

**Titre:** Étude par voltammétrie cyclique des conditions d'électrodéposition  
de phosphore de zinc pour des applications photovoltaïques

**Auteur:** Isabelle Fotsing  
Author:

**Date:** 2015

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Fotsing, I. (2015). Étude par voltammétrie cyclique des conditions  
d'électrodéposition de phosphore de zinc pour des applications photovoltaïques  
Citation: [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.  
<https://publications.polymtl.ca/1892/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/1892/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de  
recherche:** Oumarou Savadogo  
Advisors:

**Programme:** Génie métallurgique  
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE PAR VOLTAMMÉTRIE CYCLIQUE DES CONDITIONS  
D'ÉLECTRODÉPOSITION DE PHOSPHURE DE ZINC POUR DES APPLICATIONS  
PHOTOVOLTAÏQUES

ISABELLE FOTSING

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)

AOÛT 2015

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

ÉTUDE PAR VOLTAMMÉTRIE CYCLIQUE DES CONDITIONS  
D'ÉLECTRODÉPOSITION DE PHOSPHURE DE ZINC POUR DES APPLICATIONS  
PHOTOVOLTAÏQUES

présenté par : FOTSING Isabelle

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Mme KLEMBERG-SAPIEHA Jolanta Ewa, Ph. D., présidente

M. SAVADOGO Oumarou, D. d'état, membre et directeur de recherche

Mme BRISARD Gessie, Ph. D., membre externe

## REMERCIEMENTS

Au professeur Oumarou Savadogo pour sa patience, ses conseils et son support, et à tout le personnel et les étudiants du LaNoMat – Kentaro Oishi, Carole Massicote, Lina Kafrouni, Ricardo Galindo, Seyed Shahrestani – pour leur disponibilité : le plus immense des mercis, et toute ma reconnaissance pour votre présence et participation à cette expérience d'apprentissage.

Je remercie également les membres du jury, les professeures Jolanta Ewa Sapieha et Gessie Brisard, d'avoir accepté d'évaluer mon travail, et pour leur apport enrichissant à ce mémoire.

Merci au Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies (FRQNT) et à la Fondation de Polytechnique pour l'aide financière.

Finalement, à toutes les personnes chères à qui je dois la vie et la survie chaque jour: aucun mot ne saurait exprimer l'étendue de ma gratitude. Tout simplement, merci d'être vous, et merci d'être là.



## RÉSUMÉ

Le phosphure de zinc ( $\text{Zn}_3\text{P}_2$ ) présente plusieurs propriétés d'intérêt pour les applications photovoltaïques : sa bande interdite est à structure directe et a une valeur de 1.5 eV qui correspond à l'optimum de conversion du spectre solaire, son coefficient d'absorption est important, et ses constituants sont abondants, non toxiques et peu onéreux. Son utilisation à grande échelle à l'état actuel de l'art est toutefois principalement limitée par (i) la disponibilité de procédés de préparation du matériau pouvant facilement être utilisés à l'échelle industrielle, et (ii) la disponibilité de techniques permettant la préparation d'hétérojonctions à rendement élevé. En ce qui a trait aux techniques de préparation, l'électrodéposition présente un intérêt particulier, puisque la technique est généralement peu coûteuse, non polluante et facilement reproductible. Toutefois, la faisabilité de la préparation du  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  par électrodéposition n'est pas clairement établie dans la littérature.

La présente recherche étudie les conditions d'électrodéposition de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  en solution aqueuse à partir de précurseurs de zinc et phosphore. Dans cette approche il a été considéré que la formation de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  procède par co-électrodéposition de Zn et de P suivie d'une réaction chimique entre les 2 espèces. Dans un premier temps, le travail a porté sur la détermination des zones de stabilité thermodynamique de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  en établissant les diagrammes de Pourbaix suivants qui ont été obtenus à l'aide du logiciel FACT-SAGE : i) détermination et identification de la région de stabilité thermodynamique des systèmes Zn –  $\text{H}_2\text{O}$ , P –  $\text{H}_2\text{O}$  et système Zn – P –  $\text{H}_2\text{O}$  pour différentes valeurs de concentration de zinc et de phosphore; ii) Étude de la région de stabilité des supports de verre conducteurs à partir des systèmes Sn –  $\text{H}_2\text{O}$ , Sn – F –  $\text{H}_2\text{O}$ , Sn – In –  $\text{H}_2\text{O}$ , et du cuivre à partir des systèmes Cu –  $\text{H}_2\text{O}$ ; iii) études des interactions du système Zn – P avec les espèces en solution : systèmes Zn – P – Na –  $\text{H}_2\text{O}$ , Zn – P – Cl –  $\text{H}_2\text{O}$ , Zn – P – S –  $\text{H}_2\text{O}$ , Zn – P – N –  $\text{H}_2\text{O}$ , Zn – P – Sn –  $\text{H}_2\text{O}$ , Zn – P – Cu –  $\text{H}_2\text{O}$ ; iv) études des interactions du support avec les espèces en solution : systèmes Sn – Na –  $\text{H}_2\text{O}$ , Sn – Cl –  $\text{H}_2\text{O}$ , Sn – S –  $\text{H}_2\text{O}$ , Sn – N –  $\text{H}_2\text{O}$ . Les supports ont été caractérisés par voltammétrie cyclique. Les solutions contenant les précurseurs de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  ont été caractérisées électrochimiquement et les pics d'oxydation et de réduction de leur voltammogramme ont été identifiés. Les positions de ces pics ont été utilisées pour fixer les potentiels d'électrodéposition. Plusieurs échantillons ont été électrodéposés et

analysés par MEB (Microscopie électronique à balayage), EDS (spectroscopie d'énergie dispersive), diffraction des rayons X.

## ABSTRACT

With a direct band gap of 1.5 eV located at the optimum of conversion for the solar spectrum, a high absorption coefficient, and constituents that are abundant, non toxic and inexpensive, zinc phosphide ( $\text{Zn}_3\text{P}_2$ ) is an nearly ideal material for photovoltaic applications. The use of the semiconductor in large-scale applications is however at the state of the art mainly limited by the availability of (i) easily scalable techniques and processes for the preparation of the material (ii) techniques for the preparation of high efficiency heterojunctions. Regarding the preparation of the material, electrodeposition is of particular interest, as the technique is known to be relatively inexpensive, non pollutant and presents good reproducibility. However, the feasibility of zinc phosphide electrodeposition is not clearly established in the literature works.

This research investigates the conditions of electrodeposition of  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  from aqueous solutions containing zinc and phosphorus species. In this approach it is considered that the  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  formation occurs by co-electrodeposition of Zn and P followed by a chemical reaction between the two electrodeposited species. First of all, the regions of thermodynamic stability and the electrochemical behaviour of  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  were studied using Pourbaix diagrams obtained from the commercial software FACT-SAGE. The following steps were specifically undertaken using the Pourbaix diagrams: (i) identification of the regions of thermodynamic stability for the systems Zn –  $\text{H}_2\text{O}$ , P –  $\text{H}_2\text{O}$  and Zn – P –  $\text{H}_2\text{O}$  for different concentration of zinc and phosphorus; (ii) Investigation of the stability of the conducting glass and copper substrates from analysis of the systems Sn –  $\text{H}_2\text{O}$ , Sn – F –  $\text{H}_2\text{O}$ , Sn – In –  $\text{H}_2\text{O}$ , and Cu –  $\text{H}_2\text{O}$  respectively; (iii) Analysis of the interactions between the system Zn – P and the species dissolved in the electrolyte: systems Zn – P – Na –  $\text{H}_2\text{O}$ , Zn – P – Cl –  $\text{H}_2\text{O}$ , Zn – P – S –  $\text{H}_2\text{O}$ , Zn – P – N –  $\text{H}_2\text{O}$ , Zn – P – Sn –  $\text{H}_2\text{O}$ , Zn – P – Cu –  $\text{H}_2\text{O}$ ; (iv) Analysis of the interactions between the substrates and the species dissolved in the electrolyte: Sn – Na –  $\text{H}_2\text{O}$ , Sn – Cl –  $\text{H}_2\text{O}$ , Sn – S –  $\text{H}_2\text{O}$  and Sn – N –  $\text{H}_2\text{O}$ . The electrodeposition conditions were then investigated in experiment : the stability of the substrates was studied by cyclic voltammetry. The electrochemical behavior of the solutions containing zinc and phosphorus species was also analysed by cyclic voltammetry and the oxidation and reduction current peaks were identified on the resulting voltammograms. The peak positions was then used to identify the appropriate potential for the electrodeposition. The deposits obtained in

the identified conditions were characterized by SEM (Scanning Electron Microscopy), EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) and XRD (X-ray diffraction).

## TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS .....	III
RÉSUMÉ.....	IV
ABSTRACT .....	VI
TABLE DES MATIÈRES .....	VIII
LISTE DES TABLEAUX.....	XI
LISTE DES FIGURES .....	XII
LISTE DES ANNEXES.....	XVIII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION .....	1
1.1 Introduction générale.....	1
1.2 Objectifs de la recherche .....	3
1.3 Organisation du mémoire .....	4
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE SUR $\text{Zn}_3\text{P}_2$ .....	5
2.1 $\text{Zn}_3\text{P}_2$ : propriétés et état de l'art.....	5
2.1.1 Diagramme de phase et structure cristalline .....	5
2.1.2 Propriétés optoélectroniques .....	6
2.1.3 Préparation de $\text{Zn}_3\text{P}_2$ .....	7
2.1.4 Performances photovoltaïques .....	8
2.1.5 Conclusion de la section 2.1 .....	9
2.2 Électrodéposition de $\text{Zn}_3\text{P}_2$ .....	9
2.3 Électrodéposition de phosphures métalliques .....	12
CHAPITRE 3 EXPÉRIMENTATION.....	14
3.1 Méthodologie expérimentale.....	14
3.2 Description des techniques utilisées.....	19

3.2.1	Tracé de diagramme de Pourbaix à partir du logiciel FACT-SAGE .....	19
3.2.2	Voltammétrie cyclique (CV) .....	19
3.2.3	Microscope électronique à balayage (MEB) .....	21
3.2.4	Analyse dispersive en énergie (EDS) .....	23
3.2.5	Diffraction X (XRD) .....	24
3.2.6	Spectrométrie d'émission optique avec plasma à couplage inductif (ICP-OES) .....	27
3.3	Incertitudes de mesure .....	30
CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET ANALYSE .....		31
4.1	Diagramme de Pourbaix (diagrammes potentiel – pH) .....	31
4.1.1	Système Zn – P – H <sub>2</sub> O .....	31
4.1.2	Stabilité du support .....	35
4.1.3	Interactions avec les espèces en solution .....	37
4.1.4	Conclusion de la Section 4.1 .....	38
4.2	Étude de la stabilité du support FTO .....	39
4.2.1	Voltammétrie cyclique .....	39
4.2.2	Caractérisation de la modification de surface du support FTO après expérience potentiostatique .....	46
4.3	Reproduction des conditions initiales de la littérature (aucun électrolyte support) .....	47
4.3.1	Voltammétrie cyclique .....	47
4.3.2	Identification des réactions de réduction observées par caractérisation des dépôts obtenus après expérience potentiostatique .....	51
4.4	Étude des conditions d'électrodéposition en présence d'électrolyte support de 0,5M NaCl	
	55	
4.4.1	Voltammétrie cyclique .....	55

4.4.2	Identification des réactions de réduction observées par caractérisation des dépôts obtenus après expérience potentiostatique .....	61
4.5	Étude des conditions d'électrodéposition en présence d'électrolyte support de 0,5M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	65
4.6	Étude des conditions d'électrodéposition en présence d'électrolyte support de 0,5M NaNO <sub>3</sub> .....	69
4.6.1	Voltammétrie cyclique .....	69
4.6.2	Identification des réactions de réduction observées par caractérisation des dépôts obtenus après expérience potentiostatique .....	73
4.7	Étude des conditions d'électrodéposition sur un support de Cu .....	76
4.7.1	Voltammétrie cyclique .....	76
4.7.2	Identification des réactions de réduction observées par caractérisation des dépôts obtenus après expérience potentiostatique .....	77
CHAPITRE 5 DISCUSSION .....		83
5.1	Reproduction de l'expérience initiale de la littérature .....	83
5.2	Effet de la variation de la composition de l'électrolyte .....	84
5.3	Influence du support de dépôt sur la cinétique de la réaction .....	85
5.4	Retour sur les techniques de caractérisation utilisées pour l'indentification du Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub> .....	85
CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS .....		86
BIBLIOGRAPHIE .....		91
ANNEXE A – DIAGRAMMES DE POURBAIX .....		96
ANNEXE B – CARACTÉRISTION XRD : RÉSULTATS DÉTAILLÉS .....		116

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3-1 : Résumé des principales conditions d'électrodéposition étudiées pour la recherche	15
Tableau 3.2: Liste des expériences effectuées au laboratoire .....	17
Tableau 4-1 : Résultats des analyses ICP-OES pour l'expérience 1: concentration en zinc et phosphore des électrolytes avant et après dépôt par méthode potentiostatique .....	53
Tableau 4-2 : Résultats des analyses ICP-OES pour l'expérience 2: concentration en zinc et phosphore des électrolytes avant et après dépôt par méthode potentiostatique .....	62
Tableau 4-3 : Résultats des analyses ICP-OES pour l'expérience 4: concentration en zinc et phosphore des électrolytes avant et après dépôt par méthode potentiostatique .....	74
Tableau 4-4 : Sommaire des résultats des dépôts effectués sur le support de Cuivre .....	80



## LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 Rendement de conversion photovoltaïque idéal : limite de Shockley-Queisser .....	2
Figure 2-1 : Diagramme de phase du système Zn – P .....	5
Figure 2-2 : Relation entre les systèmes cristallins cubique et tétragonal .....	6
Figure 2-3 Structure cristalline du $\text{Zn}_3\text{P}_2$ .....	6
Figure 3-1 : Schéma de principe du montage expérimental pour l'électrodéposition de $\text{Zn}_3\text{P}_2$ ....	16
Figure 3-2 Voltammétrie cyclique : (a) forme du potentiel d'électrode (b) Forme du voltammogramme résultant.....	20
Figure 3-3: Schéma de principe du microscope électronique à balayage .....	23
Figure 3-4: Mécanisme d'émission et ordre de grandeur pour les raies caractéristiques $K\alpha$ , $K\beta$ et $L\alpha$ dans le cas de l'argent (Ag) .....	24
Figure 3-5 : Schéma de principe de la diffraction X (condition de Bragg pour l'obtention d'interférence constructives).....	26
Figure 3-6 : Courbe de calibration obtenue pour le Phosphore lors de la mesure ICP-OES .....	28
Figure 3-7 : Courbe de calibration obtenue pour le Zinc lors de la mesure ICP-OES.....	29
Figure 4-1 : Diagramme de Pourbaix du système Zn – $\text{H}_2\text{O}$ obtenu avec le logiciel FACT SAGE pour les conditions $T = 298 \text{ K}$ , $P = 1 \text{ atm}$ , et $[\text{Zn}] = 0,01 \text{ M}$ .....	32
Figure 4-2 : Diagramme de Pourbaix du système P – $\text{H}_2\text{O}$ obtenu avec le logiciel FACT SAGE pour $T = 298 \text{ K}$ , $P = 1 \text{ atm}$ , et $[\text{P}] = 0,01 \text{ M}$ .....	33
Figure 4-3 : Diagramme de Pourbaix du système P – $\text{H}_2\text{O}$ obtenu avec le logiciel FACT SAGE pour les conditions $T = 298 \text{ K}$ , $P = 1 \text{ atm}$ et $[\text{P}] = 0,01 \text{ M}$ – lorsque la formation de phosphine ( $\text{PH}_3$ ) n'est pas considérée .....	33
Figure 4-4 : Diagramme de Pourbaix du système Zn – P – $\text{H}_2\text{O}$ obtenu avec le logiciel FACT SAGE pour les conditions $T = 298 \text{ K}$ , $P = 1 \text{ atm}$ , $[\text{Zn}] = 0,01 \text{ M}$ et $[\text{P}]/[\text{Zn}+\text{P}] < 0,4$ .....	34
Figure 4-5 : Diagramme de Pourbaix du système Sn – $\text{H}_2\text{O}$ obtenu avec le logiciel FACT SAGE pour les conditions $T = 298 \text{ K}$ , $P = 1 \text{ atm}$ , et $[\text{Sn}] = 0,01 \text{ M}$ .....	36

Figure 4-6 : Diagramme de Pourbaix du système Cu – H <sub>2</sub> O obtenu avec le logiciel FACT SAGE pour les conditions T = 298 K, P = 1 atm, et [Cu] = 0,01 M .....	37
Figure 4-7 : Caractérisation du support FTO : voltammétrie cyclique en présence d'électrolyte support seulement, vitesse de balayage v = 10 mv/s, potentiels limites = -2V à +0,5V .....	39
Figure 4-8 : Caractérisation du support FTO : voltammétrie cyclique pour différents potentiels limites en présence d'électrolyte support = 0,5 M NaCl, vitesse de balayage v = 10 mv/s...	41
Figure 4-9 : Caractérisation du support FTO : voltammétrie cyclique pour différentes vitesses de balayage en présence d'électrolyte support = 0,5 M NaCl, potentiels limites = -1,5V à +0,5V (cas a) et -2V à +0,5V (cas b).....	42
Figure 4-10 : Caractérisation du support FTO : voltammétrie cyclique pour différents potentiels limites en présence d'électrolyte support = 0,5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , vitesse de balayage v = 10 mv/s .....	43
Figure 4-11 : Caractérisation du support FTO : voltammétrie cyclique pour différentes vitesses de balayage en présence d'électrolyte support = 0,5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , potentiels limites = -1,5V à +0,5V (cas a) et -2V à +0,5V (cas b) .....	44
Figure 4-12 : Caractérisation du support FTO : voltammétrie cyclique pour différentes vitesses de balayage présence d'électrolyte support = 0,5 M NaNO <sub>3</sub> , potentiels limites = -2,0V à +0,5V .....	45
Figure 4-13 : Caractérisation du support FTO : image obtenue au MEB pour une tension d'accélération de 15 kV et un grossissement x 100. (a) Support FTO vierge. (b) Support FTO après expérience par méthode potentiostatique de 10 min à -1,1V en présence de 0,5M NaCl .....	46
Figure 4-14 : Reproduction de l'expérience initiale de la littérature: voltammétrie cyclique pour différents potentiels limites sans électrolyte support, pour [Zn <sup>2+</sup> ] = [H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> ] = 0,01M, vitesse de balayage v = 10 mv/s.....	48
Figure 4-15 : Reproduction de l'expérience initiale de la littérature: voltammétrie cyclique pour différentes vitesses de balayage sans électrolyte support, pour [Zn <sup>2+</sup> ] = [H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> ] = 0,01M, potentiels limites = -1,5V à +0,5V (cas a) et -2V à +0,5V (cas b).....	49

Figure 4-16 : Reproduction de l'expérience initiale de la littérature: voltammétrie cyclique pour différentes concentrations d'espèces sans électrolyte support, potentiels limites = -2V à +0,5V. (Cas a) vitesse de balayage  $v = 10$  mv/s , (Cas b) vitesse de balayage  $v = 100$  mv/s 50

Figure 4-17 : Reproduction des conditions initiales de la littérature: image obtenue au MEB pour différents grossissements à une tension d'accélération de 15 kV; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,4V sans électrolyte support pour  $[Zn^{2+}] = [H_3PO_3] = 0,01M$ .....51

Figure 4-18 : Reproduction de l'expérience initiale de la littérature: spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ  $100 \mu m \times 100 \mu m$ ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,4V sans électrolyte support pour  $[Zn^{2+}] = [H_3PO_3] = 0,01M$ .....52

Figure 4-19 : Diffractogramme de la couche mince obtenue par dépôt par méthode potentiostatique (1h, potentiel = -1,4 V) à partir de l'électrolyte 1 (sans electrolyte support): le diffractogramme à identifier est superposé à différents diffractogrammes de référence : (a) ayant la meilleure correspondance, (b) d'espèces de zinc et phosphore .....54

Figure 4-20 : Variation de la composition d'électrolyte: voltammétrie cyclique avec et sans espèces électroactives en présence d'électrolyte support = 0,5 M NaCl,  $[Zn^{2+}] = [H_3PO_3] = 0,01M$ , potentiels limites = -2V à +0,5V, et vitesse de balayage  $v = 10$  mv/s.....56

Figure 4-21 : Variation de la composition d'électrolyte: voltammétrie cyclique avec et sans espèces électroactives en présence d'électrolyte support = 0,5 M NaCl,  $[Zn^{2+}] = [H_3PO_3] = 0,01M$ , potentiels limites = -2V à +0,5V, et vitesse de balayage  $v = 100$  mv/s.....57

Figure 4-22 : Variation de la composition d'électrolyte: voltammétrie cyclique pour différentes concentrations de Zn en présence d'électrolyte support = 0,5 M NaCl, pour  $[H_3PO_3] = 0.01M$ , potentiels limites = -2V à +0,5V, et vitesse de balayage  $v = 10$  mv/s.....58

Figure 4-23 : Variation de la composition d'électrolyte: voltammétrie cyclique pour différents potentiels limites en présence d'électrolyte support = 0,5 M NaCl, pour  $[Zn^{2+}] = 0.05M$ ,  $[H_3PO_3] = 0.01M$ , et vitesse de balayage  $v = 10$  mv/s .....59

Figure 4-24 : Variation de la composition d'électrolyte: voltammétrie cyclique pour différentes sources de P en présence d'électrolyte support = 0,5 M NaCl, pour  $[H_3PO_3] = 0.01M$ , potentiels limites = -2V à +0,5V .....60

- Figure 4-25 : Variation de la composition d'électrolyte: image obtenue au MEB pour différents grossissements à une tension d'accélération de 15 kV; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,6V avec électrolyte support = 0,5M NaCl pour  $[Zn^{2+}] = [H_3PO_3] = 0,01M$ .....61
- Figure 4-26 : Variation de la composition d'électrolyte: spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100  $\mu m$  X 100  $\mu m$ ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,6V avec électrolyte support = 0,5M NaCl pour  $[Zn^{2+}] = [H_3PO_3] = 0,01M$ .....62
- Figure 4-27 : Diffractogramme de la couche mince obtenue par dépôt par méthode potentiostatique (1h, potentiel = -1,6 V) à partir de l'électrolyte 2 : le diffractogramme à identifier est superposé à différents diffractogrammes de référence : (a) ayant la meilleure correspondance, (b) d'espèces de zinc et phosphore.....64
- Figure 4-28 : Variation de la composition d'électrolyte: voltammétrie cyclique avec et sans espèces électroactives en présence d'électrolyte support = 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, potentiels limites = -2V à +0,5V, vitesse de balayage = 10 mv/s.....66
- Figure 4-29 : Variation de la composition d'électrolyte: voltammétrie cyclique pour différentes sources de Zn en présence d'électrolyte support = 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pour  $[Zn^{2+}] = 0,01M$ , potentiels limites = -2V à +0,5V .....67
- Figure 4-30 : Variation de la composition d'électrolyte: voltammétrie cyclique pour différentes sources de P en présence d'électrolyte support = 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pour  $[H_3PO_3] = 0,01M$ , potentiels limites = -2V à +0,5V .....68
- Figure 4-31 : Variation de la composition d'électrolyte: voltammétrie cyclique avec et sans espèces électroactives en présence d'électrolyte support = 0,5 M NaNO<sub>3</sub>, potentiels limites = -2V à +0,5V, vitesse de balayage = 10 mv/s.....70
- Figure 4-32 : Variation de la composition d'électrolyte: voltammétrie cyclique pour différentes vitesses de balayage en présence d'électrolyte support = 0,5 M NaNO<sub>3</sub>, pour  $[Zn^{2+}] = 0,01M$ , potentiels limites = -2V à +0,5V.....71
- Figure 4-33 : Variation de la composition d'électrolyte: voltammétrie cyclique pour différentes vitesses de balayage en présence d'électrolyte support = 0,5 M NaNO<sub>3</sub>, pour  $[Zn^{2+}] = [H_3PO_3] = 0,01M$ , potentiels limites = -2V à +0,5V .....72

- Figure 4-34 : Variation de la composition d'électrolyte: image obtenue au MEB pour différents grossissements à une tension d'accélération de 15 kV; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,4V avec électrolyte support = 0,5M NaNO<sub>3</sub> pour [Zn<sup>2+</sup>] = [H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>] = 0,01M ..... 73
- Figure 4-35 : Variation de la composition d'électrolyte: spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100 µm X 100 µm; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,4V avec électrolyte support = 0,5M NaNO<sub>3</sub> pour [Zn<sup>2+</sup>] = [H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>] = 0,01M..... 74
- Figure 4-36 : Diffractogramme de la couche mince obtenue par dépôt par méthode potentiostatique (1h, potentiel = -1,4 V) à partir de l'électrolyte 4 : le diffractogramme à identifier est superposé à différents diffractogrammes de référence d'espèces de zinc et phosphore. .... 75
- Figure 4-37 : Étude de l'influence du support : voltammétrie cyclique sur support de Cu pour différentes concentrations de Zn<sup>2+</sup> sans électrolyte support, [H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>] = 0.01M (pH = 2,5, T = 60°C), potentiels limites = -2V à +0,5V, vitesse de balayage = 10 mv/s..... 76
- Figure 4-38 : Apparence générale des dépôts obtenus (séries d'expériences B, C et D)..... 78
- Figure 4-39 : Exemple d'échantillon ayant un dépôt à 2 phases, 1 plus uniforme au centre, et 1 moins adhésive au bord ..... 78
- Figure 4-40 : Morphologie des dépôts obtenus au MEB (16 keV, X300, échelle de 500 µm) pour des conditions : [NaPO<sub>3</sub>]<sub>6</sub> = [ZnCl<sub>2</sub>] = 0,01 M, [ZnSO<sub>4</sub>] = 0,07 M, pH = 2,5, T = 60°C pour une tension de dépôt de -1,8 V en atmosphère désoxygénée ..... 78
- Figure 4-41 : Étude de l'électrodéposition sur un support de Cu: exemple de spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 16 kV pour une surface d'environ 100 µm X 100 µm; l'échantillon est obtenu par dépôt de 10 minutes à -1,3 V (série D<sub>2</sub>) pour [NaPO<sub>3</sub>]<sub>6</sub> = [ZnCl<sub>2</sub>] = 0.01 M, [ZnSO<sub>4</sub>] = 0.07 M, pH = 2.5, T = 60°C et en atmosphère désoxygénée ..... 79
- Figure 4-42 : Diffractogramme de la couche mince obtenue par dépôt par méthode potentiostatique (10 minutes, potentiel = -1,8 V) à partir de l'électrolyte 5 : le diffractogramme à identifier est superposé à différents diffractogrammes de référence : (a) du cuivre, (b) d'espèces de zinc et phosphore..... 82

## Liste des sigles et abréviations

CV	Voltammétrie cyclique ( <i>Cyclic Voltammetry</i> )
EDS	Analyse dispersive en énergie ( <i>Energy Dispersive Spectrometry</i> )
FTO	Oxyde d'étain dopé au fluor ( <i>Fluorine-doped tin oxide</i> )
ICP-OES	Spectrométrie d'émission optique avec plasma à couplage inductif ( <i>Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy</i> )
ITO	Oxyde d'étain dopé à l'indium ( <i>Indium-doped tin oxide</i> )
MEB	Microscope électronique à balayage
PV	Photovoltaïque
XRD	Diffraction X ( <i>X-ray diffraction</i> )

## LISTE DES ANNEXES

Annexe A – Diagrammes de Pourbaix .....	96
Annexe B – Caractérisation XRD : Résultats détaillés .....	116

## CHAPITRE 1 INTRODUCTION

### 1.1 Introduction générale

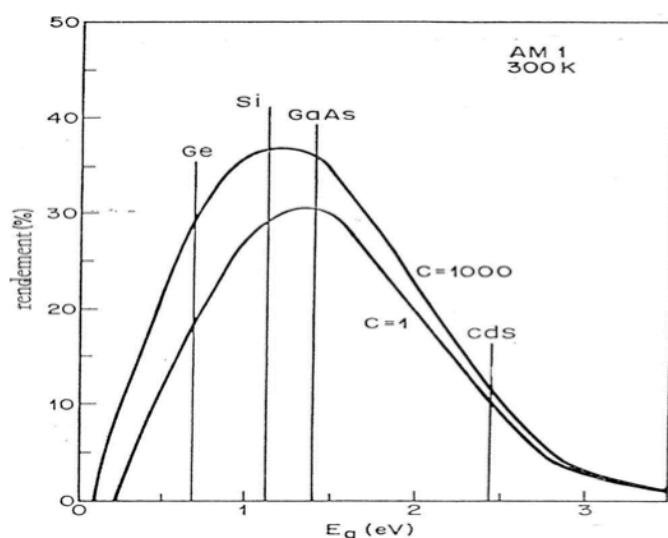
Dans un contexte où les besoins énergétiques de la planète augmentent et les contraintes environnementales se font de plus en plus pressantes, l'énergie solaire – sous toutes ses formes, et particulièrement le photovoltaïque (PV) – représente une alternative prometteuse aux énergies fossiles. La ressource solaire est en effet abondante, inépuisable et gratuite, et le photovoltaïque permet une conversion directe de la lumière en électricité dans des modules relativement faciles à opérer et ne générant pas de pollution pendant le fonctionnement. Toutefois, l'utilisation à grande échelle du PV est conditionnée par sa compétitivité: le cout du PV était estimé à 11 ¢/kWh en 2013, contre une valeur cible de 6 ¢/kWh d'ici 2020 [1]. Le déploiement du PV passe donc par la mise en place de solutions permettant l'amélioration des rendements de conversion et la réduction des couts.

Dans une cellule PV, la conversion de la lumière en électricité repose sur l'effet photovoltaïque, qui résulte de l'interaction entre la lumière, constituée de paquets d'énergie (les photons), et les matériaux semiconducteurs, caractérisés dans leur structure par l'existence d'une bande d'énergie interdite,  $E_G$ . Lorsqu'elle est absorbée dans le semiconducteur, la lumière incidente peut transférer une partie de son énergie aux électrons du matériau. Sous certaines conditions, notamment lorsque l'énergie transmise est supérieure à la valeur de la bande interdite, les électrons peuvent effectuer une transition de bandes : il y'a alors génération de porteurs de charges de signes opposés, à savoir des électrons la bande de conduction et des trous dans la bande de valence. Dans le cas général, le retour à l'équilibre se fait après un certain temps par recombinaison des porteurs de charges. Dans le cas d'une cellule PV, il existe à l'intérieur de la cellule un champ électrique ou de façon équivalente, une barrière de potentiel – par exemple celui d'une jonction p-n – qui force la séparation des porteurs de charges à l'intérieur de la cellule et limite le processus de recombinaison spontané. Les charges séparées contribuent à l'établissement d'une différence de potentiel aux bornes de la cellule, qui peut alors fournir du travail électrique à un circuit extérieur et alimenter une charge.

L'efficacité de conversion globale d'une cellule PV dépend alors de la quantité de lumière incidente et de sa longueur d'onde, et de l'efficacité des processus d'absorption, de séparation et



de collection de charges. Ces processus sont à leur tour fortement influencés par les caractéristiques du matériau absorbeur : en particulier, la valeur de la bande interdite détermine les longueurs d'onde absorbées, et sa structure (directe ou indirecte) influence les mécanismes et l'efficacité d'absorption optique. Pour une cellule PV à homojonction p-n simple, la limite de Shockley-Queisser (Figure 1-1) prédit une efficacité de conversion maximale de l'ordre de 33%, obtenue pour une valeur de bande interdite autour de 1,5 eV. L'absorbeur a également un impact direct sur les coûts du PV, puisque ses propriétés déterminent les quantités de matériau nécessaires et les procédés d'élaboration applicables.



*Description : Rendement idéal  
d'une cellule solaire à 300 K  
pour AM1 ( $c=1$ , 925 W/m²) et  
AM1000 (925 W/m²)*

*Source : Savadogo, O. «  
Technologies solaires  
photovoltaïques », Notes de  
cours, Été 2013. École  
Polytechnique de Montréal*

Figure 1-1 Rendement de conversion photovoltaïque idéal : limite de Shockley-Queisser

Ainsi, bien que différentes stratégies soient envisagées pour répondre à l'impératif d'accroissement d'efficacité et réduction de coûts du PV (notamment les technologies de couches minces, les cellules organiques, cellules tandem, concentrateurs solaires), l'importance de l'absorbeur demeure fondamentale. Et à l'état actuel de l'art, aucun des matériaux utilisés dans l'industrie n'est totalement satisfaisant : le silicium est abondant, mais sa bande interdite est telle que son efficacité est en dessous du maximum théorique atteignable. De plus, le procédé d'élaboration associé au silicium cristallin est coûteux, et le silicium amorphe présente une certaine dégradation de performance avec le temps. Les matériaux de seconde génération tels que GaAs, CIGS ou CdTe permettent d'atteindre des efficacités théoriques plus élevées, mais leur

utilisation en masse est limitée par plusieurs autres facteurs, notamment la rareté de l'indium, du gallium et du tellure, et la toxicité de l'arsenic et du cadmium.

Le phosphure de zinc ( $\text{Zn}_3\text{P}_2$ ) présente plusieurs propriétés d'intérêt pour un matériau absorbeur : sa bande interdite est à structure directe et située à l'optimum de conversion du spectre solaire (1,5 eV), son coefficient d'absorption important permet l'utilisation de couches minces, et ses constituants sont abondants, non toxiques et peu onéreux. À l'état de l'art, le matériau est synthétisé par voies physicochimiques à température et pression élevées, et démontre des rendements de conversion en hétérojonction allant jusqu'à 2% limités par la qualité de la jonction. Quelques travaux de recherche récents reportent des essais de préparation à basses températures; parmi les techniques envisagées, l'électrodéposition en solution aqueuse présente l'avantage d'être peu coûteuse, non polluante et facilement reproductible à grande échelle. Ainsi, l'application de l'électrodéposition à la préparation de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  apporterait une contribution significative à long-terme pour l'amélioration de l'accessibilité au PV.

Toutefois, la faisabilité de l'électrodéposition de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  n'est pas encore clairement démontrée et mise en évidence sans équivoque. Ainsi, en utilisant des conditions expérimentales similaires, les 2 articles trouvés dans la littérature arrivent à des conclusions différentes : *Soliman et Al.* [2] indique l'obtention de couches minces  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ , mais sans aucune application photovoltaïque subséquente reportée. À l'opposé, *Nose et Al.* [3] conclut que la formation du  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  est empêchée en raison de la cinétique rapide du zinc, et recommande un ajustement des conditions expérimentales – notamment par l'addition de complexes à l'électrolyte – de façon à augmenter l'activité et la cinétique du phosphore.

## 1.2 Objectifs de la recherche

Étant donné que la faisabilité de l'électrodéposition du  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  n'est pas clairement établie dans la littérature, l'objectif visé dans le cadre de cette recherche est d'étudier les conditions donnant lieu au dépôt de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  en solution aqueuse sur un support de verre conducteur.

Plus spécifiquement, l'expérience initiale trouvée dans la littérature est d'abord reproduite afin de vérifier la formation ou non  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ . Ensuite, partant de ces conditions initiales d'expérimentation (composition d'électrolyte, support et pH), certains paramètres ayant un impact sur la cinétique

de formation du  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  – notamment la composition d'électrolyte et le support de dépôt – sont modifiés et l'effet sur l'obtention d'un dépôt est étudié. Les conditions d'obtention d'un dépôt sont d'abord étudiées de façon théorique à partir des diagrammes de Pourbaix, et ensuite observées en pratique par voltammétrie cyclique.

### **1.3 Organisation du mémoire**

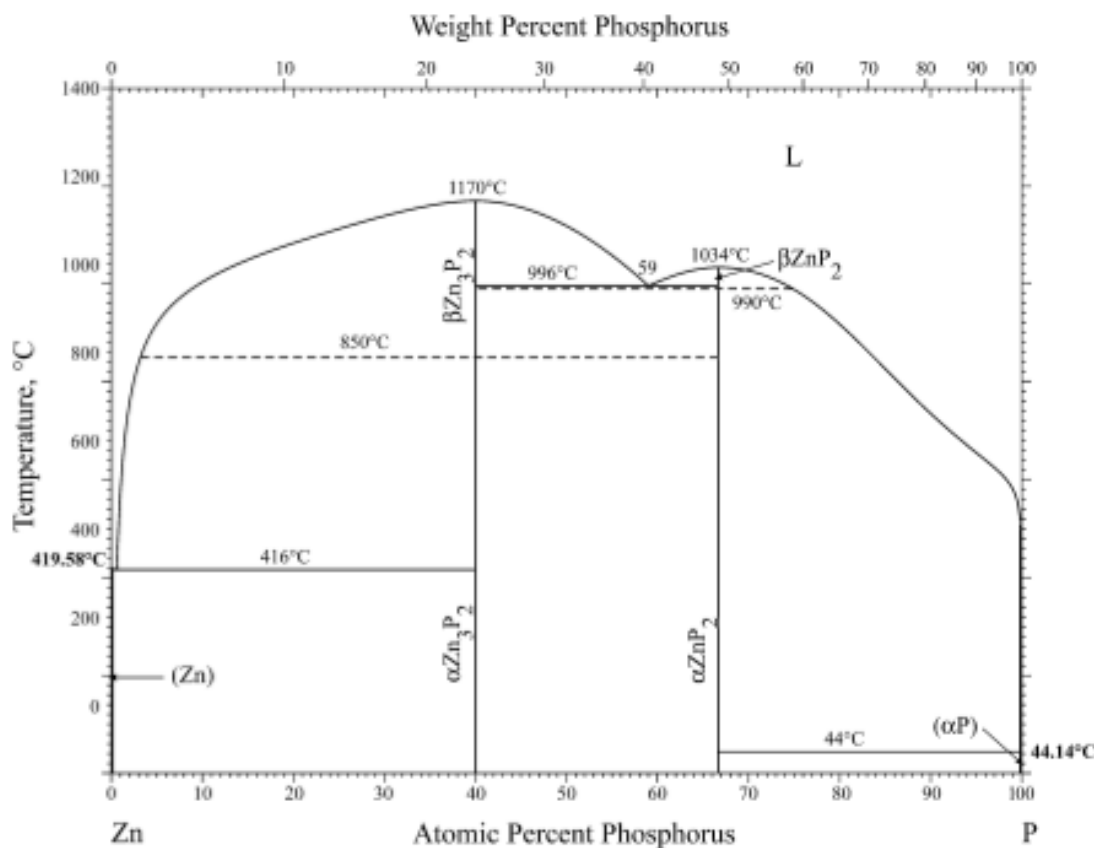
Ce mémoire est organisé en 6 chapitres. Le Chapitre 1 (le présent chapitre) présente l'introduction et les objectifs de recherche. Le Chapitre 2 constitue une revue de littérature sur le  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  et sur l'électrodéposition de phosphures métalliques. Le Chapitre 3 présente la méthodologie de recherche et la méthodologie expérimentale utilisées. Viennent ensuite la présentation et l'analyse des résultats (Chapitre 4) et la discussion (Chapitre 5). Le bilan de la recherche et les recommandations pour des recherches futures sont formulées dans la conclusion (Chapitre 6).

## CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE SUR $\text{Zn}_3\text{P}_2$

### 2.1 $\text{Zn}_3\text{P}_2$ : propriétés et état de l'art

#### 2.1.1 Diagramme de phase et structure cristalline

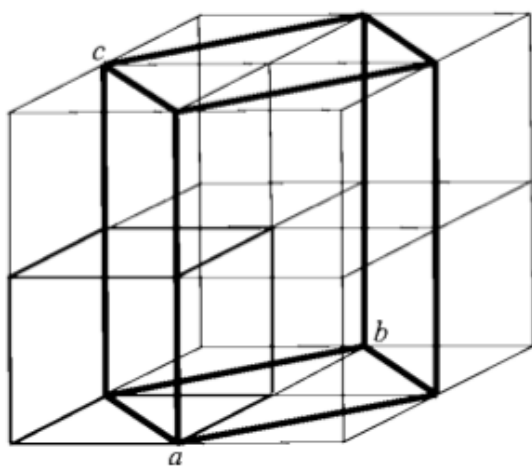
Le diagramme de phase du système Zn – P calculé dans la littérature [4] à partir de données expérimentales est présenté à la Figure 2-1. Il est possible de distinguer quatre composés de zinc et phosphore, qui ont été identifiés dans la littérature [5][6] comme des propriétés semi-conductrices:  $\alpha\text{-Zn}_3\text{P}_2$ ,  $\beta\text{-Zn}_3\text{P}_2$ ,  $\alpha\text{-ZnP}_2$  et  $\beta\text{-ZnP}_2$ . Les composés  $\alpha\text{-Zn}_3\text{P}_2$  et  $\alpha\text{-ZnP}_2$  sont stables à basses températures et existent comme phases distinctes pour des contenus atomiques de phosphore respectivement égaux à 40% et 66,6%. Cette recherche s'intéresse spécifiquement au  $\alpha\text{-Zn}_3\text{P}_2$ , et dans les chapitres qui suivent, le terme  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  fait référence au  $\alpha\text{-Zn}_3\text{P}_2$ .



Source : Reference [4]

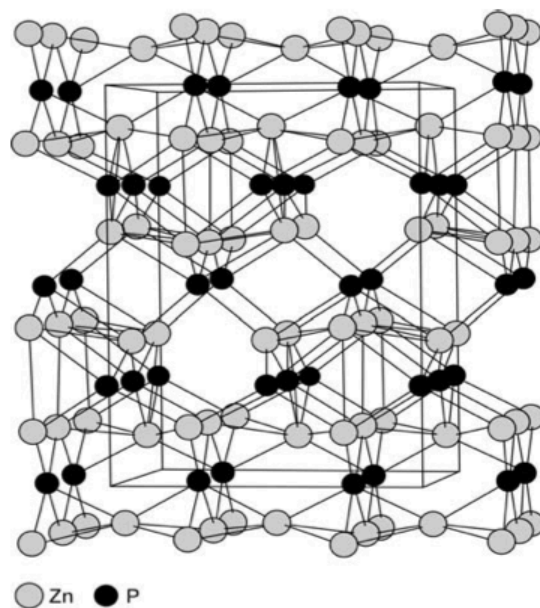
Figure 2-1 : Diagramme de phase du système Zn – P

Le  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  ( $\alpha\text{-Zn}_3\text{P}_2$ ) possède une **structure cristalline** pseudo-cubique à face centrée (cfc), avec une symétrie tétragonale de paramètres  $a = b = 8,0785 \text{ \AA}$ , et  $c = 11,3966 \text{ \AA}$  ([7][8]): la structure cfc correspond à l'arrangement des atomes de phosphore, et les atomes de zinc occupent les  $\frac{3}{4}$  des vides tétraédriques de la structure. Les Figure 2-2 et Figure 2-3 illustrent la symétrie tétragonale et la structure du  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ .



*Source : Reference [8]*

Figure 2-2 : Relation entre les systèmes cristallins cubique et tétragonal



*Source : Reference [8]*

Figure 2-3 Structure cristalline du  $\text{Zn}_3\text{P}_2$

### 2.1.2 Propriétés optoélectroniques

Les calculs de structure de bande et les mesures d'absorption optiques indiquent que le  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  possède une bande interdite à structure directe autour de 1,5 eV ([9][10][11]). Le coefficient d'absorption optique du  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  est de l'ordre de  $10^4$  à  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  pour le spectre visible [12].

La conductivité est de type p, dominée par les atomes interstitiels de phosphore dont l'enthalpie de formation est relativement faible et qui agissent comme des accepteurs ([13][14]). Bien qu'aucune recherche ne reporte la synthèse de n- $\text{Zn}_3\text{P}_2$ , certains travaux mettent en évidence la

possibilité de conductivité n, notamment par la formation d'une homojonction par diffusion de magnésium [15].

Les travaux de recherche [12] reportent des résistivités de l'ordre de 100 à  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  variables en fonction des conditions de préparation du matériau, et pouvant être contrôlées par des techniques de recuit en atmosphère de zinc ou phosphore ou de dopage par diffusion d'argent [14][16]. La mobilité et la durée de vie des porteurs minoritaires (électrons) donnent lieu à des longueurs de diffusion de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  ([12][14][17]). Il est établi que les défauts de surface et les joints de grains possèdent des vitesses de recombinaison lentes et n'ont pas d'effet majeur sur les performances du matériau [14].

### 2.1.3 Préparation de $\text{Zn}_3\text{P}_2$

Le  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  a été déjà préparé sous forme monocristalline, polycristalline, amorphe, de couches minces, et plus récemment sous forme de nanostructures [12][18][19]. Les propriétés du  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  sont influencées par l'arrangement cristallin, et des largeurs de bande interdite importantes de l'ordre de 2 eV sont reportées dans le cas des couches amorphes [20] et des nanoparticules [19].

Les cristaux et couches minces sont principalement préparés par voies physicochimiques, notamment par pulvérisation sous vide, évaporation/transport de vapeur à haute température et épitaxie en phase vapeur, à partir de précurseurs de Zn et P, ou de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  (cas des couches minces déposées par évaporation) [14][17][20]. La synthèse par dépôt en phase vapeur organométallique à partir de phosphine et diethylzinc a également été reportée [12]. De façon générale pour les techniques précédentes, les conditions de dépôts impliquent des températures de l'ordre de 550°C – 800°C et des basses pressions allant jusqu'à  $10^{-6}$  torr. La synthèse est typiquement suivie d'une étape de recuit à haute température qui résulte en une amélioration de la cristallinité et des propriétés.

Des nanoparticules (NPs) ont été préparées par reflux chimique [12], et procédé sol gel [19] à partir de précurseurs de trioctylphosphine (TOP) et diméthylzinc à des températures de l'ordre de 300 – 400°C. *Luber et al.* [19] reporte l'utilisation des nanoparticules de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  pour la fabrication de couches minces par enduction centrifuge suivie de recuit à haute température. Les

performances PV des couches minces obtenues sont toutefois limitées par la présence d'une couche de phosphore (déposée pendant la synthèse des NPs) qui entraîne une passivation des NPs de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ .

Des supports variés sont utilisés dans la préparation de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ , notamment le verre et verre conducteur, mica, et des supports de ZnSe, GaAs dans le cas des couches préparées pour des hétérojonctions. La nature et l'orientation cristalline du support utilisé semble avoir un impact sur la résistivité des couches minces : dans le cas particulier du GaAs, semble résulter en des longueurs de diffusion plus courtes [16].

### 2.1.4 Performances photovoltaïques

Le  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  (polycristallin et couches minces) a été employé dans des jonctions de Schottky avec des efficacités de conversion allant jusqu'à 6% [14][21]. Des résultats expérimentaux démontrent toutefois que la valeur obtenue représente le maximum de rendement pouvant être obtenu à partir d'une jonction de Schottky [22].

Quelques travaux reportent la formation d'une homojonction par diffusion du Mg dans des couches minces de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  lorsque qu'une jonction de Schottky Mg/ $\text{Zn}_3\text{P}_2$  est chauffée à l'air [15][17]. Cependant, l'homojonction est caractérisée par une instabilité de ses propriétés, due au coefficient de diffusion élevé du Mg dans le  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ . La diffusion du Mg entraîne une augmentation de la profondeur de la jonction et donc une diminution de l'efficacité de collection des porteurs de charges.

Plusieurs hétérojonctions de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  ont également été étudiées; étant donné la conductivité p du  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ , le partenaire de jonction idéal pour applications PV serait un semiconducteur n, de bande interdite plus importante que celle de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  (de façon à servir comme fenêtre dans la cellule solaire), et possédant une affinité électronique similaire à celle de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ . Les matériaux étudiés dans la littérature inclut ZnO [23], CdS, ZnSe et (CdZn)S [14]. De façon générale, le courant de court-circuit et l'efficacité de la jonction semblent être limités par les propriétés du partenaire de jonction : le ZnSe est notamment caractérisé par des résistivités importantes, et les jonctions  $\text{Zn}_3\text{P}_2/\text{ZnO}$  et  $\text{Zn}_3\text{P}_2/(\text{CdZn})\text{S}$  sont caractérisées par des densités importantes d'états d'interface et

des taux de recombinaison élevés à l'interface. Le rendement maximum reporté est obtenu pour la jonction  $\text{Zn}_3\text{P}_2/\text{ZnO}$  et est de l'ordre de 2% [23].

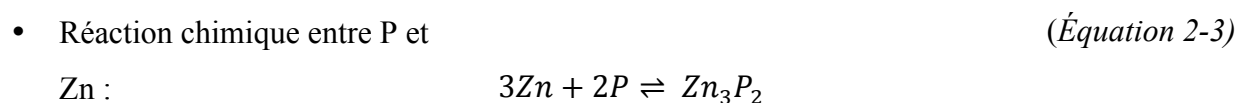
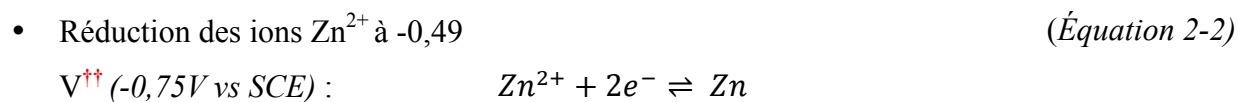
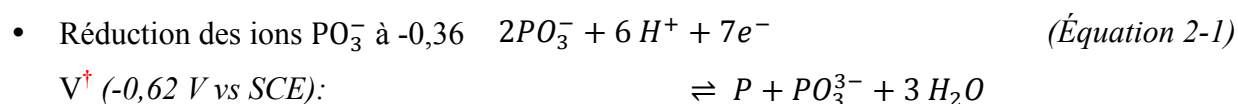
### 2.1.5 Conclusion de la section 2.1

Les propriétés optoélectronique de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  écrites ci-dessus en font un matériau idéal pour les applications PV, et les performances photovoltaïques reportées dans la littérature sont prometteuses. À l'état actuel de l'art, 2 axes de recherche principaux sont d'intérêt pour son utilisation à grande échelle: les procédés de préparation pouvant facilement être mis à l'échelle industrielle (notamment les procédés de préparation à basses températures comme l'électrodéposition), et les hétérojonctions (matériaux partenaires et techniques de préparation).

## 2.2 Électrodéposition de $\text{Zn}_3\text{P}_2$

Tous les potentiels de dépôt indiqués dans cette section sont exprimés par rapport à l'électrode standard d'hydrogène (SHE).

*Soliman et al.* [2] indique l'obtention dépôt de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  sur un support de verre conducteur dopé à l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) à partir d'une solution aqueuse contenant un mélange de sels de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ) et d'hexametaphosphate de sodium ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub>. Le dépôt est observé en région cathodique pour des potentiels inférieurs à -0,49 V (-0,75 V vs SCE) et un pH = 2,5. *Soliman et al.* [2] suggère que le dépôt de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  procède par codéposition de Zn et P selon le mécanisme suivant:





†, †† Il est à noter que les potentiels des réductions et la stœchiométrie de l'(*Équation 2-1*) tels que reportés dans l'article de Soliman et al. [2] ne correspondent pas aux informations standards de la série électrochimique : le potentiel indiqué pour la réduction des ions  $\text{Zn}^{2+}$  est de -0,49V, alors que le potentiel standard dans la littérature est de l'ordre de -0,8V. L'équation recopiée ici a été modifiée pour équilibrer les charges et les atomes. L'équation originale de l'article était :  $4\text{PO}_3^- + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{P} + 3\text{PO}_3^{3-}$ .

Les couches minces sont préparées par dépôt par méthode potentiostatique de 1h à -0,54 V ( $\approx -0,8\text{V vs SCE}$ ) à  $90^\circ\text{C}$  suivi d'un recuit de 1h à  $300^\circ\text{C}$  en atmosphère d'azote, et caractérisées par MEB, EDS, XRD. La qualité (stœchiométrie et cristallinité) des couches est influencée par la température de dépôt et la composition de l'électrolyte, notamment par le rapport des concentrations  $[\text{Zn}]/[\text{P}]$  et la concentration de l'électrolyte en ions chlorure  $[\text{Cl}^-]$ .

Les réactions indiquées par *Soliman et al.* ne correspondent pas à ce qui serait attendu à partir des prédictions thermodynamiques. Le  $\text{PO}_3^-$  n'est pas la forme stable du phosphore en milieu acide, et puisque le potentiel standard du couple  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  est de -0,8 V, la réduction des  $\text{Zn}^{2+}$  ne devrait pas normalement être observée à -0,49 V comme reporté. De plus, dans l'interprétation de ses résultats, *Soliman et al.* ne tiennent pas compte de la stabilité du support de verre dopé avec l'oxyde d'étain en milieu acide, ce qui rajoute une certaine incertitude aux conclusions. L'analyse thermodynamique du système  $\text{Sn} - \text{H}_2\text{O}$  (voir Section 4.1) indique en effet qu'une réduction de l'oxyde  $\text{Sn}_2\text{O}$  devrait se produire autour de -0,3 V vs SCE ( $-0,5\text{ V vs SHE}$ ). Il est donc possible que la réaction attribuée à la formation de P corresponde en réalité à un dépôt de Sn, et que la formation de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  ne se soit pas réellement produite. De plus, la proximité de certains pics de diffraction principaux de Sn et  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  indiqués dans les travaux de *Nose et al.* [3] contribue également à l'incertitude quant à la nature du dépôt obtenu.

En effet en utilisant des conditions d'électrodéposition similaires à celles de *Soliman et al.*, *Nose et al.* [3] obtient un dépôt qu'il attribue plutôt à la réduction de  $\text{SnO}_2$  en Sn, notamment sur la base de la caractérisation XRD. Cette hypothèse est renforcée par le fait qu'aucun dépôt n'est observé à -0,5 V lorsque le support de verre est remplacé par une électrode d'or (couche d'or déposée sur du cuivre). Les analyses de voltammétrie cyclique conduites sur l'électrode de Au permettent d'identifier une réaction autour de -0,8 V attribuée à la formation de AuZn par caractérisation XRD. *Nose et al.* conclut que la formation de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  est limitée par une cinétique

rapide de la réaction de réduction des ions  $Zn^{2+}$  et une cinétique lente (réduction difficile) du P dans la région tension-pH considérée. La réduction de la cinétique des ions  $Zn^{2+}$  par l'utilisation d'un agent complexant ou d'un ligand est recommandée afin de penser avoir une électrodéposition de  $Zn_3P_2$ .

En supposant que la formation de  $Zn_3P_2$  procède effectivement par codéposition de Zn et P, l'action sur les activités des espèces électroactives pourrait effectivement permettre de rapprocher les potentiels de dépôt et contrôler la codéposition. Toutefois, *Nose et al.* ne tient pas compte de l'influence du support sur la cinétique des réactions, qui pourtant peut être un facteur déterminant pour la surtension d'activation. Ainsi, les résultats observés sur le support de Au ne sont pas nécessairement directement transposables au support de verre.

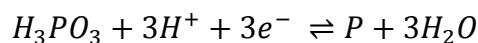
## Conclusion de la Section 2.2

Aucun de ces 2 articles qui traitent de l'électrodéposition de  $Zn_3P_2$  ne permet de conclure sans équivoque sur la faisabilité – ou la non-faisabilité – de l'électrodéposition de phosphure de zinc. Dans le cas du dépôt sur du verre conducteur, la proximité des pics de diffraction du  $Zn_3P_2$  et Sn contribue à augmenter l'incertitude sur la caractérisation du dépôt obtenu (lorsqu'il y'en a un).

Si l'électrodéposition est effectivement possible, les articles suggèrent que la formation de  $Zn_3P_2$  procède par codéposition de Zn et P, selon le mécanisme détaillé ci-dessous (en milieu acide) :

- Réduction de  $H_3PO_3$  en P (réaction en pH acide) :

(Équation 2-4)

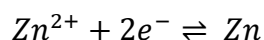


$$E_{H_3PO_3/P}^{Eq} = E_{H_3PO_3/P}^0 + \frac{RT}{3F} \ln \frac{a_{H_3PO_3} a_{H^+}^3}{a_P} \approx -0,4 \text{ V} - 0,06 \text{ pH} + 0,02 \ln a_{H_3PO_3} \text{ (V vs SHE)},$$

la tension standard de  $E_{H_3PO_3/P}^0$  donnée dans la littérature étant de l'ordre de -0,4 V [24].

- Réduction de  $Zn^{2+}$  en Zn

(Équation 2-5)

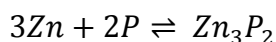


$$E_{Zn^{2+}/Zn}^{eq} = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}} \approx -0,8 \text{ V} + 0,03 \ln a_{Zn^{2+}} \text{ (V vs SHE) },$$

la tension standard de  $E_{Zn^{2+}/Zn}^0$  donnée dans la littérature étant de l'ordre de -0,8 V [24].

- Réaction chimique entre Zn et P

(Équation 2-6)

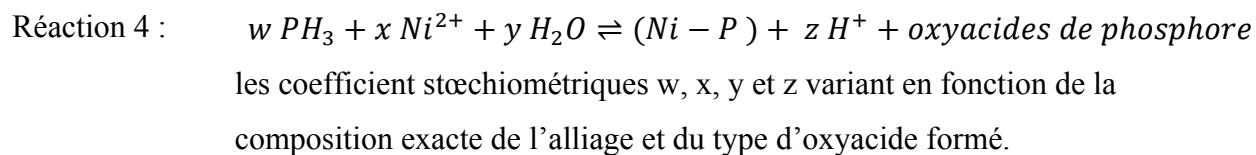
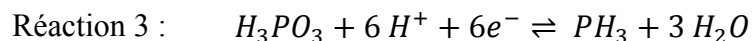
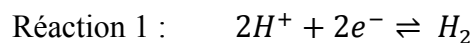


## 2.3 Électrodéposition de phosphures métalliques

L'objectif de cette section est de recenser succinctement les pratiques en ce qui a trait à l'électrodéposition de phosphures métalliques en général. Quelques articles trouvés dans la littérature traitent de l'électrodéposition de phosphure d'indium (InP) pour des applications photovoltaïques [25], et de l'électrodéposition d'alliages de Nickel-Phosphore (Ni-P) et Cobalt – Phosphore (Co-P) pour des applications de placage et d'électroplacage qui sont autres que photovoltaïques [26][27].

Dans le cas de l'InP, les couches minces sont préparées en 2 étapes : il y'a d'abord électrodéposition de l'indium (sur support de molybdène) à partir d'une solution aqueuse de chlorure d'indium  $InCl_3$ . Le phosphore est ensuite incorporé par diffusion : la couche mince est recuite à température élevée ( $750^{\circ}C$ ) dans une atmosphère de phosphine et d'hydrogène.

Dans le cas du Ni-P et Co-P, les alliages sont directement déposés par réduction cathodique à partir d'une solution aqueuse de sels de métaux ( $NiSO_4$ ,  $NiCl_2$ ,  $CoCl_2$ ), d'acide phosphoreux ( $H_3PO_3$ ) et d'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ). Des pH entre 0,5 et 2,0 sont utilisés. Il a été prouvé expérimentalement que les phosphites et hypophosphites sont les meilleures sources de phosphore pour ce type d'électrodéposition; l'acide phosphorique ne contribue pas directement au dépôt de phosphore et agit plutôt comme tampon pour le pH. Les recherches sur le mécanisme de dépôt [27] suggèrent que la phosphine ( $PH_3$ ) est un intermédiaire dans la formation du Ni-P; les réactions mises en jeu dans le processus sont indiqués ci-dessous :



### Conclusion de la Section 2.3

Bien que les conditions d'électrodéposition d'autres phosphures métalliques ne soient pas nécessairement directement transposables à la préparation de  $Zn_3P_2$ , il semble que les précurseurs recommandés pour la composition de l'électrolyte sont les chlorures de métal (souvent en combinaison avec les sulfates de métal) pour le métal, et les phosphites et hypophosphites pour le phosphore. Il semble également que la phosphine  $PH_3$  joue un rôle d'intermédiaire important, que la synthèse se fasse en une seule ou en plusieurs étapes.

## CHAPITRE 3 EXPÉRIMENTATION

### 3.1 Méthodologie expérimentale

Considérant que la formation de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  procède par codéposition de Zn et P, le but de l'expérience en pratique est d'égaliser les potentiels de dépôt respectifs de Zn et de P par action sur la composition de l'électrolyte et le support de dépôt, qui ont une influence sur les potentiels d'équilibre et les surtensions d'activation des réactions de l'(*Équation 2-4*) et de l'(*Équation 2-5*). Dans un premier temps, l'expérience initiale trouvée dans la littérature est reproduite ; dans ce cas, l'électrolyte est constitué uniquement de précurseurs de Zn et de P, et le dépôt se fait sur un support d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) en pH acide (pH = 2,5). Ensuite, différents électrolytes support – 0,5M NaCl, 0,5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et 0,5M  $\text{NaNO}_3$  – sont ajoutés à l'électrolyte afin d'en augmenter la conductivité. De façon générale, il n'est pas attendu que l'électrolyte support ait un effet sur les potentiels de dépôt des espèces électroactives; toutefois, dans certains cas, l'adsorption des anions peut avoir une influence sur la surtension d'activation. Finalement, les conditions de dépôt sont étudiées sur un support de Cu; le cuivre est employé en raison de ses propriétés intermédiaires en ce qui a trait à la surtension de la réaction de dégagement d'hydrogène et au courant d'échange [28]. Différentes sources de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$  et  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) et de phosphore ( $(\text{NaPO}_3)_6$  et  $\text{NaPO}_2\text{H}_2$ ) sont considérées dans les expériences. Les sources de zinc sont considérées équivalentes, et utilisées en fonction de l'anion de l'électrolyte support. Le  $\text{NaPO}_2\text{H}_2$  est utilisé dans certains cas pour vérifier si les hypophosphites constituent de meilleures sources de phosphore pour l'expérience. Les concentrations des précurseurs sont initialement ajustées de sorte que la concentration des espèces électroactives soit de 0.01M ( $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{H}_3\text{PO}_3] = 0.01\text{M}$ ), et sont modifiées en fonction des observations expérimentales. Le Tableau 3-1 résume les conditions étudiées dans les expériences.

Pour chaque expérience, les diagramme de Pourbaix obtenus à partir du logiciel FACT-SAGE permettent dans un premier temps de prédire le comportement thermodynamique du système Zn – P –  $\text{H}_2\text{O}$  et d'identifier les zones de stabilité du  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ . La stabilité des supports et la composition de l'électrolyte sont considérées dans l'analyse thermodynamique afin de tenir compte des interactions qui pourraient se produire entre les différentes espèces et conduire à des produits différents du  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ . Dans un second temps, la voltammétrie cyclique permet de façon

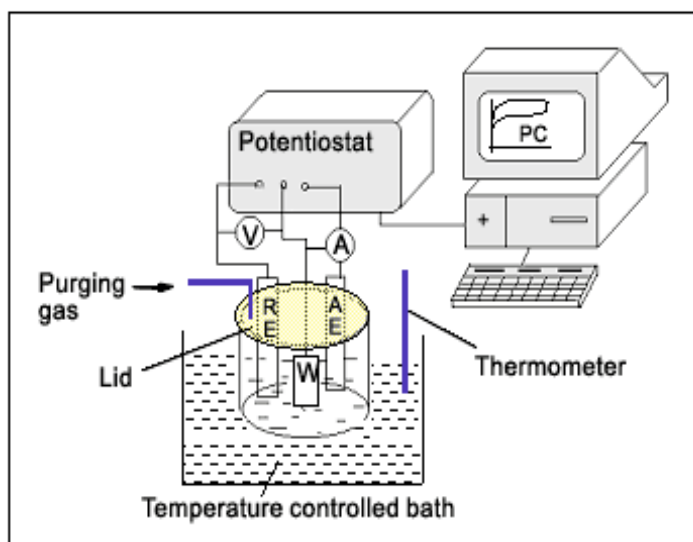
expérimentale d'identifier les réactions chimiques se produisant aux interfaces et de cibler les potentiels pouvant donner lieu au dépôt de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ . La nature des espèces ayant réagi ou la nature des dépôts observés est confirmée par un dépôt par méthode potentiostatique suivi d'une caractérisation MEB + EDS, XRD et ICP dans certains cas.

Tableau 3-1 : Résumé des principales conditions d'électrodéposition étudiées pour la recherche

	Support de dépôt	Composition de l'électrolyte			pH
		Électrolyte support	Source de Zn	Source de P	
Reproduction de l'expérience initiale de la littérature					
Expérience 1	FTO	Aucun	ZnCl <sub>2</sub>	(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	2,5
Étude de l'effet de la variation de conditions expérimentales sur l'obtention d'un dépôt					
Expérience 2	FTO	0,5M NaCl	ZnCl <sub>2</sub>	(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	2,5
Expérience 3	FTO	0,5M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ZnSO <sub>4</sub>	(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	2,5
Expérience 4	FTO	0.5M NaNO <sub>3</sub>	ZnNO <sub>3</sub>	(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	2,5
Expérience 5	Cu	Aucun	ZnCl <sub>2</sub>	(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	2,5

Le montage expérimental utilisé pour la réalisation des expériences de voltammétrie cyclique et des dépôts par méthode potentiostatique est celui d'une cellule électrochimique typique à 3 électrodes, représenté à la Figure 3-1. Le montage comprend une électrode de travail constituée du support d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) ou d'une feuille de cuivre sur lequel les couches minces sont déposées, une électrode de référence ( $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Sat. KCl}$ ) dont le potentiel standard est de +0,197 V vs SHE, et un fil de platine comme électrode auxiliaire. S'il y'a lieu, l'utilisation d'une grille de platine comme électrode auxiliaire permettrait d'augmenter la surface active de l'électrode, et donc d'augmenter le courant qu'il est possible de faire passer dans la cellule (dans le cas où le courant n'est pas limité par la cinétique de réactions à l'électrode de travail). Un potentiostat (modèle *Princeton Applied Research 273A*) et un ordinateur sont utilisés pour le contrôle des paramètres électrochimiques d'électrodéposition. La température de l'électrolyte est mesurée à l'aide d'un thermomètre et contrôlée par un thermostat à circulation (de type *Polystat*) qui permet le contrôle de la température entre 20°C et 95°C. Une arrivée de gaz qui permet

notamment la désoxygénation au nitrogène de l'électrolyte, notamment dans le cas où les dépôts se font sur le support de cuivre.



**Description :** les éléments du montage expérimental sont : électrode de travail (W), électrode de référence (RE), électrode auxiliaire (AE), potentiostat, ordinateur

**Source :** <http://www.twi-global.com/technical-knowledge/published-papers/coatings-for-offshore-applications-by-high-velocity-wire-flame-spraying-april-2005/>

Figure 3-1 : Schéma de principe du montage expérimental pour l'électrodéposition de  $Zn_3P_2$

Toutes les expériences sont effectuées à température ambiante. Des agents de grade chimique et de pureté  $\geq 99\%$  sont utilisés. Les espèces sont dissoutes dans de l'eau dé-ionisée milli-Q de résistivité  $18,3 \text{ M}\Omega$  à température ambiante. Le pH des solutions est mesuré au pH-mètre et ajusté à 2,5 à température ambiante par ajout de 10% HCl ou 10N NaOH.

Les échantillons de FTO utilisés sont de résistivité  $6 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ , et la surface utilisée pour le dépôt est de  $1 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ . Avant dépôt, les supports sont traités par immersion dans de l'acétone (10 min), rinçage à l'eau dé-ionisée, immersion dans de l'acide nitrique concentré (10 min) et rinçage à l'eau dé-ionisée. Un traitement similaire est appliqué aux supports de cuivre, mais avec de l'acide nitrique dilué; la surface des échantillons est de  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ .

Le Tableau 3.2 résume la liste des expériences effectuées pour la recherche.

Tableau 3.2: Liste des expériences effectuées au laboratoire

	Numéro	Composition de la solution (mol/L)					Expériences		Caractérisation			
		[ZnCl <sub>2</sub> ]	[ZnSO <sub>4</sub> ]	[Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	[(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] ×6	[NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ] Ratio [Zn]/[P]	CV <sup>1</sup>	Dépôt	MEB	EDS <sup>2</sup>	XRD	ICP
S U P P O R T  D E  F T O	<b>CARACTÉRISATION DU SUPPORT</b>											
		----	----	----	----	----	x	x	✓	✓	----	----
	<b>EXPÉRIENCE 1 – ÉLECTROLYTE SUPPORT : AUCUN</b>											
		0,01	----	----	0,01	----	✓	-1,4 V	✓	✓	✓	✓
		0,05	----	----	0,01	5	✓				----	----
		0,05	----	----	0,05	1	✓				----	----
	<b>EXPÉRIENCE 2 – ÉLECTROLYTE SUPPORT : 0,5 M NaCl</b>											
		----	----	----	----	----	✓	-1,1 V	✓	✓	----	----
								-1,4 V	✓	✓	----	----
		0,01	----	----	----	----	✓	----	----	----	----	----
		0,05	----	----	----	----	✓	----	----	----	----	----
		----	----	----	0,01	----	✓	----	----	----	----	----
		----	----	----	0,05	----	✓	----	----	----	----	----
		----	----	----	----	0,01	✓	----	----	----	----	----
		----	----	----	----	0,05	✓	----	----	----	----	----
		0,01	----	----	0,01	1	✓	-1,2 V	✓	✓	----	----
								-1,6 V	✓	✓	✓	✓
								-1,75 V	✓	✓	----	----
		0,01	----	----	----	0,01	✓	-1,3 V	✓	✓	----	----
		0,05	----	----	0,05	1	✓	----	----	----	----	----
	<b>EXPÉRIENCE 3 – ÉLECTROLYTE SUPPORT : 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>											
		----	----	----	----	----	✓	----	----	----	----	----
		0,01	----	----	----	----	✓	----	----	----	----	----
		----	0,01	----	----	----	✓	----	----	----	----	----
		----	----	0,01	----	----	✓	----	----	----	----	----
		----	----	----	0,01	----	✓	----	----	----	----	----
		----	----	----	----	0,01	✓	----	----	----	----	----
	<b>EXPÉRIENCE 4 – ÉLECTROLYTE SUPPORT : 0,5 M NaNO<sub>3</sub></b>											
		----	----	----	----	----	✓	-1,3 V	✓	----	----	----
		----	----	0,01	----	----	✓		----	----	----	----
		----	----	0,01	0,01	1	✓	-1,4 V	✓	✓	✓	✓



	Numéro	Composition de la solution (mol/L)					Expériences		Caractérisation			
		[ZnCl <sub>2</sub> ]	[ZnSO <sub>4</sub> ]	[Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	[(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] ×6	[NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ] Ratio [Zn]/[P]	CV <sup>1</sup>	Dépôt	MEB	EDS <sup>2</sup>	XRD	ICP
S U P P O R T  D E  C U I V R E	EXPÉRIENCE 5 – ÉLECTROLYTE SUPPORT : AUCUN											
	Série A	0,01		0,06		1/6	✓	-0,75 V -0,85 V -0,90 V -1,00 V -1,10 V -1,20 V -1,30 V -1,40 V -1,50 V	✓	✓	----	----
	Série B	0,08		0,06		8/6	✓	----	----	----	----	----
	Série C	0,005	0,035	0,06		4/6		1,50 V	✓	✓	----	----
	Série D	0,01	0,07	0,06		8/6		-1,20 V -1,30 V -1,40 V -1,50 V -1,60 V -1,70 V -1,80 V -1,90 V -2,00 V	✓	✓	✓	----
	Série E	----	0,08	0,06		8/6		-1,45 V -1,80 V	✓	✓	----	----

**Note 1** : Pour les expériences de CV, plusieurs cycles sont généralement effectués à plusieurs vitesses de balayage (10 mv/s, 100 mv/s et 200 mv/s) et pour différentes limites de balayage.

**Note 2** : EDS inclut la caractérisation qualitative et la caractérisation semi-quantitative par EDS. La caractérisation semi-quantitative est effectuée lorsque la caractérisation qualitative indique la présence de phosphore à un seuil détectable.

## 3.2 Description des techniques utilisées

### 3.2.1 Tracé de diagramme de Pourbaix à partir du logiciel FACT-SAGE

Les diagrammes tension-pH sont générés dans le module EpH du logiciel FACT-SAGE. Le logiciel permet d'analyser des systèmes à 1, 2 ou 3 métaux. L'algorithme utilisé pour le tracé des diagrammes tension-pH n'est pas documenté dans la version commerciale du programme; pour les systèmes à 1 métal, les diagrammes obtenus ont été validés par comparaison à ceux généralement disponibles dans la littérature.

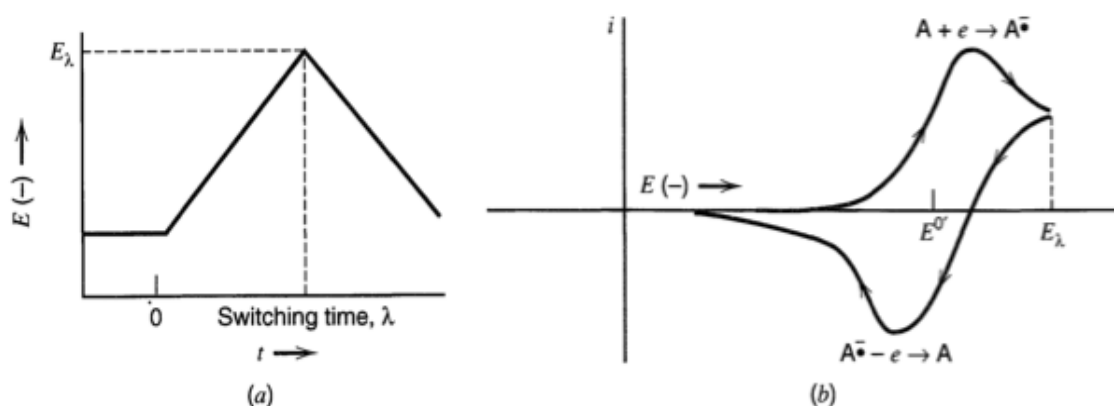
Les diagrammes de Pourbaix ont été obtenus à température et pression ambiantes et constantes (298 K, 1 atm), pour des concentrations d'espèces actives de 0,01M. L'activité des solides a été fixée à 1, et la pression des gaz à 1 atm.

Pour l'étude de la stabilité du support, le système Sn – H<sub>2</sub>O a été considéré pour prédire le comportement du support de verre conducteur; les systèmes Sn – F – H<sub>2</sub>O (oxyde d'étain dopé au fluor) et Sn – In – H<sub>2</sub>O (oxyde d'étain dopé à l'indium) ont également été considérés pour simuler respectivement l'oxyde d'étain dopé au fluor et à l'indium.

### 3.2.2 Voltammétrie cyclique (CV)

Les techniques de voltammétrie se basent sur l'étude de la relation qui s'établit entre le potentiel d'électrode E et le courant i qui parcourt une cellule électrochimique lorsque ce potentiel est imposé. Le courant mesuré reflète le mécanisme et le taux des différentes réactions associées à un processus d'électrode, et permet une détermination qualitative ou quantitative des paramètres caractéristiques (thermodynamiques et cinétiques) associés lorsqu'un modèle théorique du processus est disponible. En voltammétrie cyclique (CV), le potentiel imposé est une fonction linéaire du temps à taux constant (vitesse de balayage), et dans une même expérience, il est varié d'abord dans une direction (généralement vers les potentiels négatifs), et ensuite dans la direction inverse. Le balayage permet d'observer facilement le comportement du système à différents potentiels et ainsi d'identifier les différentes espèces électroactives. L'inversion de la direction de variation du potentiel permet d'observer à la fois le comportement électrochimique des réactifs et des produits, et donc la réversibilité des réactions. De plus, la vitesse de balayage offre un moyen

direct de contrôle du régime cinétique des réactions (régime réversible, quasi-réversible, irréversible) et sa variation permet d'observer les réactions sous différents régimes et de diagnostiquer leur mécanistique. La technique de voltammétrie cyclique est généralement applicable à tous types d'électrodes et électrolytes. La Figure 3-2 montre la forme générale du potentiel et du courant dans une expérience de voltammétrie cyclique.



*Description* : Le potentiel d'électrode est varié linéairement à une vitesse de balayage constant  $\nu$  entre deux valeurs limites  $E_{min}$  et  $E_{max}$  en plusieurs étapes : (i) diminution du potentiel d'une valeur initiale  $E_i$  à la valeur minimale  $E_{min}$ , généralement notée  $E_\lambda$ ,  $\lambda$  étant le temps auquel  $E_{min}$  est atteint, (ii) augmentation du potentiel de  $E_\lambda$  à une valeur maximale  $E_{max}$ , (iii) diminution du potentiel de  $E_{max}$  à une valeur finale  $E_f$ , (iv) répétition du cycle s'il y a lieu.

*Source* : Bard A. J, Faulkner L. R. « *Electrochemical Methods: Fundamental and Applications* », page 227

Figure 3-2 Voltammétrie cyclique : (a) forme du potentiel d'électrode (b) Forme du voltammogramme résultant

Les caractéristiques d'intérêt de la courbe  $i$ - $E$  incluent la hauteur des courants pics cathodique ( $i_{pc}$ ) et anodique ( $i_{pa}$ ) et leur ratio, les valeurs des potentiels  $E_{pc}$  et  $E_{pa}$  auxquels les pics de courant cathodique et anodique sont observés et l'écart  $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ .

Dans le cas d'une réaction réversible de la forme  $O + ne^- \rightleftharpoons R$ , les valeurs de sont reliées aux paramètres thermodynamiques et cinétiques des réactions électrochimiques par les équations suivantes (Les paramètres  $D_O, D_R$  et  $\gamma_O, \gamma_R$  représentent les coefficients de diffusion et les coefficients d'activité des espèces O et R respectivement) :

- $i_{pc} = 0.4463 \left( \frac{F}{RT} \right)^{3/2} n^{3/2} A D_O^{1/2} C_O^* v^{1/2}$  (Équation 3-1)

- $\frac{i_{pa}}{i_{pc}} \approx 1$  (Équation 3-2)

- $E_p = E_{1/2} - 1.109 \frac{RT}{nF} \approx \frac{28.5}{n} \text{ mV à } 25^\circ\text{C}$  (Équation 3-3)

, avec  $E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{\gamma_O}{\gamma_R} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left( D_R / D_O \right)^{\frac{1}{2}}$

- $\Delta E_p \approx 2.3 \frac{RT}{nF} \approx \frac{59}{n} \text{ mV à } 25^\circ\text{C}$  (Équation 3-4)

L'Équation 3-4) permet généralement de prédire que le courant pic est proportionnel à la concentration des espèces électroactives mises en jeu, et l'analyse de l'effet de la variation des concentration sur la hauteur des pics a été utilisée au laboratoire comme une des techniques d'identification des réactions électrochimiques sur les voltammogrammes. Plusieurs autres techniques ont été utilisées pour identifier les espèces oxydées ou réduites, notamment les méthodes par analyse thermique différentielle avec la variation de la vitesse de balayage, et la comparaison des résultats à ceux prédits par les considérations thermodynamiques des diagrammes de Pourbaix.

### 3.2.3 Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (modèle FEI JEOL JSM-7600TFE) est utilisé dans les expériences pour l'analyse de la morphologie des couches minces déposées (s'il y'a lieu). Le MEB permet le grossissement à haute résolution des images, de l'ordre 10X à 300000X, avec une résolution typique de l'ordre de 5 nm. Une tension d'accélération de 15 kV a été utilisée. Les couches minces ont été rincées à l'eau dé-ionisée et séchées à l'air avant la caractérisation au MEB.

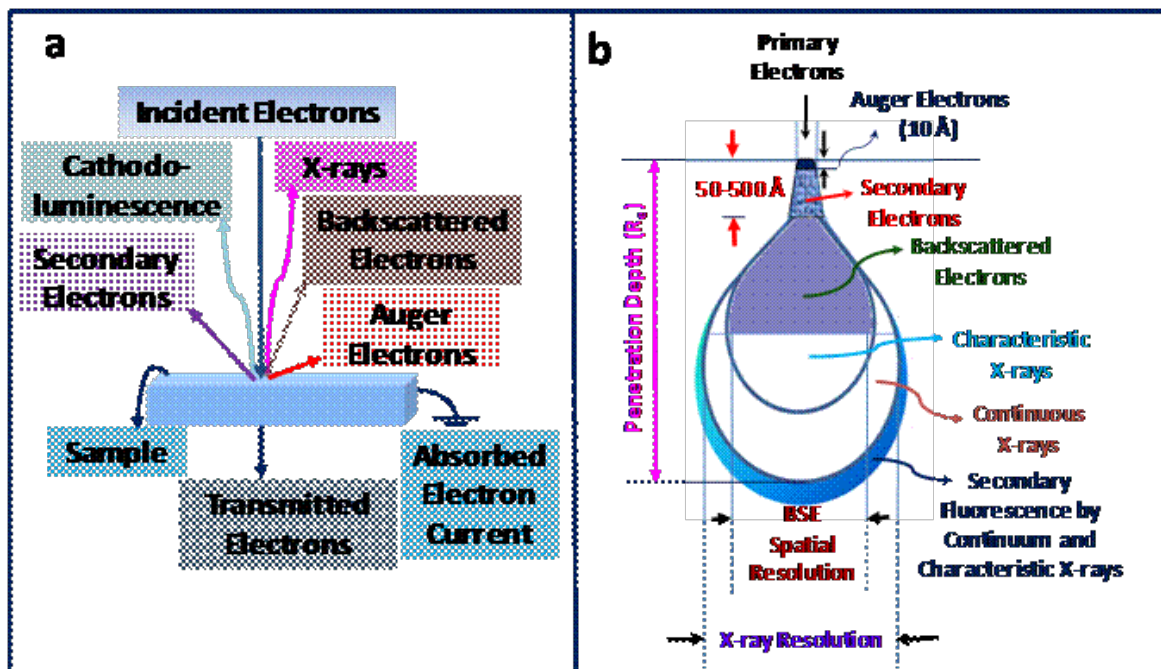
Le principe de fonctionnement du MEB repose sur l'interaction de rayonnements d'électrons (énergies de l'ordre de 0 à 30 keV) avec les atomes constituant le matériau à caractériser. Le faisceau d'électrons incident à la surface du matériau à caractériser peut (i) traverser l'échantillon sans rencontrer d'obstacles, et être transmis sans perte d'énergie ni déviation; (ii) entrer en

collision élastique avec les électrons des atomes de l'échantillon et être rétrodiffusés; *(iii)* transmettre une partie de son énergie (collision inélastique) et exciter des électrons du matériau qui peuvent alors être éjectés (électrons secondaires et électrons Auger), ou retourner à leur état fondamental en restituant l'énergie sous forme de rayonnements électromagnétiques (Rayons X et lumière), ou de vibration thermique; *(iv)* être ralenti par interactions avec les noyaux atomiques et perdre une partie de son énergie sous forme de chaleur.

Ce sont les propriétés des électrons secondaires (SE) et des électrons rétrodiffusés (BSE) qui sont exploitées dans le MEB pour la visualisation de la morphologie ou la détermination de la composition des échantillons :

- Les SE sont majoritairement émis pour des faisceaux incidents de faible énergie (<50 eV). À des énergies plus élevées, l'émission de BSE domine.
- En raison de leur faible énergie, seuls les SE émis proches de la surface – généralement dans les 15 nm – peuvent sortir de l'échantillon et être collectés. Le nombre de SE émis croît avec l'aire de la portion de surface éclairée par le faisceau; comme cette aire est plus importante dans le cas d'une surface inclinée, la variation de l'intensité des SE permet de caractériser les inclinaisons, et donc la morphologie de la surface.
- En approximation générale, les BSE peuvent être émis par des atomes situés à une profondeur allant jusqu'à environ 40% du volume d'interaction avec l'échantillon. Le nombre de BSE émis croît avec le nombre de collisions élastiques à l'intérieur du matériau, et donc avec le nombre d'électrons présents et par suite avec le numéro atomique des atomes présents dans l'échantillon.
- Ainsi, l'analyse de la variation de l'intensité des BSE en fonction de la position sur l'échantillon permet d'obtenir une mesure qualitative de la composition à l'intérieur de l'échantillon.

Le schéma de principe du MEB est présenté à la Figure 3-3.



*Description :* (a) l'interaction entre les électrons du faisceau incident et des atomes de l'échantillon à caractériser peut résulter soit en la transmission des électrons incidents (transmitted electrons), soit en l'émission d'électrons Auger, d'électrons secondaires (secondary, SE), d'électrons rétrodiffusés (backscattered, BSE), de rayonnements X (X-rays), de rayonnements cathodiques (cathodoluminescence). L'énergie de ces rayonnements résultants déterminent la profondeur du matériau d'où ils peuvent être collectés. (b) le volume d'interaction permet de définir les régions d'où proviennent les différents électrons et rayonnements utilisés pour la caractérisation.

*Source :* <http://materialsworld.utep.edu/Background/SCANNING%20ELECTRON%20MICROSCOPY/ScanningElectronMicroscopy.htm>

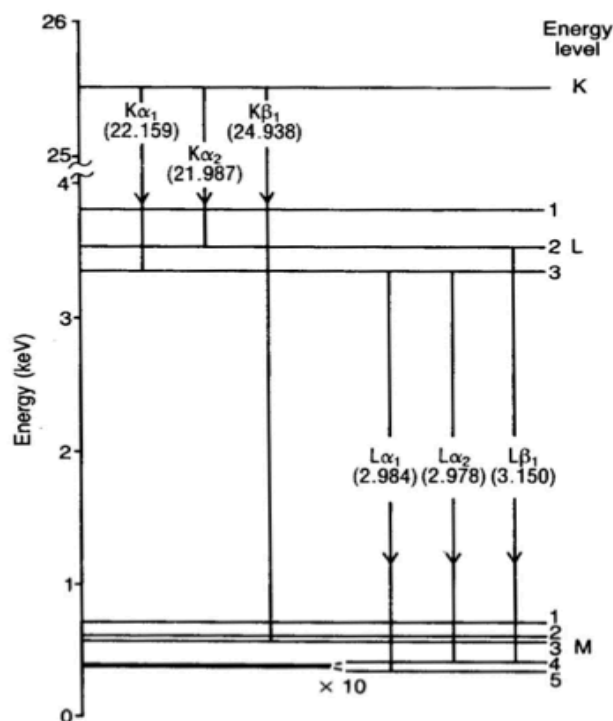
Figure 3-3: Schéma de principe du microscope électronique à balayage

### 3.2.4 Analyse dispersive en énergie (EDS)

L'EDS est couplé au MEB (modèle FEI JEOL JSM-7600TFE) et permet la détermination qualitative et quantitative des éléments chimiques présents dans les échantillons par interaction avec le faisceau d'électrons. Une tension d'accélération de 15 kV a été utilisée, et la taille des spots analysés est généralement de l'ordre de 100 nm à 100  $\mu$ m. La limite de détection de l'EDS est de l'ordre de 0,1 wt% (1 000 000 ppb), et l'exactitude de la technique est de l'ordre de 2 à 5%.

Le principe de base de l'EDS est le même que celui décrit pour le MEB. Le rayonnement continu de freinage et les rayons X caractéristiques résultent de l'interaction des faisceaux d'électrons d'énergie élevée avec les électrons des couches électroniques internes des atomes (couches K, L

et M). La Figure 3-4 illustre le mécanisme d'émissions des raies caractéristiques  $K\alpha$ ,  $K\beta$  et  $L\alpha$  dans le cas du silicium. L'énergie des RX caractéristiques est exclusivement déterminée par les transitions de bande d'énergie et permet de caractériser spécifiquement chaque matériau.



*Description* : le faisceau d'électrons incident éjecte un électron d'une couche interne (K pour la raie  $K\alpha$ , K pour la raie  $K\beta$ , L pour la raie  $L\alpha$ ). L'emplacement vacant est remplacé par un électron d'une couche supérieure (L pour  $K\alpha$ , M pour  $K\beta$ , M pour  $L\alpha$ ). L'énergie de chaque raie est la différence entre les énergies d'ionisation des 2 couches impliquées dans la transition; respectivement  $E_{I_L} - E_{I_K}$ ,  $E_{I_M} - E_{I_K}$ ,  $E_{I_M} - E_{I_L}$ .

*Source* :

<http://micron.ucr.edu/public/manuals/EDS-intro.pdf>

Figure 3-4: Mécanisme d'émission et ordre de grandeur pour les raies caractéristiques  $K\alpha$ ,  $K\beta$  et  $L\alpha$  dans le cas de l'argent (Ag)

### 3.2.5 Diffraction X (XRD)

La diffraction X a été utilisée pour l'identification des phases contenues dans les couches minces obtenues par dépôt par méthode potentiostatique dans le cas des expériences 1, 2, 4 et 5 du Tableau 3-1. Les phases sont généralement identifiées par obtention de diffractogrammes et comparaison à ceux d'une base de donnée internationale (JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards) contenant les diffractogrammes de référence pour plus de 70 000 phases. Dans le cadre de cette recherche, les diffractogrammes obtenus ont été comparés aux diffractogrammes de référence pour les principales phases solides attendues d'après la composition de la solution et d'après les diagrammes de Pourbaix : P, Zn,  $Zn_3P_2$ , ZnO,  $ZnO_2$ ,

SiO<sub>2</sub>, FTO, Cu, CuO, Cu<sub>2</sub>O. Les diffractogrammes de référence utilisés sont obtenus à partir du logiciel *Panalytical X'pert Highscore Plus* du diffractomètre. Le diffractomètre X (modèle Philips X'Pert) émet un rayonnement monochromatique Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) qui est réfléchi par l'échantillon et collecté au détecteur de façon à mesurer l'angle  $2\theta$  entre les rayons incidents et réfléchis. Le diffractogramme est obtenu par variation de l'angle  $2\theta$  (entre  $10^\circ$  et  $100^\circ$ ) par rotation de l'échantillon; l'information contenue dans le diffractogramme inclut la nature des phases (position des pics), la concentration des espèces (hauteur des pics), la taille des cristallites et les contraintes mécaniques (largeur des pics).

La technique de caractérisation par diffraction X est une technique non destructive généralement applicable à tous types de matériaux; pour qu'un signal de diffraction utilisable soit produit, les couches minces caractérisées doivent généralement être d'épaisseur supérieure à  $\sim 200 \text{ nm}$ . La surface des échantillons doit généralement être polie et uniforme, de . La limite de détection pour les mélanges de phases est généralement de l'ordre de  $\sim 2\%$ . La technique se base sur l'analyse des interférences produites par la réflexion d'un rayonnement incident sur la structure périodique du réseau cristallin. Plus précisément, la technique s'intéresse aux interférences constructives qui se produisent dans certaines directions précises définies par la loi de Bragg :

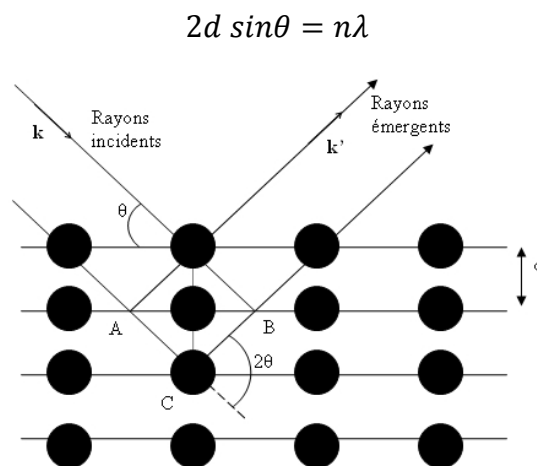
$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (\text{Équation 3-5})$$

avec :  $n = 1, 2, \dots$  l'ordre de diffraction,  $d$  la distance entre 2 plans atomiques parallèles (plans réticulaires),  $\theta$  l'angle d'incidence du rayonnement,  $\lambda$  sa longueur d'onde.

*Le schéma de principe correspondant à la loi de Bragg est représenté à la*

Figure 3-5.





Source : <http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml>

Figure 3-5 : Schéma de principe de la diffraction X (condition de Bragg pour l'obtention d'interférence constructives).

Les principes théoriques à la base de la caractérisation XRD sont plus précisément discutés ci-dessous :

- Les espèces chimiques sont entièrement déterminées par la nature (composition chimique) et l'arrangement des atomes (structure cristalline) qui les constituent. La connaissance de ces 2 paramètres permet de caractériser complètement une espèce.
- Les rayonnements électromagnétiques (r.e.m) sont diffractés lorsqu'ils rencontrent des obstacles dont la taille est du même ordre de grandeur que leur longueur d'onde. Ainsi, puisque leur longueur d'onde est comparable aux distances atomiques (de l'ordre du Angström), les rayons X peuvent être diffractés par les atomes.
- Lorsqu'il y'a diffraction d'un r.e.m, la figure de diffraction résultante est caractéristique de la structure de l'objet à l'origine de la diffraction; plus précisément, il est démontré que la figure de diffraction représente la transformée de Fourier de l'objet diffractant. La transformée de Fourier étant une fonction mathématique qui admet une réciproque, la connaissance de l'un

des 2 (figure de diffraction ou forme de l'objet diffraction) devrait permettre de déduire l'autre.

Dans le cas de la matière, les RX sont diffractés principalement par les électrons. La figure de diffraction obtenue permet donc d'obtenir de l'information sur la densité spatiale des électrons dans la maille élémentaire.

- Étant donné une figure de diffraction, la mesure de l'intensité et de la phase du signal à chacun des spots détermine complètement l'expression mathématique de la transformée de Fourier.

Pour un matériau à structure cristalline, chaque spot de la figure de diffraction correspond à un point de son réseau réciproque, qui à son tour correspond à un ensemble de plans dans le réseau direct. Dans le réseau direct, les plans donnant lieu à des interférences constructives – et donc à des spots de diffraction – sont reliés à l'angle d'incidence du rayonnement incident par la condition de Bragg.

Ainsi, chaque spot de diffraction peut être associé à un angle d'incidence  $\theta$ , et la transformée de Fourier est également complètement déterminée par la mesure de l'intensité et de la phase du signal résultant de la diffraction en fonction de l'angle d'incidence  $\theta$ .

Il est à noter que en pratique, seule l'intensité du signal peut être mesurée; ce qui donne lieu à un problème de phase qui fait que la transformée inverse de Fourier ne peut être qu'approximée

### **3.2.6 Spectrométrie d'émission optique avec plasma à couplage inductif (ICP-OES)**

Les analyses ICP-OES ont été réalisées afin de vérifier la composition des dépôts obtenus en présence des espèces de zinc et phosphore seulement, en présence d'électrolyte support de 0.5M NaCl et 0.5M NaNO<sub>3</sub> (Électrolytes 1, 2 et 4 correspondant aux expériences 1, 2 et 4 du Tableau 3-1). La technique ICP-OES est plus précise que la caractérisation par EDS : la limite de détection est de l'ordre de 0.9 µg/L (0.9 ppb) pour le zinc et 18 µg/l (18 ppb) pour le phosphore; et l'exactitude de la technique est généralement de l'ordre de 0.5 à 3%.

La caractérisation par ICP repose sur 2 principes de base : (i) le rayonnement absorbé par les atomes à l'état fondamental est déterminé par les transitions de bande d'énergie et est caractéristique de l'atome; (ii) l'intensité des rayonnements émis est proportionnelle à la concentration des espèces dans l'échantillon. Pour la technique ICP, les éléments sont atomisés, ionisés et excités par introduction dans un plasma (températures pouvant aller jusqu'à 10 000 K). La concentration de l'espèce à caractériser (l'analyte) est déterminée par comparaison à une série de standards dont la concentration est connue.

Le modèle de l'instrument utilisé pour la caractérisation est Agilent Technologie 5100. Les solutions standard ont été préparées par dissolution des espèces de zinc dans une matrice d'acide nitrique, et dissolution des espèces de phosphore dans de l'eau déionisée. Les concentrations de zinc et phosphore dans les solutions standard et les électrolyte ont été déterminées par mesure des pics d'énergie Zn206.200, Zn202.548 et P213.618 respectivement. Les courbes de calibration obtenues sont présentées aux Figure 3-6 et Figure 3-7.

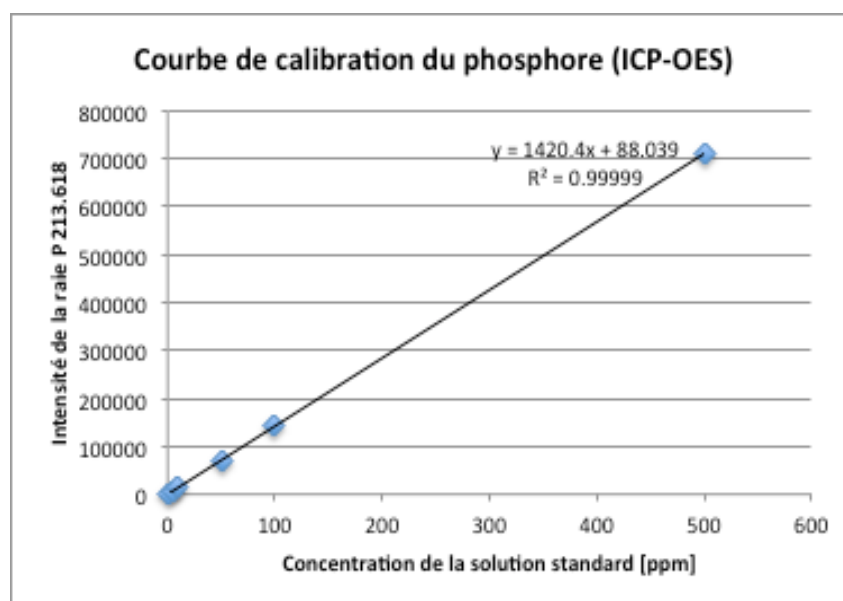


Figure 3-6 : Courbe de calibration obtenue pour le Phosphore lors de la mesure ICP-OES

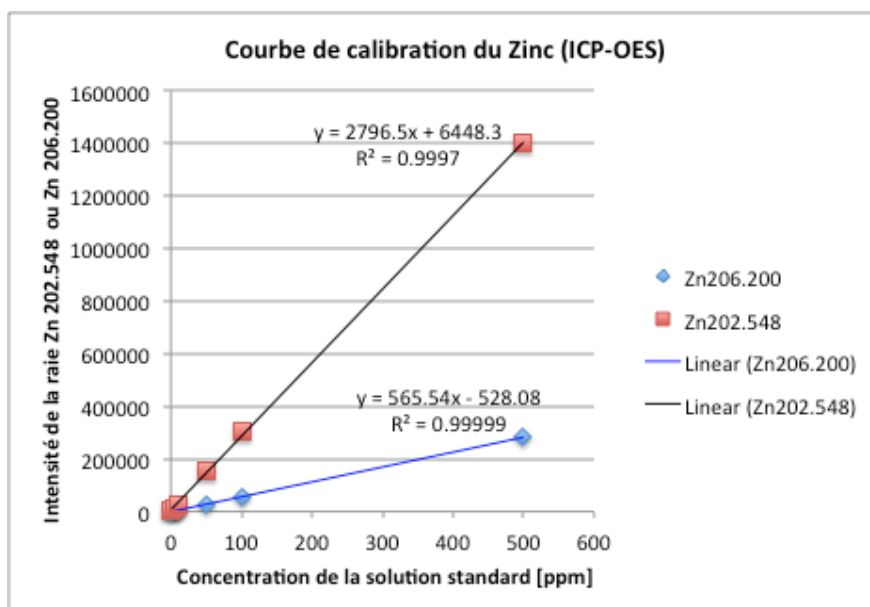


Figure 3-7 : Courbe de calibration obtenue pour le Zinc lors de la mesure ICP-OES

### 3.3 Incertitudes de mesure

Les résultats de l'expérience sont sujets à des incertitudes liées aux hypothèses théoriques, aux mesures effectuées au laboratoire et à l'exactitude et précision des techniques de caractérisation.

Les diagrammes de Pourbaix sont obtenus pour des activités d'espèce de l'ordre de  $10^{-2}M$ . Dans le cas des solides (FTO et Cu) pour lesquels l'activité est généralement considérée égale à 1, la validité ou non-validité de cette hypothèse ajoute une incertitude sur le diagramme obtenu.

Lors de la préparation des solutions, les masses des espèces sont ajustées à  $\pm 0,05g$ , ce qui correspond à une incertitude de l'ordre de 10% pour l'ordre de grandeur des masses mesurées. Le pH des solutions est ajusté à  $\pm 0,1$ .

Les courants et les potentiels expérimentaux tels que mesurés par le potentiostat contiennent une incertitude. Dans le cas des courants, l'incertitude indiquée par le fabricant est de l'ordre de 0,2% de l'échelle utilisée, ce qui correspond à une valeur de  $\pm 2$  mA pour l'échelle maximum de 1A utilisée dans les expériences. Dans le cas des potentiels, l'incertitude indiquée par le fabricant est de l'ordre de 0,2% de la valeur lue + 2 mV, ce qui correspond à une valeur de  $\pm 6$  mV pour la valeur maximale de 2V utilisée dans les expériences.

En ce qui concerne les potentiels, il est également à noter que tous les potentiels standards présentés ici ont été arrondis à un chiffre après la virgule. Dans la littérature, les valeurs de potentiels standards peuvent être données avec un nombre de chiffres significatifs allant jusqu'à 5 [24]. La précision est généralement plus élevée pour les réactions couramment observées et les potentiels standards calculés théoriquement à partir de données thermodynamiques. Toutefois, étant donné la signification physique du potentiel standard, c'est à dire le potentiel auquel on commence à observer un courant de réduction dans une expérience de voltammétrie, il est plus probable que la précision soit de l'ordre de grandeur de la précision du potentiostat ou de l'erreur de lecture.

Les incertitudes sur les techniques de caractérisation ont été discutées dans les sections précédentes. Dans le cas de la caractérisation ICP-OES, l'incertitude considérée dans les mesures est de l'ordre de 10% : l'incertitude standard de 2-5% a été majorée en raison du temps écoulé entre l'obtention des échantillons, la préparation des solutions standard et la caractérisation.

## CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET ANALYSE

### 4.1 Diagramme de Pourbaix (diagrammes potentiel – pH)

Tous les potentiels indiqués dans cette section sont en référence au potentiel standard SHE.

Les diagrammes de Pourbaix suivants ont été obtenus à l'aide du logiciel FACT-SAGE :

- Étude de la région de stabilité thermodynamique du  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  : systèmes  $\text{Zn} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{P} - \text{H}_2\text{O}$  et système  $\text{Zn} - \text{P} - \text{H}_2\text{O}$  pour différentes valeurs du ratio de concentrations  $\frac{[\text{P}]}{[\text{Zn}+\text{P}]}$  ( $0 < \frac{[\text{P}]}{[\text{Zn}+\text{P}]} < 0,4$ ,  $0,4 < \frac{[\text{P}]}{[\text{Zn}+\text{P}]} < 0,667$ ,  $0,667 < \frac{[\text{P}]}{[\text{Zn}+\text{P}]} < 1$ ).
- Étude de la région de stabilité des supports: systèmes  $\text{Sn} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sn} - \text{F} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sn} - \text{In} - \text{H}_2\text{O}$ , et  $\text{Cu} - \text{H}_2\text{O}$ .
- Études des interactions du systèmes  $\text{Zn} - \text{P}$  avec les espèces en solution : systèmes  $\text{Zn} - \text{P} - \text{Na} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn} - \text{P} - \text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn} - \text{P} - \text{S} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn} - \text{P} - \text{N} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn} - \text{P} - \text{Sn} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn} - \text{P} - \text{Cu} - \text{H}_2\text{O}$ .
- Études des interactions du support avec les espèces en solution : systèmes  $\text{Sn} - \text{Na} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sn} - \text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sn} - \text{S} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sn} - \text{N} - \text{H}_2\text{O}$ .

Quelques diagrammes de Pourbaix sont présentés dans ce chapitre. L'intégralité des diagrammes est présenté à l'Annexe A.

#### 4.1.1 Système $\text{Zn} - \text{P} - \text{H}_2\text{O}$

Les diagrammes de Pourbaix des systèmes  $\text{P} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn} - \text{H}_2\text{O}$ , et  $\text{Zn} - \text{P} - \text{H}_2\text{O}$  sont présentés aux Figure 4-1 à Figure 4-4.

Le diagramme du Zn (Figure 4-1) présente une grande région de stabilité la forme solide pour des potentiels inférieurs à -0,8V jusqu'à un pH d'environ 7, et pour des potentiels variant avec le pH après -0,8V. Dans le cas du phosphore, 2 diagrammes sont obtenus selon les hypothèses de la simulation : le diagramme (Figure 4-2) présente la phosphine  $\text{PH}_3$  comme espèce prédominante pour des potentiels généralement inférieurs à -0,4 V. L'espèce  $\text{PH}_3$  est formé à partir du P selon l'équation de réaction  $\text{P} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PH}_3(\text{g})$ , avec  $E_{\text{P}/\text{PH}_3}^0 \approx -0,1\text{V}$  pour le phosphore

rouge [24], qui est considéré comme étant la forme standard du phosphore. Lorsque la formation de  $\text{PH}_3$  n'est pas considérée, le diagramme de Pourbaix (Figure 4-3) indique une région de stabilité pour la forme solide du phosphore pour des potentiels généralement inférieurs à -0,2 V, la valeur du potentiel variant avec le pH. La formation de phosphine pourrait être limitée ou ne pas avoir lieu dans le cas où le Phosphore est utilisé dans une réaction à cinétique plus rapide. Pour le reste des simulations, la formation de  $\text{PH}_3$  n'est pas considérée.

Pour le système  $\text{Zn} - \text{P} - \text{H}_2\text{O}$ , les prédictions de l'analyse thermodynamique dépendent du ratio de concentrations des espèces P et Zn. Pour des ratios de  $\text{P}/\text{Zn}+\text{P}$  compris entre 0 et 0,4 et entre 0,4 et 0,667, il existe une région de stabilité de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  pour des potentiels généralement inférieurs à -0,7 V. Le  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  coexiste avec d'autres phases solides, soit le Zn dans le 1<sup>er</sup> cas, et le  $\text{ZnP}_2$  dans le second. Pour des ratios de  $\text{P}/\text{Zn}+\text{P}$  supérieurs à 0,667, la fenêtre de stabilité de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  est réduite entre -0,7V et -0,8V, et  $\text{ZnP}_2$  est l'espèce prédominante.

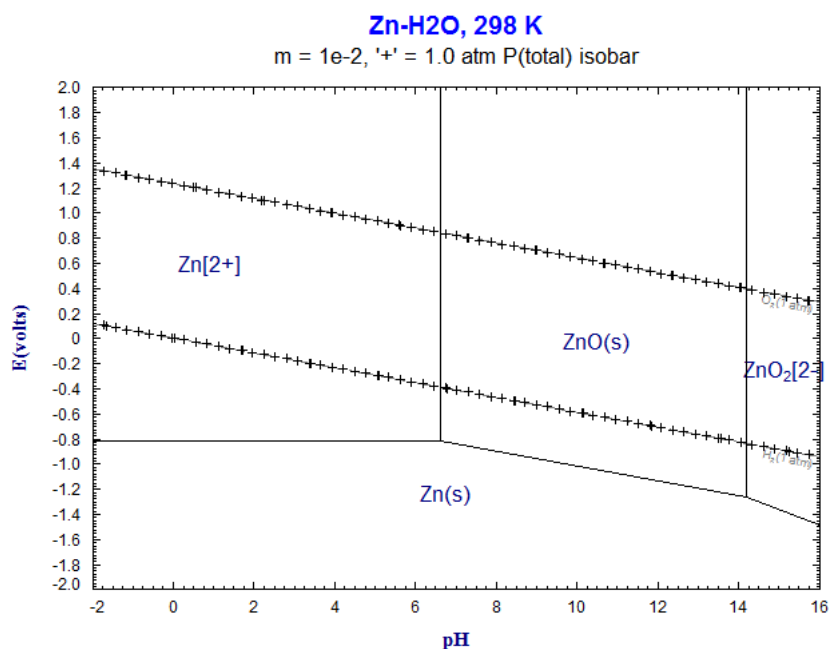


Figure 4-1 : Diagramme de Pourbaix du système  $\text{Zn} - \text{H}_2\text{O}$  obtenu avec le logiciel FACT SAGE pour les conditions  $T = 298 \text{ K}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ , et  $[\text{Zn}] = 0,01 \text{ M}$

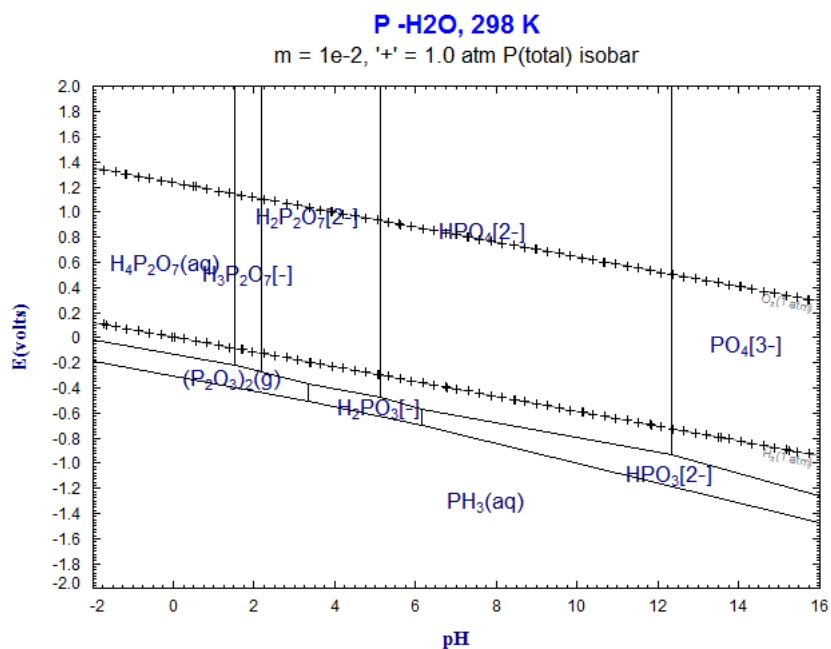


Figure 4-2 : Diagramme de Pourbaix du système P – H<sub>2</sub>O obtenu avec le logiciel FACT SAGE pour T = 298 K, P = 1 atm, et [P] = 0,01 M

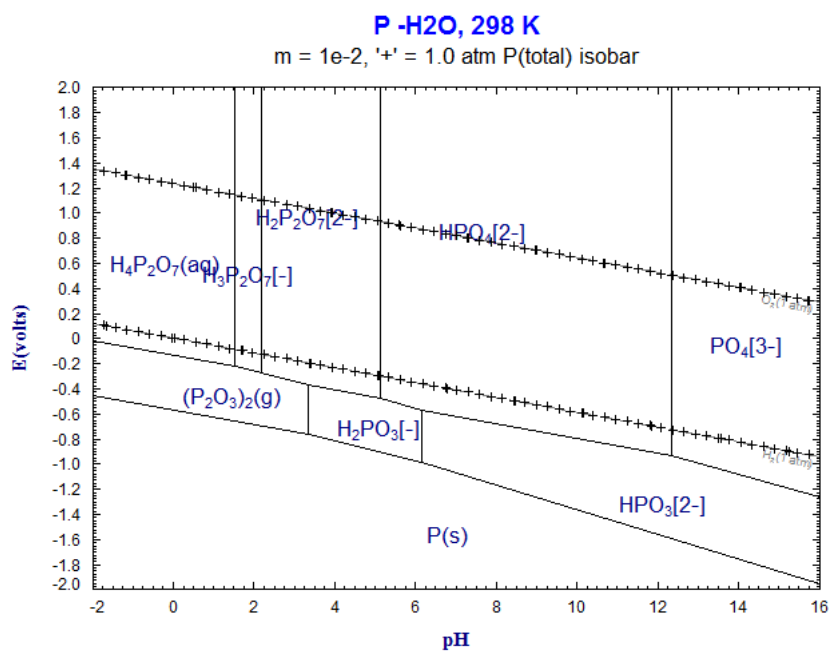


Figure 4-3 : Diagramme de Pourbaix du système P – H<sub>2</sub>O obtenu avec le logiciel FACT SAGE pour les conditions T = 298 K, P = 1 atm et [P] = 0,01 M – lorsque la formation de phosphine (PH<sub>3</sub>) n'est pas considérée



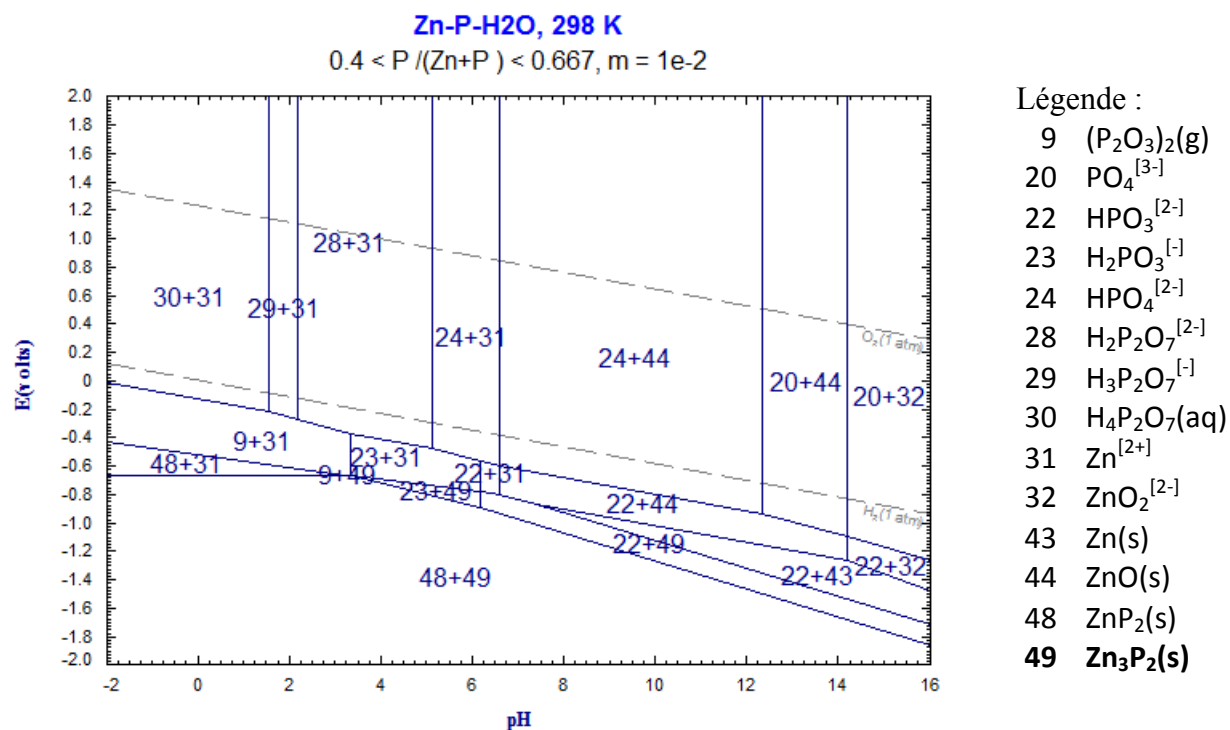


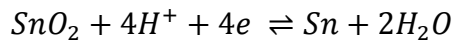
Figure 4-4 : Diagramme de Pourbaix du système Zn – P – H<sub>2</sub>O obtenu avec le logiciel FACT SAGE pour les conditions T = 298 K, P = 1 atm, [Zn] = 0,01 M et [P]/[Zn+P] < 0,4

## 4.1.2 Stabilité du support

### 4.1.2.1 FTO

La couche conductrice du support FTO est constituée principalement de  $\text{SnO}_2$  dopé au fluor ( $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ ); les diagrammes de Pourbaix correspondant au système sont ceux des systèmes  $\text{Sn} - \text{H}_2\text{O}$  (Figure 4-5) et  $\text{Sn} - \text{F} - \text{H}_2\text{O}$  avec un faible ratio en F. Dans les 2 cas, l'analyse thermodynamique suggère la réduction successive de  $\text{SnO}_2$  en  $\text{Sn}$  et  $\text{SnH}_4$  dans la région de stabilité du  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ , selon les équations :

(Équation 4-1)

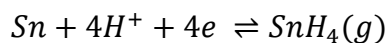


$$E_{\text{SnO}_2/\text{Sn}}^{eq} = E_{\text{SnO}_2/\text{Sn}}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{\text{SnO}_2} a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{Sn}}} = -0,1 \text{ V} - 0,06 \text{ pH} + 0,015 \ln \frac{a_{\text{SnO}_2}}{a_{\text{Sn}}} (\text{V vs SHE}),$$

la tension standard de  $E_{\text{SnO}_2/\text{Sn}}^0$  donnée dans la littérature étant de l'ordre de -0,1 V [24].

et :

(Équation 4-2)



$$E_{\text{Sn}/\text{SnH}_4}^{eq} = E_{\text{Sn}/\text{SnH}_4}^0 + \frac{RT}{4F} \ln a_{\text{Sn}} a_{\text{H}^+}^4 = -1,1 \text{ V} - 0,06 \text{ pH} + 0,015 \ln a_{\text{Sn}} (\text{V vs SHE}),$$

la tension standard de  $E_{\text{Sn}/\text{SnH}_4}^0$  donnée dans la littérature étant de l'ordre de -1,1 V [24].

Des réactions similaires sont produites lorsque le système  $\text{Sn} - \text{In} - \text{H}_2\text{O}$  (qui représente l'oxyde d'étain dopé à l'Indium – ITO) est considéré. Ceci permet d'anticiper que l'utilisation de FTO ou de ITO ne présente pas d'avantage en ce qui a trait à la stabilité du support.

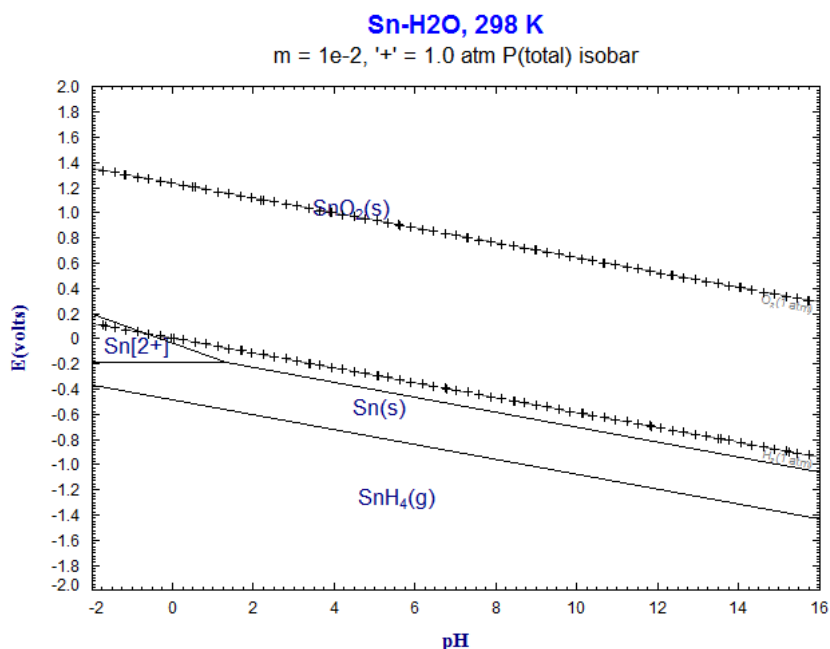


Figure 4-5 : Diagramme de Pourbaix du système Sn – H<sub>2</sub>O obtenu avec le logiciel FACT SAGE pour les conditions T = 298 K, P = 1 atm, et [Sn] = 0,01 M

#### 4.1.2.2 Support de cuivre

Le diagramme de Pourbaix du système Cu – H<sub>2</sub>O est présenté à la Figure 4-6; le support de Cu est généralement stable (forme Cu(s) prédominante) dans la région de stabilité du Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>.

Les diagrammes des Figure 4-5 et Figure 4-6 montrent qu'il est donc théoriquement (sans tenir compte des surtensions des réactions) possible d'électrodéposer le Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> sur du cuivre. En pratique, en présence d'oxygène, la formation d'oxyde cuivreux Cu<sub>2</sub>O est généralement observée dans la zone théorique de stabilité de Cu(s), et le support n'est inerte que en l'absence d'oxygène.

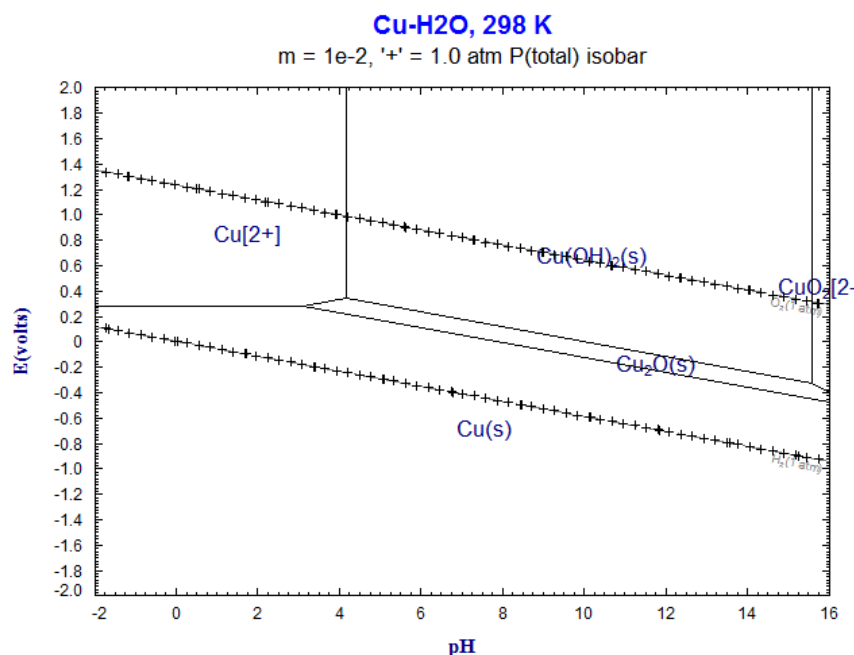


Figure 4-6 : Diagramme de Pourbaix du système Cu – H<sub>2</sub>O obtenu avec le logiciel FACT SAGE pour les conditions T = 298 K, P = 1 atm, et [Cu] = 0,01 M

### 4.1.3 Interactions avec les espèces en solution

#### 4.1.3.1 Système Zn – P – H<sub>2</sub>O

La stabilité du système Zn – P – H<sub>2</sub>O a été réexaminée en présence des différentes espèces introduites dans l'électrolyte, soit Na<sup>+</sup> (système Zn – P – Na – H<sub>2</sub>O), Cl<sup>-</sup> (système Zn – P – Cl – H<sub>2</sub>O), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (système Zn – P – S – H<sub>2</sub>O), NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (système Zn – P – N – H<sub>2</sub>O), et en présence des supports FTO (système Zn – P – Sn – H<sub>2</sub>O) et Cu (système Zn – P – Cu – H<sub>2</sub>O). Le système Zn – P – H<sub>2</sub>O est considéré pour une concentration [Zn] = 0,01 et un ratio  $0,4 < [P]/[Zn+P] < 0,667$  qui correspondent aux conditions initiales de l'expérience au laboratoire. Les diagrammes de Pourbaix sont présentés à l'Annexe A.

Dans la majorité des cas, l'interaction avec les espèces en solution n'affecte pas la région de stabilité de Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>. Cependant, en présence de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et Cu, la thermodynamique suggère l'utilisation de Zn et P dans des réactions concurrentes qui à l'équilibre conduisent à la formation de matériaux autres que le Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, notamment ZnS et P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, Zn et P<sub>2</sub>N<sub>5</sub>, Zn et Cu<sub>2</sub>P.

#### 4.1.3.2 Support FTO

L'interaction du support avec les espèces présentes en solution est examinée par les diagrammes de Pourbaix des systèmes Sn – Na – H<sub>2</sub>O, Sn – Cl – H<sub>2</sub>O, Sn – S – H<sub>2</sub>O et Sn – N – H<sub>2</sub>O. Les résultats obtenus sont similaires à ceux de la Section 4.1.2.1; c'est-à-dire que le SnO<sub>2</sub> est réduit en solution aqueuse en Sn et SnH<sub>4</sub>, et en SnS<sub>2</sub> en présence de sulfates. Aussi, thermodynamiquement, le FTO ne semble être stable dans la zone de stabilité de Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>. Ceci indique l'électrodéposition de Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> sur le FTO pourrait être extrêmement difficile, voir impossible.

#### 4.1.4 Conclusion de la Section 4.1

L'analyse thermodynamique permet de prédire une région de stabilité pour le Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> pour des potentiels généralement inférieurs à -0,8 V (vs SHE). Cette zone couvre la zone de stabilité du cuivre en absence d'oxygène, mais se situe dans une région où l'analyse thermodynamique prévoit que le FTO n'est pas stable.

Cependant, en présence de sulfates, de nitrates et de cuivre, il se produit des réactions concurrentes qui à l'équilibre peuvent conduire à la stabilité d'autres phases et limiter la formation de Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>. Sur le support FTO, la réduction du SnO<sub>2</sub> de la couche conductrice en Sn et SnH<sub>4</sub> (ou SnS<sub>2</sub> en présence de sulfates) est une réaction parallèle à la formation de Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>.

## 4.2 Étude de la stabilité du support FTO

Les potentiels indiqués dans cette section sont en référence au potentiel de l'électrode Ag/AgCl/Sat. KCl (+0,197 V vs SHE).

### 4.2.1 Voltammétrie cyclique

Différents résultats d'expériences de voltammétrie cyclique réalisées sur le support en présence de chaque électrolyte support (et sans espèces de Zn et P) sont présentés aux Figure 4-8 à Figure 4-12. La Figure 4-7 présente ensemble les 3 voltammogrammes obtenus pour chaque électrolyte à une vitesse de balayage de 10 mv/s.

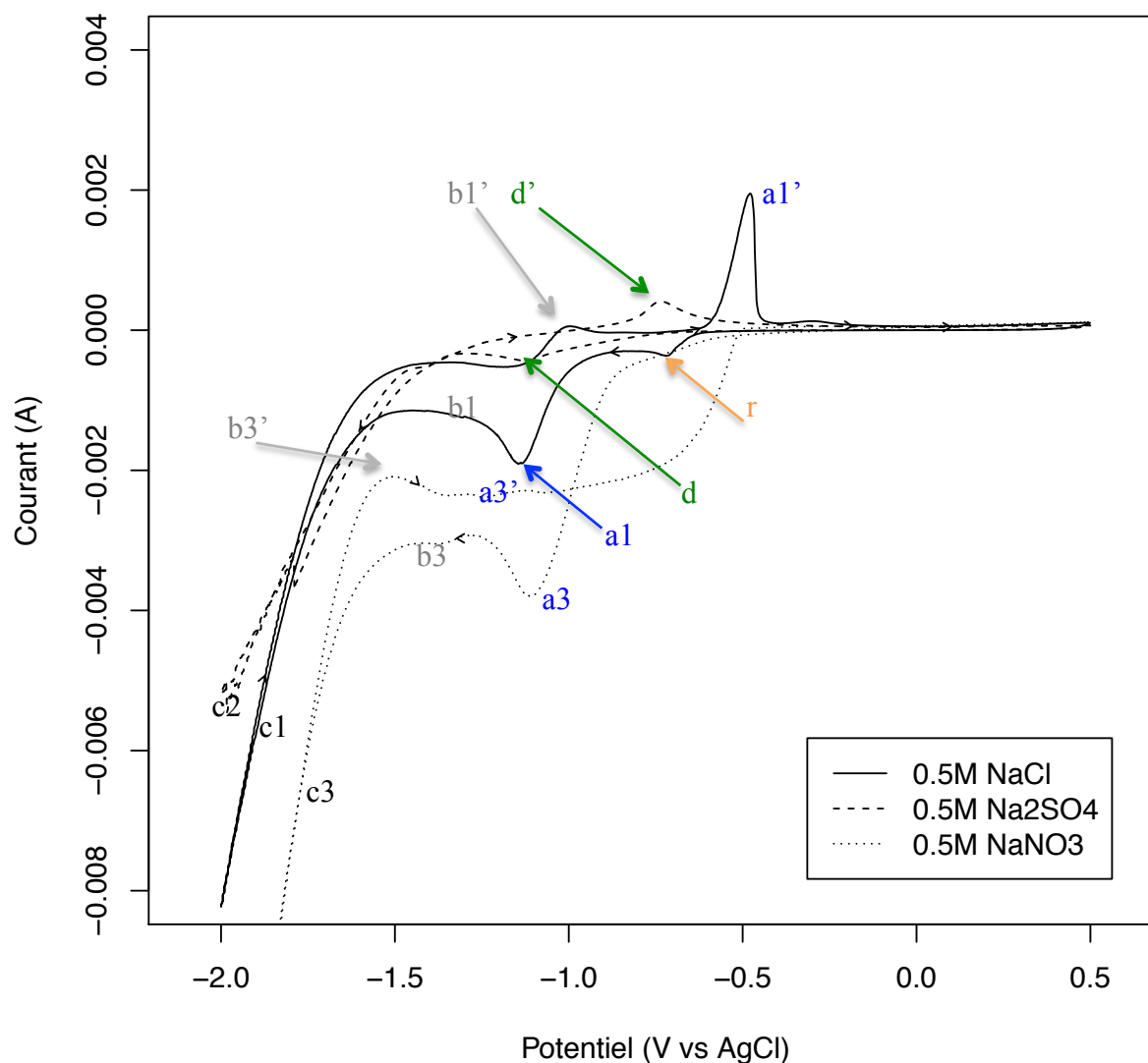


Figure 4-7 : Caractérisation du support FTO : voltammétrie cyclique en présence d'électrolyte support seulement, vitesse de balayage  $v = 10 \text{ mv/s}$ , potentiels limites = -2V à +0,5V

Les pics de courants  $c_1$ ,  $c_2$ , et  $c_3$  sont associés au dégagement d'hydrogène compte tenu de l'importance du courant de réduction.

Les pics de courant  $a/a'$  apparaissent autour de  $-1,2V/-0,5 V$  en présence de  $0,5M NaCl$  ( $a_1/a_1'$ ) et autour de  $-1,2V/-1,2 V$  ( $a_3/a_3'$ ) en présence de  $0,5 M NaNO_3$ . Dans le cas  $0,5M NaNO_3$ , le pic anodique  $a_3'$  peut être identifié plus clairement pour une vitesse de balayage de  $100 mv/s$  (voir Figure 4-12). Le courant  $a/a'$  n'apparaît pas en présence de sulfates. Sur la base des diagrammes de Pourbaix présentés à la Section 4.1.3.2, les pics  $a/a'$  sont associés à la réduction du  $SnO_2$  du support en  $Sn$  dont le potentiel standard se situe autour de  $-0,1V$  vs SHE ( $-0,3 V$  vs  $Ag/AgCl/Sat. KCl$ ) [24] et varie comme indiqué à l'(*Équation 4-1*).

Les pics de courant  $b/b'$  apparaissent seulement en présence de  $0,5M NaCl$  ( $b_1/b_1'$ ) et  $0,5M NaNO_3$  ( $b_3/b_3'$ ), respectivement autour de  $-1,2V/-1,0V$  et  $-1,4V/-1,5V$ . Le pic anodique  $b_1'$  se distingue clairement pour des vitesses de balayage de  $100 mv/s$  (voir Figure 4-9) et il est considéré que les réactions  $a_1$  et  $b_1$  se produisent à des potentiels similaires, de sorte que leurs pics de courant sont confondus. Sur la base des diagrammes de Pourbaix, les pics  $b/b'$  sont associés à la réduction du  $Sn$  du  $SnH_4$  dont le potentiel standard se situe autour  $-1,1V$  vs SHE ( $-1,3 V$  vs  $Ag/AgCl/Sat KCl$ ) [24] et varie comme indiqué à l'(*Équation 4-2*).

La réaction  $r$  apparaît autour de  $-0,6V$  seulement en présence de  $0,5M NaCl$  et son pic anodique associé n'est pas clairement distinguable. Il est possible que cette réaction soit associée à l'adsorption de  $Cl^-$  à la surface du FTO.

Par raisonnement similaire, les pics de courant  $d/d'$  qui se produisent autour de  $-1,1V$  et  $-0,7V$  en présence de sulfates (Figure 4-10 et Figure 4-11) sont associés à la formation de  $SnS_2$  en accord avec le diagramme de Pourbaix obtenu pour le système  $Sn - S - H_2O$ .

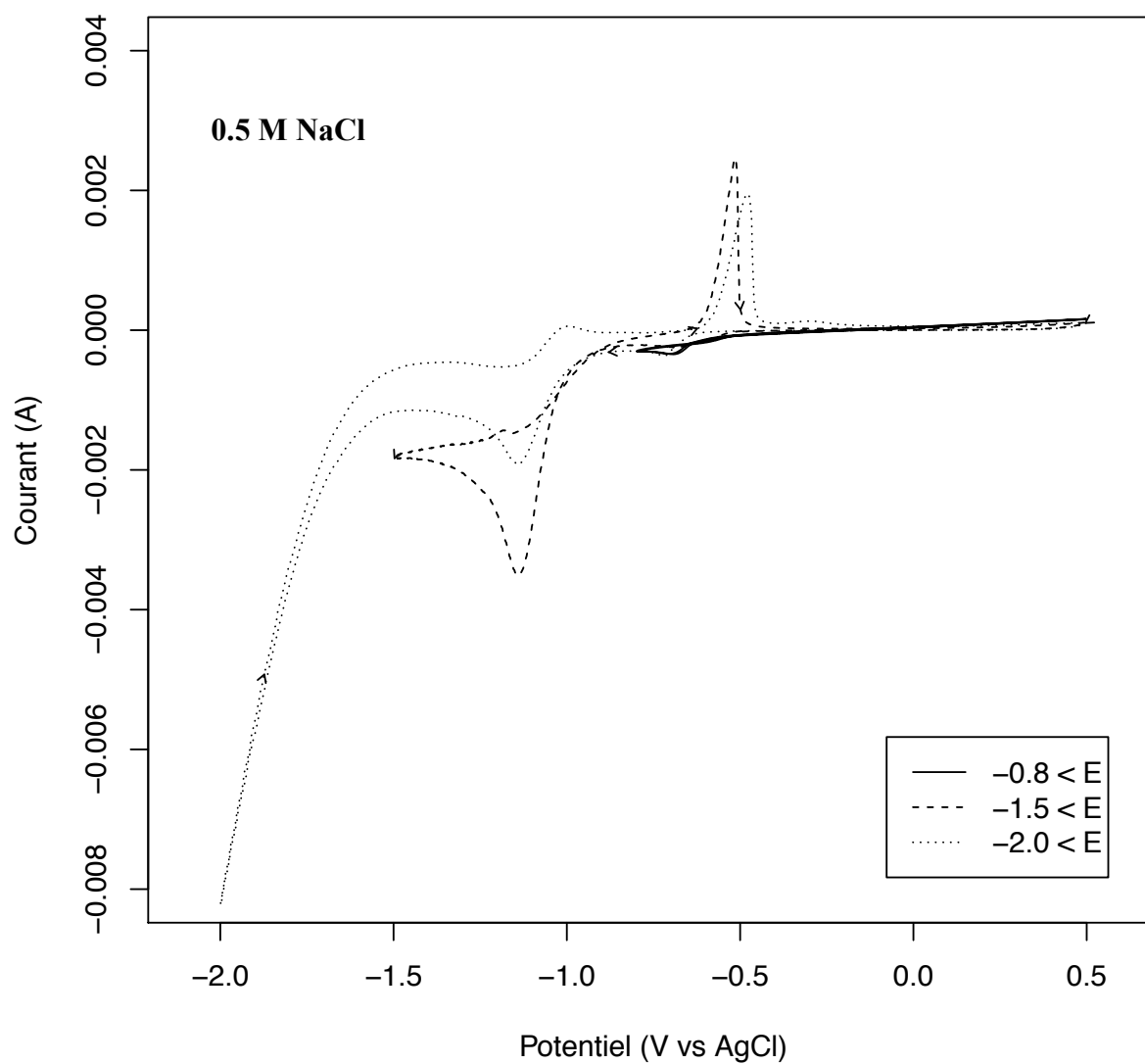


Figure 4-8 : Caractérisation du support FTO : voltammétrie cyclique pour différents potentiels limites en présence d'électrolyte support = 0,5 M NaCl, vitesse de balayage  $v = 10$  mv/s



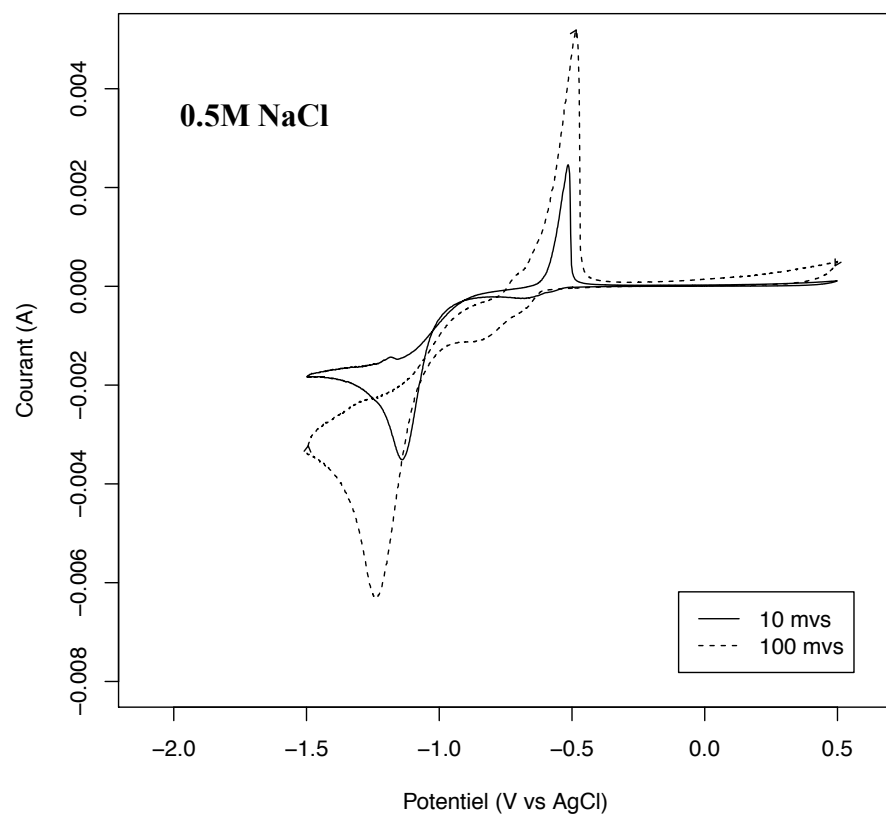
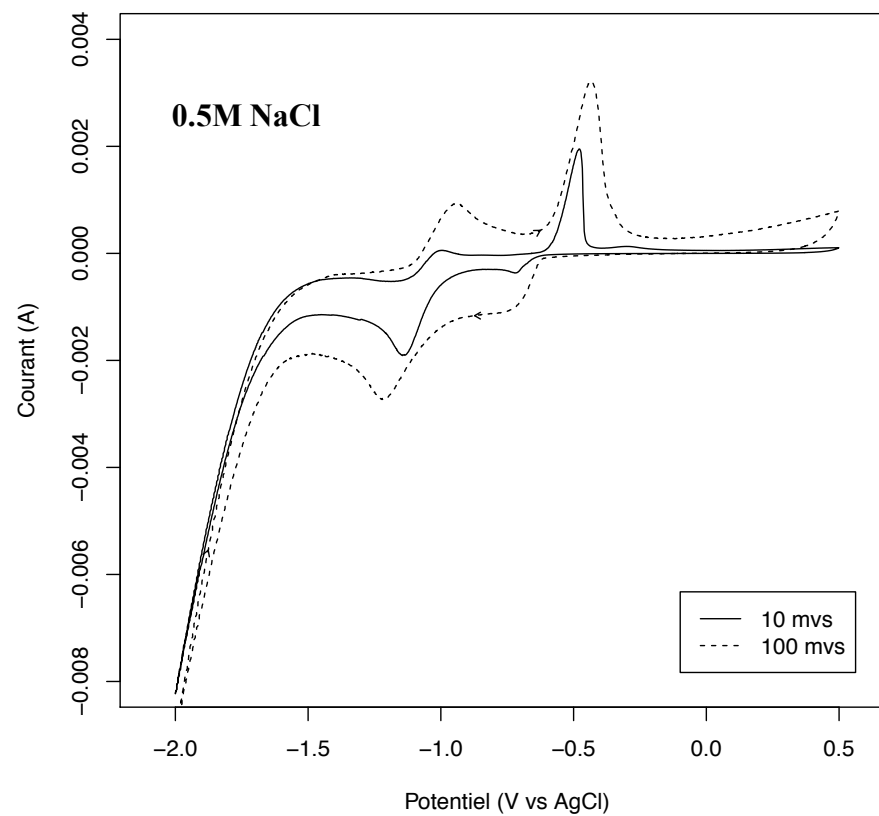
*Cas (a)**Cas (b)*

Figure 4-9 : Caractérisation du support FTO : voltammétrie cyclique pour différentes vitesses de balayage en présence d'électrolyte support = 0,5 M NaCl, potentiels limites = -1,5V à +0,5V (cas a) et -2V à +0,5V (cas b)

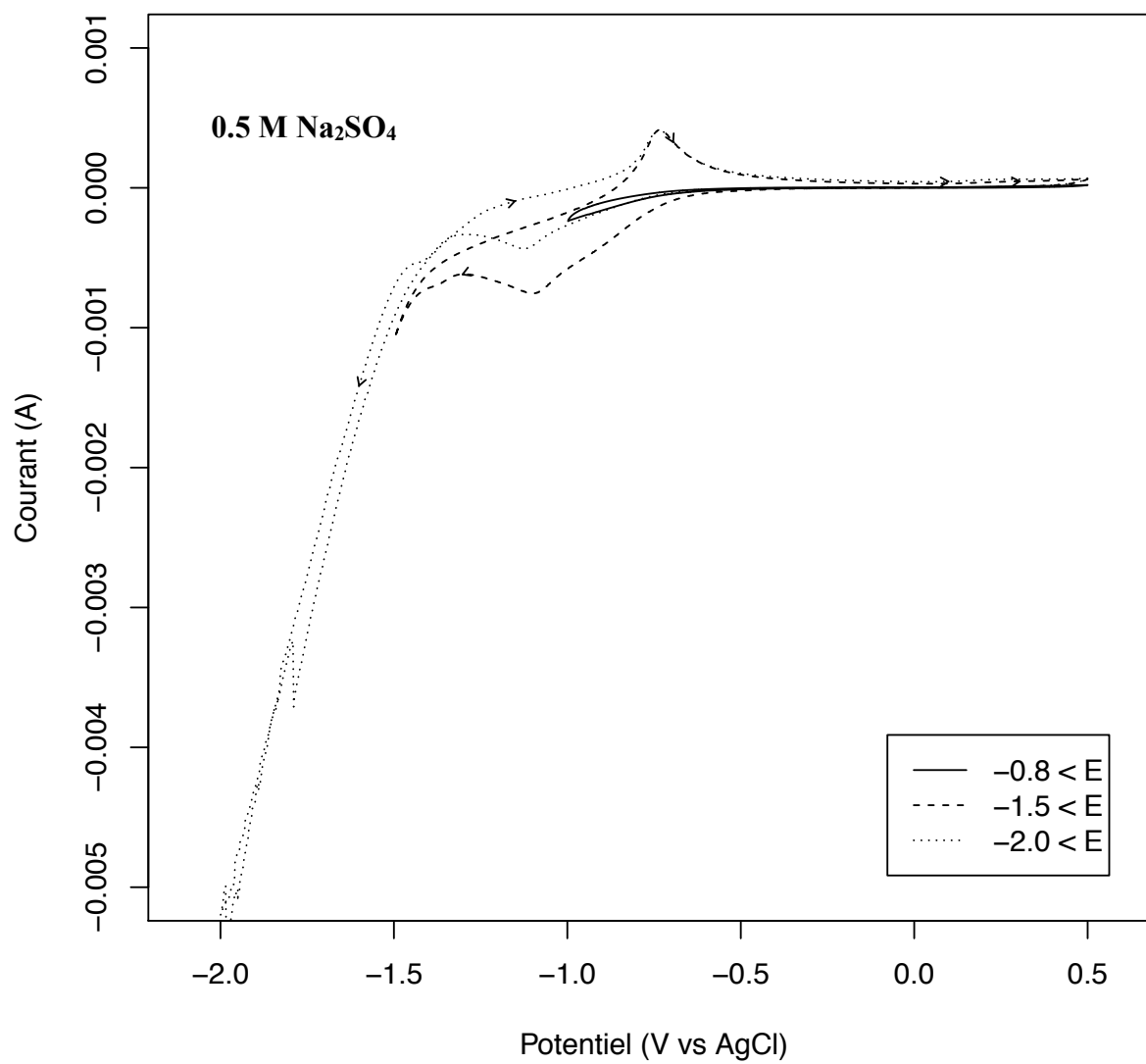
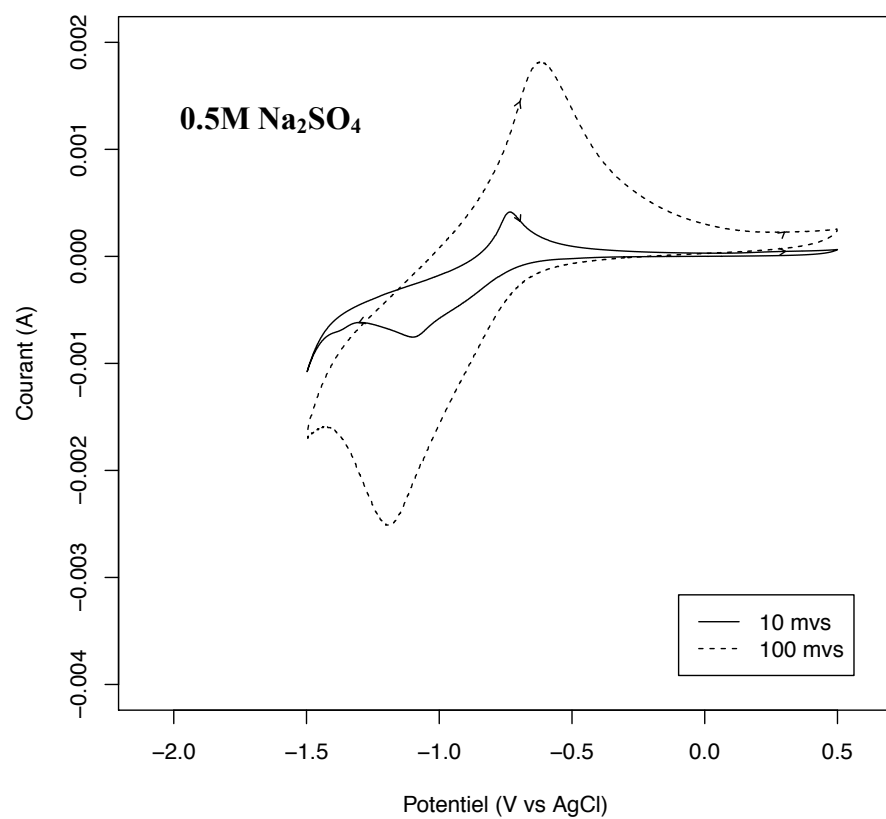
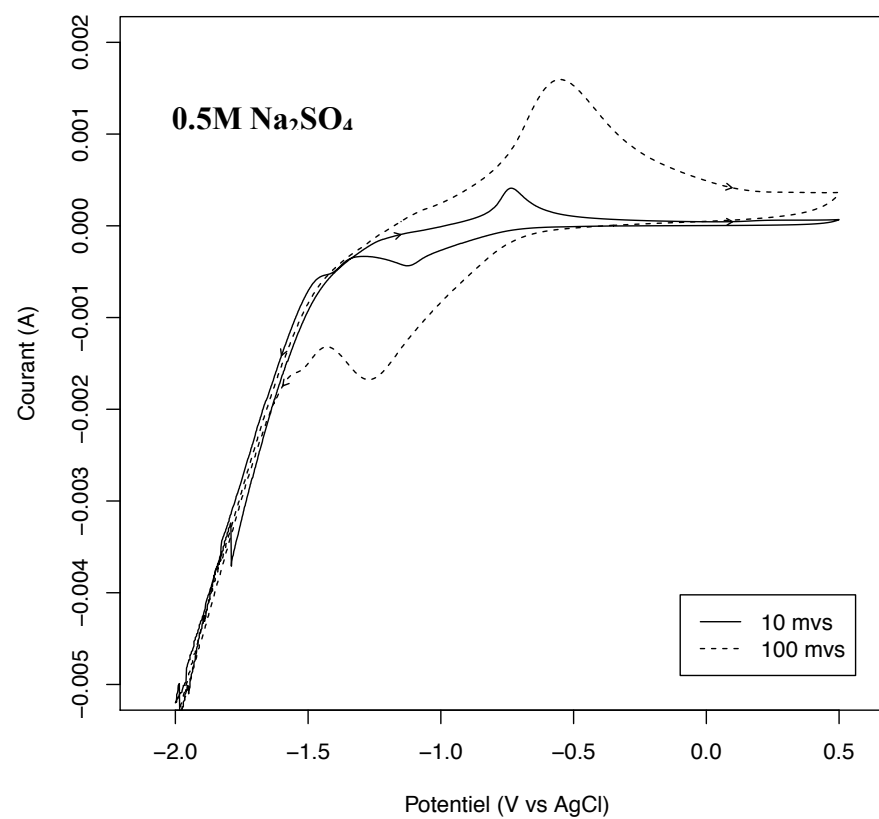


Figure 4-10 : Caractérisation du support FTO : voltammétrie cyclique pour différents potentiels limites en présence d'électrolyte support = 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, vitesse de balayage  $v = 10$  mv/s



Cas (a)



Cas (b)

Figure 4-11 : Caractérisation du support FTO : voltammétrie cyclique pour différentes vitesses de balayage en présence d'électrolyte support = 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, potentiels limites = -1,5V à +0,5V (cas a) et -2V à +0,5V (cas b)

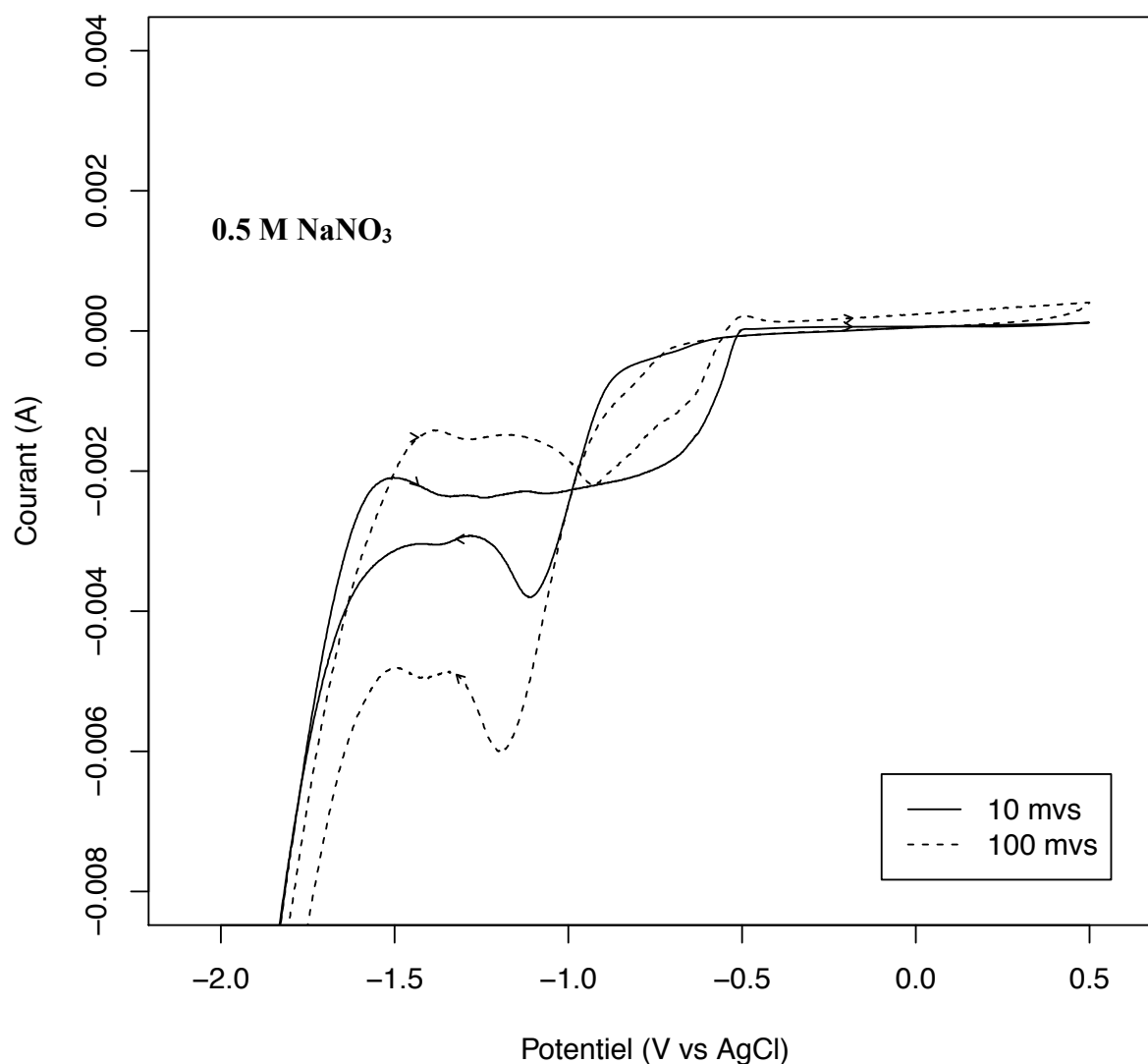
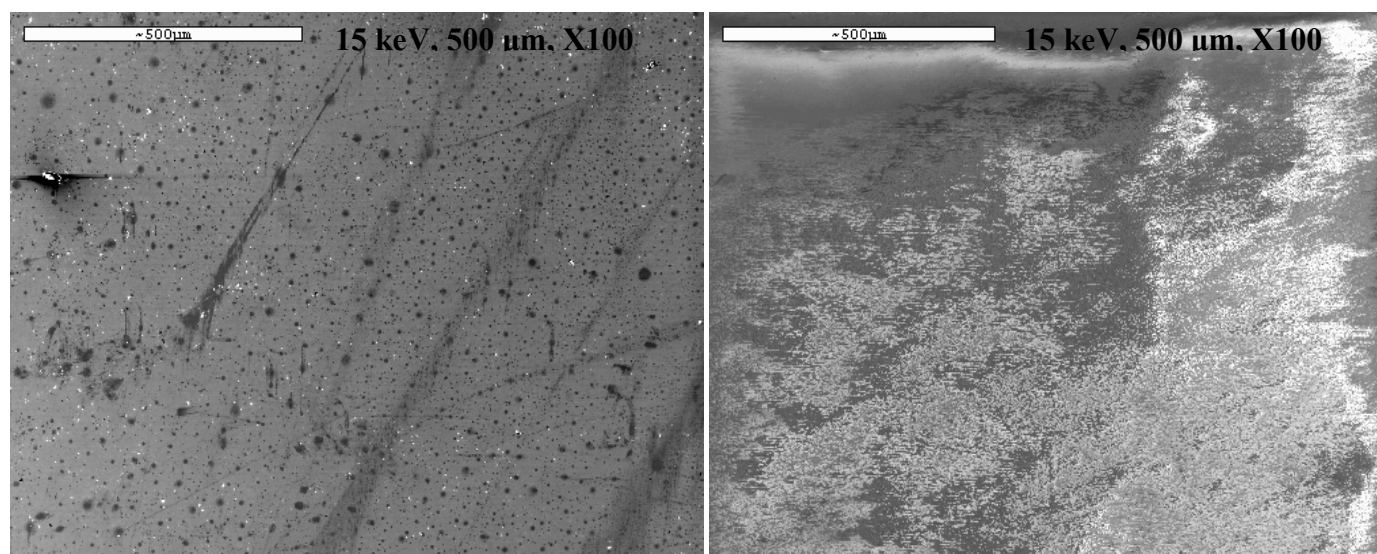


Figure 4-12 : Caractérisation du support FTO : voltammétrie cyclique pour différentes vitesses de balayage présence d'électrolyte support = 0,5 M NaNO<sub>3</sub>, potentiels limites = -2,0V à +0,5V

**Conclusion partielle** : Les réactions observées sur les voltammogrammes ci-dessus confirment les prédictions obtenues à partir des considérations thermodynamiques (diagrammes de Pourbaix de la Section 4.1.3.2) qui indiquaient la non-stabilité du FTO en solution.

### 4.2.2 Caractérisation de la modification de surface du support FTO après expérience potentiostatique

Pour la solution de 0,5M NaCl, un dépôt par méthode potentiostatique de 10 minutes est effectué à -1,1 V afin de confirmer la nature des réactions identifiées et attribuées en théorie à la réduction du  $\text{SnO}_2$  du support en Sn et ensuite en  $\text{SnH}_4$ . Les Figure 4-13 présentent la morphologie obtenue par MEB pour l'échantillon obtenu en comparaison à un échantillon de FTO vierge.



*Cas (a)*

*Cas (b)*

Figure 4-13 : Caractérisation du support FTO : image obtenue au MEB pour une tension d'accélération de 15 kV et un grossissement x 100. (a) Support FTO vierge. (b) Support FTO après expérience par méthode potentiostatique de 10 min à -1,1V en présence de 0,5M NaCl

L'apparence de l'image (b) suggère qu'il y'a une accumulation des électrons du canon à la surface de l'échantillon, ce qui signifierait l'échantillon devient moins conducteur après le dépôt. La caractérisation qualitative EDS ne montre pas de différences entre les compositions chimiques des FTO avant et après les réactions identifiées.

Ceci suggère qu'il y'a effectivement réduction de la couche conductrice  $\text{SnO}_2$  et que le support FTO n'est pas stable en solution aqueuse.

### 4.3 Reproduction des conditions initiales de la littérature (aucun électrolyte support)

Les potentiels indiqués dans cette section sont en référence au potentiel de l'électrode Ag/AgCl (-0,197 V vs SHE).

#### 4.3.1 Voltammétrie cyclique

Différents résultats d'expériences de voltammétrie cyclique réalisées sur le support sans électrolyte support et en présence d'espèces de Zn et P sont présentés aux Figure 4-14 à Figure 4-16.

En comparant les résultats à ceux obtenus lors de la caractérisation du support seulement, il apparaît une nouvelle réaction qui peut être observée sur la Figure 4-14 et qui est identifiée par les pics de courant  $e/e'$  qui se produisent respectivement autour de -1,4V pour le pic cathodique et -1,0V pour le pic anodique. Le pic anodique est plus prononcé que le pic cathodique, pour lequel la réaction est en compétition avec le dégagement d'hydrogène.

À la Figure 4-15, il est possible d'observer que la hauteur du pic anodique  $e'$  varie peu avec la vitesse de balayage  $v$ . Ceci suggère que la réaction n'est pas contrôlée par un processus de diffusion semi-linéaire (hypothèse de l'Équation 2.13) pour lequel la hauteur des pics est proportionnel à  $v^{1/2}$ . Cette explication est probable, étant donné que l'expérience se fait sans électrolyte support. Dans ce cas-ci, la réaction ne semble pas être limitée à la diffusion des espèces électroactives de l'électrolyte.

À la Figure 4-16, il est possible d'observer que (i) la hauteur du pic  $e'$  varie en fonction de la concentration de Zn; (ii) la hauteur du pic  $e'$  diminue légèrement lorsque la concentration de P augmente; (iii) la variation de la concentration de P semble influencer le potentiel du pic correspondant à  $e'$  en le déplaçant vers les potentiels positifs. Ces observations suggèrent deux conclusions; tout d'abord, le pic  $e/e'$  est probablement associé à la réaction de réduction du zinc dont le potentiel standard se situe autour de -0,8V vs SHE ( $\approx$ -1,0V vs Ag/AgCl) et varie comme indiqué à l'Équation 2-5). La variation de la hauteur et de la position du pic  $e'$  avec la concentration de phosphore (P) suggère qu'une partie du zinc produit au pic  $e$  est utilisée dans une réaction chimique subséquente qui met en jeu le phosphore (P) et qui conduit à un produit

qui est lié à l'oxydation du zinc (d'où le déplacement du potentiel d'oxydation vers les valeurs positives). Une telle réaction pourrait correspondre à la formation de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ .

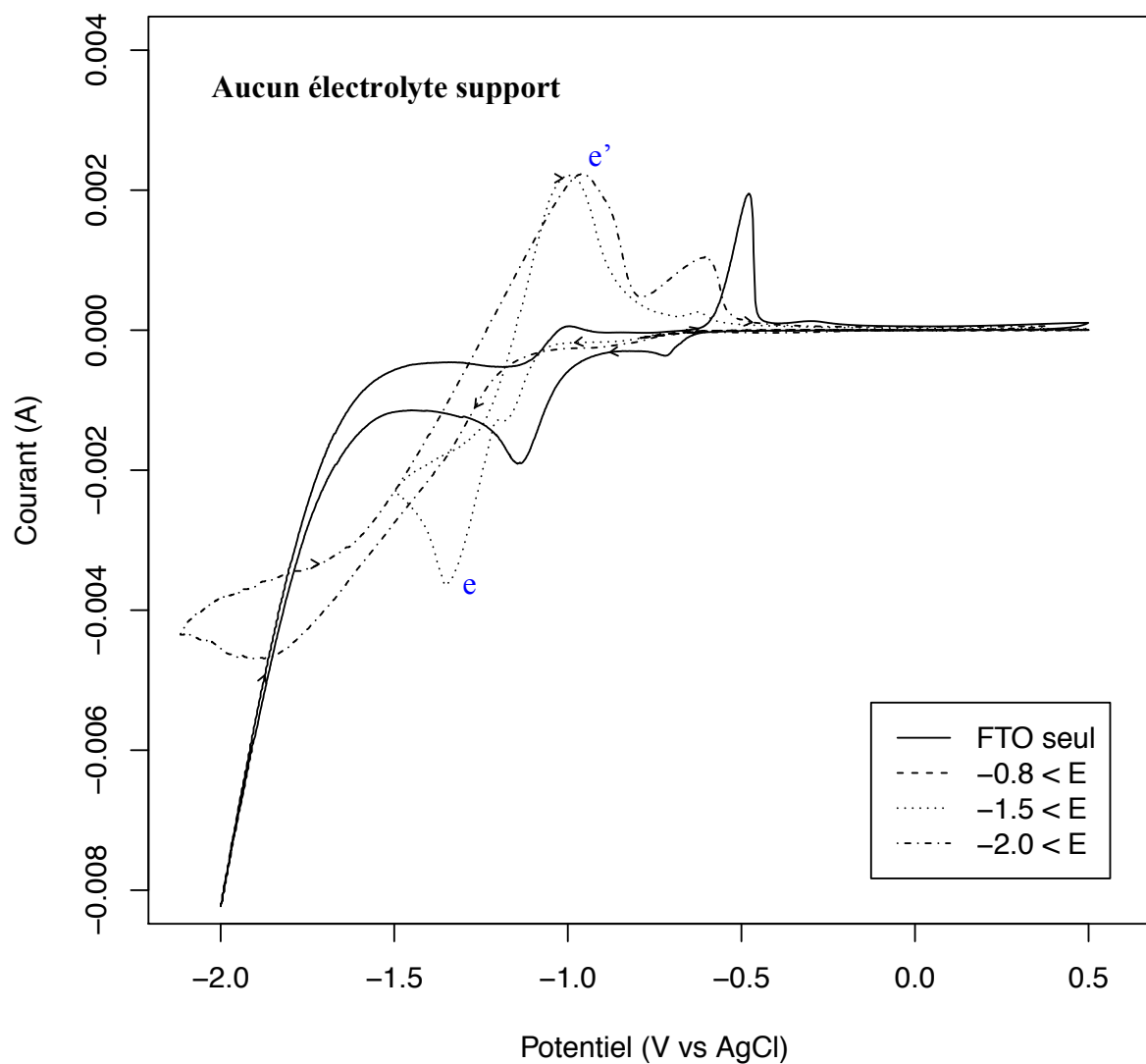


Figure 4-14 : Reproduction de l'expérience initiale de la littérature: voltammétrie cyclique pour différents potentiels limites sans électrolyte support, pour  $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{H}_3\text{PO}_3] = 0,01\text{M}$ , vitesse de balayage  $v = 10 \text{ mv/s}$

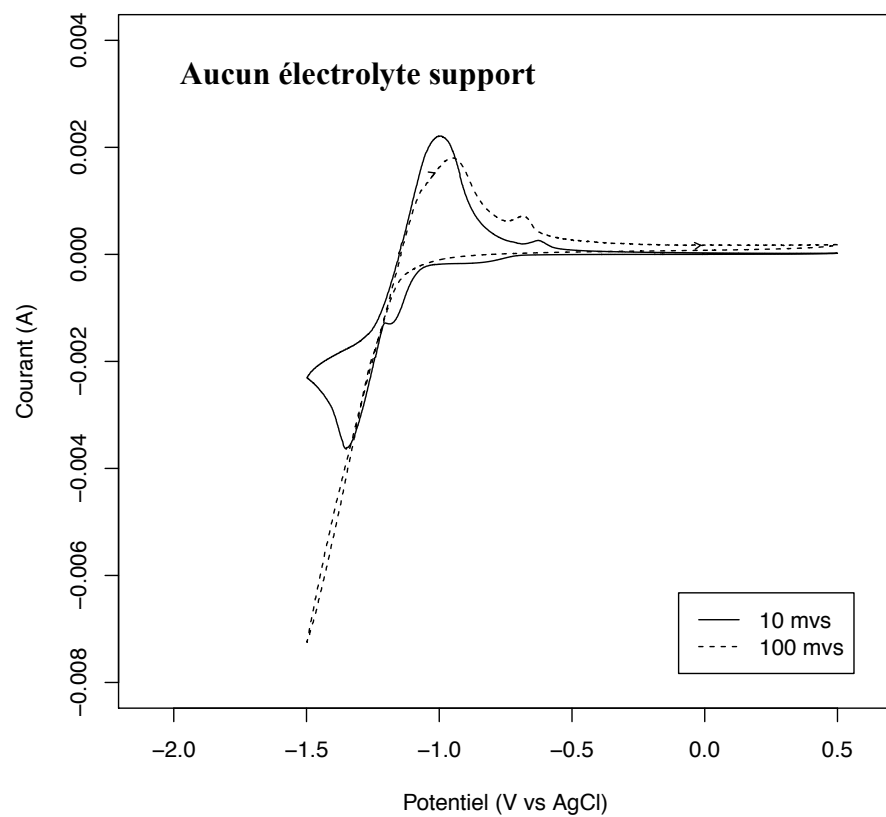
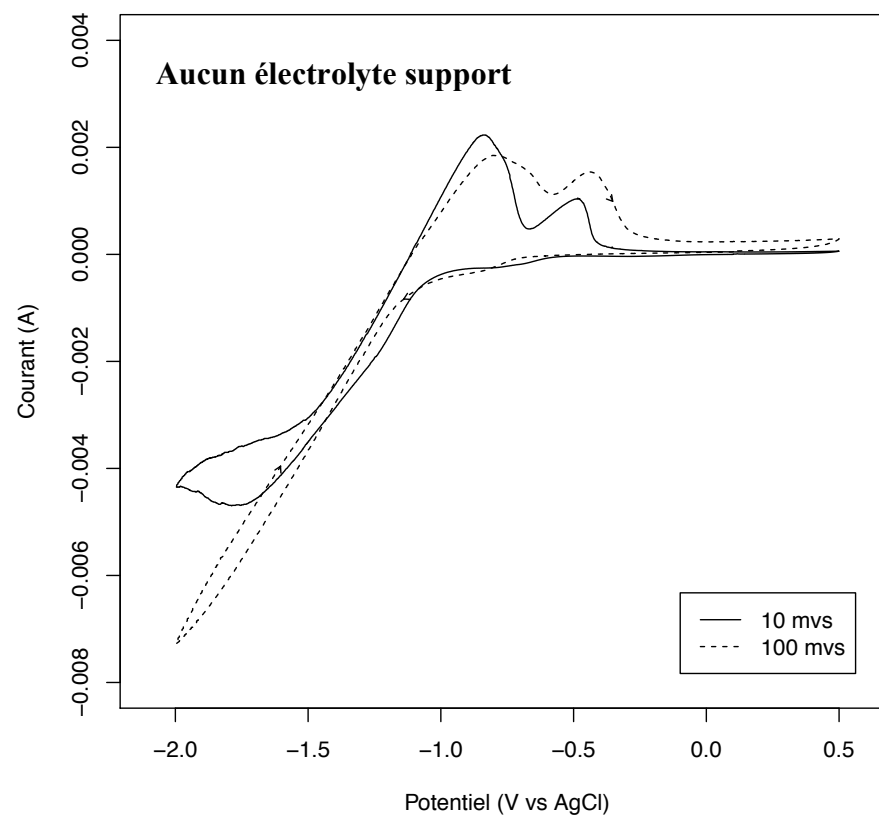
*Cas (a)**Cas (b)*

Figure 4-15 : Reproduction de l'expérience initiale de la littérature: voltammétrie cyclique pour différentes vitesses de balayage sans électrolyte support, pour  $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{H}_3\text{PO}_3] = 0,01\text{M}$ , potentiels limites = -1,5V à +0,5V (cas a) et -2V à +0,5V (cas b)



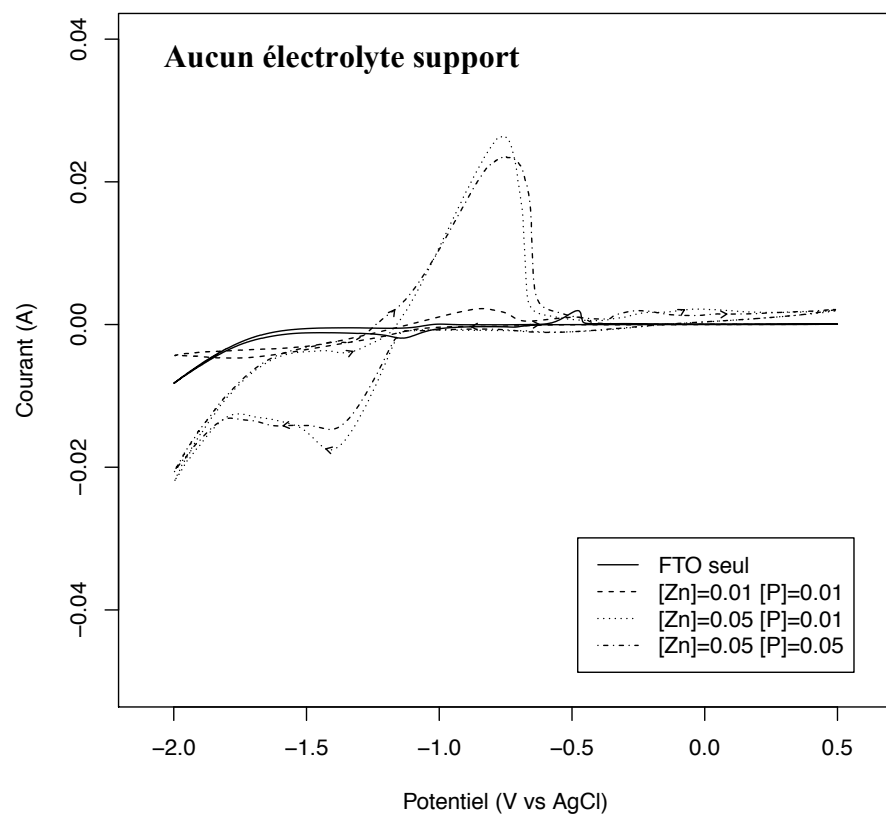
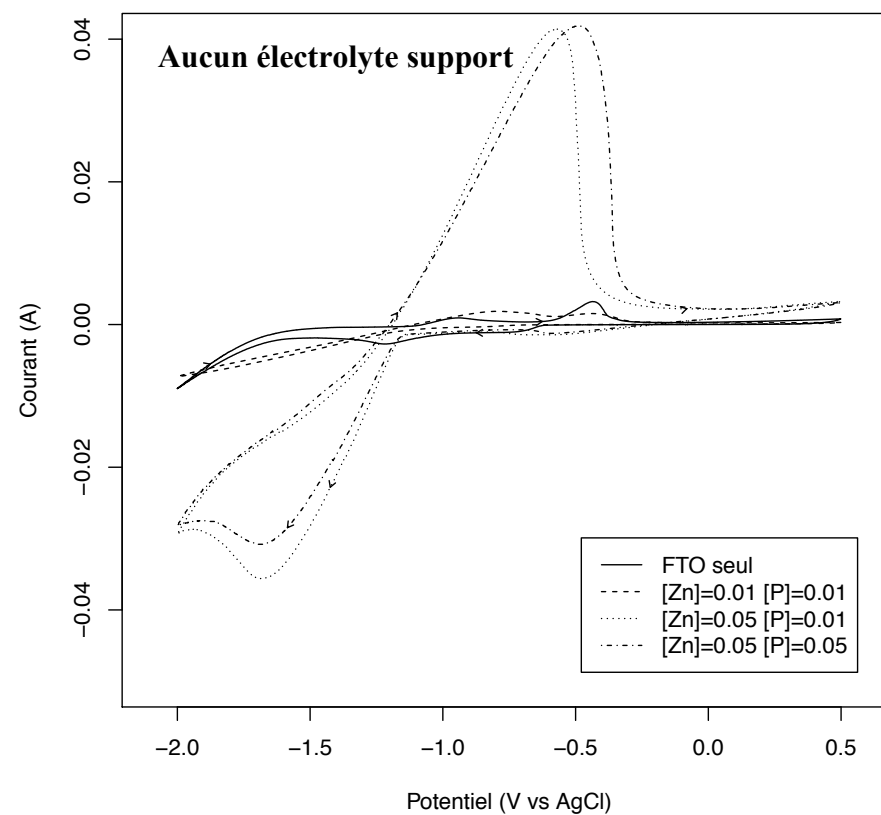
*Cas (a)**Cas (b)*

Figure 4-16 : Reproduction de l'expérience initiale de la littérature: voltammétrie cyclique pour différentes concentrations d'espèces sans électrolyte support, potentiels limites = -2V à +0,5V. (Cas a) vitesse de balayage  $v = 10 \text{ mV/s}$ , (Cas b) vitesse de balayage  $v = 100 \text{ mV/s}$

### 4.3.2 Identification des réactions de réduction observées par caractérisation des dépôts obtenus après expérience potentiostatique

Un dépôt par méthode potentiostatique (à potentiel imposé) de 1 heure est effectué à -1,4V afin de confirmer la nature de la réaction e//e' (Figure 4-14). L'échantillon est obtenu par dépôt sur un support de verre dans les conditions initiales de la littérature (électrolyte contenant seulement les espèces de zinc et phosphore sans électrolyte support,  $[Zn^{2+}] = [H_3PO_3] = 0,01M$  et pH = 2,5). L'échantillon est caractérisé par MEB/EDS et par XRD, et la solution avant/après dépôt est analysée par ICP-OES.

#### 4.3.2.1 Caractérisation MEB + EDS

Les images obtenues au MEB pour différents grossissements sont présentées à la Figure 4-17, et les résultats de l'analyse qualitative par EDS sont présentés à la Figure 4-18. L'image du MEB confirme la présence d'une couche assez homogène (grains fins) sur le FTO. L'analyse qualitative EDS indique la présence de zinc, mais le pic de phosphore n'est pas clairement identifié. Les résultats ne permettent pas de conclure sans équivoque sur la présence ou l'absence de phosphore.

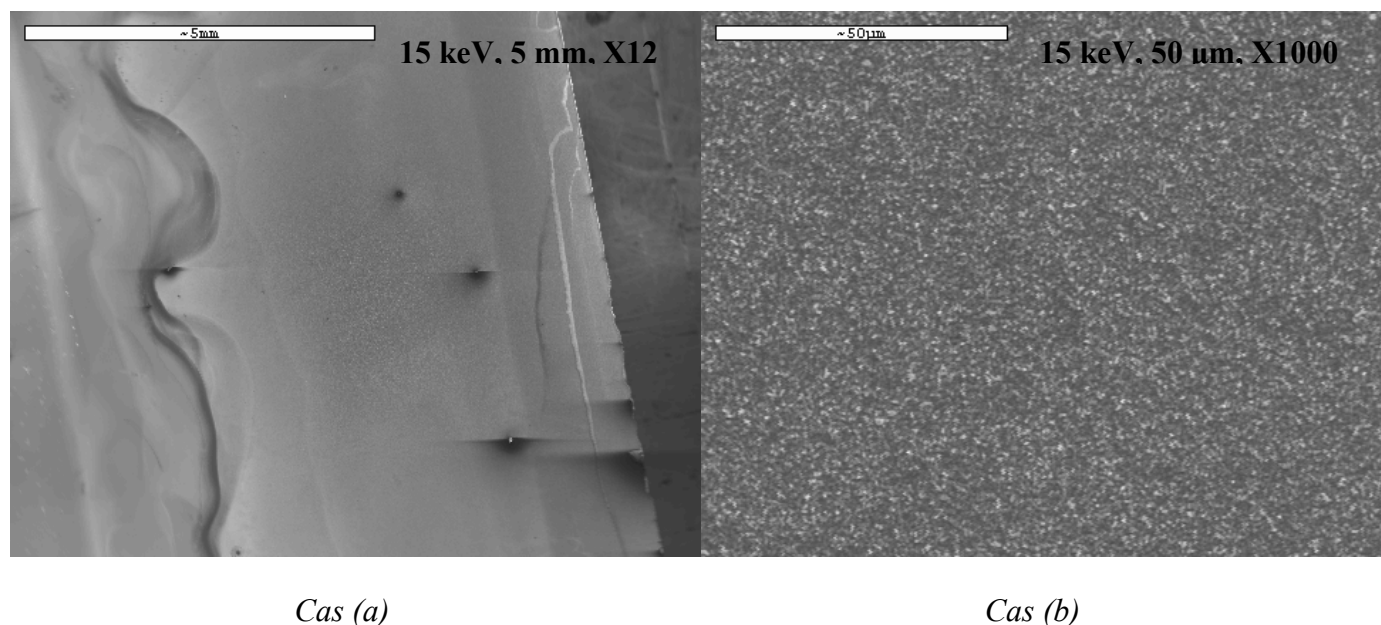
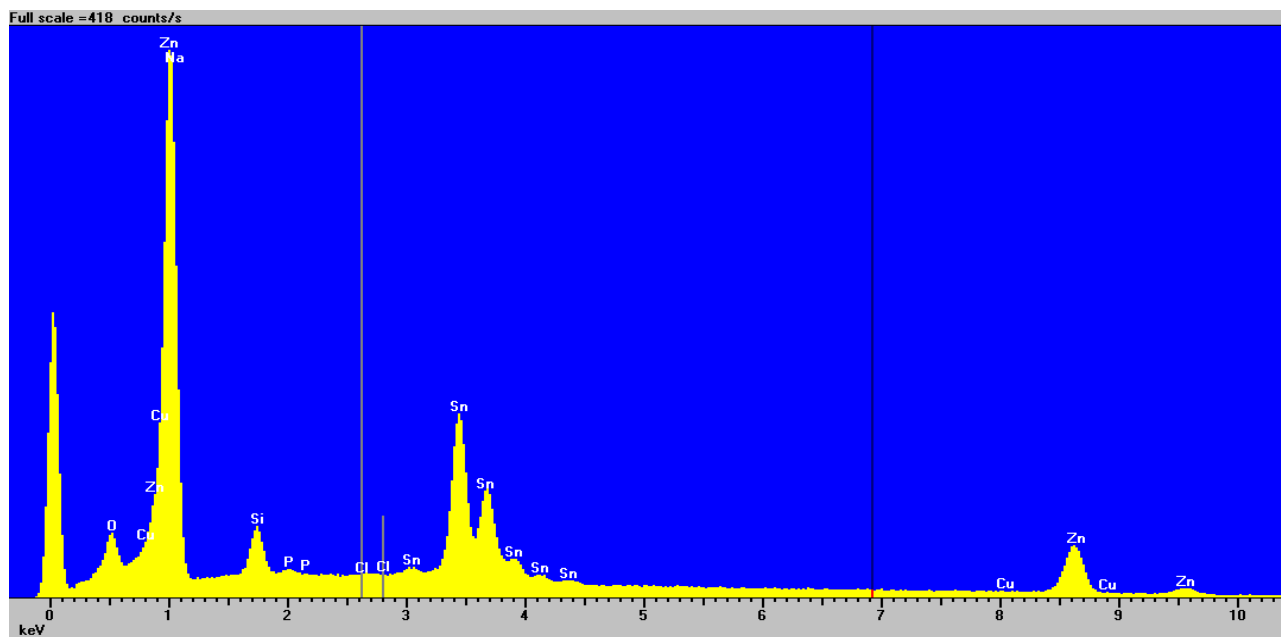


Figure 4-17 : Reproduction des conditions initiales de la littérature: image obtenue au MEB pour différents grossissements à une tension d'accélération de 15 kV; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,4V sans électrolyte support pour  $[Zn^{2+}] = [H_3PO_3] = 0,01M$



*Éléments à pics distincts :*

***O, Si, Sn, Zn***

*Autres éléments probables (pics faibles ou très proches d'autres éléments) :*

***P, Cl, Na***

Figure 4-18 : Reproduction de l'expérience initiale de la littérature: spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100  $\mu\text{m}$  X 100  $\mu\text{m}$ ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,4V sans électrolyte support pour  $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{H}_3\text{PO}_3] = 0,01\text{M}$

#### 4.3.2.2 Caractérisation ICP-OES

Les résultats de la caractérisation ICP-OES sont résumés au Tableau 4-1. Il est possible d'observer une réduction importante de la concentration de zinc après le dépôt, ce qui confirme les résultats EDS indiquant la présence de zinc dans la couche déposée.

Dans le cas du phosphore, la variation de la concentration est de l'ordre de l'incertitude de la mesure ( $\sim 10\%$ ). Il est difficile de conclure sans équivoque que le phosphore a réagi.

Tableau 4-1 : Résultats des analyses ICP-OES pour l'expérience 1: concentration en zinc et phosphore des électrolytes avant et après dépôt par méthode potentiostatique

	[Zn] [mol/l]			[P] [mol/l]		
	Avant dépôt	Après dépôt	Variation	Avant dépôt	Après dépôt	Variation
Électrolyte 1	0,011	0,005	-55%	0,007	0,006	-15%

#### 4.3.2.3 Caractérisation XRD

Le diffractogramme obtenu pour l'échantillon obtenu par dépôt par méthode potentiostatique de 1h à -1,4 V sur un support de verre dans les conditions initiales de la littérature (électrolyte contenant seulement les espèces de zinc et phosphore sans électrolyte support,  $[Zn^{2+}] = [H_3PO_3] = 0,01M$  et  $pH = 2,5$ ) est présenté à la Figure 4-19 avec les diagrammes de référence pour les espèces de zinc, phosphore et  $Zn_3P_2$ . L'Annexe B présente des résultats plus détaillés, pour lesquels le diffractogramme à identifier est également comparé avec celui d'autres solides, incluant  $SiO_2$  (pour le verre du support), FTO,  $ZnO_2$  et  $ZnO$ .

Il est possible d'observer (Figure 4-19-a)) une bonne correspondance entre les pics principaux obtenu pour la couche mince et ceux du diffractogramme de référence du zinc superposé en rouge sur la figure (et aussi présenté en Annexe B), ce qui confirme la présence de zinc dans le dépôt. Il est également possible d'observer des pics supplémentaires qui ne correspondent pas directement à ceux du zinc : plusieurs de ces pics apparaissent à de petits angles et sont voisins de certains pics de diffraction du  $Zn_3P_2$ , comme visible sur le diffractogramme de référence du  $Zn_3P_2$  présenté en noir à la Figure 4-19-b). De façon générale, si un composé n'est pas formé en proportions stœchiométriques, il est possible que les pics du diffractogramme présentent un décalage par rapport au diffractogramme de référence utilisé. Ces résultats indiquent la possibilité de la présence de  $Zn_3P_2$  dans cette couche contenant du zinc métallique. Il serait maintenant important de déterminer les conditions expérimentales qui vont diminuer la présence de zinc et améliorer l'électrodéposition du phosphure de zinc.

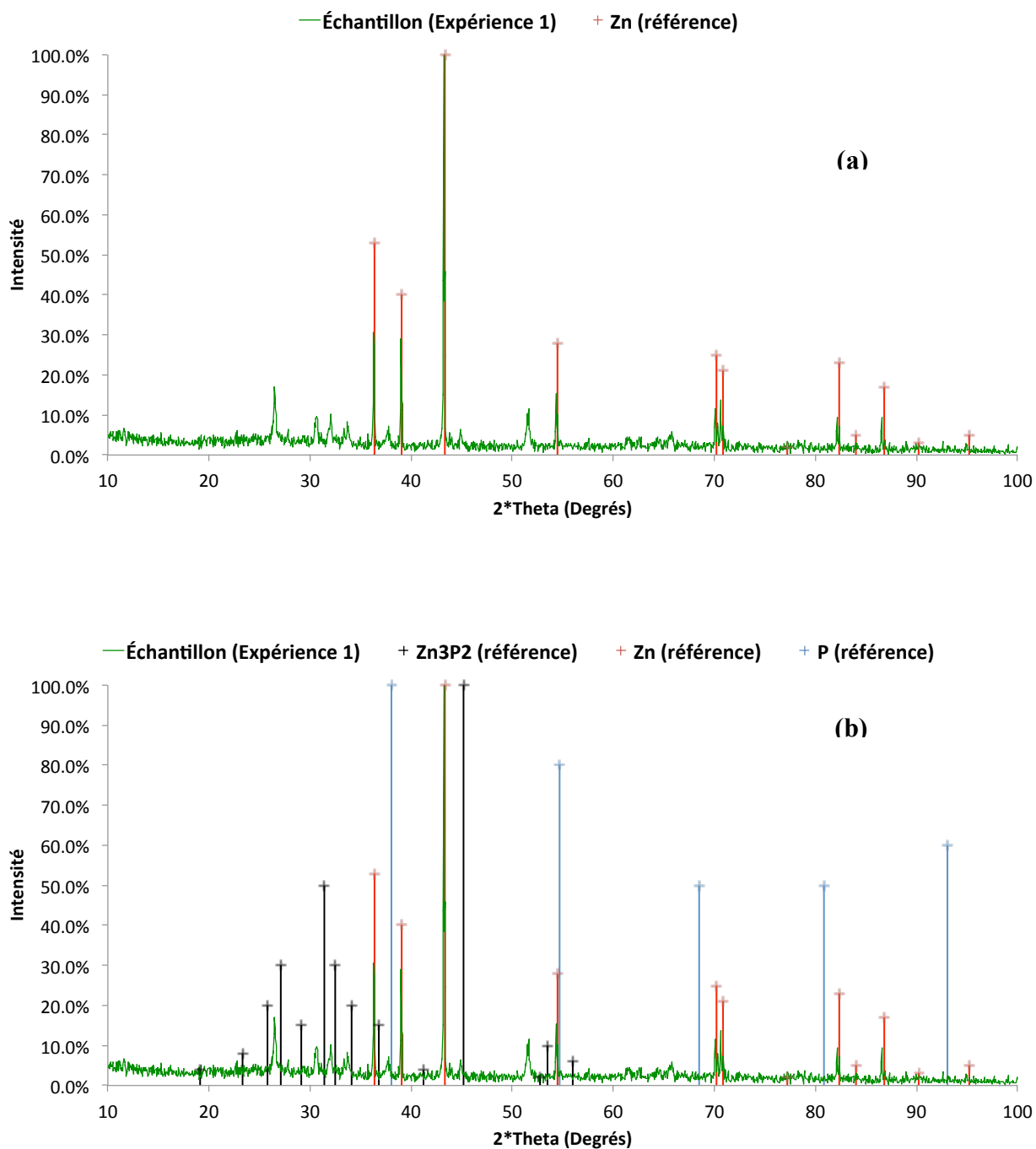


Figure 4-19 : Diffractogramme de la couche mince obtenue par dépôt par méthode potentiostatique (1h, potentiel = -1,4 V) à partir de l'électrolyte 1 (sans electrolyte support): le diffractogramme à identifier est superposé à différents diffractogrammes de référence : (a) ayant la meilleure correspondance, (b) d'espèces de zinc et phosphore

## 4.4 Étude des conditions d'électrodéposition en présence d'électrolyte support de 0,5M NaCl

Les potentiels indiqués dans cette section sont en référence au potentiel de l'électrode Ag/AgCl (-0,197 V vs SHE).

### 4.4.1 Voltammétrie cyclique

Différents résultats d'expériences de voltammétrie cyclique réalisées sur le support en présence d'électrolyte support 0,5M NaCl et en présence d'espèces de Zn et P sont présentés aux Figure 4-20 à Figure 4-24.

Comparé aux résultats obtenus lors de la caractérisation du support seulement, il apparaît en présence des espèces de Zn et P de nouvelles réactions identifiées par les pics f//f', g//g' et h//h' à la Figure 4-20. Le pic anodique h' se distingue plus clairement à la Figure 4-22.

Les pics f//f' apparaissent autour de -1,2V// -1,0V en présence de Zn seulement et en présence de Zn et P; il est possible d'observer à la Figure 4-22 que la hauteur des pics varie en fonction de la concentration de zinc. Les pics f//f' sont attribués à la réduction/oxydation des espèces de zinc.

Les pics g//g' apparaissent autour de -1,6V// -1,4V seulement lorsque les 2 espèces Zn et P sont présentes; leur hauteur ne semble pas varier directement avec la concentration de zinc, comme il est possible d'observer à la Figure 4-22. Il est possible que cette réaction corresponde à la formation de  $Zn_3P_2$ .

Le pic de courant h' apparaît autour de -0,6V également lorsque les 2 espèces Zn et P sont présentes, et sa hauteur semble varier avec la concentration de zinc (Figure 4-22), mais pas avec la vitesse de balayage (Figure 4-21). Il n'est pas possible d'identifier clairement le pic de réduction associé h, mais le fait que le pic anodique apparaissent seulement lorsque le potentiel limite du cycle est supérieur à -1,5V permet de suggérer que le pic cathodique doit être proche ou confondu au pic g. Il est probable que la réaction corresponde à l'oxydation d'un composé de zinc.

La Figure 4-24 présente les voltammogrammes obtenu en présence d'espèces de P seulement, selon que la source de phosphore est le  $(NaPO_3)_6$  ou le  $NaH_2PO_2$ . Les 2 voltammogrammes ont la même allure.

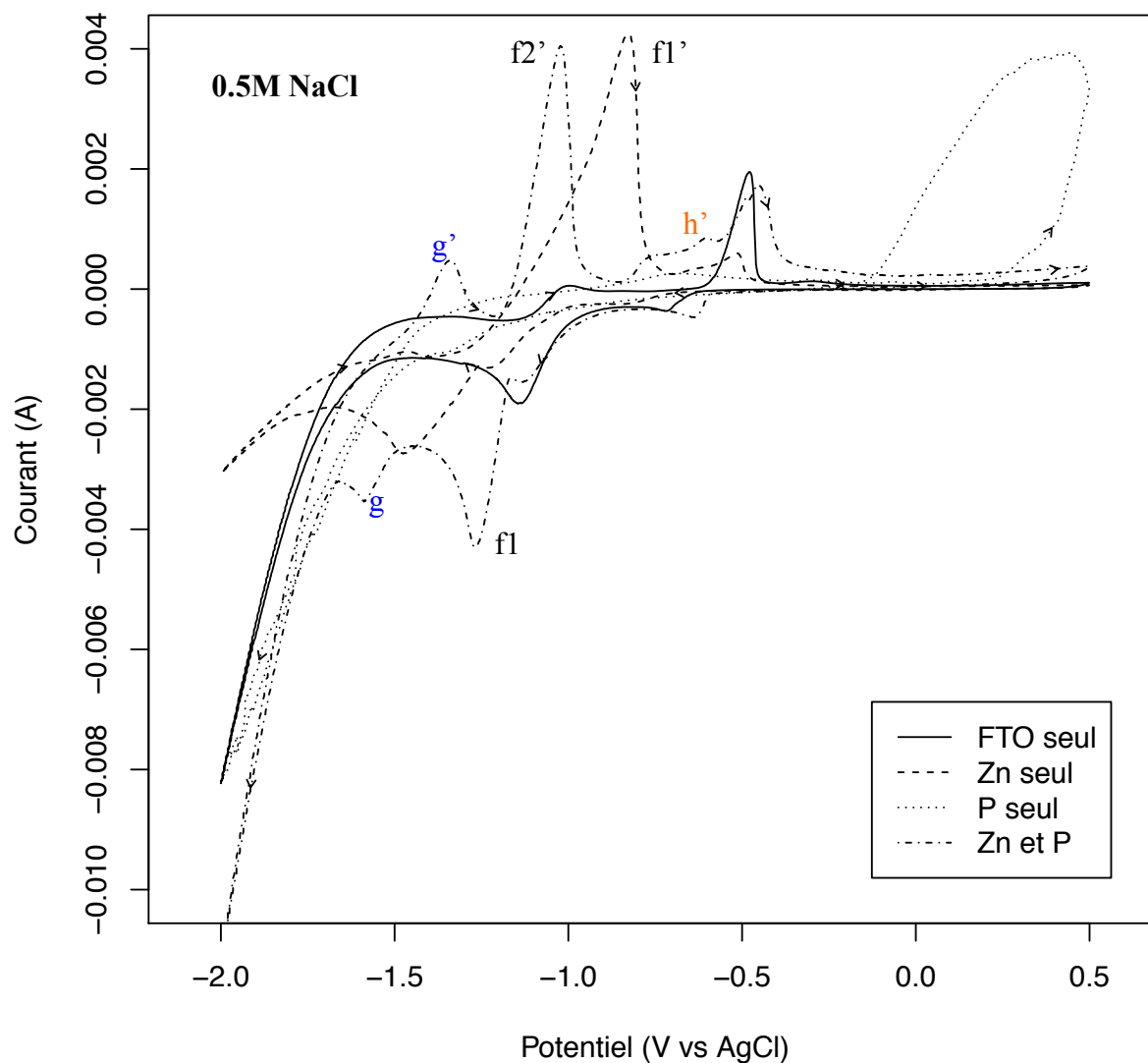


Figure 4-20 : Variation de la composition d'électrolyte: voltammétrie cyclique avec et sans espèces électroactives en présence d'électrolyte support = 0,5 M NaCl,  $[Zn^{2+}] = [H_3PO_3] = 0,01M$ , potentiels limites = -2V à +0,5V, et vitesse de balayage  $v = 10$  mv/s

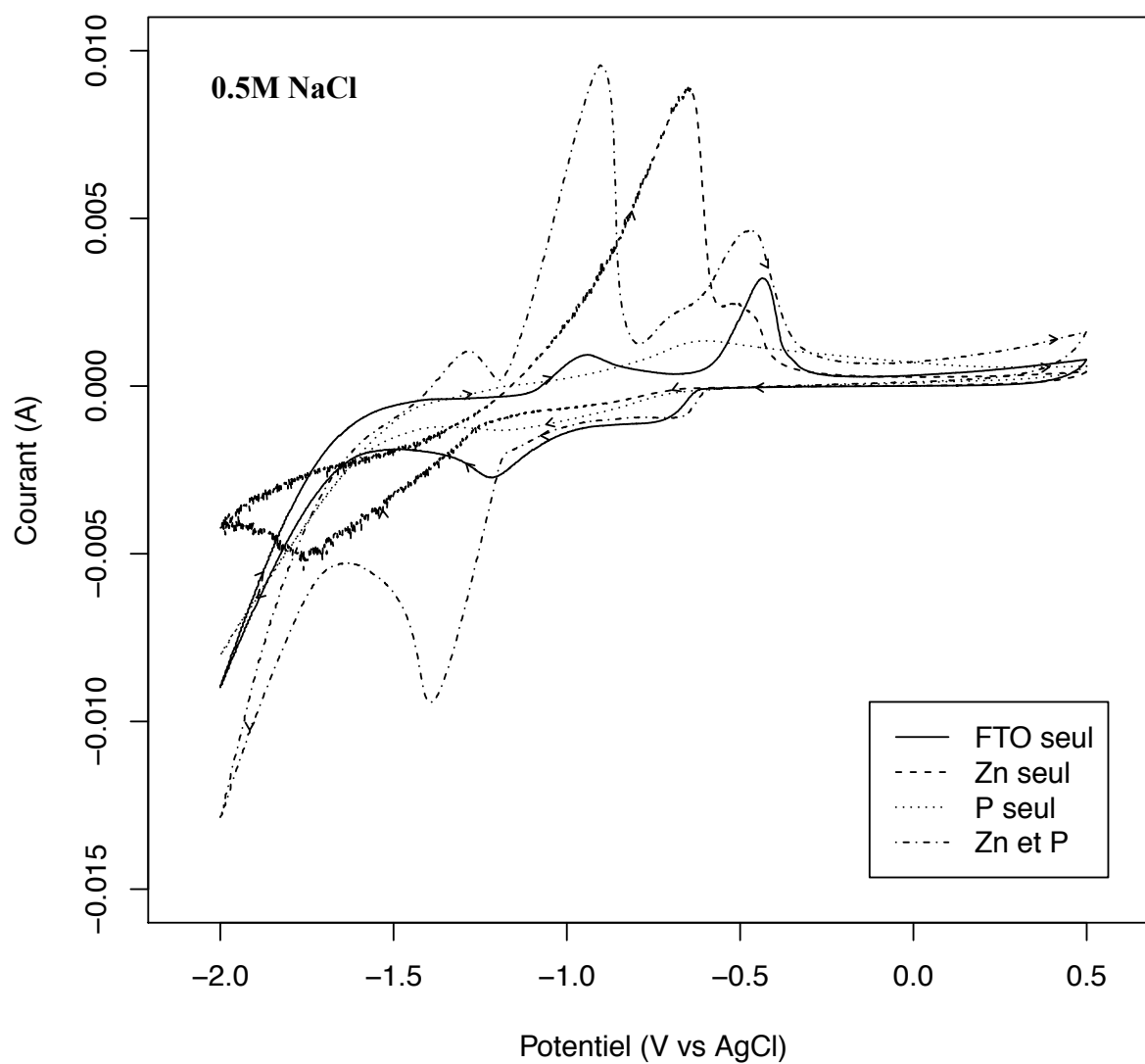


Figure 4-21 : Variation de la composition d'électrolyte: voltammétrie cyclique avec et sans espèces électroactives en présence d'électrolyte support = 0,5 M NaCl,  $[Zn^{2+}] = [H_3PO_3] = 0,01M$ , potentiels limites = -2V à +0.5V, et vitesse de balayage  $v = 100$  mv/s



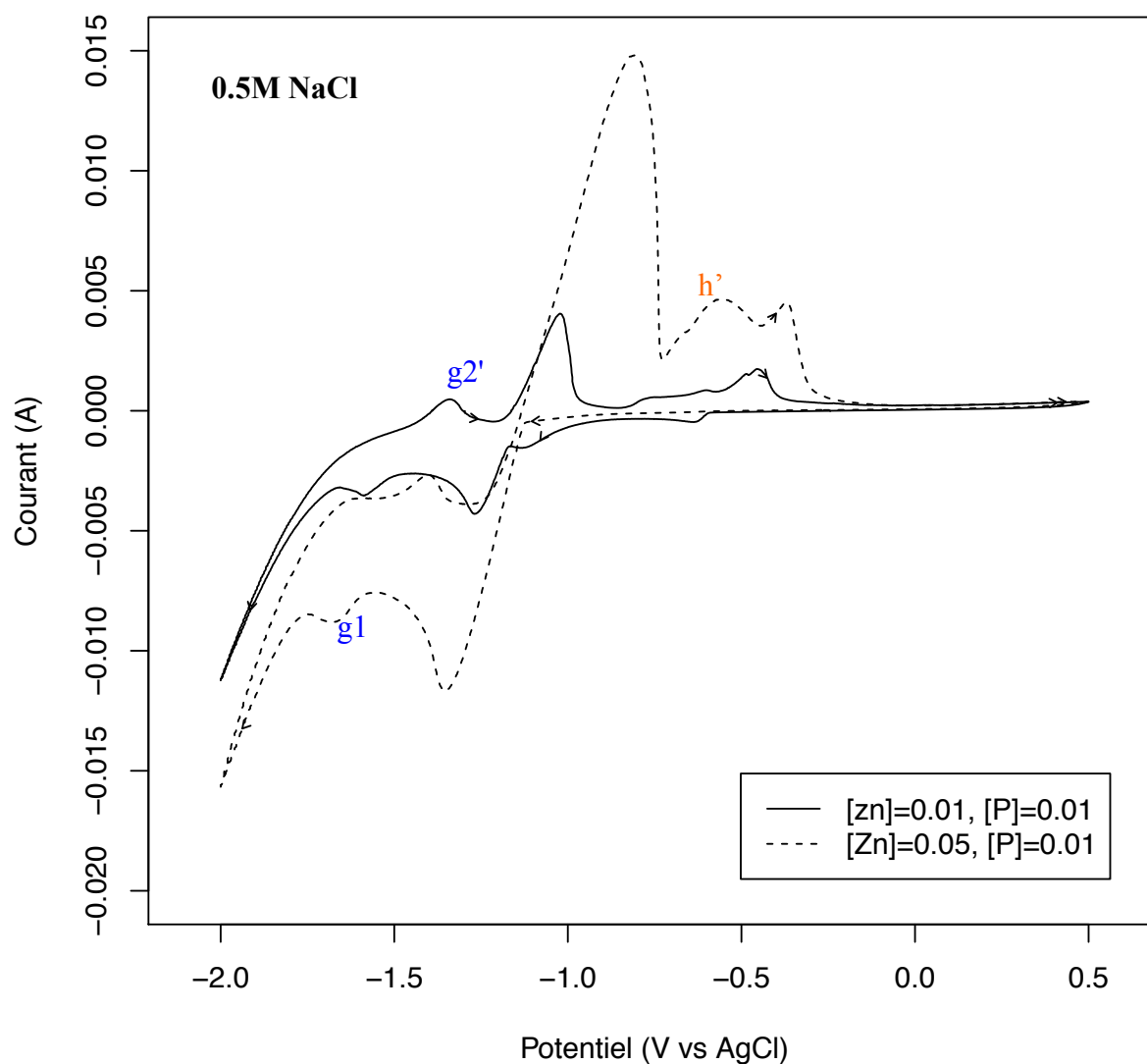


Figure 4-22 : Variation de la composition d'électrolyte: voltammétrie cyclique pour différentes concentrations de Zn en présence d'électrolyte support = 0,5 M NaCl, pour  $[H_3PO_3] = 0.01M$ , potentiels limites = -2V à +0,5V, et vitesse de balayage  $v = 10 \text{ mv/s}$

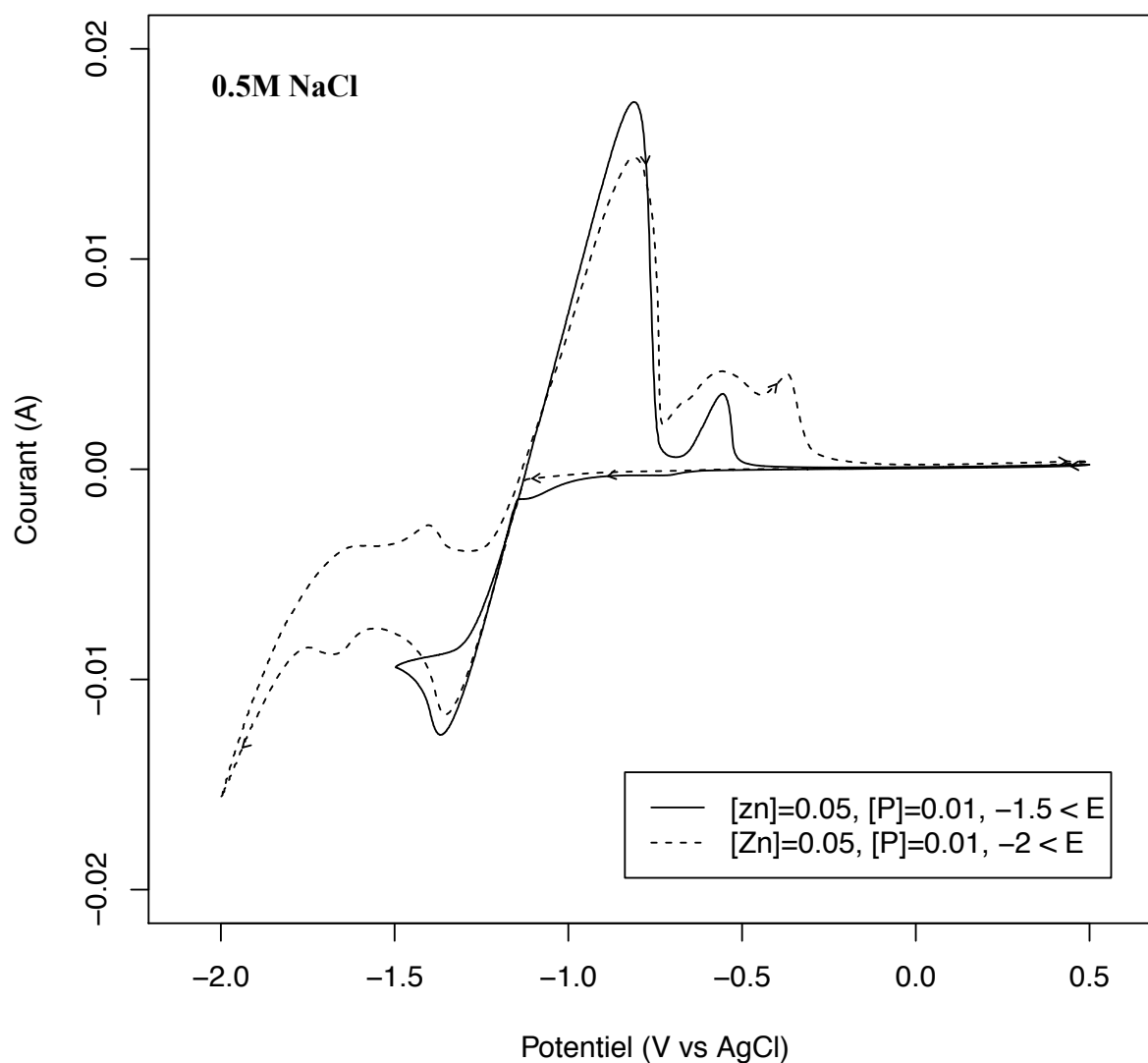


Figure 4-23 : Variation de la composition d'électrolyte: voltammétrie cyclique pour différents potentiels limites en présence d'électrolyte support = 0,5 M NaCl, pour  $[Zn^{2+}] = 0.05M$ ,  $[H_3PO_3] = 0.01M$ , et vitesse de balayage  $v = 10 \text{ mv/s}$

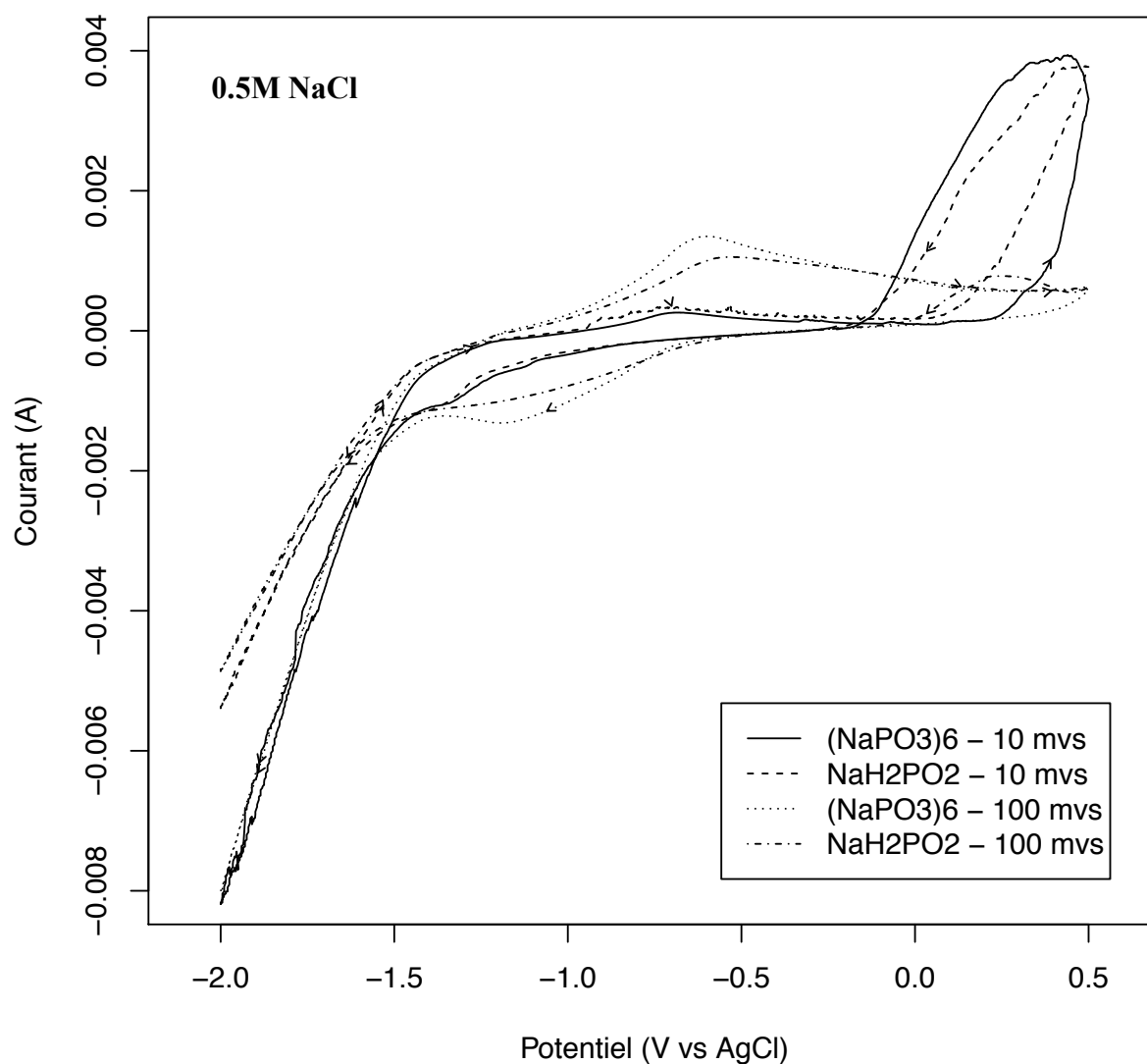


Figure 4-24 : Variation de la composition d'électrolyte: voltammétrie cyclique pour différentes sources de P en présence d'électrolyte support = 0,5 M NaCl, pour  $[H_3PO_3] = 0.01M$ , potentiels limites = -2V à +0,5V

## 4.4.2 Identification des réactions de réduction observées par caractérisation des dépôts obtenus après expérience potentiostatique

Un dépôt par méthode potentiostatique de 1 heure est effectué à -1.6V afin de confirmer la nature de la réaction g//g' (Figure 4-20). L'échantillon obtenu est caractérisé par MEB/EDS et XRD, et la solution avant/après dépôt est analysée par ICP-OES.

### 4.4.2.1 Caractérisation MEB + EDS

Les images obtenues au MEB pour différents grossissements sont présentées à la Figure 4-25, et les résultats de l'analyse qualitative par EDS sont présentés à la Figure 4-26. L'image du MEB confirme la présence d'une couche sur le FTO, à grains plus gros que ceux de la couche obtenue dans le cas du dépôt sans électrolyte support. L'analyse qualitative EDS indique la présence de zinc, mais le pic de phosphore n'est pas clairement identifié. Comme dans le cas précédent (Section 4.3), les résultats ne permettent pas de conclure sans équivoque sur la présence ou l'absence de phosphore.

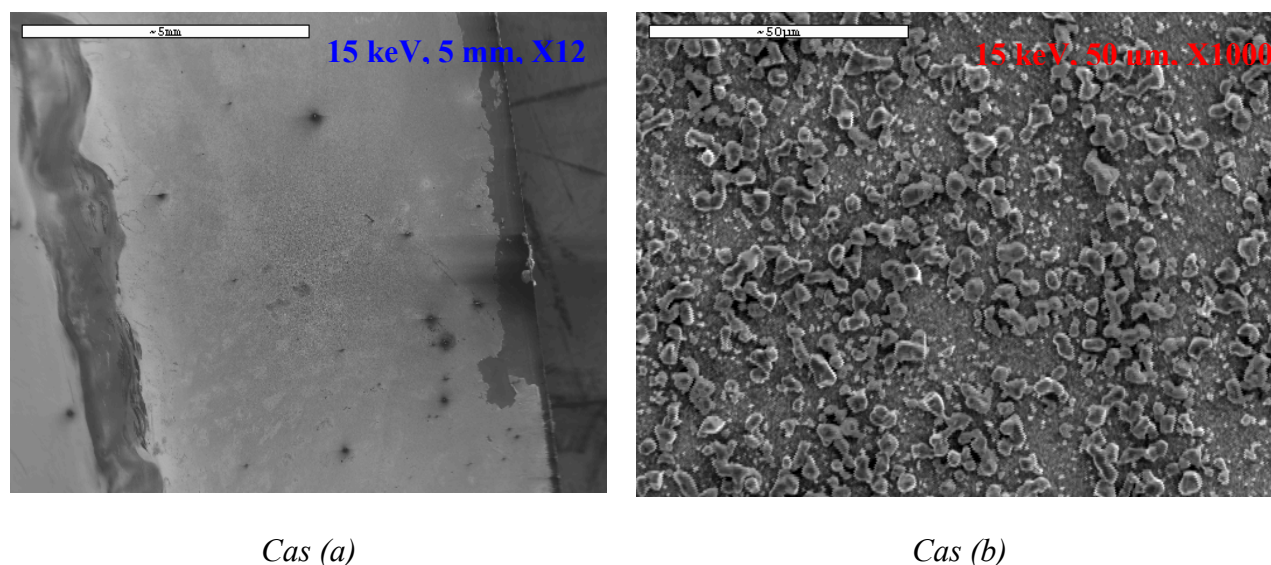
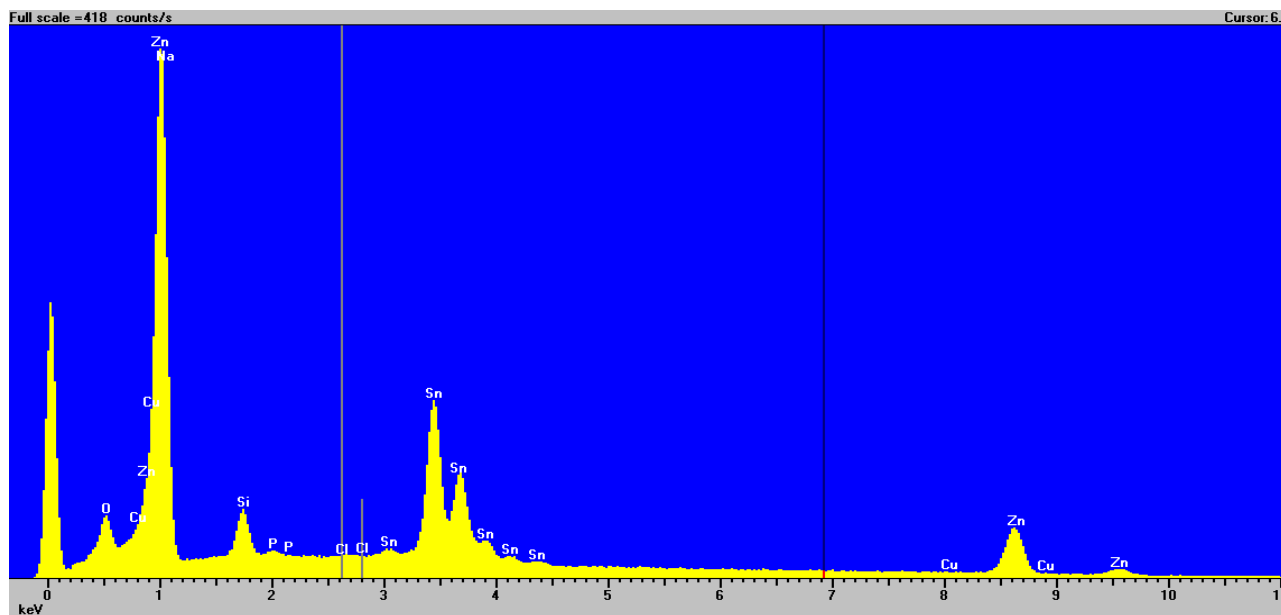


Figure 4-25 : Variation de la composition d'électrolyte: image obtenue au MEB pour différents grossissements à une tension d'accélération de 15 kV; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,6V avec électrolyte support = 0,5M NaCl pour  $[Zn^{2+}] = [H_3PO_3] = 0,01M$



*Éléments à pics distincts :*

***O, Si, Sn, Zn***

*Autres éléments probables (pics faibles ou très proches d'autres éléments) :*

***P, Cl, Na***

Figure 4-26 : Variation de la composition d'électrolyte: spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100  $\mu\text{m}$  X 100  $\mu\text{m}$ ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,6V avec électrolyte support = 0,5M NaCl pour  $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{H}_3\text{PO}_3] = 0,01\text{M}$

#### 4.4.2.2 Caractérisation ICP

Les résultats de la caractérisation ICP-OES sont résumés au Tableau 4-2. Comme précédemment, la réduction importante de la concentration de zinc après le dépôt confirme les résultats EDS indiquant la présence de zinc dans la couche déposée. La variation de la concentration en phosphore est inférieure à l'ordre de grandeur de l'incertitude, mais les résultats suggèrent que le dépôt observé ne contient pas de phosphore.

Tableau 4-2 : Résultats des analyses ICP-OES pour l'expérience 2: concentration en zinc et phosphore des électrolytes avant et après dépôt par méthode potentiostatique

	[Zn] [mol/l]			[P] [mol/l]		
	Avant dépôt	Après dépôt	Variation	Avant dépôt	Après dépôt	Variation
Électrolyte 2	0,008	0,001	-88%	0,007	0,007	0%

#### 4.4.2.3 Caractérisation XRD

Le diffractogramme obtenu pour l'échantillon obtenu par dépôt par méthode potentiostatique de 1h à -1,6 V sur un support de verre dans les conditions de l'expérience 2 (électrolyte support de 0,5M NaCl,  $[Zn^{2+}] = [H_3PO_3] = 0,01M$  et  $pH = 2,5$ ) est présenté à la Figure 4-27 avec les diagrammes de référence pour les espèces de zinc, phosphore et  $Zn_3P_2$ . Les résultats détaillés (comparaison avec plusieurs diffractogrammes de référence incluant Zn, P,  $Zn_3P_2$ ,  $SiO_2$ , FTO,  $ZnO_2$  et ZnO) sont présentés à l'Annexe B.

Comme dans le cas de l'échantillon de l'électrolyte 1, Il est possible d'observer (Figure 4-27-a)) une bonne correspondance (position et intensité relative) des pics obtenus pour la couche mince avec ceux du zinc (dont le diffractogramme de référence est présenté en rouge à la Figure 4-27-a)), et de confirmer la présence de zinc dans la dépôt. Comme visible à la Figure 4-27-b), les pics non identifiés qui apparaissent autour de  $26^\circ$  et  $52^\circ$  sont voisins de ceux du spectre de référence de  $Zn_3P_2$  (traits du spectre noir sur la figure) mais sans correspondance directement, étant donné que plusieurs pics de ce composé ne semblent pas avoir été détectés (comparé au cas de l'échantillon de l'électrolyte 1). L'utilisation de l'électrolyte support à base de NaCl semble moins favoriser le dépôt que l'électrolyte sans l'électrolyte support. Ceci pourrait être dû à une adsorption des ions chlorures à la surface des électrodes; ce qui limiterait l'accès de la surface par les ions zinc et phosphates.

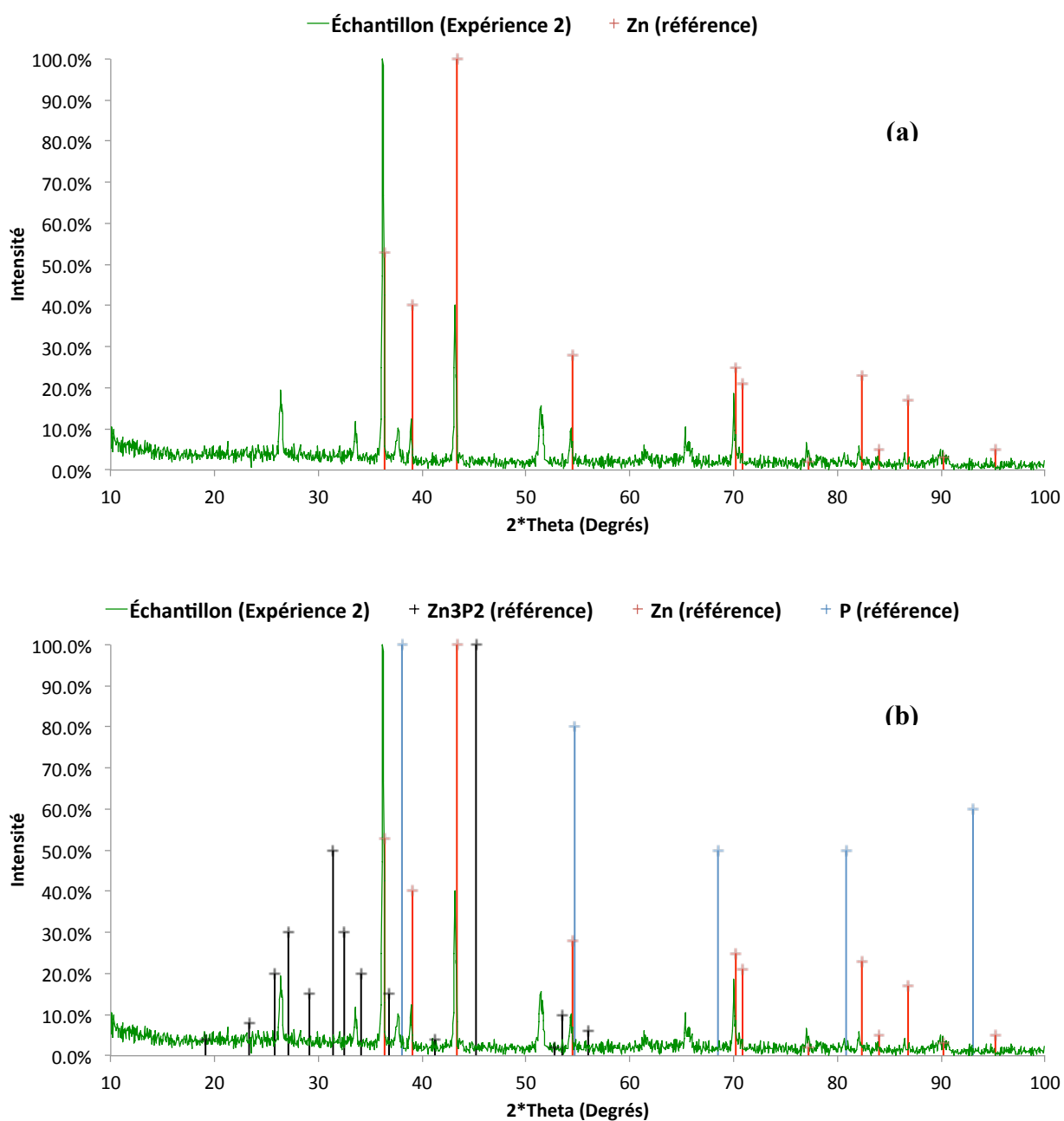


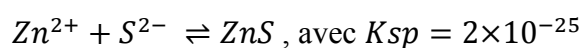
Figure 4-27 : Diffractogramme de la couche mince obtenue par dépôt par méthode potentiostatique (1h, potentiel = -1,6 V) à partir de l'électrolyte 2 : le diffractogramme à identifier est superposé à différents diffractogrammes de référence : (a) ayant la meilleure correspondance, (b) d'espèces de zinc et phosphore

## 4.5 Étude des conditions d'électrodéposition en présence d'électrolyte support de 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Les potentiels indiqués dans cette section sont en référence au potentiel de l'électrode Ag/AgCl (-0,197 V vs SHE).

Les solutions ayant Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> comme électrolyte support se caractérisent par la précipitation d'une phase solide dès que les espèces de Zn sont ajoutées. Comme suggéré par le diagramme de Pourbaix du système Zn – P – S – H<sub>2</sub>O (voir Annexe A), il est considéré que la précipitation correspond à la formation de ZnS, selon l'équation :

(Équation 4-3)



Les ions sulfide proviennent de H<sub>2</sub>S, qui correspond à la forme prédominante pour le système S-H<sub>2</sub>O dans la région de pH considérée. La formation de ZnS réduit de façon significative l'activité des ions Zn<sup>2+</sup>.

Les Figure 4-28 à Figure 4-30 présentent les voltammogrammes obtenus en présence des espèces de Zn seulement et de P seulement, pour différentes sources de Zn et P. Comparé aux résultats obtenus lors de la caractérisation du support en présence de 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, seule le voltammogramme obtenu en présence de (ZnNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> semble présenter un pic distinctif autour de -1,4V. Le voltammogramme ressemble à celui obtenu pour le support seulement en présence de 0,5M NaNO<sub>3</sub> (Figure 4-12), et la réaction est attribuée par identification à la réduction du support.

**L'analyse des voltammogrammes obtenues dans le cas de l'électrolyte support 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ne permet pas de suggérer l'observation de réactions correspondant à la réduction des espèces de zinc ou à la formation de Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>. Par conséquent, la série d'expérience n'a pas été poursuivie, et des dépôts par méthode potentiostatique n'ont pas été effectués.**



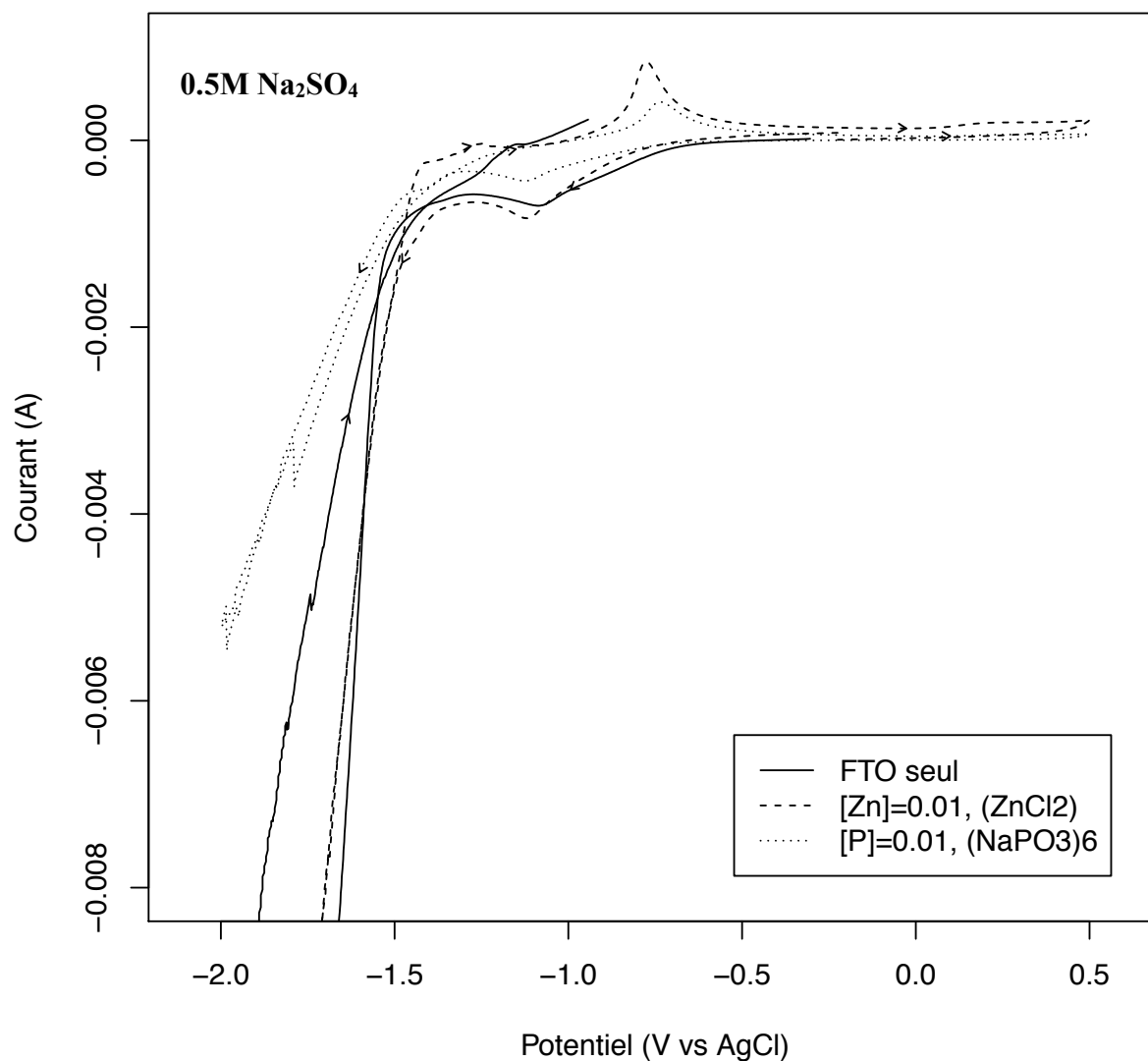


Figure 4-28 : Variation de la composition d'électrolyte: voltammétrie cyclique avec et sans espèces électroactives en présence d'électrolyte support = 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, potentiels limites = -2V à +0,5V, vitesse de balayage = 10 mv/s

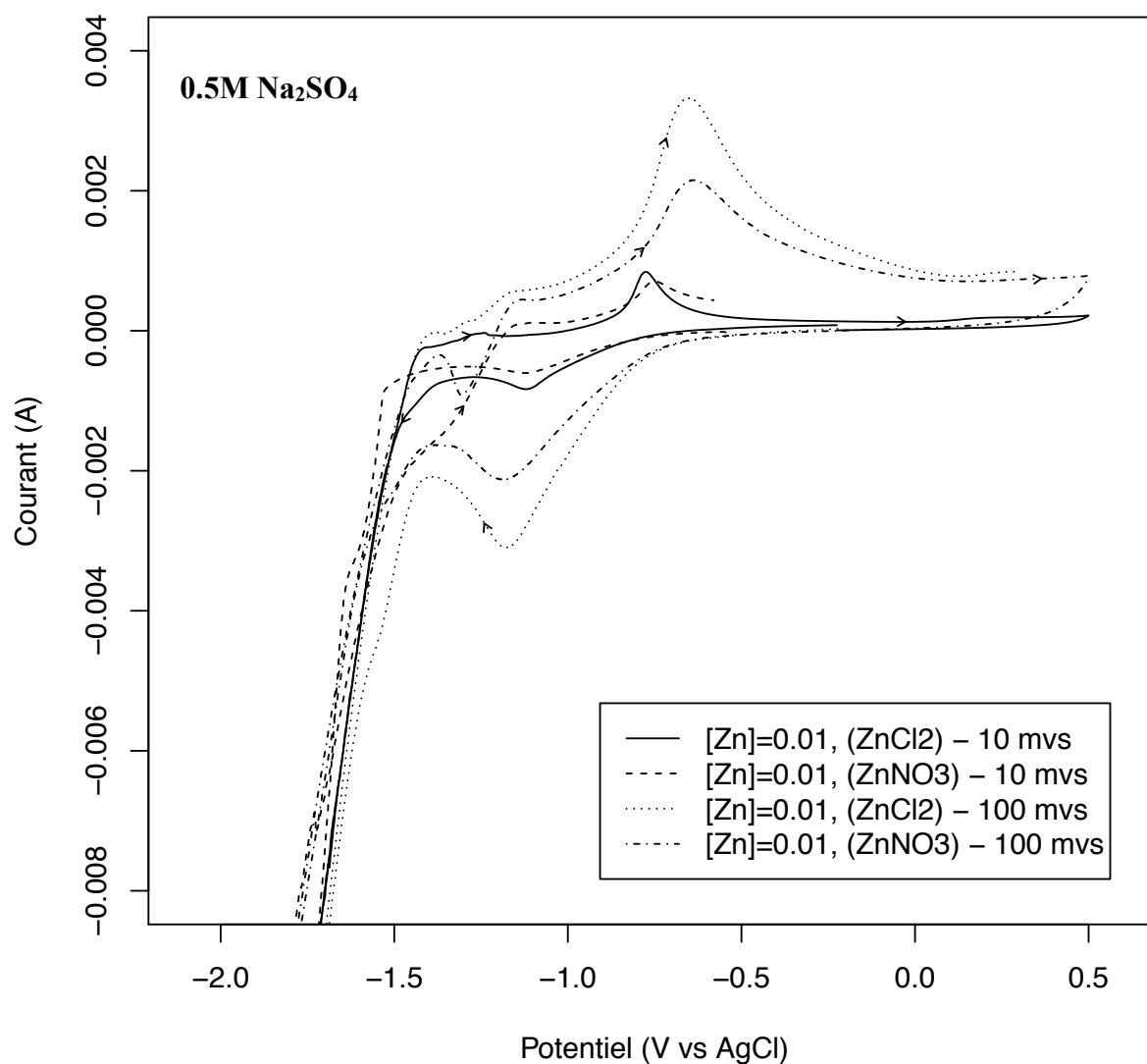


Figure 4-29 : Variation de la composition d'électrolyte: voltammétrie cyclique pour différentes sources de Zn en présence d'électrolyte support = 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pour [Zn<sup>2+</sup>] = 0,01M, potentiels limites = -2V à +0,5V

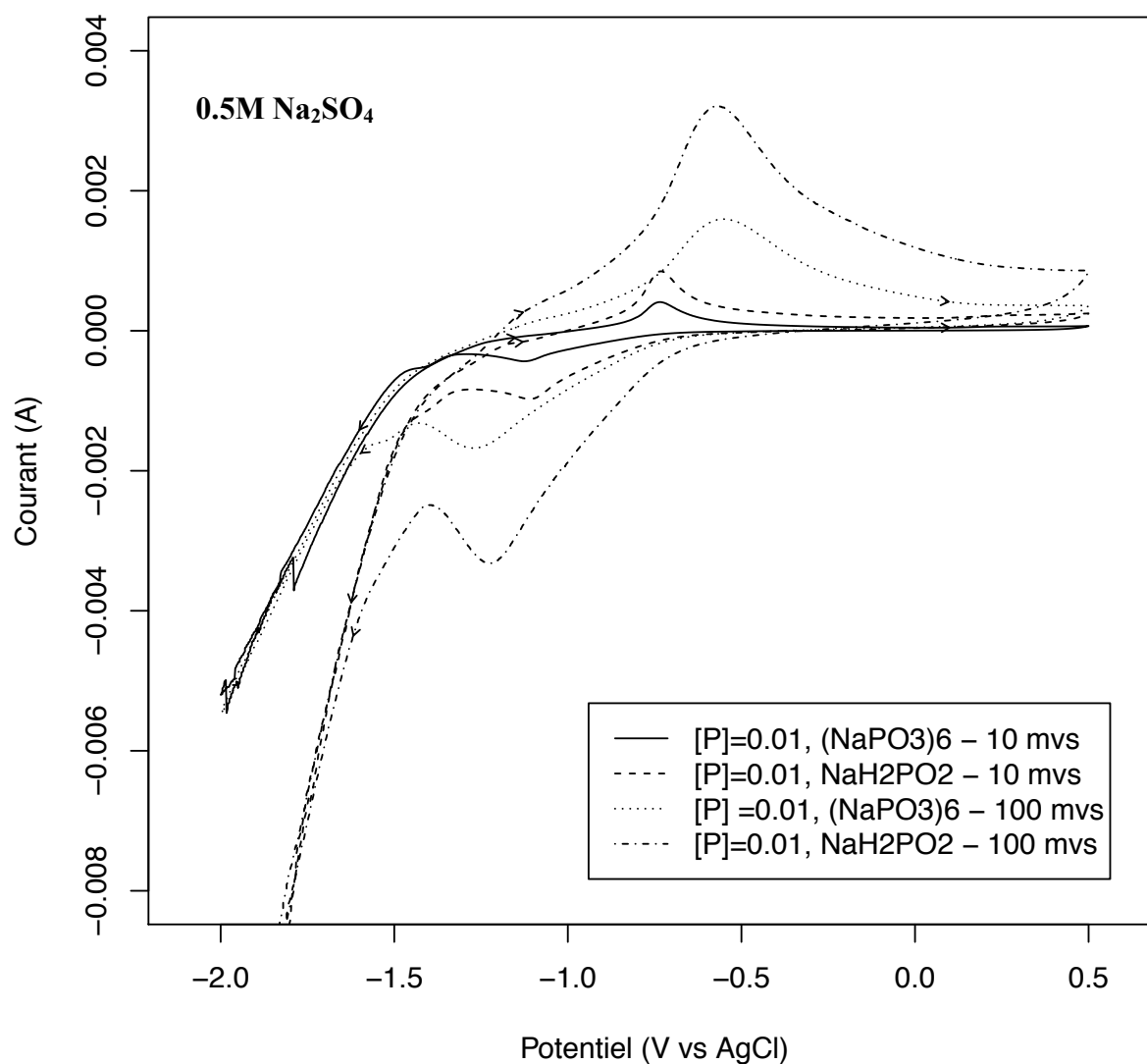


Figure 4-30 : Variation de la composition d'électrolyte: voltammétrie cyclique pour différentes sources de P en présence d'électrolyte support = 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pour [H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>] = 0,01M, potentiels limites = -2V à +0,5V

## 4.6 Étude des conditions d'électrodéposition en présence d'électrolyte support de 0,5M NaNO<sub>3</sub>

Les potentiels indiqués dans cette section sont en référence au potentiel de l'électrode Ag/AgCl (-0,197 V vs SHE).

### 4.6.1 Voltammétrie cyclique

Différents résultats d'expériences de voltammétrie cyclique réalisées sur le support en présence d'électrolyte support 0,5M NaNO<sub>3</sub> et en présence d'espèces de Zn et P sont présentés aux Figure 4-31, Figure 4-32, et Figure 4-33.

Le pic de courant anodique observé sur les figures autour de -1V apparait seulement en présence de Zn; le pic est attribué au couple  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ . Par comparaison des voltammogrammes en présence d'espèces de Zn seulement, et en présence de Zn et P (Figure 4-31), il est possible d'observer que l'ajout des espèces de P contribue à déplacer vers les potentiels négatifs le pic cathodique situé autour de -1,0V et attribué précédemment (Section 4.2.1) à la réduction de Sn en SnO<sub>2</sub>. Il est possible que le déplacement du pic soit dû à une utilisation des ions H<sup>+</sup> ((*Équation 4-2*) dans une réaction impliquant le P, probablement la formation de phosphine PH<sub>3</sub>.

Les résultats de la voltammétrie cyclique ne permettent pas de suggérer la formation de Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>. Un dépôt par méthode potentiostatique est quand même réalisé autour à -1,4V afin de confirmer la nature de la réaction observée.

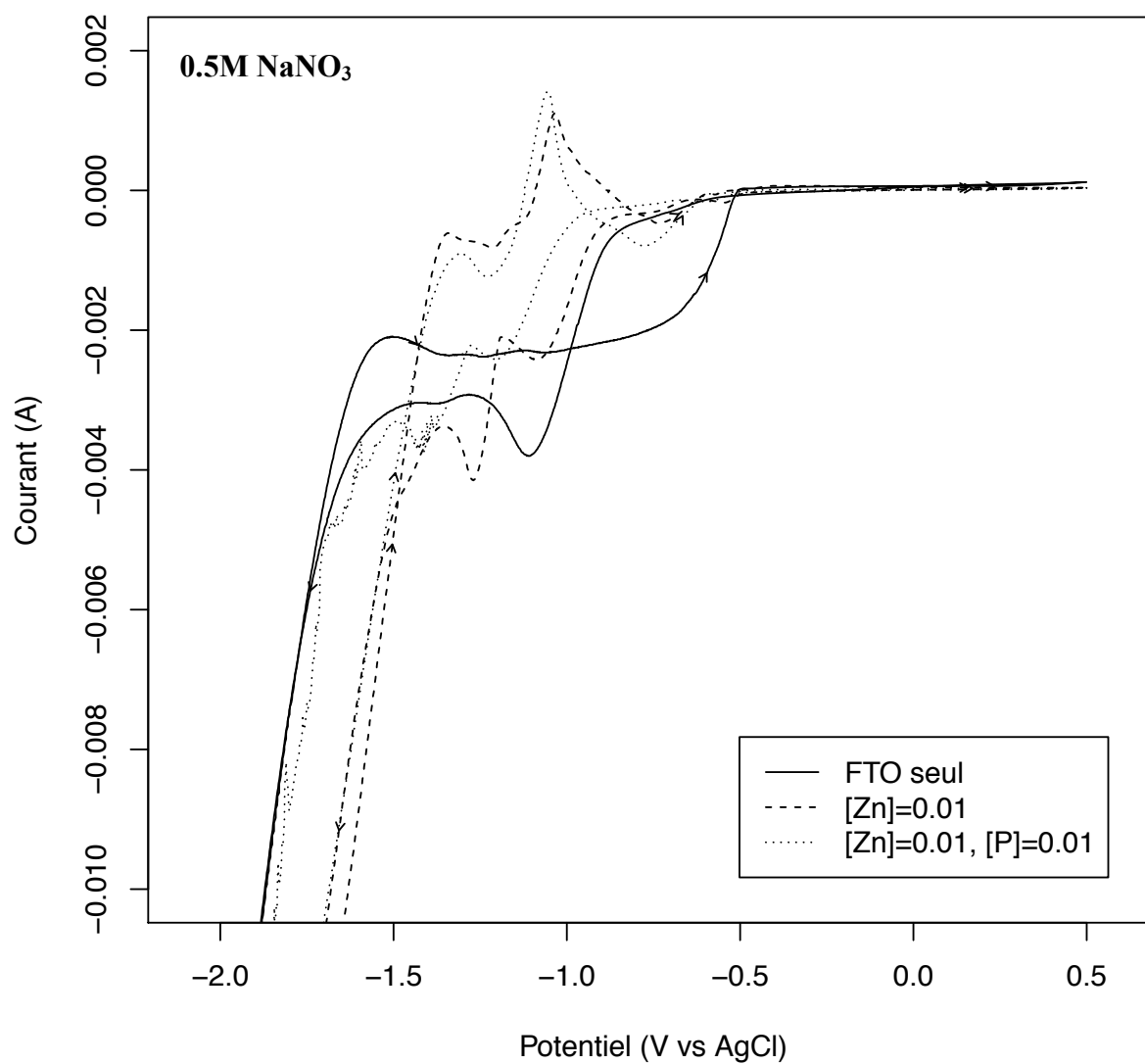


Figure 4-31 : Variation de la composition d'électrolyte: voltammétrie cyclique avec et sans espèces électroactives en présence d'électrolyte support = 0,5 M NaNO<sub>3</sub>, potentiels limites = -2V à +0,5V, vitesse de balayage = 10 mv/s

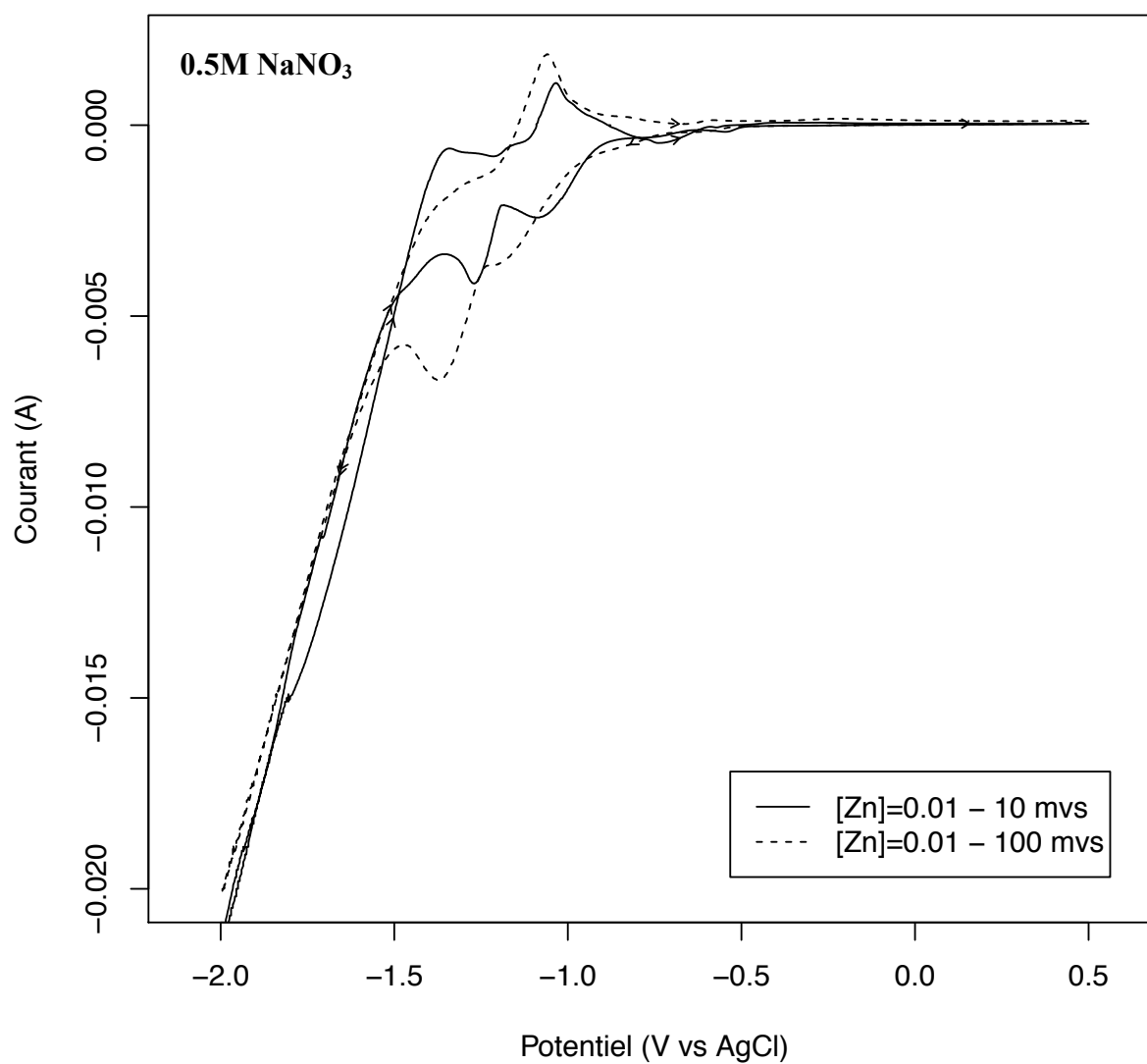


Figure 4-32 : Variation de la composition d'électrolyte: voltammétrie cyclique pour différentes vitesses de balayage en présence d'électrolyte support = 0,5 M NaNO<sub>3</sub>, pour [Zn<sup>2+</sup>] = 0,01M, potentiels limites = -2V à +0,5V

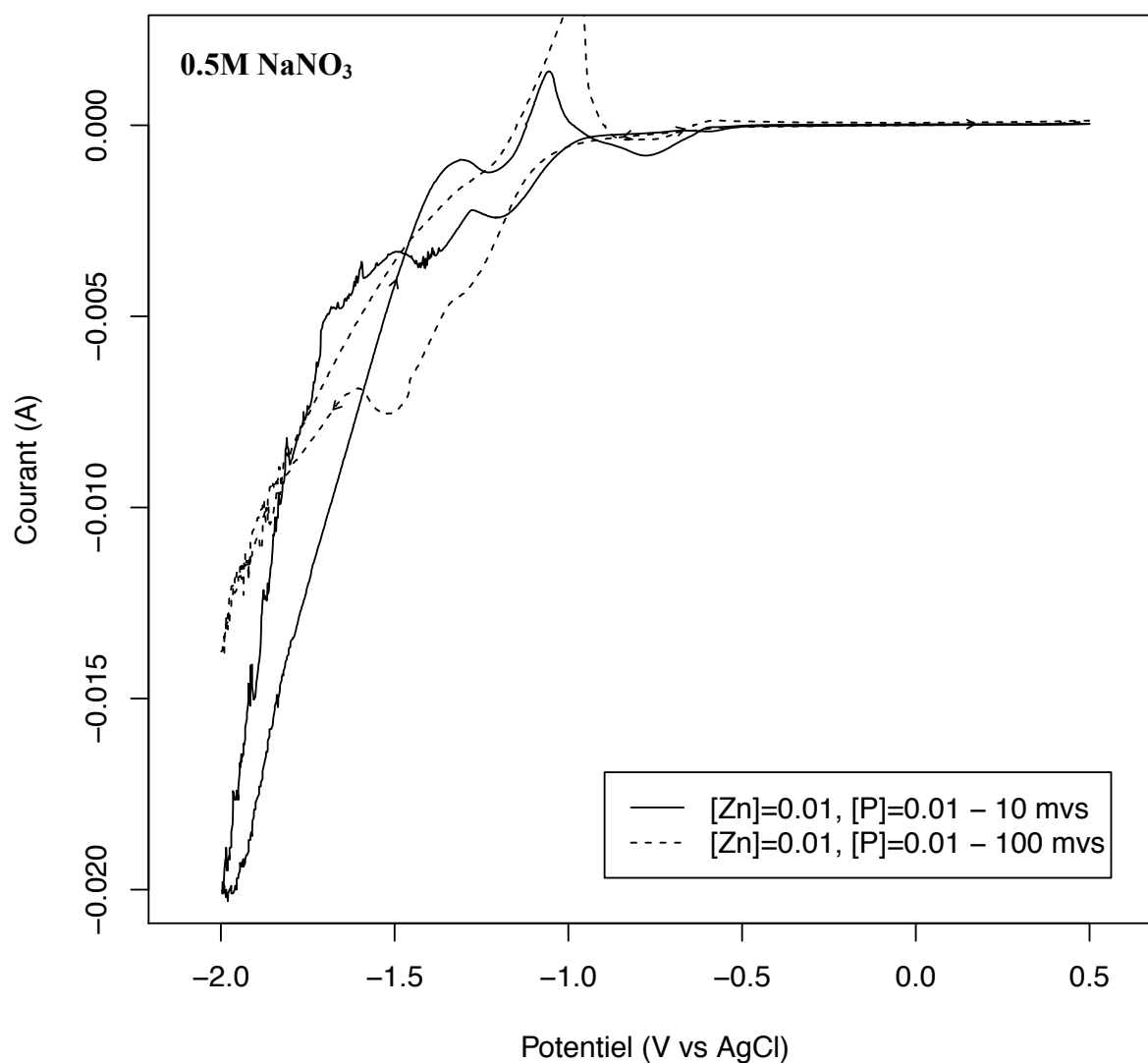


Figure 4-33 : Variation de la composition d'électrolyte: voltammétrie cyclique pour différentes vitesses de balayage en présence d'électrolyte support = 0,5 M NaNO<sub>3</sub>, pour  $[Zn^{2+}] = [H_3PO_3] = 0,01M$ , potentiels limites = -2V à +0,5V

## 4.6.2 Identification des réactions de réduction observées par caractérisation des dépôts obtenus après expérience potentiostatique

Un dépôt par méthode potentiostatique de 1 heure est effectué à -1,4V afin de confirmer la nature de la réaction observée à la Figure 4-31. L'échantillon obtenu est caractérisé par MEB/EDS, et la solution avant/après dépôt est analysée par ICP.

### 4.6.2.1 Caractérisation MEB + EDS

Les images obtenues au MEB pour différents grossissements sont présentées à la Figure 4-34, et les résultats de l'analyse qualitative par EDS sont présentés à la Figure 4-35.

Les zones sombres de l'image du MEB (cas (a) de la Figure 4-34) sont associées à un éléments léger, probablement le  $H_2$  provenant du dégagement d'hydrogène, étant donné la région de potentiel dans laquelle le dépôt se produit. Comme précédemment, l'analyse qualitative EDS de la phase à grains (cas (b) de la Figure 4-34) indique la présence de zinc, mais le pic de phosphore n'est pas clairement identifié. Comme dans le cas précédent, les résultats ne permettent pas de conclure sans équivoque sur la présence ou l'absence de phosphore.

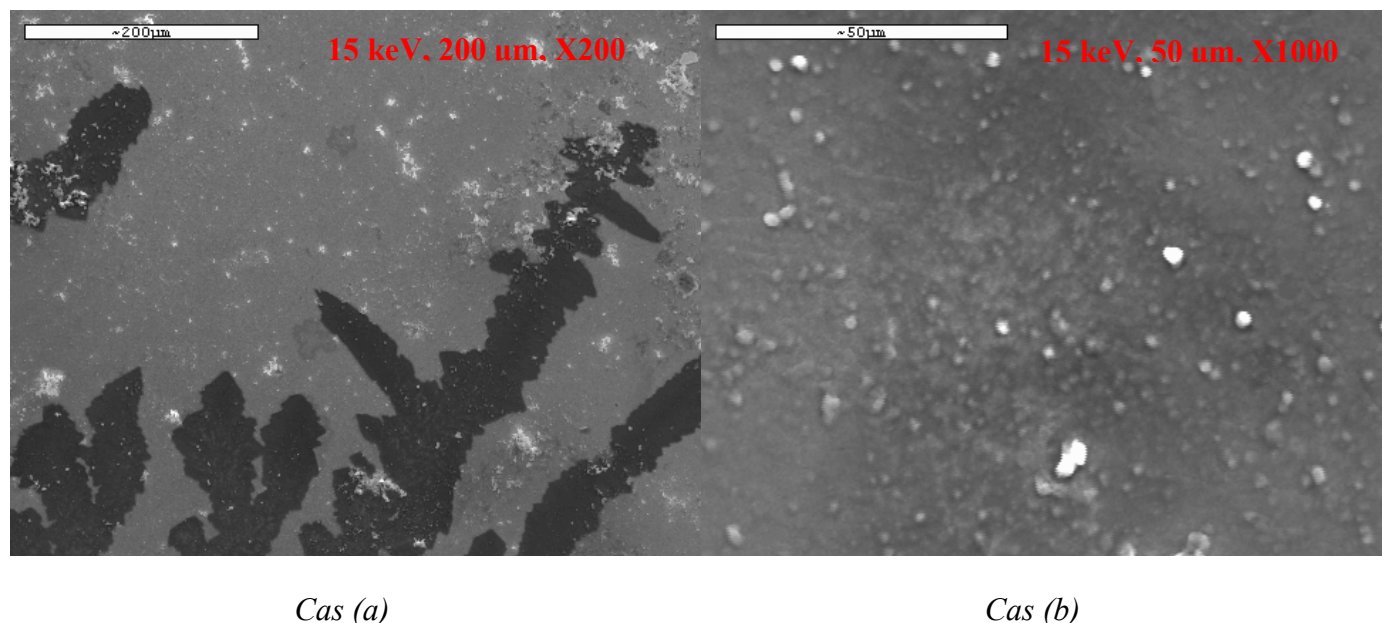
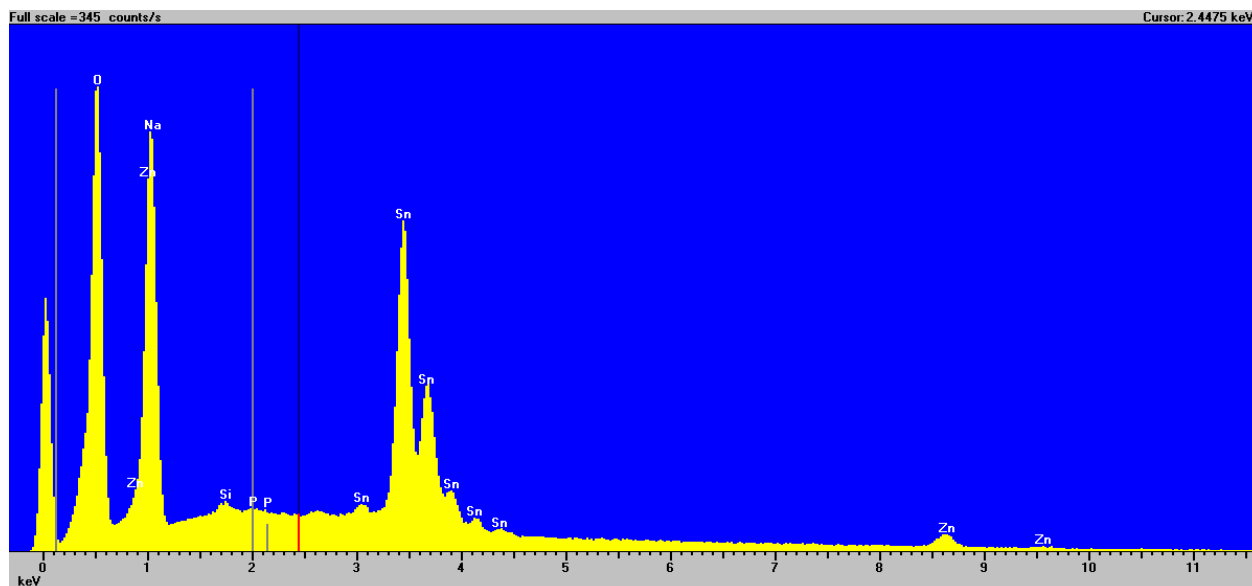


Figure 4-34 : Variation de la composition d'électrolyte: image obtenue au MEB pour différents grossissements à une tension d'accélération de 15 kV; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,4V avec électrolyte support = 0,5M  $NaNO_3$  pour  $[Zn^{2+}] = [H_3PO_3] = 0,01M$





*Éléments à pics distincts :*

***O, Si, Sn, Zn***

*Autres éléments probables (pics faibles ou très proches d'autres éléments) :*

***P, Na***

Figure 4-35 : Variation de la composition d'électrolyte: spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 15 kV pour une surface d'environ 100  $\mu\text{m}$  X 100  $\mu\text{m}$ ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 1h à -1,4V avec électrolyte support = 0,5M  $\text{NaNO}_3$  pour  $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{H}_3\text{PO}_3] = 0,01\text{M}$

#### 4.6.2.2 Caractérisation ICP

Les résultats de la caractérisation ICP-OES sont résumés au Tableau 4-3. Dans le cas de l'électrolyte 4, la réduction importante de la concentration de phosphore indique une réaction, mais ne permet pas de conclure à un dépôt de phosphore ou à la formation de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ , compte tenu que les résultats ne suggèrent pas la présence d'un dépôt de zinc. Comme discuté précédemment, il est possible que le phosphore ait réagi pour produire de la phosphine  $\text{PH}_3$ .

Tableau 4-3 : Résultats des analyses ICP-OES pour l'expérience 4: concentration en zinc et phosphore des électrolytes avant et après dépôt par méthode potentiostatique

	[Zn] [mol/l]			[P] [mol/l]		
	Avant dépôt	Après dépôt	Variation	Avant dépôt	Après dépôt	Variation
Électrolyte 4	0,009	0,009	0%	0,01	0,008	-20%

### 4.6.2.3 Caractérisation XRD

Le diffractogramme obtenu pour l'échantillon obtenu par dépôt par méthode potentiostatique de 1h à -1,4 V sur un support de verre dans les conditions de l'expérience 4 (électrolyte support de 0,5M NaNO<sub>3</sub>, [Zn<sup>2+</sup>] = [H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>] = 0,01M et pH = 2,5) est présenté à la **Figure 4-36** avec les diagrammes de référence pour les espèces de zinc (spectre en rouge), phosphore (spectre en bleu) et Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (spectre en noir), et les résultats détaillés (comparaison avec plusieurs diffractogrammes de référence incluant Zn, P, Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, FTO, ZnO<sub>2</sub> et ZnO) sont présentés à l'Annexe B.

Le diffractogramme obtenu ne présente pas de correspondance directe avec les diffractogrammes de référence des phases Zn, P, Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, ZnO, ZnO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> et FTO auxquelles il a été comparé. Quelques pics apparaissant aux petits angles sont voisins de ceux du Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> ou du Zn, mais aucun pic n'est observé proche du pic principal correspondant autour de 45°. Ceci indique qu'il semble être possible d'électrodéposer du Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>. Afin de pouvoir mettre en évidence le pic principal de Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, il est donc indiqué d'optimiser les conditions expérimentales d'électrodéposition de Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>. Cet électrolyte support serait plus efficace pour le dépôt du composé Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, que celui à base de chlorures.

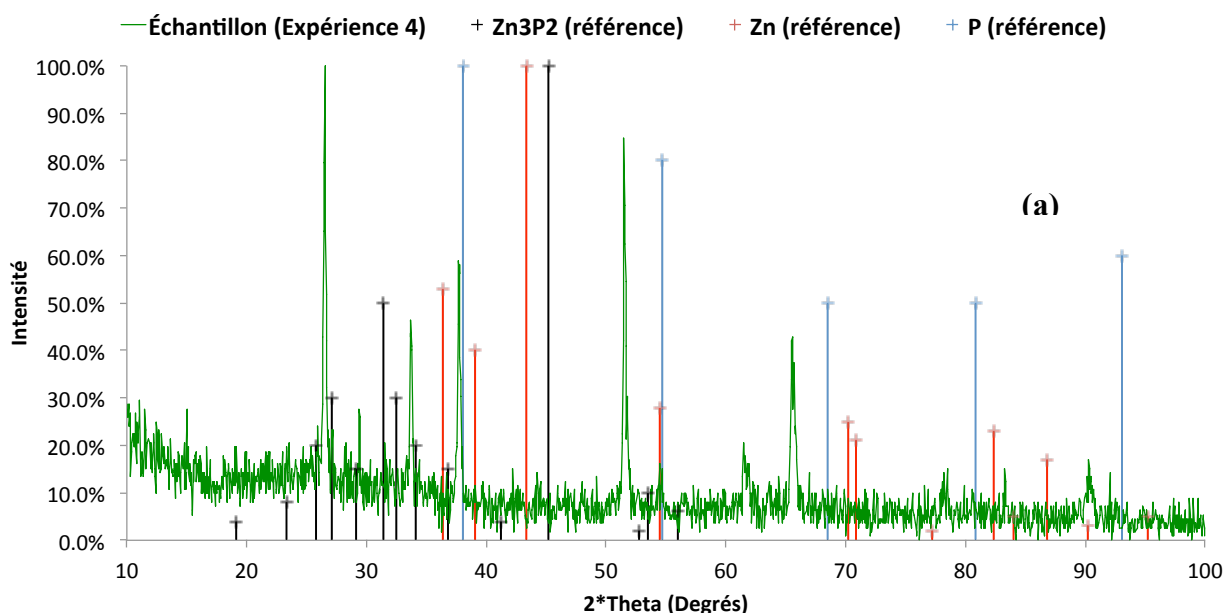


Figure 4-36 : Diffractogramme de la couche mince obtenue par dépôt par méthode potentiostatique (1h, potentiel = -1,4 V) à partir de l'électrolyte 4 : le diffractogramme à identifier est superposé à différents diffractogrammes de référence d'espèces de zinc et phosphore.

## 4.7 Étude des conditions d'électrodéposition sur un support de Cu

Les potentiels indiqués dans cette section sont en référence au potentiel de l'électrode Ag/AgCl (-0,197 V vs SHE).

### 4.7.1 Voltammétrie cyclique

La Figure 4-37 présente un exemple de voltammogramme obtenu dans des conditions de pH = 2,5 et T = 60°C. Au pic de réduction cathodique observé autour de -1,5V sont associés 2 réactions d'oxydation : la première, autour de -1,5V, est associée à l'oxydation du  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ , et la seconde autour de -0,7V, associée au couple  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ .

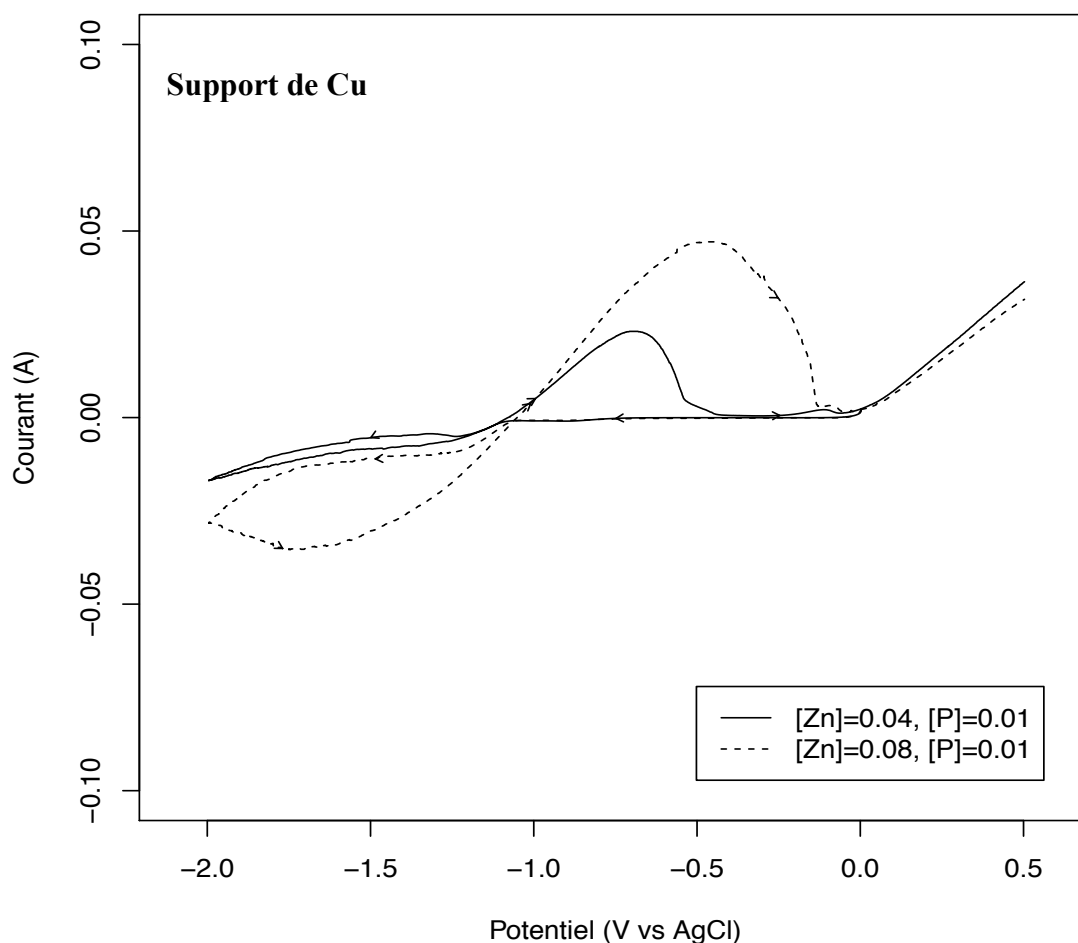


Figure 4-37 : Étude de l'influence du support : voltammétrie cyclique sur support de Cu pour différentes concentrations de  $\text{Zn}^{2+}$  sans électrolyte support,  $[\text{H}_3\text{PO}_3] = 0.01\text{M}$  (pH = 2,5, T = 60°C), potentiels limites = -2V à +0,5V, vitesse de balayage = 10 mv/s

## 4.7.2 Identification des réactions de réduction observées par caractérisation des dépôts obtenus après expérience potentiostatique

### 4.7.2.1 Caractérisation MEB + EDS

Plusieurs dépôts par méthode potentiostatique sont effectués pour dans la région de potentiel allant de -1V à -2V afin de confirmer la nature de la réaction observée à la Figure 4-37.

Les dépôts obtenus ont généralement une apparence allant du gris au gris-noir, comme le montre l'image des dépôts des séries B, C et D (voir description des séries au Tableau 3.2) présentée à la Figure 4-38. L'observation des échantillons permet généralement de distinguer 2 types de dépôt. Le premier type de dépôt adhère très peu au support et croît sur les bords de support avec une cinétique de dépôt relativement rapide. Ce type de dépôt est principalement obtenu avec les électrolytes contenant des ions  $\text{Cl}^-$  et du  $\text{SO}_4^{2-}$  avec un ratio  $\text{Zn/P} = 8$  et pour des potentiels d'électrodéposition compris entre -1,4 V et -1,8 V (Séries D). Le second type de dépôt croît généralement de façon uniforme au centre du support. L'image de la Figure 4-39, prise pendant un dépôt par méthode potentiostatique, montre un exemple d'échantillon avec les 2 types de dépôt.

L'observation au MEB confirme la différence de morphologie entre les 2 dépôts : le 1<sup>er</sup> possède de gros grains et une structure à dendrites présentée à la Figure 4-40 a), et le second semble être constitué de nanoparticules, comme le montre la Figure 4-40 b). Les deux images proviennent d'un même échantillon, obtenu pour les conditions :  $[\text{NaPO}_3] = [\text{ZnCl}_2] = 0,01 \text{ M}$ ,  $[\text{ZnSO}_4] = 0,07 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 2,5$ ,  $T = 60^\circ\text{C}$  et une tension de dépôt de -1,8 V en atmosphère désoxygénée.

La caractérisation qualitative effectuée par EDS montre la présence de zinc et de phosphore à des seuils détectables dans les échantillons. La Figure 4-41 montre un exemple de spectre obtenu par EDS.

La caractérisation semi-quantitative effectuée par EDS montre que les 2 dépôts constituent 2 phases différentes, le 1<sup>er</sup> ayant un contenu moyen en phosphore (pourcentage atomique de P par rapport à composition totale de Zn et de P  $\frac{\%P}{\%P + \%Zn}$ ) de l'ordre de 5%, et le second un contenu de l'ordre de 20%.

Les résultats de caractérisation des dépôts obtenus sur support de Cu sont résumés au Tableau 4-4.

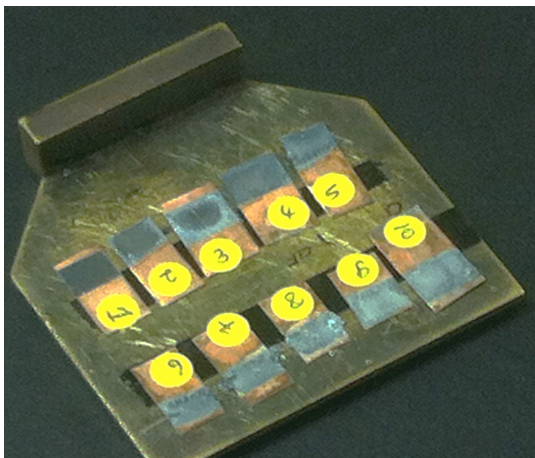


Figure 4-38 : Apparence générale des dépôts obtenus (séries d'expériences B, C et D)

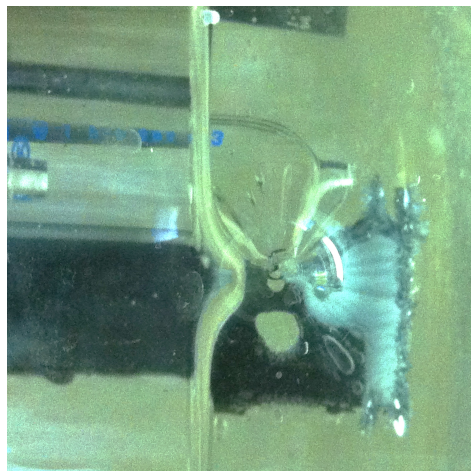
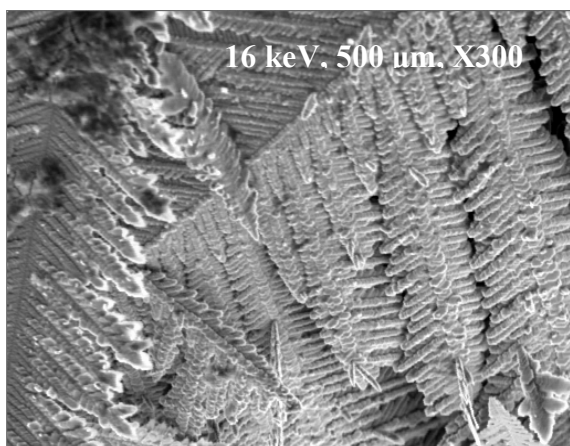
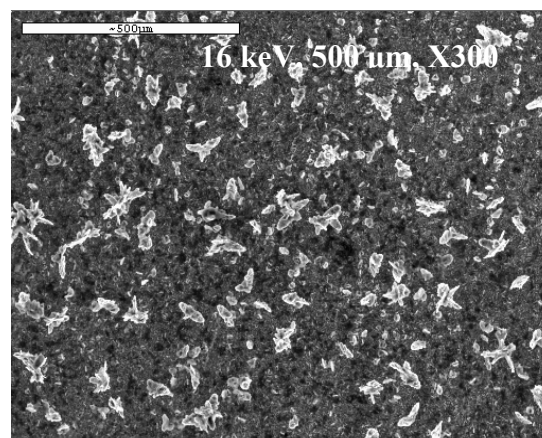


Figure 4-39 : Exemple d'échantillon ayant un dépôt à 2 phases, 1 plus uniforme au centre, et 1 moins adhésive au bord

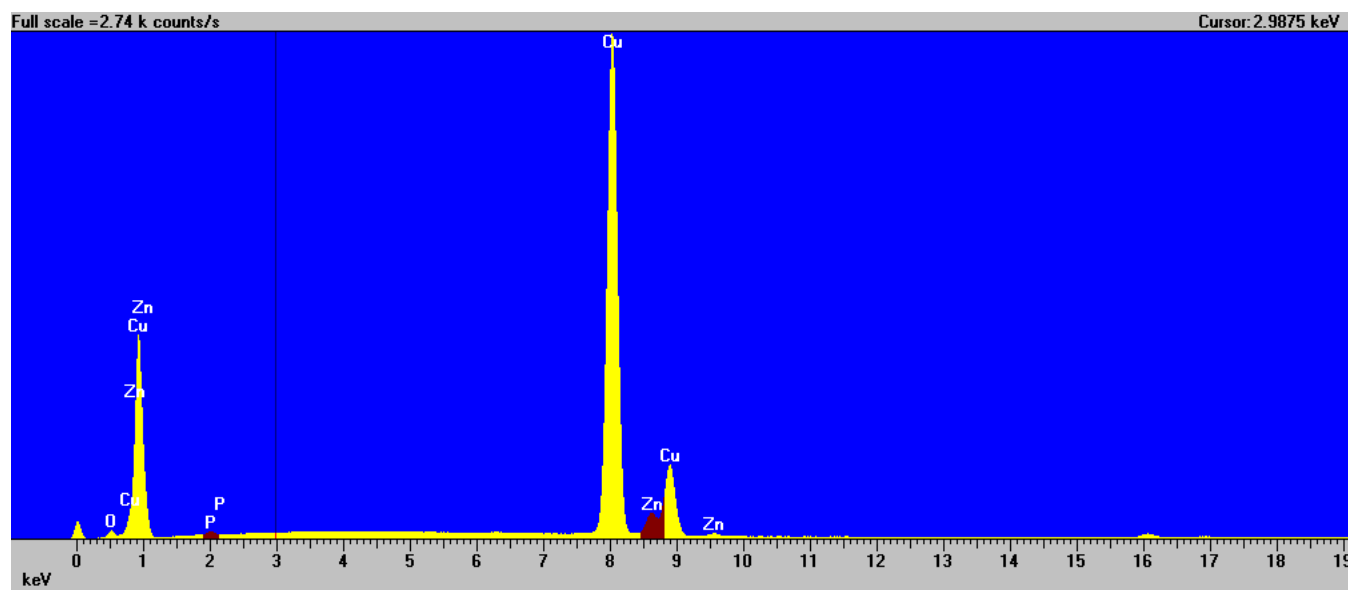


(a) Phase moins adhésive déposée au bord de l'échantillon



(b) Phase plus uniforme déposée au centre de l'échantillon

Figure 4-40 : Morphologie des dépôts obtenus au MEB (16 keV, X300, échelle de 500 µm) pour des conditions :  $[\text{NaPO}_3]_6 = [\text{ZnCl}_2] = 0,01 \text{ M}$ ,  $[\text{ZnSO}_4] = 0,07 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 2,5$ ,  $T = 60^\circ\text{C}$  pour une tension de dépôt de  $-1,8 \text{ V}$  en atmosphère désoxygénée



*Éléments à pics distincts :*

***O, Cu, Zn, P***

Figure 4-41 : Étude de l'électrodéposition sur un support de Cu: exemple de spectre qualitatif obtenu par EDS à une tension d'accélération de 16 kV pour une surface d'environ 100  $\mu\text{m}$  X 100  $\mu\text{m}$ ; l'échantillon est obtenu par dépôt de 10 minutes à -1,3 V (série D<sub>2</sub>) pour  $[\text{NaPO}_3]_6 = [\text{ZnCl}_2] = 0.01 \text{ M}$ ,  $[\text{ZnSO}_4] = 0.07 \text{ M}$ , pH = 2.5, T = 60°C et en atmosphère désoxygénée

Tableau 4-4 : Sommaire des résultats des dépôts effectués sur le support de Cuivre

	[NaPO <sub>3</sub> ] <sub>6</sub> mol/L	[ZnCl <sub>2</sub> ] mol/L	[Zn <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] mol/L	Potentiel [vs Ag/AgCl]	Résultats		
					Dépôt observé ?	Commentaire général sur la morphologie du dépôt	%P %(Zn + P)
Série A1	0,01	0,01	0	-0,8; -0,75	X		
Série A2	0,01	0,01	0	-0,85	X		
Série A3	0,01	0,01	0	-1,5	✓	<ul style="list-style-type: none"> <li>1 phase généralement uniforme en O<sub>2</sub></li> <li>1 phase généralement uniforme en N<sub>2</sub></li> </ul>	5% 1%
Série A4	0,01	0,01	0	-0,9 @ -1,4	✓	<ul style="list-style-type: none"> <li>1 phase généralement uniforme pour toute la série</li> </ul>	1% à 4%
Série B	0,01	0,08	0	----	X		
Série C	0,01	0,005	0,035	1,5	✓	<ul style="list-style-type: none"> <li>1 phase à morphologie dendritique pour toute la série.</li> </ul>	1% à 3%
Série D1	0,01	0,01	0,07	-1,8	✓	En pH = 2.5 <ul style="list-style-type: none"> <li>1 phase à morphologie dendritique</li> <li><b>1 phase à apparence granulaire</b></li> </ul> En pH = 3.2 <ul style="list-style-type: none"> <li>1 phase généralement uniforme d'apparence amorphe</li> </ul>	12% <b>20%</b> 1% à 3%
Série D2	0,01	0,01	0,07	-1,2	✓	<ul style="list-style-type: none"> <li>1 phase généralement uniforme d'apparence amorphe</li> </ul>	15%
				-1,3	✓	<ul style="list-style-type: none"> <li>1 phase à morphologie dendritique</li> </ul>	10%
				-1,4	✓	<ul style="list-style-type: none"> <li>1 phase à apparence granulaire</li> <li>1 phase à morphologie dendritique</li> </ul>	5% 6%
				-1,5	✓	<ul style="list-style-type: none"> <li>1 phase à apparence granulaire</li> <li>1 phase généralement uniforme d'apparence amorphe</li> </ul>	7% 3%
				-1,6	✓	-----	11%
				-1,7	✓	-----	10%
				-1,8	✓	<ul style="list-style-type: none"> <li>1 phase à morphologie dendritique</li> <li>1 phase à apparence granulaire</li> </ul>	10% 18%
				-1,9	✓	-----	10%
				-2,0	✓	<ul style="list-style-type: none"> <li>1 phase généralement uniforme d'apparence cristalline</li> </ul>	8%
Série D3	0,01	0,01	0,07	-1,8 @ 60°C	✓	<ul style="list-style-type: none"> <li>1 phase à morphologie dendritique</li> <li>1 phase à apparence granulaire</li> </ul>	10% 18%
				-1,8 @ 90°C	✓	<ul style="list-style-type: none"> <li>1 phase à morphologie dendritique</li> <li>1 phase à apparence granulaire avec plus de grains</li> </ul>	----- 19%
Série E	0,01	0	0,08	-1,45	✓	<ul style="list-style-type: none"> <li>1 phase généralement uniforme d'apparence amorphe</li> </ul>	5%
				-1,8	✓	<ul style="list-style-type: none"> <li>1 phase généralement uniforme d'apparence cristalline</li> </ul>	1%

Ainsi, le dépôt sur support de Cu en présence d'espèces de Zn et Cl pour des potentiels de l'ordre de -1.8V vs Ag/AgCl conduit à l'obtention d'une phase solide pour laquelle le ratio du contenu atomique  $\frac{\%P}{\%(Zn+P)}$  va jusqu'à 20% dans les conditions de l'expérience. Selon les analyses thermodynamiques effectuées pour le système Zn – P – H<sub>2</sub>O seulement (Figure 4-4) et en présence de Cu (voir Annexe A), la phase solide contenant du phosphore pourrait correspondre à la formation de Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> ou Cu<sub>2</sub>P. La formation de Cu<sub>2</sub>P semble toutefois moins probable : le diagramme de Pourbaix du système Zn – P – Cu – H<sub>2</sub>O permet de prédire que la réaction, si elle avait effectivement lieu, devrait être observée même pour des potentiels inférieurs au potentiel de dépôt du Zn, alors que le pic de courant observé sur le voltammogramme semble associé à la présence de Zn. Toutefois, le ratio de contenu  $\frac{\%P}{\%(Zn+P)}$  ne respecte pas la stœchiométrie du Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, pour lequel le pourcentage atomique de phosphore est normalement de 40%.

#### 4.7.2.2 Caractérisation XRD

L'échantillon ayant le contenu en phosphore le plus élevé (tel qu'indiqué par les résultats EDS) a été caractérisé par XRD. L'échantillon est préparé par dépôt sur support de cuivre par méthode potentiostatique de 10 minutes à un potentiel de -1,8V (vs Ag/AgCl). Le diffractogramme obtenu est présenté à la Figure 4-42, et les résultats détaillés (comparaison avec différents diffractogrammes de référence, incluant P, Zn, Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, ZnO, ZnO<sub>2</sub>, Cu, CuO et Cu<sub>2</sub>O) sont présentés à l'Annexe B.

Comme il est possible d'observer à la Figure 4-42, plusieurs pics du diffractogramme obtenu correspondent à ceux du cuivre (dont le diffractogramme de référence est présenté en rouge), ce qui est normal, puisque le cuivre a été utilisé comme support de dépôt. Deux pics d'intensité relativement importante et ne correspondant pas au cuivre sont présents autour de 38° et 45°. Ces pics sont voisins de pics importants du phosphore et du zinc (cas du pic à 38°) et du pic du zinc et du Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (cas du pic à 45°). Mais de façon générale, le diffractogramme ne présente pas assez de pics pour conclure sans équivoques que le dépôt correspond à un des 3 solides. Dans le cas particulier du Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, plusieurs pics sont attendus à de petits angles, pour lesquels les pics mesurés sont généralement de faible intensité lorsque la surface de l'échantillon est rugueuse, comme l'ont montré les résultats expérimentaux obtenus ici. Ceci est en accord avec le fait qu'en



électrodéposition, la rugosité de la surface et l'uniformité des dépôts sont influencées notamment par la distribution spatiale du courant – et donc par la géométrie de la cellule. Ces aspects pourraient être optimisés de façon à améliorer les résultats de la composition chimique des échantillons.

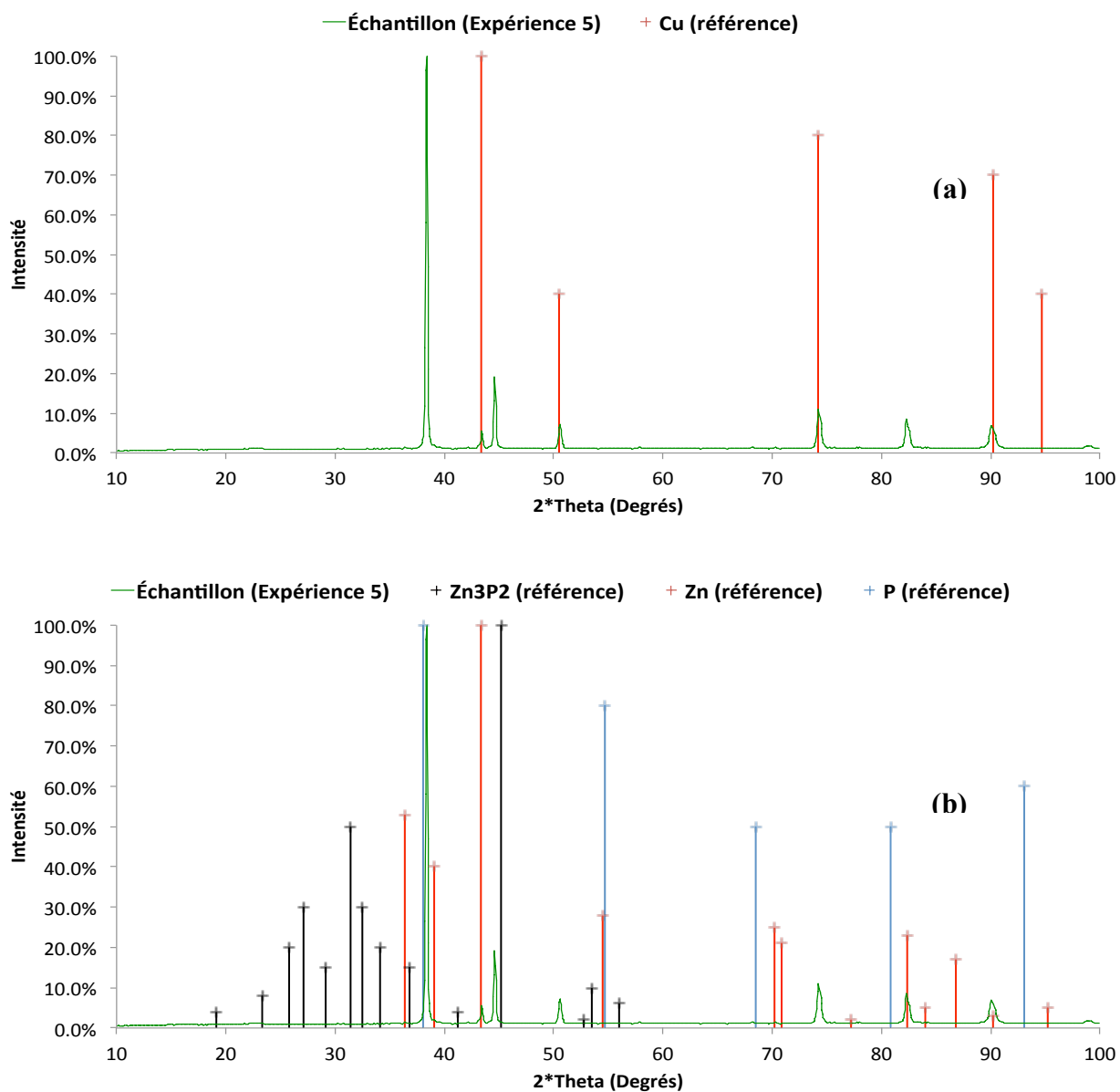


Figure 4-42 : Diffractogramme de la couche mince obtenue par dépôt par méthode potentiostatique (10 minutes, potentiel = -1,8 V) à partir de l'électrolyte 5 : le diffractogramme à identifier est superposé à différents diffractogrammes de référence : (a) du cuivre, (b) d'espèces de zinc et phosphore

## CHAPITRE 5 DISCUSSION

### 5.1 Reproduction de l'expérience initiale de la littérature

Dans les travaux précédents trouvés dans la littérature ([2][3]), les expériences de voltammétrie cyclique sur le support de verre conducteur ont été effectuées dans la région de potentiels allant de -0,59 V à +0 V vs SHE, ce qui correspond à la région -0,8 V à -0,2 V vs Ag/AgCl. Les auteurs reportent l'observation de 2 pics de courant cathodiques et un pic de courant anodique, les courants cathodiques étant attribués respectivement à la réduction des ions  $\text{PO}_3^-$  en P, et à la réduction de  $\text{Zn}^{2+}$  en Zn suivi de la formation de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  (cas de Soliman et al. [2]), et à la réduction des protons en hydrogène et la réduction d'ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  en ions  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ . Dans cette recherche, des courants similaires ont été observés dans cette région de potentiel, mais l'interprétation est différente. En tenant compte de la caractéristique du support FTO obtenue en l'absence d'espèces de phosphore et de zinc et en tenant compte des prédictions des diagrammes de Pourbaix, les réactions observées ont été attribuées à la réduction du  $\text{SnO}_2$  du support en Sn et ensuite en  $\text{SnH}_4$ . Ainsi, dans la région de potentiel étudiée précédemment, la conclusion de cette expérience est que la formation de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  n'est pas observée.

Par contre, pour des potentiels plus négatifs (région qui n'a pas été étudiée précédemment), nous avons observé dans cette recherche un courant cathodique autour de -1,4V vs Ag/AgCl ( $\sim$  -1,2 V vs SHE) qui met en jeu les espèces de zinc et de phosphore, et qui pourrait correspondre à la formation de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ . Cependant, la caractérisation des couches obtenues ne permet pas de conclure sans équivoque sur la nature de la phase formée : les pics de phosphore ne sont pas clairement distingués sur les résultats de l'analyse qualitative EDS. Ceci peut être du à l'absence de phosphore dans le dépôt, ou à sa présence en faible quantité (du à la quantité importante de zinc déposée). Les résultats de la caractérisation ICP suggèrent que les espèces de zinc et de phosphore contenues dans l'électrolyte ont réagissent, mais ne permettent pas de confirmer que le phosphore se retrouve effectivement dans la couche qui a été déposée. L'interprétation de ces résultats est qu'il se forme un excès de zinc qui limite l'observation du  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ . Il est nécessaire de poursuivre l'optimisation des conditions de dépôt afin de limiter la cinétique du zinc.

## 5.2 Effet de la variation de la composition de l'électrolyte

Dans le cas où l'électrolyte support utilisé est 0,5M NaCl, les voltammogrammes obtenus montrent autour de -1,6 V vs Ag/AgCl (-1,4V vs SHE) une réaction qui pourrait être attribuée à la formation de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ . Après dépôt par méthode potentiostatique au potentiel identifié, la caractérisation qualitative indique la présence de zinc, mais le phosphore est plus difficile à détecter. La caractérisation XRD confirme la présence de zinc, mais ne permet pas d'identifier sans équivoques le  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ . À partir des résultats de la caractérisation ICP, il est possible d'observer que pour des temps de dépôts égaux, la quantité de zinc qui se dépose est plus importante en présence d'électrolyte support que dans l'expérience initiale. La présence d'électrolyte support conduit donc à une augmentation de la cinétique de réduction des ions  $\text{Zn}^{2+}$ , mais le même effet n'est pas observé pour la réduction du  $\text{H}_3\text{PO}_3$  en phosphore. Dans ce cas, l'ajout d'électrolyte support ne permet pas d'améliorer les résultats obtenus lors de la reproduction de l'expérience initiale.

En présence d'un excès de sulfates (0,5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Section 0), il y'a précipitation d'une phase solide dès l'ajout des espèces de zinc. Il est considéré que la phase solide correspond à la formation de ZnS. Dans ce cas aussi, l'ajout d'électrolyte support n'améliore pas les résultats. Toutefois, l'effet de réduction de l'activité des ions  $\text{Zn}^{2+}$  par ajout de sulfates à l'électrolyte pourrait être utilisé pour un contrôle de la cinétique de formation du Zn et donc de la stoechiométrie du  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  lorsque des conditions de l'électrodéposition seront établies.

En présence d'un excès de nitrates (0,5M  $\text{NaNO}_3$ , section 4.6), les résultats de la voltammétrie cyclique suggèrent que la formation de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  n'est pas observée en raison d'une réaction parallèle qui conduit à l'utilisation du phosphore dans la formation  $\text{PH}_3$ . Cette hypothèse peut être testée par titration de la solution et détermination du contenu en phosphine.

De façon générale, il apparaît que l'utilisation de SHMP ou d'hypophosphite n'a pas d'influence sur la formation de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ . Il sera toutefois nécessaire de vérifier cette hypothèse par analyse des propriétés de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  lorsque l'obtention de la phase sera confirmée.

### 5.3 Influence du support de dépôt sur la cinétique de la réaction

Le dépôt sur support de Cu permet l'obtention d'une phase solide contenant du Zn et du P, qui selon les résultats de l'analyse semi-quantitative EDS pourrait correspondre au  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  formé en proportions non stœchiométriques. Les résultats de l'analyse par diffraction X ne permettent pas d'identifier avec certitude le  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ , en raison du faible nombre de pics observés, notamment à des petits angles où plusieurs pics du  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  sont attendus. Il serait nécessaire de poursuivre l'optimisation des conditions de dépôt afin d'améliorer les résultats de la caractérisation. L'obtention effective d'un dépôt de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  sur le support de cuivre confirmerait l'importance des surtensions d'activation dans le processus de dépôt de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  ; il serait alors nécessaire d'étudier l'influence de différents supports de verre et techniques d'activation sur les conditions de dépôt de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ .

### 5.4 Retour sur les techniques de caractérisation utilisées pour l'indentification du $\text{Zn}_3\text{P}_2$

Dans cette recherche, l'identification de la nature des couches minces obtenus a été faite par MEB-EDS et XRD, sur des surfaces d'environ  $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ . Ces mesures contiennent une certaine incertitude, du au fait que la composition locale de la surface caractérisée peut ne pas être représentative de la composition globale de l'échantillon. Dans le cas particulier de la caractérisation XRD, une incertitude supplémentaire est à considérer en raison de la proximité de plusieurs pics importants du Zn et du  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ , et en raison de la déviation qui peut être observée dans le diffractogramme en comparaison au diffractogramme de référence lorsque le  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  n'est pas obtenu en proportions stœchiométriques. Pour la suite de la recherche, il serait intéressant de tester directement les propriétés semi-conductrices des couches minces obtenues, qui sont plus représentatives de la composition globale. Les propriétés semi-conductrices peuvent être vérifiées par exemple par utilisation dans une cellule photovoltaïque, ou par mesure de la bande interdite par spectroscopie UV-Vis.

## CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Le présent travail de recherche avait pour objectif l'étude des conditions d'électrodéposition du phosphure de zinc ( $\text{Zn}_3\text{P}_2$ ) pour applications photovoltaïques (PV). Le  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  possède les propriétés idéales d'un semiconducteur pour PV – bande interdite directe de l'ordre de 1,5 eV, coefficient d'absorption optique élevé, éléments constituants abondants et peu coûteux; sa préparation par une technique simple et reproductible à grande échelle comme l'électrodéposition contribuerait serait un pas important vers son utilisation commerciale, et aurait à long terme une incidence positive sur l'augmentation de l'accessibilité au solaire. À l'état de l'art actuel, la faisabilité de l'électrodéposition n'est pas démontrée sans équivoque : dans des conditions expérimentales similaires, un seul des 2 articles trouvés dans la littérature sur le sujet reporte l'obtention de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  (Soliman et al, [2]); l'autre article (Nose et al, [3]) conclut que la formation de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  est limitée par la cinétique rapide du zinc et la cinétique lente du phosphore.

Lors de la réalisation de notre projet de recherche, différentes conditions ayant une influence sur les potentiels de déposition et de co-déposition du zinc et du phosphore ont été étudiées. Partant des conditions initiales (dépôt à partir de précurseurs de Zn et P seulement), la composition de l'électrolyte est dans un premier temps modifiée : le dépôt est étudié en présence de 3 électrolytes supports différents (0,5M NaCl, 0,5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,5M  $\text{NaNO}_3$ ). L'influence de la composition de l'électrolyte sur les potentiels d'équilibre et la cinétique des réactions d'électrodes a été étudiée. Dans la seconde partie de la recherche, l'étude de l'électrodéposition a été réalisée sur un support de cuivre, de façon à analyser l'importance de l'influence du support sur la cinétique des réactions. Nous avons construit dans un premier temps, à l'aide du logiciel FACT-SAGE, les diagrammes tensions pH et identifié les régions de stabilité thermodynamique des systèmes : i) Zn –  $\text{H}_2\text{O}$ , P –  $\text{H}_2\text{O}$  et système Zn – P –  $\text{H}_2\text{O}$  pour différentes valeurs de concentration de zinc et de phosphore; ii) des supports de verre conducteurs à partir des systèmes Sn –  $\text{H}_2\text{O}$ , Sn – F –  $\text{H}_2\text{O}$ , Sn – In –  $\text{H}_2\text{O}$ , et du cuivre à partir des systèmes Cu –  $\text{H}_2\text{O}$ . Nous avons aussi établi les diagrammes liés aux interactions des systèmes Zn – P suivants avec les espèces suivantes en solution : systèmes Zn – P – Na –  $\text{H}_2\text{O}$ , Zn – P – Cl –  $\text{H}_2\text{O}$ , Zn – P – S –  $\text{H}_2\text{O}$ , Zn – P – N –  $\text{H}_2\text{O}$ , Zn – P – Sn –  $\text{H}_2\text{O}$  et Zn – P – Cu –  $\text{H}_2\text{O}$ ; iv) études des interactions du support avec les espèces

en solution pour les systèmes suivants: systèmes Sn – Na – H<sub>2</sub>O, Sn – Cl – H<sub>2</sub>O, Sn – S – H<sub>2</sub>O, Sn – N – H<sub>2</sub>O.

La voltammétrie cyclique a été utilisée pour identifier les potentiels pouvant donner lieu à un dépôt de Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>. Des échantillons ont été électro-déposés à ces différents potentiels et des électrolytes de différentes compositions avec ou sans électrolytes supports. Les échantillons obtenus par dépôt à ces potentiels ont été caractérisés par MEB+EDS, XRD et ICP.

Les résultats obtenus par voltammétrie cyclique sur support de FTO pour les compositions  $0,01M ZnCl_2 + \frac{1}{6} 0,01M (NaPO_3)_6$  et  $0,5M NaCl + 0,01M ZnCl_2 + \frac{1}{6} 0,01M (NaPO_3)_6$  (pH = 2,5) suggèrent la formation d'un dépôt pouvant correspondre au Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> autour de -1,4 V vs SHE (-1,6 V vs Ag/AgCl) dans le 1<sup>er</sup> cas, et -1,2 V vs SHE (-1,4 V vs Ag/AgCl) dans le second cas. Toutefois, les caractérisations EDS, XRD et ICP ne permettent pas de conclure sans équivoque à l'absence ou à la présence de phosphore dans le dépôt. Il est possible que la présence de zinc en excès – en raison de sa cinétique rapide – limite la détection du phosphore et l'identification du Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>. Dans le cas des sulfates ( $0,5M Na_2SO_4 + 0,01M ZnCl_2 + \frac{1}{6} 0,01M (NaPO_3)_6$ , pH = 2,5) et des nitrates ( $0,5M NaNO_3 + 0,01M ZnCl_2 + \frac{1}{6} 0,01M (NaPO_3)_6$ , pH = 2,5), aucune réaction attribuable à la formation de Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> n'est observée; dans le cas des sulfates, il se produit dans l'électrolyte un précipité – attribué à la formation de ZnS. Pour une composition d'électrolyte de  $0,01M ZnCl_2 + 0,01M (NaPO_3)_6$ , pH = 2,5, T = 60°C et E ≈ -1,6 V vs SHE (-1,8 V vs Ag/AgCl), le dépôt sur support de cuivre permet d'obtenir une phase solide pour laquelle le ratio du contenu atomique  $\frac{\%P}{\%(Zn+P)}$  va jusqu'à 20% selon les analyses par EDS. L'analyse par diffraction X ne permet pas d'identifier avec certitude le Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, en raison du faible nombre de pics observés, particulièrement aux angles de diffraction correspondant aux pics importants de Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>. Ces résultats indiquent qu'il est possible que certaines conditions essentielles au dépôt Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> aient été identifiées dans ce travail. Cependant les résultats obtenus ici ne permettent pas de contrôler les cinétiques de dépôt du composé. Aussi, il est nécessaire de continuer dans les travaux futurs sur l'optimisation des conditions expérimentales et de la géométrie de la cellule afin de réduire la rugosité des dépôts et améliorer la composition chimique du matériau.

En conclusion, les analyses thermodynamiques et les conditions expérimentales que nous avons utilisées dans ce travail montrent que les réactions observées et les produits formés pouvant correspondre à la formation de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  ont été observés dans les cas suivants :

1) Pour le support de verre FTO : les conditions d'électrodéposition identifiées par les diagrammes thermodynamiques et par la voltammétrie cyclique ont permis d'utiliser la gamme de potentiel dont les valeurs sont inférieures à  $-1,3\text{V}$  vs SHE sur le support de FTO comme potentiel d'électrodéposition. Ainsi selon le solvant et la composition de l'électrolyte, les résultats suivants ont été obtenus :

(i) Dans le cas des électrodépositions effectuées avec une solution de zinc et de phosphore sans électrolyte support (électrolyte 1), les résultats indiquent la possibilité de la présence de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  dans cette couche contenant du zinc métallique.

(ii) Dans le cas de l'électrolyte 2 contenant NaCl comme électrolyte support, des pics de diffraction obtenus pour l'échantillon correspondant sont ceux du zinc. Les pics non identifiés qui apparaissent autour de  $26^\circ$  et  $52^\circ$  sont voisins de ceux du spectre de référence de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ , mais sans correspondance directement, étant donné que plusieurs pics de ce composé ne semblent pas avoir été détectés (comparé au cas de l'échantillon de l'électrolyte 1). L'utilisation de l'électrolyte support à base de NaCl semble donc moins favoriser le dépôt que l'électrolyte sans l'électrolyte support. Ceci pourrait être dû à une adsorption des ions chlorures à la surface des électrodes; ce qui limiterait l'accès de la surface par les ions zinc et phosphates.

(iii) Dans le cas de la solution contenant le sulfate de sodium comme électrolyte support (électrolyte 3) il a été indiqué que le dépôt pourrait être du sulfure de zinc.

(iv) Dans le cas de la solution contenant le nitrate sodium (électrolyte 4), le diffractogramme correspondant à l'échantillon obtenu ne présente pas de correspondance directe avec les diffractogrammes de référence de Zn, P et  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  auxquels il a été comparé. Quelques pics apparaissant aux petits angles sont voisins de ceux du  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  ou du Zn, mais aucun pic n'est observé proche du pic principal correspondant autour de  $45^\circ$ . Ceci indique qu'il semble être possible d'électrodéposer du  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ . Afin de pouvoir mettre en évidence le pic principal de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ , il est donc indiqué d'optimiser les conditions expérimentales d'électrodéposition de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ . Cet électrolyte support serait plus efficace pour le dépôt du composé  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ , que celui à base de chlorures.

2) Dans le cas des électrodépositions effectuées sur un support de cuivre avec une solution de zinc et de phosphore sans électrolyte support, deux pics d'intensité relativement importante et ne correspondant pas au cuivre sont présents autour de  $38^\circ$  et  $45^\circ$ . Ces pics sont voisins de pics importants du phosphore et du zinc (cas du pic à  $38^\circ$ ) et du pic du zinc et du  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  (cas du pic à  $45^\circ$ ). Mais de façon générale, le diffractogramme ne présente pas assez de pics pour conclure sans équivoques que le dépôt correspond à une des 3 phases. Dans le cas particulier du  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ , plusieurs pics sont attendus à de petits angles, pour lesquels les pics mesurés sont généralement de faible intensité lorsque la surface de l'échantillon est rugueuse, comme l'ont montré les résultats expérimentaux obtenus ici. Ceci est en accord avec le fait qu'en électrodéposition, la rugosité de la surface et l'uniformité des dépôts sont influencées notamment par la distribution spatiale du courant – et donc par la géométrie de la cellule. Ces aspects pourraient être optimisés de façon à améliorer les résultats de la composition chimique des échantillons.

Il ressort de ces résultats que l'obtention d'une couche homogène du matériau semble être limitée par l'excès de zinc dans la dépôt (en raison de sa cinétique rapide) par rapport au phosphore dont la cinétique de dépôt est plus lente.

L'ensemble des résultats d'analyse thermodynamique et des résultats expérimentaux montrent qu'il est raisonnable de penser pouvoir faire l'électrodéposition de  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  sur le cuivre ou le FTO si l'optimisation des conditions expérimentales de préparation de surfaces des supports et de contrôle des cinétiques de dépôts du zinc et du phosphore sont maîtrisées. Ceci nous amènent à suggérer les recommandations suivantes qui permettront d'avancer dans l'optimisation de ces conditions.

Les recommandations suivantes sont formulées pour la poursuite de la recherche:

- Il est recommandé de poursuivre l'étude de l'effet de la composition de l'électrolyte sur les conditions de dépôt, notamment avec l'addition de complexes permettant de réduire la cinétique de formation du zinc. Les résultats de la présente recherche suggèrent également que l'ajout de sulfates (donc l'utilisation de chlorures et sulfates de zinc comme précurseurs métalliques) pourrait contribuer à réduire la cinétique du zinc.



- Il est recommandé de poursuivre l'optimisation des conditions de dépôt sur support de cuivre; En particulier il serait indiqué d'étudier l'effet du traitement de surface du cuivre sur la cinétique de dépôt, et l'effet de la géométrie de la cellule sur la rugosité des dépôts obtenus.
- Dans le cas où les résultats du dépôt sur le cuivre confirment l'influence du support sur l'obtention du  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  et, il est recommandé d'étudier les conditions de dépôts sur différents verres conducteurs et d'étudier l'influence des traitements de surface.

## BIBLIOGRAPHIE

### REFERENCES CITÉES DANS LE MÉMOIRE

- [1] U.S. Department of Energy (2014), « Tackling Challenges in Solar : 2014 Portfolio». Sunshot Initiative, Solar Energy Technologies Office, U.S. Department of Energy. DOE/EE-1081, May 2014..
- [2] Soliman M., Kashyout A.B., Osman M. and El-Gamal M. (2005), « Electrochemical deposition of  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  thin film semiconductors on tin oxide substrates». *Renewable Energy* 30 (2005) 1819 – 1829
- [3] Nose Y., Hosokawa K., Uda T. and Awakura Y. (2012), « Electrochemical Deposition of  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  Thin Film Semiconductor Based on Potential-pH Diagram of the Zn-P- $\text{H}_2\text{O}$  System». *Journal of the Electrochemical Society*, 159 (4) D181-D186 (2012)
- [4] Okamoto H. (2011), « P-Zn (Phosphorus – Zinc) System ». *JPEDAV* (2011) 32 :79. DOI : 10.1007/s11669-010-9811-8. 1547 – 7037, ASM International.
- [5] Hegyi I. J., Poor E. W., Loebner E. E., and White J. G. (1963). « Two crystal forms of  $\text{ZnP}_2$ , their preparation, structure, and optoelectronic properties». *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 24:333, 1963.
- [6] Thewissen D. H. M. W., Tinnemans A. H. A., Vanderzouwe-Nassink E. A., Mackor A., Vonkanel H., Hauger R., and Wachter P. (1984). « Photo- electrochemical properties of  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{ZnP}_2$  electrodes and powders». *Journal of the Electrochemical Society*, 131:2048–2054, 1984.
- [7] Andrzejewski J. and Misiewicz J. (2001), « Energy Band Structure of  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ -type semiconductors : Analysis of the Crystal Structure Simplifications and Energy Band Calculations ». *phys. stat. sol. (b)* 227, No. 2, 515–540 (2001)
- [8] Zanin I.E, Aleinikova K.B, Afanasiev M.M and Antipin M. Y. (2004) « Structure of  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ ». *Journal of Structural Chemistry*, Vol 45, No 5, pp 844 – 848, 2004.
- [9] Stamova I.G., Syrbub N.N., Doroganb A.V. (2013), « Energetic band structure of  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  crystals ». *Physica B: Condensed Matter*, Volume 408, 1 January 2013, Pages 29–33;

- [10] Savadogo O. (1998), « Chemically and electrochemically deposited thin films for solar energy materials ». *Solar Energy Materials and Solar Cells* 52 (1998) 361 – 388.
- [11] Pawlikowski J.M. (1985), « Optical band gap of  $\text{Cd}_3\text{P}_2\text{-Zn}_3\text{P}_2$  semiconductor solid solutions ». *J. Phys. C: Solid State Phys.* 18, 29, 5605. Doi:10.1088/0022-3719/18/29/011
- [12] Vasekar P. and Dhakal T., « Thin Film Solar Cells Using Earth-Abundant Materials». DOI: 10.5772/51734. From : "Solar Cells - Research and Application Perspectives", edited by Arturo Morales-Acevedo, ISBN 978-953-51-1003-3, Published: March 6, 2013.
- [13] Demers S., Van de Walle A. (2012), « Intrinsic defects and dopability of zinc phosphide ». *Physical Review B* 85, 195208 (2012). DOI : 10.1103/PhysRevB.85.195208
- [14] Bhushan M. and Meakin J.D. (1985) «  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  as an Improved Semiconductor for Photovoltaic Solar Cells». *Solar Energy Research Institute. SERI/STR-211-2515*, 1985. Electronic book.
- [15] Bhushan M. (1981), « Mg diffused zinc phosphide n/p junctions». *J. Appl. Phys.* 53 (1) January 1982.
- [16] Babu Suresh V., Vaya P.R. and Sobhanadri J. (1986) « Doping of  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  thin films during growth using the hot wall deposition technique and some properties of the grown films». *Semicond. Sci. Technol.* 4 (1989) 521 – 525.
- [17] Catalano A. and Bhushan M. (1980), « Evidence of p/n homojunction formation in  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  ». *Appl. Phys. Lett.* 37, 567 (1980). <http://dx.doi.org/10.1063/1.91786>
- [18] Bae In Tae, Vasekar Parag (2011) « Low Temperature Synthesis of  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  nanowire ». *Journal of Materials Research / Volume 26 / Issue 12 / 2011*, pp 1464-1467. DOI: <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2011.180>
- [19] Lubner E. (2013), « Solution-Processed Zinc Phosphide ( $\alpha\text{-Zn}_3\text{P}_2$ ) Colloidal Semiconducting Nanocrystals for Thin Film Photovoltaic Applications». *ACS Nano*, 2013, 7(9), 8136-8146.
- [20] Deiss J.L., Elidrissi B., Robino M. and Weil R. (1986) « Amorphous films of  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ : preparation and characterization». *Applied Physics Letters* 49, 969 (1986), DOI: 10.1063/1.97498

- [21] Bhushan M. and A. Catalano (1980), « Polycrystalline  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  Schottky barrier solar cells ». Appl. Phys. Lett, Vol 38 – No. 1, 1 January 1981.
- [22] Convers N. W. and Catalano A. (1980), « Barrier heights of evaporated metal contacts on  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  ». Journal of Applied Physics 51, 2286 (1980) ; doi : 10.1063/1.327862.
- [23] Nayar P. (1981), « Properties of zinc phosphide/zinc oxide heterojunctions ». Journal of Applied Physics 53, 1069 (1982). Doi : 10.1063/1.3330518
- [24] Petr Vanýsek, « Electrochemical Series ». CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition. Edited by William M. Haynes.
- [25] Lobaccaro P., Rayani A., Oriani A. et al. (2014) « Electrodeposition of High-Purity Indium Thin Films and Its Application to Indium Phosphide Solar Cells ». Journal of the Electrochemical Society, 161 (14) D794-D800 (2014).
- [26] Brenner A. (1950) « Electrodeposition of Alloys of Phosphorus with Nickel and Cobalt ». U.S. Department of Commerce National Bureau of Standards – Journal of Research of the National Bureau of Standards – Research paper RP2061, Volume 44, January 1950.
- [27] Zeller III R. L., Landau U. (1992) « Electrodeposition of Ni-P Amorphous Alloys – Observations Supporting the Indirect Mechanism of Phosphorus Incorporation ». J. Electrochem. Soc., Vol 139, No 12, 3464 – 3469, December 1992.
- [28] Pandley R.K., Sahu S.N., Chandra S. « Handbook of semiconductor electrodeposition ». Marcel Dekker Inc., 1996. ISBN 0-8247-9701-9.

### **AUTRES OUVRAGES CONSULTÉS.**

Andersen Fyhn A. (2012), « Electrodeposition of Metal Oxides for Solar Cell Applications », submitted for Master of Science in Physics and Mathematics, Norwegian University of Science and Technology

Bard A. J, Faulkner L. R. « Electrochemical Methods: Fundamental and Applications ». Wiley & Sons Inc., Second Edition

Bhushan M. (1981), « Schottky solar cells on thin polycrystalline  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  films ». Applied Physics Letters – vol 40, 1982. P 51-53.

Chopra K. L. (2004) « Thin-Film Solar Cells: An Overview». Prog. Photovolt: Res. Appl. 2004; 12: 69-92 (DOI: 10.1002/pip.541)

Dickinson E.J.F., Limon-Petersen J.G, Rees N. V. and Compton R.G. (2009) « How Much Supporting Electrolyte Is Required to Make a Cyclic Voltammetry Experiment Quantitatively “Diffusional”? A Theoretical and Experimental Investigation». J. Phys. Chem, C 2009, 113, 11157 – 11171. .

Föll, Helmut. « Semiconductor Technology and Nano Electronics » Lecture Notes, Winter 2015. Faculty of Engineering, University of Kiel.

Föll, Helmut. « Semiconductors I» Lecture Notes, Winter 2014. Faculty of Engineering, University of Kiel.

Geoff Tyler (1991). «AA or ICP - Which do you choose?» ICP – AES Instruments at work, Varian Australia Pty Ltd. [http://image.sciencenet.cn/olddata/kexue.com.cn/bbs/upload/15147ICP\\_or\\_AA.pdf](http://image.sciencenet.cn/olddata/kexue.com.cn/bbs/upload/15147ICP_or_AA.pdf)

Green M.A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W. and Dunlop E.D. (2015). « Solar cell efficiency tables (version 46) ». Prog. Photovolt: Res. Appl.2015; 23: 805-812. DOI: 10.1002/pip.2637

Kimball G M (2012), « Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> and Cu<sub>2</sub>O Substrates for Solar Energy Conversion ». Californian Institute of Technology, Thesis in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy.

Lincot D. (2005) « Electrodeposition of semiconductors ». Thin Solid Films 487 (2005) 40–48

Milton Ohring (2002), « Materials Science of Thin Films – Deposition and Stucture», Academic Press (Second edition)

Murali K. R (1981) « Electrical conductivity of zinc phosphide thin films ». Journal of Materials Science 16 (1981). Pp 547-549

Osherov A (2013), « Influence of ITO Electrode Surface Composition on the Growth and Optoelectronic Properties of Electrodeposited Cu<sub>2</sub>O Thin Films ». J. Phys. Chem. C 2013, 117, 24937–24942. dx.doi.org/10.1021/jp409192p.

POURBAIX, M., « Atlas d'équilibre électrochimique à 25°C». GAUTHIER-VILLARS. - 1963. Livre imprimé.

Prins R, Bussel M.E (2012) « Metal Phosphides : Preparation, Characterization and Reactivity ». Catal. Lett. (2012) 142:1413–1436. DOI 10.1007/s10562-012-0929-7

Savado, O. « Technologies solaires photovoltaïques », Notes de cours, Été 2013. École Polytechnique de Montréal.

Savado O. (2011) « 5. Thin-Film Semiconductors Deposited in Nanometric Scales by Electrochemical and Wet Chemical Methods for Photovoltaic Solar Cell Applications ». Photoelectrochemical Materials and Energy Conversion Processes, Volume 12, Chapter 5. Published Online : 22 Mar 2011. DOI : 10.1002/9783527633227.ch5.

Solar Energy Research Institute. « Basic Photovoltaic Principles and Methods ». SERI/SP-290-1448, 1982. Electronic book.

## ANNEXE A – DIAGRAMMES DE POURBAIX

### A.1. Système Zn – P – H<sub>2</sub>O

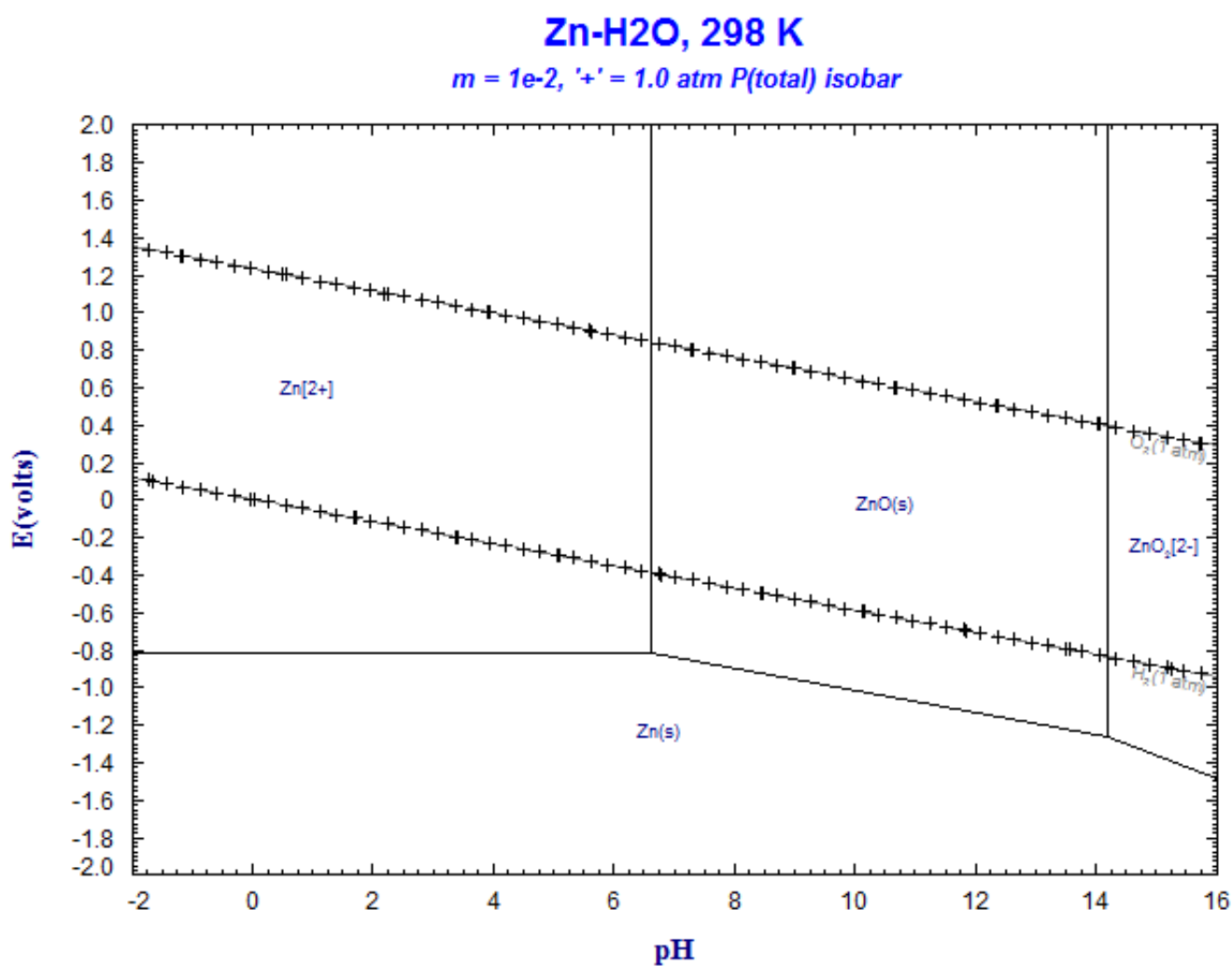


Figure A- 1 : Diagramme de Pourbaix du système Zn – H<sub>2</sub>O obtenu avec le logiciel FACT SAGE pour les conditions T = 298 K, P = 1 atm, et [Zn] = 0,01 M

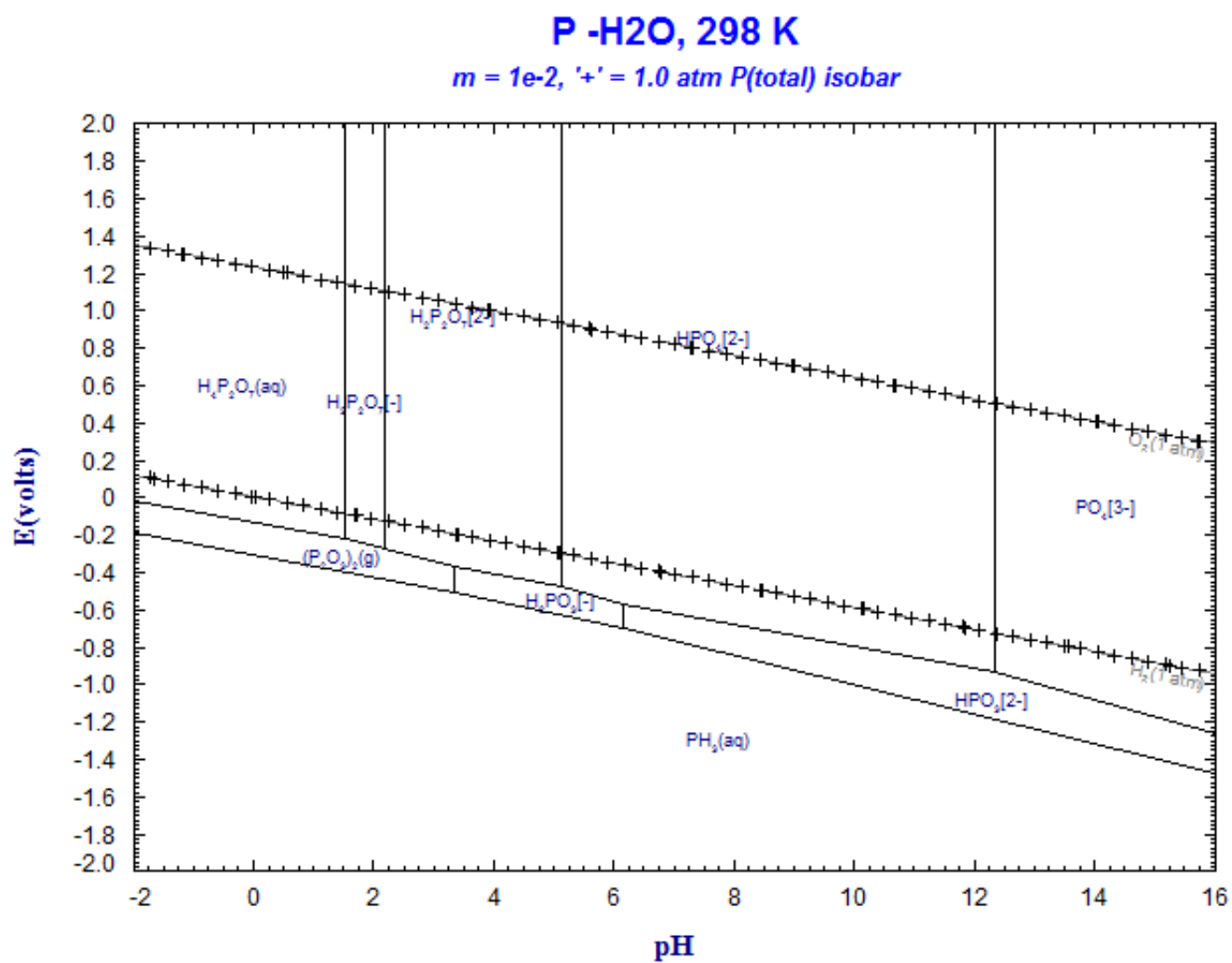


Figure A- 2 : Diagramme de Pourbaix du système P – H<sub>2</sub>O obtenu avec le logiciel FACT SAGE  
 pour T = 298 K, P = 1 atm, et [P] = 0,01 M



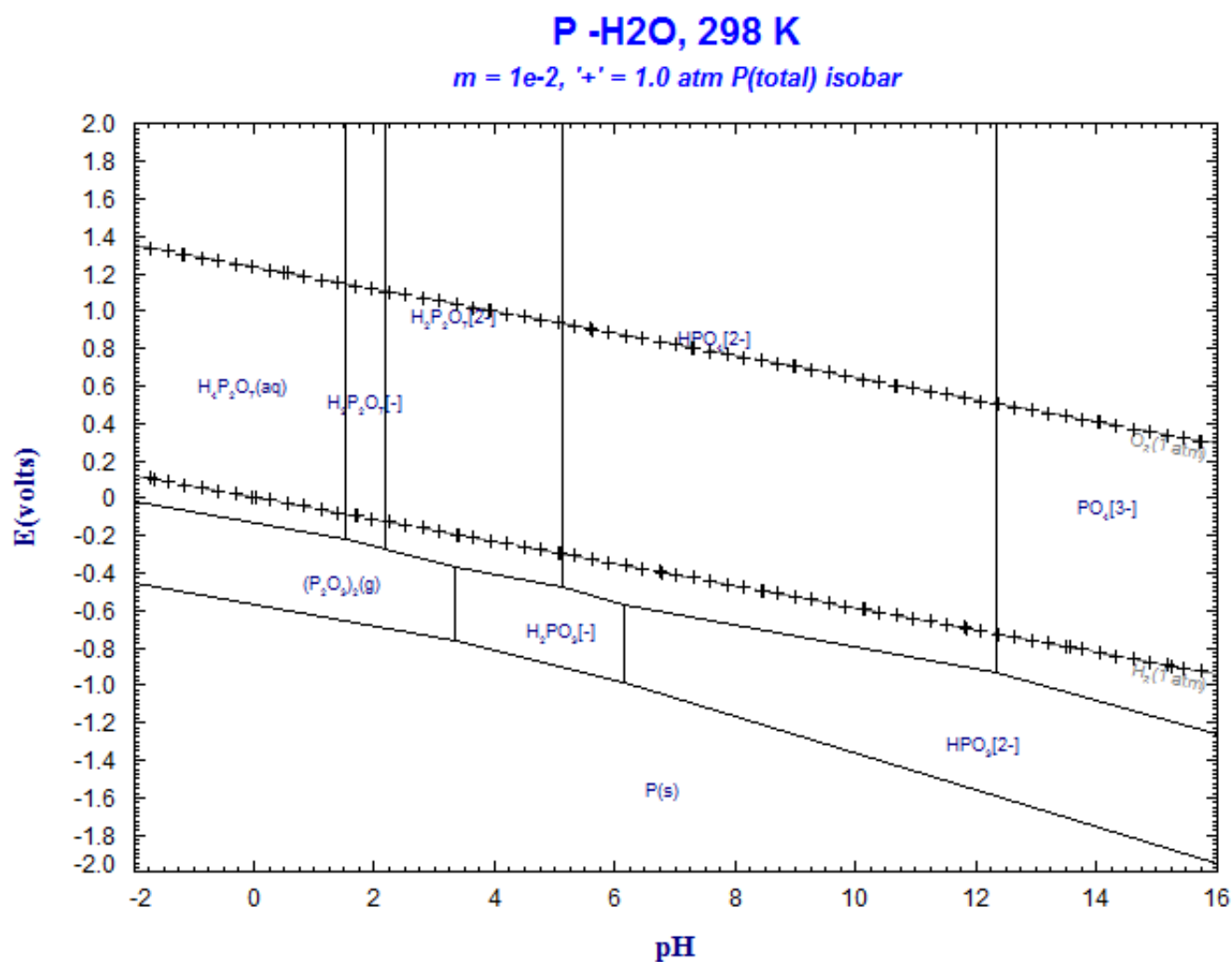


Figure A- 3 : Diagramme de Pourbaix du système P – H<sub>2</sub>O obtenu avec le logiciel FACT SAGE pour les conditions T = 298 K, P = 1 atm et [P] = 0,01 M – lorsque la formation de phosphine (PH<sub>3</sub>) n'est pas considérée

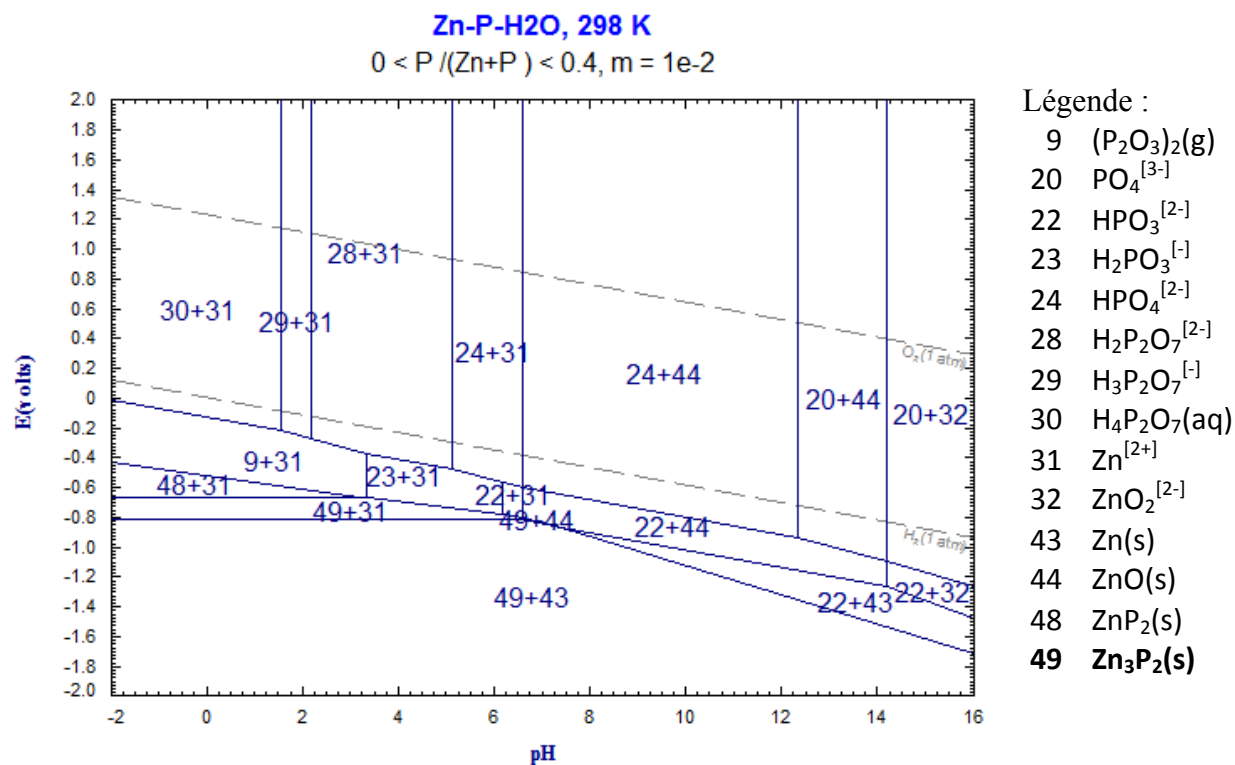


Figure A- 4 : Diagramme de Pourbaix du système Zn – P – H<sub>2</sub>O obtenu avec le logiciel FACT SAGE pour les conditions T = 298 K, P = 1 atm, [Zn] = 0,01 M et [P]/[Zn+P] < 0,4

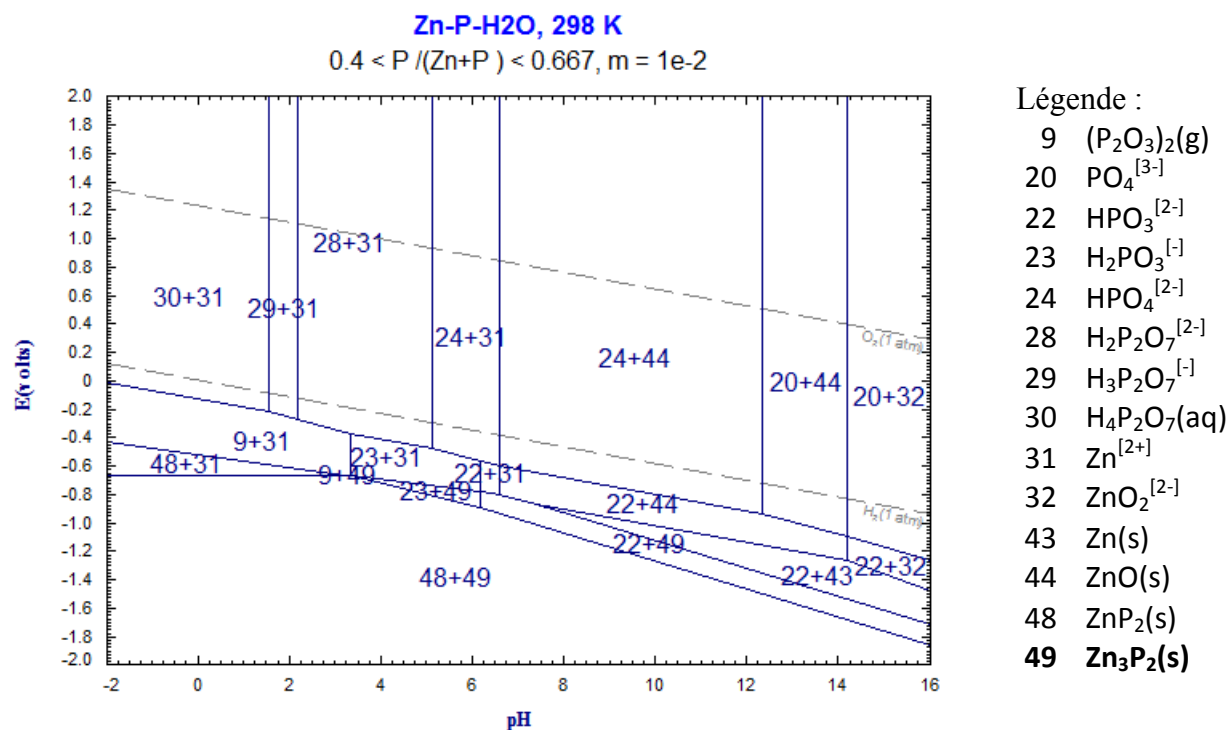


Figure A- 5 : Diagramme de Pourbaix du système Zn – P – H<sub>2</sub>O obtenu avec le logiciel FACT SAGE pour les conditions T = 298 K, P = 1 atm, [Zn] = 0,01 M et  $0,4 < [P]/[Zn+P] < 0,667$

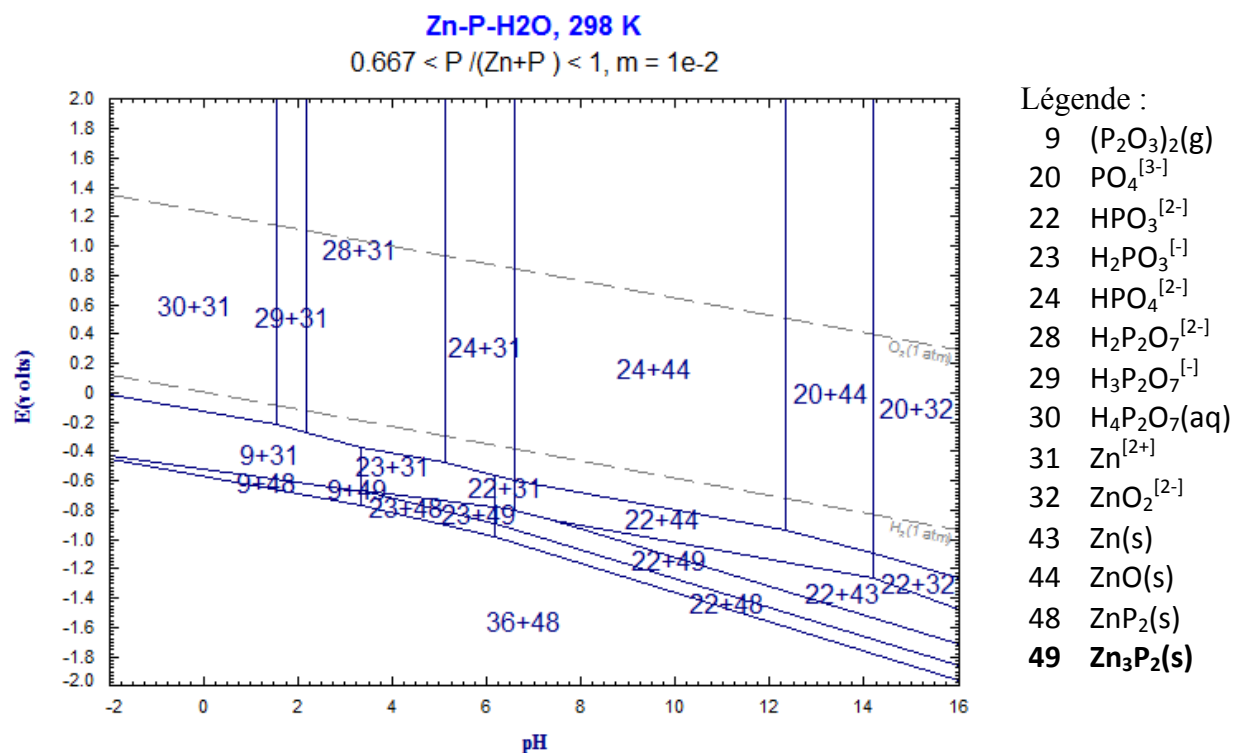


Figure A- 6 : Diagramme de Pourbaix du système Zn – P – H<sub>2</sub>O obtenu avec le logiciel FACT SAGE pour les conditions T = 298 K, P = 1 atm, [Zn] = 0,01 M et  $0.667 < [P]/[Zn+P] < 1$

## A.2. Stabilité du support

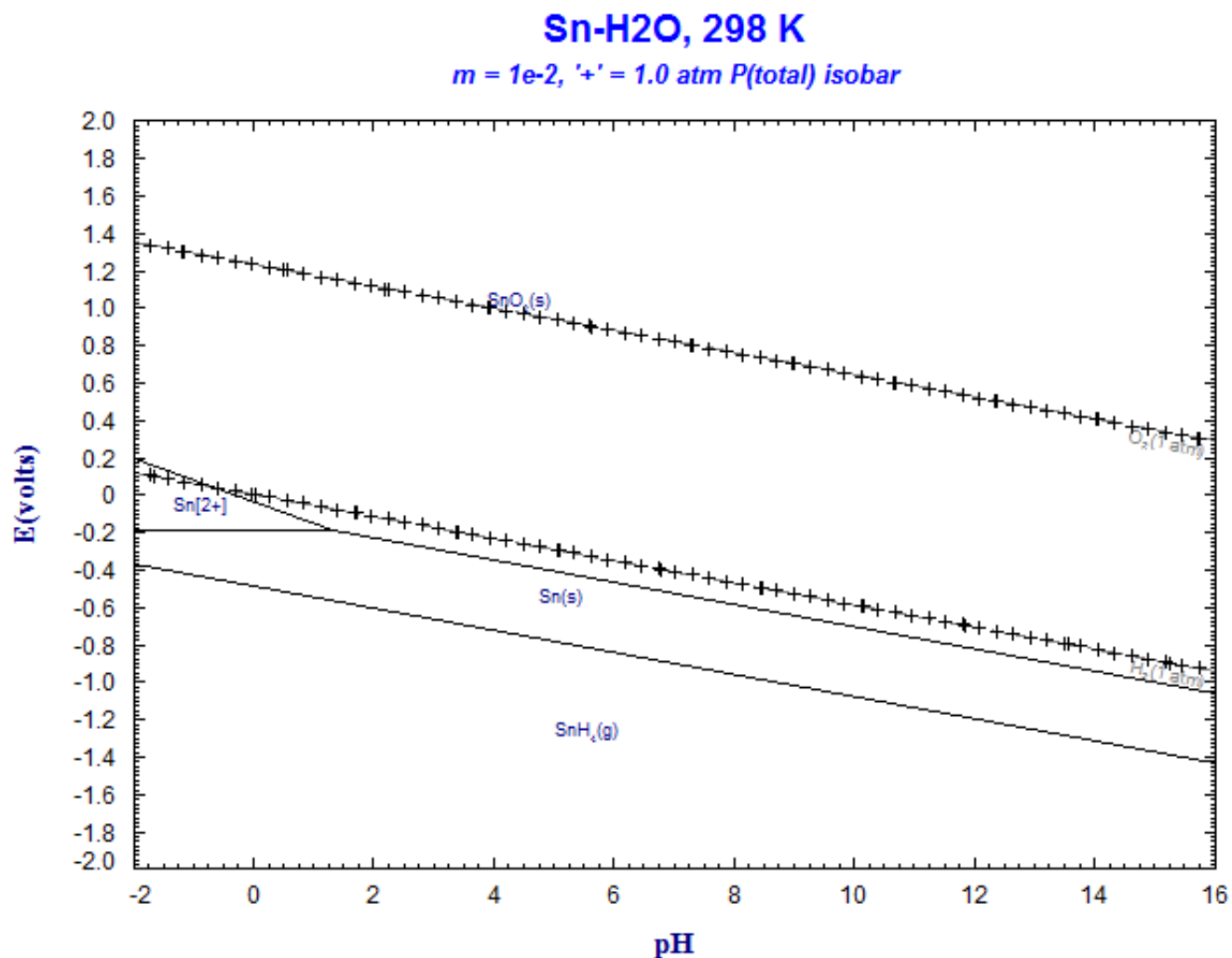


Figure A- 7 : Diagramme de Pourbaix du système Sn – H<sub>2</sub>O obtenu avec le logiciel FACT SAGE pour les conditions T = 298 K, P = 1 atm, et [Sn] = 0,01 M

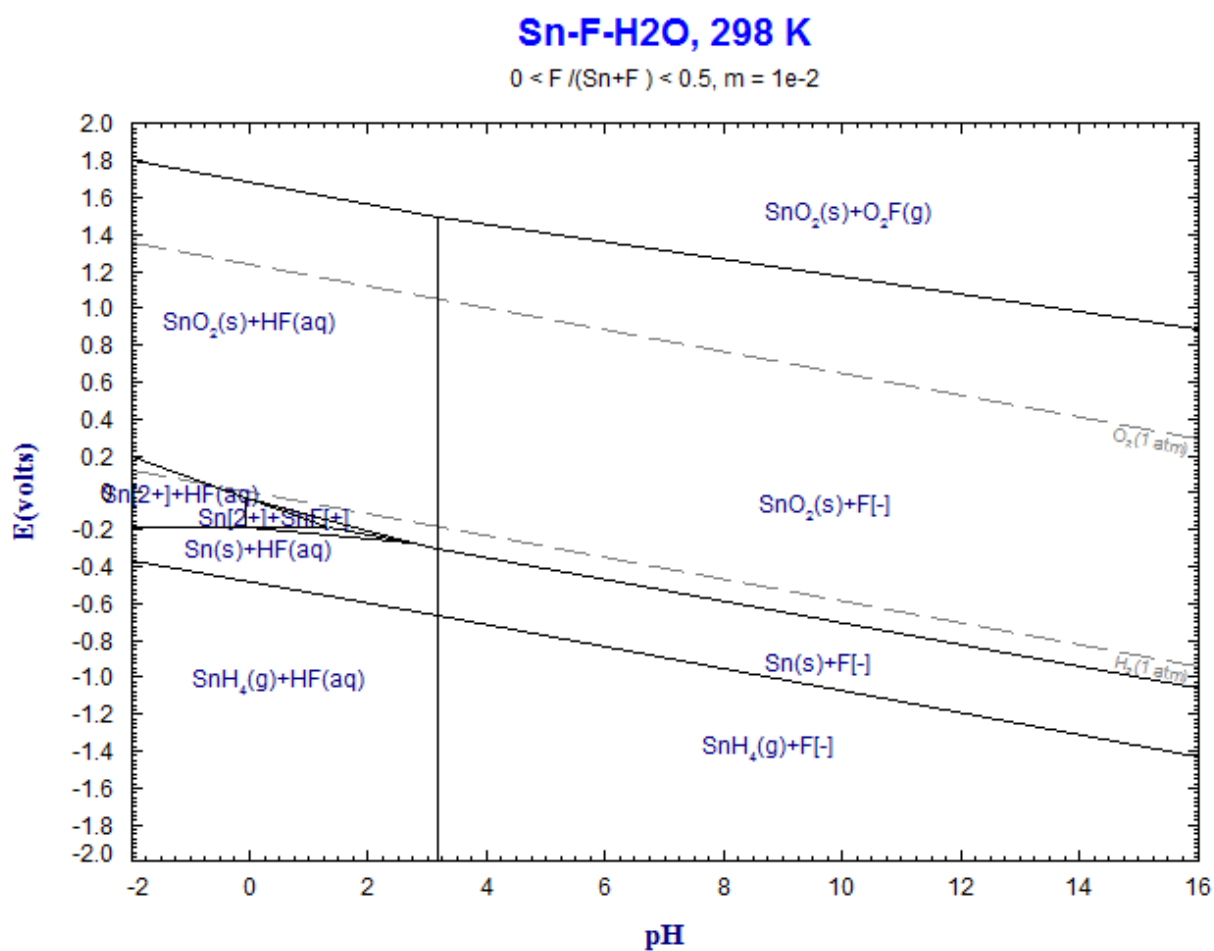


Figure A- 8 : Diagramme de Pourbaix du système Sn – F – H<sub>2</sub>O obtenu avec le logiciel FACT SAGE pour les conditions T = 298 K, P = 1 atm, [Sn] = 0,01 M et [F/Sn+F] < 0,5

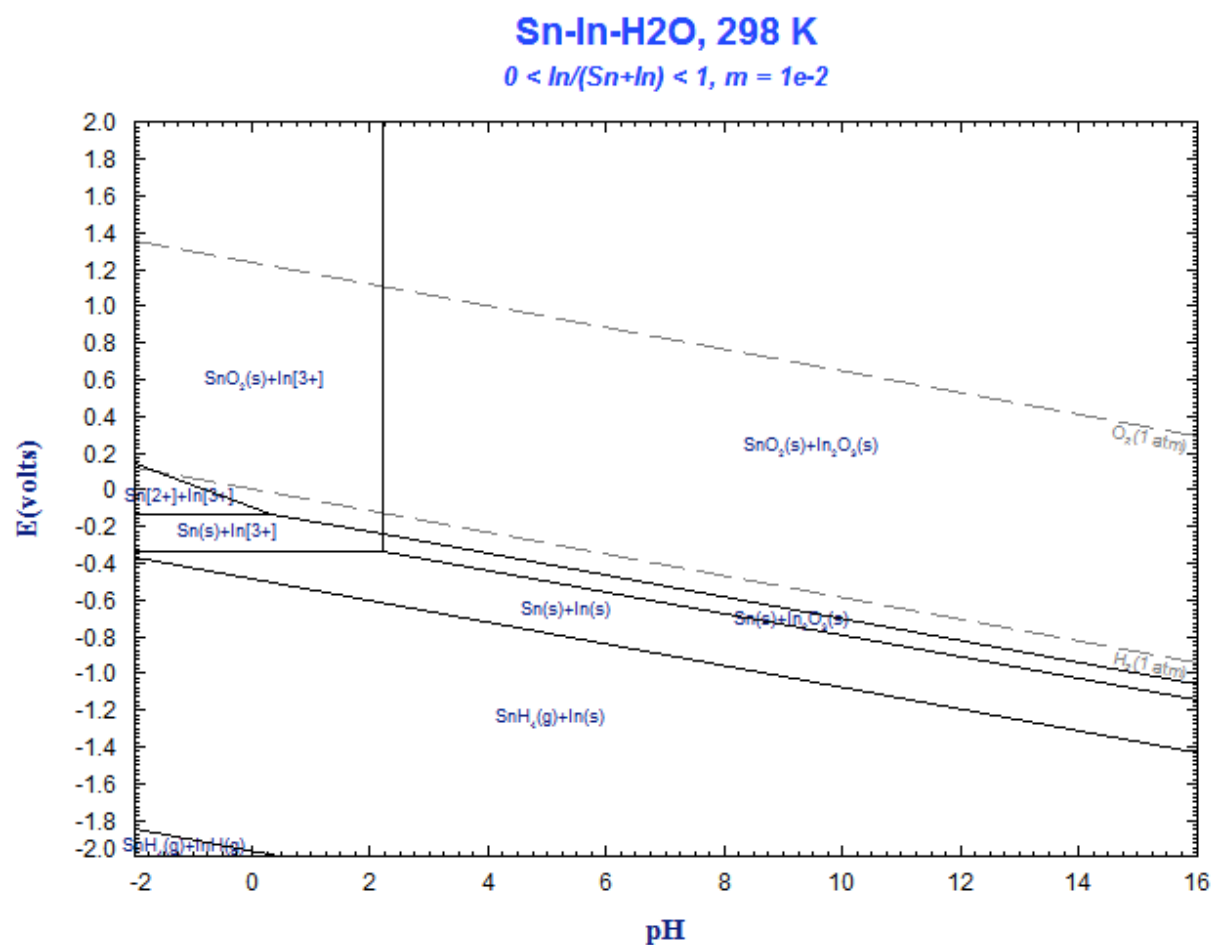


Figure A- 9 : Diagramme de Pourbaix du système Sn – In – H<sub>2</sub>O obtenu avec le logiciel FACT SAGE pour les conditions T = 298 K, P = 1 atm, [Sn] = 0,01 M et [F/Sn+F] < 0,5

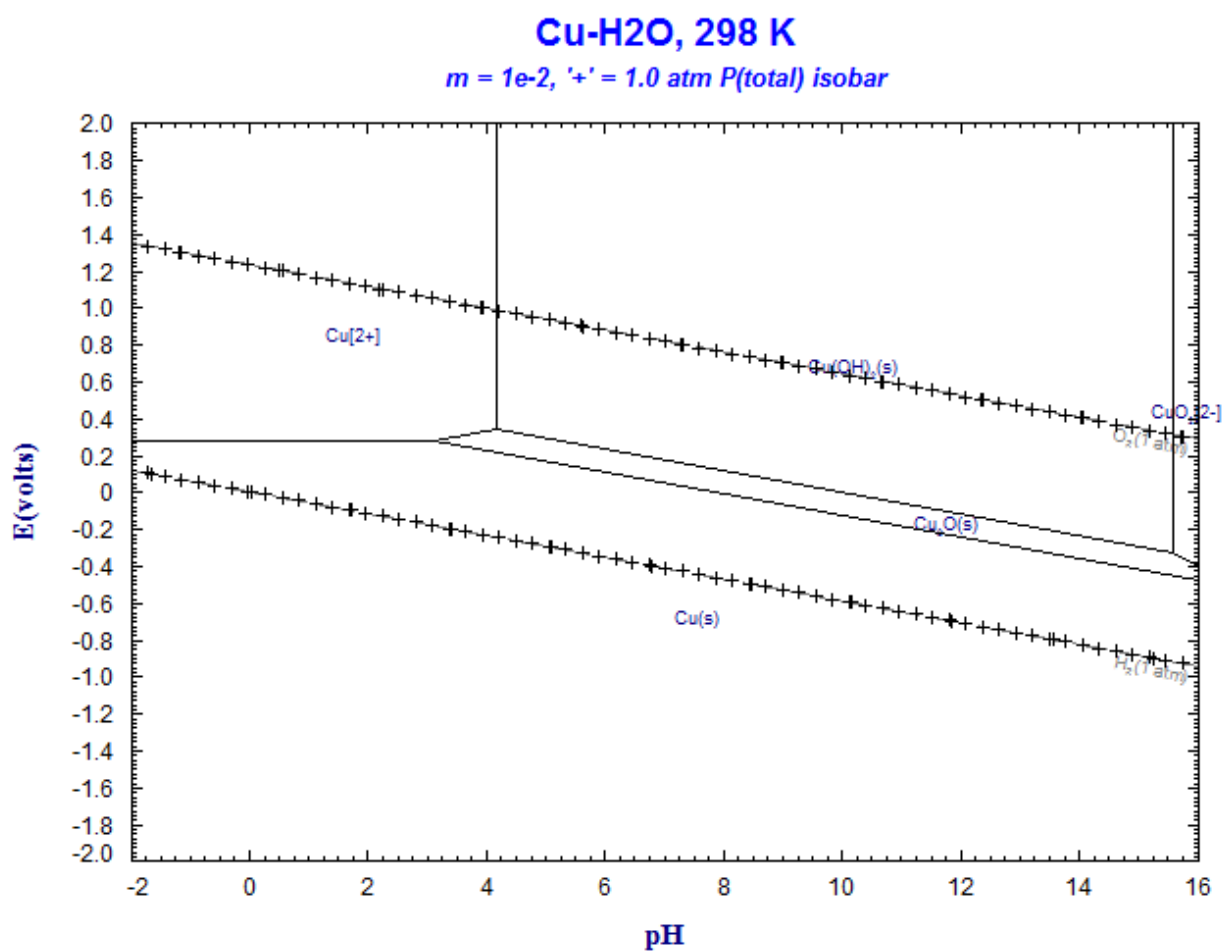


Figure A- 10 : Diagramme de Pourbaix du système Cu – H<sub>2</sub>O obtenu avec le logiciel FACT SAGE pour les conditions T = 298 K, P = 1 atm, et [Cu] = 0,01 M



### A.3. Interactions du système Zn – P – H<sub>2</sub>O avec les espèces en solution

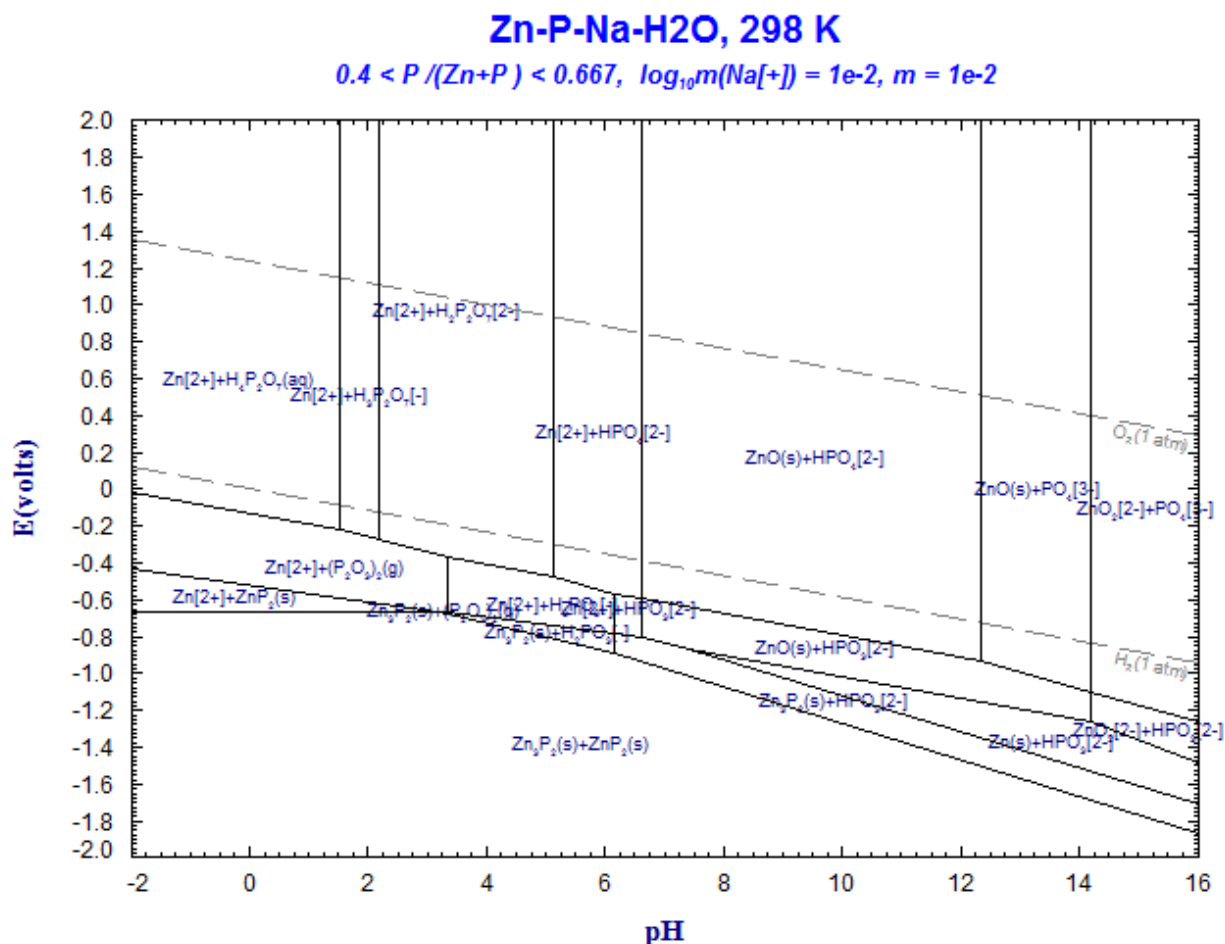


Figure A- 11 : Diagramme de Pourbaix du système Zn – P – Na – H<sub>2</sub>O obtenu avec le logiciel FACT SAGE pour les conditions T = 298 K, P = 1 atm, [Zn] = 0,01 M,  $0,4 < [P]/[Zn+P] < 0,667$  et  $[\text{Na}^+] = 0,01$

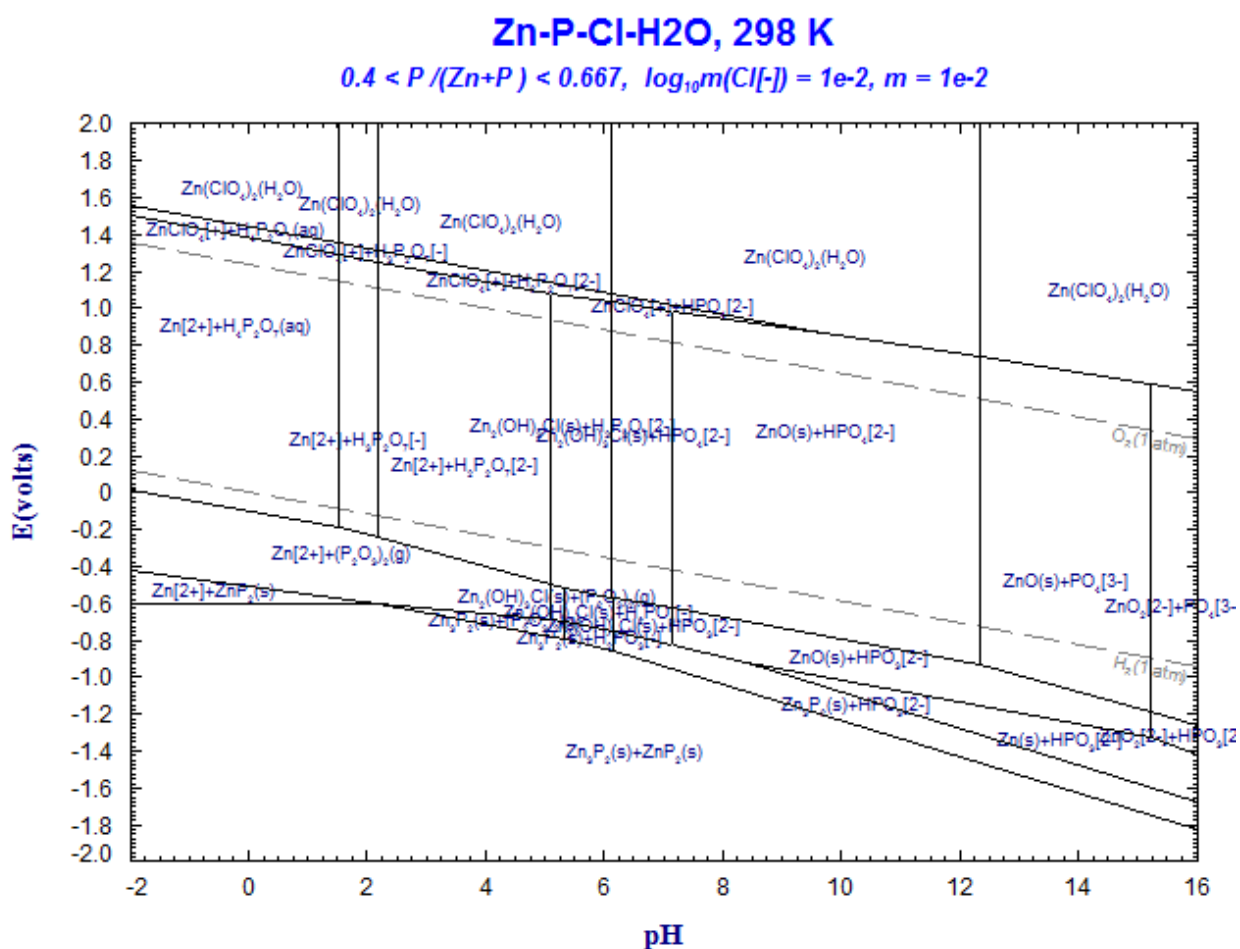


Figure A- 12 : Diagramme de Pourbaix du système Zn – P – Cl – H<sub>2</sub>O obtenu avec le logiciel FACT SAGE pour les conditions T = 298 K, P = 1 atm, [Zn] = 0,01 M,  $0,4 < [P]/[Zn+P] < 0,667$  et  $[Cl^-] = 0,01$

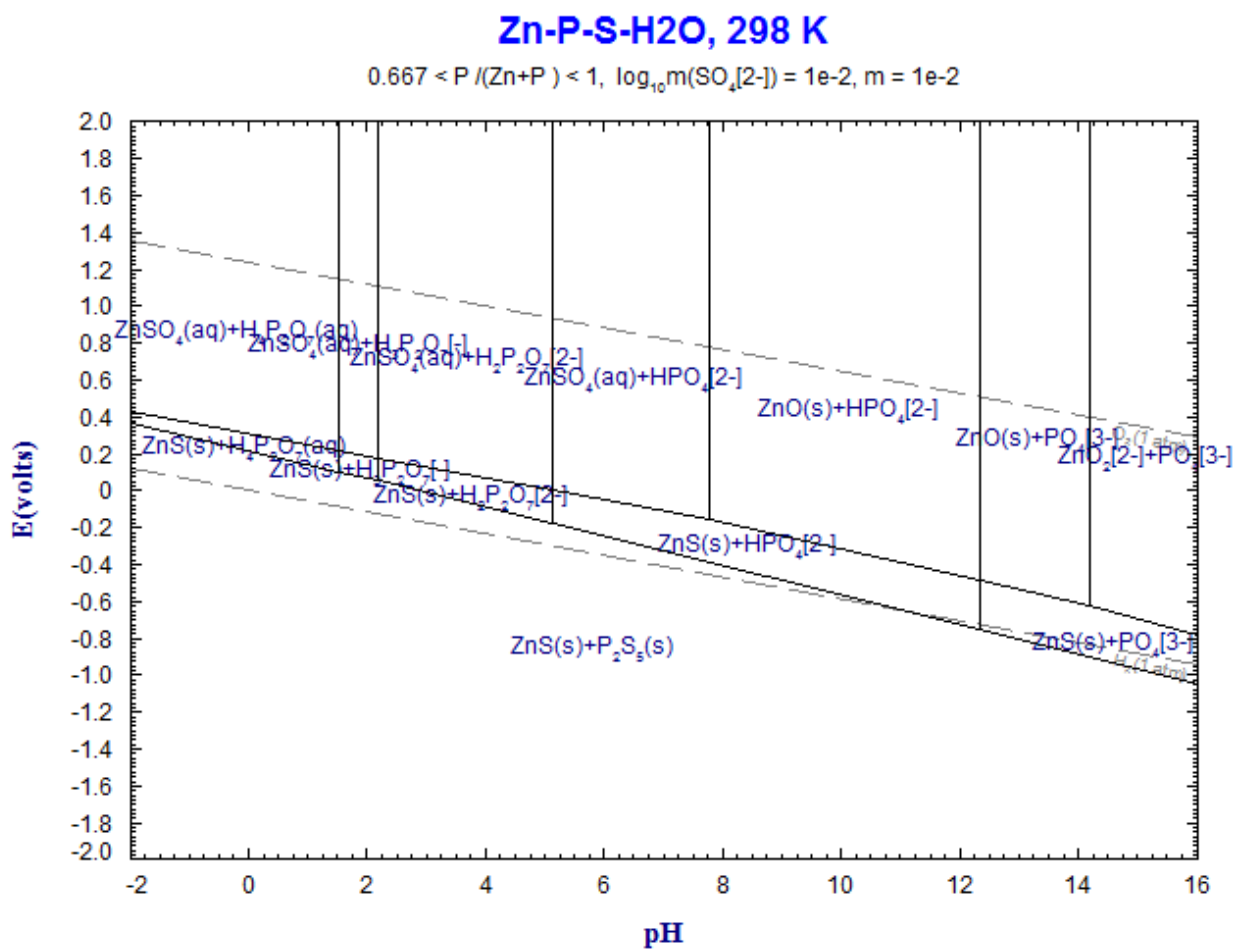


Figure A- 13 : Diagramme de Pourbaix du système Zn – P – S – H<sub>2</sub>O obtenu avec le logiciel FACT SAGE pour les conditions T = 298 K, P = 1 atm, [Zn] = 0,01 M,  $0,4 < [P]/[Zn+P] < 0,667$  et  $[SO_4^{2-}] = 0,01$

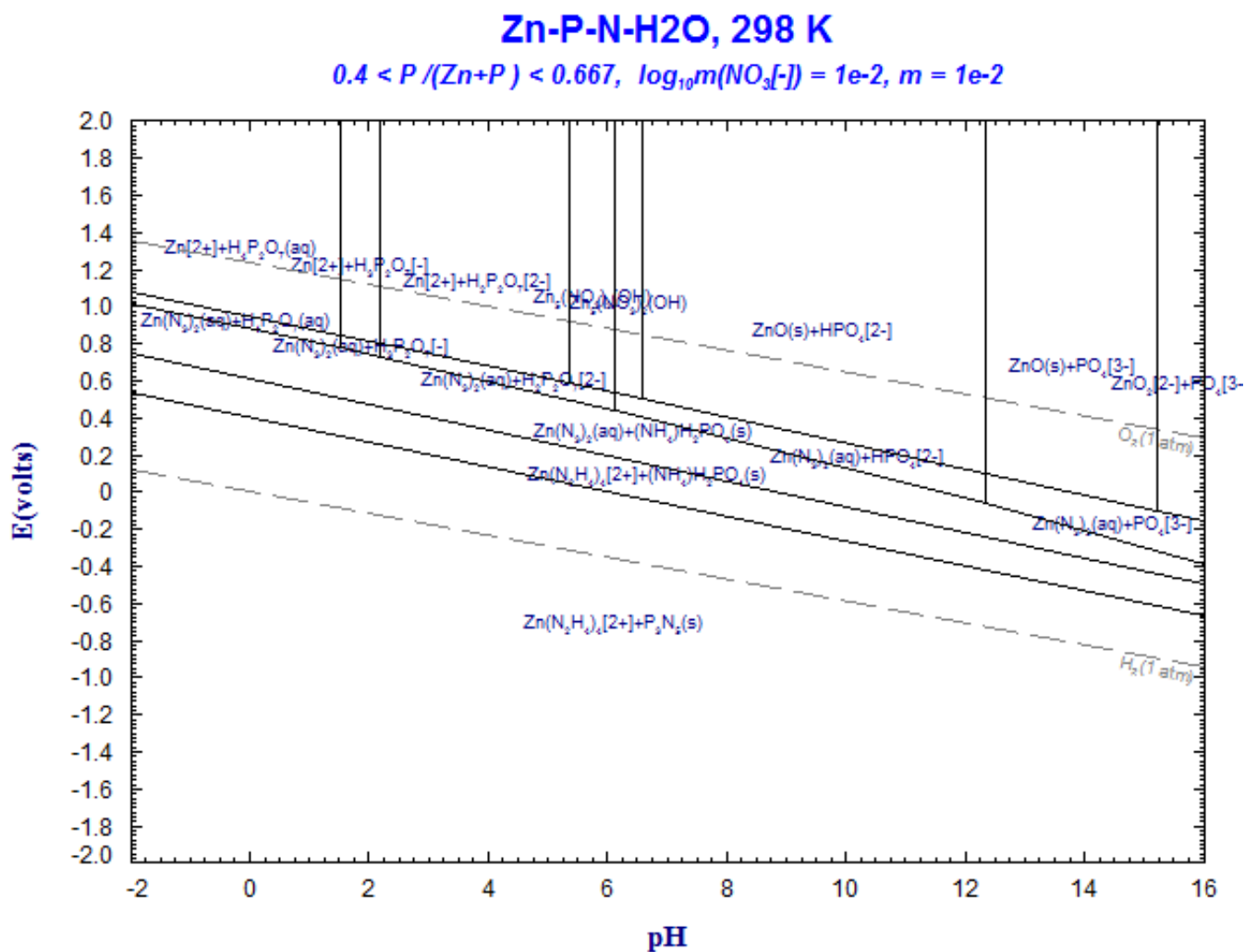


Figure A- 14 : Diagramme de Pourbaix du système Zn – P – N – H<sub>2</sub>O obtenu avec le logiciel FACT SAGE pour les conditions T = 298 K, P = 1 atm, [Zn] = 0,01 M,  $0,4 < [P]/[Zn+P] < 0,667$  et  $[NO_3^-] = 0,01$

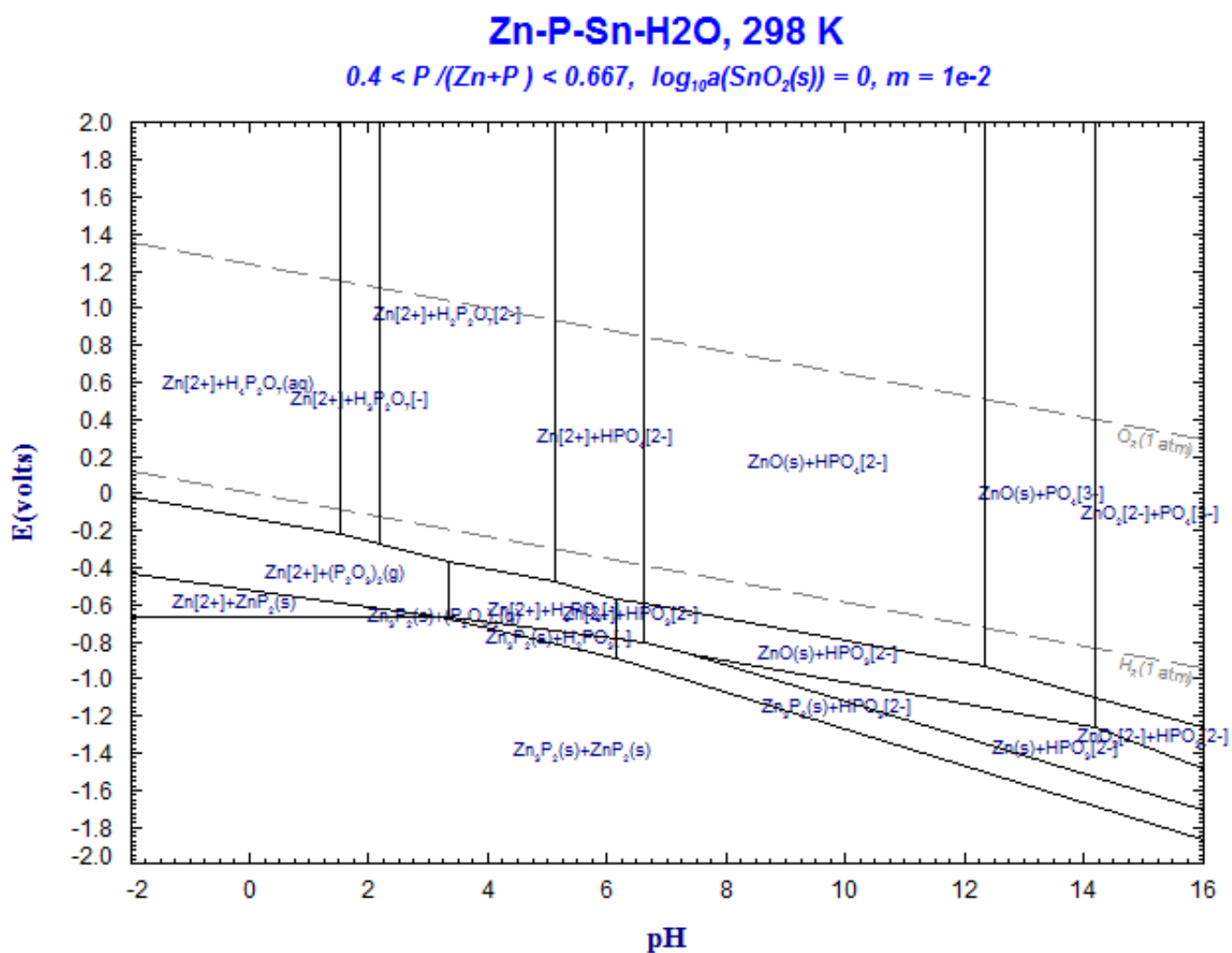


Figure A- 15 : Diagramme de Pourbaix du système Zn – P – Sn – H<sub>2</sub>O obtenu avec le logiciel FACT SAGE pour les conditions T = 298 K, P = 1 atm, [Zn] = 0,01 M,  $0,4 < [P]/[Zn+P] < 0,667$  et  $a_{\text{SnO}_2} = 1$

**Zn-P-Cu-H<sub>2</sub>O, 298 K**

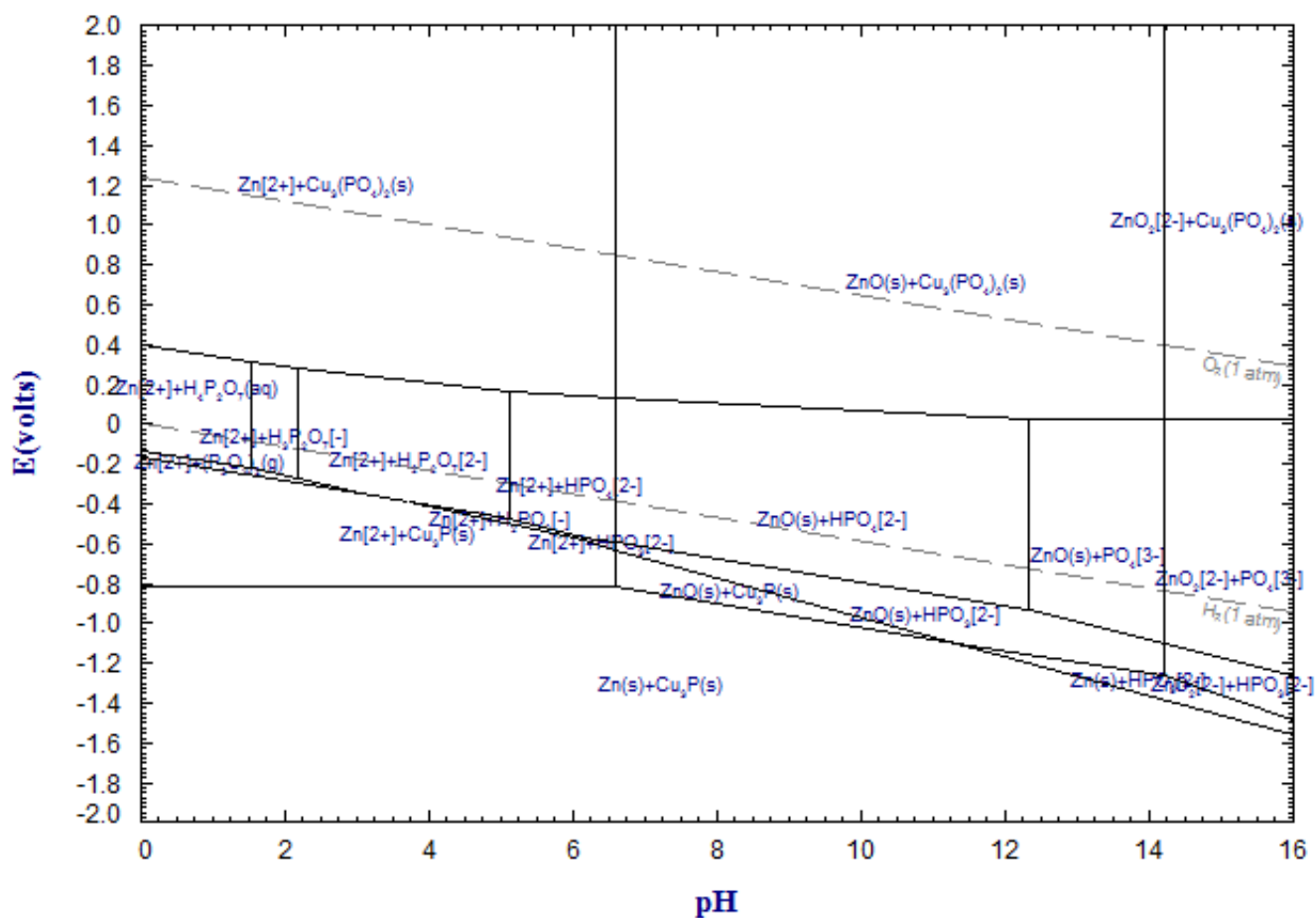
$$0.4 < P/(Zn+P) < 0.667, \log_{10}a(Cu(s)) = 0, m = 1e-2$$


Figure A- 16 : Diagramme de Pourbaix du système Zn – P – Cu – H<sub>2</sub>O obtenu avec le logiciel FACT SAGE pour les conditions T = 298 K, P = 1 atm, [Zn] = 0,01 M, 0,4 <[P]/[Zn+P] < 0,667 et  $a_{Cu} = 1$

#### A.4. Interactions du support avec les espèces en solution

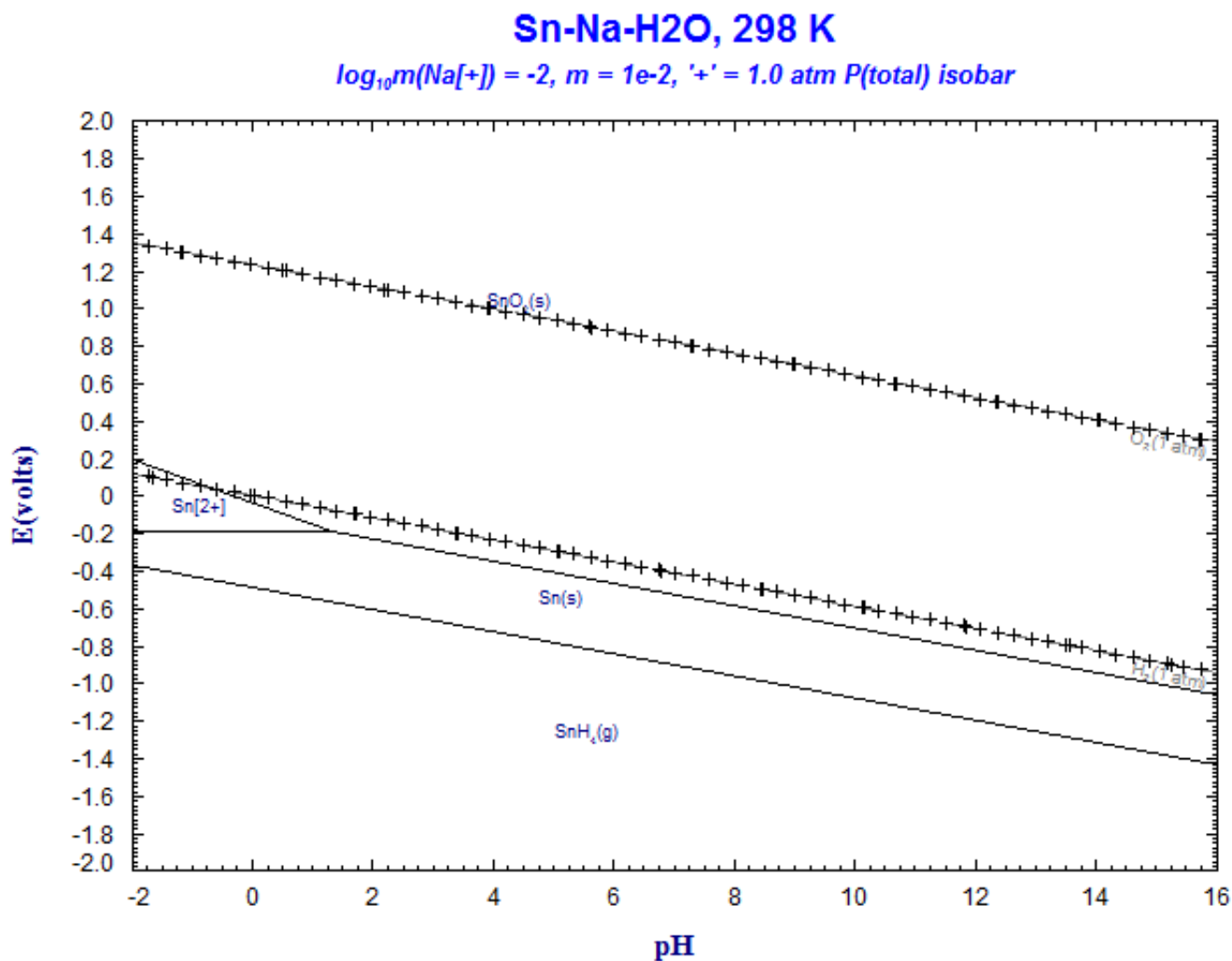


Figure A- 17 : Diagramme de Pourbaix du système Sn – Na – H<sub>2</sub>O obtenu avec le logiciel FACT SAGE pour les conditions T = 298 K, P = 1 atm, [Sn] = 0,01 M et [Na<sup>+</sup>] = 0,01 M

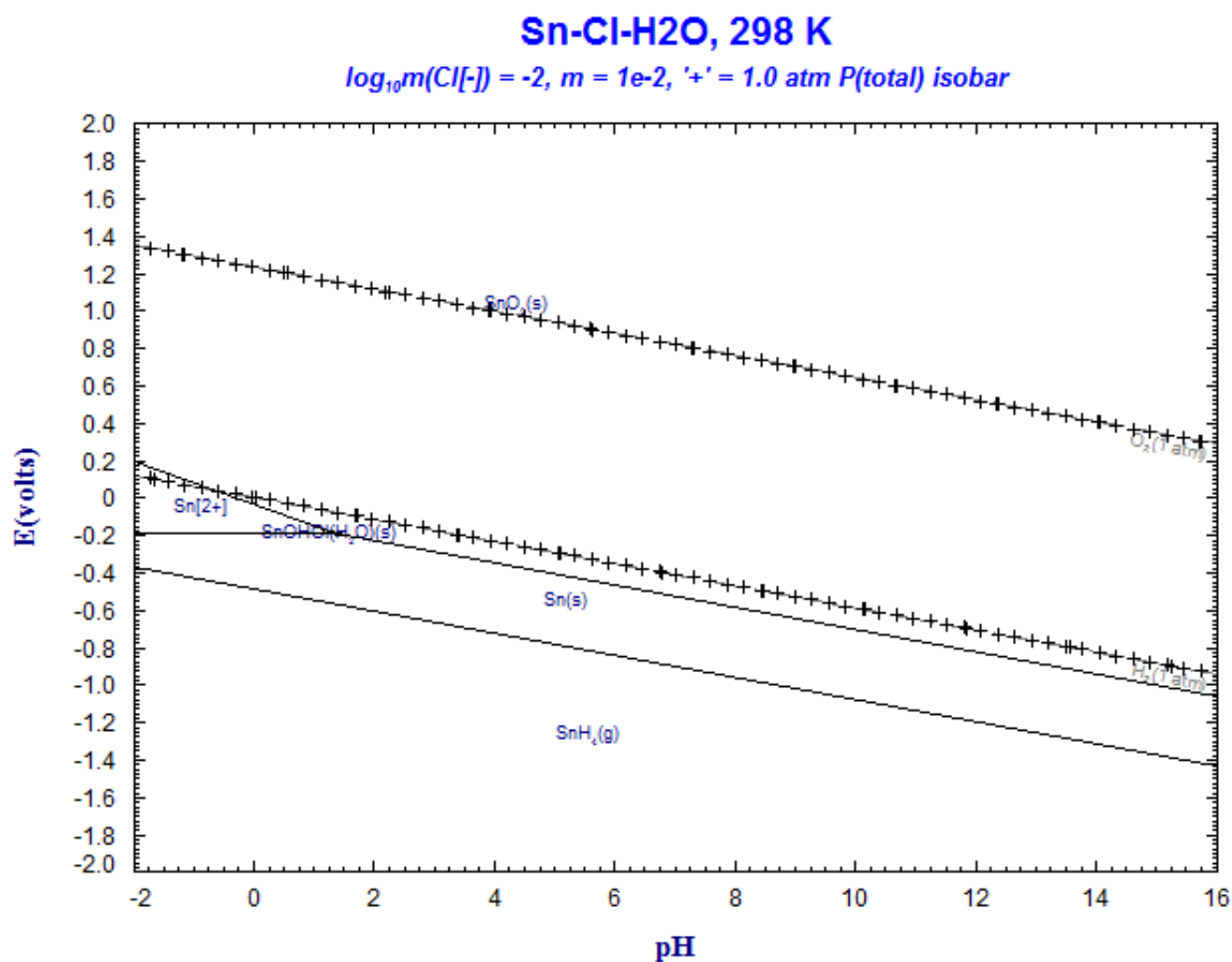


Figure A- 18 : Diagramme de Pourbaix du système Sn – Cl – H<sub>2</sub>O obtenu avec le logiciel FACT SAGE pour les conditions  $T = 298 \text{ K}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $[\text{Sn}] = 0,01 \text{ M}$  et  $[\text{Cl}^-] = 0,01 \text{ M}$



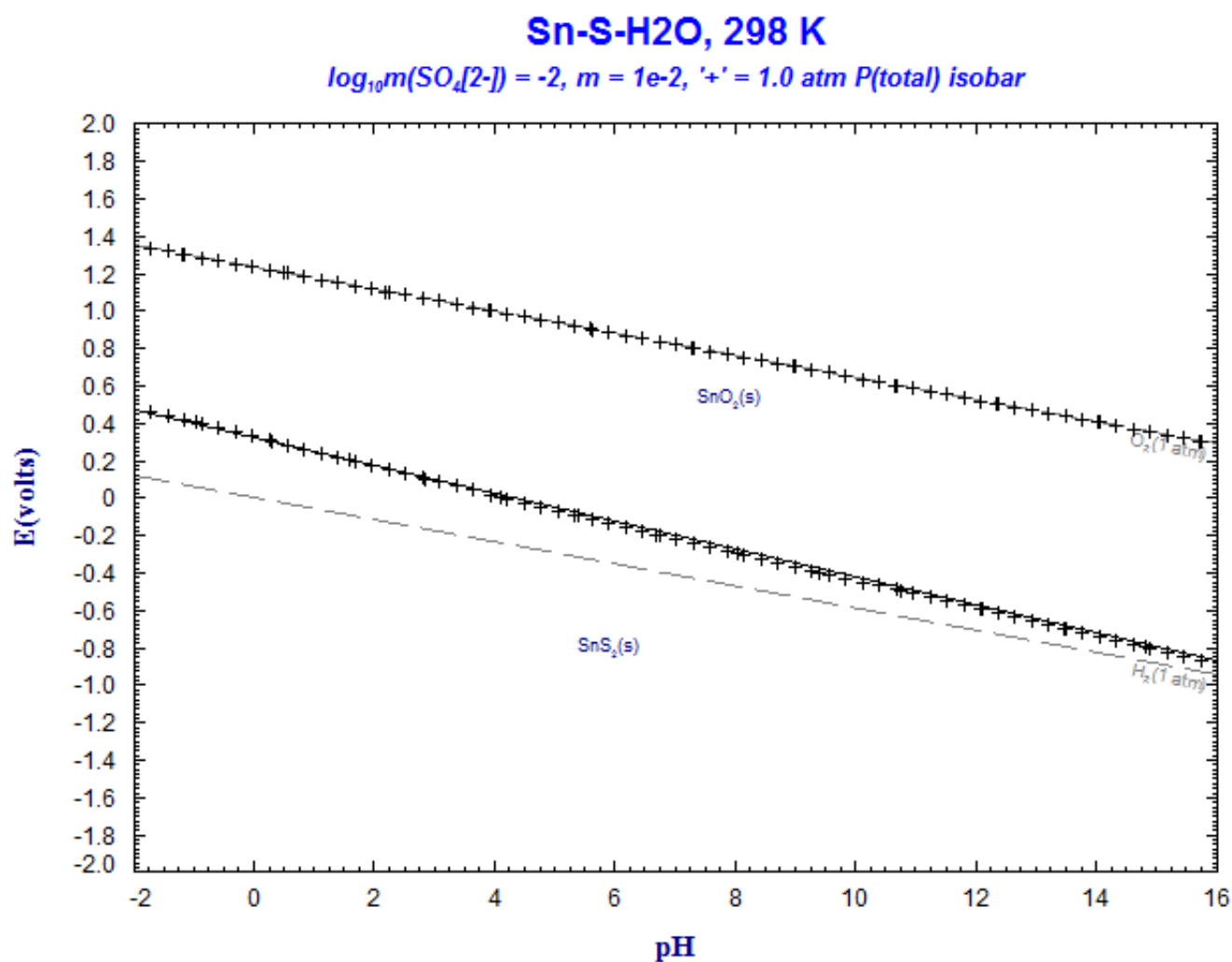


Figure A- 19 : Diagramme de Pourbaix du système Sn – S – H<sub>2</sub>O obtenu avec le logiciel FACT SAGE pour les conditions  $T = 298 \text{ K}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $[\text{Sn}] = 0,01 \text{ M}$  et  $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,01 \text{ M}$

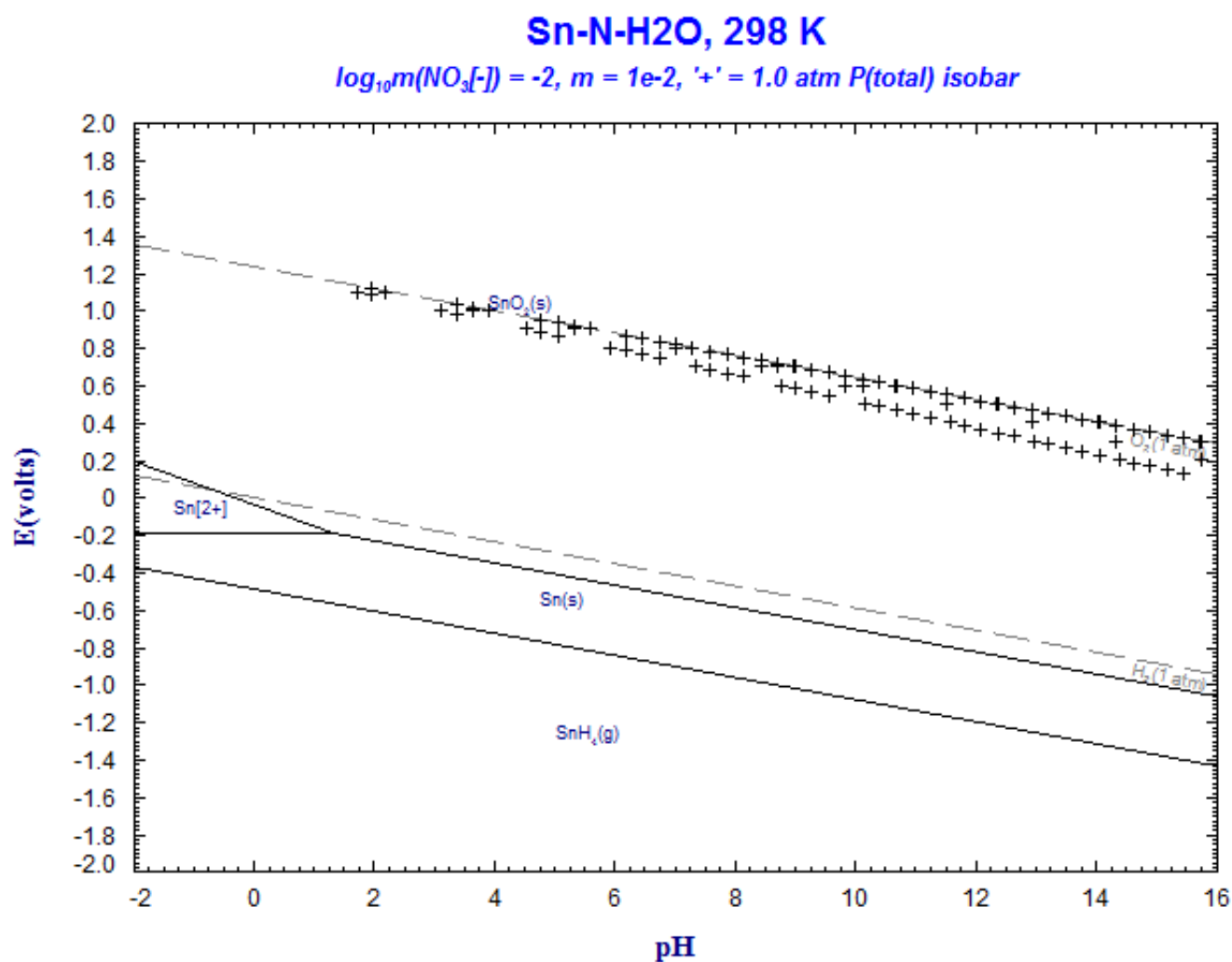
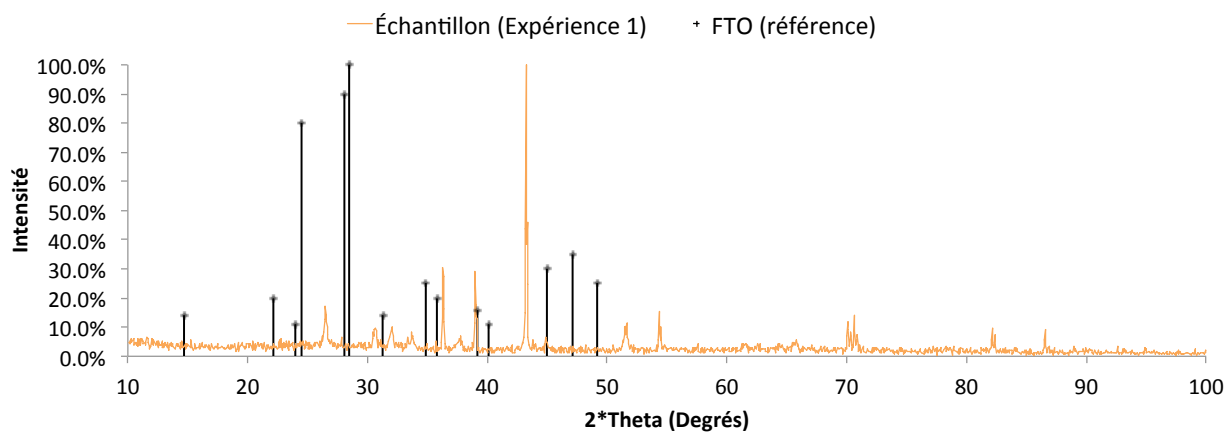
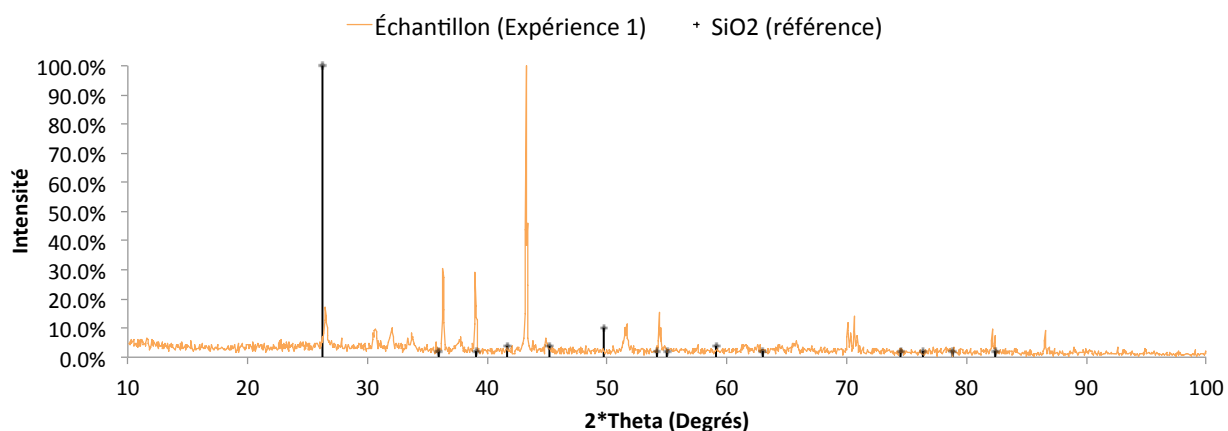
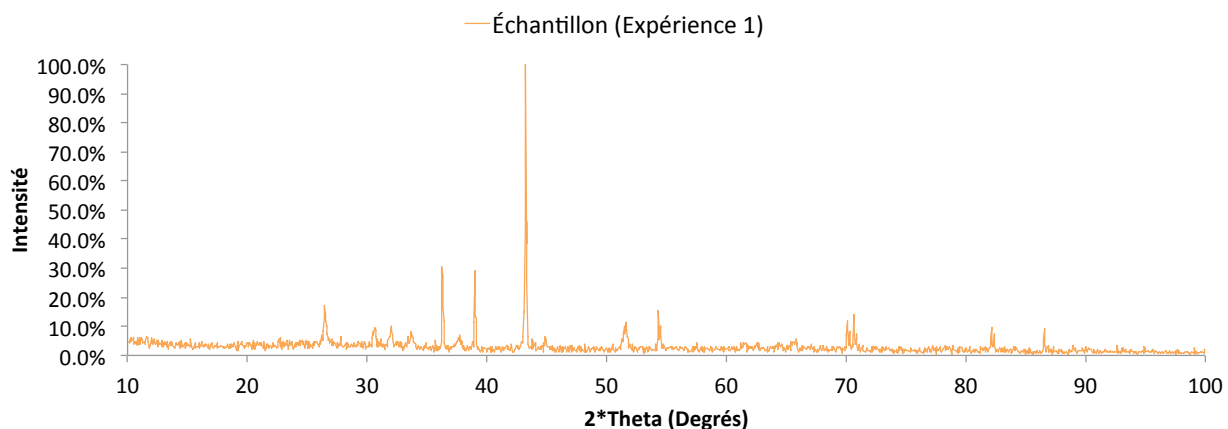
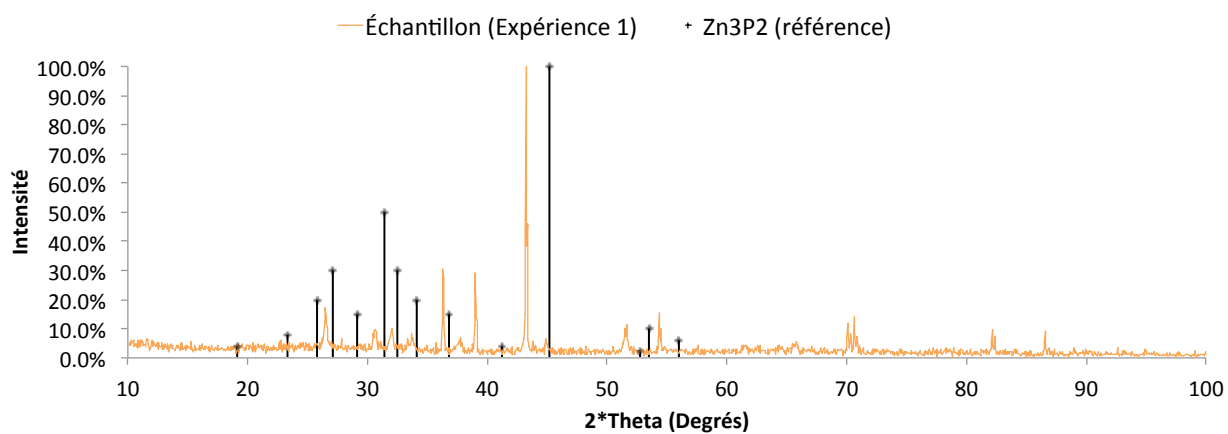
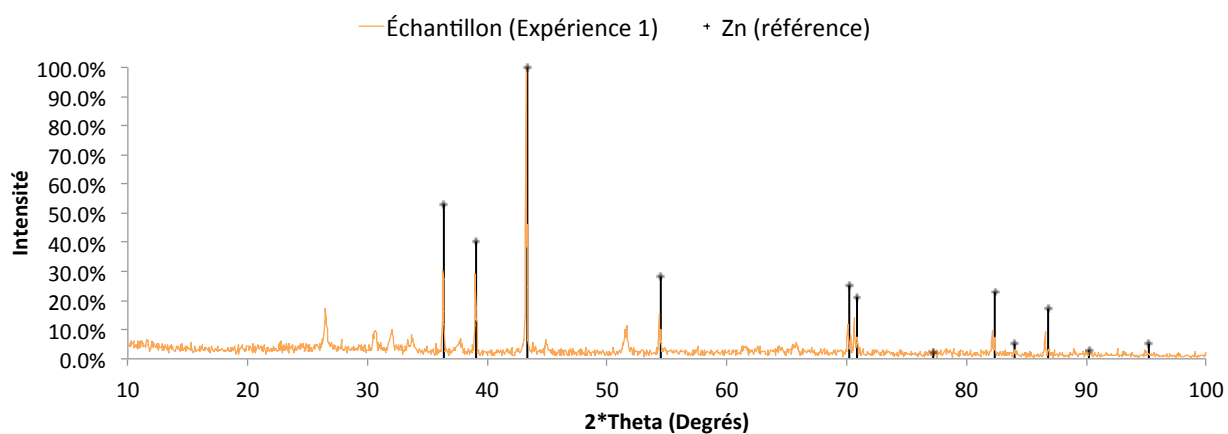
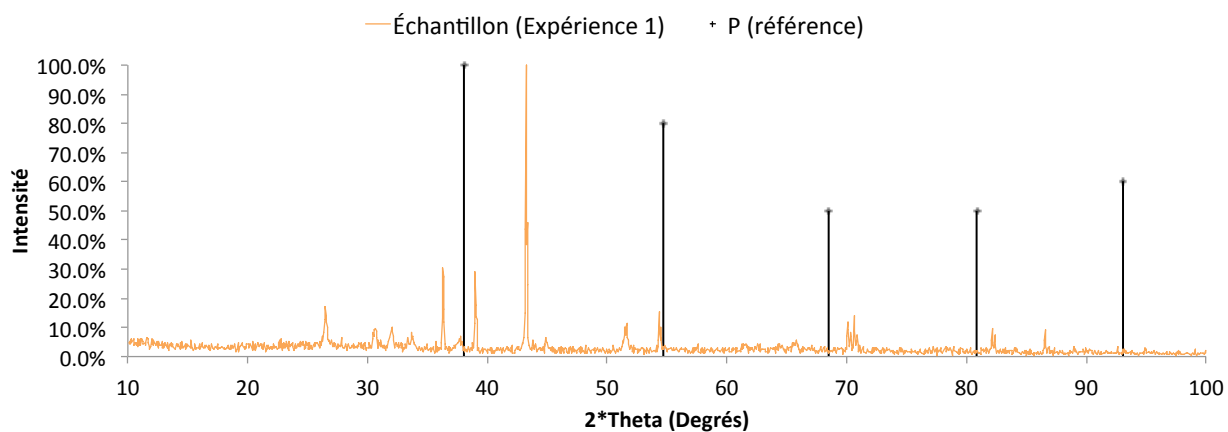


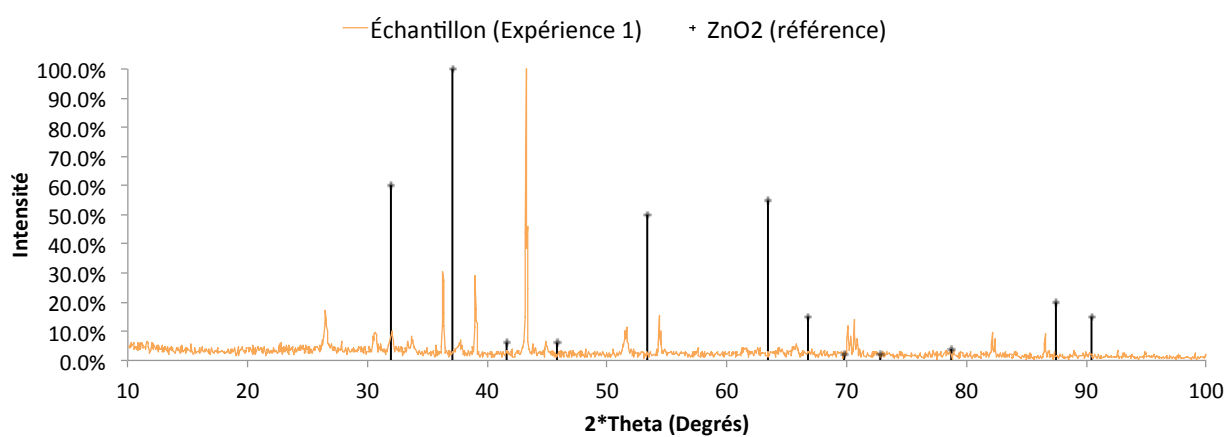
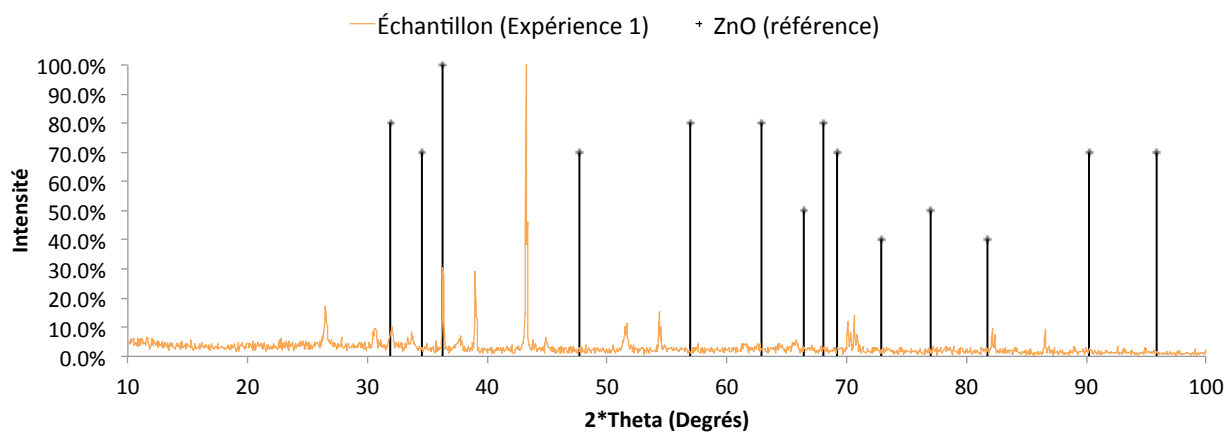
Figure A- 20 : Diagramme de Pourbaix du système Sn – N – H<sub>2</sub>O obtenu avec le logiciel FACT SAGE pour les conditions T = 298 K, P = 1 atm, [Sn] = 0,01 M et [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 0,01 M

## ANNEXE B – CARACTÉRISTION XRD : RÉSULTATS DÉTAILLÉS

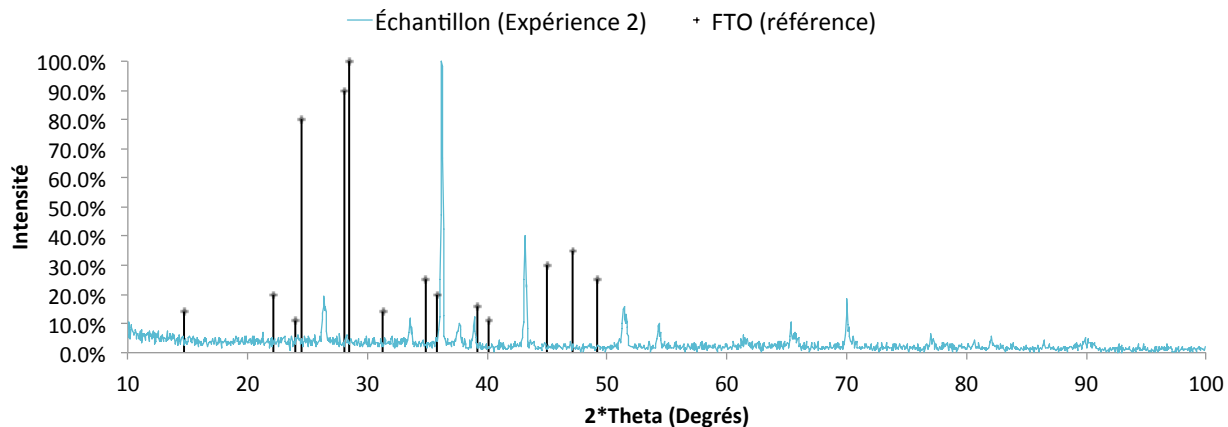
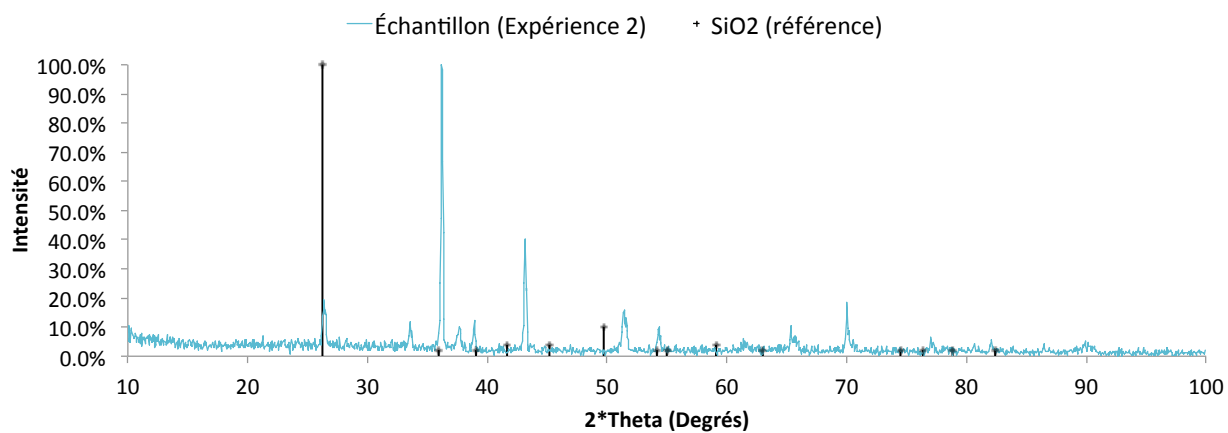
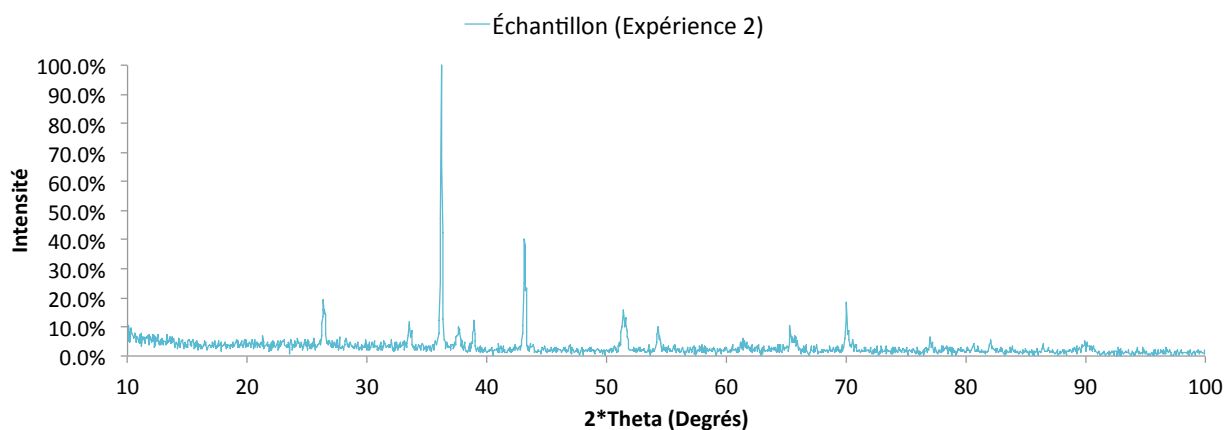
### B.1. Spectres de diffraction : identification de la nature de la couche mince déposée dans le cas de l'expérience 1 (reproduction de l'expérience initiale)

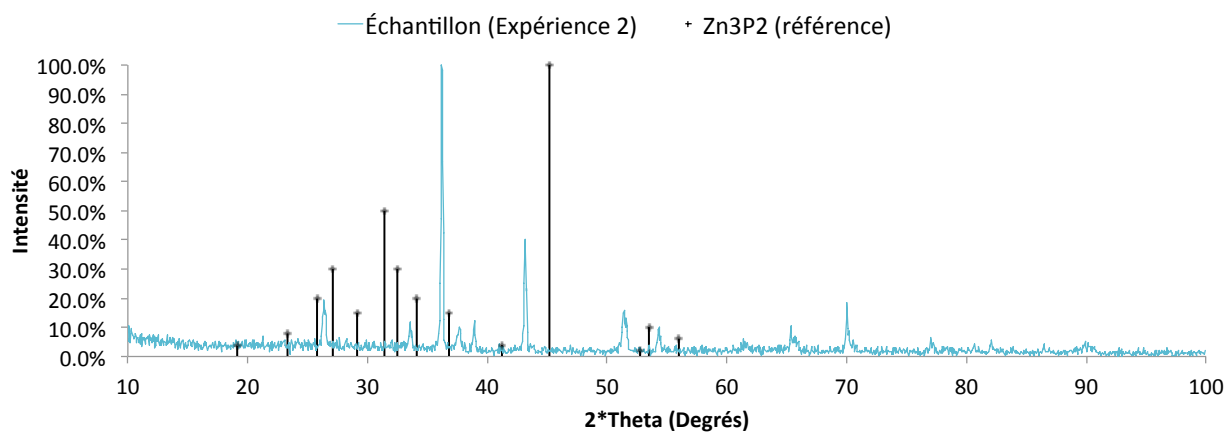
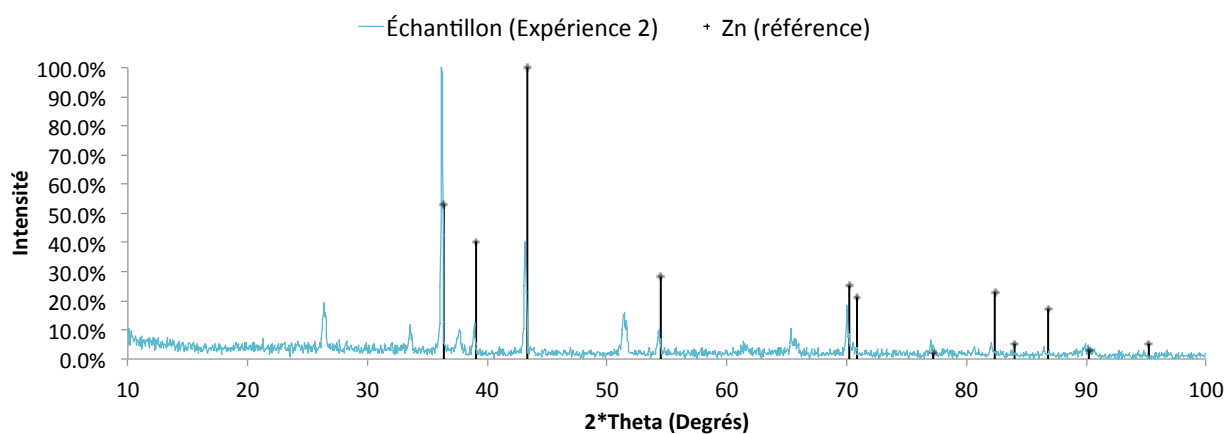
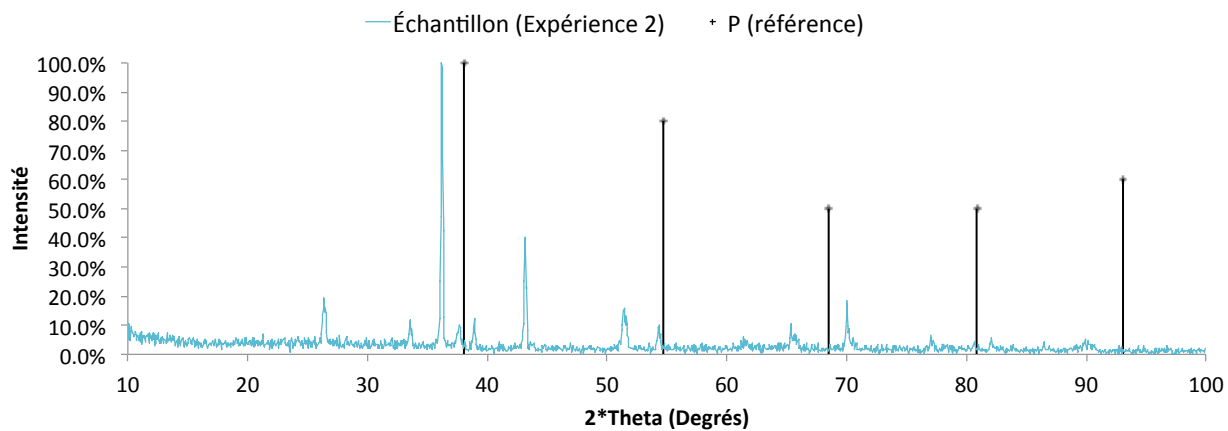


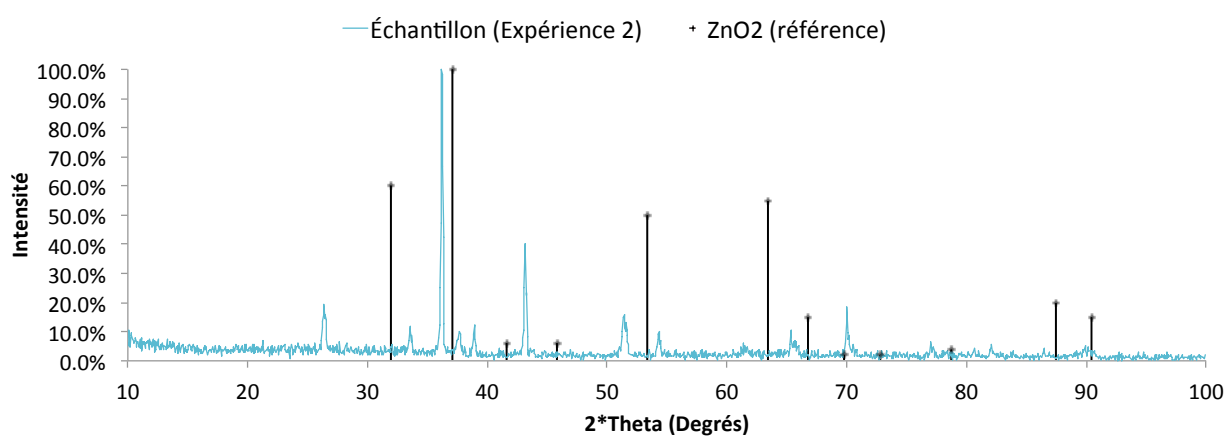
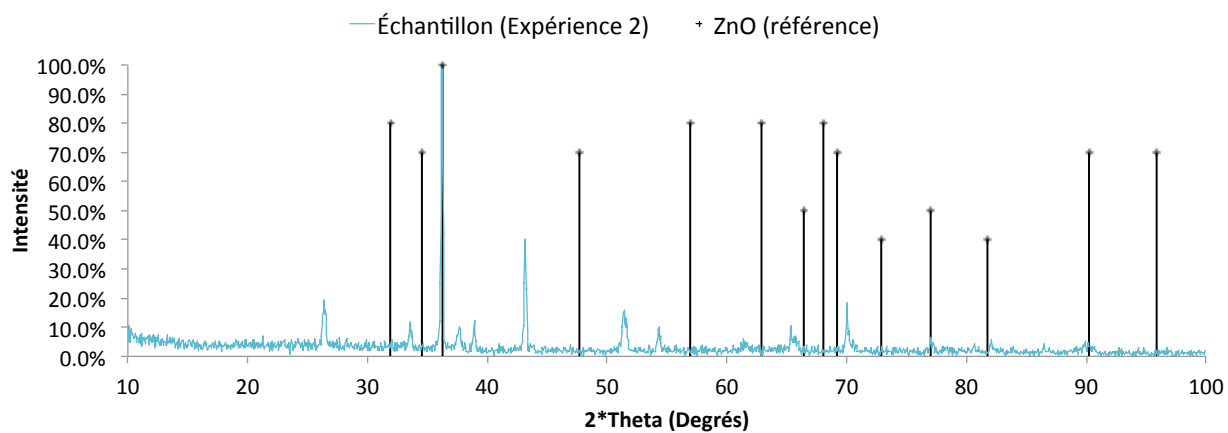




## B.2. Spectres de diffraction : identification de la nature de la couche mince déposée dans le cas de l'expérience 2 (Électrodéposition en présence de 0,5M NaCl)

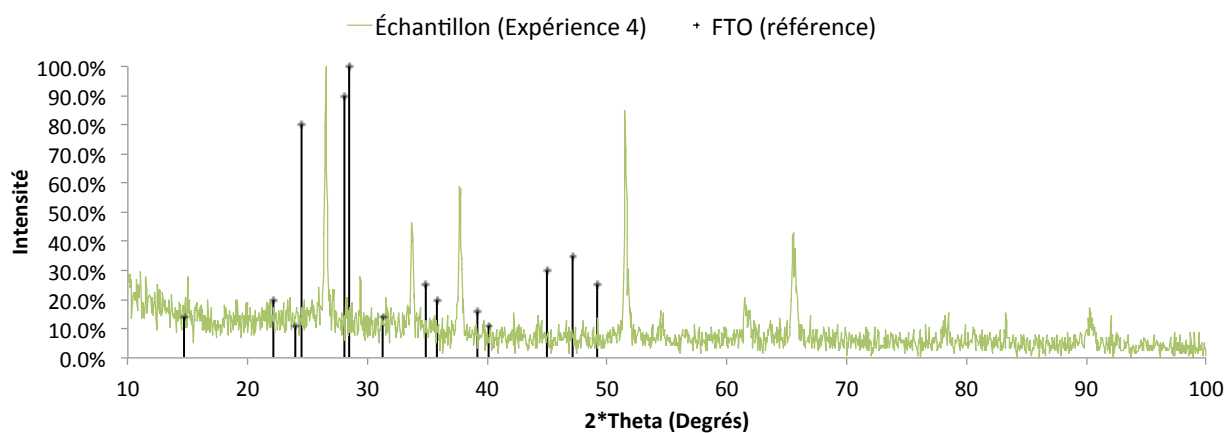
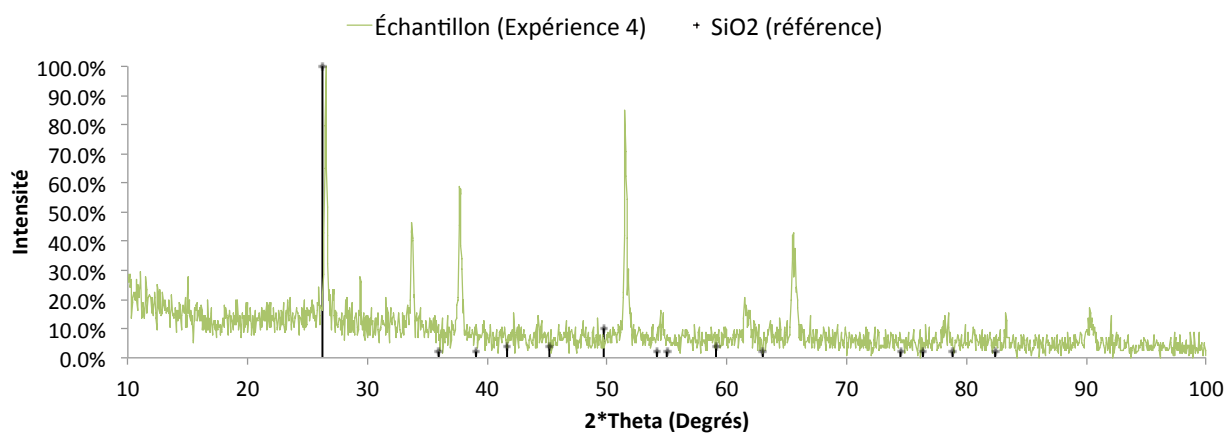
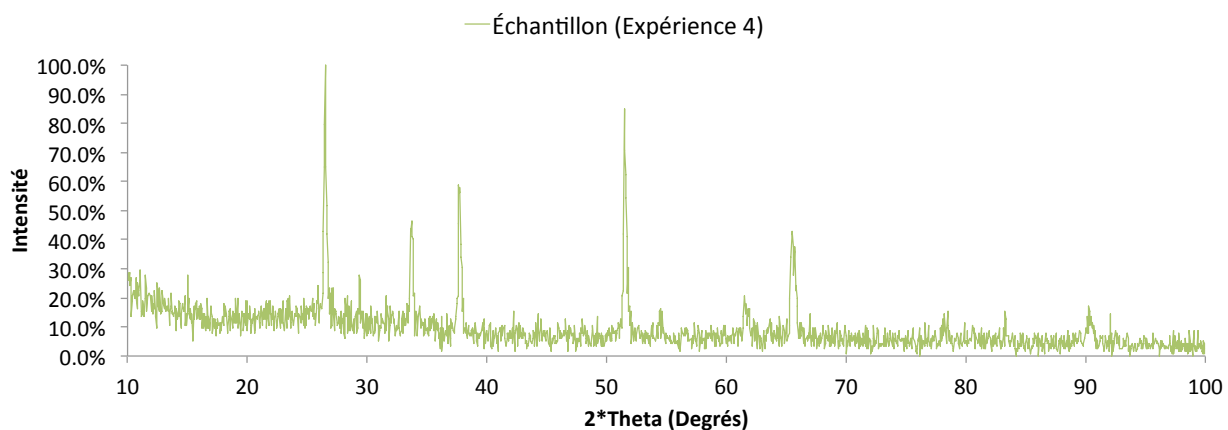


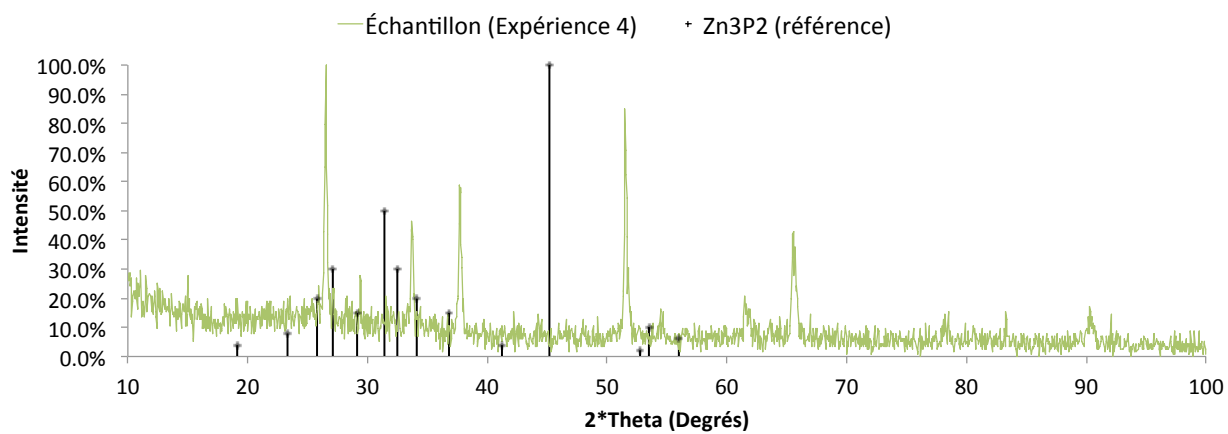
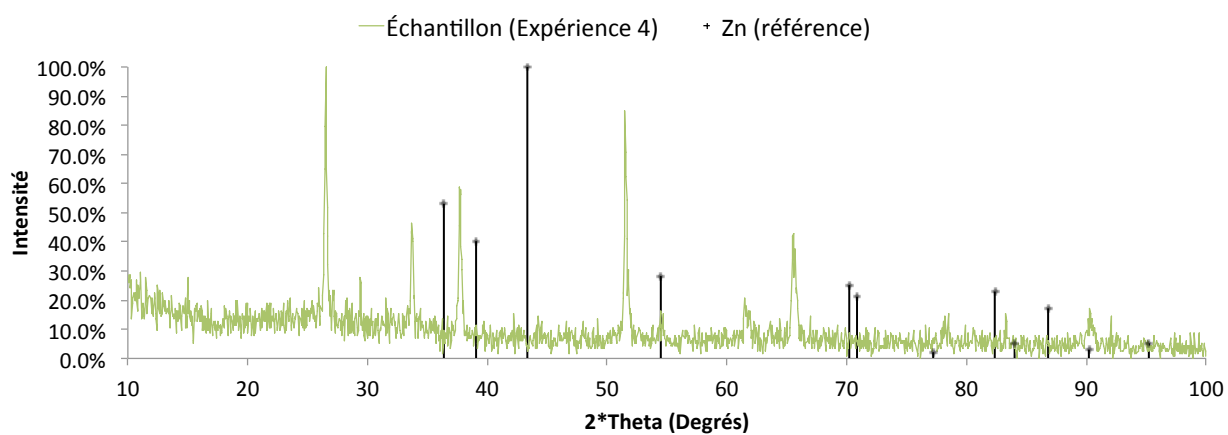
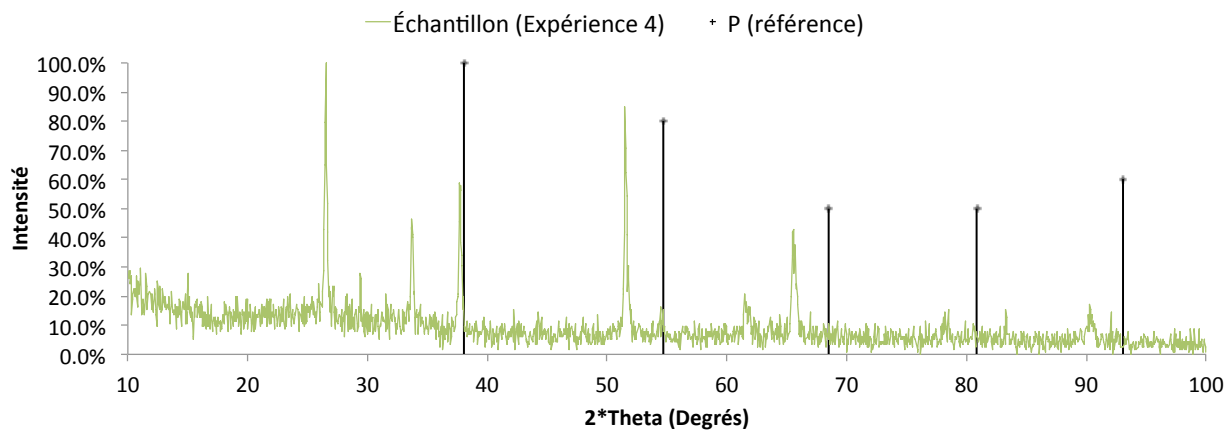


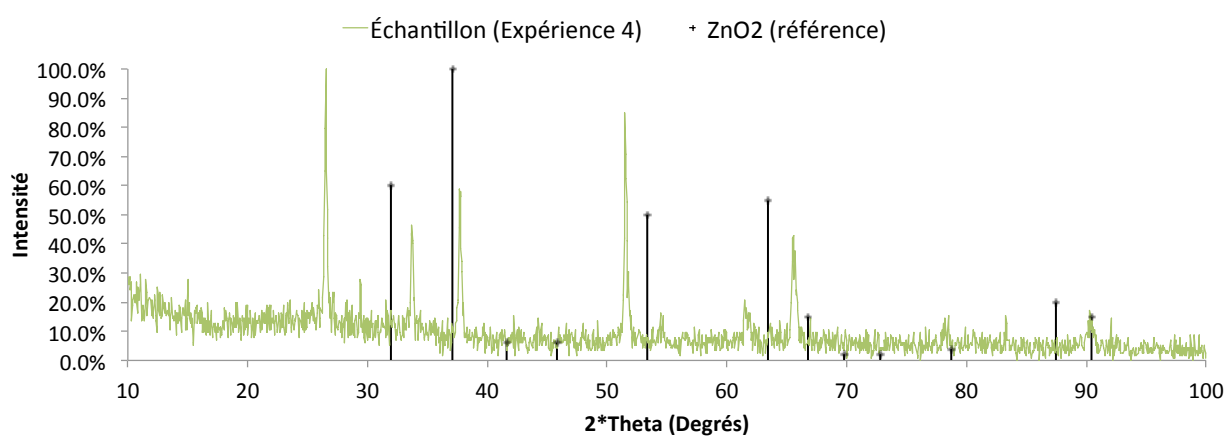
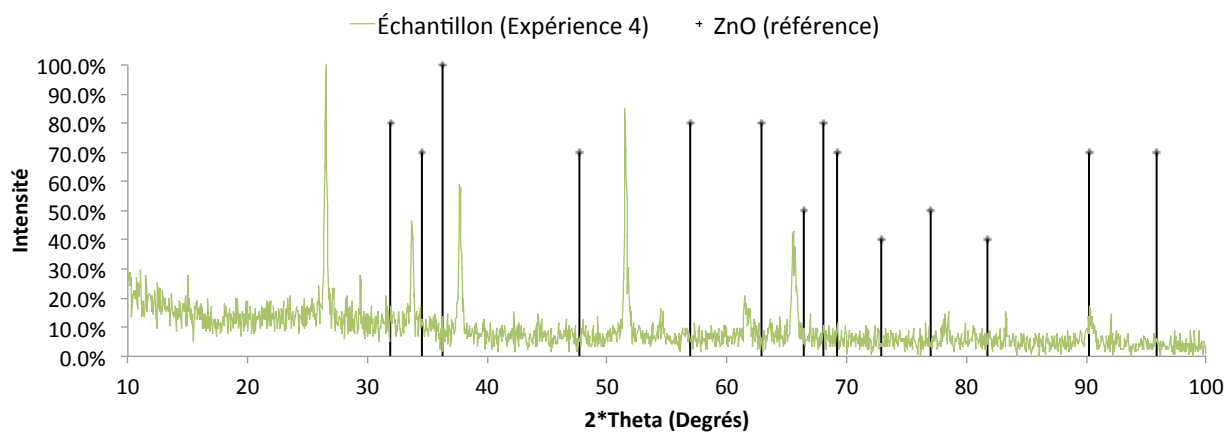




### B.3. Spectres de diffraction : identification de la nature de la couche mince déposée dans le cas de l'expérience 4 (Électrodéposition en présence de 0,5M $\text{NaNO}_3$ )







### B.5. Spectres de diffraction : identification de la nature de la couche mince déposée dans le cas de l'expérience 5 (Électrodéposition sur un support de Cu)

