

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Hadj Lakhdar Batna



## THESE

Présentée à la faculté des sciences  
Département de Physique  
Pour l'obtention du diplôme de  
DOCTORAT 3<sup>ème</sup> cycle LMD en Physique



Option : Physique des Matériaux et des Semi-conducteurs  
Par

**M<sup>me</sup>. Fatima CHERRAD née NEMLA**

## THÈME

*Elaboration des couches minces de Molybdène par voie électrolytique, caractérisation structurale et morphologique*

Soutenue publiquement le 30/11/2016 devant le jury composé de:

|               |                                 |            |
|---------------|---------------------------------|------------|
| A. B. BOUZIDA | Pr, Université de Batna 1       | Président  |
| M.S. AIDA     | Pr, Université de Constantine 1 | Rapporteur |
| E. BELBACHA   | Pr, Université de Batna1        | Examineur  |
| Y. DJABALAH   | Pr, Université de Batna 1       | Examineur  |
| A. BENHAYA    | Pr, Université de Batna 2       | Examineur  |
| K.OULMI       | MC, Université de Batna 1       | Invité     |
| M. NAOUN      | MC, Université de Batna 2       | Invité     |

و ما توفيقى إلا بالله  
فاللهم لك الحمد  
كما ينبغي لعظيم وجهك و جلال سلطانك

اللهم علمنا ما ينفعنا  
وانفعنا بما علمتنا و زدنا علما نافعا

## *Dédicace*

*Je dédie cette thèse à :*

*Mon cher Mari DJELLAL CHERRAD*

*Ma chère fille HADJER*

*Mes chers parents, chère mère et cher père*

*Mes chères sœurs et chers frères.*

## Remerciements

*Je remercie ALLAH le tout puissant qui m'a offert volonté, patience et santé, me permettant de mener à terme ce présent travail.*

*Cette thèse a été réalisée au laboratoire de recherche Laboratoire d'études physico-chimiques des matériaux (LEPCM) de l'Université Hadj Lakhdar Batna 1 sous la direction de monsieur le professeur AISSA BELGACEM BOUZIDA.*

*Je remercie tout d'abord Monsieur le Professeur Messadi Saci, mon ex-directeur de thèse, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.*

*Egalement, je remercie Monsieur le Professeur Aida Mohamed Salah, mon directeur de thèse, pour la confiance qu'il m'a témoignée pendant ces années. J'ai beaucoup apprécié ses grandes qualités humaines, sa disponibilité et ses compétences scientifiques. Je lui exprime particulièrement toutes mes reconnaissances.*

*J'adresse mes reconnaissances à monsieur A. B. BOUZIDA, professeur à l'Université Hadj Lakhdar Batna 1 qui a bien voulu me faire honneur de présider le jury de cette thèse.*

*Je remercie à Dr. E. BELBACHA Professeur à l'Université Hadj Lakhdar Batna 1 pour l'intérêt particulier qu'il a porté à ce travail et d'avoir bien accepté de le juger.*

*Mes remerciements vont aussi à monsieur Dr. Y. DJABALAH Professeur à l'Université Hadj Lakhdar Batna 1 pour l'intérêt particulier qu'il a porté à ce travail et d'avoir bien accepté de le juger.*

*Je suis très reconnaissant à monsieur Dr. A. BENHAYA Professeur à l'Université Hadj Lakhdar Batna 2 pour l'intérêt particulier qu'il a porté à ce travail et d'avoir bien accepter de le juger.*

*Je remercie Madame Dr, K. OULMI, Maitre de Conférences à l'Université Hadj Lakhdar Batna 1 pour son aide précieuse et constante disponibilité pour la réalisation de ce travail. Je la remercie aussi de sa participation au jury en tant que membre invité.*

*Je suis très reconnaissant à monsieur Dr. NAOUN, Maitre de Conférences à l'Université de Batna 2 pour son aide continu durant l'élaboration de mes échantillons ; J'ai beaucoup apprécié ses grandes qualités humaines, sa disponibilité. Je lui exprime particulièrement toutes mes reconnaissances. L'occasion ici pour le remercie aussi de sa participation au jury en tant que membre invité*

*Mes meilleures salutations sont adressées à tous mes collègues chercheurs au LEPCM: BENYEKKEN CHAHIRA, HADJI NOURELHOUDA, NACIRA, ...et à tous ceux qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail.*

*Je remercier très chaleureusement mon mari CHERRAD DJELAL, ma fille Hadjer, mes parents, mes sœurs Aziza, Fayza, Assia, Katiba et Sara. Mes frères Tahar, Mohamed, Nourdine, Ilye et Ammar bien sur sans oublier Mansouri : Zineb, Meriem, Kalthoum, Yaçoub, Youcef et Zakaria qui ont largement contribué à l'aboutissement de ce travail. Que mes parents trouvent particulièrement ici l'expression de ma profonde et éternelle reconnaissance, pour l'amour et l'affection qu'ils m'ont toujours témoignés, pour les sacrifices qu'ils ont consentis et pour la droiture et l'amour du savoir qu'ils m'ont inculqués.*

## ***Publications***

*Certains résultats exposés dans ce travail ont fait l'objet d'une publication au quelle le lecteur pourra se référer. En voici:*

### ***Publication Internationale***

***Metallic amorphous electrodeposited molybdenum coating from aqueous electrolyte: Structural, electrical and morphological properties under current density, Original Research Article, Applied Surface Science, Volume 375, 1 July 2016, Pages 1-8***  
**Fatima Nemla, Djellal Cherrad**

### ***Publication nationale***

***Revue science des matériaux, Laboratoire LARHYSS N°05, Juin 2015 pp.17-28, ISSN 2352-9954***  
***Surface morphology, structural and electrical properties of electrodeposited Fe85Ni15/ITO films,***  
**Fatima Nemla, Djellal Cherrad, M.S. Aida, A. Layadi**

### ***Workshop Internationale***

***1<sup>er</sup> Workshop international sur la thermodynamique des alliages métalliques WITAM'2015,***  
***Université de Batna, Algérie, le 17 et 18 novembre 2015.***

**F. Nemla, D. Cherrad, A. Layadi M.S.Aida**

**Université de Batna**

***SURFACE MORPHOLOGY, STRUCTURAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF ELECTRODEPOSITED FE85NI15/ITO FILMS***

# *Sommaire*

## *Sommaire*

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| <i>Introduction générale</i> ..... | 15 |
| <i>Références</i> .....            | 18 |

### *Chapitre I : Cadre synthétique Molybdène de la littérature : Propriétés et applications*

|  |    |
|--|----|
| <b>I.1. Introduction</b> .....   | 20 |
| <b>I.2. Etat de l'art des cellules solaires en couches minces.</b> .....             | 20 |
| <b>I.2. 1 Cellules photovoltaïques</b> .....   | 20 |
| <b>I.2.2. Fonctionnement de la cellule solaire</b> .....                             | 21 |
| <b>I.2.2.1 Interactions photon-semiconducteur</b> .....                              | 21 |
| <b>I.2.3. Configuration substrat</b> .....   | 22 |
| <b>II.1. L'élément Molybdène (Mo)</b> .....  | 24 |
| <b>II.1. 1 Ressources et exploitation</b> .....                                      | 24 |
| <b>II.2. Comportement électrochimique du Mo pur dans les différents médias</b> ..... | 25 |
| <b>II.3. Travaux antérieurs sur le molybdène en couches minces</b> .....             | 30 |
| <b>II.3.1. Aspect structural</b> .....   | 30 |
| <b>II.3.1.1 Couche minces de Mo par voie PVD</b> .....                               | 30 |
| <b>II.3.1.2 Couche minces de Mo par voie électrolytique</b> .....                    | 31 |
| <b>II.3.2 Résistivité électrique</b> .....   | 32 |
| <b>II.3.3 Morphologie de la surface</b> .....  | 33 |
| <i>Références</i> .....  | 37 |

### *Chapitre II : Cadre de Démarches expérimentales*

|  |    |
|--|----|
| <b>II. Techniques expérimentales</b> .....   | 41 |
| <b>II. 1 Dispositif expérimental</b> .....   | 41 |
| <b>II.1.1 Cellule électrochimique.</b> ..... | 41 |

|   |    |
|---|----|
| II.1.2 Les électrodes. ....                                   | 41 |
| II.1.2 Bain d'électrodéposition. ....                         | 42 |
| II.1.3 Préparation des substrats ....                         | 44 |
| II.1.3.1 Présentation des substrats de dépôt ....             | 44 |
| II.1.3.2 Le pH-mètre et le thermomètre ....                   | 45 |
| II.1.3.3 Balance électronique ....                            | 45 |
| II.1.3.4 Polisseuse ....                                      | 46 |
| II.2 Méthodes expérimentales.....                             | 47 |
| II.2.1 Méthodes d'élaboration.....                            | 47 |
| II.2.1.1 Chronopotentiométrie (CP) ....                       | 47 |
| II.2.2 Méthodes de caractérisations Ex situ ....              | 48 |
| II.2.2.1 Diffraction des rayons X (DRX) ....                  | 48 |
| II.2.2.2. Microscopie électronique à balayage (M. E. B.)..... | 50 |
| II.2.2.2.1. Introduction.....                                 | 50 |
| II.2.2.2.2. Principe.....                                     | 51 |
| II.2.2.3. La microanalyse X.....                              | 51 |
| II.2.2.3.1 principe de l'EDX ....                             | 51 |
| II.2.2.4 Effet Hall.....                                      | 52 |
| II.2.2.4.1. Introduction.....                                 | 52 |
| II.2.2.4.2. Principe. ....                                    | 52 |
| II.2.2.5 Profilomètre mécanique ....                          | 54 |
| II.2.2.5.1 Introduction ....                                  | 54 |
| II.2.2.5.2 principe. ....                                     | 54 |
| <i>Références</i> .....                                       | 56 |

### *Chapitre III : Résultats Et Discussions*

|   |    |
|---|----|
| III-1. A propos de la densité de courant ....                 | 58 |
| III.2. Chronopotentiométrie électrochimique de Molybdène .... | 58 |
| III.3 Propriétés structurales ....                            | 60 |
| III.3.1 Spectres de la diffraction des rayons x ....          | 60 |
| III.3.2 Intensité de la raie (110) ....                       | 63 |

|  |            |
|--|------------|
| <b>III.3.3 Molybdène purement Amorphe .....</b>  | <b>65</b>  |
| <b>III.3.4 Analyse microstructurale .....</b>  | <b>66</b>  |
| <b>III.3.4.1 Mesure des épaisseurs et de la rugosité de la surface .....</b>                       | <b>66</b>  |
| <b>III.3.4.2 Taille de grain .....</b>   | <b>68</b>  |
| <b>III.3.4.3 Paramètre de maille.....</b>  | <b>72</b>  |
| <b>III.3.4.3.1 Paramètre de maille relatif à la raie de diffraction (110).....</b>                 | <b>72</b>  |
| <b>III.3.4.4 Paramètres microstructuraux idéaux.....</b>   | <b>75</b>  |
| <b>III.4 Propriétés électriques .....</b>  | <b>77</b>  |
| <b>III.4.1 Résistivité des couches épaisses de Mo.....</b>   | <b>77</b>  |
| <b>III.4.2 Loi de Matthiessen. ....</b>  | <b>78</b>  |
| <b>III.4.3 Résultats issus des mesures de l'effet Hall .....</b>                                   | <b>79</b>  |
| <b>III.4.3. 1 Echantillons électrodéposés durant 30 minutes.....</b>                               | <b>79</b>  |
| <b>III.4.3. 2 Echantillons électrodéposés durant 20 minutes .....</b>                              | <b>80</b>  |
| <b>III.4.3. 3 Discussion.....</b>  | <b>81</b>  |
| <b>III.4.4 Densité de dislocations, microdéformation et rapport électrique de paramètres .....</b> | <b>82</b>  |
| <b>III.4.5 Discussion des corrélations. ....</b>   | <b>84</b>  |
| <b>III.4.6 Effet de taille. ....</b>   | <b>85</b>  |
| <b>III.4.6.1 Introduction .....</b>  | <b>85</b>  |
| <b>III.4.6.2 Diffusion des électrons à la surface .....</b>  | <b>86</b>  |
| <b>III.4.6.3 Evolution de la résistivité .....</b>   | <b>87</b>  |
| <b>III.5 Propriétés morphologiques .....</b>   | <b>89</b>  |
| <b>III.5.1 La morphologie des films .....</b>  | <b>89</b>  |
| <b>III.5.2 La composition des films. ....</b>  | <b>92</b>  |
| <b>III.5.2.1 Oxygène en détriment de Molybdène pure. ....</b>                                      | <b>96</b>  |
| <b>Références .....</b>  | <b>98</b>  |
| <br>   |            |
| <b>Conclusion générale .....</b>   | <b>101</b> |

## **Liste des tableaux**

|                       |   |           |
|-----------------------|---|-----------|
| <b>Tab. (II.1) :</b>  | <i>Composition des électrolytes pour le molybdène Mo.</i>   | <b>43</b> |
| <b>Tab. (III.1) :</b> | <i>Intensité de l'orientation préférée, erreurs commises par l'équipement de la DRX lors de l'estimation de l'intensité et la largeur à mi hauteur (FWHM) obtenus pour différente densité de courant pour le les films de Mo/Cu électrodéposé pendant 30 minutes.</i> | <b>63</b> |
| <b>Tab. (III.2) :</b> | <i>Intensité de l'orientation préférée, erreurs commises par l'équipement de la DRX lors de l'estimation de l'intensité et la largeur à mi hauteur (FWHM) obtenus pour différente densité de courant pour le les films de Mo/Cu électrodéposé pendant 20 minutes.</i> | <b>63</b> |
| <b>Tab. (III.3) :</b> | <i>Epaisseurs (e), et la rugosité de surface (rms) des films de Mo obtenu pour différentes densités de courant durant 30 minutes d'électrodéposition électrolytique</i>   | <b>68</b> |
| <b>Tab. (III.4) :</b> | <i>Epaisseurs (e), et la rugosité de surface des films de Mo obtenu pour différentes densités de courant durant 20 minutes d'électrodéposition électrolytique.</i>  | <b>68</b> |
| <b>Tab. (III.5):</b>  | <i>Résistivité globale du système, Résistivité calculée des films Mo, Mobilité électronique et concentration électronique obtenues sur les échantillons électrodéposés durant 30 minutes.</i>   | <b>77</b> |
| <b>Tab. (III.6):</b>  | <i>Résistivité globale du système, Résistivité calculée des films Mo, Mobilité électronique et concentration électronique obtenues sur les échantillons électrodéposés durant 30 minutes.</i>   | <b>78</b> |

## *Liste des figures*

|                       |   |           |
|-----------------------|---|-----------|
| <b>Fig. (I.1):</b>    | <i>a) Transmission d'un photon d'énergie <math>E_{\text{photon}} &lt; E_g</math> dans un matériau semi-conducteur. b) Absorption d'un photon d'énergie <math>E_{\text{photon}} = E_g</math> et formation d'une paire électron-trou. c) Absorption d'un photon d'énergie <math>E_{\text{photon}} &gt; E_g</math>, formation d'une paire électron-trou et thermalisation de l'électron par émission de chaleur (phonon)</i> | <b>21</b> |
| <b>Fig. (I.2):</b>    | <i>Deux configurations possibles pour la cellule solaire en couches minces : a) superstrat, b) substrat, c) la structure standard d'une cellule solaire en configuration substrat.</i>  | <b>23</b> |
| <b>Fig. (I.3):</b>    | <i>Evolution de la production, de la consommation et du prix du molybdène de 1925 à 2011.</i>   | <b>25</b> |
| <b>Fig. (I.4):</b>    | <i>Diagramme pH-potentiel du système Mo-H<sub>2</sub>O à 25 ° C.</i>  | <b>26</b> |
| <b>Fig. (I.5):</b>    | <i>Intensités des pics de diffraction de rayon X des films de Mo obtenus par pulvérisation à 2 mTorr avec une orientation préférée (110) en fonction de la puissance de rf à une température de substrat de 100°C.</i>  | <b>30</b> |
| <b>Fig. (I.6):</b>    | <i>Spectre DRX de Mo à la température ambiante et après recuit aux différentes températures. L'in set montre la texture (211) agrandie</i>  | <b>31</b> |
| <b>Fig. (I.7):</b>    | <i>Microscopie à force atomique AFM et technique de la résonance de la résistance carrée (SSRM) obtenus sur les films de Mo sous traitements thermiques.</i>  | <b>34</b> |
| <b>Fig. (I.8):</b>    | <i>Images MEB des couches minces comme-pulvérisées et recuites de Mo. (a) Comme-pulvérisé, (b) 350 ° C, (c) 400 ° C, (d) 450 ° C, et (e) 500 ° C.</i>   | <b>34</b> |
| <b>Fig. (I.9):</b>    | <i>Croissance de microdendrites de Mo sur la surface de l'électrode de nickel à 1023 K</i>  | <b>35</b> |
| <b>Fig. (I.10):</b>   | <i>Images MEB de Mo. (a) topographie de la surface, (b) vue en coupe du film déposé 275 mA cm<sup>-2</sup> for 8 h, (c) spectre de dispersion d'énergie EDX du molybdène électrodéposé</i>  | <b>36</b> |
| <b>Fig. (II.1):</b>   | <i>Montage électrochimique à trois électrodes.</i>  | <b>42</b> |
| <b>Fig. (II.2):</b>   | <i>Schéma simplifié du dispositif expérimental employé.</i>   | <b>43</b> |
| <b>Fig. (II.3):</b>   | <i>Photo du dispositif expérimental employé.</i>  | <b>44</b> |
| <b>Fig. (II.4.a):</b> | <i>Substrat de cuivre.</i>  | <b>44</b> |
| <b>Fig. (II.4.b):</b> | <i>Appareil à ultrasons de dégraissage.</i>   | <b>44</b> |
| <b>Fig. (II.5):</b>   | <i>pH-mètre PMH 210.</i>  | <b>45</b> |
| <b>Fig. (II.6):</b>   | <i>Balance électronique.</i>  | <b>45</b> |
| <b>Fig. (II.7):</b>   | <i>Polisseuse à disque (MECAPOLE 251).</i>  | <b>46</b> |
| <b>Fig. (II.8):</b>   | <i>Chronopotentiogramme à courant constant.</i>   | <b>47</b> |
| <b>Fig. (II.9):</b>   | <i>Loi de Bragg donnant des directions où les interférences sont constructives.</i>   | <b>49</b> |
| <b>Fig. (II.10):</b>  | <i>Variation de la distance interréticulaire et de l'angle de diffraction en</i>  | <b>50</b> |

|                       |  |           |
|-----------------------|--|-----------|
|                       | <i>fonction de la déformation du réseau cristallin.</i>  |           |
| <b>Fig. (II.11):</b>  | <i>Photo du Diffractomètre « Philips X'Pert» (Département Génie des procédés, Université de Bejaia-Algérie).</i>   | <b>50</b> |
| <b>Fig. (II.12):</b>  | <i>Schéma de principe du microscope électronique à balayage.</i>   | <b>51</b> |
| <b>Fig. (II.13):</b>  | <i>Photo du MEB « (SEM –TFE) JSM 7001F/ JSM 7001FA » (Laboratoire de Dosage analyse et caractérisation en haute résolution, Université de Sétif-Algérie).</i>  | <b>52</b> |
| <b>Fig. (II.14):</b>  | <i>Schéma descriptif de l'effet Hall.</i>  | <b>53</b> |
| <b>Fig. (II.15):</b>  | <i>Photo du Effet Hall «HMS-3000» (Laboratoire d'Electrochimie et Matériaux (L.E.M)), Université de Sétif,- Algérie).</i>  | <b>54</b> |
| <b>Fig. (II.16):</b>  | <i>Principe de fonctionnement d'un profilomètre mécanique.</i>   | <b>54</b> |
| <b>Fig. (II.17):</b>  | <i>Photo du profilomètre mécanique «Dektak 150» (Laboratoire de Génie de l'Environnement, Université de Bejaia - Algérie).</i>   | <b>55</b> |
| <b>Fig. (III.1):</b>  | <i>Courbe chronopotentiométrique obtenues à différentes valeurs de densité du courant lors de l'électrodéposition de Mo sur Cu. a) 275-450 mA cm<sup>-2</sup> b) 500-650 mA cm<sup>-2</sup> durant 30 min.</i> | <b>59</b> |
| <b>Fig. (III.2):</b>  | <i>Courbe chronopotentiométrique obtenues à différentes valeurs de densité du courant 450,550 et 650 mA/cm<sup>2</sup> lors de l'électrodéposition de Mo sur Cu durant 20 min.</i>                             | <b>59</b> |
| <b>Fig. (III.3):</b>  | <i>Diffractogrammes des rayons X pour les dépôts de Mo obtenus Cu à différent densités de courants. a) 275-450 mA cm<sup>-2</sup>. b) 500-650 mA cm<sup>-2</sup> durant 30 min.</i>                            | <b>61</b> |
| <b>Fig. (III.4):</b>  | <i>Diffractogrammes de rayons X pour les dépôts de Mo obtenus Cu à différent densités de courants. 450, 550 et 650 mA cm<sup>-2</sup> durant 20 min.</i>   | <b>61</b> |
| <b>Fig. (III.5):</b>  | <i>Evolution de l'intensité de l'orientation préférée (110) en fonction de la densité de courant.</i>  | <b>64</b> |
| <b>Fig. (III.6):</b>  | <i>Spectre des rayons X pour le dépôts de Mo/Cu obtenu sur un échantillon électrodéposé à 250 mA cm<sup>-2</sup>.</i>  | <b>66</b> |
| <b>Fig. (III.7):</b>  | <i>Variation de l'épaisseur (e), et la rugosité de surface (rms) des films de Mo obtenu pour différentes densités de courant.</i>  | <b>67</b> |
| <b>Fig. (III.8):</b>  | <i>la variation de la taille des grains et microdéformation de Mo électrodéposée sur Cu en fonction des densités de courants.</i>  | <b>69</b> |
| <b>Fig. (III.9):</b>  | <i>la variation de la taille des grains et microdéformation de Mo électrodéposée sur Cu en fonction des densités de courants.</i>  | <b>70</b> |
| <b>Fig. (III.10):</b> | <i>la variation de la taille des grains de Mo en fonction de l'épaisseur.</i>  | <b>72</b> |
| <b>Fig. (III.11):</b> | <i>Paramètre de maille et la variation de contrainte pour les couches minces de Mo.</i>  | <b>73</b> |
| <b>Fig. (III.12):</b> | <i>La variation de paramètre de maille et contrainte pour les couches minces de Mo.</i>  | <b>74</b> |
| <b>Fig. (III.13):</b> | <i>Variation du paramètre de maille en fonction de l'épaisseur des films de Mo. L'allure droite rouge parallèle montre le paramètre de maille référence 3.1472 Å (JCPDS Card no. 04-0809).</i>                 | <b>76</b> |
| <b>Fig. (III.14):</b> | <i>Microdéformation et la densité de dislocation des couches minces de Mo sur Cu.</i>  | <b>83</b> |
| <b>Fig. (III.15):</b> | <i>Microdéformation et la densité de dislocation des couches minces de</i>   | <b>83</b> |

*Mo sur Cu.*

- Fig. (III.16):** Résistivité déduite des couches minces de Mo en fonction de densité de courant de dépôt électrolytique. L'encart montre l'évolution de taille de grain. **88**
- Fig. (III.17):** Images MEB des films de Mo électrodéposés durant 30 minutes ( $\times 10\,000$  à gauche) et ( $\times 30\,000$  à droite) ont préparés à différente densité de courants: a, b) à  $275\text{ mA cm}^{-2}$ , c, d)  $450\text{ mA cm}^{-2}$  et e, f) à  $650\text{ mA cm}^{-2}$ . **90**
- Fig. (III.18):** Images de microscope électronique à balayage de Mo électrodéposé durant 30 minutes à densité de courant de  $250\text{ mA/cm}^2$  **91**
- Fig. (III.19):** Images MEB des films de Mo électrodéposés durant 30 minutes pour des différents grossissements ont préparés à différente densité de courants: 275, 450 et  $650\text{ mA cm}^{-2}$  a, b,c) ( $\times 10\,000$ ), d,e,f) ( $\times 30\,000$ ) et g,h,i) ( $\times 100\,000$ ). **91**
- Fig. (III.20):** Images MEB des films de Mo électrodéposés durant 20 minutes pour des différents grossissements ont préparés à différente densité de courants: 450, 500 et  $550\text{ mA cm}^{-2}$  a, b,c) ( $\times 3\,000$ ), d, e, f) ( $\times 10\,000$ ) et g, h, i) ( $\times 30\,000$ ). **92**
- Fig. (III.21):** Spectre d'EDX de Mo électrodéposé durant 30 minutes à densité de courant de  $275\text{ mA/cm}^2$ . **93**
- Fig. (III.22):** Spectre d'EDX de Mo électrodéposé durant 30 minutes à densité de courant de  $450\text{ mA/cm}^2$ . **93**
- Fig. (III.23):** Spectre d'EDX de Mo électrodéposé durant 30 minutes à densité de courant de  $650\text{ mA/cm}^2$ . **94**
- Fig. (III.24):** Spectre d'EDX de Mo électrodéposé durant 20 minutes à densité de courant de  $450\text{ mA/cm}^2$ . **94**
- Fig. (III.25):** Spectre d'EDX de Mo électrodéposé durant 20 minutes à densité de courant de  $500\text{ mA/cm}^2$ . **95**
- Fig. (III.26):** Spectre d'EDX de Mo électrodéposé durant 20 minutes à densité de courant de  $550\text{ mA/cm}^2$ . **95**
- Fig. (III.27):** Pourcentage d'oxygène révélé par EDX pour quelques échantillons de Mo électrodéposé séparément durant 20 et 30 minutes à différentes densités de courant. **96**

# *Introduction générale*

L'électrodéposition électrolytique est parmi les plus simples techniques à faible coût employée depuis des décennies pour le dépôt des couches minces sur des divers substrats [1.2]. Le molybdène est un important métal réfractaire puisqu'il a été en grande partie employé comme un alliage additif de passivation aux aciers inoxydables dans le but d'améliorer la résistance contre la corrosion [3]. Dans le passé, les propriétés uniques du molybdène sont souvent exploitées comme couche de revêtement pour augmenter la résistance à l'usure et la résistance thermique des matériaux [4]. Elles sont le plus souvent manufacturées en agglomérant des poudres en forme de pastille, ou en pulvérisant la poudre de molybdène à une température élevée, et plutôt par la technique d'électroplatinage [5].

La technique de la pulvérisation cathodique reste en premier la meilleure méthode pour déposer le molybdène en vue de son application comme contact arrière dans les cellules solaires (TFSCs) et plus particulièrement pour les cellules solaires  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (CIGSe). Cette technique de pulvérisation de molybdène a donné de bon rendement de la couche élaboré et elle a resté depuis la premier stage des essais d'élaboration des dispositifs solaire CIGS comme une technique irremplaçable [6.7].

Plusieurs chercheurs tels que Yntema [3] ont prouvé que des métaux réfractaires un tel molybdène peuvent être déposés à partir d'un bain aqueux. D'autre part, l'électrodéposition du molybdène métallique épais obtenu à partir de l'électrolyte aqueux était un sujet important pour les chercheurs expérimentateurs depuis quelques dizaines d'année, en raison du faible coût et la simplicité de l'électrolyse aqueuse [3]. Cependant, son dépôt électrolytique est très difficile à cause de plusieurs facteurs. Le molybdène existe dans son état stable d'oxydation principalement sous forme d'oxydes ou d'oxyanions et dans les solutés selon le pH; il forme les molybdates polymériques complexes. Le molybdène peut être réduit à des états valence inférieurs dans lesquels des alcalins insolubles d'hydroxydes ou des sels basiques sont formés [1.2].

Beaucoup de tentatives avec peu ou presque pas de succès ont été faites dans le passé pour électrodéposer le molybdène pur. Des bains de sels fondus ont été utilisés par Children [8], Kastner [9], Gin [10], Forland [11], Siemens and Halske [12], Hartman and Conrad [13], Tumanov [14], Ene [15], Makyta [16] and Nitta [17].

L'électrodéposition en utilisant les bains aqueux d'électrolyte pour le molybdène, comme décrit dans la littérature, sont de deux types : (a) bains acides, et (b) bains alcalins. Aucun bain alcalin n'a été prétendu donner des dépôts métalliques du molybdène sur l'électrolyse. Cependant, Farbenind et al. [18] ont rapporté qu'ils ont réussi des dépôts des couches minces du molybdène, du tungstène, du vanadium, du béryllium, du bismuth, et du tantale sur des substrats en fer et en cuivre via des bains alcalins fortement saturé avec de l'oxyde ou l'hydroxyde du métal désiré, en utilisant le métal à déposer lui-même comme électrode de référence.

Cependant, Thompson et Kaye [19] ont observé que les seuls produits de cathode disponibles à une solution d'hydroxyde de potassium étaient les oxydes de molybdène et les molybdates. Concernant les bains acidifiés, on l'a suggéré qu'à partir de la solution acide, des dépôts métalliques minces du molybdène aient été obtenus par le biais d'un bain de citrate de potassium acidifié avec de l'acide citrique [20]. Cependant, ces auteurs ont déclaré que le caractère des couches minces de molybdène obtenues n'était plus satisfaisant. Fink and Eldridge [21] ont rapporté qu'avec l'emploi d'un précurseur d'électrolyte contenant l'acide molybdique et un excès d'acide borique, un léger dépôt de molybdène pourrait être atteint produisant une fine couche métallique mince.

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé dans le Laboratoire d'Etudes Physico-Chimiques des Matériaux (LEPCM) de l'Université de Batna, La synthèse des couche minces d'alliage métalliques et les métaux purs par voie électrolytique et l'étude de leurs propriétés structurales, microstructurales, électriques, morphologiques et magnétiques fait en partie un parmi les principaux objectifs des recherches et des études menées à LEPCM.

Le travail que nous présentons dans cette thèse comporte trois chapitres encadrés par une introduction et une conclusion générale regroupant brièvement nos résultats et leurs justifications.

Dans le premier chapitre à caractère synthétique, on va présenter et discuter, en sa première partie, l'état de l'art à propos d'une cellule solaire servant d'une couche mince de molybdène comme contact arrière dans une cellule solaire. Par la suite, en faisant recours aux travaux antérieurs disponibles, une synthèse exposée en présentant les résultats expérimentaux à propos du matériau molybdène

Le second chapitre est consacré au dispositif expérimental qui a permis l'élaboration des échantillons et aux méthodes de caractérisations employées.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats que nous avons obtenus pour les propriétés structurales, microstructurales, électriques et morphologiques des films purs de molybdène en vue de leur application comme contact arrière dans une cellule solaire. En effet, il est toujours important d'étudier l'influence des conditions expérimentales sur le comportement des matériaux massif et en couche minces puisque sont en général destinés à des applications technologiques. Pour cette raison, nous avons adopté la densité de courant comme perturbation extérieure. D'autre part, nous avons essayé maintes fois d'autres effets tels que le pH et les dosages des précurseurs. En effet, il est très délicat d'optimiser les conditions expérimentales menant à des films purs de molybdène ; ce qui fait ce choix de l'effet de la densité de courant comme obligatoire sans alternatif. Les substrats utilisés dans notre étude sont en cuivre commercial polycristallins pur (99.99%). Ses caractéristiques physiques sont délivrées par le constructeur. L'application de la densité de courant croissante est liée généralement aux changements de la quantité de la matière déposée et à l'efficacité électrochimique. Ces changements conduisent à la variation de l'épaisseur y a compris d'autres paramètres microstructuraux qui influencent eux mêmes les autres propriétés physiques. Suite à quoi, nous présenterons et nous discuterons nos résultats en les comparant à d'autres résultats antérieurs.

## *Références*

- [1] V.V. Kuznetsov, M.R. Pavlov, D.I. Zimakov, S.A. Chepeleva, V.N. Kudryavtsev, Russ. J. Electrochem. **40** (2004) 711-715.
- [2] J. Aveston, E.W. Anacker, J.S. Johnson, Inorg. Chem. **3** (1964) 735-746.
- [3] L. F. Yntema, J. Am. Chem. Soc. **54** (1932) 3775.
- [4] M. Laribi, A.B. Vannes, D. Treheux, Study of mechanical behavior of molybdenum coating using sliding wear and impact tests, Wear. **262** (2007) 1330-1336.
- [5] H.S. Huang, K.S. Hwang, Deoxidation of molybdenum during vacuum sintering, Metallurgical and Materials Transactions A. **33** (2002) 657-664.
- [6] R.J. Matson, O. Jamjoum, A.D. Buonaquisti, P.E. Russell, L.L. Kazmerski, P.Sheldon, R.K. Ahrenkiel, Metal contacts to CuInSe<sub>2</sub>, Sol. Cells. **11** (1984) 301-305.
- [7] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, M. Powalla, Prog. Photovolt. Res. Appl. **19** (2011) 894-897.
- [8] J. G. Children, Phil. Trans. **105** (1815) 363.
- [9] K. W. G. Kastner, Kastner's Arch. **26** (1835) 465.
- [10] G. Gin, "Memoir on the Methods of Treatment of Simple and Complex Ores of Molybdenum, Tungsten, Uranium, Vanadium, Trans. Electrochem. Soc. **12** (1907) 411.
- [11] T. R. Forland, U. S. Pat. 1, Jan. 13, **305** (1919) 350.
- [12] E. W. Stemens and J. G. Haleske, British Pat. Mar. g. **285** (1927) 457.
- [13] N. Hartmzn and U. Conrad, "Die Elektrolyse von Molybdansäure in geschmolzener Phosphorsäure und geschmolzenen Alkaliphosphaten," Z. anorg, allgem. Chem. **233** (1937) 313.
- [14] N. N. Tumanov, Russian Pat. May 31, **53** (1938) 257.
- [15] N. Ene, Rev. Chim. Bucuresti., nr. **45. 12** (1994) 1076.
- [16] M. Makyta, Electrodeposition of Molybdenum from Molten Salts, Institute of Inorganic Chemistry, Cherh. Papers **47** (1) (1993) 28-31.
- [17] K. Nitta, "Electrodeposition of Molybdenum from Molten Salt", Sei Technical Review. Number **70**. April 2010.
- [18] I. G. Farbsnind, German Pat. May 22, **582** (1934) 528.
- [19] M. Thompson and A. L. Kaye, "The Electrochemical Oxidation of Molybdenum in Potassium Hydroxide Solutions. Trans. Electrochem. Soc, **62** (1932) 255.
- [20] L. F. Yntema, The Electrodeposition of Chromium, Molybdenum and Tungsten," J. Am. Chem. Soc. **54** (1932) 3775.
- [21] C. G. Fink and C. H. Eldridge Canadian Pat. Oct. 4, **274** (1927) 429.

Chapitre I :  
*Cadre synthétique*

*Molybdène de la littérature*

## **I.1. Introduction**

Ce premier chapitre est consacré à une étude bibliographique de synthèse sur le matériau réfractaire molybdène. Ce chapitre est subdivisé en deux parties. Dans une première partie, nous donnerons un aperçu sur l'état de l'art des cellules solaires. Dans la deuxième partie nous présentons le matériau réfractaire Mo à savoir son caractère structural, ses propriétés électriques, morphologique et leurs applications.

Selon des études récentes, on s'attend à ce que la demande globale de l'énergie augmente approximativement de 50% dans les 25 années à venir. Actuellement, plus de 80% de l'énergie mondiale est produite en brûlant les combustibles fossiles tels que le charbon, le pétrole, et le gaz naturel. La combustion de ces derniers produit des gaz qui provoquent l'effet de serre et accentue le réchauffement de la planète. En outre, l'énergie produite à partir de ces sources qui sont épuisables, devient de plus en plus chère. Par ailleurs, l'énergie solaire est abondante, non polluante, et peut fournir une fraction significative de la demande énergétique du monde [1].

## **I.2. Etat de l'art des cellules solaires en couches minces**

L'effet photovoltaïque découvert par le physicien français Alexandre Edmond Becquerel en 1839 quand il observa le changement de la tension d'une électrode en platine sous l'effet de l'illumination avec la lumière [2]. Le mot photovoltaïque est composé du terme photo, qui signifie lumière et de voltaïque dont l'origine est le nom du découvreur de la pile électrique Volta, qui se définit par la conversion du rayonnement solaire en électricité à travers un dispositif à base de matériaux semi-conducteurs appelé cellule photovoltaïque ou photopile. Cette transformation est obtenue par absorption des photons dans le semi-conducteur (absorbeur), ces derniers transmettent leur énergie aux électrons qui vont être excités vers la bande de conduction générant ainsi une tension électrique [3].

### **I. 2. 1 Cellules photovoltaïques**

Les cellules solaires sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui possèdent la faculté de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est due à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé qui permet de capter l'énergie des photons reçus pour libérer des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction. Actuellement, la plupart des

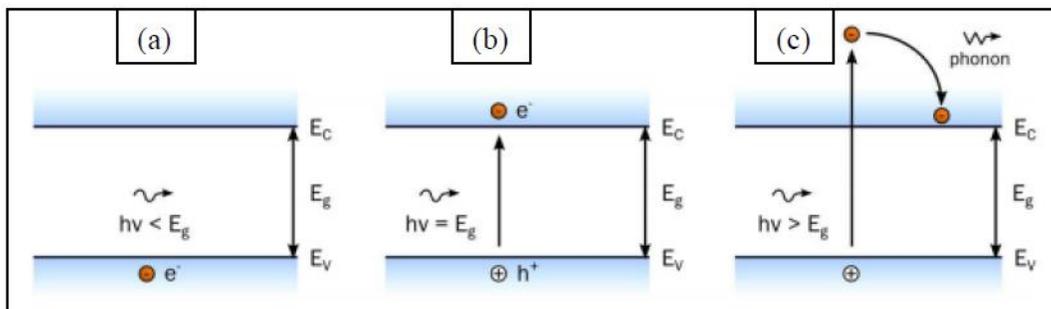
cellules solaires sont réalisées à partir de Silicium. Il y a deux types de configurations de la cellule solaire appelée "substrat" et "superstrat " sont possibles à la technologie de cellule solaire à base de couches minces qui sont présentés sur la [figure I.2](#).

L'avantage d'employer la première configuration est que n'importe quel type de substrat, transparent ou opaque, peut être utilisé puisque la lumière traverse la cellule avant d'arriver sur le substrat. Dans le cas de la configuration de superstrat, la lumière passe par le substrat avant d'être absorbé par la cellule solaire. Le choix du substrat est imposé par la technologie : il doit être transparent (par exemple verre) et non réflecteur afin de permettre à la lumière d'être absorbé dans la jonction de la cellule solaire [\[4\]](#).

## I.2.2. Fonctionnement de la cellule solaire

### I.2.2.1 Interactions photon-semiconducteur

La production d'énergie photovoltaïque est basée sur les propriétés des matériaux semi-conducteurs. En effet, ces derniers sont capables d'absorber des photons dont l'énergie est supérieure à la largeur de la bande interdite. L'énergie du photon est absorbée par un électron de la bande de valence, qui sera transféré vers la bande de conduction. Son absence dans la bande de valence est modélisée par un trou, porteur de charge positive. L'absorption du photon génère ainsi une paire électron-trou.



**Figure. 1.1 :** a) Transmission d'un photon d'énergie  $E_{\text{photon}} < E_g$  dans un matériau semi-conducteur. b) Absorption d'un photon d'énergie  $E_{\text{photon}} = E_g$  et formation d'une paire électron-trou. c) Absorption d'un photon d'énergie  $E_{\text{photon}} > E_g$ , formation d'une paire électron-trou et thermalisation de l'électron par émission de chaleur (phonon) [\[5\]](#).

La [figure I.1](#) montre les différentes interactions entre un photon et un semi-conducteur. Dans le cas où l'énergie du photon est supérieure à celle de la bande interdite du matériau, l'excès d'énergie est

libéré par l'électron sous forme de phonons et donc de chaleur (thermalisation). Cependant, un matériau semi-conducteur seul ne permet pas de générer de courant électrique.

En effet, les paires électron-trou ne sont pas collectées et elles se recombinent toutes au bout d'un temps caractéristique  $\tau$  (temps de vie des porteurs).

### **I.2.3. Configuration substrat**

Le choix d'une configuration dépend du type de technologie employé pour établir la cellule solaire. Dans une cellule photovoltaïque en configuration substrat il y a un contact ohmique supérieur réalisé en ajoutant à l'empilement une grille qui collectera les charges générées par le dispositif. Cette grille est composée d'une couche de nickel et d'une couche d'aluminium. Les grilles sont déposées, en général par évaporation, en utilisant un masque de dépôt.

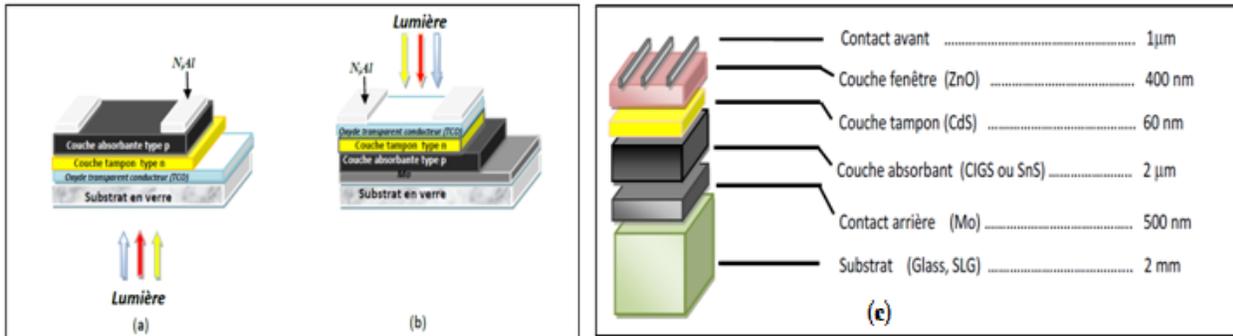
Deuxièmement, une couche d'oxyde transparent conducteur (TCO) est composée d'un dépôt d'oxyde de zinc (ZnO) et d'un dépôt d'oxyde transparent conducteur (Transparent Conducting Oxide, TCO). Les TCO les plus utilisés sont le ZnO dopé aluminium (ZnO :Al) et l'oxyde d'indium et d'étain (Indium Tin Oxide, ITO et SnO<sub>2</sub> : F) déposés par pulvérisation cathodique. Le TCO permet à la couche fenêtre de constituer, en partie, le contact avant de la cellule photovoltaïque tout en étant transparente au rayonnement solaire, l'épaisseur de la couche fenêtre est de l'ordre de 300 nm à 500 nm.

La troisième des couches est la couche tampon (*buffer layer*). L'hétérojonction p-n est formée en ajoutant une couche appelée « couche tampon ». Actuellement, les meilleurs rendements sont obtenus en utilisant des couches tampon à base de sulfure de cadmium (CdS). Aussi, c'est le matériau le plus utilisé. Cependant, en raison de la toxicité du cadmium, d'importants efforts sont tournés vers le développement d'autres couches tampon alternatives (Zn(O,S), (Zn,Mg)O, In<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub>, etc.). L'épaisseur typique d'une couche tampon en CdS est d'environ 50 nm. La méthode la plus courante de dépôt du CdS est le bain chimique (Chemical Bath Deposition, CBD).

Quatrièmement, une couche absorbante est composée du matériau absorbeur. Il s'agit d'un semi-conducteur de type p qui forme la première partie de l'hétérojonction p-n. C'est aussi dans ce matériau que la majorité des photons est absorbée pour former les paires électron-trou. Son épaisseur beaucoup plus épaisse que l'autre couche est d'environ de 1  $\mu$ m à 2  $\mu$ m.

Ainsi plus particulièrement un contact ohmique arrière déposé directement sur le substrat considéré comme électrode de contact arrière. Il a pour rôle principal de collecter les charges générées dans la cellule. D'un point de vue électrique, elle constitue le pôle positif du générateur photovoltaïque.

Cette couche est composée de molybdène (Mo) et son épaisseur est d'environ 300 nm à 1000 nm. La [figure I.2](#) présente les deux configurations possibles pour la cellule solaire la structure standard d'une cellule solaire en couches minces.



**Figure. I.2 :** Deux configurations possibles pour la cellule solaire en couches minces : a) superstrat, b) substrat, c) la structure standard d'une cellule solaire en configuration substrat. [5]

### **II.1. L'élément Molybdène (Mo)**

Le molybdène est un élément chimique du groupe (iv) avec le symbole Mo et le numéro atomique 42. Le molybdène était souvent utilisé avec des petites additions pour préparer les alliages résistifs à la corrosion et formation des carbures durs et stables. Le molybdène est un métal blanc argenté avec une dureté élevée d'environ 5.5. Il a un point de fusion de 2623 °C. L'électronégativité du molybdène est 2.16 sur l'échelle de Pauling et une masse atomique de 95.94 g/mol. Ce métal a une densité de 10.22 à 20 °C. Il a plusieurs états d'oxydation; les plus stables sont le Mo (IV) et Mo (VI) [6].

La capacité du molybdène de résister aux températures extrêmes sans d'être affecter par l'allongement ou le ramollissement le rend utile dans les applications qui impliquent le chauffage intense, y compris la fabrication de l'armement, des pièces d'avion, des contacts électriques, des moteurs industriels et des filaments. Industriellement, des composés de molybdène sont employés dans les applications à haute pression et à hautes températures, comme colorants et catalyseurs [7]. Le corps humain contient environ 0,07 mg de molybdène par kilogramme de masse de personnes. Elle est présente par des concentrations plus élevées dans le foie et les reins et à des concentrations plus faibles dans le vertébré. Le molybdène est également présent dans les dents humaines et peut aider à prévenir sa dégradation [8, 9].

#### **II.1. 1 Ressources et exploitation**

Les réserves mondiales en 2012 sont estimées à 10 millions de tonnes et les ressources identifiées presque au double (19,4 millions de tonnes) [10]. La [figure .I.3](#) représente l'évolution de la production et de la consommation mondiale de molybdène ainsi que son prix. En 2011 son exploitation a été de 240 000 tonnes, avec un prix d'environ 35\$ par kilo. Sur cette production, seulement 6 % est utilisé comme molybdène métal ou alliages de molybdène (15 000 tonnes en 2008) dont 60 % dans le secteur des poudres [11]. Parmi les 9 000 tonnes de poudre produites, 2 000 tonnes sont utilisées pour la production d'écran LCD et de panneaux photovoltaïques. Le molybdène n'est pas un matériau rare, son exploitation pour une utilisation comme contact arrière représente moins de 1 % de la production mondiale annuelle.

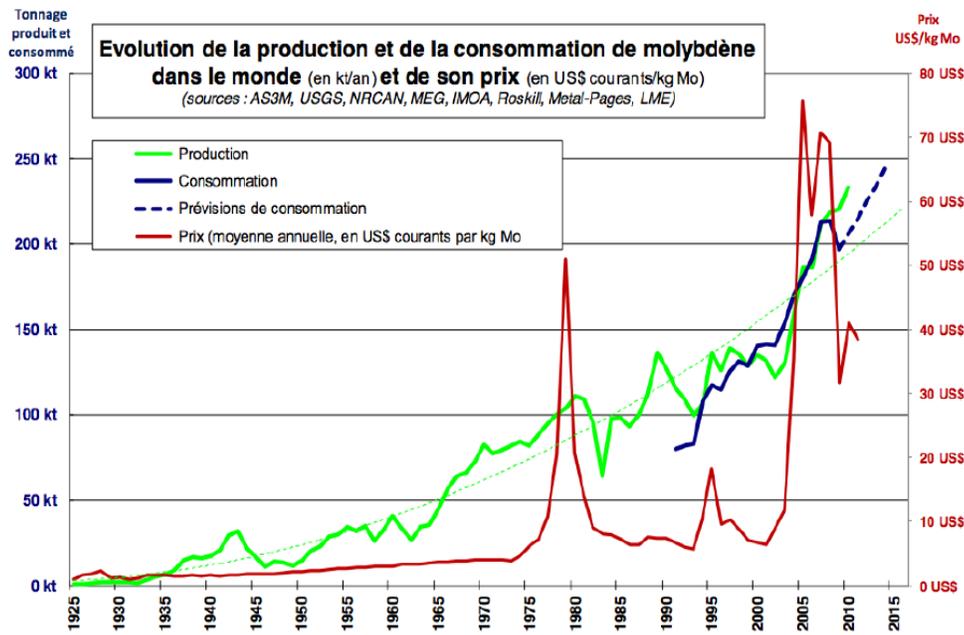


Figure .I.3: Evolution de la production, de la consommation et du prix du molybdène de 1925 à 2011 [10]

## II.2. Comportement électrochimique du Mo pur dans les différents médias

Le molybdène est un métal protecteur important, car elle est largement utilisée comme additif dans alliages d'aciers inoxydables comme film passif afin d'améliorer la résistance attaques chimiques extérieurs. De nombreux auteurs considèrent que le film passif formé sur Mo se compose principalement de  $\text{MoO}_2$  [12,13]. Dans les solutions acides  $\text{MoO}_3$  a également été identifié comme étant un constituant du film passif à côté du  $\text{MoO}_2$  alors que dans des solutions alcalines  $\text{MoO}_3$  et  $\text{Mo}(\text{OH})_3$  se sont révélés être présents [14,15].

Dans des solutions aqueuses de pH différents et en présence de chlorure ou d'anions de sulfate, le film passif est constitué principalement de couches  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  [9-10]. La stabilité du film passif dépend du pH de la solution et le produit soluble est l'acide molybdique ou le molybdate [15-19]. Certains auteurs ont affirmé que la passivité de Mo est due à difficulté de l'adsorption chimique d'oxygène sur sa surface et aucun des oxydes de molybdène n'ont été formé à des potentiels dans la région passive du métal [20]. Cela contredit les conclusions de la présence d'un film passif qui est constitué d'un oxyde mixte ayant un degré d'oxydation compris entre 5,3 et 5,5 [21].

W. A. Badawy et al. [22] ont étudié la stabilité des films d'oxydes anodiques formés sur le molybdène dans des solutions normales de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NaOH}$  en utilisant les mesures du potentiel et de la capacité. L'effet de différents paramètres, par exemple, la tension de formation et le pH de la solution d'essai, sur la stabilité du film d'oxyde ont également été étudiés. Les résultats montrent que le film d'oxyde est très stable dans toutes les solutions et les films d'oxyde anodique les plus stables sur le molybdène sont formés soit dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{H}_3\text{PO}_4$  solutions. Le potentiel de l'électrode du métal anodisé est indépendant de la composition de la solution ou du pH. L'anodisation du métal à la tension de formation  $\geq 5$  V produit un film d'oxyde hautement isolant, les propriétés de dissolution qui ne sont pas affectées par l'électrolyte ou la tension de formation utilisés. Analyse électrolytique permet de conclure que l'augmentation de la tension de dépôt n'améliore pas la passivité du métal.

La figure. I.4 montre les domaines de corrosion de Mo dans le système Mo- $\text{H}_2\text{O}$ . La région de stabilité de l'eau se situe entre les deux lignes en pointillés. Le diagramme de Pourbaix pour le système de molybdène dans l'eau montre que le molybdène se corrode dans des solutions acides ou alcalines [23].

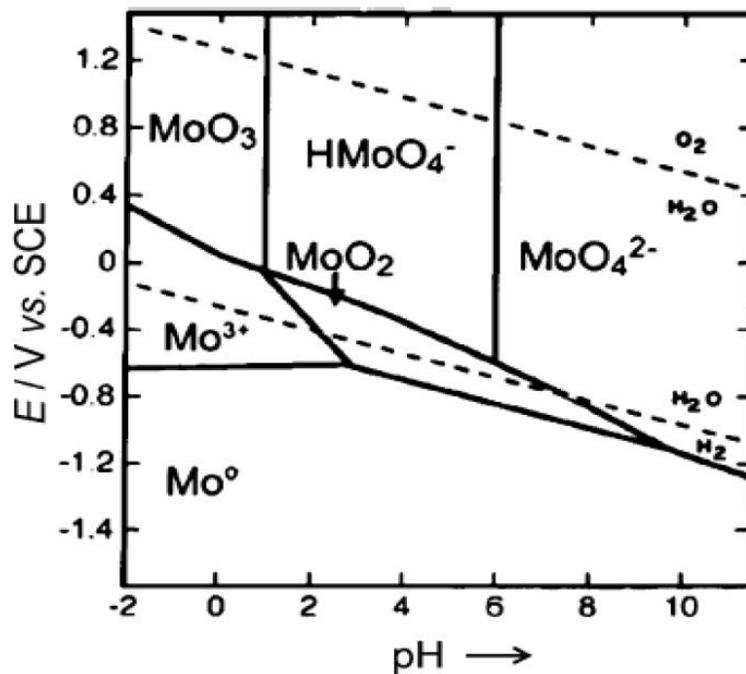


Figure. I.4. Diagramme pH-potential du système Mo- $\text{H}_2\text{O}$  à 25 °C [24]

Toutefois, le métal peut être passivée par une croissance de  $\text{MoO}_2$  et  $\text{MoO}_3$  dans des solutions moins concentrées, en formant  $\text{MoO}_3$  relativement hauts potentiels.

Les mesures de potentiel et de capacité sur les métaux dans des solutions salines dégazée ont été étudiées par Gad-Dieu et al. [25]. Il a été constaté qu'il y a une croissance de film d'oxyde en une seule étape, dans le cas d'Al et Hf, tandis que la croissance se fait en deux étapes, dans le cas de Zr, Mo, Ta et Nb. En outre, dans le cas de Mo, Ta et Nb une diminution initiale de la capacité réciproque est observée, qui n'a pas été rapporté dans une solution aérée. Cet effet spécifique de l'aération est attribuée à l'hydrogène et à l'incorporation d'anions lors de la croissance lente du film d'oxyde.

Plusieurs études ont été dirigées vers la compréhension du comportement de passivation de Mo dans sa forme pure, afin de mettre en corrélation les caractéristiques de son rôle éventuel dans la promotion de la passivité de l'acier inoxydable. Le modèle le plus accepté expliquant le comportement passif-transpassif de Mo proposé par Konig et Gohr [26] et Wikstrom et Nobe [12]. Selon eux, le film passif se compose d'une  $\text{MoO}_2$  insoluble qui se transforme en espèces valences du molybdène VI soluble lors de la dissolution transpassif par une séquence de réaction en plusieurs étapes.

Un soutien supplémentaire de l'existence d'un film Mo IV dans la région passive vient de XPS (La spectrométrie photoélectronique X) entrante dans le travail de Lu et Clayton et Halada et al. Lu et Clayton [27] qui ont montré des spectres XPS du comportement passif et transpassif de Mo en solution désaérée HCl 0,1 M conduit à la conclusion que Mo a été trouvé pour être passif dans la plage comprise entre -396 mV à +125 mV (SCE). Le film passif formé sur le métal dans cette solution est compacte et se compose de  $\text{MoO}_2$  avec son espèce hydratée  $\text{MoO}(\text{OH})_2$  alors que le produit transpassif de Mo est un mélange de  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  et  $\text{MoO}_3$ .  $\text{HMoO}_4^-$  a été observée comme produit de dissolution.

Dans 4 solution d'HCl M, Halada et al. [28] ont trouvé une couche de sel épaisse de 1,2 nm sur Mo après 1 h de polarisation dans la région passive. La couche a été suggérée pour consister d'une couche d'hydroxyde de molybdène insoluble. Urgan et al. [29] ont identifié des films de Mo générés dans des solutions de chlorure acides à des potentiels différents par des mesures de ESCA. Leurs résultats indiquent que les films formés sur Mo sont révélés être un mélange de différentes espèces de valence. La majeure partie du film produit dans la région passive est constituée de l'oxyde de molybdène (III). À des potentiels plus élevés dans la région transpassive, la quantité d'espèces de Mo VI formée augmente. Mo (IV) et (VI) font partie de la passivation ainsi que des films.

Johnson et al. [9] ont étudié le mécanisme de dissolution anodique du molybdène dans une solution de sulfate aqueuse en fonction du pH et de la composition de sel. Un mécanisme de dissolution anodique a été proposé qui a impliqué l'oxydation préalable des films de surface de Mo (V) de l'oxyde de MoO<sub>3</sub> et la dissolution subséquente par hydrolyse. Ce mécanisme est entièrement basé sur la disponibilité de l'eau libre suffisante pour former de l'acide molybdique soluble.

W.A. Badawy et al. [30] ont étudié la cinétique de passivation du molybdène dans des solutions salines. Ils ont trouvé que le film d'oxyde formé sur l'électrode de Mo dans des solutions de différents anions de sel de sodium a été trouvé à grandir selon la loi de croissance logarithmique, et le potentiel d'électrode varie en fonction du temps selon l'équation  $E_h = \alpha + \beta \log t$ . Le taux d'évolution d'épaisseur de film d'oxyde dans les solutions respectives était dans l'ordre Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> > Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > NaCl > NaNO<sub>3</sub>. Le potentiel d'équilibre a été trouvé pour être indépendant de la concentration d'anions dans le cas de Cl et NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et a été légèrement dépendant de la concentration PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. L'analyse a montré que la capacité à double couche affecte la capacité mesurée. Un modèle électrique a été proposé pour expliquer le comportement du courant alternatif de l'interface électrode-électrolyte.

En outre, ils ont étudié la cinétique de la passivation de Mo dans des solutions acides et alcalines [31]. Ils ont conclu que le potentiel d'électrode est avérée être sensible aux variations de pH. Dans une solution de NaOH très concentré, le film passif est soumis à une dissolution continue. En outre l'analyse électrolytique reflète les propriétés de passivation élevées du film d'oxyde naturel formé. Les résultats montrent également que les films passifs subissent des changements structuraux au cours de mesures qui peut être attribué à une oxydation supplémentaire du film passif à MoO<sub>2</sub> et MoO<sub>3</sub>. L'états d'oxydation de Mo dans les films d'oxyde formés dans l'acide sulfurique et de l'hydroxyde de sodium a été étudié par P. Skeldon et al [32]. Les auteurs ont rapporté que les films formés par la polarisation potentiostatique de Mo dans 1 mol.dm<sup>-3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 10 mol.dm<sup>-3</sup> de NaOH contient les espèces Mo (IV), Mo (VI) et éventuellement Mo (V). MoO<sub>2</sub> et Mo (OH)<sub>2</sub> sont les principaux composants des films à la profondeur analysée par XPS.

La prédominance des espèces de Mo (IV) dans les films a également été suggérée par l'analyse des films relativement épais, formé en 1 mole.dm<sup>-3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en utilisant la technique RBS. La présence d'eau et d'hydroxyde liée, en plus de l'oxyde indique l'hydratation du matériau de film, qui peut être le plus près de la surface du film. Les épaisseurs des films sont faibles par rapport à la quantité de molybdène oxydé, en raison de la perte de molybdène oxydé pour les électrolytes par dissolution. Dans le cas de la formation dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, un écaillage de film se produit également.

Le comportement de la corrosion et de la passivation de Mo dans des solutions aqueuses de pH différents a été étudié en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique, et les mesures de polarisation potentiodynamique [33]. Le potentiel d'électrode à l'état d'équilibre du molybdène a été trouvée comme étant une fonction linéaire de pH de la solution et que la surface métallique est toujours recouverte d'un film passif, qui est plus stable dans des solutions acides; dans les solutions de base, le film passif est moins stable en raison de la formation d'espèces solubles ( $\text{HMoO}_4^-$  et  $\text{MoO}_4^{2-}$ ). L'énergie d'activation du processus de dissolution dans les différentes solutions a été calculée. Il est avéré que le  $E_a$  d'oxyde dissolution du film est plus faible dans les solutions de base ( $128,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) que dans neutre ( $152,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) des solutions acides ou ( $162,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), qui reflète l'instabilité relative du film passif dans les solutions de base.

M. Bojinov et al [34] ont étudié le comportement anodique de molybdène pur dans 85% de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à haut surpotentiels positifs par d.c. polarisation, c.a. impédance et photo électrochimiques techniques. Ils ont suggéré que Mo est passivée par la formation d'une couche formant barrière mince continue d'un large semi-conducteur à bande interdite, maintient des valeurs assez élevées de l'état de densité de courant constante. Les spectres d'impédance étaient en accord quantitatif avec les prédictions de l'approche de la charge de surface, c-à-dire la croissance du film par le champ fort est assisté à la fois par la migration et la relaxation de la densité électroniques de charges à l'interface métal / film.

Le taux de dissolution et les principales espèces de surface de Mo dans des solutions de NaCl et NaOH ont été étudiées en utilisant un décapage cathodique par la méthode voltampérométrique et la spectroscopie de surface de Raman (SER) [35]. La vitesse de dissolution de Mo dans la solution de NaOH est généralement plus élevée que dans la solution de NaCl. Les résultats obtenus à partir d'études de spectroscopie Raman ont suggéré que la réponse anodique de Mo dans NaOH 0,1 M à faible potentiel (-1,1 V) correspond à la formation de  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  et  $\text{MoO}_2$ . Dans 0,15 M de NaCl,  $\text{MoO}_2$  commence à apparaître à -0,6 V. A un potentiel plus élevé que -0,1 V, la présence de molybdène ou une espèce l'hydroxyde de molybdène ont été identifiés, et leurs quantités relatives dépendra du pH des solutions.

L'oxydation anodique de Mo dans les électrolytes presque neutres a été étudiée en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique et x-ray spectroscopie photoélectronique [36]. Les spectres d'impédance électrochimique indiquent la présence d'espèces intermédiaires, dans au moins deux réactions dans le mécanisme. Estimation de la capacité associée au processus de fréquence élevée indique que le film anodique formé est probablement très mince et conducteur. Les résultats de la

spectroscopie de photoélectrons (XPS) ont indiqué la formation d'un oxyde de valence mixte contenant du Mo (IV), Mo (V) et Mo (VI). Le rapport exact entre les différents états de valence dépend du potentiel et du pH de la solution.

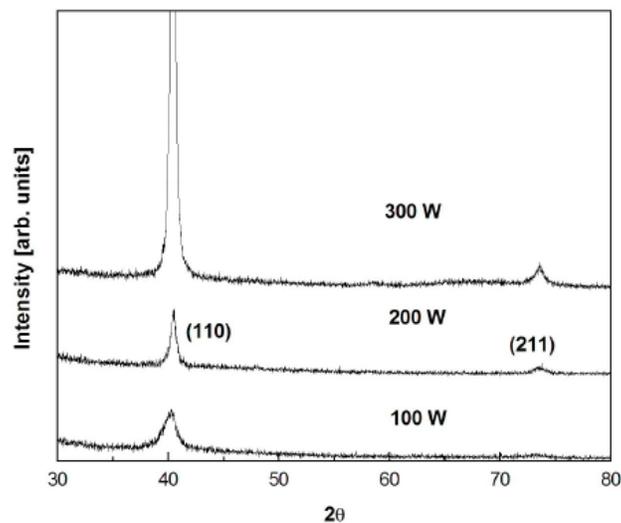
## II.3. Travaux antérieurs sur le molybdène en couches minces

### II.3.1. Aspect structural

#### II.3.1.1 Couche minces de Mo par voie PVD(Physical Vapor Deposition)

Les propriétés structurales de Mo en couches minces obtenues par la voie PVD ont été intensivement étudiées. A ce propos nous citerons quelques travaux. A titre d'exemple J. H. Seo et *al.* [37]. Ces auteurs ont rapporté que le taux de dépôt des couches minces de Mo a été fortement affecté par la puissance rf (radio fréquence) et plutôt par la pression d'Ar (Argon) durant la pulvérisation (voir [figure. I. 5](#)). Les auteurs ont remarqué que les contraintes résiduelles sur les couches minces de Mo deviennent des contraintes de tension avec l'augmentation de la puissance de rf. Cependant, ces contraintes se déplacent pour devenir plus compressif avec l'augmentation de la pression d'Ar (Argon). Les résultats qui ont été trouvés ont clairement prouvé que le taux de corrosion dépend fortement des paramètres de la pulvérisation et du type de solution chimique.

Le taux de corrosion de Mo a augmenté avec l'augmentation de la puissance rf et de la pression d'Ar (Argon). Les couches minces de Mo sont dissoutes le plus rapidement dans la solution d'acide nitrique parmi les diverses solutions.

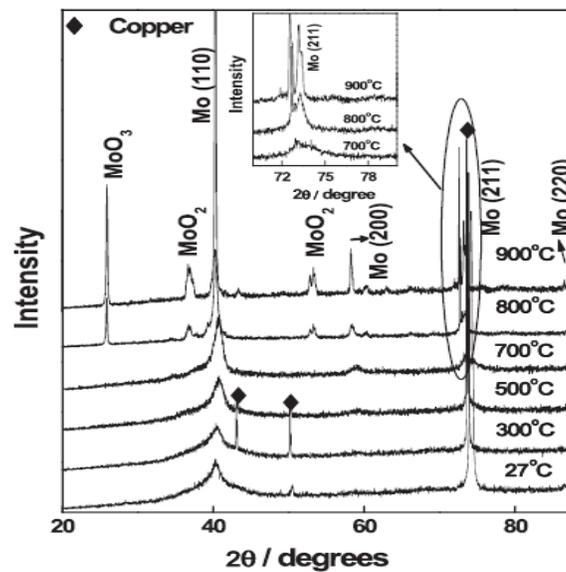


**Figure. I. 5.** Intensités des pics de diffraction de rayon X des films de Mo obtenus par pulvérisation à 2 mTorr avec une orientation préférée (110) en fonction de la puissance de rf à une température de substrat de 100°C [37].

Le résultat remarquable est que les couches minces de Mo également se sont rapidement dissoutes dans une solution d'acide acétique. Les auteurs ont proposé aussi un modèle simple basé sur la relation entre la microstructure et les paramètres de la pulvérisation pour expliquer les résultats observés. P. Chelvanathan et al. [38] ont trouvé que l'orientation préférée de la couche mince de Mo parallèle au substrat SLG s'est avéré incliner de (110) vers (211) quand la température de recuit approche de 450 °C. Mélange entre la texture (110) et la texture (211) a été révélée dans les films de molybdènes. Ce caractère été attendu afin de changer l'interaction en le Mo et couche absorbante. L'augmentation de la taille des grains et les contraintes internes pour les cristallites de Mo pour les deux orientations également s'est avérée pour s'ensuivre pendant que la température de recuit approche 450 °C.

### II.3.1.2 Couche minces de Mo par voie électrolytique

Les propriétés structurales de Mo en couches minces obtenues par la voie électrolytique ont été faiblement étudiées. Contrairement à la pulvérisation rf, l'électrodéposition du molybdène est connue très sophistiqué vu sa grande réactivité à l'oxygène.



**Figure. I. 6.** Spectre DRX de Mo à la température ambiante et après recuit aux différentes températures. L'inset montre la texture (211) agrandie. [39]

A ce propos nous citerons quelques travaux. A titre d'exemple dans un travail récent R. Syed et *al.* [39] ont réussi l'électrodéposition à partir d'un électrolyte aqueux contenant une concentration élevée des ions d'acétate des couches épaisses de Mo pur. Ils ont rapporté que les couches obtenues ont été brillantes, adhérente de  $\sim 25 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Cette aspect visuel des films obtenu de molybdène a été aussi rapporté par T. J. Morley et *al.* [40].

Ces derniers auteurs ont démontré que des films épais, adhérents du molybdène métallique pouvons être déposés à partir des électrolytes aqueux contenant des ions de molybdate. L'électrolyte exige une concentration élevée des ions d'acétate, avec le pH de l'électrolyte ayant un effet dramatique sur l'efficacité et la microstructure de dépôt.

R. Syed et *al.* [39] ont optimisé une gamme de température et de densité de courant de 200-450  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  et  $30\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  respectivement. Un maximum de l'efficacité de courant à été obtenue d'environ 1.1 %. Les auteurs ont expliqué le mécanisme électrochimique assisté par hydrogène de la réduction  $\text{MoO}_4^{2-}$  à Mo sur la surface de la cathode.

En faisant les analyse DRX, R. Syed et *al.* [39] ont révélé que les dépôts métalliques obtenus de Mo ont une forte tendance à l'amorphisation et se transforme en structure cristalline cubique centré lors du recuit à des températures élevée (voir [figure. I. 6](#)). Cela a été confirmé par eux par l'intermédiaire de la DRX et la microscopie TEM.

### II.3.2 Résistivité électrique

Dans une cellule solaire ayant configuration '*substrat*' la couche mince de molybdène est déposée en dessous d'une couche absorbante semi-conductrice de type p où le contact entre les deux soit impérativement ohmique. Dans ce contexte, une excellente conductivité du film de molybdène est exigée afin d'évité tout contact redresseur peut avoir lieu. Nous citerons quelques travaux s'intéressant l'amélioration de la performance des propriétés électriques des films de molybdène. Par conséquent, des traitements thermiques soigneusement faites ont été employées en In Situ et en Ex Situ après l'élaboration des films. Autres paramètres entrant en jeu durant l'élaboration ont été aussi utilisés afin d'améliorer les propriétés électriques tel que la pression d'argon, le chauffage des substrats et la puissance rf (radio fréquence) de la pulvérisation. P. Chelvanathan et *al.* [38] ont rapporté que la

résistivité électrique, utilisant la technique de mesure SSRM (voir [figure. I. 7](#)), décroît via le recuit thermique jusqu'à 400°C. Le traitement thermique a réduit considérablement les contraintes résiduelles ce qui réduit, par conséquence, la résonance électronique. Cependant, ils ont mentionné que la résistivité électrique trouve une augmentation considérablement observée dès que le traitement thermique atteint 500°C. Un basculement microstructural de la forme des grains a été révélé par la microscopie MEB dont il a été assigné à la réduction de la conductivité du film.

En élaborant par pulvérisation rf le molybdène en multicouches, J. H. Scofield et *al.* [41] ont concentré leurs études sur l'influence de la pression d'argon et l'épaisseur des films de molybdène sur la résistivité électrique vis-à-vis à l'application de celle-ci en cellule solaire CIGS et CIS. Ils ont à la fin de leur rapport tiré des conclusions concordant à des rapports précédents. J. Tong, Hai-LinLuo et *al.* [42] ont aussi étudié l'effet de recuit du film de Mo sur les propriétés et la performance du dispositif CIS. Le film Mo recuit arrive avec une meilleure conductivité et adhérence. Après traitement thermique, les films de Mo ont été renforcés par des contraintes de compression qui se transforme en une structure plus emballée.

Quant à la résistivité électrique des films de molybdène par voie électrolytique, il n'y a pas au meilleur à notre connaissance aucun rapport qui a été traité la résistivité électrique des films obtenus.

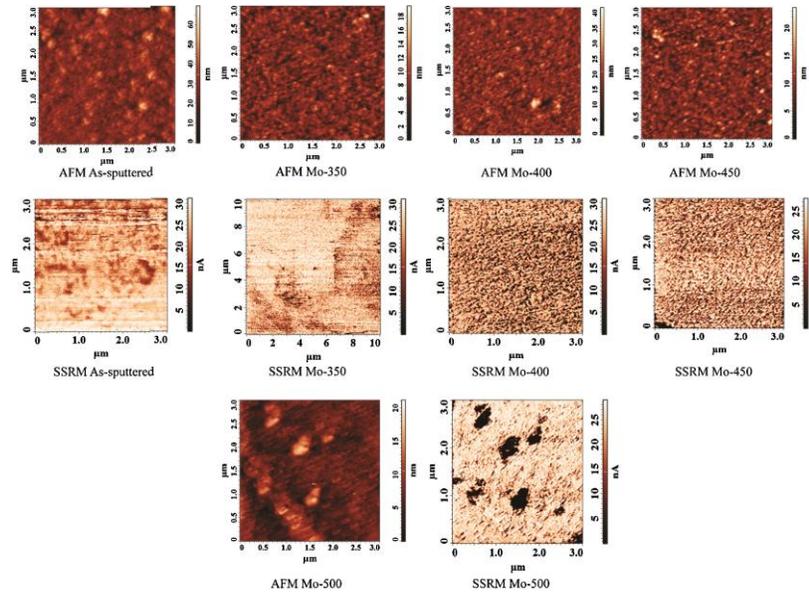
### II.3.3 Morphologie de la surface

La surface du molybdène a fait l'objet d'un centre d'intérêt important pour les expérimentateurs travaillant sur les films de molybdène pur élaboré également par la voie électrolytique ou bien la voie PVD. En raison de la présence des fissures remarquable à des grossissements modérés, beaucoup de rapport a été publié en essayant de corrélérer cet aspect morphologique à des autres propriétés physiques.

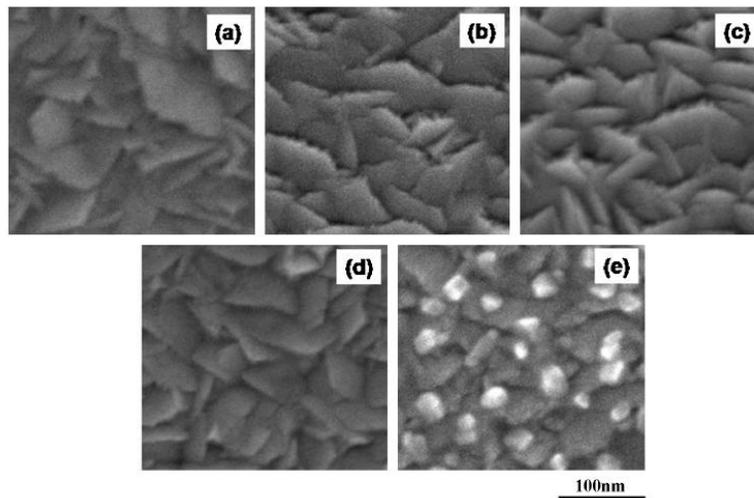
Beaucoup d'auteurs ont suggérés la naissance de considérables contraintes lors de l'élaboration de molybdène que se soit par la voie électrolytique ou bien la voie PVD.

P. Chelvanathan et *al.* [38] ont étudié le décalage du pic (211) lors des recuits successives sur leurs films de Mo. Le taux de décalage du pic traduit l'ampleur des contraintes subies par les films. Les auteurs ont confirmés que ce qui a été suggéré par beaucoup d'auteurs précédents. Les auteurs ont rapporté que la surface de leurs films a été pierreuse 'stony-like'. J. Tong, Hai-LinLuo et *al.* [42] ont rapporté qu'après traitement thermique, les films de Mo ont été renforcés par des contraintes de compression qui se transforme en une structure plus emballée, mais une morphologie de surface

rugueuse. En conséquence, la nucléation et la croissance de films et  $\text{In}_2\text{Se}_3$   $\text{CuInSe}_2$  sur la base des films Mo sont modifiés.

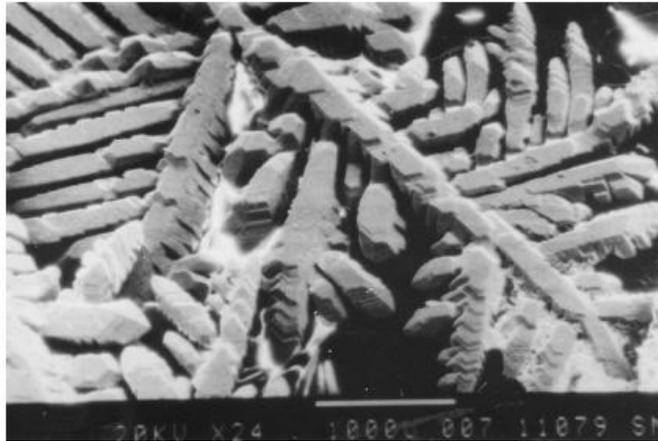


**Figure. I. 7.** Microscopie à force atomique AFM et technique de la résistance carrée (SSRM) obtenus sur les films de Mo sous traitements thermiques. [38]



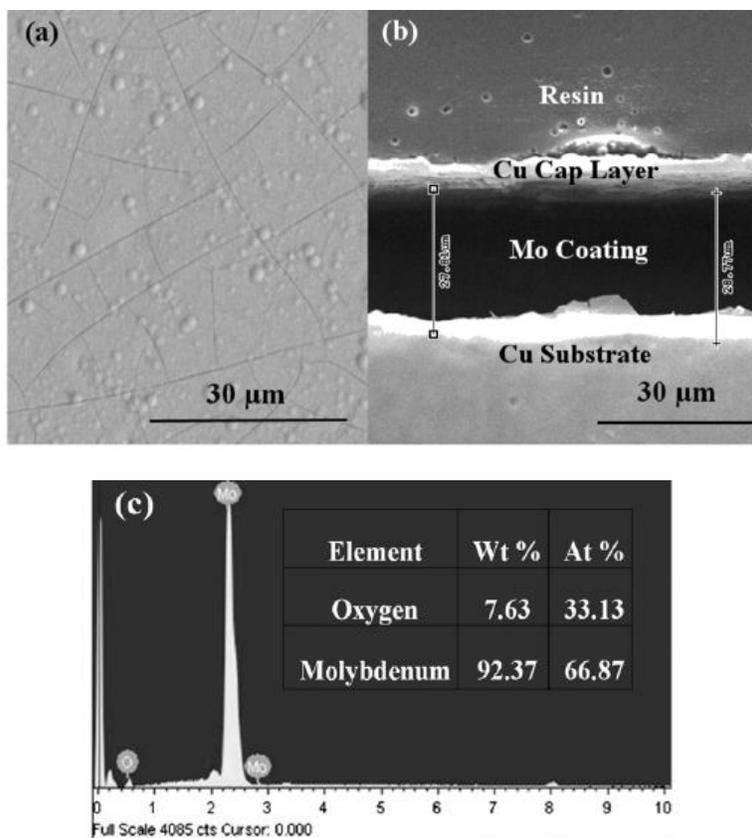
**Figure. I. 8.** Images MEB des couches minces comme-pulvérisées et recuites de Mo. (a) Comme-pulvérisé, (b) 350 ° C, (c) 400 ° C, (d) 450 ° C, et (e) 500 ° C. [38]

Quant à la morphologie de la surface des films de molybdène par voie électrolytique, quelques rapports ont été publiés tels que N. ENE *et al.* [43], T. J. Morley *et al.* [40], R. Syed *et al.* [39]...etc. N. ENE *et al.* [43] ont rapporté que la morphologie de la surface de Mo électrodéposé sur Ni dépend de la densité de courant cathodique appliqué. A faible densité de courant tel que  $0.2 \text{ A/cm}^2$ , une couche mince et plat non granulé de Mo a été formé. D'autre part, à  $0.5 \text{ A/cm}^2$  ou plus, particules de Mo granulé ou une couche cohérente a été formé sur la couche Mo mince et plate. Ils ont révélé que la surface de leurs dépôts été dominé par un aspect micro fibreux 'microdendrites' (voir figure. I. 9).



**Figure. I. 9.** Croissance de microdendrites de Mo sur la surface de l'électrode de nickel à 1023 K [43]

R. Syed *et al.* [39] ont suggéré que l'apparence de ces fissures est une conséquence directe de génération des contraintes au sein des films de molybdène (voir figure. I. 10). Ils ont montré qu'ils ont atteint une pureté de 92% en optimisant des bonnes conditions de travail. T.J. Morley *et al.* [40] ont suivi la morphologie et rugosité de la surface de Mo électrodéposé comme fonction du pH de la solution précurseur et l'eau à l'acétate. En déposant les films de molybdènes sur des substrats en molybdate, ils ont rapporté que le dépôt été amorphe en nature et se compose du métal de molybdène complètement réduit avec peu ou pas d'oxygène détecté. Ils ont obtenus leurs dépôts du métal de molybdène en utilisant un électrolyte aqueux employant des substrats économiques et aisément disponibles de molybdate. Les auteurs ont suggéré que l'utilisation de telles conditions réduit de manière significative la complexité de former des dépôts de molybdène, et peut trouver une application directe comme matériau résistant à l'usure.



**Figure. I. 10.** Images MEB de Mo. (a) topographie de la surface, (b) vue en coupe du film déposé à  $275 \text{ mA cm}^{-2}$  durant 8 h, (c) spectre de dispersion d'énergie EDX du molybdène électrodéposé [39]

## Références

- [1] A. Ricaud, Enjeux et situation des énergies renouvelables en Europe, (2008).
- [2] Edmond Becquerel, C.R. Acad. Sci., **9** (1839), 561.
- [3] D. M. Trung, Elaboration de Cellules Solaires Photovoltaïques à Base de Polymères Conjugues, «Etudes des Systèmes Réticulables », Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, France, (2009).
- [4] Giovanni Altamura « Développement de cellules solaires à base de films minces CZTSSe », Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, France, (2014).
- [5] Charles Roger, « Développement de cellules photovoltaïques a base de CIGS sur substrats métalliques », Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, France, (2013).
- [6] [en.wikipedia.org/wiki/Molybdenum](http://en.wikipedia.org/wiki/Molybdenum)
- [7] John Emsley, " Nature's Building Blocks ", Oxford, Oxford University Press, (2001). pp. 262–266. ISBN 0-19-850341-5.
- [8] M.E.J. Curzon, J. Kubota, B.G. Bibby, Journal of Dental Research. **50** (1971) 74.
- [9] Considine, Glenn D. "Molybdenum". Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry. New York: Wiley-Interscience. (2005) pp. 1038-1040. ISBN 978-0-471-61525-5.
- [10] D.E. Polyak, "Molybdenum." U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2012.
- [11] Molybdenum Chemistry & Uses.  
[http://www.imoa.info/moly\\_uses/moly\\_chemistry\\_uses/molybdenum\\_chemistry\\_uses.php](http://www.imoa.info/moly_uses/moly_chemistry_uses/molybdenum_chemistry_uses.php).
- [12] L.L. Wilkstrom, K. Nobe, J. Electrochem. Soc. **116** (1969) 525.
- [13] W. Yang, R.C. Ni, H.Z. Hau, A. Pourbaix, Corros. Sci. **24** (1984) 691.
- [14] M.N. Hull, J. Electroanal. Chem., **30** (1971) App. 1.
- [15] M.N. Hull, J. Electroanal. Chem. **38** (1972) 143.
- [16] J.W. Johnson, C.H. Chi, C.K. Chen, W.J. James, Corros. **26** (1970) 238.
- [17] J.W. Johnson, M.S. Lee, C.K. Chen, W.J. James, Corros. **26** (1970) 507.
- [18] J. Besson, G. Drautzburg, Electrochem. Acta **3** (1960) 158.
- [19] T. Heumann, G. Hanck, Z. Metalik. **56** (1965) 75.
- [20] V.B. Kozhevnikof, T.E. Tsenta, V.M. Kenyazheva, Ya.M. Kolotyркиn, Prot. Met. **19** (1983) 596.
- [21] A.A. Pozdeeva, E.I. Antonowskaya, A.M. Sukhotin, Corros. Sci. **6** (1966) 149.

- [22] W.A. Badawy, A.G. Gad Allah, H.A. Abd El-Rahman, M.M. Abou-Romia, *Surface Coatings Technol.* **30** (1987) 365.
- [23] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, 1995.
- [24] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*, Pergamon Press, Oxford, 1966, p. 278
- [25] A. G. Gad-Allah, H. A. Abd El-Rahman, W. A. Badawy, M. M. Abou-Romia, *B. Electrochem.*, **4** (1988) 619.
- [26] M. Konig, H. Gohr, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **67** (1963) 837.
- [27] Y.C. Lu, C.R. Clayton, *Corros. Sci.*, **29** (1989) 927.
- [28] G. P. Halada, C. R. Clayton, H. Herman, S. Sampath, R. Tiwari, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 74.
- [29] M. Urgan, U. Stolz, R. Kirchheim, *Corros. Sci.*, **30** (1990) 377.
- [30] W.A. Badawy, A.G. Gad-Allah, H.A. Abd El-Rahman, M.M. Abou-Romia, *Surface Coatings Technol.*, **31** (1987) 117.
- [31] W.A. Badawy, A.G. Gad-Allah, H.A. Abd El-Rahman, M.M. Abou-Romia, *Surface Coatings Technol.*, **27** (1986) 187.
- [32] P. Skeldon, I.A. Okonkwo, J. Doff, A. Baron-Wiecheć, G. Jones, E.V. Koroleva, G.E. Thompson, *Thin Solid Films.* **520** (2012) 6318.
- [33] W.A. Badawy, F.M. Al-Kharafi, *Electrochim. Acta* **44** (1998) 693.
- [34] M. Bojinov, I. Betova, R. Raicheff, *Electroanal.Chem.* **411** (1996) 37.
- [35] K. Wang, Y.S. Li, P. He, *Electrochim. Acta*, **43** (1998) 2459.
- [36] M. Petrova, M. Bojinov, S. Zanna, P. Marcus, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 7899.
- [37] Jong Hyun Seo, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 50, No. 4, April 2007, pp. 1193-1196
- [38] P. Chelvanathan, Z. Zakaria, Y. Yusoff, M. Akhtaruzzaman, M.M. Alam, M.A. Alghoul, K. Sopian, N. Amin, *Applied Surface Science*, **334** (2015) 129–137
- [39] R. Syed, S.K. Ghosh, P.U. Sastry, G. Sharma, R.C. Hubli, J.K. Chakravarty, *Surface Coatings Technology*, **261** (2015) 15–20
- [40] T. J. Morley, Leah Penner, Paul Schaffer, Thomas J. Ruth, François Bénard, Edouard Asselin, *Electrochemistry Communications* **15** (2012) 78–80
- [41] J. H. Scofield, A. Duda, D. Albin, B. L. Ballard, P. K. Predecki, *Thin Solid Films*, **260** (1), pp. **26-31** (May 1, 1995).

[42] J. Tong, Hai-LinLuo, Zhu-AnXu, HaoZeng, Xu-DongXiao, Chun-LeiYang, Solar EnergyMaterials&SolarCells **119** (2013)190–195

[43] N. Ene, C. Donath, Journal of optoelectronic and advanced materials Vol. 8, No. 2, April 2006, p. 708 - 711

## *Chapitre II :*

### *Cadre de démarches expérimentales*

## II. Techniques expérimentales

Ce chapitre a pour but de présenter les différentes techniques expérimentales d'élaboration (électrochimiques) et de caractérisation (structurales, morphologiques et électriques) utilisées au cours de ce travail de thèse. Une description des conditions d'élaboration, de l'électrolyte, et le montage effectué permet dans un premier temps de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leurs tours présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur performance dans l'étude de l'électrodéposition de métal Molybdène Mo. Les méthodes de d'analyse de la composition élémentaire (EDX), de la structure (DRX) et de la morphologique (MEB) permettent d'apporter des informations souvent complémentaires aux résultats issus par les techniques électrochimiques. Les propriétés électriques de couches élaborées ont été étudiées à l'aide d'un Effet Hall.

Dans ce paragraphe, nous allons décrire successivement la technique d'élaboration électrochimique chronopotentiométrie des couches minces de Mo, puis les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation ex-situ de nos dépôts.

### II. 1 Dispositif expérimental

#### II.1.1 Cellule électrochimique

La cellule électrochimique est constituée d'un béccher de 250 ml contient de 50 ml de solution dans lequel plongent les électrodes de travail, auxiliaire et de référence ([figure II.1](#))

#### II.1.2 Les électrodes

Nous avons utilisé trois types d'électrodes :

- **L'électrode de référence (ER)** est au calomel saturé (ECS : Hg /Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> /KCL). Le potentiel standard de cette électrode de référence par rapport à l'électrode normale à hydrogène à température 25°C est égal à 0.244 V/ENH.
- **L'électrode auxiliaire (contre électrode)** est une plaque de platine (Pt) pure à 99,99% et d'une surface de 2 cm<sup>2</sup>.
- **L'électrode de travail (ET)** est constituée d'une plaque de cuivre polycristallin d'une surface totale égale à 2 cm<sup>2</sup>.

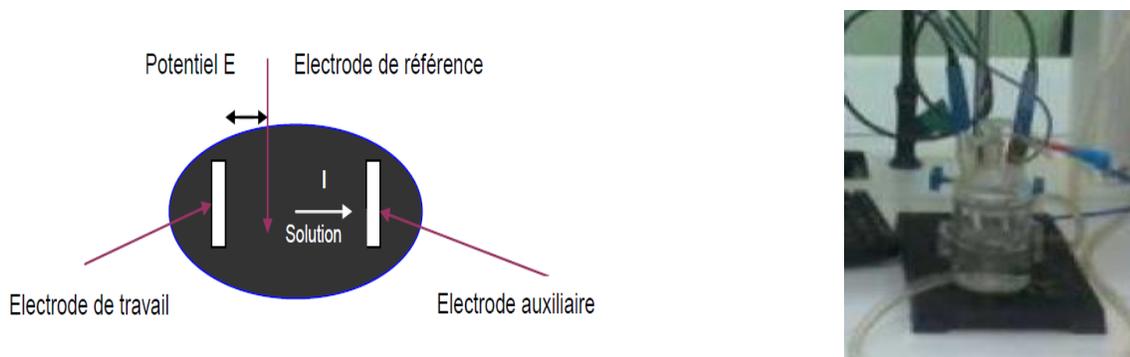


Figure II.1 : Montage électrochimique à trois électrodes.

### II.1.2 Bain d'électrodéposition

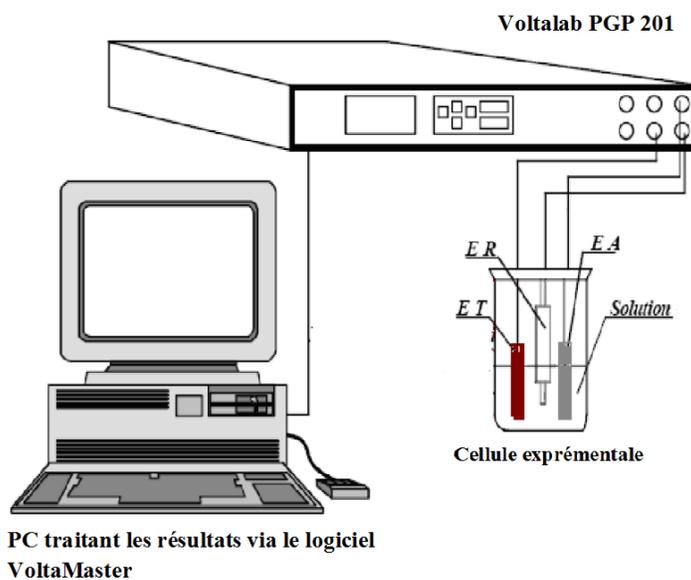
Les films minces de Mo ont été électrodéposés à partir d'une solution contenant 8.6 M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , 0.68 M  $\text{CH}_3\text{COOK}$  et 0.0034 M  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ . Le pH de la solution a été ajusté avec de l'acide acétique concentré à (pH=6.75) (Table 1). L'acétate d'ammonium a été utilisé comme agent additif. A des concentrations élevées en acétate, l'eau peut être moins disponible en raison de la solvation des sels. Si l'eau n'est pas disponible à la réduction de l'hydrogène, il se peut y avoir un flux diminué par l'intermédiaire du HER et d'une augmentation simultanée de la charge disponible pour la réduction de molybdène, ce qui augmente la vitesse de dépôt [1].

Un autre avantage d'une concentration élevée en acétate pourrait être la stabilisation de transitoires ainsi qu'il fait diminuer l'état de valence de molybdène. [2]. Le processus de dépôt a été effectué à 27 °C (l'ambiante) sans agitation dans une cellule à trois électrodes avec une platine ayant dimensions de 1 cm<sup>2</sup> contre électrode, calomel saturé (ECS, +0.241 V vs. SHE) en tant qu'électrode de référence. Un cuivre polycristallin (Cu) avec une surface de 1 cm<sup>2</sup> a été, ainsi, assemblé comme électrode de travail. Avant l'électrodéposition, les substrats de cuivre ayant une surface de 2 cm<sup>2</sup> ont été polis jusqu'à ce qu'il donne une apparence visuelle d'un miroir. La dernière étape avant emploi direct se repose à un dégraissage à l'acétone soumis dans un bâti ultrasonore pendant 15 min, puis ils seront rincés avec de l'eau distillée.

**Tableau II.1 :** Composition des électrolytes pour le molybdène Mo.

|                        |   |
|------------------------|---|
| Composition de bain    | 6.8 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$<br>0.68 M $\text{CH}_3\text{COOK}$<br>0.0034 M $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$<br>pH 6.75 |
| Paramètres d'opération | Temperature (27°C)  |
| Cathode                | Cu  |
| Anode                  | Pt  |

Les expériences électrochimiques sont réalisées sur un potentiostat/galvanostat Voltalab PGP 201 piloté par un ordinateur qui enregistre les données on peut ainsi reconstituer les courbes du dépôt pour la technique électrochimique utilisée : chronopotentiométrie .La cellule et les électrodes sont reliées directement au Voltalab PGP 201 (figure II.2).

**Figure II.2:** Schéma simplifié du dispositif expérimental employé.



**Figure II.3 :** Photo du dispositif expérimental employé.

### II.1.3 Préparation des substrats

#### II.1.3.1 Présentation des substrats de dépôt

Avant électrodéposition, les surfaces des substrats sont dégraissées et nettoyées de leurs impuretés dans un appareil à ultrasons Bandelin SONOREX RK 100 (figure 4.b) par deux bains successifs dans l'acétone 99.5% ( $C_3H_6O$ ) ( $H_2O$  max 0.3) puis l'éthanol ( $C_3H_6O$ ) 95%. Ensuite les échantillons sont rincés avec de l'eau déionisée, Les échantillons de cuivre (pur à 99.99%) servant de substrats de dépôt sont des lames rectangulaires (figure 4.a).

a)



b)

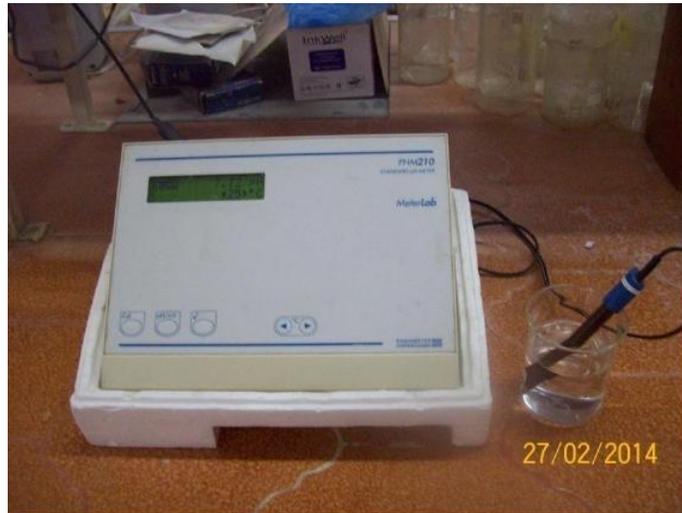


**Figure II.4:** a) Substrat de cuivre, b) Appareil à ultrasons de dégraissage.

Ces échantillons ont été polis mécaniquement. Le polissage mécanique consiste à frotter l'échantillon successivement sur des abrasifs P600, P1500, P2000, P2500 et P4000 possédant des grains de plus en plus fins (de 10 à 30  $\mu m$ ). Ce traitement vise à atténuer la profondeur des rayures engendrées par les plus gros grains. Pour éviter un échauffement de l'échantillon lors de sa rotation sur l'abrasif, on le lubrifie avec de l'eau. Ces plaques de cuivre sont utilisées comme cathodes.

### II.1.3.2 Le pH-mètre et le thermomètre

Permettant l'évolution de pH et de la température de la solution à chaque instant, il à noter que d'une part l'appauvrissement de la solution en ions métalliques pendant l'électrodéposition induit une variation de PH au cours de temps et le passage du courant électriques provoque une modification de la température, il est donc utile de déterminer la variation de ces deux facteurs en fonction de temps (figure II.5)



*Figure II.5 : pH-mètre PMH 210.*

### II.1.3.3 Balance électronique

La balance électronique est un instrument très utile pour les techniciens, les chimistes et les physiciens, elle permet d'obtenir des données d'une précision remarquable, dont la précision atteint le dix millième de grammes (0,0001g). Evidemment, la mesure de si petites quantités exige un travail très minutieux de la part de l'utilisateur (figure II.6).



*Figure II.6 : Balance électronique.*

#### II.1.3.4 Polisseuse

La polisseuse c'est une machine de polissage mécanique à vitesse variable (100 à 300 tours/minute) avec deux plateaux de 25 cm de diamètre (polisseuse disponible au laboratoire des sciences des matériaux du département de mécanique de l'université de Batna 2) (figure II.7).



*Figure II.7: Polisseuse à disque (MECAPOLE 251).*

La pièce est polie avec des abrasifs de plus en plus fins, en croisant à chaque étape afin d'effacer les sillons laissés par l'opération précédente. Le polissage mécanique par abrasion s'effectue en deux étapes principales, dans des conditions métallographiques standard.

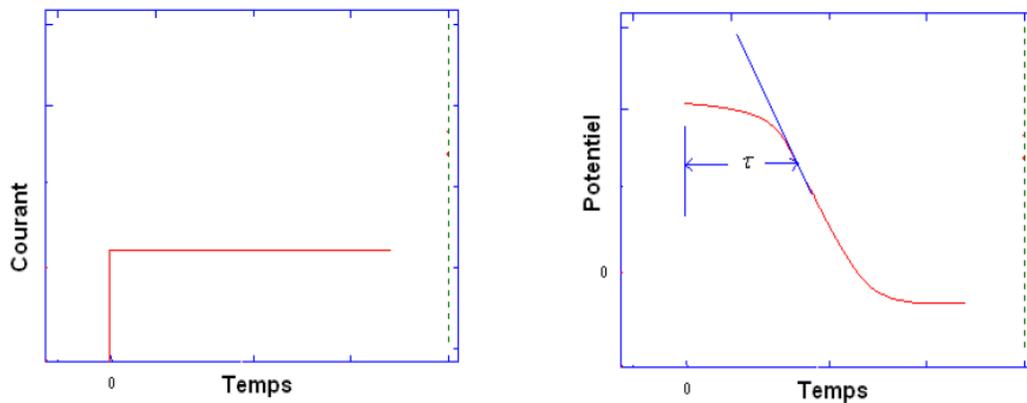
- La première étape consiste à polir grossièrement la surface sur des papiers abrasifs (P600, P1500, P2000, P2400 et P4000) en rotation, à pouvoirs abrasifs décroissants et en présence d'eau.
- La seconde étape consiste à finir le polissage en appliquant la pièce sur des tapis de feutre en rotation, sur les quels des pâtes diamantées de granulométrie décroissante (jusqu'à 0,1  $\mu\text{m}$ ) ont été déposées. Le résultat de ce traitement complet est une diminution de la rugosité de la surface. Cependant, l'action mécanique de frottement par des abrasifs provoque non seulement des phénomènes d'oxydation superficielle, mais aussi des perturbations de la structure cristalline.

## II.2 Méthodes expérimentales

### II.2.1 Méthodes d'élaboration

#### II.2.1.1 Chronopotentiométrie (CP) [3-4]

La chronopotentiométrie (CP) est une des méthodes électrochimiques les plus simples. Elle consiste à réaliser une électrolyse à courant constant à l'électrode et à suivre la variation du potentiel en fonction du temps. La variation du potentiel est liée au changement de concentration de l'espèce électroactive au niveau de l'électrode. Un temps de transition ( $\zeta$ ) est déterminé : il est égal au temps nécessaire pour que la concentration de l'espèce électroactive devienne nulle au voisinage de l'électrode (figure II.8).



**Figure II.8:** Chronopotentiogramme à courant constant. [5]

Cette méthode permet d'évaluer le nombre de réaction se produisant à l'électrode de travail ; en effet, chaque plateau correspond à une réaction. Si la diffusion des ions est linéaire et si le temps pendant lequel l'intensité est imposée est suffisamment court pour négliger la diffusion des ions du sein de la solution électrolytique vers la couche de diffusion, le temps de transition ( $\zeta$ ) est relié à la densité du courant par la loi de Sand [6]:

$$i = 0.5nFC\left(\frac{\pi D}{\tau}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{II-1}$$

Avec :

- $i$  : Densité du courant appliquée ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ).
- $n$  : Nombre d'électrons d'échange.
- $F$  : Constante de Faraday ( $96500 \text{ C}/\text{mol}$ ).
- $D$  : Coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ).
- $C$  : Concentration ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ).
- $\zeta$  : Temps de transition (s).

Lorsque la relation de Sand est vérifiée, la réaction est limitée par la diffusion et le coefficient de diffusion peut être calculé.

## II.2.2 Méthodes de caractérisations Ex situ

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les principales techniques utilisées pour caractériser les dépôts de Molybdène Mo. Ce sont des techniques courantes en nanotechnologie, aussi, nous décrirons leurs principes de fonctionnement.

Les épaisseurs des films ( $e$ ) et la rugosité moyenne de la surface ( $rms$ ) ont été mesurées par profilomètre Dektak 150 Veeco. La caractérisation structurale de l'échantillon a été déterminée par diffraction des rayons X (XRD), utilisant un diffractomètre Philips X'Pert utilisant la radiation  $CuK\alpha$  ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ). Les micrographies de surface ont été obtenues par le biais d'un microscope électronique à balayage doté d'une haute puissance optique à champ d'émission thermique (SEM –TFE) JSM 7001F/ JSM 7001FA. La résistance carrée et la résistivité électrique ont été mesurées par l'intermédiaire d'un système de mesure par Effet Hall (Système ECOPIA HMS-3000 commerciale « Bridge Technology »).

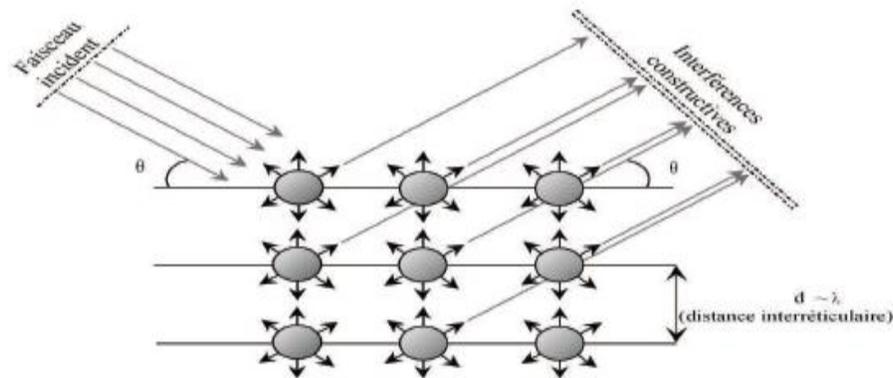
### II.2.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse structurale non destructive. Elle présente une grande sensibilité aux paramètres cristallins des échantillons, sa longueur d'onde étant de l'ordre de grandeur des distances interatomique. Ainsi, son utilisation dans diverses géométries constitue un outil important pour la caractérisation structurale des couches minces [7]. Le principe de cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon et enregistré l'intensité du faisceau des rayons réfléchis par les plans réticulaires des premières plans de l'échantillon. Les rayons réfléchis, sont en phase et donnent lieu à un pic sur le diffractométrie enregistré (voir [figure II.9](#)). Ainsi, Bragg a montré qu'il existe une relation simple entre la distance entre les plans, la longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction [8] :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{II-2}$$

Avec :

- $d_{hkl}$  : La distance entre les plans ( $hkl$ ) d'un réseau cristallin.
- $\theta$ : L'angle entre le faisceau de rayon X.
- $n$ : L'ordre de la réflexion.
- $\lambda$  : Longueur d'onde.



**Figure II.9:** Loi de Bragg donnant des directions où les interférences sont constructives.

A partir des spectres des rayons X, on peut tirer des informations sur la cristallographie de l'échantillon, connaître l'état de contrainte, le taux de cristallinité et la taille des cristallites (ou la taille des grains). En général, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon la relation classique de Scherrer [9] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{II-3}$$

Où :

$D$ : taille moyenne des cristallites (nm).

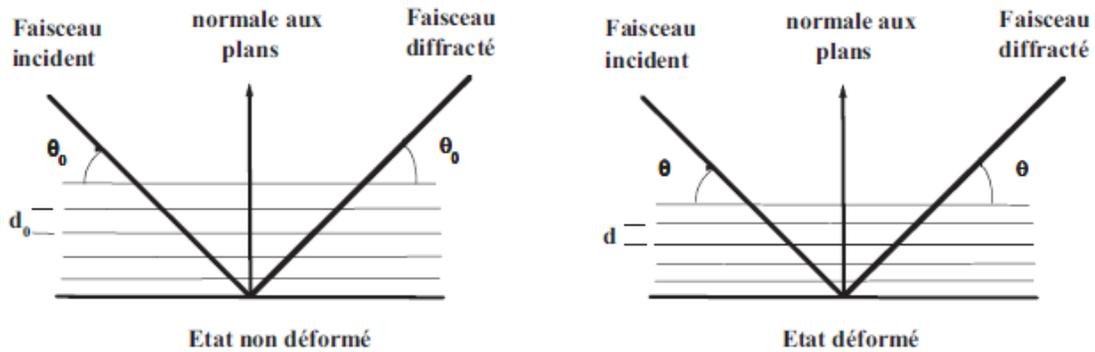
$\beta$ : largeur à mi hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale.

0.9: constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites.

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X.

$\theta$ : angle de diffraction

La distance interréticulaire des plans ( $hkl$ ) est reliée à la position  $2\theta$  de la raie de diffraction par l'intermédiaire de la loi de Bragg. Toute déformation élastique du cristal va se traduire par une variation de cette distance  $d_{hkl}$ , les plans ( $hkl$ ) ayant tendance à se rapprocher dans les directions en compression et à s'éloigner dans les directions en traction. La déformation mesurée peut donc s'exprimer en fonction de  $d$  et par la suite en fonction de  $2\theta$  (figure II.10), par rapport à un état de référence du matériau que nous appelons état sans contrainte. Dans cet état, la distance interréticulaire des plans ( $hkl$ ) est  $d_0$  qui est fonction des paramètres du matériau sans contrainte [10].



**Figure II.10:** Variation de la distance interréticulaire et de l'angle de diffraction en fonction de la déformation du réseau cristallin.



**Figure II.11:** Photo du Diffractomètre « Philips X'Pert » (Département Génie des procédés, Université de Bejaia-Algérie).

## II.2.2.2. Microscopie électronique à balayage (M. E. B.)

### II.2.2.2.1. Introduction

La microscopie électronique à balayage MEB (Scanning Electron Microscopy SEM) est une technique d'étude de la morphologie et la composition de la surface des couches minces. Cette technique ne nécessite pas une préparation de l'échantillon lors de la caractérisation. Cependant, l'échantillon doit être conducteur car les électrons ont une charge qui doit s'écouler à la terre. Pour les couches minces isolantes, la métallisation est nécessaire.

### II.2.2.2. Principe

La microscopie électronique à balayage consiste à utiliser un faisceau d'électron très fin accéléré par une anticathode qui balaye rectangulairement point par point la surface de l'échantillon observé à l'aide de deux bobines (Lentilles magnétiques). L'image de chaque point balayé est formée dans un tube cathodique à partir des électrons réémis par la matière. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, des électrons Auger, les rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon). Un détecteur approprié est nécessaire à l'analyse de ces particules. L'image est réalisée par :

- Des électrons secondaires libérés par les atomes de l'échantillon. Cette émission de faible énergie renseigne sur la topographie de surface.
- Des électrons rétrodiffusés appartenant au faisceau incident et ayant subi des chocs avec les atomes de l'échantillon. Cette émission d'énergie proche permet d'obtenir un contraste de nature chimique du matériau analysé. Le schéma de principe du microscope électronique à balayage est montré sur la (figure II.12).

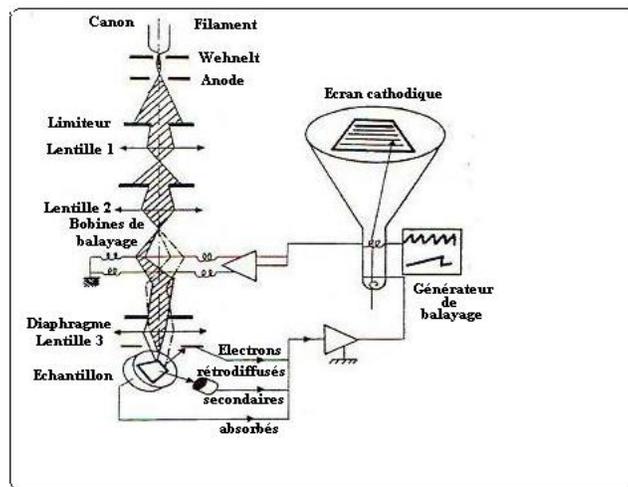


Figure II.12: Schéma de principe du microscope électronique à balayage. [11]

### II.2.2.3. La microanalyse X

#### II.2.2.3.1 principe de l'EDX

La Microanalyse X est utilisée pour déterminer la détection et la quantification des éléments présents dans un échantillon à l'échelle du micromètre environ. Le principe de l'EDX, s'appuie sur l'interaction d'un faisceau électronique avec l'échantillon à étudier. Les électrons incidents pourraient arracher des électrons des couches profondes des atomes composants le matériau irradié. On observe des émissions X qui font suite aux transitions électroniques pour combler les lacunes produits, auxquelles se superpose

un spectre continu du rayonnement de freinage, compté comme un bruit de fond. Les raies X émises sont donc caractéristiques des éléments émetteurs. Le rendement de l'émission X, produit de la section efficace avec l'énergie de liaison de la couche concerne, présente un maximum pour les hautes énergies des électrons incidents et pour un numéro atomique croissant de l'élément à détecter [12]. Il faut donc ajuster à chaque fois l'énergie du faisceau sonde en choisissant une tension accélératrice convenable pour explorer une gamme donnée d'éléments. Par ailleurs, l'EDX n'est pas sensible aux lourds ou très légers.



**Figure II.13:** Photo du MEB « (SEM –TFE) JSM 7001F/ JSM 7001FA » (Laboratoire de Dosage analyse et caractérisation en haute résolution, Université de Sétif-Algérie). [13]

#### II.2.2.4 Effet Hall

##### II.2.2.4.1. Introduction

Ce qu'on appelle *Effet Hall* est l'apparition d'une différence de potentiel et d'un champ électrique transversal dans un conducteur, lorsque celui-ci est parcouru par un courant électrique et plongé dans une induction magnétique perpendiculaire  $B$  à la direction de ce courant.

##### II.2.2.4.2. Principe [14-15] :

Cette méthode est complémentaire à la méthode de Van Der Pauw, elle permet de mesurer directement la concentration des porteurs de charge ( $N_H$ ) et la mobilité  $\mu_H$ .

Le principe physique de base sur lequel repose l'effet Hall est la force de Lorentz. Quand un électron se déplace, sous l'effet d'un champ électrique, dans une direction perpendiculaire à un champ magnétique appliqué  $\vec{B}$ , il subit une force perpendiculaire au plan formé par sa trajectoire et  $\vec{B}$ . Pour un semi-

conducteur de type n, les porteurs de charge sont principalement des électrons qui ont une densité  $N_H$ . Prenons un semi-conducteur de forme rectangulaire, comme illustré à la (figure II.14). Un courant  $I$  circule le long de l'axe  $x$  de droite à gauche, en la présence d'un champ magnétique  $\vec{B}$  orienté selon la direction  $z$ . Les électrons, subissant la force de Lorentz, s'écartent de la ligne de courant, selon la direction  $y$ . Cette dérive des électrons provoque un excès de charges sur le côté de l'échantillon, induisant une chute de potentiel entre les deux côtés de l'échantillon. Cette chute de potentiel est appelée la tension de Hall ( $V_H$ ), et son amplitude est donnée par l'équation II-4

$$V_H = \frac{IB}{(eN_H d)} \tag{II-4}$$

$$\rho = \frac{1}{e\mu_H N_H} \tag{II-5}$$

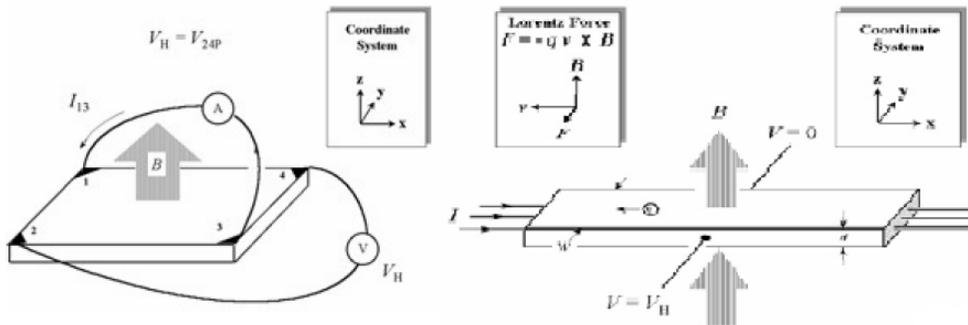


Figure II.14 : Schéma descriptif de l'effet Hall.

Ce système se base sur la méthode de Van der Pauw, qui définit comment déterminer  $\rho$  et  $V_H$  sur un échantillon à la périphérie duquel 4 contacts métalliques ont été disposés. En faisant passer un courant entre 2 contacts et en mesurant la tension entre les 2 autres contacts, selon la configuration représentée à la (figure II.14), on mesure  $R_1$ ,  $R_2$ , et  $V_H$ .



**Figure II.15:** Photo du Effet Hall «HMS-3000» (Laboratoire d'Electrochimie et Matériaux (L.E.M)), Université de Sétif,- Algérie).

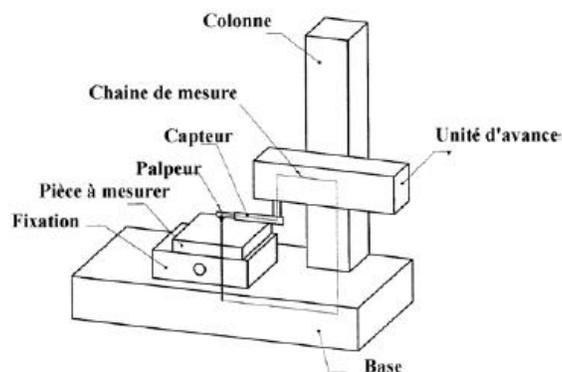
### II.2.2.5 Profilomètre mécanique [16,17]

#### II.2.2.5.1 Introduction

Un Profilomètre est un instrument utilisé pour mesurer le relief d'une surface, notamment dans le but d'en évaluer la rugosité ou la micro-géométrie. Les profilomètres sont à leur origine dotés d'une pointe très fine en diamant qui lit l'altitude lorsqu'on la déplace le long de la surface. Ce principe est toujours très utilisé, mais il est aujourd'hui complété par nombre de dispositifs optiques.

#### II.2.2.5.2 principe

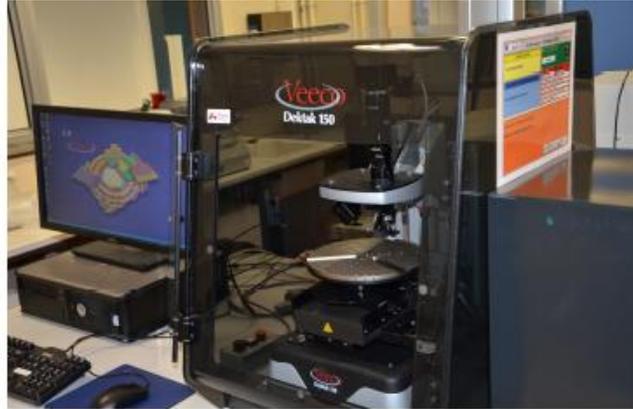
Le principe du profilomètre à contact se rapproche de celui des AFM à contact. La [figure II.16](#) explique le principe de fonctionnement d'un profilomètre mécanique.



**Figure II.16 :** Principe de fonctionnement d'un profilomètre mécanique.

Une pointe avec un rayon de courbure d'environ  $5\mu\text{m}$  descend le long d'une colonne jusqu'au contact de l'échantillon à étudier. Cette pointe balaye la surface selon une direction donnée et enregistre à l'aide d'un capteur inductif le profile de l'échantillon. Ce profilomètre dispose d'un

contrôleur de la force appliquée par la pointe, pouvant être réglée entre 1 et 15 mg. Ce contrôleur de force va être utile pour les mesures de déflexions de membranes.



**Figure II.17** : Photo du profilomètre mécanique « Dektak 150 » (Laboratoire de Génie de l'environnement, Université de Bejaia - Algérie). [18]

## Références

- [1] O. Weres, L. Tsao, Activity of water mixed with molten-salts at 317°C, *J. Phys.Chem.* **90** (1986) 3014–3018.
- [2] M.J. Ksycski, L.F. Yntema, *J. Electrochem. Soc.* **96** (1949) 48–56.
- [3] M. Gibilaro, Thèse de Doctorat, UPS de Toulouse, France (2008).
- [4] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Méallet-Renault, *Électrochimie des Concepts aux Applications*, édition Dunod, Paris (2005).
- [5] Logiciel PowerSuite, Princeton Applied Research, Advanced Measurement Technology, Inc; 2003
- [6] H. J. S. Sand, *Philos.* **1** (1901) 45.
- [7] A. Michel, Thèse de Doctorat, ULP de Strasbourg, France (1995).
- [8] P. Lavature, C. Jean. Me Graw-Hill. *Chimie des Solutions*, Québec (1985).
- [9] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd édition, Addison-Wesley, Reading,MA, (1978).
- [10] J. Peng, Thèse de Doctorat, ENSAM de Paris, France (2006).
- [11] B. Ghebouli, Thèse de Doctorat,UFA de Setif,Algérie(2009).
- [12] G. Blaise, Techniques de l'ingénieur, P3-795-1.
- [13] <http://aiim.uow.edu.au/content/groups/public/@web/@aiim/documents/doc/uow154674.pdf>
- [14] <http://www.fourpointprobes.com/hms3000.pdf>
- [15] Sylvie Fay, thèse de doctorat, N° d'ordre 2899, école polytechnique fédérale de Lausanne (2003).
- [16] <http://michel.hubin.pagesperso-orange.fr/physique/physique.htm>  
[http://www.microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/index\\_chap1.htm](http://www.microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/index_chap1.htm)
- [17] Djalila Boudemagh, thèse de doctorat, Grenoble (2010).  
(<http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/48/84/11/PDF/VersionThese090510.pdf>).
- [18] [http://www.upc.edu/sct/documents\\_equipament/d\\_81\\_id-399.pdf](http://www.upc.edu/sct/documents_equipament/d_81_id-399.pdf)

# Chapitre III : *Résultats Et Discussions*

## *La Tour du Savoir*

*« On dit que c'est la plus haute tour du monde...en son coeur une bibliothèque immense et sombre abrite tout le savoir de l'univers... On dit aussi qu'un vieillard y déchiffre de vieux secrets en tournant des pages poussiéreuses plus que millénaires... Une mémoire folle et rousse, capable de se souvenir de toute chose lui tient seule compagnie depuis des siècles : la tour n'a pas de porte... »*

*Mémoire de Sable.*

*Isabelle DEIHAN*

### III-1. A propos de la densité de courant

Dans ce chapitre, nous allons étudier les propriétés structurales, électriques et morphologiques des films pur de molybdène sous l'effet d'une densité de courant croissante appliquée. Il est toujours important d'étudier l'influence des conditions expérimentales sur le comportement des matériaux massif et en couche minces puisque sont en général destinés à des applications technologiques. L'électrodéposition est l'une des célèbres techniques d'élaboration connue depuis des décennies. Cette technique est dotée de quelques paramètres pratiques à varier pour l'élaboration comme le pH, la densité de courant et le potentiel électrochimique.

Pour cette raison, nous avons adopté la densité de courant comme perturbation extérieure. D'autre part, nous avons essayé d'étudier maintes fois d'autres effets tel que le pH et les dosages des précurseurs. En effet, il est très délicat d'optimiser les conditions expérimentales menant à des films purs de molybdène ; ce qui fait ce choix de l'effet de la densité de courant comme obligatoire sans alternatif. Les substrats utilisés dans notre étude sont en cuivre commercial polycristallins pur (99.99%). Ses caractéristiques physiques sont délivrées par le constructeur.

L'application de la densité de courant est liée généralement aux changements de la quantité de matière déposée et à l'efficacité électrochimique. Ces changements conduisent à la variation de l'épaisseur y a compris d'autres paramètres microstructuraux qui influencent eux même les autres propriétés physique.

Dans ce contexte, nous appliquons graduellement des densité de courant élevées allant de 250 mA/cm<sup>2</sup> jusqu'à 650 mA/cm<sup>2</sup>, ensuite nous essayons de relever et d'interpréter les changements subissent par ses propriétés. Nous signalons que les résultats exposés dans cette partie ont été établies suivant le minimum d'erreurs possible dans le but de justifier leurs validité. Ces résultats seront discutés et comparés avec ceux reportés dans la littérature et concernant le Mo déposé par d'autres méthodes et sur divers substrats.

### III.2. Chronopotentiométrie électrochimique de Molybdène

La densité de courant est l'une des variables importantes dans le procédé de dépôt électrolytique, qui s'est directement relié à l'efficacité économique. L'effet de la densité de courant sur l'évolution électrochimique des films épais de Mo obtenus à partir des bains d'acétate maintenus à 30 °C sans agitation a été évalué en utilisant la procédé de la chronopotentiométrie. [Figure. III.1.a](#), [figure. III.1.b](#) et [figure. III.2](#) montrent la coupure de potentiel subisse par nos échantillons élaborés durant 30 et 20 minutes, respectivement ; et après les essais qui ont été effectué pour une marge de densités de courant allant de 250 mA/cm<sup>2</sup> jusqu'à 650 mA/cm<sup>2</sup>.

En effet T. J. Morley et *al.* [1] ont optimisé une gamme de densité de courant de 200-450 mA.cm<sup>-2</sup> pour la déposition du molybdène pur.

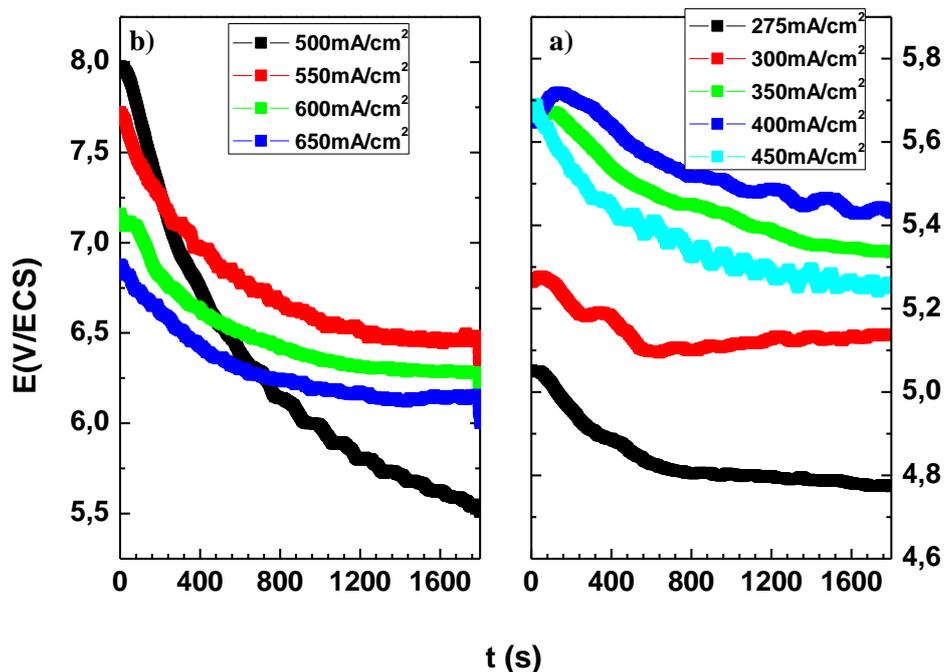


Figure. III.1 : Courbe chronopotentiométrique obtenues à différentes valeurs de densité du courant lors de l'électrodéposition de Mo sur Cu. a) 275-450 mA cm<sup>-2</sup>. b) 500-650 mA cm<sup>-2</sup> durant 30 min.

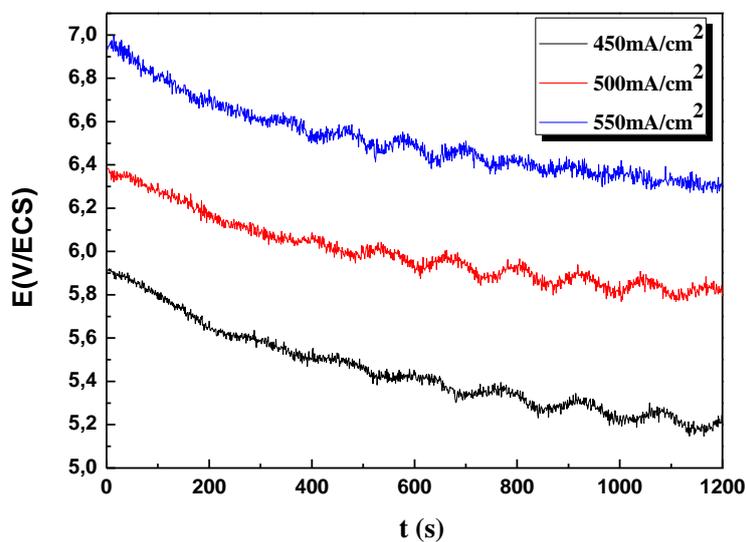


Figure. III.2 : Courbe chronopotentiométrique obtenues à différentes valeurs de densité du courant 450,550 et 650 mA/cm<sup>2</sup> lors de l'électrodéposition de Mo sur Cu durant 20 min.

Il ont suggéré qu'on ne peut jamais avoir des films purs de molybdène en dors de cette gamme. R. Syed et al. [2] ont aboutis à une pureté de 92 % des films de molybdène en adoptant

cette marge de densité de courant optimisée. Contrairement à ces deux premiers auteurs, il a été notre initiative que nous avons tenté d'élargir cette marge en allant jusqu'à  $650 \text{ mA/cm}^2$ .

Quand la densité de courant augmente, nous apercevons que le potentiel cathodique mesuré a augmenté. D'un point de vue électrochimique, la croissance des films de Mo est juger par la variation du potentiel (devenant plus positif) pour la même valeur de courant appliquée  $I$ . Egalement l'augmentation du potentiel cathodique jusqu'à une valeur régulière (à  $V=\text{cte}$ ) était aperçu dans la plus part des essais qu'on a effectué, indiquent que l'épaisseur du dépôt augmente rapidement pour atteindre une valeur quasi stationnaire quand le courant du  $V-t$  devient constant.

En appliquant une valeur de courant plus élevée, les épaisseurs de nos films épais de Mo est prêt disposé à une croissance considérable. Pour nos dépôts de 30 minutes, nous avons obtenu des dépôts en Mo ayant épaisseurs allant de  $0.9 \text{ um}$  jusqu'au  $2.9 \text{ um}$ . Les fluctuations observées dans les deux courbes de courant sont probablement dues à l'évolution simultanée d'hydrogène dégagé. Dans ce contexte, J. Morley et *al.* [1] et R. Syed et *al.* [2] ont expliqué que le mécanisme électrochimique est assisté principalement par hydrogène menant à la réduction de  $\text{MoO}_4^{2-}$  à Mo sur la surface de la cathode avec un maximum d'efficacité de courant d'environ 1.1 % à été obtenu par les deux auteurs.

### III.3 Propriétés structurales

Les propriétés structurales (structure cristallographique, orientation préférentielle ou texture, paramètre de maille, taille des grains...) sont d'une importance capitale dans l'étude des couches minces. D'une part, ces propriétés donnent des informations sur le mode de croissance des films, d'autre part, elles influent sur les autres propriétés physiques (électriques et morphologique par exemple) de ces films.

Les films de Mo ont été déposés par diverses méthodes et sur différents substrats. Comme exemple, les films de Mo par pulvérisation, par ablation laser pulsée et le plus intéressant par des voix électrochimiques différents. Ces études ont montré que les propriétés physiques des films de Mo dépendent fortement de la méthode et des conditions d'élaboration.

#### III.3.1 Spectres de la diffraction des rayons x

Figure.III.3 et Figure.III.4 illustrent les spectres de la diffraction des rayons X (DRX) des films électrodéposés pendant 30 minutes de Mo/Cu pour diverses densités de courant. La structure observée se confond parfaitement avec la structure cubique centrée (cc) du Mo d'où les textures (110), (200) et (220) sont révélées.

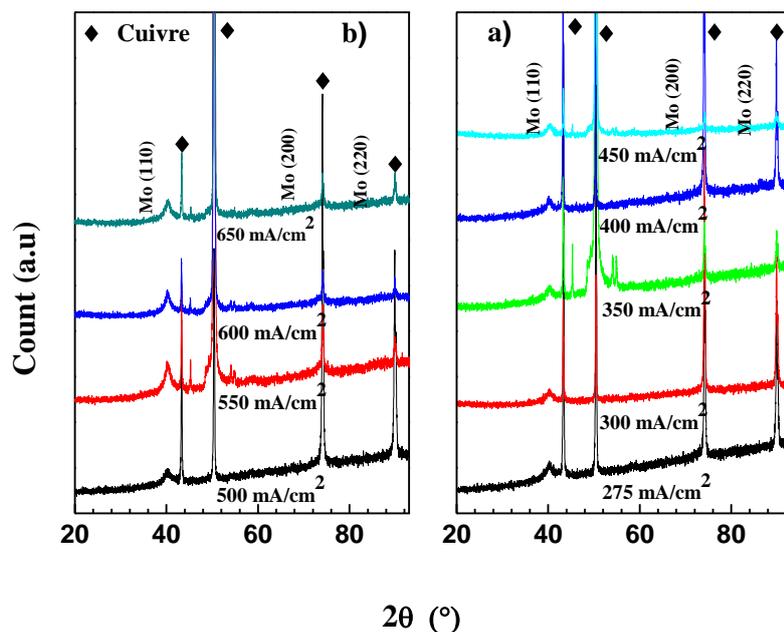


Figure. III.3: Diffractogrammes des rayons X pour les dépôts de Mo obtenus Cu à différent densités de courants. a) 275-450 mA cm<sup>-2</sup>. b) 500-650 mA cm<sup>-2</sup> durant 30 min.

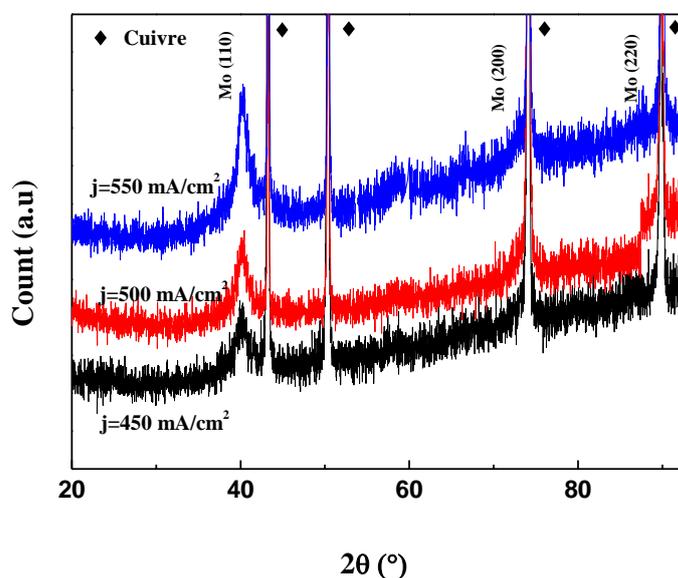


Figure. III.4: Diffractogrammes de rayons X pour les dépôts de Mo obtenus Cu à différent densités de courants. 450, 550 et 650 mA cm<sup>-2</sup> durant 20 min.

On observe un petit pic situé à  $2\theta = 40.39$  degrés pour tous les échantillons. Ce pic est identifié comme le (110) du Molybdène polycristallin pure. Ce comportement de petite taille de ce

pic était toujours naturel pour le Mo pur lors de sa déposition par de nombreux procédés chimiques et physiques. L'apparition de ce pic est un facteur prédominant et naturel pour l'identification de l'existence d'une phase en Mo pur définit, D'après la littérature, comme étant une tendance à l'amorphisation. En outre, on ne peut jamais avoir d'une phase métallique de molybdène pur sans l'apparition de cette texture. Par conséquent, cette orientation (110) est dite 'préférentielle' par convention.

Il est à noter ici que tout les spectres sont plus au moins reproductible ([figure. III.3.a](#), [figure. III.3.b](#) et [figure.III.4](#)); indiquant la préservation de cette tendance à l'amorphisation sur tout nos échantillons indépendamment de la valeur de la densité de courant employée pour le travail. Les cristallites de nos films se montre qu'ils appartient à la structure cubique de Mo pure (JCPDS Card no. 04-0809), ayant les textures de diffraction situés à  $2\theta = 40.39^\circ$ ,  $74^\circ$  et  $89^\circ$  qui ont été également tous observés sur nos spectres.

En effet, il est important de déclarer que lorsque la densité de courant augmente de  $275 \text{ mA cm}^{-2}$  à  $650 \text{ mA cm}^{-2}$  pour les films électrodéposés pendant 30 minutes, l'intensité du pic identifiant de la texture (110) passe par quelques variations considérables. Ceci a été remarqué, en particulier, à  $300$  et à  $500 \text{ mA cm}^{-2}$  (voir aussi [Tableau III.1](#)), conjointement avec les augmentations de l'acuité des pics (200) et (211), indiquant leur meilleure prédisposition à la cristallisation comparant aux autres échantillons de la même série. Cette nature de la tendance à l'amorphisation de la structure cubique centré (cc) du Mo était toujours un objectif à étudier et à raffiner par les expérimentateurs employant la voie PVD (Physical Vapor Deposition) tel que la pulvérisation radiofréquence, DC et à magnétrons.

En ce qui concerne les films électrodéposés pendant 20 minutes, l'intensité du pic (110) trouve aussi une augmentation monotone à travers les trois spectres illustrés en allant de  $450$  et à  $550 \text{ mA cm}^{-2}$  (voir aussi [Tableau III.2](#)). Il est peut être juger utile de distinguer l'ampleur de cette tendance à l'amorphisation de la structure cubique centré (cc) du Mo selon du pic l'intensité du pic (110). Disant qu'un échantillon à forte tendance à l'amorphisation à partir de la structure cubique centré (cc) est celui qui possède l'intensité de la texture (110) la plus faible. Dans ce contexte, on trouve que les deux échantillons obtenus à  $450 \text{ mA cm}^{-2}$  et  $550 \text{ mA cm}^{-2}$  sont les échantillons qu'ayant la plus forte tendance à l'amorphisation à partir de la structure cubique centré (cc) pour des durée de dépôt de 20 et de 30 minutes, respectivement.

Pratiquement, nous n'avons aucune autre texture sur nos spectres X qui correspond à une structure cubique à face centrée (cfc) ou n'importe quelle autre phase d'oxyde. Ceci est prévu pour les structures cubique centré (cc) tels que le cristal métallique de Mo, en raison de l'énergie minimale de la surface (110) qu'elle en caractérise venant de l'empilement élevé de ces plans [3]. Il

### Chapitre III : Résultats et discussions

---

a été également rapporté que cette orientation peut être attribuée aux directions préférées de l'évaporation ou de la pulvérisation [4], où elle se peut qu'elle soit provoquée par l'incidence oblique des particules pendant la croissance des cristaux de Mo.

#### III.3.2 Intensité de la raie (110)

Dans le [Tableau III.1](#) et [Tableau III.2](#) nous regroupons les intensités de l'orientation préférée (110) de nos films de Mo. L'erreur causée par l'appareillage DRX est aussi calculé et reporté dans une colonne indépendante. La largeur à mi hauteur (FWHM) suscite beaucoup d'intérêt vue sa liaison directe avec la taille des cristallites de la structure, par l'intermédiaire de la formule de Scherrer, aussi longtemps que la taille demeure plus petite que 200 nm. Aussi bien que ce paramètre est connu dans la littérature qu'il présente des liens avec l'intensité des raies dans des couches minces de matériaux particuliers.

**Tableau III.1 :** Intensité de l'orientation préférée, erreurs commises par l'équipement de la DRX lors de l'estimation de l'intensité et la largeur à mi hauteur (FWHM) obtenus pour différente densité de courant pour le les films de Mo/Cu électrodéposé pendant 30 minutes.

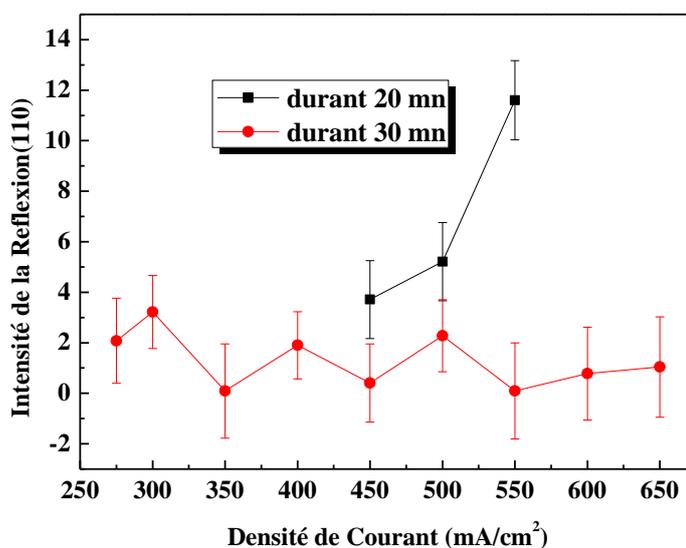
| Echantillon | Intensité (110) | Erreur calculée | (110) FWHM (°) | Echantillon | Intensité (110) | Erreur calculée | (110) FWHM (°) |
|-------------|-----------------|-----------------|----------------|-------------|-----------------|-----------------|----------------|
| 275         | 2.08            | 1.5491          | 0.8029         | 500         | 2.28            | 1.553           | 0.8029         |
| 300         | 3.22            | 1.553           | 0.5353         | 550         | 0.09            | 1.546           | 1.1424         |
| 350         | 0.09            | 1.547           | 0.6691         | 600         | 0.78            | 1.547           | 0.6691         |
| 400         | 1.9             | 1.556           | 0.6691         | 650         | 1.04            | 1.545           | 0.5353         |
| 450         | 0.41            | 1.551           | 0.8029         |             |                 |                 |                |

**Tableau III.2 :** Intensité de l'orientation préférée, erreurs commises par l'équipement de la DRX lors de l'estimation de l'intensité et la largeur à mi hauteur (FWHM) obtenus pour différente densité de courant pour le les films de Mo/Cu électrodéposé pendant 20 minutes.

| Echantillon | Intensité (110) | Erreur calculée | (110) FWHM (°) |
|-------------|-----------------|-----------------|----------------|
| 450         | 3.71            | 2,3226          | 0,9368         |
| 500         | 5.21            | 1,37349         | 0,8029         |
| 550         | 11.60           | 1,59766         | 0,9368         |

En déposant le molybdène pur sur les substrats de cuivre, les pics de la diffraction X du Cu et du Mo coexistent dans les mêmes angles  $74^\circ$  et  $89^\circ$ . D'autre terme, il sera difficile d'attribuer chaque pic au matériel correspondant. Pour cette raison qu'on s'est contenté à rapporter sur le [Tableau III.2](#) que l'intensité de l'orientation (110) situé à  $40.39^\circ$  dite par convention 'préférentielle'.

[Figure. III.5](#) montre l'intensité de l'orientation préférée (110) de nos films de Mo pour tout les échantillons entrant dans cette étude. Nous avons constaté qu'une meilleure cristallisation est attribuée en général aux échantillons élaborés durant 20 minutes, particulièrement quand il s'agit de l'échantillon électrodéposé  $550 \text{ mAcm}^{-2}$  où l'intensité du pic (110) atteint une valeur d'environ  $\sim 11.60$ . Rappelons nous que nous avons obtenu ces valeurs d'intensité du pic (110) à la température ambiante. Il a été rapporté dans la littérature que seulement le traitement thermique sous vide pourrait venir en aide pour améliorer la cristallisation du molybdène électrodéposé et de chasser les impuretés d'oxygène. Par ailleurs, il jugé utile que nous indiquons ici que parmi nos brillants résultats est d'avoir de tel cristallisation sans faire recours au recuit thermique sous vide poussé. Par conséquent, nous sommes prêt à recommander nos conditions de travail aux expérimentateurs vue leurs facilité économique qui repose à ne pas intervenir le recuit. Nos conditions qui nous ont permis ces résultats peuvent être améliorés vis-à-vis à l'application de celle-ci comme contact arrière pour la cellule solaire CIGS ou CIS.



**Figure. III.5:** Evolution de l'intensité de l'orientation préférée (110) en fonction de la densité de courant.

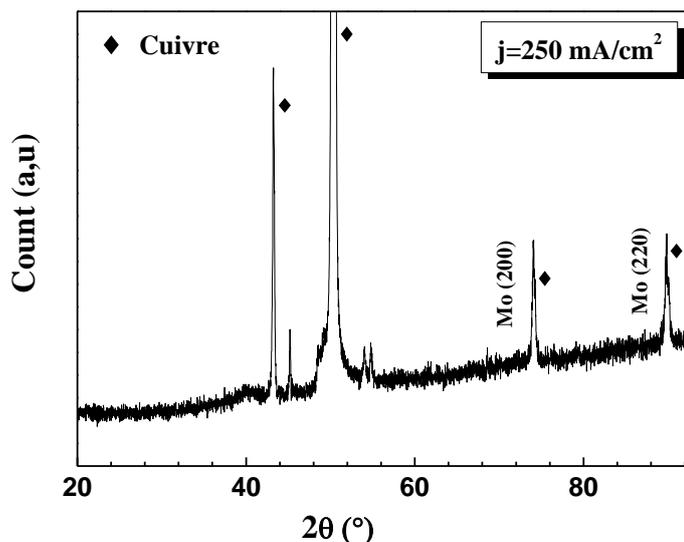
Comme mentionné sur le [Tableau III.2](#), l'intensité de l'orientation préférentielle (110) montre une fluctuation typique entre 0.09 et 3.22. Les erreurs dues à l'équipement de XRD en estimant les intensités maximales de la texture (110) ont presque la même valeur pour tous les échantillons étudiés. Cela peut particulièrement refléter le bon fonctionnement de notre appareillage de diffraction X qu'ayant permis une valeur minimale et stable d'environ 1.55 durant presque toutes les analyses. Par ailleurs, les valeurs de (FWHM) sont présentées dans le [Tableau III.2](#) dans le but de constater, si la largeur à mi hauteur (FWHM) est mathématiquement lié à l'intensité de l'orientation préférentielle (110). Après une inspection des valeurs mentionnées sur le [Tableau III.2](#), Il semble que ces dernières quantités ne sont plus liées entre eux. Cela, a nous conduit à déduire tout clairement qu'il n'y a aucun rapport entre le processus de cristallisation et celui de l'évolution de grain.

### III.3.3 Molybdène purement Amorphe

[Figure.III.6](#) illustre un exemple d'un spectre de DRX obtenu sur un film de Mo électrodéposé à  $250 \text{ mAcm}^{-2}$  pendant 30 minutes. La structure observée ne se confond plus à la structure cubique centrée (cc) du Mo. Le manque de la texture (110) le qualifié comme un échantillon purement amorphe. Notant que la présence des deux textures (200) et (220), ne peut jamais être une preuve de cristallisation du molybdène. La présence du pic (110) est d'importance majeur et une pièce capitale pour l'extraction des autres paramètres structuraux et micro structuraux.

D'ailleurs, les textures (200) et (220) peuvent être attribué au substrat comme elles peuvent être attribué au molybdène. D'autres mesures électriques ont été faites sur cet échantillon ainsi que beaucoup d'autres échantillons amorphes élaboré auparavant. Une remarque assez claire à été prise en compte c'est qu'un aspect aléatoire qui caractérise le molybdène amorphe (purement amorphe). Via plus de 10 échantillons que nous avons bien admettre pour des caractérisations électriques vis-à-vis à l'application aux cellules solaires, nous avons remarqué que la résistivité change radicalement d'un échantillon à un autre.

En outre, nous avons remarqué, à titre d'exemple, que pour 3 échantillons identiques purement amorphes élaborés en utilisant les mêmes conditions, la résistivité se trouve quasiment différente. En bref, un comportement ultra-aléatoire qui caractérise le molybdène purement amorphe et qu'on ne peut plus contrôler des phénomènes qui se passe à l'intérieur d'un amorphe.



**Figure. III.6:** Spectre des rayons X pour le dépôts de Mo/Cu obtenu sur un échantillon électrodéposé à  $250 \text{ mA cm}^{-2}$ .

### III.3.4 Analyse microstructurale

Une excellente adhérence est établie sur tous les échantillons que nous avons élaborés et qui sont inclus dans cette étude. Nous n'avons plus observé aucun signe des fissures ou desquamation même après 3 mois de leurs électrodépositions.

D'autre part, les autres échantillons qui ne présentent pas une bonne reproductibilité de résultats ont été exclus de cette étude. Pour cette raison; et afin de suivre cette stratégie de sûreté des résultats, nous avons confirmé nos résultats avec une faible tolérance en caractérisant pour chaque mesure 2 à 3 échantillons identiques à la fois. Quant à l'épaisseur de nos films, la reproductibilité des mesures a été délicatement faite, en raison du relief microstructural qui caractérise nos échantillons de Molybdène. Cela venant du fait qu'une élaboration chimique quelque soit sa technique est toujours souffre de cet inconvénient du relief non uniforme. Après maintes essais, nous avons arrivé à mesurer les épaisseurs et les rugosités de surface avec plus ou moins d'exactitude.

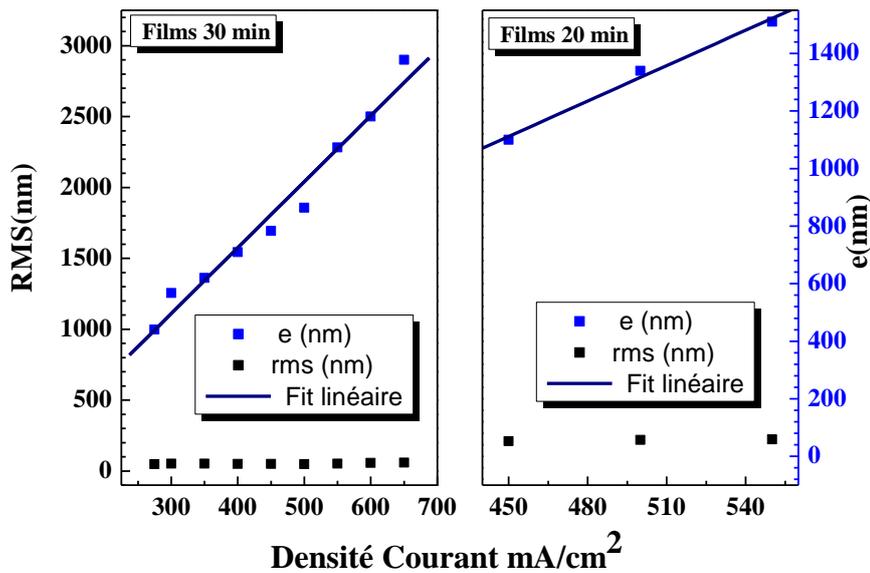
#### III.3.4.1 Mesure des épaisseurs et de la rugosité de la surface

Pour une analyse plus précise de la surface, une gamme bidimensionnelle la plus étendue possible de balayage a été effectuée (Vertical/Horizontal) afin de déterminer la rugosité rms (Root Mean Square) de la surface ainsi que l'épaisseur et de nos films métallique de Mo. Cette valeur rms est en fait la moyenne géométrique des hauteurs de tous les points de la surface balayée par le

profilomètre. Dans le travail de notre thèse, on s'est contenté à exposer seulement les résultats relatifs aux mesures des épaisseurs et de la rugosité de surface (rms). Nous n'avons pas exposé le balayage du relief obtenu sur l'ensemble de échantillons. Les valeurs mesurées de l'épaisseur des films et de la rugosité de surface (rms) sont rassemblées dans le [Tableau III.3](#) et [Tableau III.4](#).

Il est jugé utile de déclarer que nous avons après maintes essais optimiser une gamme d'électrodéposition de molybdène pur. Nous avons constaté qu'avec les paramètres de dépôts électrolytiques employés, la qualité de nos films de Mo a pu être reproductible,

D'après les [Tableaux III.3](#) et [III.4](#), Les surfaces des échantillons étudiés semblent d'être assez rugueuses. Nous avons mesuré un rms qui varie entre 48.34 et 58.12 nm (53 et 59 nm) pour les échantillons électrodéposé pendant 30 minutes (pendant 20 minutes). Une variations pas plus de 18% de la rugosité *rms* de la surface de Mo pour les échantillons électrodéposé pendant 30 minutes et à peine 11 % pour les autres élaborés pendant 20 minutes. Cependant, l'épaisseur des films étudiés évolue très rapidement comparativement à la rugosité de surface (rms).



**Figure. III.7:** Variation de l'épaisseur (*e*), et la rugosité de surface (*rms*) des films de Mo obtenu pour différentes densités de courant.

Figure. III.7 illustre l'évolution de l'épaisseur et de la rugosité de la surface (rms) des échantillons étudiés en fonction de la croissance de densité de courant durant les électrodépôts effectués. Les épaisseurs des films de Mo étudiés ont été correctement interpolées linéairement suivant les deux équations suivantes :

$$\begin{cases} 30 \text{ min} : e = 4.6j + 286 \\ 20 \text{ min} : e = 4.1j + 733 \end{cases} \quad \text{III.1}$$

## Chapitre III : Résultats et discussions

Où  $e$  est en (nm) étant l'épaisseur et  $j$  est en ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) représente la densité de courant utilisé pour l'électrodéposition électrolytique.

D'après les deux allures linéaires illustrant l'évolution rapide de l'épaisseur durant l'électrodépôt, il est très commode de dire que le rendement en matière déposée est élevée. L'estimation de l'efficacité de courant CE montre qu'il varie entre 0.7 et 0.95 pour les échantillons étudié. Rappelons qu'une efficacité idéale est référée à l'unité 1.

Comme il a été mentionné auparavant, la rugosité trouvé ne change pas considérablement durant les dépôts via l'agrandissement de la densité de courant durant le dépôts. Cela nous a conduit à conclure que l'aspect rugueux de la surface de Mo est une propriété naturelle presque indépendante de l'évolution de l'épaisseur et ne peut pas être concrètement influencé par la densité de courant de dépôt.

**Tableau III.3:** Epaisseurs ( $e$ ), et la rugosité de surface ( $rms$ ) des films de Mo obtenu pour différentes densités de courant durant 30 minutes d'électrodéposition électrolytique.

| Echantillon | Epaisseurs de Mo,<br>$e(\text{nm})$ | rugosité de surface<br>$rms (\text{nm})$ |
|-------------|-------------------------------------|--|
| 275         | 998                                 | 48.34                                    |
| 300         | 1255                                | 52.16                                    |
| 350         | 1362                                | 51.22                                    |
| 400         | 1543                                | 49.38                                    |
| 450         | 1693                                | 49.75                                    |
| 500         | 1857                                | 47.66                                    |
| 550         | 2282                                | 50.83                                    |
| 600         | 2500                                | 56.36                                    |
| 650         | 2900                                | 58.12                                    |

**Tableau III.4:** Epaisseurs ( $e$ ), et la rugosité de surface des films de Mo obtenu pour différentes densités de courant durant 20 minutes d'électrodéposition électrolytique.

| Echantillon | Epaisseurs de Mo,<br>$e(\text{nm})$ | rugosité de surface<br>$rms (\text{nm})$ |
|-------------|-------------------------------------|--|
| 450         | 1100                                | 53                                       |
| 500         | 1340                                | 57                                       |
| 550         | 1510                                | 59                                       |

### III.3.4.2 Taille de grain

La connaissance de la taille moyenne des grains d'un échantillon polycristallin solide peut être intéressante, car elle donne des renseignements sur les conditions de cristallisation. Dans le cas où les grains sont trop petits, la méthode des poudres peut être utilisée pour déterminer leurs

dimensions moyennes. Lorsque la taille des grains devient nettement inférieure au micron, le nombre de plans cohérents qui donnent naissance à une réflexion devient petit pour qu'on observe un élargissement des raies du diagramme à cause du relâchement des conditions de diffraction.

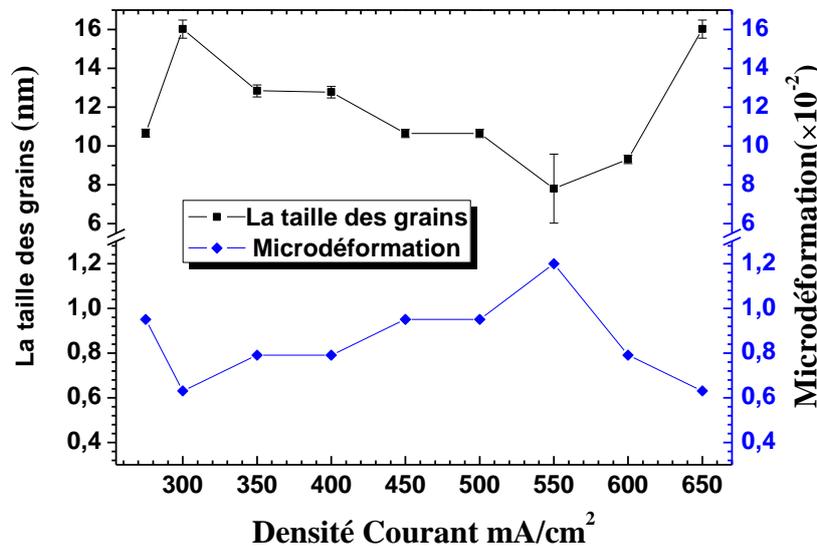
Les tailles moyennes des grains  $D$  au sein de nos films épais de Mo ont été estimée par l'intermédiaire de l'équation de Debye-Scherrer a partir de l'orientation préférentielle (110) comme:

$$D = \frac{k\lambda}{\Delta\theta \cos \theta} \quad \text{III.2}$$

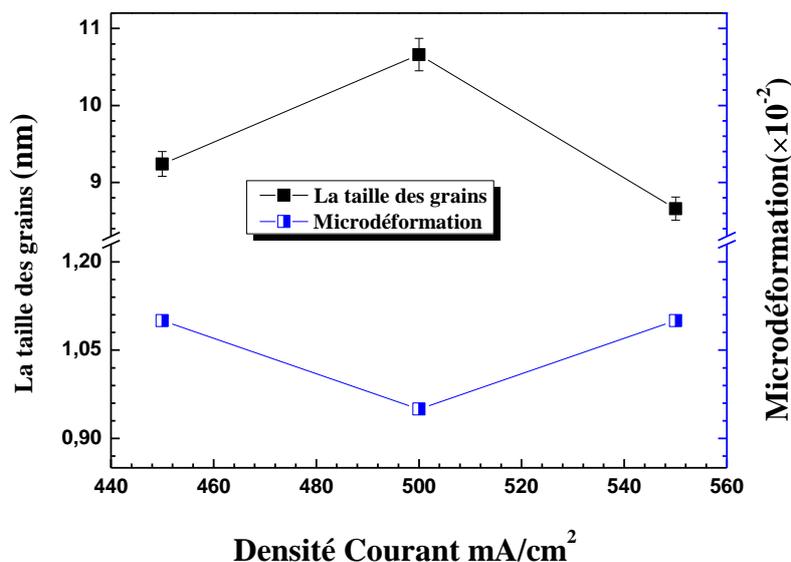
Où  $D$  est la taille des cristallites et  $\Delta\theta$  est la largeur à mi hauteur (FWHM), alors que le  $\theta$  est l'angle de Bragg,  $k$  est la constante de Scherrer qui vaut 0.9 dans la présente étude et le  $\lambda$  étant la longueur d'onde de la source des rayons X (1.5406 Å pour le Cu- K $\alpha$ ).

À partir de l'orientation préférentielle (110), les microdéformations ( $\varepsilon$ ) dans nos échantillons ont été calculées à différentes densités de courant en utilisant la formule générale [5] :

$$\varepsilon = \frac{\Delta\theta \cot \theta}{4} \quad \text{III.3}$$



**Figure. III.8:** la variation de la taille des grains et microdéformation de Mo électrodéposé sur Cu en fonction des densités de courants.



**Figure. III.9:** la variation de la taille des grains et microdéformation de Mo électrodéposée sur Cu en fonction des densités de courants.

L'étude de l'élargissement du pic Mo (110) le long de  $2\theta$  à chaque densité de courant traduit le changement de la taille des grains (voir la figure. III.8 et figure. III.9).

Concernant nos dépôts obtenus durant 30 minute. On a observé deux allures distinctes pour la taille de cristallites pour chaque tracé. Dépendamment de la densité de courant, la taille de grain a augmenté de 10.66 nm à 275 A/cm<sup>2</sup> jusqu'à 16.02 nm à 300 A/cm<sup>2</sup>, accentuant graduellement une plus grande taille des grains au sein des films de Mo. Puis, la taille des grains diminue graduellement vers la première valeur d'environ de 10.64 nm à 450 A/cm<sup>2</sup>. Alors l'allure prend une façon inverse; la taille de grain demeure peu sensible au changement de densité de courant de 450 A/cm<sup>2</sup> à 500 A/cm<sup>2</sup>.

En allant de 500 A/cm<sup>2</sup> à 550 A/cm<sup>2</sup>, la taille des grains perd environ 30% de sa valeur alors elle agrandit considérablement jusqu'à 16.02 à 650 A/cm<sup>2</sup>; ceci indique une croissance rapide des grains liée à un processus rapide de cristallisation. Probablement, la densité de courant jusqu'à 550 A/cm<sup>2</sup> peut être considérée comme une zone de nucléation de Mo. Cependant, au delà de 550 A/cm<sup>2</sup> peut être jugé comme une zone de croissance des grains.

Il est à noter ici que les microdéformations attribuées à la liaison purement métalliques Mo-Mo au sein de nos films diminue considérablement dans les deux régions de 275 A/cm<sup>2</sup> à 300 A/cm<sup>2</sup> et dans la région de 550 A/cm<sup>2</sup> à 650 A/cm<sup>2</sup>. La croissance des cristallites dans ces deux

zones pourrait être attribuée à la coalescence des cristaux voisins produits par la formation des liaisons Mo-Mo ce qui résulte à l'abaissement des microdéformations.

D'après la figure. III.8, la zone de nucléation qui a été considérée de  $300 \text{ A/cm}^2$  à  $550 \text{ A/cm}^2$  défavorise la formation des liaisons métalliques Mo-Mo ce qui encourage l'évolution des microdéformations au sein de nos films de Mo.

Il est intéressant de se rappeler que nous avons trouvé une augmentation monotone des épaisseurs de nos films élaborés, en augmentant la densité de courant. Ce résultat prouve que pour nos films de Mo la contrainte principale de la croissance des grains pourrait être l'énergie des joints de grains, et n'est pas seulement l'effet d'épaisseur.

D'après la figure. III.9, et dépendamment de la densité de courant, la taille de grain a augmenté légèrement de  $9.24 \text{ nm}$  à  $450 \text{ A/cm}^2$  jusqu'à  $10.66 \text{ nm}$  à  $500 \text{ A/cm}^2$ , puis, à  $550 \text{ A/cm}^2$  la taille des grains presque retourne vers la première valeur d'environ de  $10.64 \text{ nm}$ . En Bref, la taille des grains demeure peu sensible au changement de densité de courant de  $450 \text{ A/cm}^2$  à  $550 \text{ A/cm}^2$  concernant ces échantillons élaborés durant 20 minutes.

L'allure des microdéformations attribuées à la liaison purement métalliques Mo-Mo au sein de ces échantillons se manifeste d'une manière contraire à l'évolution de la taille des grains. Ceci été aussi observé sur la figure précédente confirmant comme un premier constat que l'évolution des microdéformations est quasiment responsable du contrôle de la croissance de la taille des grains.

Dans la figure. III.10, on montre la variation de la taille des grains des films de Mo dans la direction (110) en fonction de l'épaisseur du film pour les deux différents temps de dépôts adoptés.

On trouve que pour le Mo déposé durant 20 minutes, la taille des grains ne varie pratiquement pas avec l'épaisseur du film. La valeur moyenne de la taille des grains mesurée est:  $(10,6 \pm 0,2) \text{ nm}$ . Cependant pour le Mo déposé durant 30 minutes la taille des grains varie d'une façon identique avec celle de l'augmentation de densité de courant. Cela reflète un rendement uniforme de la quantité de la matière déposée lors du changement du courant. Pour une épaisseur donnée les grains dans les films de Mo déposés durant 30 minutes sont plus grands que ceux correspondant aux films de Mo déposés durant 20.

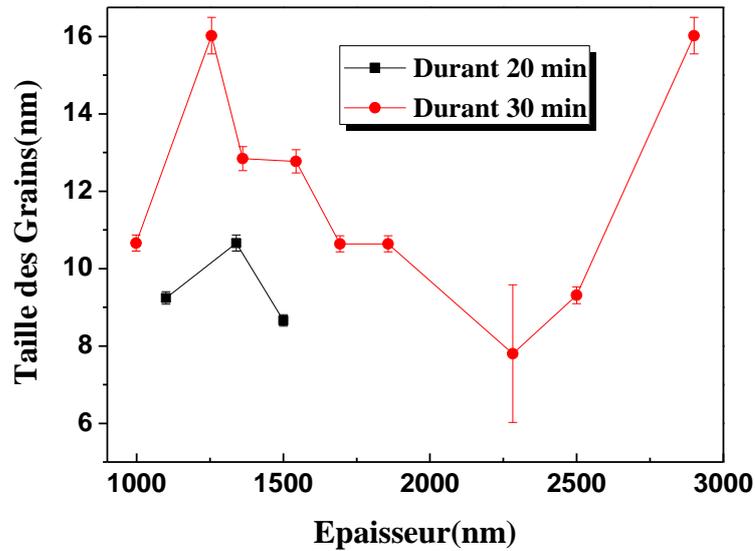


Figure. III.10: la variation de la taille des grains de Mo en fonction de l'épaisseur.

### III.3.4.3 Paramètre de maille

Le paramètre de maille est un paramètre très utile à connaître car il peut nous renseigner sur les contraintes (stress) éventuelles qui s'exercent sur le film. Un paramètre plus grand (plus petit) que la valeur naturelle du massif indique que le film est soumis à une dilatation (compression). Ces situations influent sur les propriétés physiques du film. Le paramètre de maille peut être déduit à partir des spectres de la diffraction des rayons X en utilisant la relation attachant la distance inter réticulaire  $d_{hkl}$  aux indices de Miller (h, k, l) pour un système cubique [6,7] donnée par:

$$\frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{\lambda^2}{4 \sin^2 \theta} \quad \text{III.4}$$

#### III.3.4.3.1 Paramètre de maille relatif à la raie de diffraction (110)

Le décalage de la position du pic Mo (110) le long de  $2\theta$  pendant qu'on change la densité de courant reflète un changement du paramètre de maille et par conséquent le changement de la contrainte subissée par le cristal Mo. Notons que les valeurs négatives ou positives sont directement liées aux contraintes compressives ou de celles de tension, respectivement.

A partir de la position du pic Mo (110), le paramètre de maille de la structure cubique du Mo a été calculé et comparée au paramètre de maille du massif référence 3.1472 Å (JCPDS Card no. 04-0809) [8]. L'ordre de divergence entre les valeurs du paramètre de maille calculé et celui du massif référence 3.1472 Å peut caractériser l'intensité des contraintes subissées par le réseau cubique centré du Mo. Nos paramètres de maille obtenus concordent bien à ceux rapportés sur les Refs. [9-

10]. En outre, nos valeurs de paramètre de maille ont été en bon accord avec celles fournies par Syed et al. [2]. Ces auteurs ont élaboré les films de molybdène par électrodéposition électrolytique aqueuse. Le paramètre de maille pour leurs films de Mo recuits était à la proximité de 3.1624 Å. Ene et al. [11] qui ont adopté les sels fondus d'halogénure alcaline pour l'électrodéposition du Mo et ont trouvé un excellent accord de leurs paramètres de maille calculés 3.1465-3.1475 Å avec le paramètre de maille du massif référence du Mo.

Les valeurs de paramètre maille et les valeurs de contraintes subissés lors de l'électrodéposition de nos films de Mo sont illustrées sur la figure. III.11. Les paramètres de maille change entre 3.1613 et 3.1857 nm mais ces variations deviennent trop petites entre 550 et 650 A/cm<sup>2</sup>. Quelques fluctuations qui ne sont pas beaucoup importantes sont, aussi, observées particulièrement dans la première marge de 275-450 A/cm<sup>2</sup>.

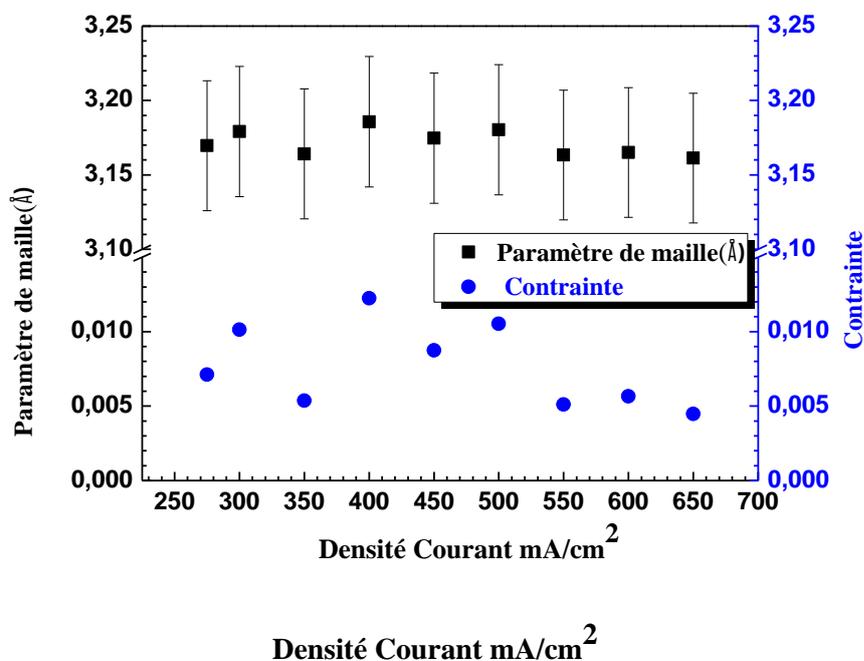
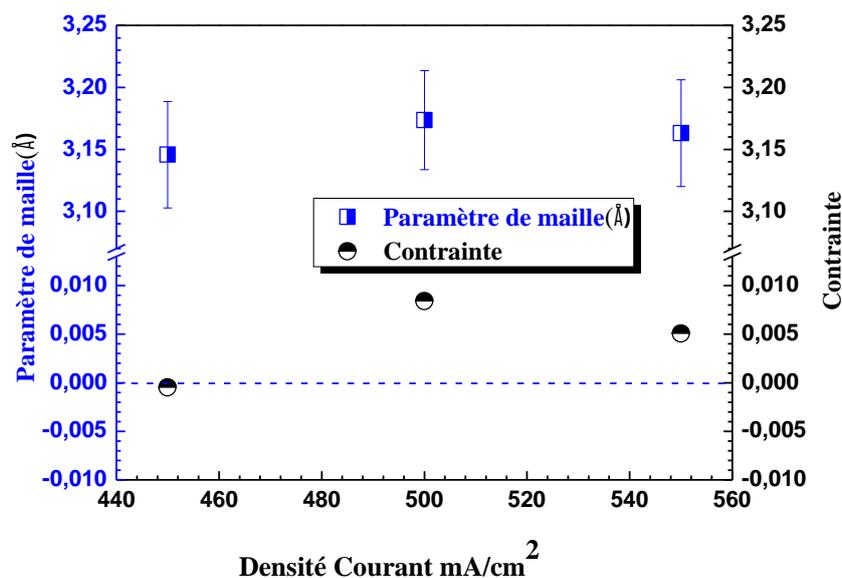


Figure. III.11 : Paramètre de maille et la variation de contrainte pour les couches minces de Mo.



**Figure. III.12 :** La variation de paramètre de maille et contrainte pour les couches minces de Mo.

Cependant, l'élargissement de la valeur de paramètres de maille cédant à soutenir des microdéformations peut être sérieusement attribué à une cristallisation inachevée d'une première structure amorphe.

En effet le pH de l'électrolyte précurseur, les impuretés cristallographiques les impuretés d'oxygène ou de carbone peuvent avoir une influence majeure sur la naissance des contraintes sur les films de Mo électrodéposés.

Il est à noter que pour les échantillons élaborés durant 30 minutes, nous avons révélé que les films les plus soumis aux contraintes sont obtenus à 400 et à 550 A/cm<sup>2</sup>, alors que le moins soumis aux contraintes a été obtenu à 650 A/cm<sup>2</sup>. En effet, les phénomènes liés à l'évolution de contrainte peuvent être assignés aux faits électrochimiques dépendants du bain électrolytique utilisé.

On ce qui concerne les 3 autres échantillons élaborés durant 20 minutes, une remarque à déclarer c'est que le film obtenu à 450 A/cm<sup>2</sup> ne subit pratiquement aucune contrainte. Ce film est presque parfaitement relaxé.

Cela nous conduit à déduire que la maîtrise de la densité de courant durant l'électrodéposition est d'influence majeur afin d'obtenir des films parfaitement prêts à intervenir dans le stade technologique en tant que contact arrière d'une cellule solaire. Dans le cas contraire l'utilisation d'un film contraint risque de déstabiliser la nouvelle couche qui sera déposé en dessus. D'autre phénomène de retour à la stabilité à long terme va intervenir dans le cas d'un film contraint. Coté de fiabilité et de durabilité commerciale, il est recommandé d'éviter l'emploi des couches minces subissant des contraintes.

Le décalage de la position du pic Mo (110) le long de  $2\theta$  nous a permis de calculer les contraintes au sein de nos films électrodéposés. Les calculs des contraintes résiduelles ont été effectués à partir des données de la diffraction des rayons X via l'équation des contraintes. En utilisant la formule de Bragg, l'espacement inter réticulaire  $d_{110}$  a été analysé. Les contraintes dans les films (référées à l'unité dans notre cas) ont été alors calculées par l'intermédiaire de l'équation suivante :

$$\varepsilon = \frac{a - a_{bulk}}{a_{bulk}} \quad \text{III.5}$$

Où  $a$  et  $a_{bulk}$  dénotent les paramètres de mailles mesurés et celui du massif du Mo. Le paramètre de maille du massif du Mo est noté  $a_{bulk}$  vaut  $3.1472\text{\AA}$ .

La constante de maille ou le paramètre de maille de référence est de grande importance ici puisque c'est un outil principal pour déterminer si la contrainte est compressive ou de tension [12].

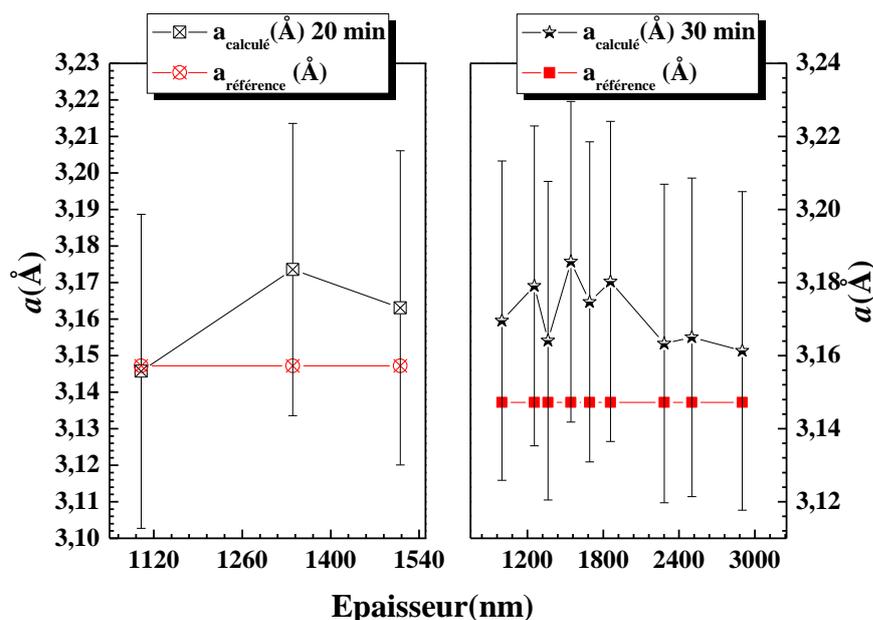
En faisant les calculs via l'équation III.5, nous avons constaté que tout les films élaboré à 30 min ont subi une contrainte de tension ce qui nous conduit à dire que nos échantillons sont un petit peu allongé comparant leur état massif. Cela peut être attribué au type de substrat (le cuivre dans notre cas) comme il peut être attribué à d'autre paramètre complètement électrochimique.

Nous espérons dans les prochaines années avenir, qu'on travaille sur ce sujet pointu en employant 3 à 4 types de substrats différents (substrat métallique, semi-conducteur, verre conducteur et silicium) dans le but de révéler ce phénomène avec exactitude.

### III.3.4.4 Paramètres microstructuraux idéaux

Nous avons jugé utile d'identifier l'épaisseur et la rugosité de la surface idéales vis-à-vis à l'application en cellule solaire de nos échantillons de Mo comme contact arrière. L'application de molybdène en cellule solaire implique impérativement des films minces ou épais de pureté élevée. Le paramètre de maille d'un film de molybdène de pureté élevée se trouve au voisinage du paramètre de maille référence  $3.1472\text{\AA}$  (JCPDS Card no. 04-0809) [8] délivré dans la littérature.

Figure. III.13 Montre l'allure de la variation des valeurs de paramètres de maille calculées à partir de nos spectres DRX en fonction de l'épaisseur et de la rugosité surfacique. En faisant référence au paramètre de maille  $3.1472\text{\AA}$  (JCPDS Card no. 04-0809) du molybdène pur, nos paramètres de maille puissent être facilement comparés.



**Figure. III.13 :** Variation du paramètre de maille en fonction de l'épaisseur des films de Mo. L'allure droite rouge parallèle montre le paramètre de maille référence 3.1472 Å (JCPDS Card no. 04-0809).

D'après cette figure et à première vue, le paramètre de maille de l'échantillon est presque confondu à celui de référence avec un écart presque négligeable. Par conséquent, nous avons qualifié l'épaisseur de cet échantillon 1.1  $\mu\text{m}$  comme parfaite pour une application au cellule solaire. D'après la littérature, une épaisseur d'environ 1  $\mu\text{m}$  a été fortement recommandé pour taille d'un contact arrière d'une cellule solaire CIGS.

Rappelons aussi que cet échantillon avait aussi une rugosité de 0.053  $\mu\text{m}$  (voir [Tableau III.4](#)). Par ailleurs, cette échantillon qui a été élaboré durant 20 minutes de dépôts semble qu'il n'a pas subit de contraintes élevés comparativement aux deux autres. La naissance des contraintes au sein des films de molybdène est une conséquence de l'incorporation des espèces chimiques étranges tel que l'oxygène et le carbone durant le dépôt électrochimique.

Cet échantillon avait montré qu'il possède l'intensité de la raie (110) la plus faible par rapport aux deux autres. Soit disant que cet échantillon avait la mauvaise cristallisation (la texture (110) la plus faible) qu'également possède un paramètre de maille presque idéal. Cela prouve une autre fois que la tendance à l'amorphisation du molybdène est un caractère naturel étroitement lié de leur pureté.

**III.4 Propriétés électriques**

**III.4.1 Résistivité des couches épaisses de Mo**

Nous avons effectué des mesures électriques en utilisant un équipement d'effet Hall où la mesure a été effectuée sur le système composé Mo/Cu (le substrat de cuivre et le film de Mo), la résistance carrée des films de Mo sera extraite en utilisant la formule suivante:

$$R_{sq1} = \frac{R_{sq} \cdot R_{sq2}}{R_{sq2} - R_{sq}} \quad \text{III.6}$$

Là où  $R_{sq}$ ,  $R_{sq1}$  et  $R_{sq2}$  sont respectivement la résistance globale mesurée du système Mo/Cu, la résistance carrée du cuivre pur est délivrée par le constructeur.

La résistance carrée appelée également la résistance par carreau est parfois notée  $R_{\square}$  mesurée par Ohms/square ( $\Omega/\square$ ). Notant ici que le cuivre pur utilisé comme support dans ce présent travail est caractérisé par une résistance carrée qui vaut approximativement  $0.5 \text{ m}\Omega/\square$ . Les valeurs de la résistance carrées  $R_{sq1}$  pour tous les échantillons ont été proprement calculées, puis la résistivité  $\rho$  a été déduite directement par l'intermédiaire de l'équation suivante

$$\rho_{Mo} = R_{sq1}e \quad \text{III.7}$$

Là où  $e$  est l'épaisseur de film. Les valeurs de la résistivité électriques sont obtenues directement à partir de l'appareillage et considérées en tant que résistivité globale du système. Cependant, les valeurs considérées pour les films de Mo doivent être calculées en employant les équations (4) et (5). Les valeurs de la résistivité globale du système et celles déduites pour les films de molybdènes sont toutes rassemblées dans le [Tableau III.5](#).

**Tableau III.5:** Résistivité globale du système, Résistivité calculée des films Mo, Mobilité électronique et concentration électronique obtenues sur les échantillons électrodéposés durant 30 minutes.

| Echantillon<br>$\text{A}/\text{cm}^2$ | Résistivité<br>globale<br>$\rho(\Omega.\text{cm})$<br>$(10^{-7})$ | Résistivité<br>du film de<br>Mo<br>$\rho(\Omega.\text{cm})$<br>$(10^{-5})$ | Mobilité<br>$\mu$<br>$(\text{cm}^2/\text{Vs})$ | Concentration des<br>porteurs (électrons)<br>$/\text{cm}^3(10^{23})$ |
|---------------------------------------|---|--|--|--|
| 275                                   | 0.6785  | 0.40025  | 995.1  | 0.9245   |
| 300                                   | 0.2306  | 0.83033  | 2930   | 0.9237   |
| 350                                   | 0.2668  | 3.1474   | 126.2  | 18.54  |
| 400                                   | 0.1442  | 0.38359  | 626.8  | 6.906  |
| 450                                   | 0.7256  | 1.05176  | 330.4  | 2.604  |
| 500                                   | 0.4411  | 7.02978  | 52.80  | 26.80  |
| 550                                   | 0.1870  | 0.62675  | 2806   | 1.189  |
| 600                                   | 0.2031  | 0.29918  | 5904   | 0.5205   |
| 650                                   | 1.083   | 2.27483  | 1448   | 0.3980   |

**Tableau III.6:** Résistivité globale du système, Résistivité calculée des films Mo, Mobilité électronique et concentration électronique obtenues sur les échantillons électrodéposés durant 20 minutes.

| Echantillon<br>A/cm <sup>2</sup> | Résistivité<br>globale<br>$\rho(\Omega.cm)$<br>(10 <sup>-7</sup> ) | Résistivité<br>du film de<br>Mo<br>$\rho(\Omega.cm)$<br>(10 <sup>-5</sup> ) | Mobilité<br>$\mu$<br>(cm <sup>2</sup> /Vs) | Concentration des<br>porteurs (électrons)<br>/cm <sup>3</sup> (10 <sup>23</sup> ) |
|----------------------------------|--|---|--|---|
| 450                              | 0.346761   | 0.1176  | 11660                                      | 1.088   |
| 500                              | 5.3809   | 3.2576  | 490.6                                      | 1.328   |
| 550                              | 0.809223   | 1.2565  | 3789                                       | 0.9885  |

### III.4.2 Loi de Matthiessen

La loi de Matthiessen est une loi empirique (1864), valable en générale pour décrire la résistivité des métaux. Elle s'exprime comme suit [13,14]:

$$\rho = \rho_r + \rho_i \quad \text{III.8}$$

Où  $\rho$  est la résistivité totale du corps considéré,  $\rho_r$  étant la résistivité résiduelle et  $\rho_i$ , la résistivité idéale.

La résistivité idéale est une propriété intrinsèque du conducteur considéré. Elle est due à l'interaction électron-phonon; elle ne dépend ni de la pureté, ni de la perfection cristalline de l'échantillon. Dans ce contexte, le degré de la tendance à l'amorphisation qui diffère d'un échantillon à un autre ne va plus perturber la mesure de  $\rho_i$ . En outre, la pureté de nos échantillons qui s'ensuive plus tard ne va pas aussi faire interférence au mesure de cette contribution à la résistivité total. Il est à noter maintenant que pour tous nos échantillons  $\rho_i$  est d'une valeur identique tant que nous n'avons plus d'une phase supplémentaire (oxyde ou autre). Toutes les changements de la résistivité se manifeste à la résistivité résiduelle.

La résistivité résiduelle, quand à elle, dépend de la perfection physique et chimique de l'échantillon considéré [14]. Elle est donnée, pour une couche mince continue [15], par la relation suivante :

$$\rho_r = \rho_i + \rho_d + \rho_m + \rho_g + \rho_s \quad \text{III.9}$$

Où  $\rho_i$  est la résistivité due aux impuretés. L'origine des impuretés peut être dans notre cas les la forte réactivité de molybdène avec l'oxygène laissant des traces différentes d'un échantillon à un autre par effet de densité de courant de dépôts aussi bien la durée pour la quelle l'échantillon est obtenu.  $\rho_d$  Étant la résistivité due aux défauts inter granulaires, qui se forment lors de la croissance du film et  $\rho_m$  étant la résistivité due au désordre magnétique. Dans notre cas où nos systèmes

Mo/Cu ne possèdent aucune énonce magnétique, cette dernière contribution  $\rho_m$  est nulle. Notons que dans les métaux de transition ferromagnétiques, tel que le Fe, Ni, Co...etc. cette résistivité est due à la diffusion en désordre du spin des électrons de conduction  $s$  par les électrons localisés  $d$  dans le métal [15], ainsi que la diffusion des électrons par les parois des domaines magnétiques.

Ajoutant  $\rho_g$  qui représente la résistivité due à la diffusion des électrons par les joints de grains dans le film. Les joints de grains limitent le mouvement des électrons de conduction, d'où on observe une résistivité élevée comparée avec celle du métal en volume [16]. Dans le matériau massif les grains sont plus grands que dans la couche mince. Ils sont de l'ordre du micron à titre d'exemple [14].

Finalement la contribution  $\rho_s$  étant la résistivité qui due à la diffusion par la surface. Lorsque l'épaisseur de la couche mince est comparable avec le libre parcours moyen de l'électron dans le matériau massif, la diffusion des électrons de conduction par les deux bords, supérieur et inférieur du film, fait augmenter la résistivité de celui-ci. Par conséquent,  $\rho_s$  augmente lorsque l'épaisseur du film diminue.

### III.4.3 Résultats issus des mesures de l'effet Hall

La concentration des porteurs de charges (ici sont des électrons) et la mobilité des électrons au sein de nos échantillons ont été obtenus à partir des mesures de la technique de Hall sont regroupées dans le [Tableau III.5](#) et [Tableau III.6](#) pour les échantillons qui ont été élaborés durant 30 et 20 minutes respectivement.

#### III.4.3. 1 Echantillons électrodéposés durant 30 minutes :

Pour les échantillons qui ont été élaborés durant 30 minutes, nous avons trouvé que les valeurs des concentrations et des mobilités électroniques ainsi que les résistivité électrique se situent dans la gamme de  $10^{23} \text{ cm}^{-3}$ , 53–5900  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  et les résistivités, Mo/Cu : 0.0144–0.1083  $\mu\Omega.\text{cm}$  (Mo : 2.99- 70.29  $\mu\Omega.\text{cm}$ ) respectivement.

Nos résultats pour la conductivité et la mobilité électronique étaient beaucoup plus élevés que celles trouvés par Chelvanathan et *al.* [17]; les auteurs ont également employé la technique de mesure de Hall pour mesurer les propriétés électriques du Mo obtenue à partir de la pulvérisation radiofréquence.

Par ailleurs, nos résultats pour la résistivité et la concentration des électrons étaient légèrement près de ceux obtenus par les mêmes auteurs. Ces auteurs ont aussi étudié les propriétés électriques de leurs films obtenus et ils mentionnés qu'ils révélés des valeurs pour  $\rho$  allant de 33.7 à 66.76  $\mu\Omega.\text{cm}$ .

Quant à la concentration électronique, nos résultats sont conformes, relativement bien, à ceux trouvés dans la Ref. [17]. Zoppi *et al.* [18] ont employé la technique des 4 pointes alignées pour la mesure de la résistivité de leurs échantillons élaboré par voie PVD résumé dans une pulvérisation radiofréquences à magnétron; leurs valeurs rapportées s'étendant de 23.9 à 310  $\mu\Omega.cm$ , qui sont plus larges que les nôtres. Tout comme autres paramètres physique, les paramètres électriques de nos films de molybdènes peut se trouver autant influencé par la voie d'élaboration en premier lieu.

Nous avons constaté que la plus basse valeur de la résistivité obtenue pour nos échantillons élaborées durant 30 min de 2.99  $\mu\Omega.cm$  été obtenue pour l'échantillon électrodéposé à 600 mA/cm<sup>2</sup> et elle est la meilleure pour l'usage en tant que contact arrière pour les cellules solaires. Cependant le film électrodéposé à 500 mA/cm<sup>2</sup> avait la résistivité la plus élevée de 70.29  $\mu\Omega.cm$ , ce qui fait approximativement 24 fois plus grande que la valeur la plus basse mesurée parmi les 9 échantillons étudiés.

En outre, nous avons remarqué que cet échantillon électrodéposé à 500 mA/cm<sup>2</sup> possède la concentration en porteur la plus élevée et, dans le même moment, la valeur la plus basse pour la mobilité des électrons (voir le [Tableau III.5](#)). Non seulement l'échantillon électrodéposé à 600 mA/cm<sup>2</sup> est le meilleure pour être employer pour la cellule solaire puisqu'il possèdent la valeur la plus basse de la résistivité ;mais tous les autres échantillons peuvent être, également, appropriés.

On ce qui concerne les échantillons qui ont été élaborés durant 20 minutes, le même ordre de grandeur de la concentration électronique de  $10^{23} cm^{-3}$  est aussi révélé. En effet le gaz d'électrons ayant énergie presque libre au sein des métaux, ne peut être influencé que par la croissance du processus de piégeage électronique au-delà de certain seuil à travers les défauts intrinsèques ou extrinsèques ainsi par les impuretés qui peuvent avoir lieu durant l'électrodéposition. La stabilité de cet ordre de grandeur reflète la préservation du caractère métallique de nos échantillons.

#### III.4.3. 2 Echantillons électrodéposés durant 20 minutes :

D'après [tableau III.6](#), on trouve que la mobilité électronique varie entre 490 et 11660 cm<sup>2</sup>/Vs. Notant que cette valeur de 11660 cm<sup>2</sup>/Vs était obtenu pour une densité de courant de 450 A/cm<sup>2</sup>. Notant aussi que cet échantillon avait une faible texture par conséquent une forte tendance à l'amorphisation. Cependant, ceci semble un peu contradictoire avec ce qui est connu pour les métaux hautement ordonné et cristallins caractérisés par une diffusivité électronique plus élevée. En outre, la constante mobilité électronique est aussi se trouvent étroitement liée avec la constante de diffusion au sein des matériaux cristallins. Il est donc plausible de déduire que plus la texture est forte plus la mobilité électronique augmente. En effet, le processus de la conduction au

sein du molybdène semble plus compliqué que prévu. Autre mécanisme peuvent aussi intervenir comme l'effet de taille, l'effet de joint de grain, résonance électronique et la dispersion des électrons aux joints de grains.

La résistivité électrique, Quant à elle se trouve très faible pour l'échantillon qui a été obtenu à 450 A/cm<sup>2</sup> d'environ 1.17 μΩ.cm (voir [tableau III.6.troisième colonne](#)). De plus qu'il ne subit pas pratiquement de contraintes, cette bonne conductivité de cet échantillon aussi reflète parfaitement son choix comme contact arrière dans une cellule solaire CIGS.

#### III.4.3. 3 Discussion

Contrairement aux suggestions de Ksycki et al. [19], Syed et al. [2] et Thomas et al. [1] qui ont recommandés qu'on ne peut plus déposer le Mo pur hors la gamme optimisée de densité de courant de 200-450 mA/cm<sup>2</sup>, nous avons atteint avec succès des films de Mo d'excellente pureté en adoptant une gamme de densité de courant différente de celle qui ont suggéré.

À notre point de vue, cette gamme 200-450 mA/cm<sup>2</sup> ne peut jamais considéré comme règle standard; autres paramètres physique et chimiques peuvent entre en jeu tels que le pH, temps de dépôt, la température...etc ; et ces paramètres peuvent être administrer entre eux résultant d'une densité de courant optimum pour une électrodéposition réussite de Mo de bonne pureté.

Quand les valeurs des contraintes s'affaiblissent, la mobilité électronique donnée dans le [Tableau III.5](#), augmente considérablement, ceci était remarquable dans les échantillons Mo-275, Mo-300 Mo-550 et Mo-600 mA/cm<sup>2</sup>. Une corrélation peut être établie entre la contrainte et les paramètres électriques; quand la contrainte est autant faible, le paramètre de maille est presque idéal, ainsi que la mobilité et la conductivité électrique du film augmente.

Il est jugé utile de dire que nos films électrodéposé sont influencé par des effets de taille de manière qu'on peut les considérer comme des massif puisque les épaisseurs de nos films sont d'ordre de grandeur micrométrique. Dans ce cas là il sera possible qu'elles soient influencées par d'autres paramètres, qui, peut intervenir fortement quand il s'agit des massifs telle que la dispersion des électrons.

Le mécanisme de conduction des électrons, qui détermine quantitativement et finalement le la résistivité dans les films métalliques, dépend du processus de la dispersion des électrons induite par des imperfections structurales telle que les joints de grains, les dislocations, les impuretés, les microdéformations et les défauts ponctuels [20].

Fuchs et Sondheimer [21-22] ont considéré deux type de dispersions résident à une dispersion électronique isotropes aussi bien qu'une dispersion via la surface dans leur modèle imposé de la conductivité électrique qui décrit le rapport entre le film massif et la résistivité. D'autre

part, Mayadaz et Shatzkes [23] ont considéré le mécanisme simultané de la dispersion isotrope des électrons, de la surface et des joints de grains et ils ont proposé quelques formules. L'augmentation de la concentration électronique de un ou deux ordres de grandeur pourrait augmenter le phénomène de la dispersion porteur-porteur, qui est manifesté par une baisse énergétique en valeur de mobilité de porteurs. Dans ce contexte, une baisse brusque de la valeur de mobilité électronique avec l'augmentation de la concentration électronique d'un ordre de grandeur a été observé sur l'échantillon Mo-500 mA/cm<sup>2</sup> (voir le Tableau III.5). Il pourrait être que la mobilité des porteurs est sensible non seulement à la concentration électronique mais, indirectement, à d'autres facteurs comme la taille des grains et la densité de dislocation.

### III.4.4 Densité de dislocations, microdéformation et rapport électrique de paramètres

Il a été suggéré qu'une valeur mesurée de la densité des dislocations par l'intermédiaire de la méthode de XRD n'est pas autant précise. Dans la méthode de XRD, qui peut influencer-même les valeurs mesurées de la taille des cristallites et le paramètre de maille induisant des microdéformations, la densité de dislocation calculée se trouve, par conséquent, affectée.

En effet, il y a beaucoup de concepts théoriques entant en jeu, paramètres instrumentaux (tels que la correction d'angle, l'asymétrie des pics, et les paramètres d'élargissement des pics), défauts cristallographiques (tels que les dislocations, les défauts d'empilement, ...etc.), les effets texturales et les conditions des échantillons [24].

Néanmoins, la mesure de la densité des dislocations en utilisant d'autres méthodes, telles que le TEM, restes sophistiquée. Cependant, les techniques impliquées dans la méthode de XRD demeurent assez raisonnables [25,26].

La valeur de la densité des dislocations  $\rho$  a été calculée à partir de la taille moyenne  $D$  des cristallites et de la microdéformation  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  en utilisant la relation [27] :

$$\rho = \frac{3\sqrt{2\pi}\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}}{Db} \quad \text{III.10}$$

Où  $b$  est le vecteur de Burgers ( $b = a/\sqrt{2}$  pour la structure cubique centrée (cc) où  $a$  est le paramètre de maille).

Par conséquent, nous avons adopté les paramètres issus de la technique DRX pour calculer la densité des dislocations au sein de nos échantillons métalliques.

Figure. III.14 montre l'allure de la variation des valeurs calculées de la densité des dislocations obtenues via l'orientation cristallographique préférentielle (110) conjointement avec l'allure des valeurs calculées des microdéformations induites sur nos échantillons.

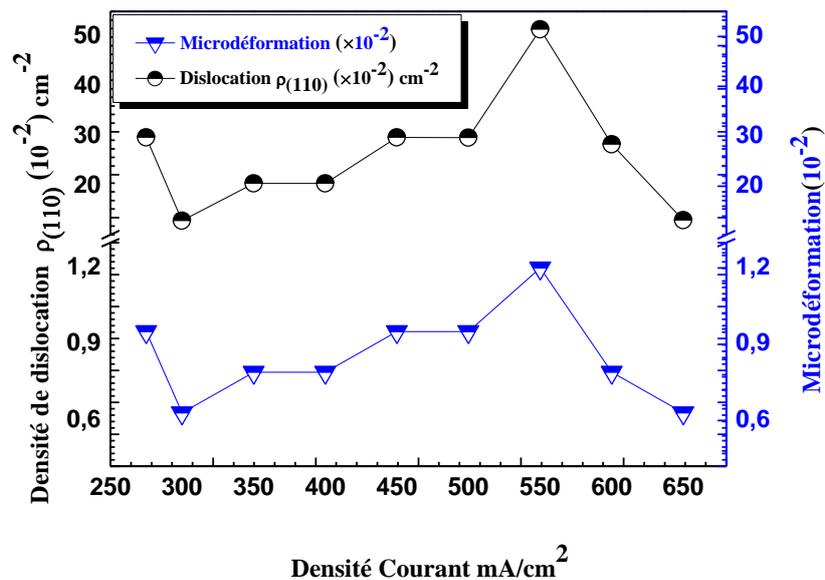


Figure. III.14 : Microdéformation et la densité de dislocation des couches minces de Mo sur Cu.

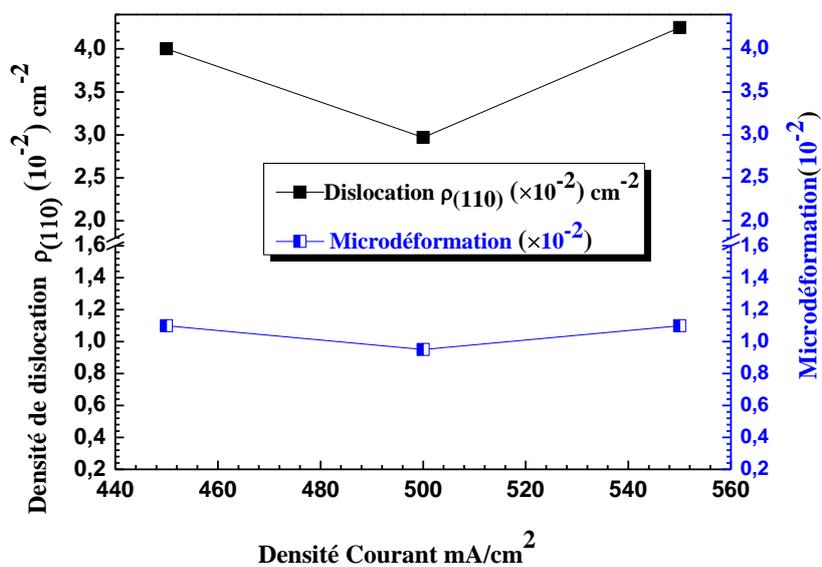


Figure. III.15 : Microdéformation et la densité de dislocation des couches minces de Mo sur Cu.

Nos résultats montrent que la diminution de la densité des dislocations et les microdéformations (figure.III.14) sont bien attribuées à l'augmentation de la taille des grains calculés pour l'orientation préférée (110). D'autre part, comparant des valeurs de la mobilité électronique (Tableau III.5 et Tableau III.6) avec la densité des dislocations (figure.III.14 et figure.III.15), nous avons constaté que, dans 8 parmi 12 échantillons, la diminution en valeur de

mobilité électronique est bien associée à l'augmentation de la densité des dislocations et l'élargissement des valeurs des microdéformations pour orientations préférées (110).

### III.4.5 Discussion des corrélations

La dispersion des électrons prononcée due aux champs de contraintes qui sont localisés près du noyau de la dislocation est en cause de la détérioration remarquable des paramètres électriques. Une première vue nous permet d'attribuer l'évolution de la densité des dislocations à la croissance de la taille des grains, puisque les allures des deux quantités sont inversement proportionnels.

En effet, la diminution des dislocations est favorable à la réduction de la résistivité électrique; nous avons constaté que la baisse de la densité des dislocations a mené à la réduction de la valeur de résistivité. Cependant, cette règle n'a pas été respectée pour l'échantillon électrodéposé à 500 mA/cm<sup>2</sup>. Par le biais de cette dernière densité de courant, nous avons constaté que la densité des dislocations et les microdéformations ont été réduites sensiblement tandis que la résistivité du Mo atteint leur valeur la plus élevée par rapport à tous les autres échantillons étudiés. Ceci peut être expliqué par le fait que d'autres paramètres purement structuraux qui doivent être pris en considération.

A ce point là nous avons jugé utile de nous rappeler que le type du champ de contraintes dont le quel est soumis un échantillon solide est d'influence respective sur l'ensemble des propriétés physique fondamentale. Des phénomènes autant compliqués qui régissent l'influence des contraintes mécaniques sur les propriétés physiques fondamentales. Sous l'effet des contraintes mécaniques le paramètre de maille se trouve allongé ou compressé, les structures de bandes d'énergies se mettent en chevauchement ou en détention se qui fait soit amélioré ou défavorisé la diffusion électronique donc la conductivité électrique. Aussi bien, il est parfois, en dépendant des constantes élastique propre au matériau étudié, les contrainte subissent peuvent favorisé la génération des défauts ponctuels ou/et des dislocations.

En bref, l'étude de l'effet des contraintes sur les propriétés physiques fondamentales d'un solide est lui-même un sujet vaste et approfondi qui suscite l'intérêt de beaucoup d'expérimentateurs et théoriciens. Rafaja et *al.* [28] ont suggéré que la variation de la résistivité due à la densité des dislocations est également causée par les microdéformations quadratiques moyennes. Ils ont noté que les contraintes et les microdéformations modérées sont des facteurs pour améliorer la conductivité d'une couche mince. Cela corrobore ce qui nous avons reporté; la relaxation du paramètre de maille de l'échantillon fait à 500 mA/cm<sup>2</sup> durant 30 minutes d'électrodéposition était associée à la faible valeur de la mobilité électronique issue des mesures de Hall.

Néanmoins, nous avons observé une baisse aigue de la résistivité provoquée probablement par une forte augmentation de la mobilité des électrons pour le film électrodéposé à 550 mA/cm<sup>2</sup> [Tableau III.5](#). Egalement, nous avons constaté que les meilleurs échantillons conducteurs ont été obtenus à 600 mA/cm<sup>2</sup> et à 450 mA/cm<sup>2</sup> obtenus durant 30 et 20 minutes respectivement ([Tableau III.5](#) et [Tableau III.6](#)). Ces échantillons étaient caractérisés par la valeur de la mobilité électronique la plus élevée aussi la concentration électronique plus basse.

En effet, l'augmentation de la taille des grains et la diminution de la microdéformation ainsi la densité des dislocations qui due à la naissance des contraintes durant le procédé de dépôt électrolytique aient contribué tous pour maintenir la résistivité à une valeur minimum considérable.

Il a été suggéré qu'indépendamment de la décroissance de la taille des grains, les dislocations près du noyau favorisant la résonance en dispersion des électrons de Fermi aléatoirement distribués et contribue également à la variation de la résistivité de film par la limitation de la mobilité des porteurs [\[29\]](#).

Ceci peut également donner une justification plausible à la limitation brusque de mobilité des électrons que nous avons observée ([Tableau III.5](#) et [Tableau III.6](#)) particulièrement pour Mo-350, Mo-450 et Mo-500 mA/cm<sup>2</sup> obtenus tous durant 30 minutes. Cette limitation est beaucoup plus été remarquée pour Mo-500 mA/cm<sup>2</sup> électrodéposé durant 20 minutes.

### III.4.6 Effet de taille

#### III.4.6.1 Introduction

Dans le matériau massif, le mouvement de l'électron de conduction entre deux collisions successives, suivant une direction donnée peut atteindre une distance  $\lambda$  qui est son libre parcours moyen. Après une collision avec un autre corps dans le réseau : ion, impureté, défaut, ..., son mouvement change de direction et sa vitesse change de module. Ce qui fait que le matériau massif présente une résistivité  $\rho_0$  (qui est généralement connue et qu'on trouve dans la littérature).

En outre, une couche mince se caractérise par la réduction des dimensions suivant une direction (la perpendiculaire au plan du film). Ce qui se traduit par une faible épaisseur. D'autre part, des grains de tailles inférieures à celles rencontrées dans le matériau massif. Lorsque l'épaisseur d'un film métallique ou la taille de ces grains devient comparable avec le libre parcours moyen de l'électron de conduction, des limites géométriques seront imposées à son mouvement par les bords supérieur et inférieur du film ou par les joints de grains. Les effets physiques surgissant de cette limitation géométrique sont dits les effets du "*libre parcours moyen*" ou les effets de "*taille*" [\[16\]](#).

Plusieurs modèles sont rapportés dans la littérature pour distinguer entre les différentes contributions. Pour un film métallique dont la résistivité est régie par l'effet de la diffusion par la surface, on a le modèle de Fuchs-Sondheimer [30] qui est le plus répandu.

Pour un film métallique dont la résistivité est dominée par l'effet de la diffusion par les joints de grains, le modèle de Mayadas-Shatzkes [23] est le plus indiqué (aussi le plus ancien). Pour un film métallique dont la résistivité regroupe les deux effets, on a le modèle de Tellier.

Nous essayerons qualitativement de distinguer le modèle le plus répandu pour nos résultats.

### III.4.6.2 Diffusion des électrons à la surface

Nous essaierons de voir la concordance de nos résultats expérimentaux, avec les prédictions du modèle de Fuchs-Sondheimer. Ce modèle prend en compte l'effet de la diffusion des électrons de conduction aux interfaces milieu extérieur/film et film/substrat et son effet sur la résistivité (conductivité) électrique. La résistivité d'un film métallique suivant ce modèle est donnée par [16]:

$$\frac{\rho_f}{\rho_0} = \left[ 1 - \frac{3\lambda}{2e} (1 - p) \int_1^{\infty} \left( \frac{1}{a^3} - \frac{1}{a^5} \right) \frac{\left( 1 - e^{-\frac{ae}{\lambda}} \right)}{\left( 1 - pe^{-\frac{ae}{\lambda}} \right)} d\alpha \right]^{-1} \quad \text{III.11}$$

où  $\rho_f$  représente la résistivité électrique du film.  $\rho_0$  étant la résistivité électrique du matériau massif (pour le Mo massif,  $\rho_0 = 0.053 \mu\Omega.m$ ).  $\lambda$  Étant le libre parcours moyen de l'électron de conduction dans le matériau massif.  $a$  est une variable d'intégration.  $e$ : l'épaisseur du film.  $p$  étant le paramètre de spécularité ( $0 < p < 1$ ).

Ce paramètre représente la probabilité pour qu'un électron soit réfléchi aux interfaces de la couche de façon spéculaire, c'est à dire en conservant l'information sur la phase et la vitesse [31].

Les diffusions limites ( $p = 0$ ) correspondent à la diffusion, dont l'effet est maximal sur la résistivité du film (pour des interfaces rugueuses), et ( $p = 1$ ) à la diffusion spéculaire et donc pas d'effet sur la résistivité de la couche (pour une surface parfaitement plane et rigide) [31,32]. Ce qui est contraire à notre cas. Le molybdène que nous avons obtenu en forme de film avait montré une rugosité élevée.

Nous supposerons que les deux faces de la couche sont équivalentes, c'est à dire le même paramètre de spécularité. D'où l'équation (III.11) peut prendre les formes simplifiées suivantes [15]:

$$\frac{\rho_f}{\rho_0} = 1 + \frac{3\lambda}{8e}(1-p) \quad \text{pour } e > \lambda \quad \text{III.12}$$

et

$$\frac{\rho_f}{\rho_0} = \frac{3}{4} \frac{(1-p)\lambda/e}{[1 + p \ln(\lambda/e) + 0.4228]} \quad e \ll \lambda \quad \text{III.13}$$

Les épaisseurs de nos couches minces correspondent à la condition de l'équation (III.13), qu'on peut mettre sous la forme suivante :

$$\rho_f \cdot e = \rho_0 \cdot e + \frac{3}{8} \lambda \rho_0 (1-p)$$

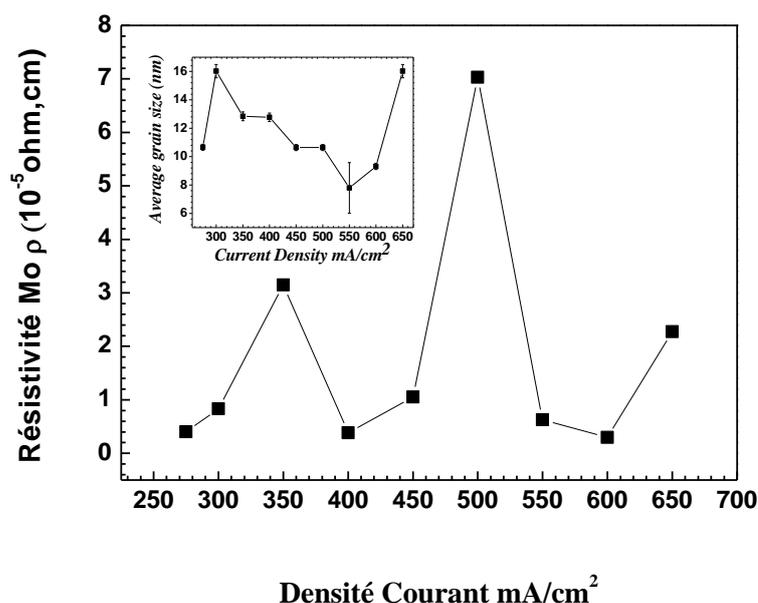
III.14

Si les résistivités de nos films sont régies par l'effet de la diffusion par la surface, on aura (dans la limite des erreurs de l'expérience) une droite en traçant  $(\rho_f \cdot e)$  vs  $e$ , avec  $\rho_0$  comme pente. Nous avons tracé  $\rho_f \cdot e$  en fonction de  $e$ , l'allure est pratiquement ressemblable à celle donnée par la [figure.III.16](#). On voit que la dépendance de  $\rho_f \cdot e$  en fonction de  $e$  n'est plus linéaire.

### III.4.6.3 Evolution de la résistivité

Dans [figure.III.16](#), nous traçons le rapport entre la résistivité de film de Mo et la densité de courant. Pour expliquer la variation de la résistivité électrique, trois marges de densité de courant sont identifiées (marge I : 275-300 mA/cm<sup>2</sup>, marge II : 300-550 mA/cm<sup>2</sup>, marge III : 550-650 mA/cm<sup>2</sup>). Ces marges sont distinguées afin de corrélérer l'évolution de la résistivité avec le processus de croissance des tailles des cristallites. Dans l'étape I et l'étape III, comme la taille de grain grandit, l'allure de la résistivité subit approximativement une augmentation d'une même façon.

Cela est contre le comportement général connu pour solides en couche minces, indiquant que l'augmentation de la taille des grains favorise la réduction de la résistivité électrique. Cependant, ce comportement peut être toléré particulièrement au sein des films métalliques épais atteignant des grandeurs dimensionnelles d'un massif. Cela a été rapporté par Zhang et al. [33]. Les auteurs ont étudié expérimentalement et théoriquement, la conductivité électrique et autres paramètres électriques des nano films polycristallins de platine en appliquant la théorie de Mayadas et al. Ils ont constaté que les propriétés électriques ont été considérablement réduites principalement par la dispersion à travers les joints de grains.



**Figure. III.16 :** Résistivité déduite des couches minces de Mo en fonction de densité de courant de dépôt électrolytique. L'encart montre l'évolution de taille de grain.

Des anomalies entre l'aspect théorique et expérimental ont été trouvées, indiquant que la relation du Drude pour les métaux en massif ne peut pas être directement appliquée aux nano cristallites des couches minces métalliques. C'est parce que les nano cristallites de faible taille au sein d'un film métallique sont, relativement, beaucoup plus petites que les électrons ayant une distance moins que le chemin libre moyen (le libre parcours moyen, en anglais : *Mean Free Path* MFP) [34].

Il est possible que le comportement des électrons à l'intérieur des films de Mo soit considéré être affecté par les joints de grains. Concernant la région II, la résistivité présente des fluctuations considérables jusqu'à ce qu'elle atteigne la valeur la plus élevée d'environ 70.30  $\mu\Omega.cm$  correspondant à la valeur la plus basse de la taille des cristallites, ceci peut être attribué à la dispersion à travers les joints de grain ; remarque faite sur les échantillons obtenus durant 30 minutes d'électrodéposition.

Nous croyons au meilleur de notre connaissance qu'il n'y a aucun travail dans la littérature étudiant l'effet de la dispersion à travers les joints de grain sur les propriétés électriques des film pur de Mo; ainsi, ceci peut être une bonne future investigation pour les chercheurs intéressés aux films métalliques purs de molybdène issus de l'électrodéposition aqueuse.

### III.5 Propriétés morphologiques

Dans cette section nous avons exposé l'ensemble des observations de la micrographie de la surface ainsi que la composition atomique aussi faites sur 6 échantillons dont 3 qui sont élaborés durant 20 minutes à 450 mA/cm<sup>2</sup>, 500 mA/cm<sup>2</sup> et 550 mA/cm<sup>2</sup> et 3 autres électrodéposés pendant 30 minutes à 275 mA/cm<sup>2</sup>, 450 mA/cm<sup>2</sup> et 650 mA/cm<sup>2</sup>. Les résultats obtenus ont été passés au stade d'interprétation et de comparaison. Nous avons opté pour différents grossissements afin d'avoir une meilleure vision sur l'état de surface du molybdène élaboré par électrodéposition électrolytique.

#### III.5.1 La morphologie des films

Figure. III.17 montre les images de la morphologie de surface de nos échantillons de molybdène électrodéposés à 275 mA/cm<sup>2</sup>, 450 mA/cm<sup>2</sup> et 650 mA/cm<sup>2</sup>. La surface des dépôts semble d'être lisse caractérisé par la présence des petits nodules. On observe visiblement que les grains sont approximativement avec les mêmes tailles et les formes caractérisant les surfaces de nos échantillons révélés par la micrographie électronique de balayage MEB.

Nous pouvons noter en comparant des images de MEB ((a) à (f)), que la morphologie de surface de nos échantillons observés est considérablement influencée par la densité de courant (plus précisément l'épaisseur des films). En particulier, la surface de dépôt à 450 mA/cm<sup>2</sup> qui apparaît avec des fissures multiples (voir figure. III.17 c et d et figure. III.19). R. Syed et al. [2] ont suggéré la présence de ces fissures multiples est due à la génération des contraintes internes élevées suite à la nature amorphe des films de Mo électrodéposés.

En comparant la taille de ces fissures, nous avons remarqué que plus l'amorphisation se prononce plus la taille de ces fissures augmente. Particulièrement, cette observation est faite sur les deux échantillons élaborés à une même densité de courant de 450 mA/cm<sup>2</sup> et à différents temps d'électrodéposition (voir figure. III.17.c et d et figure. III.19.c et d). A titre d'exemple l'échantillon qui a été élaboré durant 20 minutes à 450 mA/cm<sup>2</sup> (voir figure. III.20) qui possède à la fois les meilleurs des paramètres microstructuraux et la plus forte tendance à l'amorphisation. Cependant, la tendance à l'amorphisation de cet échantillon peut être considérée comme modérée quand il s'agit de comparer à tous les autres échantillons. Notre hypothèse est basée sur les observations de la morphologie de nos échantillons ; plus la nature amorphe prononce que les fissures agrandissent. Afin de confirmer cela, nous évoquerons le cas de l'observation faite sur l'échantillon purement amorphe (voir figure. III.18) élaboré durant 30 minutes à 250 mA/cm<sup>2</sup>.

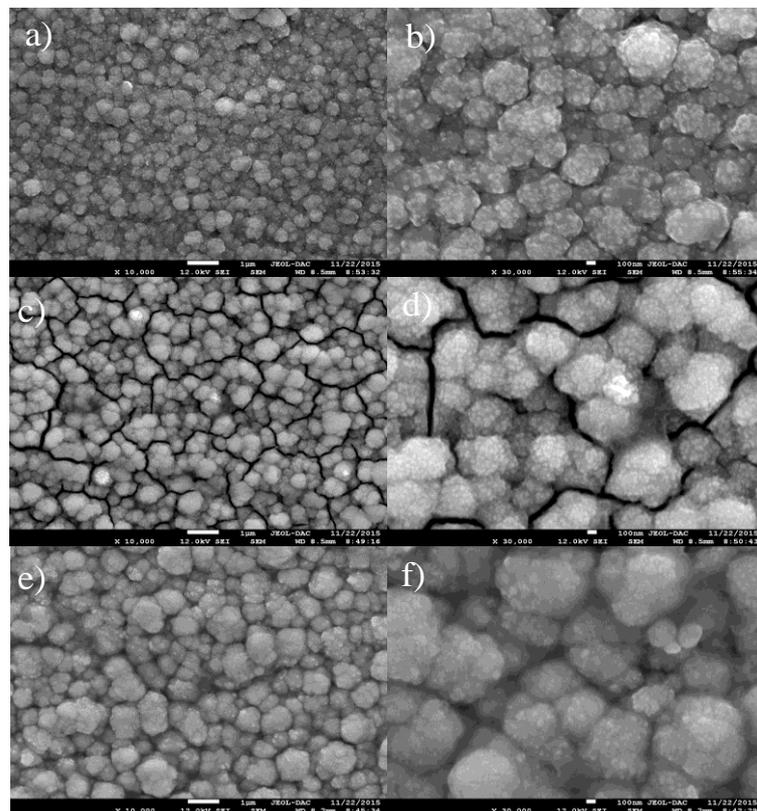
Il est très clair que la nature purement amorphe de ce dernier échantillon lui suggère une taille de fissures assez grande. Nous imaginons qu'à partir d'une taille moyenne critique de ces

### Chapitre III : Résultats et discussions

fissures, l'échantillon devrait être purement amorphe. Il est souhaitable de notre part, qu'on concentre dans une future recherche sur ce point en identifiant qualitativement et quantitativement le lien étroit entre la taille moyenne de ces fissures et la nature amorphe du molybdène. Cette étude qu'on souhaite prochainement effectuer suggère comme but principal l'identification d'une taille critique pour ces fissures à partir de laquelle l'échantillon se montre purement amorphe ayant un des différents aspects physiques quasiment aléatoire.

D'autres contraintes de l'interface de Mo/Cu pourraient avoir une contribution avec celles qui sont propre au molybdène contribuant à la formation des fissures multiples sur la surface de Mo.

Les résultats obtenus à partir des images MEB sont conformes bien ceux dérivés de la diffraction de rayon X, de la taille de cristallites et de la densité de dislocation aussi bien que la détérioration observée des paramètres électriques.



**Figure. III.17 :** Images MEB des films de Mo électrodéposés durant 30 minutes ( $\times 10\,000$  à gauche) et ( $\times 30\,000$  à droite) ont préparés à différente densité de courants: a, b) à  $275\text{ mA cm}^{-2}$ , c, d)  $450\text{ mA cm}^{-2}$  et e, f) à  $650\text{ mA cm}^{-2}$ .

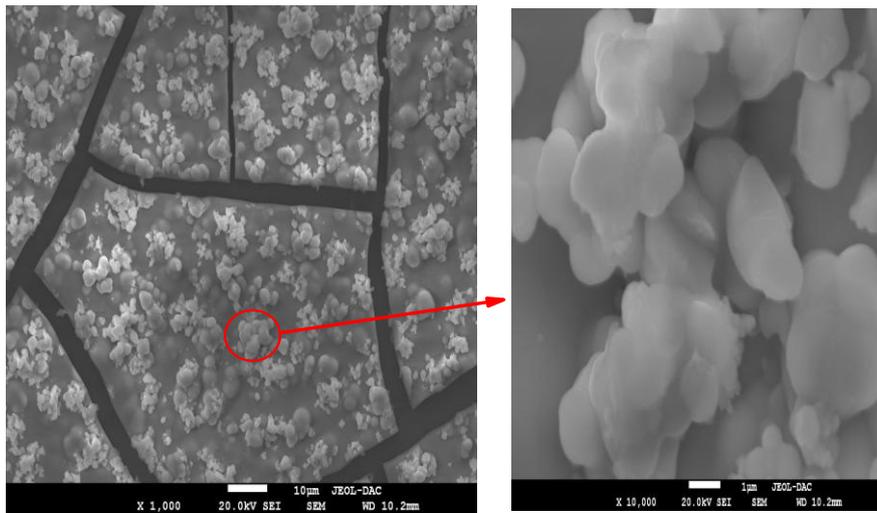


Figure. III.18 : Images de microscope électronique à balayage de Mo électrodéposé durant 30 minutes à densité de courant de  $250 \text{ mA/cm}^2$

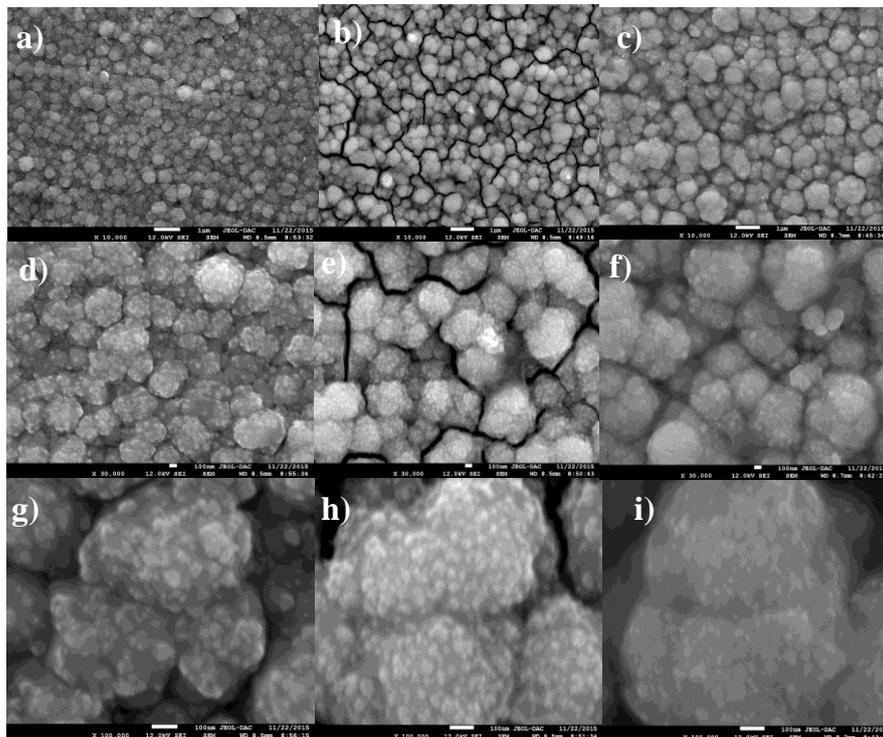
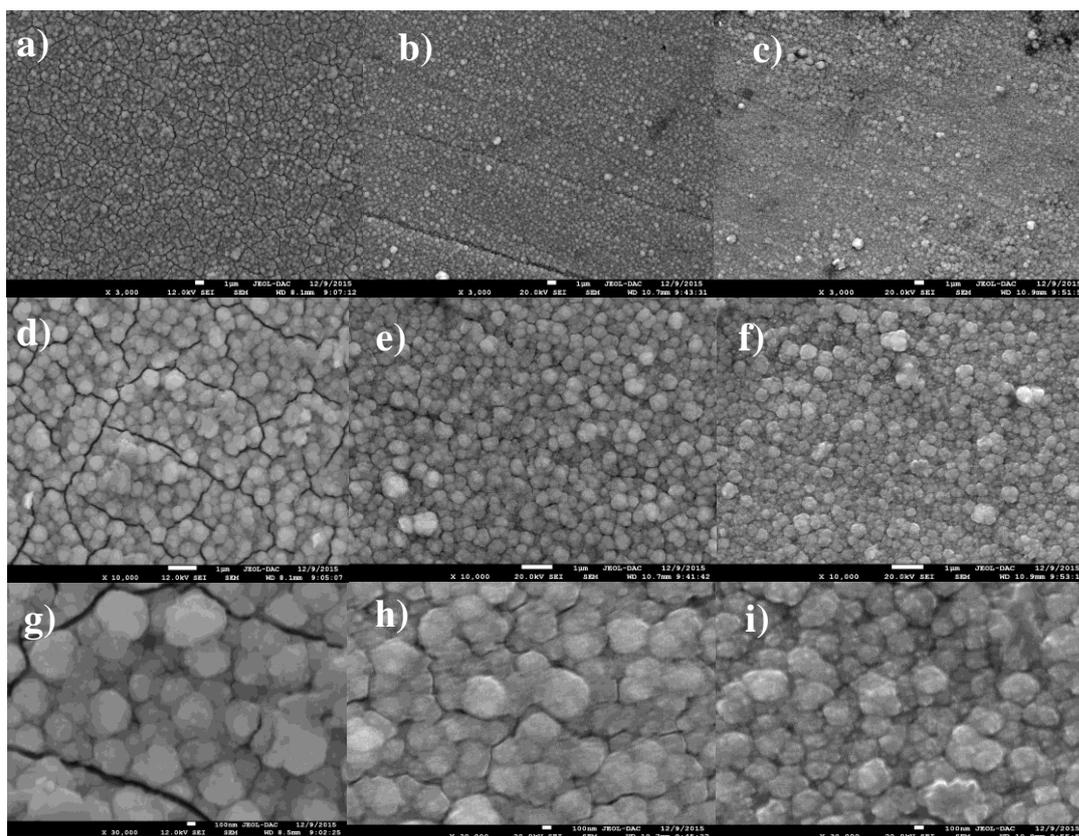


Figure. III.19 : Images MEB des films de Mo électrodéposés durant 30 minutes pour des différents grossissements ont préparés à différente densité de courants: 275, 450 et  $650 \text{ mA cm}^{-2}$  a, b, c) ( $\times 10\,000$ ), d, e, f) ( $\times 30\,000$ ) et g, h, i) ( $\times 100\,000$ ).



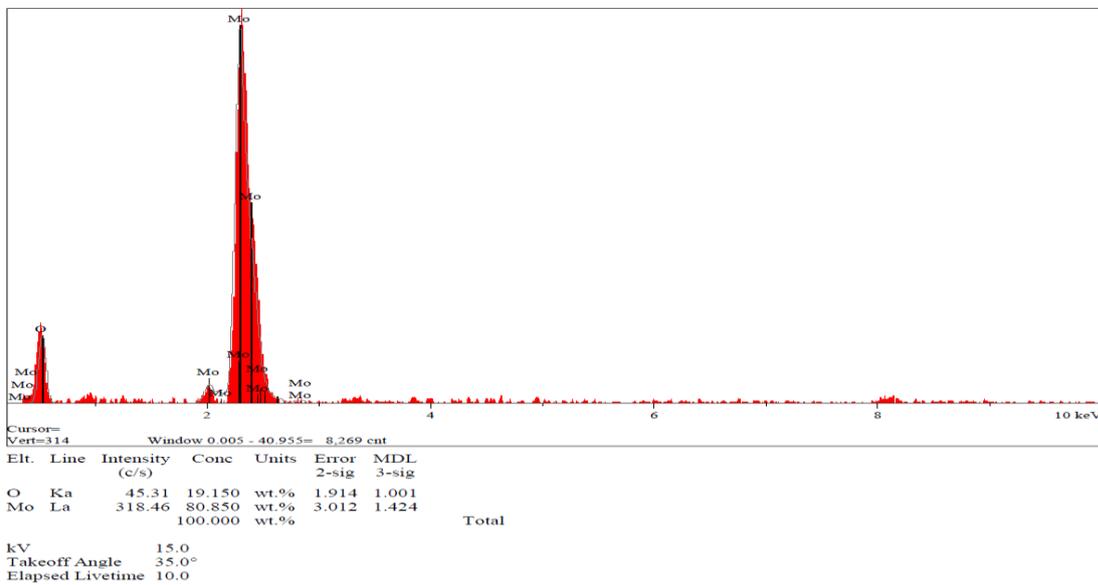
**Figure. III.20 :** Images MEB des films de Mo électrodéposés durant 20 minutes pour des différents grossissements ont préparés à différente densité de courants: 450, 500 et 550 mA cm<sup>-2</sup>a, b,c) ( $\times 3\ 000$ ), d, e, f) ( $\times 10\ 000$ ) et g, h, i) ( $\times 30\ 000$ ).

### III.5.2 La composition des films

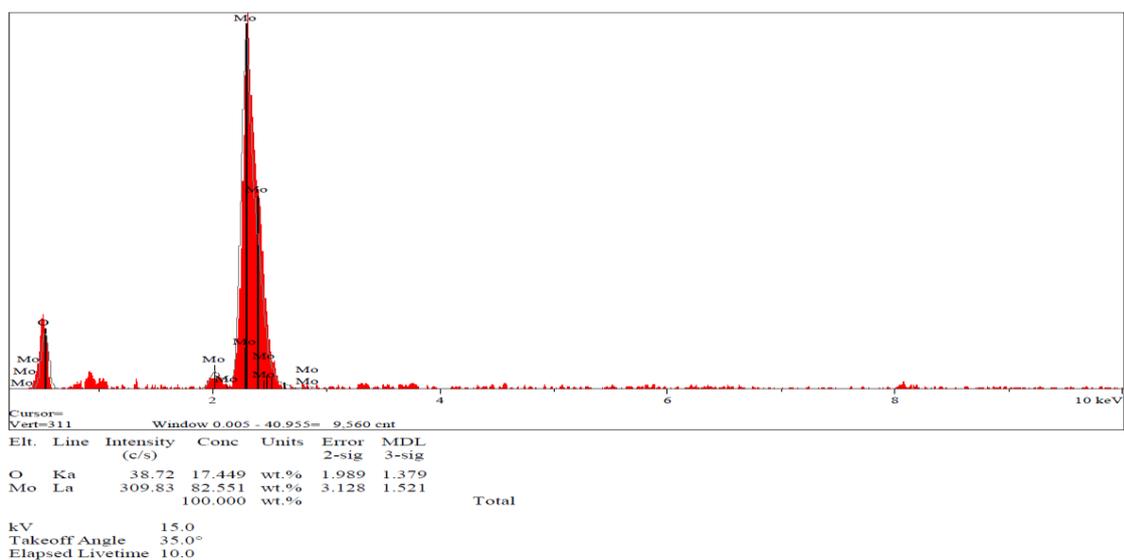
Afin de confirmer la composition de nos films nous avons eu recours à l'analyse par EDX à l'aide d'un microscope électronique à balayage équipé d'une telle analyse. Sur les figures III.21, III.22, III.23, III.24, III.25 et III.26 nous avons rapporté des spectres typiques d'EDX des films de Mo électrodéposés par voie électrolytique à différentes densités de courants de dépôt et pour deux temps de dépôts séparés 20 minutes et 30 minutes. Les spectres EDX des couches élaboré à 20 et 30 minutes montrent la présence de deux éléments le Mo et des traces de l'élément O constituant le film de Mo avec des intensités différentes. On remarque, également, qu'aucun autre élément n'est présent dans les spectres illustrés. La présence de l'oxygène peut provenir durant l'électrodéposition de molybdène vu la grande réactivité du molybdène aux éléments oxygénés. Le plus important à mentionner ici qu'aucune phase à base d'oxygène n'a pu être formée. L'Oxygène est présent en tant que des traces d'impuretés en substitution ou par insertion. Il est très important qu'on déclare ici

### Chapitre III : Résultats et discussions

que nous avons pu atteindre des couches presque pures de molybdène sans faire recours à des traitements thermiques à vide poussés.



**Figure. III.21 :** Spectre d'EDX de Mo électrodéposé durant 30 minutes à densité de courant de 275mA/cm<sup>2</sup>.



**Figure. III.22 :** Spectre d'EDX de Mo électrodéposé durant 30 minutes à densité de courant de 450mA/cm<sup>2</sup>.

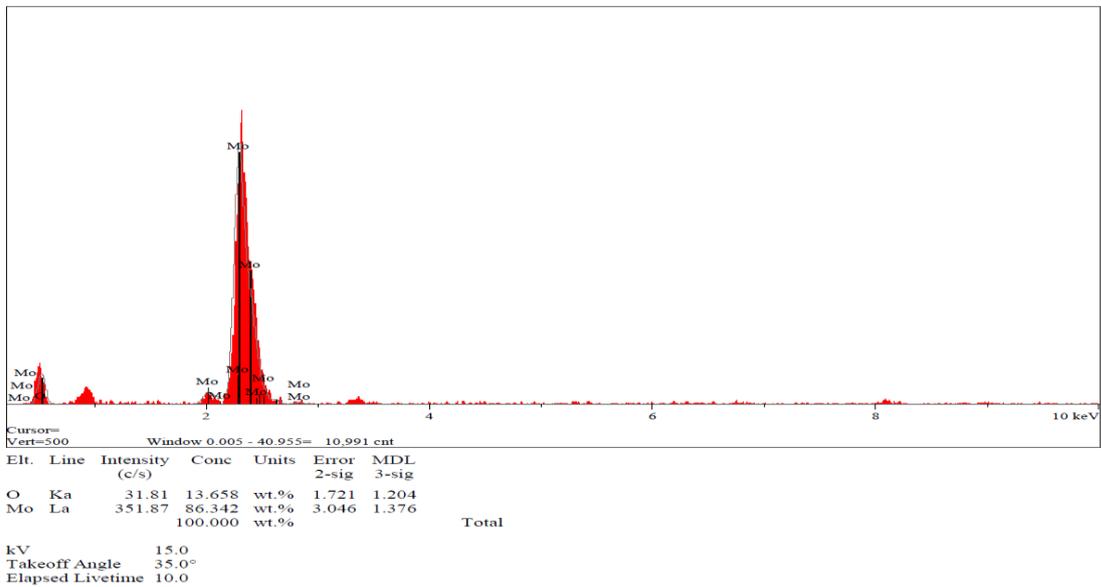


Figure. III.23 : Spectre d'EDX de Mo électrodéposé durant 30 minutes à densité de courant de  $650\text{mA/cm}^2$ .

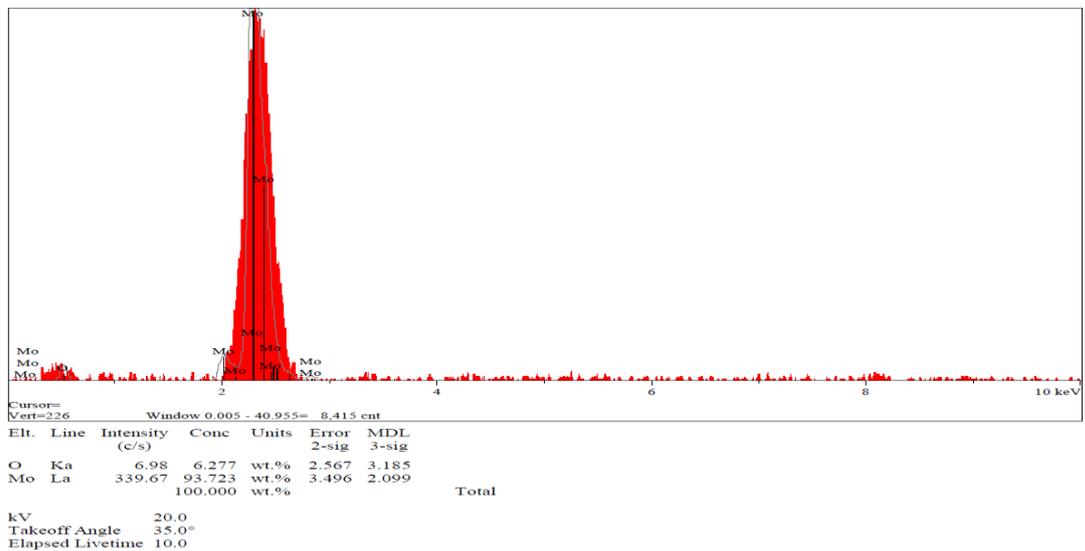


Figure. III.24 : Spectre d'EDX de Mo électrodéposé durant 20 minutes à densité de courant de  $450\text{mA/cm}^2$ .

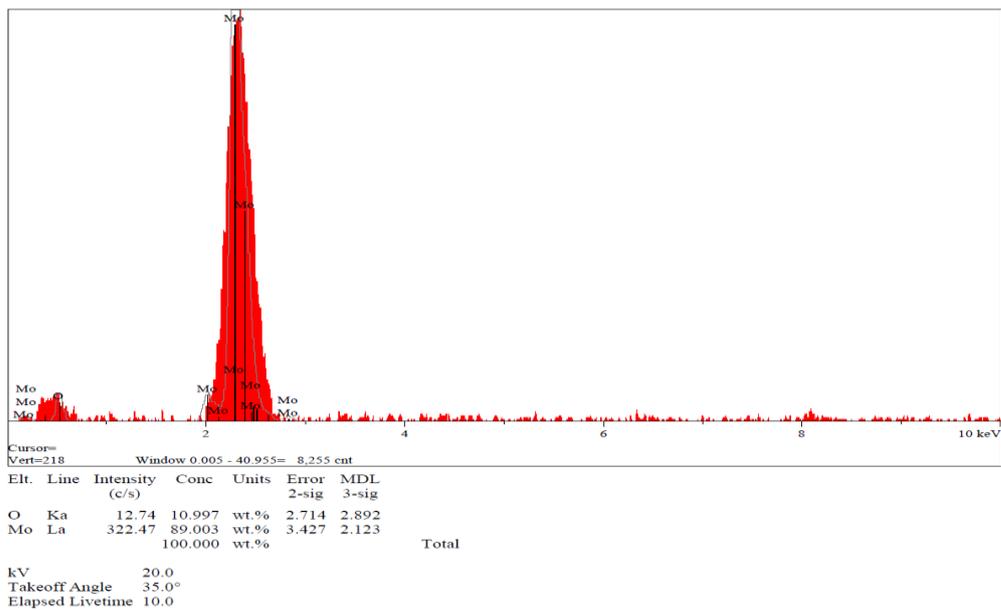


Figure. III.25 : Spectre d'EDX de Mo électrodéposé durant 20 minutes à densité de courant de 500mA/cm<sup>2</sup>.

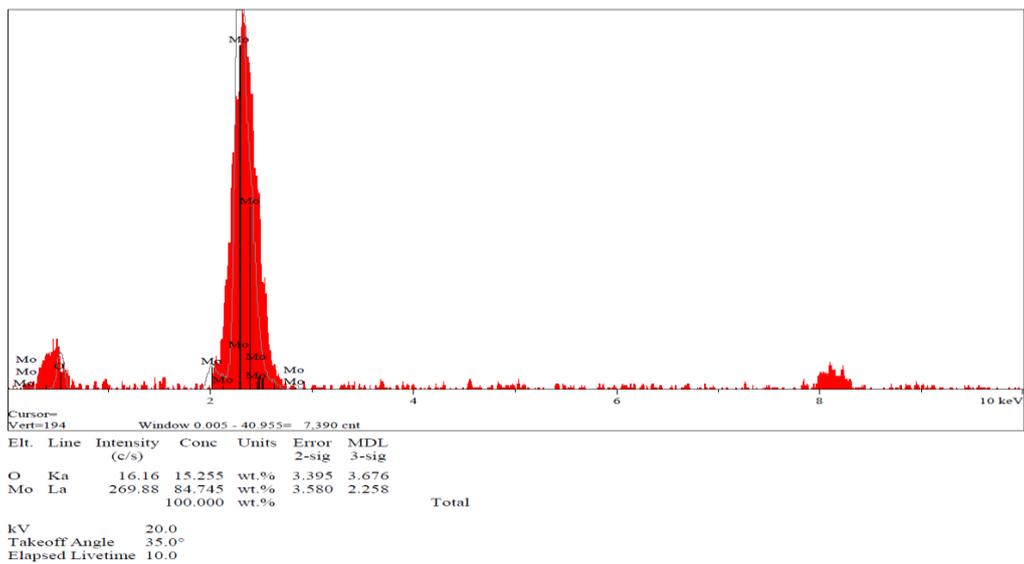


Figure. III.26 : Spectre d'EDX de Mo électrodéposé durant 20 minutes à densité de courant de 550 mA/cm<sup>2</sup>.

Rappelons que tout les articles publiés dans la littérature évoque qu'une étape de purification à base des recuits thermiques sous vide poussé de molybdène est toujours recommandé afin d'enlever ces traces d'oxygène qui peuvent atteindre même les 40 % dans la littérature. En effet c'est un parmi nos originaux résultats exposés dans ce travail qu'on avait réussi de tels films presque pure sans traitement thermique. Dans ce contexte, et à la température ambiante, le pourcentage atomique révélé par EDX sur nos films se varie entre 6 % et 19 %.

#### III.5.2.1 Oxygène en détriment de Molybdène pure

Figure.III.27, illustre la variation du pourcentage atomique d'oxygène au sein de 6 échantillons choisie également pour les deux temps séparés de dépôt. Comme on peut le voir et à partir de ces spectres, le pourcentage atomique de l'oxygène au sein de nos échantillons varie de façon plutôt monotone. Pour les échantillons élaborés durant 30 minutes, nous avons constaté que les traces d'oxygènes décroît légèrement de 19 % jusqu'à 13 %. D'autre part, nous révélerons que les échantillons élaborés à 20 minutes présente une meilleure pureté particulièrement quand il s'agit de l'échantillon qui a été électrodéposé à  $450 \text{ mA/cm}^2$  où le molybdène représente environ 94 % du pourcentage atomique global. Cependant, ce faible pourcentage atomique en oxygène s'évolue juste avec la prochaine densité de courant employée de  $500 \text{ mA/cm}^2$  et plus tard à  $550 \text{ mA/cm}^2$ , où on a constaté que le pourcentage se rapproche à se tripler à cette dernière densité de courant employée.

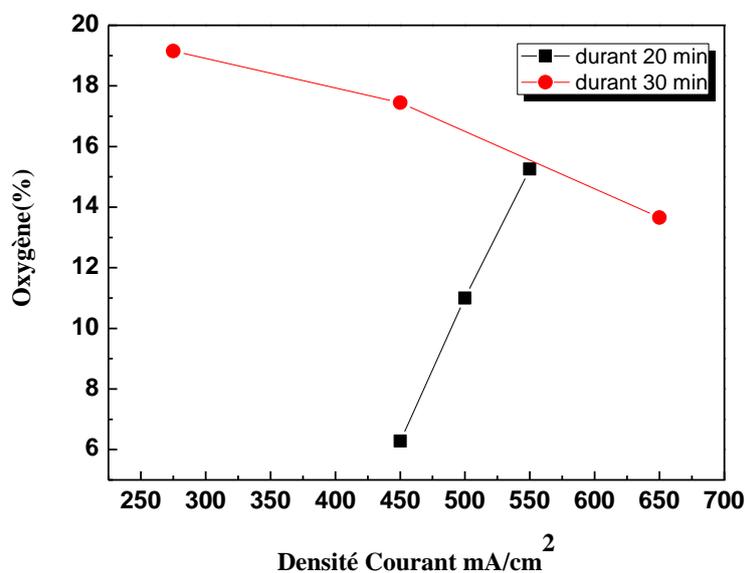


Figure. III.27 : Pourcentage d'oxygène révélé par EDX pour quelques échantillons de Mo électrodéposé séparément durant 20 et 30 minutes à différentes densités de courant.

### ***Chapitre III : Résultats et discussions***

---

En bref, le contrôle de la quantité des espèces d'oxygène peuvent se faire en maîtrisant une entente entre paramètres (temps d'électrodépôt, densité de courant soigneusement choisie...etc.) de tel sorte qu'on arrive à les optimiser et d'avoir des films totalement pures. En effet cela est un parmi les nombreuses perspectives que nous avons visé comme suite à ce travail.

## Références

- [1] T. J. Morley, Leah Penner, Paul Schaffer, Thomas J. Ruth, François Bénard, Edouard Asselin, *Electrochemistry Communications* **15** (2012) 78-80.
- [2] R. Syed, S.K. Ghosh, P.U. Sastry, G. Sharma, R.C. Hubli, J.K. Chakravartty, *Surface & Coatings Technology* **261** (2015) 15-20
- [3] O. Alvarez-Fregoso, S. López, J.A. Juárez-Islas, M. García, E. Martínez, M.A. Alvarez-Pérez, J.Ch. Ramírez, S. Granados, *Phys. Stat. Sol. (b)* **220** (2000) 575.
- [4] R. Menner, E. Gross, A. Eicke, H. Dittrich, J. Springer, B. Dimmler, U. Rühle, M. Kaiser, T. Friedlmeier, H.W. Schock, *Proceedings of the 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Nice, 1995*, p. 2067.
- [5] S.K. Ghosh, T. Bera, O. Karacasu, A. Swarnakar, J.G. Buijnsters, J.P. Celis, *Electrochim. Acta.* **56** (2011) 2433–2442.
- [6] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 5<sup>ème</sup> édition Dunod, (1983).
- [7] Jean-Jacques Rousseau, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*, Dunod, Paris, (2000).
- [8] A. Robbmond, B.J. Thijsse, *Nucl Instr Meth Phys Res. B* **273** (1997) 127-128.
- [9] Z. I. Valeev, A. N. Baraboshkin, *Elektrokhimiya* **22**(1), (1986) 9.
- [10] M. Hansen, K. Anderko, *Constitution of binary alloys*, McGraw-Hill, New-York (1958).
- [11] N. Ene, C. Donath, *Texture of electrolytic Mo deposition from molten alkali halide*, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **8** (2006) 708-711.
- [12] J. H. Scofield, A. Duda, D. Albin, B. L. Ballard, and P. K. Predecki, *Thin Solid Films* **26** (1995) 260.
- [13] Anna Maria Blist, *Acta Universitatis Uppsala*, Thèse de PhD (2004).
- [14] M. Gerl et J-P. Issi, *Physique des matériaux*, PPUR. Lausanne (1997).
- [15] A. I. Maarouf and B. L. Evans, *J. Appl.Phys.* **76** (1994) 1047-1054.
- [16] K. L. Copra, *Thin Film Phenomena*, Mc Graw-Hill, New York (1969).
- [17] P. Chelvanathan et al. Z. Zakaria, Y. Yusoff, M. Akhtaruzzaman, M.M. Alam, M.A. Alghoul, K. Sopian, N. Amin, *Applied Surface Science* **334** (2015) 129-137.
- [18] Guillaume Zoppi, S. Neil Beattie, D. Jonathan Major, W. Robert Miles, Ian Forbes, *J Mater Sci* **46** (2011):4913–4921
- [19] M.J. Ksycski, L.F. Yntema, *Journal of the Electrochemical Society*, **96** (1949) 48-56.
- [20] R. Hummel, *Electronic Properties of Materials*, 4th ed., Springer, New York, 2011.

- [21] F. Warkusz, Size effects in metallic films, *Environ. Sci. Technol.* **5** (1978) 99-105.
- [22] E.H. Sondheimer, The mean free path of electrons in metals, *Adv. Phys.* **1** (1952)1-42.
- [23] A.F. Mayadas, M. Shatzkes, Electrical-resistivity model for polycrystalline films: the case of arbitrary reflection at external surfaces, *Phys. Rev. B* **1** (1970) 1382.
- [24] G. Dini, R. Ueji, A. Najafizadeh, S.M. Monir-Vaghefi, *Materials Science and Engineering A.* **527** (2010) 2759-2763
- [25] M.J. Hordon, B.L. Averbach, *Acta Metall.* **9** (1961) 237-246.
- [26] M.J. Hordon, B.L. Averbach, *Acta Metall.* **9** (1961) 247-249.
- [27] R.E. Smallman, K.H. Westmacott, *Philos. Mag.* **2** (1957) 669-683.
- [28] D. Rafaja, H. Kostenbauer, U. Muhle, C. Loffler, G. Schreiber, M. Kathrein, J.Winkler, Effect of the deposition process and substrate temperature on the microstructure defects and electrical conductivity of molybdenum thin films, *Thin Solid Films* **528** (2013) 42-48.
- [29] R.A. Brown, Electrical resistivity of dislocations in metals, *J. Phys. F: Met. Phys.* **7** (1977) 1283-1295.
- [30] Juan M. Camacho and A. I. Olivia, *Micro electron. J.* **36** (2005) 555-558.
- [31] A. Jacquot, Thèse de doctorat. Institut National polytechnique de Loraine (2003).
- [32] A. A. Bright and J. T. Wetzel, *J. Appl. Phys.* **60** (1994) 2041-2045.
- [33] Q. G. Zhang, X. Zhang, B. Y. Cao, M. Fujii, K. Takahashi, T. Ikuta, *Applied Physics Letters*, **89** (2006) 114102
- [34] J. W. C. Devries, *Thin Solid Films* **25** (1988) 167.

# *Conclusion générale*

## *Conclusion générale*

---

### **Conclusion générale**

**D**ans ce travail, nous avons étudié l'effet de la densité de courant pendant l'électrodéposition sur les propriétés structurales, microstructurales, électriques et morphologique des couches épaisses de Mo élaborées par électrodéposition électrolytique. Les substrats utilisés sont en cuivre pur. Les films étudiés ont des épaisseurs mesurées allant de 998 jusqu'à 2900 nm.

Nous avons montré que le Mo/Cu déposé durant 20 minutes avait une meilleure texture que le Mo/Cu déposé durant 30 minutes. En effet, le Mo/Cu déposé durant 20 minutes développe la texture (110) à  $40.39^\circ$  à partir de l'épaisseur de 1100 nm. D'autres textures sont aussi présentes (211) et (220) où elle se coexiste au même angle avec celles du Cuivre.

La texture (110) devient plus grande quand l'épaisseur de Mo augmente (1100 et 1510) nm. Par contre le Mo/Cu déposé durant 30 minutes présente la texture (110) à partir de l'épaisseur 998 nm. Cette texture présente une fluctuation typique entre 0.09 et 3.22 pour les 9 échantillons élaborés. Cependant l'épaisseur présente une augmentation linéaire (de 998 à 2900) nm avec la croissance de la densité de courant.

Les couches minces de Mo/Cu déposé durant 20 et 30 minutes ayant épaisseurs inférieures à 800 nm obtenues pour des densités de courant inférieures ou égales à  $250\text{mA/cm}^2$  ont été purement amorphes alors qu'elles ne présentent plus la texture (110). Leur comportement électrique était carrément aléatoire. C'est pour cette raison qu'elles ont été exclues de cette étude.

Le paramètre de maille de l'ensemble de nos échantillons a une valeur supérieure à celle correspondante au Mo massif de référence  $3.1472 \text{ \AA}$  (JCPDS Card no. 04-0809). Cette différence peut être due à l'existence de contraintes de tension dans les films de Mo. Ces contraintes sont presque nulles dans le cas de l'échantillon Mo/Cu déposé durant 20 minutes pour  $450 \text{ mA/cm}^2$ . Les films qui ont subi moins de contraintes ont montré plus tard qu'ils ont plus de pureté lors des analyses EDX faites.

La taille des grains de Mo/Cu déposé durant 20 minutes pratiquement ne varie pas à l'encontre de la densité de courant. La valeur moyenne de la taille des grains mesurée est:  $(10,6 \pm 0,2) \text{ nm}$ . Alors que celle de Mo/Cu déposé durant 30 minutes augmente avec l'augmentation de l'épaisseur. La taille

## *Conclusion générale*

---

des grains dans Mo/Cu déposé durant 30 minutes est plus grande que celle de Mo/Cu déposé durant 20 minutes.

La profilométrie mécanique a montré que les échantillons ont une rugosité à la surface élevée et comprise entre 48 et 59 nm. L'évolution de la rugosité des échantillons étudiés se montre lente comparativement à l'évolution des épaisseurs. La forte rugosité dans les films Mo/Cu est une caractéristique spontanée dépendant de sa nature en tant que métal réfractaire.

La microscopie électronique à balayage MEB a montré que les échantillons présentent un aspect rugueux important conformément aux résultats délivrés par la profilométrie mécanique. Des fissures qui apparaissent aux surfaces des films de molybdène avec des tailles qui diffèrent d'un échantillon à un autre. En évoquant le cas d'un échantillon purement amorphe, parmi ceux qui ont été exclus du travail, on a pu trouver une explication plausible de l'apparence des microfissures sur la surface de Mo.

La composition atomique de l'ensemble de 6 échantillons a été faite. Les résultats prouvent que les échantillons déposés durant 20 minutes ont subi moins d'incorporation des espèces d'Oxygène que les autres déposés durant 30 minutes. En vue d'une application en cellules solaires comme contact arrière, nous avons qualifié et sélectionné de bons candidats.

Afin de bien confirmer la bonne candidature de nos échantillons pour application en cellules solaires, il faut bien faire recours aux propriétés électriques. Tous les films de Mo étudiés montrent une résistivité globale à partir de laquelle nous faisons dériver la résistivité nette des films étudiés.

La détérioration des paramètres électriques est provoquée par la dispersion prononcée d'électron due aux champs de contrainte qui sont localisés près du noyau de dislocation. Un autre fait que nous avons prévu est la dispersion de la résonance des électrons de Fermi qui contribue à la variation de la résistivité de film à travers la limitation de la mobilité des porteurs électrons. C'est la diffusion aux joints de grains qui domine les résistivités électriques mesurées sur nos films. Une diminution de la résistivité avec l'augmentation de la taille des grains a été aussi observée. Cependant, ce caractère ne reste pas respecté où d'autres phénomènes au sein des films peuvent intervenir.

Pour les effets de taille, la diffusion à la surface n'est pas apparente. C'est la diffusion aux joints de grains qui domine les résistivités électriques mesurées sur nos films. A ce propos, nous exposons aussi le modèle de Mattheissen pour se rappeler aux paramètres influençant l'évolution de la résistivité dans les métaux purs. En Bref, l'ampleur du changement de la résistivité dans notre travail actuel n'est pas trop mauvaise; par conséquent, les échantillons étudiés restent en tant que candidat favorable pour l'application de pile solaire.

## Résumé :

Les films de molybdène pur sont intensivement utilisés comme contact arrière pour les cellules solaires CIGS. Cependant, leurs dépôts électrolytiques est connu comme sophistiqué depuis long temps, dû sa réactivité élevée avec l'oxygène lors de sa déposition. Dans cette étude, nous présentons des dépôts réussis des couches en molybdène pur légèrement épaisses (~0.98-2.9 µm) ayant une forte rugosité rms de (~47-58 nm) déposées durant 20 et de 30 minute. Des films Mo pur, métallique et brillant ont été obtenus à partir d'un électrolyte aqueux contenant des ions de molybdate. Les analyses DRX et les mesures de l'effet Hall ont été employées pour confirmer la présence du Mo. Les films obtenus semblent qu'ils se cristallisent en structure cubique centrée (cc) dont elle possède les textures Mo (110), (211) et (220) avec une tendance à l'amorphisation variante d'un échantillon à un autre. Le paramètre de maille montre qu'il exhibe des contraintes de tension. Les paramètres de maille calculés sont en bon accord avec quelques travaux précédents de la littérature. Les discussions sur la croissance de grain montrent qu'elles sont contraintes par l'énergie des joints de grain et non plus par l'effet d'épaisseur. Autres discussions ont été faites par le biais de la morphologie de la surface et par la résistivité électrique. La dispersion de la résonance des électrons de Fermi contribue vers la variation de la résistivité des films par la limitation de la mobilité des porteurs.

**Mots clés:** *Electrodéposition, Analyse DRX, Mo amorphe, morphologie de surface, résistivité électrique.*

## Abstract:

Molybdenum coatings are extensively utilized as back contact for CIGS-based solar cells. However, their electrodeposition from aqueous electrolyte still sophisticates, since long time, owing to the high reactivity with oxygen. In this study, we present a successful 30 min and 20 min electrodeposition experiment of somewhat thick (~0.98-2.9 µm) and of high surface roughness RMS (~47-58 nm), metallic bright Mo coating from aqueous electrolyte containing molybdate ions. XRD analysis and Hall Effect measurements have been used to confirm the presence of Mo. The crystal structure of deposits was slightly amorphous in nature to body centred cubic structure (bcc) Mo (110), (211) and (220) face. Lattice parameters exhibit some weak fluctuated tensile stress when compared to the reference lattice parameter. Additionally, our calculated lattice parameters are in good agreement with some previous works from literature. Discussions on the grain growth prove that they are constrained by grain boundary energy not the thickness effect. Further discussions were made on the electrical resistivity and surface morphology. Resonance scattering of Fermi electrons are expected to contribute toward the variation in the film resistivity through the carrier mobility limitation.

**Keywords:** *Electrodeposition, XRD analysis, Amorphous Mo, surface morphology, Electrical resistivity*

## ملخص

تستعمل رقائق المولبيدانيوم الخالصة بطريقة جادة و بكثرة كرقيقة تماس خلفي في الخلايا الشمسية CIGS. لكن عملية كهروضعها معروفة بتعقيدها منذ عدة سنوات، نظرا لتفاعلها الكبير مع الاكسجين عند وضعها. قمنا في هذه الدراسة بعرض رقائق ناجحة للمولبيدانيوم السميكة نوعا ما (0.98-2.9) ميكرومتر. المتميزة بتضاريس سطحية معتبرة (47-58) نانومتر و التي تم وضعها في مدتين زمنيين مختلفتين 30 و 20 د. تم التحصل على رقائق المولبيدانيوم المعدنية الخالصة، البراقة من محلول كهرومائي يحتوي على المولبيدات. تحاليل الأشعة X و قياسات هال تم استعمالها من اجل تأكيد تواجد عنصر المولبيدانيوم. يظهر على الرقائق المحصل عليها أنها تتبلور في بنية مكعبة متمركزة (cc) التي تحتوي على الوسائط الموجهة (110)، (211) و (220) التي تؤول إلى بنيات غير متبلورة بطريقة تختلف من رقيقة إلى أخرى. يظهر على عنصر الخلية أنه يتعرض إلى قوى تمدد داخلية. تتوافق عناصر الخلية المحسوبة مع بعض الأعمال السابقة. نقاشنا فيما يخص نمو الحبيبات يظهر انهم يتعرضون إلى قوى تتبثق من طاقات حواف الحبيبات و ليس من تأثير السمك. نقاشات أخرى عرضناها في هذا العمل فيما يخص مورفولوجيا السطح و المقاومة الكهربائية. لعينات المولبيدانيوم المدروسة تباعد التجاوب الإلكتروني للإلكترونات فارمي تساعد في تغيير المقاومة لهاته الرقائق عن طريق تحديد حركية الإلكترونات.

**كلمات مفتاحية:** كهروضعية، تحليل أشعة X، مولبيدان غير متبلور، مورفولوجيا السطح، المقاومة الكهربائية