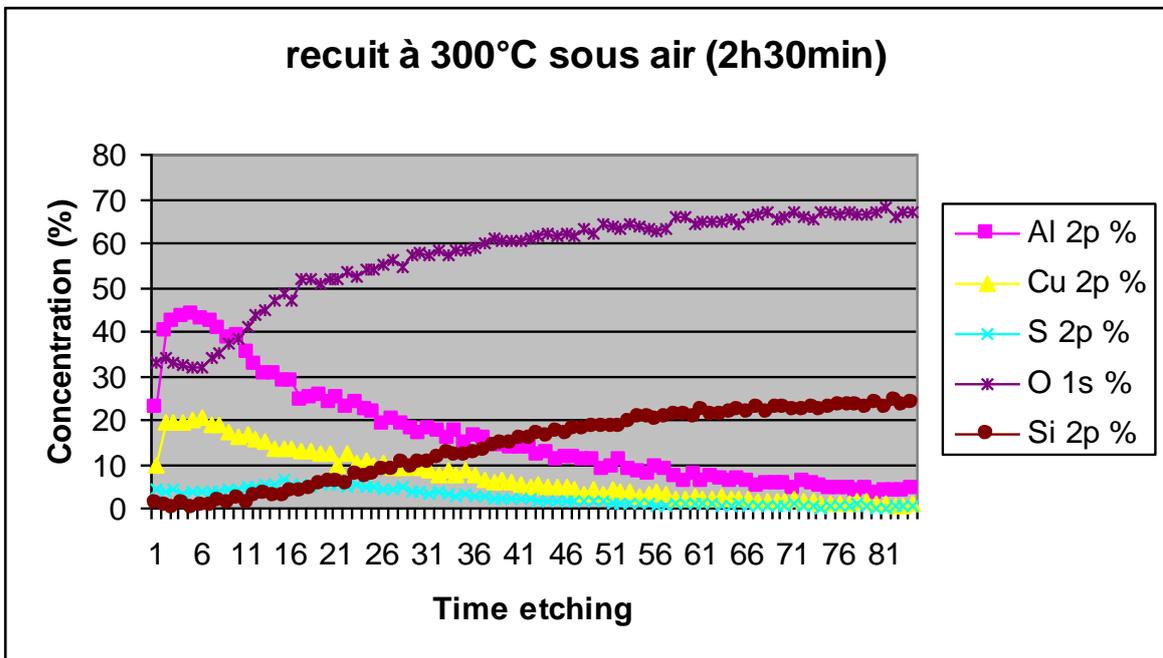
Le principe de fonctionnement du SIMS consiste à envoyer à la surface du solide à analyser des ions primaires (par exemple  $\text{Ar}^+$ ) ayant une énergie cinétique incidente de quelques KeV. Une série de collisions intervient alors à l'intérieur de l'échantillon pendant lesquelles les ions incidents cèdent toute leur énergie aux éléments du constituant cible. Une partie d'entre eux s'échappent depuis la surface sous forme ionique ou moléculaire. Les ions secondaires, positifs ou négatifs, sont alors différenciés et identifiés par leur rapport masse/charge dans un spectromètre de masse. Cette technique peut être destructive lorsque les couches à la surface de la cible sont éliminées successivement pour être analysées (SIMS en mode dynamique) mais, dans ce cas, elle a l'avantage de permettre la réalisation de profils de composition en profondeur.

Le SIMS a été utilisé pendant ce travail dans le but de vérifier l'existence des trois éléments (Al, Cu, S) constituant notre couche mince du matériau ternaire  $\text{CuAlS}_2$ , car dans les travaux antérieurs faites dans notre laboratoire, les résultats de dépôt des couches minces ternaires (CIS,  $\text{CuAlS}_2$ ) sur des substrats en verre par la technique de dépôt chimique SILAR étaient négatifs.

Les profils présentés dans ce mémoire ont été réalisés avec un SYSTEME SIA 100 CAMECA-Riber.



**Figure. 4.11 :** Composition d'une couche mince de CuAlS<sub>2</sub> de 110 cycles, qui a subi un recuit de 300°C sous azote pendant 2h30min, déposé sur un substrat en verre par SILAR déterminée par SIMS.



**Figure. 4.12 :** Composition d'une couche mince de CuAlS<sub>2</sub> de 110 cycles, qui a subi un recuit de 300°C sous air pendant 2h30min, déposé sur un substrat en verre par SILAR déterminée par SIMS.

L'interprétation des courbes et les hypothèses développés dans cette étude ont été faites à partir des observations du développement des courbes de concentration en fonction du temps de bombardement réalisés à l'aide du **SIMS** et les constatations faites durant le déroulement des expériences d'élaboration de notre matériau.

D'après la figure. 4.11 (recuit de 300°C sous azote pendant 2h30min), on remarque la même proportion des éléments (Al , Cu , S) en fonction de la profondeur de notre couche mince avec des concentrations différentes, où on observe une forte concentration en aluminium (70%) suivit d'une faible concentration de cuivre (20%) et une concentration encor plus faible de soufre (10%) au point 6 de l'axe des abscisses (time etching).

Comme notre couche mince n'est pas trop épaisse  $\approx 0.4 \mu\text{m}$  déterminé à l'aide du MEB, après un court time etching  $\sim 8$  on est confronté à l'interface (couche mince/substrat), on remarque une croissance des courbes d'oxygène et de silicium.

La forte croissance de la courbe d'oxygène est dû à l'atteinte du substrat par les ions primaires d' $\text{Ar}^+$ , d'où l'extraction de l'oxygène par ces derniers, qui est de même pour les atomes de silicium qui sont impliqués dans la conception du substrat en verre ( $\text{SiO}_2$ ).

On a supposé la formation des phases  $\text{Cu}_x\text{S}$  ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuS}$ ) qui ont été déterminées par la diffraction aux RX sous les mêmes conditions d'élaboration et de recuit (figure 4.8), vu que les concentrations déterminé par SIMS du cuivre et du soufre sont respectivement 20% et 10%.

D'après la figure 4.12 (recuit de 300°C sous air pendant 2h30min), notre matériau se compose principalement de 45% d'aluminium, 20% de cuivre, 5% de soufre, 30% d'oxygène, ces pourcentages ont été déterminés au point 6 de l'axe des abscisses (time etching).

Vu que notre matériaux a subit un recuit à 300°C sous air, l'oxygène entre dans la composition de notre couche mince ce qui n'était pas le cas dans l'étude précédente, où on n'a pas observé la présence de l'oxygène dans la composition de notre matériau.

on remarque aussi la même proportion des éléments (Al , Cu , S) en fonction de la profondeur de notre couche mince avec des concentrations différentes or que dans cette étude l'oxygène entre en vigueur.

A partir du point 6 de l'axe des abscisses (time etching) on remarque une croissance des courbes d'oxygène et de silicium ce qui nous confirme l'atteinte du substrat (interface couche mince/substrat), ainsi que la décroissance de nos trois éléments (Al, Cu, S) constituant la couche mince, de façon proportionnel en fonction de la profondeur jusqu'à l'apparition de (O, Si) en forte concentration.

On a supposé la formation de la phase CuO qui a été déterminée par la diffraction aux RX sous les mêmes conditions d'élaboration et de recuit (figure 4.10), vu que les concentrations déterminé par SIMS du cuivre et de l'oxygène sont respectivement 20% et 30%.

Dans le contexte des observations faites dans cette étude on c'est permis de suggérer quelque hypothèses qui peuvent êtres complémentaires à la compréhension.

- comme l'étape du rinçage ne se fait pas correctement où on ne dispose pas d'un cycle d'eau distillé, et on doit changer manuellement l'eau distillée chaque 05 cycles on ne pourra jamais obtenir une monocouche des cations du temps que la technique SILAR implique un processus de dépôt qui doit se faire par monocouche.
- au coure de l'élaboration de nos couches minces on a due changer la solution de précurseur anionique qui contient des ions de soufre  $S^{-2}$  chaque 15 cycles a cause de la précipitation homogène car les ions de cuivre qui sont mal adsorbé et qui n'ont pas été éliminé au cours de l'étape de rinçage réagissent avec les anions  $S^{-2}$  est précipitent dans la solution anionique, de ce fait on aura une concentration faible de soufre et de cuivre dans nos couches minces.

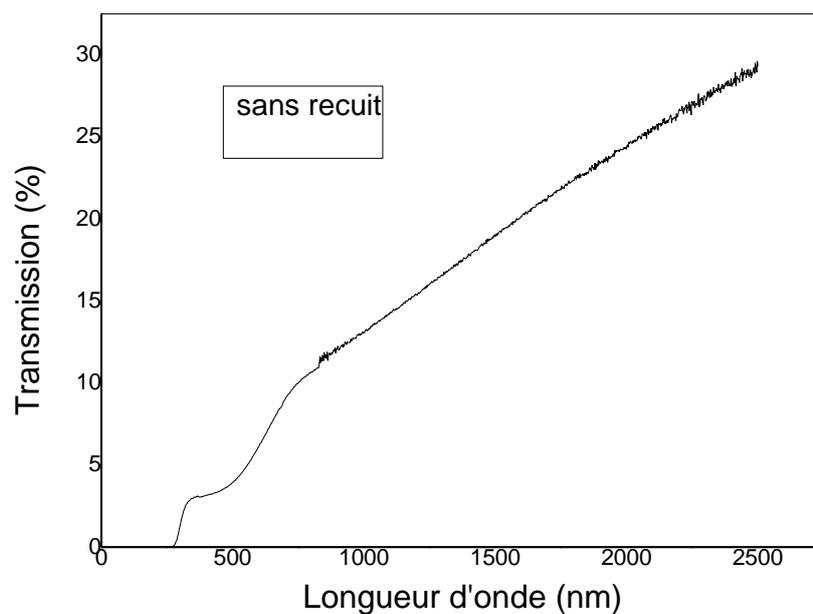
Il faut noter que nous n'avons pas pris en considération le rapport  $[Cu] / [Al]$  dans l'élaboration de  $CuAlS_2$  de temps que les précurseurs cationiques sont séparés et le dépôt implique un procédé de monocouche, donc la concentration des précurseurs n'influx pas trop sur les résultats.

Le rinçage (cycle d'eau distillée) est très important pour la formation du matériau avec la stœchiométrie désiré.

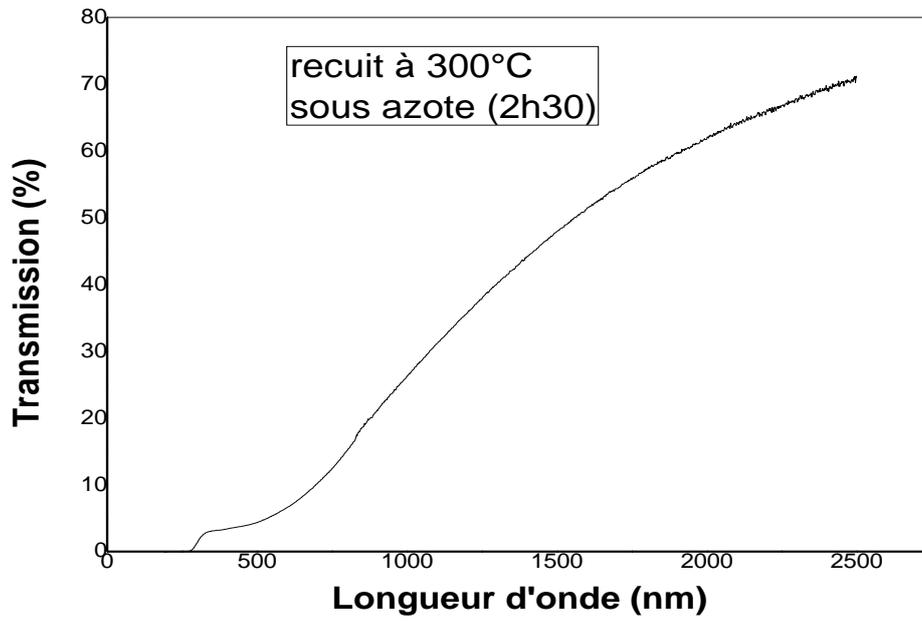
#### IV.6. Caractérisation optique (spectroscopie à double faisceaux) :

L'étude est faite à l'aide d'un spectromètre double faisceau « CARY 2300 », l'appareil couvre la gamme UV, visible et infrarouge (185-3152 nm) ; il est muni de deux détecteurs, un photomultiplicateur pour l'UV/ visible et un détecteur au sulfure de plomb pour le proche infrarouge. Les sources utilisées sont une lampe au deutérium pour l'UV (185-340 nm) et une lampe au tungstène pour la gamme visible, proche IR (340-3152 nm). L'enregistrement et le stockage des spectres est gérés entièrement par ordinateur.

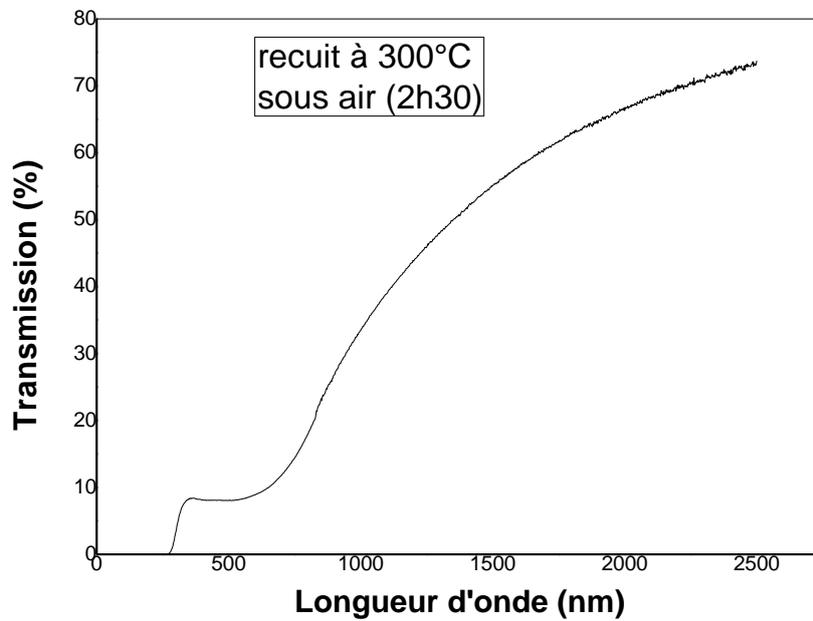
La transmission de la couche mince de  $\text{CuAlS}_2$  est mesurée par une incidence normale de la lumière sur la surface. Dans les figures suivantes, nous avons représenté la transmission en fonction de la longueur d'onde, pour notre matériau élaboré et l'étude a été faite en fonction de diverses températures de recuit ainsi que des atmosphères différentes.



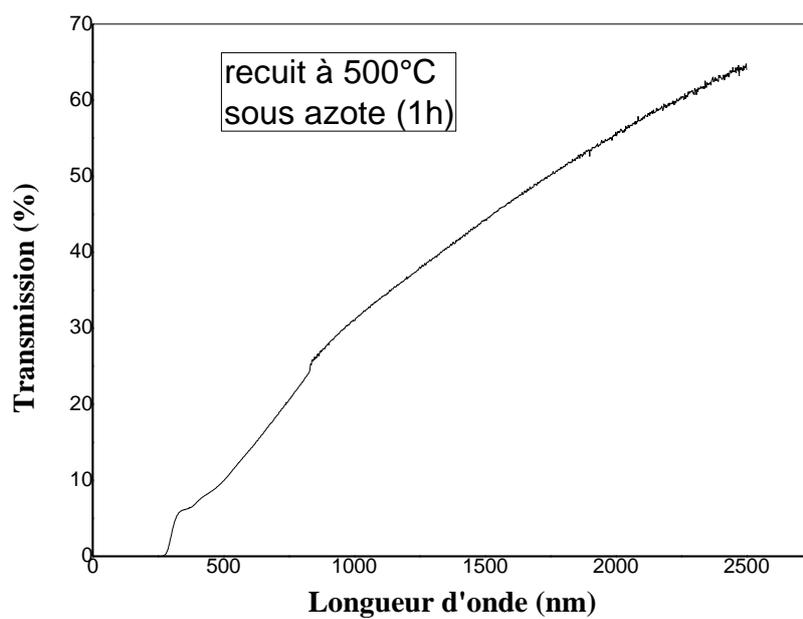
**Figure. 4.13 :** Transmission des films de  $\text{CuAlS}_2$  sans recuit de 110 cycles, en fonction de la longueur d'onde.



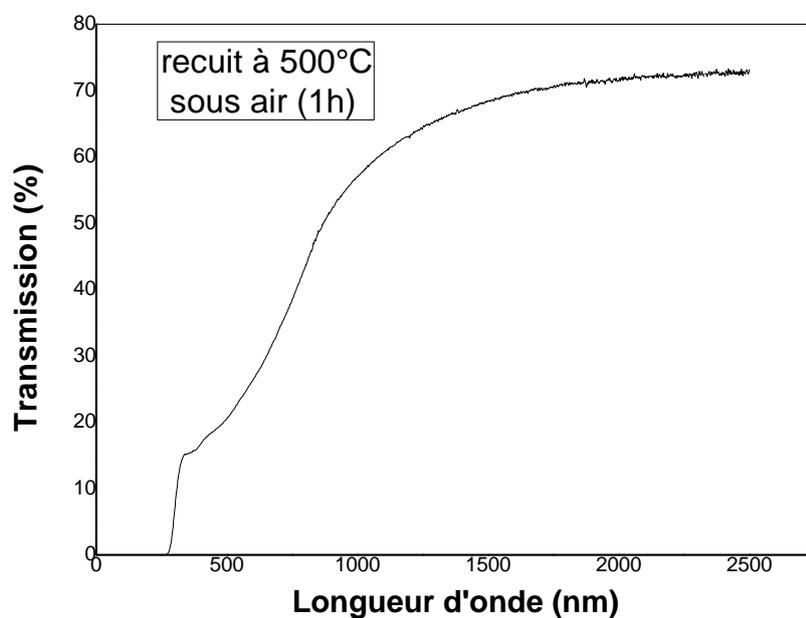
**Figure. 4.14 :** Transmission des films de  $\text{CuAlS}_2$  avec un recuit à 300°C sous azote pendant 2h30, en fonction de la longueur d'onde.



**Figure. 4.15 :** Transmission des films de  $\text{CuAlS}_2$  avec un recuit à 300°C sous air pendant 2h30, en fonction de la longueur d'onde.



**Figure. 4.16 :** Transmission des films de  $\text{CuAlS}_2$  avec un recuit à  $500^\circ\text{C}$  sous azote pendant 1h, en fonction de la longueur d'onde.



**Figure. 4.17 :** Transmission des films de  $\text{CuAlS}_2$  avec un recuit à  $500^\circ\text{C}$  sous air pendant 1h, en fonction de la longueur d'onde.

Afin d'étudier l'effet du recuit à des températures différentes (300-500°C) ainsi que des atmosphères différentes (air – azote) sur la transmission de nos couches minces dans le visible, on a illustré un tableau qui donne les valeurs de transmission moyenne dans le visible (400-800µm) pour les différents traitements thermiques.

<b>Figure</b>	<b>Traitement thermique</b>	<b>Transmission moyenne dans le visible (%)</b>
<b>4.13</b>	Sans recuit	10.67
<b>4.14</b>	Recuit à 300°C sous azote (2h30)	15.10
<b>4.15</b>	Recuit à 300°C sous air (2h30)	17.98
<b>4.16</b>	Recuit à 500°C sous azote (1h)	22.88
<b>4.17</b>	Recuit à 500°C sous air (1h)	43.47

**Tableau. 4.4 :** Les valeurs de la transmission moyenne dans le visible pour les différents traitements thermiques et atmosphériques.

On observe la plus faible valeur de transmission dans le visible pour l'échantillon qui n'a pas subi de recuit d'où sa couleur marron foncé.

On remarque aussi que les échantillons qui ont subi un recuit sous air ont une transmission plus grande que les échantillons qui ont subi un recuit sous azote, cela s'explique par le fait que les oxydes sont plus transparents.

Durant l'expérience des traitements thermiques, on a remarqué que les échantillons qui ont subi un recuit à 500°C sont plus transparents que ceux qui ont subi un recuit à 300°C, ce qui est confirmé par les valeurs du tableau 4.4, par exemple pour un échantillon qui a subi un recuit de 300°C sous air à une transmission de 17.98 % tandis que pour un échantillon qui a subi un recuit de 500°C sous la même atmosphère à une transmission de 43.47% dans le visible.

A partir de la transmission et en connaissant l'épaisseur de la couche  $d$ , nous pouvons déduire le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) en fonction d'énergie du rayon incident ( $h\nu$ ) avec :

$$h\nu(eV) = \frac{1242.4}{\lambda(nm)} \quad (IV-6)$$

En utilisant l'équation suivante :

$$\alpha = -\frac{\ln(T)}{d} \quad (\text{IV-7})$$

L'épaisseur de notre échantillon (110 cycles) est calculée par le MEB (0.4µm), nous ne pouvons pas déterminer le taux de croissance car nous n'avons pas respecté le processus de rinçage.

Nous pouvons déduire le gap optique à partir de l'équation :

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^m}{h\nu} \quad (\text{IV-8})$$

$h\nu$  est l'énergie du photon incident,  $A$  est une constante qui dépend de la nature de la transition indiqué par la valeur de  $m$ .

L'équation précédente peut s'écrire comme :

$$\ln(\alpha h\nu) = \ln A + m \ln(h\nu - E_g) \quad (\text{IV-9})$$

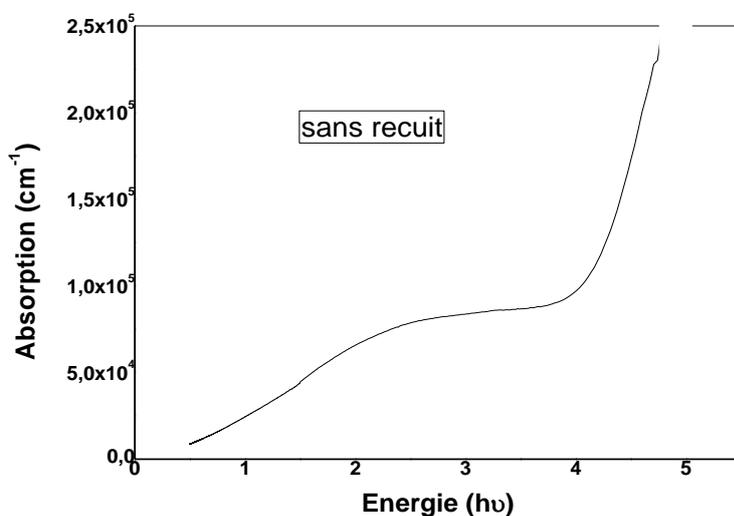
$$\frac{d[\ln(\alpha h\nu)]}{d(h\nu)} = \frac{m}{h\nu - E_g} \quad (\text{IV-10})$$

L'équation (IV-10) suggère que  $d[\ln(\alpha h\nu)]/d(h\nu)$  en fonction de  $h\nu$  admet une divergence lorsque  $h\nu = E_g$ , dont nous pouvons tirer la valeur de  $E_g$ , avec la pente de  $d[\ln(\alpha h\nu)]$  en fonction de  $(h\nu - E_g)$  qui représente  $m$  où  $m$  décrit la nature des transitions ( $m=1/2$  pour un gap direct et  $m=2$  pour un gap indirect).

On représentant les graphes de  $(\alpha h\nu)^{1/m}$  en fonction de  $h\nu$ , nous remarquons que  $(\alpha h\nu)^2$  ne varie pas linéairement mais varie exponentiellement en fonction de  $h\nu$ , on déduit que notre matériau ne dispose pas d'un gap direct.

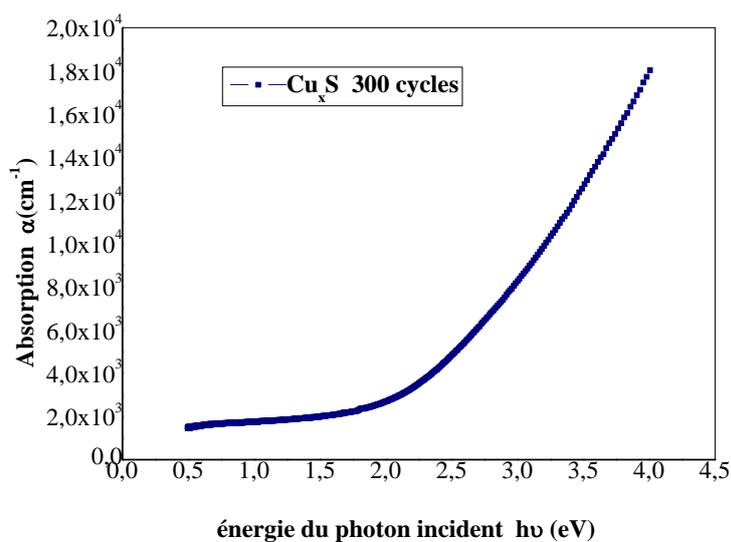
En représentant la courbe du coefficient d'absorption  $\alpha$  (cm<sup>-1</sup>) en fonction de l'énergie du rayon incident  $h\nu$  (eV) pour un échantillon de CuAlS<sub>2</sub> (110 cycles) qui n'a pas subi de recuit, on remarque qu'on est en présence de deux absorptions fondamentales donc notre couche mince

présente deux phases, où la première est du  $\text{Cu}_x\text{S}$  et la deuxième est celle du matériau en question ( $\text{CuAlS}_2$ ).



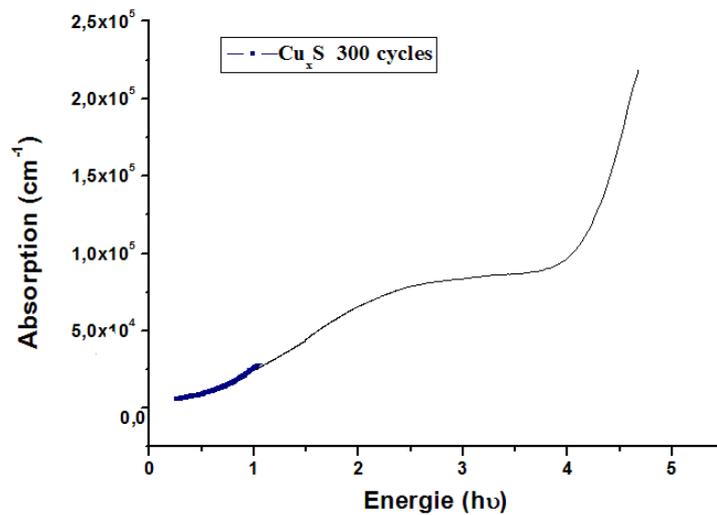
**Figure. 4.18 :** Le coefficient d'absorption  $\alpha$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) en fonction de l'énergie du rayon incident  $h\nu$  (eV) pour un échantillon de  $\text{CuAlS}_2$  (110 cycles).

En prenant en considération les travaux antérieurs réalisés dans notre laboratoire sur le  $\text{Cu}_x\text{S}$ , et dans la courbe d'absorption est donnée dans la figure suivante :



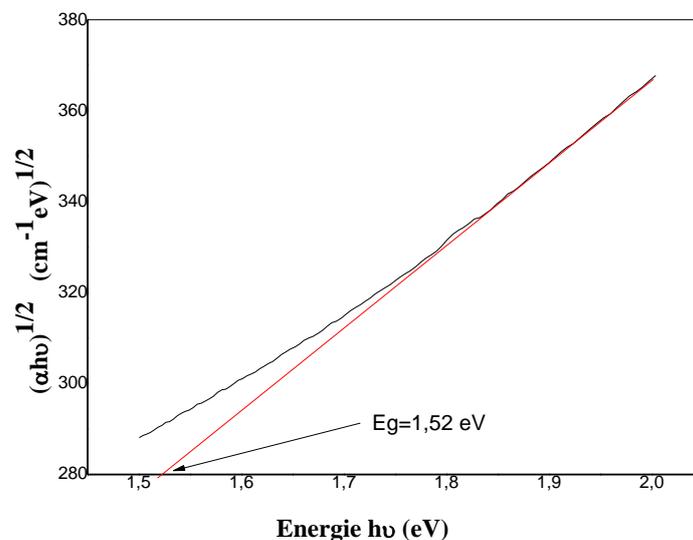
**Figure. 4.19 :** Le coefficient d'absorption  $\alpha$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) en fonction de l'énergie du rayon incident  $h\nu$  (eV) pour un échantillon de  $\text{Cu}_x\text{S}$  (300 cycles).

En comparant les deux courbes d'absorption précédentes, on remarque qu'il y a une similitude dans la première absorption fondamentale, et cela peut être confirmé par leurs superpositions.



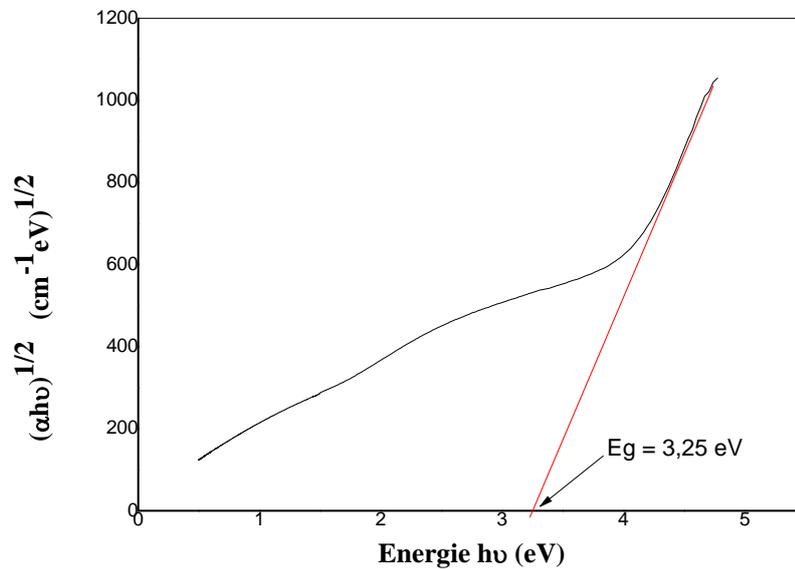
**Figure. 4.20 :** Comparaison entre Les deux coefficients d'absorption  $\alpha$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) en fonction de  $h\nu$  (eV) pour les deux figures précédentes.

On remarque que les deux courbes d'absorption se superposent, et on conclut que la première absorption fondamentale est celle du  $\text{Cu}_x\text{S}$ , où sont gap optique peut être déterminé par  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $h\nu$  (figure suivante), alors on remarque que  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  varie d'une façon linéaire pour les grandes valeurs de  $h\nu$ , et on déduit que notre matériau a un gap indirect de 1.52 eV qui peut être près du gap optique de  $\text{Cu}_x\text{S}$ .



**Figure. 4.21 :** Détermination du premier gap optique à partir du graphe  $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ .

En opérant avec les mêmes étapes précédentes, on détermine la deuxième absorption fondamentale, et on constate que cette deuxième phase a aussi un gap indirect, mais cette fois de 3.25 eV



**Figure. 4.22 :** Détermination du premier gap optique à partir du graphe  $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ .

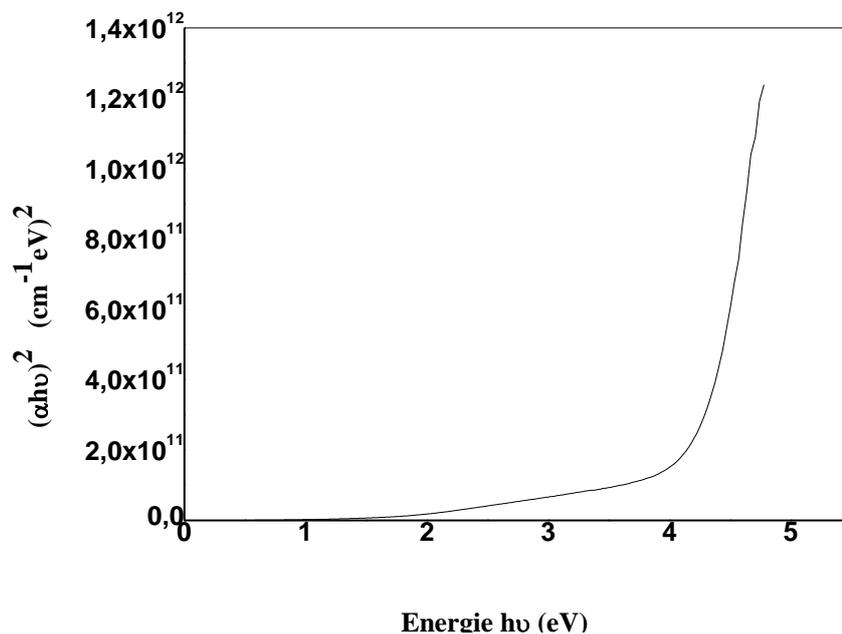
La méthode qui nous a permis de faire cette étude approximative est connue sous le nom de déconvolution physique, où on a pu identifier les deux phases présente dans notre dépôt à partir des courbe d'absorption.

Cette étude a été faite sur l'échantillon qui n'a pas subis de recuit, pour la simple raison que les résultats antérieurs réalisés dans notre laboratoire sur des dépôts de  $\text{Cu}_x\text{S}$  sans recuit.

On n'a pas fait d'étude comparative en fonction des courbes d'absorption pour les échantillons qui ont subis des recuits sous différentes atmosphères et températures parce qu'on ne dispose pas de résultat antérieur de couches minces élaborées sous les mêmes conditions, néanmoins on remarque que les courbes d'absorption des échantillons (différents recuit) ont la même allure que celle présenté dans l'étude précédente, ainsi on conclut qu'on est toujours en présence de couche mince multi phases .

Dans le contexte du matériau ternaire, l'étude qui va suivre sera consacrée à la détermination des gaps supérieurs à 3 vue que notre matériau à un gap de l'ordre de 3.5 eV [6].

D'après le premier graphe représenté sur la figure 4.23, nous remarquons que  $(\alpha h\nu)^2$  ne varie pas d'une façon linéaire mais varie exponentiellement avec la variation de  $h\nu$ , et cela est valable pour tous les échantillons qui ont subis les différents recuits, alors on déduit que notre matériau n'a pas un gap direct.



**Figure. 4.23 :** Variation du  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  en supposant que le gap est direct.

En représentant  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $h\nu$  (figures suivantes) nous remarquons que  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  varie d'une façon linéaire pour les grandes valeurs de  $h\nu$ , on déduit que notre matériau a un gap indirect.

L'intersection de la droite avec l'axe des abscisses  $h\nu$ , représente le gap optique de notre matériau.

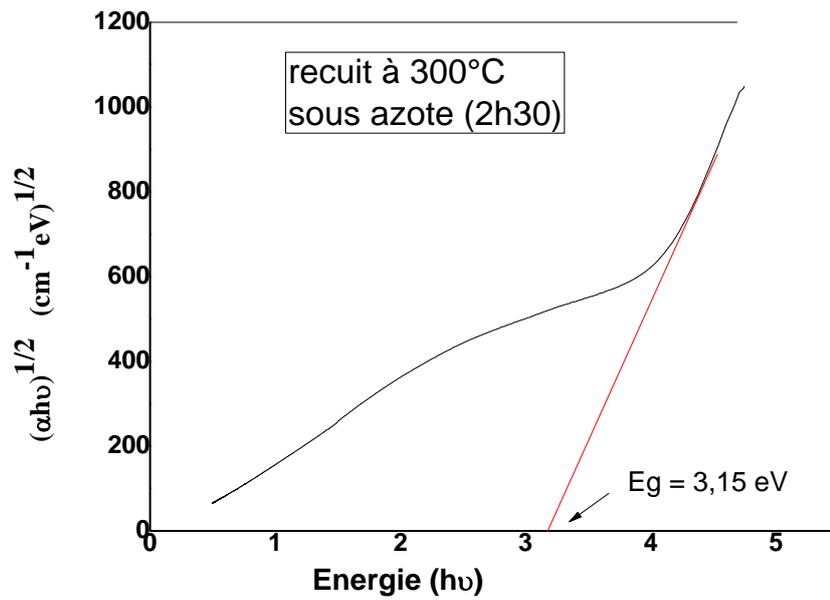


Figure. 4.24 : Détermination du gap optique à partir du graphe  $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$  .

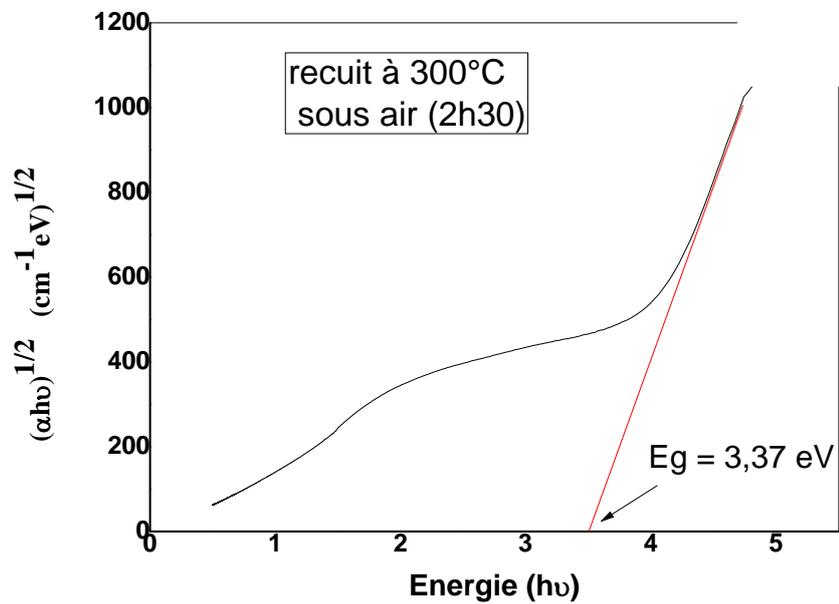


Figure. 4.25 : Détermination du gap optique à partir du graphe  $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$  .

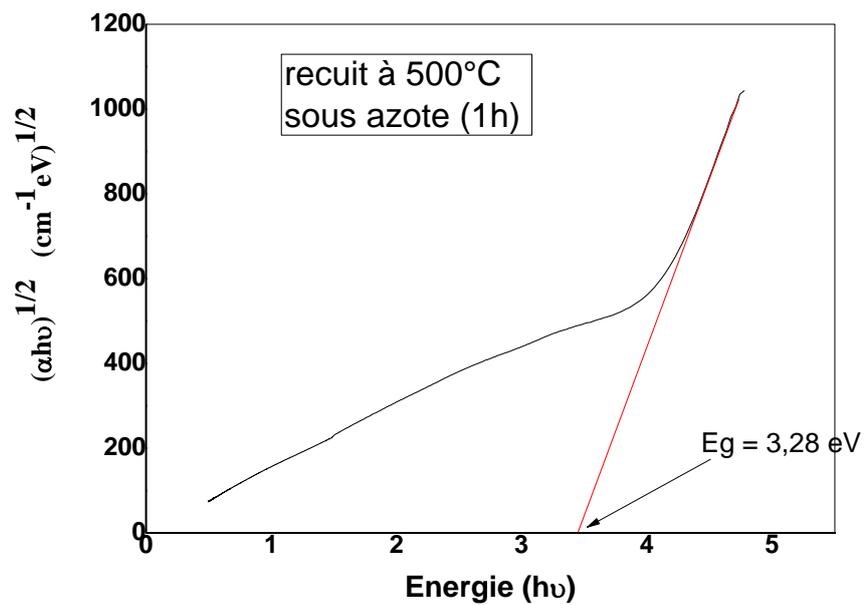


Figure. 4.26 : Détermination du gap optique à partir du graphe  $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$  .

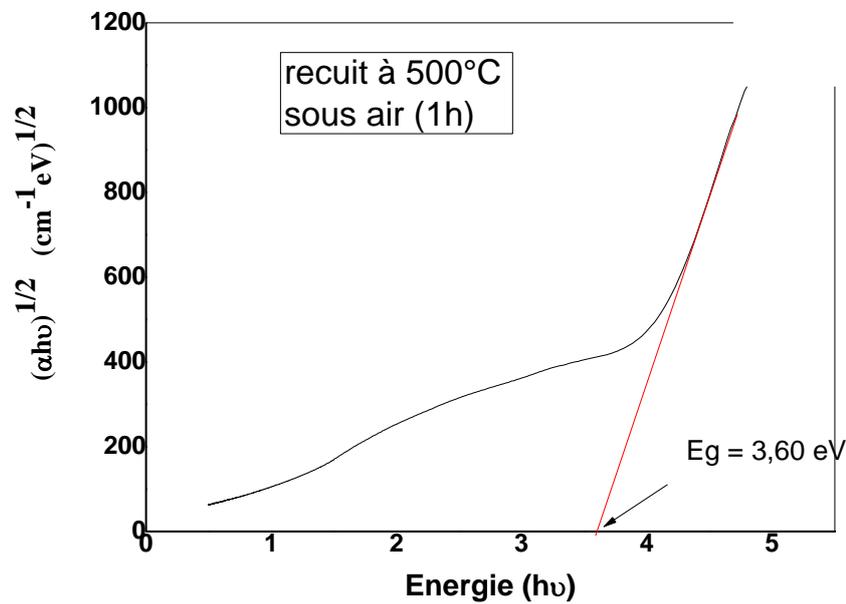


Figure 4.27 : Détermination du gap optique à partir du graphe  $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$  .

Les valeurs des gaps optiques déduits à partir des graphes  $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$  de notre matériau soumis à différents traitements thermique sont résumées dans le tableau suivant :

Figure	Traitement thermique	Gap optique (eV)
4.24	Recuit à 300°C sous azote (2h30)	3.15
4.25	Recuit à 300°C sous air (2h30)	3.37
4.26	Recuit à 500°C sous azote (1h)	3.28
4.27	Recuit à 500°C sous air (1h)	3.60

**Tableau. 4.5 :** Les valeurs du gap optique pour différents traitements thermiques.

On constate d'après les valeurs données dans le tableau ci-dessus que les matériaux qui ont subis un recuit sous air ont un gap optique plus grand que de ceux qui ont subis un recuit sous azote dans les mêmes conditions.

On constate aussi qu'on augmentant la température du recuit, on fait qu'augmenter le gap optique du matériau concerné, du fait que les matériaux qui ont subis un recuit de 500°C sous air et sous azote ont un gap plus grand que de ceux qui ont subis un recuit de 300°C sous les mêmes atmosphères.

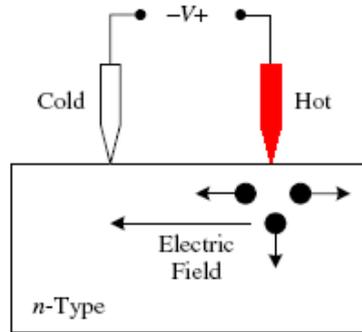
#### IV.7. Propriétés électrique:

##### IV.7.1. Type de la conductivité électrique (technique de la pointe chaude) :

Dans la méthode de la pointe chaude ou thermoélectrique, le type de conductivité est déterminé par le signe de la tension Seebeck généré par le gradient de température. Les deux pointes sont en contact avec la surface, comme le montre la figure 4.28, le gradient de température génère un courant dans le semi-conducteur, les courants des porteurs majoritaires, pour les semi-conducteurs de type n et p, sont:

$$J_n = -qn\mu_n P_n (dT / dx) \quad J_p = -qp\mu_p P_p (dT / dx) \quad (\text{IV-11})$$

Où  $P_n < 0$  et  $P_p > 0$  sont les puissances thermoélectriques différentielles.



**Figure. 4.28 :** Mesure du type de la conductivité par la technique de la pointe chaude (Hot probe) [7].

Considérons l'arrangement expérimental de la figure 4.28, la pointe droite est chaude, et celle de gauche est froide avec  $(dT/dx) > 0$ .

Le courant d'électrons dans un échantillon de type-n passe de gauche à droite. La puissance thermoélectrique peut être considérée comme un générateur de courant. Une partie du courant passe à travers le voltmètre en laissant un potentiel positif qui se développe à la pointe chaude par rapport à la pointe froide [8-9]. Les électrons migrent de la région chaude vers la région froide en produisant un champ électrique qui s'oppose à la diffusion. Le champ électrique produit un potentiel détecté par le voltmètre à l'aide de la pointe chaude qui est reliée au pôle positif par rapport à la pointe froide qui est reliée au pôle négatif.

La méthode de la pointe chaude est valable seulement quand la résistivité est comprise entre  $10^{-3}$  et  $10^3$  ( $\Omega\text{cm}$ ).

Quand on a appliqué la méthode de la pointe chaude à notre matériau  $\text{CuAlS}_2$  de 110 cycles élaboré par la technique de dépôt chimique SILAR nous avons obtenu une tension négative (-) sur le voltmètre où la pointe chaude est reliée au pôle positif de ce dernier, donc on constate que la conductivité électrique de notre matériau est de **type P**.

### IV.7.2. Méthode des quatre points :

La résistivité électrique dépende des densités des électrons et des trous libres  $n$  et  $p$ , respectivement, et des mobilités  $\mu_n$  et  $\mu_p$  suivant l'équation :

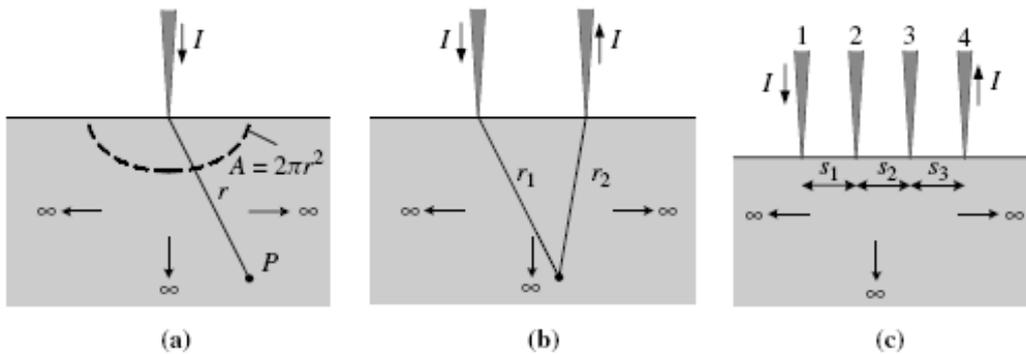
$$\rho = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)} \quad (\text{IV-12})$$

La méthode des 4 pointes est connue, en géophysique, comme « méthode de Wanner ». Valdes l'a adopté pour des mesures de résistivité des semi-conducteurs en 1954 [10]. Les pointes sont, en générale, colinéaires avec des distances égaux entre les 4 pointes ; Mais d'autres configuration sont possibles [11]. Pour dériver l'expression de résistivité des quatre pointes, nous commençons avec l'exemple de la figure 4.29 (a). Le champ électrique  $E$  est relié à la densité de courant  $J$ , la résistivité  $\rho$  et la tension  $V$  par la relation [10]:

$$E = J \cdot \rho = -\frac{dV}{dr} \quad ; \quad J = \frac{I}{2\pi \cdot r^2} \quad (\text{IV-13})$$

La tension  $V$  à un point  $P$  à la distance  $r$  de la pointe, est donc:

$$\int_0^V dV = -\frac{I\rho}{2\pi} \int_0^r \frac{dr}{r^2} \Rightarrow V = \frac{I\rho}{2\pi \cdot r} \quad (\text{IV-14})$$



**Figure 4.29 :** (a) Une pointe, (b) Deux pointes, et méthode des 4 pointes colinéaires montre le flux du courant  $I$  entre (1) et (4) et la mesure de la tension  $V$  entre (2) et (3) [7].

Pour la configuration de la figure 4.29 (b), la tension égale à:

$$V = \frac{I\rho}{2\pi r_1} - \frac{I\rho}{2\pi r_2} = \frac{I\rho}{2\pi} \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (\text{IV-15})$$

Où  $r_1$  et  $r_2$  sont les distances aux pointes (1) et (2) respectivement. Le signe (-) par-ce-que le courant sort par la pointe (2). Pour des espaces  $s_1$ ,  $s_2$ , et  $s_3$  entre les pointes, comme le montre la figure 4.29 (c), la tension à la pointe (2) est donné par:

$$V_2 = \frac{I\rho}{2\pi} \left( \frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + s_3} \right) \quad (\text{IV-16})$$

Et à la pointe (3) est donné par :

$$V_3 = \frac{I\rho}{2\pi} \left( \frac{1}{s_1 + s_2} - \frac{1}{s_3} \right) \quad (\text{IV-17})$$

La tension totale mesuré  $V = V_{23} = V_2 - V_3$  devient:

$$V = \frac{I\rho}{2\pi} \left( \frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} + \frac{1}{s_3} \right) \quad (\text{IV-18})$$

La résistivité est donné par:

$$\rho = \frac{2\pi}{\left( \frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} + \frac{1}{s_3} \right)} \frac{V}{I} \quad (\text{IV-19})$$

Elle est donnée en ( $\Omega.cm$ ), avec  $V$  mesuré en (volts),  $I$  en (ampères) et  $s$  en ( $cm$ ). Pour la plupart des instruments des quatre pointes, les espacements entre les pointes sont égaux, c.à.d.  $s = s_1 = s_2 = s_3$ . L'équation précédente s'écrite :

$$\rho = 2\pi \cdot s \frac{V}{I} \quad (\text{IV-20})$$

Les rayons typiques des pointes sont environ 30 à 500  $\mu m$  et l'espace entre les pointes est environ 0.5 à 1.5 mm. Les sondes de mesure pour le métal doit être différentes des sondes de mesure pour les semi-conducteurs. Pour quelques applications, par exemple, les jonctions à effet tunnel, les polymères et les défauts des les semi-conducteurs, microscopique quatre pointes (les

espacements entre les sondes sont de l'ordre de 1,5  $\mu\text{m}$ ) a été utilisé [13]. Les semi-conducteurs ne sont infinis comme la montre la figure 4.29, Où donc l'équation IV-20 doit être corrigée pour des géométries finis. La résistivité, d'un échantillon de géométrie finie, est donnée par:

$$\rho = 2\pi sF \frac{V}{I} \quad (\text{IV-21})$$

Où F est le facteur de correction dépend de l'épaisseur de l'échantillon, diamètre de l'échantillon, la température... Il est généralement le produit de plusieurs facteurs de corrections indépendantes.

**Les facteurs de corrections :** Les facteurs de corrections ont été calculés par la méthode des images, théorie des variables complexes, la méthode de Corbino sources, l'équation de Poisson, fonctions de Green...

On peut écrire F comme le produit des trois facteurs de correction :

$$F = F_1 F_2 F_3 \quad (\text{IV-22})$$

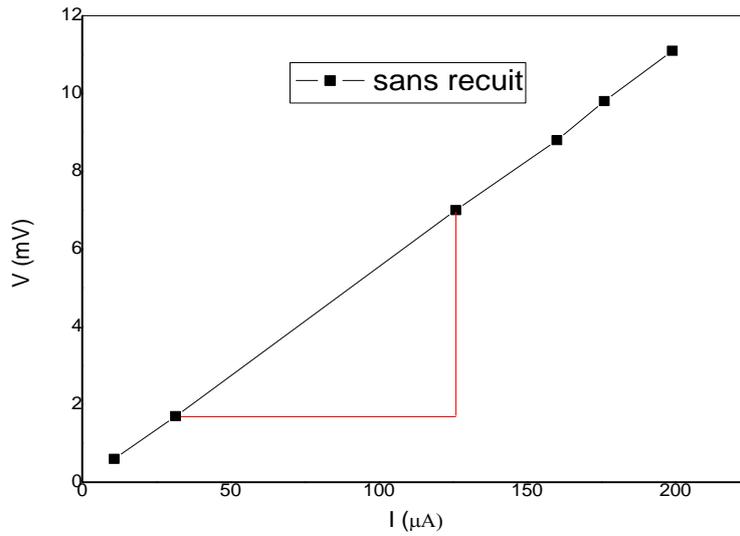
Où  $F_1$  est le facteur de correction concernant l'épaisseur de l'échantillon,  $F_2$  pour les dimensions latérales de l'échantillon et  $F_3$  pour l'emplacement des pointes par rapport aux bords de l'échantillon. Une dérivation détaillée des facteurs de correction concernant l'épaisseur est donnée par Weller [14]. L'épaisseur est, en général, de l'ordre des espacements entre les pointes sinon on introduit le facteur de correction [15].

$$F = \frac{t/s}{2 \ln \left\{ \frac{\sinh(t/s)}{\sinh(t/2s)} \right\}} \quad (\text{IV-23})$$

Pour les échantillons minces l'équation (IV-23) réduite à :  $F = \frac{t/s}{2 \ln(2)}$  (IV-24)

Etudions maintenant notre échantillon de  $\text{CuAlS}_2$  sans recuit, où son épaisseur est 0.4  $\mu\text{m}$ .

Le graphe suivant représente la variation de V en fonction de I pour des faibles valeurs de courant.



**Figure 4.30 :** Variation de la tension en fonction du courant pour le matériau CuAlS<sub>2</sub> (sans recuit).

Nous remarquons que le graphe obtenu est une droite qui passe par l'origine, la tangente

représente  $\frac{\rho}{2\pi s F}$  où s est l'espace entre les pointes (s= 2,6 mm). F le facteur de correction

donné par l'équation (IV-24). Donc à partir du graphe nous pouvons déduire la résistivité de notre matériau (sans recuit), les valeurs obtenues sont résumées et représentés sur le tableau suivant :

<b>Echantillons</b>	<b>Sans recuit</b>
Valeur de V/I (Ω)	0.552 .10 <sup>+3</sup>
Epaisseur (μm)	0.4
Facteur de correction	1.10995 .10 <sup>-4</sup>
La résistivité (Ω.cm)	0.1

**Tableau. 4.6 :** Résistivité de l'échantillon CuAlS<sub>2</sub> sans recuit déposé par la méthode SILAR sur un substrat en verre.

## **Bibliographie:**

- [1] G.A. Parks, Chem. Rev. 65, 177 (1965).
- [2] Yong Shi, Zhengguo Jin, Chunyan Li, Hesong An, Jijun Qiu, Effect of [Cu]/ [In] ratio on properties of CuInS<sub>2</sub> thin films prepared by successive ionic layer absorption and reaction method, Applied Surface Science. 252, 3737– 3743 (2006).
- [3] J.C. Manificier, J.P. Fillard, Thin Solid Films. 77, 67 (1981).
- [4] Takeda, Donnay, Roseboom, Appleman, Z. Kristallogr. 125, 404 (1967)
- [5] Y.Takeuchi, Y .Kudoh & G.Sato, Z. Kristallogr. 173, 119-1 (1985).Calculated from NIST using POWD-12++.
- [6] B. V. Korzun, K. Bente, R. R. Mianzelen, Th. Doering, G. Kommichau, W. Schmitz, A. A. Fadzeyeva, T-x phase diagram of the Cu<sub>2</sub>S-Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> quasibinary system, Journal of materials science, Materials in electronics.16, 25– 28 (2005).
- [7] Dieter K. Schroder, «Semiconductor material and device characterization, 3rd».
- [8] W.A.Keenan, C.P. Schneider and C.A. Pillus, Type-All System for Determining Semiconductor Conductivity Type, Solid State Technol. 14, 51–56 (1971).
- [9] ASTM Standard F42-93, Standard Test Methods for Conductivity Type of Extrinsic Semiconducting Materials, 1996 Annual Book of ASTM Standards, Am. Soc. Test. Mat., West Conshohocken, PA, (1996).
- [10] L.B. Valdes, Resistivity Measurements on Germanium for Transistors, Proc. IRE 42, 420– 427 (1954).
- [11] H.H. Wieder, Four Terminal Nondestructive Electrical and Galvanomagnetic Measurements, in Nondestructive Evaluation of Semiconductor Materials and Devices (J.N. Zemel, ed.), Plenum Press, New York. 67– 104 (1979).
- [12] Yung-Tang Nien, In-Gann Chen, Rapid thermal annealing of chemical bath-deposited Cu<sub>x</sub>S films and their characterization, Journal of Alloys and Compounds (2008) (Article in press).

- [13] D.C. Worledge, Reduction of Positional Errors in a Four-point Probe Resistance Measurement, *Appl. Phys. Lett.* 84, 1695–1697 (2004).
- [14] R.A. Weller, An Algorithm for Computing Linear Four-point Probe Thickness Correction Factors, *Rev. Sci. Instrument.* 72, 3580–3586 (2001).
- [15] J. Albers and H.L. Berkowitz, An Alternative Approach to the Calculation of Four-Probe Resistances on Nonuniform Structures, *J. Electrochem. Soc.* 132, 2453–2456 (1985).

## Conclusion générale

L'intérêt des couches minces ternaires I-III-VI<sub>2</sub>, de structure uniaxiale chalcopyrite découle de la richesse de leurs propriétés physiques et chimiques. Leurs basses symétries, grande stabilité, grand coefficient d'absorption optique confèrent aux ternaires chalcopyrites des propriétés prometteuses en optique non-linéaire, diodes électroluminescentes et comme candidats potentiels à l'usage photovoltaïque.

Notre travail a porté sur la réalisation d'une couche mince du composé ternaire CuAlS<sub>2</sub> par la technique de dépôt chimique « SILAR », et sa caractérisation par différentes méthodes.

Dans un premier temps la réalisation de nos couches consistait en un dépôt chimique par la méthode **SILAR** « successive ionic layer adsorption and reaction », principalement basée sur l'adsorption et la réaction des ions contenus dans les solutions et le rinçage entre chaque immersion avec de l'eau distillée afin d'éviter la précipitation homogène dans la solution.

Cette technique a permis l'obtention de couches minces polycristallines, que nous avons caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB), par diffraction des rayons X, par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS), par la spectroscopie optique à double faisceau, enfin les caractérisations électriques (pointe chaude, quatre pointes).

La visualisation par microscopie électronique à balayage, nous a permis de calculer l'épaisseur de notre dépôt qui est de l'ordre de 0.4 μm, et a montré que nos couches minces ont une morphologie granulaire dense et compacte avec une grandeur de grains de l'ordre de 0.1 μm.

L'étude par diffraction des rayons X, a révélé l'existence des différentes phases présentes dans nos couches minces telles que Cu<sub>x</sub>S dans les échantillons qui ont subi un recuit sous azote et CuO dans les échantillons qui ont subi un recuit sous air, en contre partie on n'a pas déterminé la structure chalcopyrite CuAlS<sub>2</sub> vu que le traitement thermique exige un recuit sous Argon à 500°C dont on ne dispose pas, et encore la non observation de la phase ternaire peut être aussi attribuée au fait que les atomes d'aluminium sont piégés dans les joints de grains, et que l'énergie des RX ne permet pas d'exciter ces derniers.

L'étude par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) nous a permis d'identifier la présence des trois éléments (Cu, Al, S) ainsi que leurs proportions suivant la profondeur de nos couches minces, cependant les proportions trouvées confirment la présence des phases observés dans les spectres de diffraction RX.

La caractérisation optique nous a permis de déterminer les différentes valeurs de transmission, les mesures d'absorption optique nous ont permis l'observation de deux absorptions fondamentales, on se basant sur les travaux antérieurs mené dans notre laboratoire, et on procédant à une études par la méthode de la déconvolution physique, on a put les identifier, où la première est celle du matériau binaire CuS, et la deuxième vue la valeur du gap retrouvé ne peut être que celle du matériau en question.

On a constaté aussi que le gap optique des échantillons qui ont subit un recuit sous air est plus grand que de ceux qui ont subit un recuit sous azote, dans les mêmes conditions, et on a remarqué aussi qu'en augmentant la température du recuit on fait qu'augmenter le gap optique du matériau.

Le type de conductivité est déterminé par la méthode de la pointe chaude, cependant les couches minces réalisées sont du type p.

La valeur de la résistivité est déterminée par la méthode des quatre pointes, qui est de l'ordre de  $10^{-1} \Omega.cm$ .

L'appréciation correcte des résultats obtenus dépend de la combinaison intelligente du développement de la méthode de dépôt par addition d'un cycle d'eau distillée et la compréhension des paramètres supplémentaires influençant sur les phénomènes physico-chimiques intervenants dans cette technique; à savoir ceux d'adsorption et de réaction, afin d'obtenir des matériaux chalcogénures en couches minces qui ont une large application dans le domaine des capteurs : les cellules solaires, les capteurs de gaz, les capteurs piézoélectriques, les photodétecteurs etc...