

N° d'ordre :

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de L'enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique

جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب

Université Ain Témouchent-Belhadj Bouchaib



Faculté : Physique  
Département : Physique

## THESE

Présentée pour l'obtention du **diplôme de DOCTORAT**

**Domaine** : Physique

**Filière** : Physique

**Spécialité** : Physique des matériaux

**Par** : Tair Sabrina

### Intitulé

## Elaboration et étude physique de couches minces à base de sulfure.

Soutenue publiquement, le / / , devant le jury composé de :

Nom & Prénom(s)	Grade	Qualité	Etablissement de rattachement
BENCHERIF Kaddour	Pr.	Président	Université d'Ain Temouchent Belhadj Bouchaib
NEBATTI ECH-CHERGUI Abdelkader	MCA	Rapporteur	Université d'Ain Temouchent Belhadj Bouchaib
BOUKHACHEM Abdelwaheb	Pr.	Co-rapporteur	Université de Tunisie
AMRANI Bouhalouane	Pr.	Examineur	Université d'oran 1 Ahmed ben bella
ADJDIR Mehdi	Pr.	Examineur	Université Dr Moulay Tahar -Saida
DEMMOUCHE Kamel	MCA	Examineur	Université d'Ain Temouchent Belhadj Bouchaib
BENSAID Djillali	Pr.	Invité	Université d'Ain Temouchent Belhadj Bouchaib

Année Universitaire : 2023 /2024

## *Dédicaces*

*Je dédie ce travail de doctorat à :*

*Mon cher **Papa**, le merveilleux père au monde, je n'oublierais jamais ces sacrifices pour moi, c'est grâce à lui que j'ai réussi ma vie aujourd'hui.*

*Ma cher **Mama**, la merveilleuse et courageuse et tendre femme, le plus beau cadeau que je puisse avoir dans ma vie.*

*Ma petite Sœur **Narimane**, mon âme sœur et ma confidente de vie.*

*A mon frère **Amine** et sa petite famille.*

*A mon époux **Youcef**, le précieux cadeau.*

*Vous êtes la meilleure famille au monde, Je vous aime*

## *Remerciement*

*Tout d'abord nous exprimons nos remerciements et nos gratitude à notre ALLAH le tout puissant qui nous a octroyé une détermination et une persévérance continue, ainsi qu'une force d'affronter et d'être motivé, facilitant ainsi l'achèvement fructueux de ce présent travail de thèse de doctorat.*

*Ce travail de thèse de doctorat a été effectuer au sein de l'université de Ain temouchent Belhadj Bouchaib, sous la direction du Dr. Nebatti ech-cheroui Abdelkader, sa disponibilité, sa patience, et ses efforts m'ont permis de mener à bien ce travail, je lui adresse ici mes profonds remerciements, et sous la codirection du Pr. Boukhachem abdelwaheb de l'université de Tunisie que je remercie au passage sa contribution dans ce travail, ; ainsi que pour la partie des travaux de recherches et expérimentales ils ont été réalisés au niveau de laboratoire de Théorie et de Simulation des Matériaux du département de physique, Faculté des Sciences Exactes et Appliquées, Université d'Oran1 Ahmed Ben Bella.*

*Je tiens à remercier le Professeur Driss khodja kouider, directeur du laboratoire de m'avoir accueilli au sein du Laboratoire et pour toutes les facilités qu'il nous a fournies pour réaliser mon travail dans les meilleures conditions.*

*Ainsi j'adresse mes remerciements pour le Pr.amrani bouhalouane, pour son aide et son écoute et sa compréhension en me laissant travailler librement au sein de son laboratoire.*

*Un grand merci aussi pour le Pr. Jésus Canales Vasquez directeur de laboratoire de recherche des énergies renouvelables, division pile à combustible et impression 3D, Espagne, Albacete de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, de me donner la liberté de recherche ainsi que sa confiance en moi, d'avoir été à mon écoute tout au long de mon séjour.*

*Sans oublier le Dr. Juan Carlos Pérez Flores de laboratoire de recherche des énergies renouvelables, Espagne, Albacete, d'avoir été toujours présent, de*

*m'avoir transmis un savoir et des connaissances théorique ainsi qu'expérimental, aussi de m'avoir apporté de l'aide personnel et moral dans mes moments difficiles.*

*Mes profonds remerciements vont aussi au Pr.Sahraoui , professeur à l'université de Blida-1, pour son écoute et sa motivation ainsi que son aide durant tous ces années de travail.*

*Je tiens à exprimer mes sincères et vifs remerciements aux membres de jury de cette thèse: Pr. Bencherif Kadour qui a pris l'honneur de présider les membres de jury, Pr. Amrani Bouhalouane et Pr. Adjdir Mehdi ainsi que le Dr. Demmouche Kamel pour cet honneur d'être examinateurs lors de cette soutenance. Un grand merci aussi à notre cher invité le Pr.Bensaid Djillali ;Qu'ils trouvent ici l'expression de ma haute considération et respect.*

*Sans oublier tous les collègues auxquels j'ai pu travailler, apprendre, et passer des bons moments lors de mes recherches au seins des laboratoires national et international, ainsi que mes ami(es) qui ont toujours été là quand j'en avais besoin et tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à mener à bien ce travail doctoral.*

*Au final, j'aimerais bien remercier mes précieux parents pour leur confiance en moi, pour leur encouragement et leur soutiens morale, pour leur motivation et pour les efforts fournis durant ce long parcours.*

*“ L'imagination est plus forte que le savoir, le savoir est limité tant dit que l'imagination en cerce le monde ”*

*Albert Einstein.*



## *Table de Matière*

<b>Dédicaces</b> .....	
<b>Remerciement</b> .....	
<b>Résumé</b> .....	
<b>Abstract</b> .....	
<b>Introduction Générale</b> .....	1
<b>Etat d'art Bibliographique</b> .....	2
Introduction .....	3
Généralité sur les sulfures binaires .....	4
Sulfures des métaux alcalins (groupe 1 du tableau périodique) .....	5
Sulfures des métaux de transition .....	5
Sulfures des métaux de terres rares .....	5
Techniques de synthèse des couches minces .....	7
Définition d'une couche mince .....	7
Synthèse des couches minces .....	8
Méthode de Spray pyrolyse .....	10
Techniques d'élaboration des nanopoudres .....	15
Elaboration des nanopoudres:.....	16
Généralités sur les batteries lithium.....	19
Techniques d'analyse et de caractérisation.....	21
Conclusion:.....	27
.....	30
<b>Chapitre I. Elaboration et étude du sulfure de lanthane par la méthode de spray pyrolyse.</b>	<b>31</b>
I. 1. Introduction.....	31
I.1.1 Généralités sur le lanthane de sulfure .....	31
I.2. Protocole Expérimentale .....	32

I.2.1 Principe de la méthode du spray pyrolyse .....	32
I.2.2 Synthèse des couches minces à base de sulfure de lanthane .....	34
I.2.3 Mécanisme de formation des couches minces à base de sulfure de lanthane.....	35
I.3. Résultat et discussion .....	37
I.3.1 Propriétés structurales.....	39
I.3.2 Propriétés morphologique et microstructurale.....	40
I.3.3 Composition chimique.....	42
I.3.4 Propriétés optique .....	46
I.4 Conclusion .....	50
.....	51
<b>Chapitre II. Elaboration et étude du sulfure d'étain par la méthode de Spray Coating.</b>	<b>52</b>
II.1. Introduction .....	52
II.2. Généralités sur le sulfure d'étain .....	52
II.2.1 Différents propriétés physico-chimique du matériau .....	53
II.3. Protocole expérimentale .....	54
II.3.1. Principe de la méthode du Spray Coating .....	54
II.3.2. Choix de solvant et préparations de la solution du départ.....	55
II.3.3 Protocole expérimentale .....	56
II.4. Résultat et discussion .....	59
II.4.1. Propriétés structurales : .....	60
II.4.2. Propriétés optiques : .....	63
II.4.3. Propriétés morphologique : .....	65
.....	67
II.4.4. Composition et état chimique des éléments (XPS) : .....	67
II.4.5. Propriétés électriques : .....	69
II.5. Conclusion.....	73

### **Chapitre III. Elaboration et étude du sulfure de cuivre par la méthode de Co-précipitation.**

.....	75
III.1. Introduction :	75
III.2. Généralités sur le sulfure de Cuivre.....	75
Propriétés électriques et magnétiques:.....	76
Applications industrielles:.....	76
Recherche scientifique:.....	76
Stabilité chimique:.....	77
III.2.1. Propriétés du sulfure de Cuivre.....	77
III.3. Protocole expérimentale :	80
III.3.1 Principe de l'approche du Co-précipitation méthode :	80
III.3.2. Processus de synthèse par voie de Co-précipitation :	81
III.3.3. Caractérisation des nano poudres de sulfure de cuivre :	82
III.3.4. Préparation de la cathode pour la mesure électrochimique :	83
III.4. Résultats et discussion :	85
III.4.1. Propriétés structurales :	85
III.4.2. Propriétés morphologique :	87
III.4.3. Propriétés chimique (études thermogravimétriques) :	91
III.4.4. Propriétés électrochimiques :	94
III.5. Conclusion :	99
<b>Conclusion Générale</b> .....	101
<b>Références</b> .....	110



## *Table de Figures*

<b>Figure 1.1 :</b> Appartenance des éléments des sulfures binaires au tableau périodique .	9
<b>Figure 1.2:</b> Schéma représentatif des différents domaine d'application des sulfures binaires métalliques.	11
<b>Figure 1.3:</b> Illustration représentative des techniques de dépôt des couches minces.	14
<b>Figure 1.4:</b> Dispositif de Spray pyrolyse (modèle n° HO-TH-04, Holmarc Ltd, Inde) du laboratoire de physique de l'université d'Oran1.	16
<b>Figure 1.5:</b> Images montrant l'atomiseur de la spray pyrolyse.	17
<b>Figure 1.6:</b> Les trois mode de pulvérisation chimique de la spray pyrolyse.	18
<b>Figure 1.7:</b> Plaque chauffante de port substrat de l'appareil spray pyrolyse.	19
<b>Figure 1.8:</b> Photo de régulateur de pression pour l'appareil de spray pyrolyse.	20
<b>Figure 1.9:</b> Illustration descriptif de l'approche descendante.	23
<b>Figure 1.10:</b> Illustration descriptif de l'approche ascendante.	24
<b>Figure 1.11:</b> Méthodes de synthèse des nanoparticules via les deux approches.	25
<b>Figure 1.12 :</b> Schéma représentatif du Procces de charge d'une batterie lithium.	26
<b>Figure 1.13:</b> Principe d'analyse par la méthode de Diffractomètre des rayon X.	29
<b>Figure 1.14:</b> Différents types de diffusion de la lumière par le matériau.	31
<b>Figure 1.15:</b> Principe de fonctionnement du Microscope Electronique a Balayge	33
<b>Partie expérimentale</b>	
<b>Figure 1:</b> Schéma représentatif du dispositif utilisé pour la synthèse des couches minces de La <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .	33
<b>Figure 2:</b> Schéma illustratif des étapes de nettoyages des substrats pour dépôt des couches minces de sulfure de lanthane.	34
<b>Figure3:</b> Schéma représentatif du protocole de préparation de la solution de base pour lanthane sulfure.	35
<b>Figure 4:</b> Dispositif expérimental dans la chambre IBA standard pour les mesures PIXE et RBS de laboratoire de l'institut Ruđer Barkovic, Zagreb, Croatie	38
<b>Figure 5:</b> Diffractogramme des rayons des rayons X pour les couches minces de lanthane de sulfure alpha synthétise par la méthode de spray pyrolyse pour les différents rapports molaires. (b) pic agrandis de 2 thêta à 24 et 25,6 degrés. (*) marquent les p ics (phase LaS <sub>2</sub> ).	40
<b>Figure 6:</b> Images représentant la formation 2D (5µm*5 µm en mode Taiping) pour les deux rapports molaires [S]/ [La]=5 et [S]/ [La]=11, respectivement.	41

<b>Figure 7:</b> Images représentant la formation 3D ( $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ en mode autocorrélation) pour les deux rapports molaires $[\text{S}]/[\text{La}]=5$ et $[\text{S}]/[\text{La}]=11$ , respectivement.....	42
<b>Figure 8:</b> Spectres XPS des couches minces de $\text{La}_2\text{S}_3$ (pour le rapport $[\text{S}] : [\text{La}] = 5$ ) enregistrés avant (As-déposé) après traitement par pulvérisation d'ions Ar (nettoyé) en utilisant la ligne d'excitation $\text{Mg-K}\alpha$ ( $h\nu = 1253,6 \text{ eV}$ ). (a) Spectres d'étude ;( b) et (c) S Spectres à haute résolution des pics du niveau de cœur La 3d et S 2p doublés correspondant aux couches minces $\text{La}_2\text{S}_3$ nettoyés. ....	44
<b>Figure 9:</b> Spectre obtenu par la méthode de PIXE pour les échantillons des couches minces de $\text{La}_2\text{S}_3$ pour les deux différents rapports molaires. ....	46
<b>Figure 10:</b> Spectre d'analyse FTIR pour les couches minces de $\text{La}_2\text{S}_3$ synthétiser par la méthode de spray pyrolyse pour les échantillons à différents rapports molaires. ....	47
<b>Figure 11:</b> Spectre de transmittance et le tracé de Tauc pour les couches minces de $\text{La}_2\text{S}_3$ , (a, b) $[\text{S}]/[\text{La}]=5$ ; (c, d) $[\text{S}]/[\text{La}]=11$ .....	49
<b>Figure 12:</b> Solution transparente initial utilisé pour la synthèse des couches minces de $\text{SnS}_2$ . ....	55
<b>Figure 13:</b> Echantillons obtenue par spray coating des couches minces de $\text{SnS}_2$ .....	56
<b>Figure 14:</b> Schéma représentatif du procédé de déposition des couches minces de $\text{SnS}_2$ .....	57
<b>Figure 15:</b> Diffractogramme des rayons X pour les échantillons des couches minces de $\text{SnS}_2$ déposé à des différentes températures d'évaporation du solvant. ....	59
<b>Figure 16:</b> Spectre Raman des couches minces de $\text{SnS}_2$ déposé à différentes températures d'évaporation de solvant. ....	62
<b>Figure 17:</b> Spectre de transmittances des 3 échantillons de $\text{SnS}_2$ déposé par spray Coating. .	63
<b>Figure 18:</b> Spectre de bande de gap calculé à l'aide de la méthode de Tauc pour les films de $\text{SnS}_2$ . ....	64
<b>Figure 19:</b> Images réalisées grâce au microscope électronique à balayage (MEB) pour les 3 échantillons de $\text{SnS}_2$ à différentes températures de déposition. ....	65
<b>Figure 20:</b> Spectre des photoélectrons des rayon X (XPS) de la couche mince $\text{SnS}_2$ déposé par spray Coating pour l'échantillon S3 C-100°, (a) large balayage, (b) niveau du noyau Sn3d, (c) S2p déconvolué. ....	68
<b>Figure 21:</b> Variation de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de température pour les couches minces de $\text{SnS}_2$ . ....	71
<b>Figure 22:</b> Graphe de la relation entre la température et la conductivité électrique pour les couches minces de $\text{SnS}_2$ . ....	71

<b>Figure 23:</b> Schéma illustratif représentant le processus de synthèse des nano poudres de CuS par la méthode de Co-précipitation. ....	81
<b>Figure 24:</b> Schéma résumant la préparation de la cathode.....	83
<b>Figure 25:</b> Différents composants de la cellule Swagelok. ....	84
<b>Figure 26:</b> Diagramme des diffraction X des nanopoudres de CuS obtenues par la méthode de Co-précipitation.....	85
<b>Figure 27:</b> Images MEB représentant la morphologie des nanoparticules de la nanopoudres du CuS synthétiser par l'approche du Co-précipitation pour des différentes résolutions. ....	86
<b>Figure 28:</b> Histogramme illustrative de la distribution des grains des nanoparticules appartenant aux nano poudres de CuS synthétisé par l'approche de Co-précipitation. ....	87
<b>Figure 29:</b> Illustration du Map représentant la distribution des, élément S et Cu de la nano poudres de sulfure de cuivre élaborer par la méthode de Co-précipitation.....	88
<b>Figure 30:</b> (a, b) TEM images et (c) HRTEM images; (d) FFT schéma de CuS nanoparticules synthétiser par la méthode de Co-Précipitation.....	89
<b>Figure 31:</b> Histogramme illustrative de la distribution de la taille des cristallites des nanoparticules appartenant aux nano poudres de CuS synthétisé par l'approche de Co-précipitation.....	90
<b>Figure 32:</b> Courbe d'ATG des pures nano poudres de sulfure de cuivre élaborer par la méthode de Co-précipitation (facteur de chauffage: 10°C.min-1, sous l'Air atmosphérique). ....	92
<b>Figure 33:</b> Voltage Vs. Li+/Li (V) capacité spécifique (mAh/g), dans l'intervalle [1,8 - 3,1] V à un débit constant de C/10 et à température ambiante.....	94
<b>Figure 34:</b> Cycle de performance électrochimique du CuS dans les batteries lithium-ion à la vitesse de C/10. ....	95
<b>Figure 35:</b> Profil de lithiation et de délithiation pour la cathode à base de nanoparticules de CuS : (a) pour le 5ème cycle, (b) pour la première charge et décharge. ....	97

## *Liste de Tableaux*

<b>Tableau 1:</b> Représentation des concentrations des éléments du sulfure et lanthane présent les échantillons des deux rapports. ....	45
<b>Tableau 2:</b> Paramètres d'optimisation pour les couches minces de SnS <sub>2</sub> obtenues .....	57
<b>Tableau 3:</b> Représentations des valeurs calculées des paramètres structuraux de SnS <sub>2</sub> .....	61
<b>Tableau 4:</b> Composition élémentaire EDX des couches minces de SnS <sub>2</sub> a des différentes températures d'évaporation de solvant.....	66
<b>Tableau 5 :</b> Représentation des propriétés électriques des couches minces de SnS <sub>2</sub> .....	70
<b>Tableau 6:</b> Représentation de la composition chimique des nano poudres de CuS.....	87

## Introduction Générale

De nouveaux matériaux fonctionnels au cours de ces récentes recherches technologiques et scientifiques ont été explorés afin d'améliorer l'aspect socio-économique et d'apporter de la nouveauté pour faciliter le quotidien et le mode de vie en se servant d'eux dans de différents domaines d'application tel que l'optoélectronique [1], [2], le stockage de l'énergie [3], [4], ainsi que le domaine médical [5]; parmi les matériaux fonctionnels modernes dans la recherche notons les sulfures binaires, ces derniers sont des composés chimiques qui se composent d'un élément métallique associé avec un autre élément qui est le soufre grâce à une réaction qui donne naissance à une liaison entre les deux éléments pour former un composé de type  $XS_y$ , où X représente le métal et y est le nombre d'atomes de soufre, les sulfures binaires peuvent être formés avec une large gamme d'éléments métalliques issus du tableau périodique [6]; tel que ( le sulfure de fer  $FeS$  [7], le sulfure de l'étain  $SnS$ , le sulfure de lanthane  $LaS$ ; ainsi que le sulfure de cuivre  $CuS$  ), chaque combinaison métal-soufre donne naissance à un composé chimique spécifique, ainsi qu'à leur polyvalence les rend essentiels dans de nombreuses applications industrielles et scientifiques. Ces derniers présentent un axe de recherche vaste grâce à leurs propriétés physiques (structurale, optique, morphologique) ; et chimiques (composition, formule stœchiométrique, etc.) unique dans différentes formes comme les couches minces ou les nanopoudres, cela leur permet d'être exploités dans un large domaine d'applications avec un grand potentiel révolutionnaire tel que les énergies solaires [8], les nouvelles batteries ion-lithium qui représente un domaine d'investigation très large [9].

Parmi les sulfures binaires, à travers ce travail de thèse, nous avons choisi d'aborder l'étude de trois types différents de sulfures binaires métalliques tels que  $SnS_2$  et  $CuS$ , ainsi que des sulfures binaires à base de terres rares comme  $La_2S_3$ . Ceci est dû à l'importance de leurs propriétés électriques, optiques, ainsi que de leurs propriétés structurales extraordinaires. Il convient de noter que ces matériaux présentent des transitions de phase en fonction de la température lors de leur élaboration.

## Introduction Générale

Dans le travail de Christopher Mark Marin et al [10], a fait l'étude théorique sur la chimie et les applications potentielles des éléments lanthanides, parmi eux le lanthane de sulfure et ces trois différentes phases ( $\alpha, \beta, \delta$ )[10]. En seconde lieu les sulfures binaires métalliques comme le disulfure de l'étain  $\text{SnS}_2$ , ce dernier se caractérise par ces propriétés électriques importante comme le résistivité électrique étant un semi-conducteur de type n [8], ainsi qu'à leur mobilité de charge, et ces propriétés optique ce qui le permet d'être adéquat pour s'investir dans le domaine des cellules solaires, A Voznyi, V Kosyak et al, ont analysé les propriétés structurales et électroniques  $\text{SnS}_2$  ainsi que le  $\text{SnS}$ , en mettant en évidence les différences entre les films de  $\text{SnS}_2$  initiaux et les films de  $\text{SnS}$  obtenus après recuit. L'étude se penche également sur l'utilisation potentielle de ces films pour la fabrication de cellules solaires, en examinant les performances électriques de ces cellules [11]. En dernier les sulfures binaires de métaux à transition, comme le sulfure de cuivre a été investie dans cette étude en explorant sa conductivité électrique ainsi que sa stabilité et le plus important que ce matériau se caractérise par des propriétés électrochimiques importante tel que sa capacité théorique élevé a 560mAh/g et sa maintenance pour une longue cyclabilité, ce qui le permet d'être un bon candidat pour être tester comme une cathode dans les batteries ion-lithium, J. S. Chung, H. J. Sohn ont découvert que ce matériau a une capacité élevée de 520 mAh/g, et ils ont identifié un mécanisme de réaction en deux étapes qui se traduit par deux paliers de tension dans le profil de tension. Qu'en cyclant l'électrode entre 1,8 V et 2,6 V, on améliore considérablement sa cyclabilité. La capacité est maintenue à plus de 70 % de la valeur initiale, et l'efficacité de cyclage reste supérieure à 99 % sur 60 cycles, en grande partie grâce à la stabilité de la phase cristalline d'origine[12].

Les couches minces signifient des films ou des revêtements extrêmement minces de matériau déposés sur une surface dite substrat, ces couches sont d'une épaisseur très mince allant jusqu'au micromètres, l'utilisation de ces derniers permet de modifier les propriétés des matériaux de base et d'ajouter de nouvelles fonctionnalités aux dispositifs comparant au matériau massif de même composant, les propriétés de ces couches dépendent de la composition chimique, de la structure cristalline, de l'épaisseur et du traitement post-dépôt, chacun de ces paramètres peuvent être régler selon le besoin d'application du matériaux [13].

Ces couches minces peuvent être élaborées par le biais de différentes techniques technologiques de déposition, par voie chimique qui permet la conversion des réactions chimique en couche déposée sous l'effet de différents paramètres, ou par voie physique en

## Introduction Générale

utilisant une source de matériau solide sous forme de cible qui est généralement composée du matériau que vous souhaitez déposer sur le substrat[14].

Le lanthane de sulfure  $\text{La}_2\text{S}_3$ , a été étudié dans les recherches antérieures et il a été synthétisé par différentes méthodes tels que : la spray pyrolyse [15] , la méthode de bain chimique[16], ainsi que sous formes de nanoparticules par la méthode de décomposition thermique[17]. Vu que le dépôt se fait en présence de l'oxygène de l'air, quelques phases de type oxyde de lanthane ou des entités de type La-S-O peuvent se former d'où la nécessité de passer par une étape d'optimisation des conditions de dépôt tel que la concentration de précurseurs et la température de spray. Notre activité consiste précisément dans un premier temps à l'optimisation de l'élaboration des couches minces de sulfure de lanthane ( $\text{La}_2\text{S}_3$ ). Après cela ; le contrôle de la morphologie, de la composition chimique, de la taille et de l'orientation des grains sera primordial.

La méthode de pulvérisation chimique permet d'obtenir des couches d'une épaisseur homogène et assez poreuses, avec des paramètres de déposition ajustable et contrôlable ; la morphologie de la surface de déposition joue un rôle crucial dans les applications des matériaux revêtus, nous trouvons dans la littérature plusieurs recherches étudiant l'effet des paramètres de déposition des matériaux par la méthode de pulvérisation chimique dans différentes applications tels que les supercondensateurs[18],

Dans les recherches antérieures , les couches minces de  $\text{SnS}_2$  ont été déposées par la technique de pulvérisation chimique ( Spray pyrolyse (SP) [19], tandis qu'il n'y a aucun rapport sur spray-coated (SC). Dans le processus de (SP), la couche de précurseur est composée de sels inorganiques ou de composés organométalliques dissous dans une encre moléculaire aqueuse, directement recuite à une température plus élevée (300 à 400 °C) pour obtenir la pureté de phase des films minces semi-conducteurs. Cependant, dans le cas spray-coated (SC), les films sont d'abord chauffés à une température de substrat basse selon le point d'ébullition du solvant utilisé pour le développement des encres. Les films ont ensuite subi une réaction de thermolyse à une température de 200 à 300 °C, suivie d'un recuit à une haute température de (500 °C) pour

## Introduction Générale

la formation de grains compacts sous une atmosphère d'Ar ou de N<sub>2</sub>. Étant donné que la température de préchauffage des substrats requise dans la pyrolyse par pulvérisation est assez élevée (> 300 °C), le dépôt de films minces par ce processus entraîne une porosité et des fissures. La formation de films minces par (SC) conduit à une microstructure lisse, brillante et homogène en raison de la faible température du substrat [20].

Dans ce travail les couches minces ont été choisis grâce à leur surface de transport optique et électronique ce qui leur permet d'avoir des propriétés optoélectroniques très importantes est unique pour répondre aux besoins. D'autres part, les nanopoudres se sont une autre forme de matériau qui diffère des couches minces, ces derniers sont un ensemble des particules à l'échelle nanométriques appelés nanoparticules, ces nanoparticules sont regroupées afin de construire une poudre pour former au final un matériau d'une morphologie nanométrique appelé les nanomatériaux, ces derniers se caractérisent par leurs propriétés qui est unique et assez différentes grâce à leur taille ainsi qu'à leur surface spécifique ainsi qu'à leur conductivité électronique importante, les nanopoudres sont utilisées dans différents domaines d'application dans l'investigation des nouveaux perspectives selon la littérature nous trouverons la nanotechnologie [21], le domaine de stockage d'énergie, les récentes recherches se focalisent sur les batteries ion-lithium pour les voitures hybrides [22].

Le choix des nanopoudres plutôt que les couches minces repose sur plusieurs facteurs clés. Tout d'abord, les nanopoudres offrent une polyvalence d'utilisation exceptionnelle, adaptées à une variété d'applications, notamment la fabrication de composites [3], les revêtements [21], et bien plus encore. De plus, leur dispersion dans diverses matrices est relativement simple, permettant une personnalisation des propriétés des matériaux finaux. En termes d'économie d'échelle, la production de nanopoudres peut se faire à grande échelle, ce qui les rend abordables pour de nombreuses industries [23]. De plus, le contrôle précis de la morphologie des particules est possible, offrant la flexibilité nécessaire pour ajuster les propriétés des matériaux [24]. Enfin, les nanopoudres sont compatibles avec une variété de techniques de transformation, allant du frittage à l'impression 3D, permettant ainsi une adaptation à divers processus de fabrication. En somme, les nanopoudres sont privilégiées pour leur adaptabilité, leur polyvalence et leur rentabilité dans une multitude d'applications, par rapport aux couches minces qui sont plus spécifiques et requièrent souvent des procédés de dépôt complexes.



# Introduction Générale

La synthèse des nanopoudres et leur manipulation présente un défi unique vis-à-vis les procédures d'élaboration technologiques, cela grâce à leur contrôle de composition et de réactions chimique ainsi que le contrôle de leur taille et leur morphologie qui présente un rôle crucial dans l'application de ces nanoparticules dans des domaines spécifiques, il existe différents méthode de synthèse de ces nanoparticules par voie chimique tel que la méthode de Co-précipitation , le sol gel etc. ; ou par voie physique tel que l'ablation laser etc. [25]; le sulfure de cuivre a été étudié auparavant par différentes méthodes d'élaboration sous forme de nanoparticules afin de contrôler la taille et la morphologie des grains, Y. C. Zhang et al[26] ont opté par la synthèse des nanoparticules de CuS par la méthode de synthèse hydrothermal ,ainsi que H. Xu, W. Wang[27] ont fait l'étude des nanoparticules sous formes de nanoplates par la synthèse sono-chimique tant dit qu'a notre cas nous avons opté pour la synthèse par la méthode de Co-Précipitation. Notons que la principale différence entre la synthèse hydrothermale et la co-précipitation réside dans les conditions de réaction, le mécanisme de formation et le contrôle de la morphologie des produits. Chacune de ces méthodes a ses avantages et ses limites, et le choix entre les deux dépend des besoins spécifiques de la recherche ou de l'application.

La méthode de co-précipitation est une méthode de synthèse chimique qui consiste à mélanger des réactifs dans un milieu aqueux en ajoutant des éléments basiques afin de contrôler le milieu d'acidité de la solution pour aider l'obtention des précipités, cette méthode est facile, rapide, moins couteuse ainsi que son principal avantage c'est la production à grande échelle ce qui aide dans la microfabrication, ainsi qu'elle nous permet d'obtenir des nanoparticules sous formes sphériques allant de 10-100nm comme taille de grains[28].

L'objectif principale de cette thèse de doctorat est de mener une étude approfondie sur les sulfures binaires en exploitant leurs propriétés physico-chimique, en les synthétisant sous diffèrent formes et par différentes méthode d'élaboration afin de bien comprendre l'effet des paramètres de synthèse sur leur comportement.

Cette thèse de doctorat est divisée en 6 parties :

Commençant par une introduction générale, l'état d'art bibliographique, la partie expérimentale qui contient 3 chapitres, chaque élément des éléments des sulfures binaires est présenté dans un chapitre, à la fin ont conclu par un résumé de différents résultats ainsi que les futures perspectives.

## Introduction Générale

Nous commencerons tout d'abord par un bref aperçu bibliographique pour mettre en contexte notre travail, puis nous décrirons les différentes méthodes expérimentales utilisées pour la synthèse et la caractérisation des sulfures binaires.

Le premier chapitre sera sur l'étude de lanthane de sulfure synthétiser par la méthode de spray pyrolyse en couche mince, en exploitant ces principales propriétés physico-chimiques.

Le second chapitre sera sur l'étude et l'élaboration des couches minces du sulfure de l'étain par la méthode de spray coating, afin d'explorer la faisabilité d'utiliser les couches minces de sulfure d'étain dans le domaine de conversion d'énergie tels que les cellules solaires.

Le troisième chapitre est consacré pour l'étude et la synthèse des nanopoudres de sulfure de cuivre par la méthode de Co-précipitation afin d'étudier ces propriétés différentes ; dans cette partie les nano poudres de sulfure de cuivre ont été testé au tant que cathode pour les batteries lithium afin de connaître leurs propriétés électrochimiques et leurs faisabilités d'être appliqué dans les batteries ion-lithium.

Enfin, nous concluons en mettant en perspective les découvertes de cette thèse et en suggérant des pistes futures pour la recherche dans ce domaine passionnant.

## References:

- [1] S. J. Zou, Y. Shen, F. M. Xie, J. De Chen, Y. Q. Li, and J. X. Tang, "Recent advances in organic light-emitting diodes: toward smart lighting and displays," *Mater Chem Front*, vol. 4, no. 3, pp. 788–820, Mar. 2020, doi: 10.1039/C9QM00716D.
- [2] X. Zhao *et al.*, "Two-dimensional Spinel Structured Co-based Materials for High Performance Supercapacitors: A Critical Review," *Chemical Engineering Journal*, vol. 387, p. 124081, May 2020, doi: 10.1016/J.CEJ.2020.124081.
- [3] B. Huang, X. Zheng, D. Jia, and M. Lu, "Design and synthesis of high-rate micron-sized, spherical LiFePO<sub>4</sub>/C composites containing clusters of nano/microspheres," *Electrochim Acta*, vol. 55, pp. 1227–1231, 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2009.10.018.
- [4] M. S. Whittingham, "Materials Challenges Facing Electrical Energy Storage," *MRS Bull*, vol. 33, no. 4, pp. 411–419, 2008, doi: 10.1557/MRS2008.82.
- [5] R. Yu, Y. Yang, J. He, M. Li, and B. Guo, "Novel supramolecular self-healing silk fibroin-based hydrogel via host–guest interaction as wound dressing to enhance wound healing," *Chemical Engineering Journal*, vol. 417, p. 128278, Aug. 2021, doi: 10.1016/J.CEJ.2020.128278.
- [6] P. M. J. Margoïtet, "RECHERCHES LES SULFURES, LES SÉLÉNIURES LES ILLURURES MÉTALLIQUES."
- [7] A. Albers, S. Demeshko, S. Dechert, E. Bill, E. Bothe, and F. Meyer, "The Complete Characterization of a Reduced Biomimetic [2 Fe-2 S] Cluster," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 39, pp. 9191–9194, Sep. 2011, doi: 10.1002/ANIE.201100727.
- [8] M. Reddy Pallavolu, Y. Anil Kumar, G. Mani, R. A. Alshgari, M. Ouladsmame, and S. W. Joo, "Facile fabrication of novel heterostructured tin disulfide (SnS<sub>2</sub>)/tin sulfide (SnS)/N-CNO composite with improved energy storage capacity for high-performance supercapacitors," 2021, doi: 10.1016/j.jelechem.2021.115695.
- [9] Y. Sun, N. Liu, and Y. Cui, "Promises and challenges of nanomaterials for lithium-based rechargeable batteries," *Nature Energy* 2016 1:7, vol. 1, no. 7, pp. 1–12, Jun. 2016, doi: 10.1038/nenergy.2016.71.
- [10] C. M. Marin, "SYNTHESIS AND APPLICATIONS OF LANTHANIDE SULFIDES AND OXIDES," 2016.
- [11] A. Voznyi *et al.*, "Formation of SnS phase obtained by thermal vacuum annealing of SnS<sub>2</sub> thin films and its application in solar cells," 2018, doi: 10.1016/j.mssp.2018.01.021.
- [12] J. S. Chung and H. J. Sohn, "Electrochemical behaviors of CuS as a cathode material for lithium secondary batteries," *J Power Sources*, vol. 108, no. 1–2, pp. 226–231, Jun. 2002, doi: 10.1016/S0378-7753(02)00024-1.
- [13] A. Benhaya, "COUCHES MINCES 2 ème Partie: Techniques d'Elaboration." [Online]. Available: <http://www.icmpe.cnrs.fr/spip.php?article1435>
- [14] "Handbook of Thin Film Deposition - Google Books." Accessed: Oct. 23, 2023. [Online]. Available:

[https://books.google.es/books?hl=en&lr=&id=jScsDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=method+of+deposition+of+thin+films+handbook&ots=hPFBE3Z6Ni&sig=aQ7GgvBEorB75WjGMq1SHsXy9Pw&redir\\_esc=y#v=onepage&q=method%20of%20deposition%20of%20thin%20films%20handbook&f=false](https://books.google.es/books?hl=en&lr=&id=jScsDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=method+of+deposition+of+thin+films+handbook&ots=hPFBE3Z6Ni&sig=aQ7GgvBEorB75WjGMq1SHsXy9Pw&redir_esc=y#v=onepage&q=method%20of%20deposition%20of%20thin%20films%20handbook&f=false)

- [15] G. D. Bagde, S. D. Sartale, and C. D. Lokhande, "Deposition and annealing effect on lanthanum sulfide thin films by spray pyrolysis," *Thin Solid Films*, vol. 445, pp. 1–6, 2003, doi: 10.1016/S0040-6090(03)00467-X.
- [16] S. J. Patil and C. D. Lokhande, "Fabrication and performance evaluation of rare earth lanthanum sulfide film for supercapacitor application: Effect of air annealing," 2015, doi: 10.1016/j.matdes.2015.08.084.
- [17] P. Li and H. Li, "317 National High Technology Research and Development Program of China," *JOURNAL OF RARE EARTHS*, vol. 29, no. 4, 2011, doi: 10.1016/S1002-0721(10)60451-6.
- [18] T. P. Gujar, V. R. Shinde, C. D. Lokhande, W. Y. Kim, K. D. Jung, and O. S. Joo, "Spray deposited amorphous RuO<sub>2</sub> for an effective use in electrochemical supercapacitor," *Electrochem commun*, vol. 9, no. 3, pp. 504–510, Mar. 2007, doi: 10.1016/J.ELECOM.2006.10.017.
- [19] S. H. Chaki, H. J. Joshi, J. P. Tailor, and M. P. Deshpande, "Study of SnS<sub>2</sub> thin film deposited by spin coating technique," *Mater Res Express*, vol. 4, no. 7, Jul. 2017, doi: 10.1088/2053-1591/aa72b6.
- [20] S. Tair *et al.*, "N-type SnS<sub>2</sub> thin films spray-coated from transparent molecular ink as a non-toxic buffer layer for solar photovoltaics," *Phys Scr*, vol. 97, no. 9, Sep. 2022, doi: 10.1088/1402-4896/ac8776.
- [21] S. Wang, M. Liu, L. Kong, Y. Long, X. Jiang, and A. Yu, "Recent progress in VO<sub>2</sub> smart coatings: Strategies to improve the thermochromic properties," *Prog Mater Sci*, vol. 81, pp. 1–54, Aug. 2016, doi: 10.1016/J.PMATSCI.2016.03.001.
- [22] T. A. Taha and M. M. El-Molla, "Green simple preparation of LiNiO<sub>2</sub> nanopowder for lithium ion battery," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, no. 4, pp. 7955–7960, Jul. 2020, doi: 10.1016/J.JMRT.2020.04.098.
- [23] Dieter. Vollath, "Nanoparticles - Nanocomposites Nanomaterials : an Introduction for Beginners," p. 322, 2013, Accessed: Sep. 07, 2023. [Online]. Available: [https://books.google.com/books/about/Nanoparticles\\_Nanocomposites\\_Nanomateria.html?hl=fr&id=yAYbAgAAQBAJ](https://books.google.com/books/about/Nanoparticles_Nanocomposites_Nanomateria.html?hl=fr&id=yAYbAgAAQBAJ)
- [24] J. Dolai, K. Mandal, and N. R. Jana, "Nanoparticle Size Effects in Biomedical Applications," *ACS Appl Nano Mater*, vol. 4, no. 7, pp. 6471–6496, Jul. 2021, doi: 10.1021/ACSANM.1C00987/ASSET/IMAGES/LARGE/AN1C00987\_0014.JPEG.
- [25] L. Wang, "Synthetic methods of CuS nanoparticles and their applications for imaging and cancer therapy," 2016, doi: 10.1039/c6ra18355g.
- [26] Y. C. Zhang, T. Qiao, and X. Y. Hu, "A simple hydrothermal route to nanocrystalline CuS," *J Cryst Growth*, vol. 268, pp. 64–70, 2004, doi: 10.1016/j.jcrysro.2004.04.118.

## Introduction Générale

- [27] H. Xu, W. Wang, and W. Zhu, "Sonochemical synthesis of crystalline CuS nanoplates via an in situ template route," *Mater Lett*, vol. 60, no. 17–18, pp. 2203–2206, Aug. 2006, doi: 10.1016/j.matlet.2005.12.098.
- [28] K. Petcharoen and A. Sirivat, "Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method," *Materials Science and Engineering B*, vol. 177, pp. 421–427, 2012, doi: 10.1016/j.mseb.2012.01.003.



**Etat d'art Bibliographique**

### Introduction :

Les sulfures binaires ces dernières décennies ont attirées l'attention des nombreux chercheurs grâce à leurs variétés et leur abondance dans la nature, ainsi que le facteur principal c'est leur faible cout, ce qui leurs permet d'être des bons candidats pour l'industrie grâce à leurs aspect socio-économique ; ces sulfures binaires présentes des propriétés physique et chimique assez intéressante en les élaborons sous différentes formes, chaque forme d'élaboration présentent des caractéristique différentes.

Cette section de ce travail se constitue de 3 parties, une partie sera dédié pour une large généralité sur les sulfures binaires abordé dans cette étude tel que  $\text{La}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{CuS}$ , afin de mettre en valeur leurs principaux propriétés physique et chimique et défendre notre choix d'éléments.

Une partie de cette section seras dédié aux méthode d'élaboration de ces sulfures binaires, sous formes de couches minces ainsi que sous formes de nanopoudres, il est primordial de dire que les propriétés font également partie en dépendance de la méthode d'élaboration ainsi que des paramètres d'élaborations.

En dernier, nous devons décrire les différents techniques de caractérisation utilisé afin de définir les propriétés structurale, morphologique ainsi que la composition chimique, optique, électrique, ainsi qu'électrochimique.

## Généralité sur les sulfures binaires :

Les sulfures binaires métalliques représentent une classe fascinante et diversifiée de composés chimiques qui résultent de la combinaison entre un métal et le soufre (S) du groupe 3 à 12 du tableau périodique comme le montre la Figure 1.1 [1].

							IIIA	IVA	VA	VIA
							B	C	N	O
							Al	Si	P	S
VIB	VIIB	VIII B			IB	IIB	Ga	Ge	As	Se
Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	In	Sn	Sb	Te
Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Tl	Pb	Bi	Po
W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg				

**Figure 1.1:** Appartenance des éléments des sulfures binaires au tableau périodique [2].

Cette catégorie de matériaux a suscité un intérêt croissant au fil des décennies en raison de sa diversité, de ses propriétés uniques, et de ses nombreuses applications potentielles [3].

Ces matériaux présentent une diversité extrême et variée de combinaison entre les métaux et le soufre pour former une gamme impressionnante de composés, chaque sorte de ces combinaisons de soufre-métal peut produire un sulfure binaire aux propriétés distinctes, allant des métaux de transition aux métaux alcalins et alcalino-terreux.

Cette large gamme de composition caractérisant par leur propre structure cristalline donne naissance à un ensemble de propriétés physiques et chimiques singulières qui sont d'un intérêt fondamental et appliqué considérable [4].

Citons ainsi les différents groupes due au combinaison sulfure-métal ainsi qu'à leur importance dans la recherche scientifique :



## Etat d'art bibliographique

### **a. Sulfures des métaux alcalins (groupe 1 du tableau périodique) :**

Les composés au structure cristalline la plus simple, ces alcalins sont tels que le sodium (Na) et le potassium (K), forment des liaisons avec l'élément de soufre pour composer les éléments qui suit le sulfure de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) et le sulfure de potassium ( $\text{K}_2\text{S}$ ) [5].

### **b. Sulfures des métaux de transition :**

Les métaux sulfureux de transition, ceux qui occupent les groupes 3 à 12 du tableau périodique [5], ces sulfures ont souvent des structures cristallines complexes et leurs combinaisons est de grande variété ainsi que leurs propriétés chimiques et physiques sont diversifiées [6].

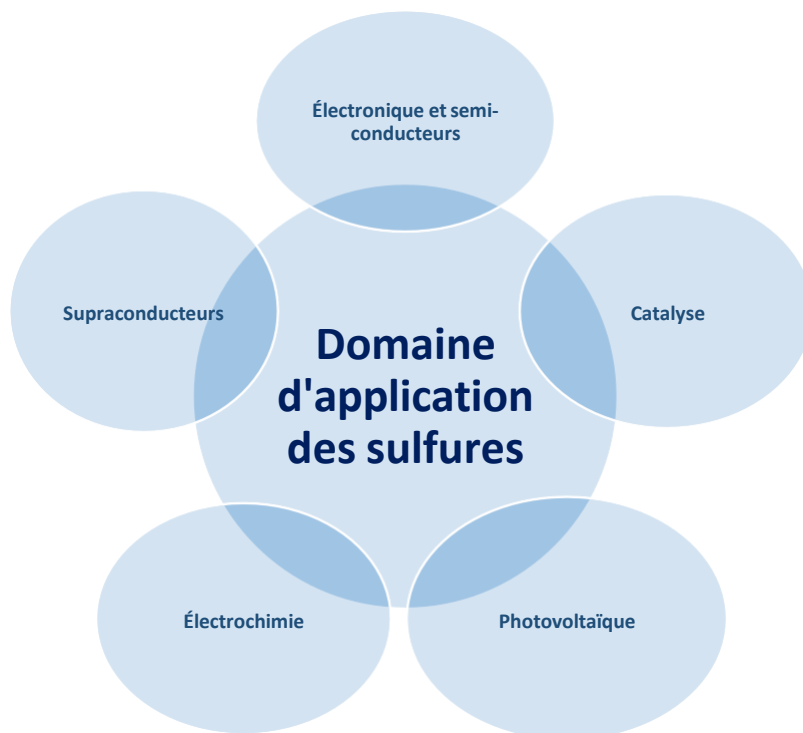
Tenant en exemple, le sulfure de fer ( $\text{FeS}$ ) et le sulfure de cuivre ( $\text{CuS}$ ) ainsi que le ( $\text{Sn}_2\text{S}$ ) sont des exemples de sulfures de métaux de transition [7].

### **c. Sulfures des métaux de terres rares :**

Les métaux de terres rares, connu sous le nom des lanthanides, par exemple, le sulfure de lanthane ( $\text{La}_2\text{S}_3$ ) est un exemple de sulfure de terres rares qui sera étudié dans ce travail de thèse, ce dernier est généralement utilisé dans la fabrication des matériaux luminescents grâce à ses propriétés optique la réactivité du métal avec le soufre ainsi que des conditions de température, de pression et de composition des réactifs peuvent influencer la formation de ces composés car ces matériaux qui influençable par la température de fabrication[8].

## Etat d'art bibliographique

Les sulfures binaires métalliques ont des applications étendues dans de nombreux domaines de la science et de la technologie, le diagramme ci-dessous résumera les différents domaines d'application des sulfures métalliques binaires.



**Figure 1.2:** Schéma représentatif des différents domaines d'application des sulfures binaires métalliques.

### Techniques de synthèse des couches minces :

Tout d'abord nous allons parler sur l'élaboration des couches minces, pour cela commençant tout d'abord par la définition des couches minces, le mécanisme de croissance des couches minces ainsi que les différentes méthodes de déposition des couches minces.

#### ➤ Définition d'une couche mince:

Par principe, une couche mince c'est un dépôt d'un matériau donné sous forme d'un film d'épaisseur réduite de sorte qu'elle varie de quelques nanomètres "nm" à quelques micromètres « $\mu\text{m}$ » (typiquement ce sont des couches de 10 allant jusqu'au 100 nanomètres d'épaisseur) sur un support (substrat) précis et choisit selon l'étude voulu[9].

Dans une couche mince, les effets liés aux surfaces limites peuvent affecter les propriétés physique et chimique du matériau et cela est due aux impuretés , défaut de dépôt ainsi qu'au porosité de la surface, parlant de l'épaisseur de ces couches minces il est évident que plus cette dernière sera faible et plus l'effet d'avoir un matériau bi-dimensionnel est parfait comme résultat à cause du perfectionnement des propriétés , et qu'inversement, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif[9].

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est quelle que soit la procédure employée pour la fabrication, une couche mince est toujours dépendante d'un support (substrat) sur lequel elle est déposée, hormis qu'une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques différentes selon qu'elle sera déposée sur le type de substrat , ce dernier peut être amorphe tel que le verre il est isolant , ce dernier nous permet d'étudier parfaitement les propriétés optique du matériau déposé, ou bien un substrat de cristallinité approuvé tel que le silicium qui est souvent utilisé dans les application tel que les énergies solaires grâce à son absorbance ou bien le cuivre pour plus de conductivité [10].

Parlant du mécanisme de croissance d'une couche mince, la croissance d'un film mince nécessite l'utilisation d'un support (un substrat), cette dernière est influencée par les caractéristiques du substrat utilisé, induisant selon sa nature, diverses contraintes ou déformations.

## Etat d'art bibliographique

La croissance d'un film mince sur un substrat est classée en trois catégories :

✚ Croissance 2D couche par couche : Ce mode est favorisé lorsque la liaison entre les atomes du film et ceux du substrat est très forte

✚ Croissance 3D par formation d'îlots (Volmer-Weber) : Ce mode de croissance est favorisé lorsque la liaison entre les atomes du film est plus forte que celle entre le film et le substrat.

✚ Croissance 2D puis 3D (Stranski-Krastanov) : Ce mode de croissance est mixte, combinant les deux modes de croissance définis précédemment.

### ➤ Synthèse des couches minces:

Les couches minces peuvent être déposées par différentes méthodes et techniques de synthèse, suivant deux voies :

On peut effectuer la synthèse par voie chimique qui est appelée souvent dépôt chimique en phase vapeur (CVD), cette technique consiste à déposer le matériau en pulvérisant une solution contenant des réactifs constituant ce matériau sous forme d'une vapeur gazeuse, cette dernière est transformée en un matériau solide sous forme de couche mince à l'aide de la température, l'avantage de cette méthode c'est qu'elle nous permet de contrôler l'épaisseur de déposition, les réactions chimiques ainsi que la composition chimique du matériau ainsi que les propriétés de ce dernier. Cette méthode est souvent utilisée dans l'industrie pour les revêtements ou bien la microfabrication [10], on trouvera comme technique de synthèse pour cette méthode la spray pyrolyse[11], pulvérisation thermique ainsi que spin coating etc [12].

Concernant la synthèse par voie physique ils sont de type dépôt physique en phase vapeur, le matériau à déposer est mis en phase vapeur, en général sous vide à partir d'une source, qui se trouve dans l'enceinte de dépôt.

Parmi les techniques de dépôt par voie physique, on peut citer l'évaporation, la pulvérisation cathodique et le dépôt par ablation laser impulsif qui est le procédé utilisé dans le cadre de ce travail [13].

De façon générale, le dépôt de films minces par voie physique peut être décomposé en quatre étapes simples : chauffage de la matière, évaporation de la matière, transport de la matière évaporée et condensation de la phase vapeur sur le substrat[14].

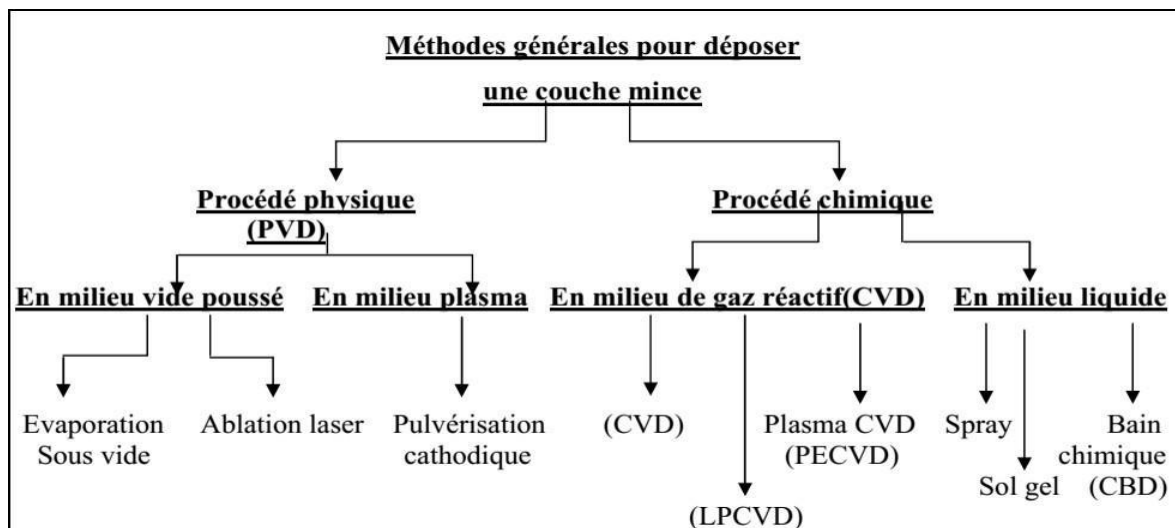


Figure 1.3: Illustration représentative des techniques de dépôt des couches minces.

## Etat d'art bibliographique

Dans ce travail nous intéressons plus exactement au procédé de déposition par voie chimique grâce à leur simplicité et disponibilité, la méthode de synthèse par spray pyrolyse (pulvérisation chimique) était la technique abordée afin d'élaborer des couches minces de  $\text{La}_2\text{S}_3$ , ainsi que le spray coating (pulvérisation thermique) pour élaborer les couches minces de  $\text{SnS}_2$ .

### ➤ Méthode de Spray pyrolyse:

La spray pyrolyse signifie le fait de pulvériser un liquide sous formes de fines gouttelettes, ces fines gouttelettes se décomposent sous l'effet de la température afin de permettre le processus de déposition de la couche mince sous forme d'un film de quelques épaisseurs, la figure 1.4 montre le dispositif de la spray pyrolyse utilisé durant ce travail, cet appareil est disponible au niveau du laboratoire de Théorie et de Simulation des Matériaux du département de physique, Faculté des Sciences Exactes et Appliquées, Université d'Oran1 Ahmed Ben Bella.



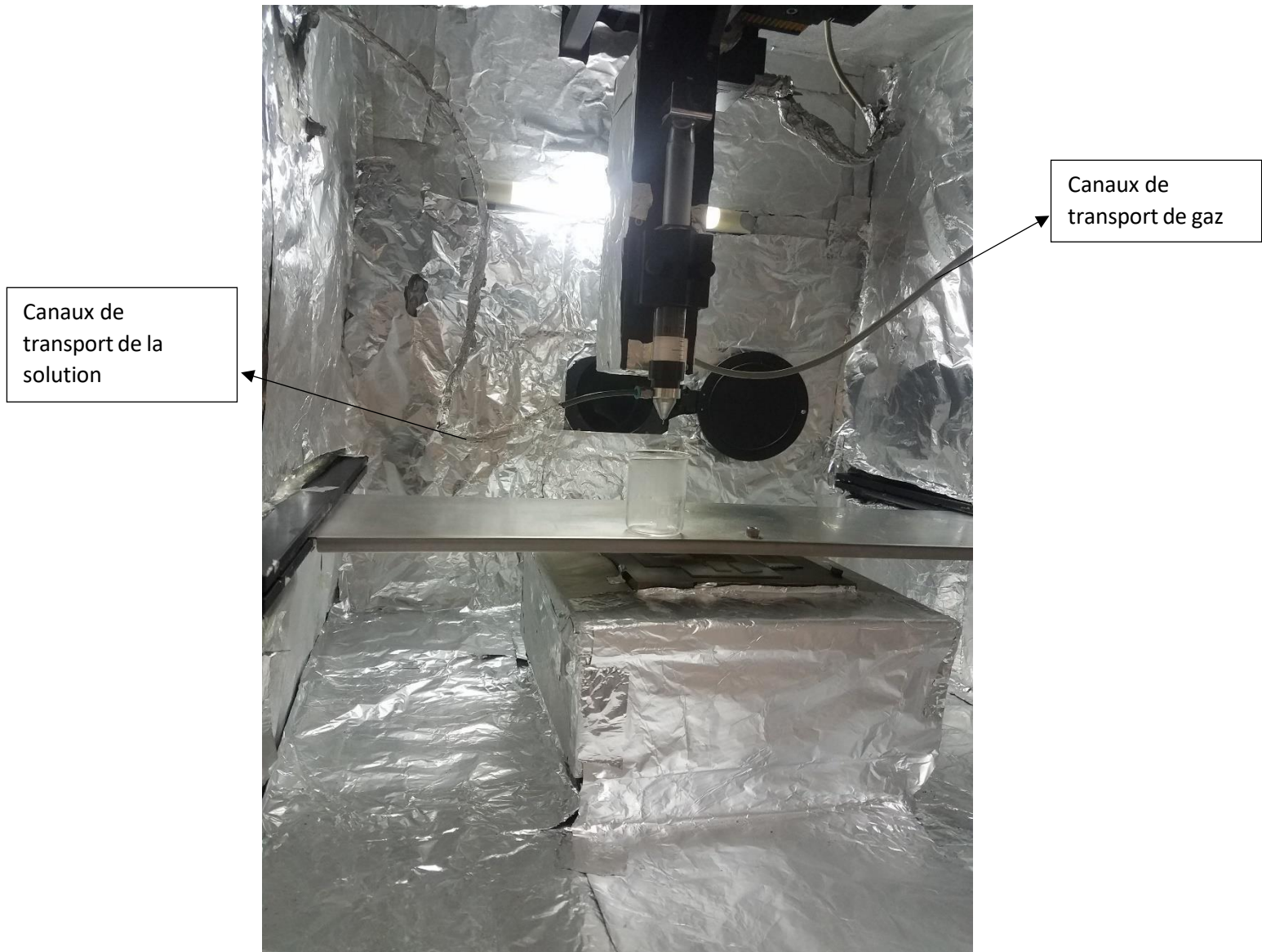
**Figure 1.4:** Dispositif de Spray pyrolyse (*modèle n° HO-TH-04, Holmarc Ltd, Inde*) du laboratoire de physique de l'université d'Oran1.

Ce dispositif se compose de 3 composant principale :

➤ **Atomiseur :**

Ce système est composé par deux canaux comme le montre la figure 1.5; l'un pour le transport de la solution l'autre pour le transport du gaz porteur, ces deux derniers se joignent à l'extrémité inférieure de l'atomiseur afin d'assurer la pulvérisation, les canaux sont souvent en plastique spécial ainsi que l'atomiseur il est souvent en verre afin de résister aux attaques chimiques des solutions à injecter.





**Figure 1.5** : Images montrant l'atomiseur de la spray pyrolyse

Nous constatons différentes méthodes de pulvérisation assurées par de différents types d'atomisation: tel que la pulvérisation ultrasonique avec une fréquence de 40KHz, la pulvérisation par pression ainsi que gravitationnelle, chacune de ces méthodes nous permet d'obtenir de différentes couches minces, la différence consiste à obtenir différentes épaisseurs de dépôt, différentes morphologies et cela dépend de certaines caractéristiques, car chaque atomiseur se caractérise par un diamètre qui identifie le diamètre de gouttelettes en quelques millimètres ainsi d'une vitesse propre et adéquate pour chaque atomiseur[9], les trois modes de pulvérisation sont démontrés dans la figure 1.6.





**La pulvérisation Electrostatique**

Diamètre de gouttes : 5-70  $\mu\text{m}$

Vitesse de gouttes : 1-4 m/s

**La pulvérisation Ultrasonique**

Diamètre de gouttes : 1100  $\mu\text{m}$

Vitesse de gouttes : 0,2 - 0,4 m/s

**La pulvérisation Pneumatique**

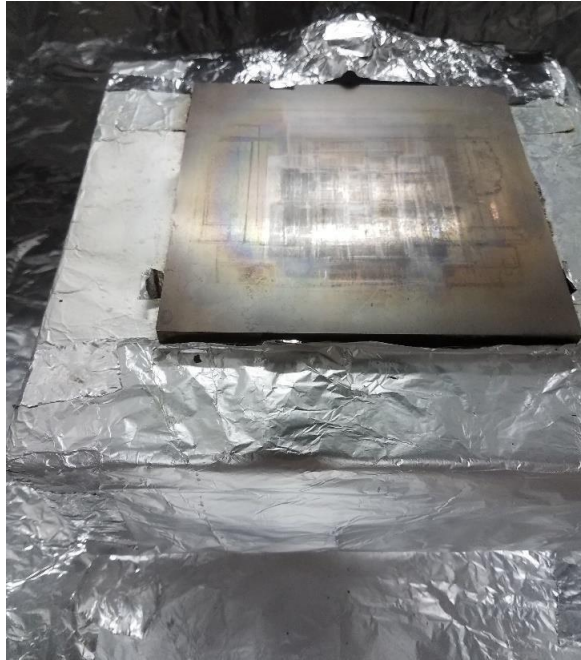
Diamètre de gouttes : 5-50  $\mu\text{m}$

Vitesse de gouttes : 5-20 m/s

**Figure 1.6:** Les trois mode de pulvérisation chimique de la spray pyrolyse.

➤ **Port substrat :**

Le dispositif de spray pyrolyse ; comporte une plaque métallique chauffante, elle peut être chauffé grâce à une résistance contrôlable qui peut aller jusqu'au 500°C, les substrats sont misés en alignement sur la plaque chauffante, la distance entre la plaque chauffante et l'atomiseur est ajustable variant de 0-20cm, afin d'assurer une meilleur décomposition de la solution, ce paramètre joue un rôle crucial dans l'obtention de la morphologie des couches minces obtenues, la figure 1.7 montre le substrat métallique.



**Figure 1.7:** Plaque chauffante de port substrat de l'appareil spray pyrolyse.

➤ **Contrôle de débit de gaz :**

Afin d'assurer une pulvérisation homogène pour assurer une déposition sur tous les substrats alignés sur la plaque chauffante, l'appareil est lié par un contrôleur de débit de gaz porteurs, c'est contrôleur de pression, dans notre cas nous travaillons avec l'air, comme montrer dans la figure 1.8.



**Figure 1.8:** Photo de régulateur de pression pour l'appareil de spray pyrolyse.

## Etat d'art bibliographique

Tous le dispositif est lié par un programme de contrôle qui nous permet de contrôler les paramètres de déposition tels que :

- Temps de dépôt.
- Débit de pression.
- Balayage de l'atomiseur selon l'axe X-Y.
- Mode d'atomisation.
- Vitesse de déposition.
- Temps d'arrêt entre chaque couche, dans le cas de plusieurs couches.

### **Principe de fonctionnement :**

Le principe de fonctionnement de spray pyrolyse à pulvériser une solution préparé à base des réactifs de base, la solution peut être souvent alcoolique en utilisant l'alcool comme solvant ou bien une solution neutre en utilisant l'eau distillé comme solvant, comme le cas de ce travail. Ensuite cette solution est atomisée sous formes de gouttelettes à l'aide d'un gaz porteur sur un substrat chauffé, la température de déposition est appropriée afin que le solvant s'évapore et les autres éléments réagissent pour former le composé final.

❖ L'épaisseur des couches minces obtenue dépend de trois paramètres:

1. Concentration des réactifs de base.
2. Volume de la solution pulvériser ainsi que le diamètre des gouttelettes.
3. Temps de déposition [10].

### Techniques d'élaboration des nanopoudres :

Avec l'évaluation de la nanotechnologie et le développement des applications dans ce domaine, une nécessité de produire des matériaux à l'échelle nanométriques ( $10^{-9}$ m) qu'on appelle les nanomatériaux a remarquablement devenue indispensable, cela grâce à leurs propriétés physique, chimique, biologique qui est assez fascinante, ce fait permet de produire des composant à l'échelle nanométriques tout en performant leurs propriétés, ce qui a mené au développement de l'industrie dans le domaine de l'optoélectronique , la biologie et ainsi que la médecine.

Différentes recherches récentes ont abordé l'étude des matériaux comme les oxydes CuO[15] et le ZnO[16] ; ainsi que les sulfures binaires comme le CuS[17], [18], et le ZnS[19], sous forme de nanopoudres , en revanche ils ont obtenues une amélioration remarquable au niveau des propriétés structurale , optique ainsi qu'électrique afin de prouver leurs faisabilité d'être applicable dans le domaine de la nanotechnologie tel que les capteurs de gaz[20], ainsi comme cathode de les batteries ion-Mg[21].

#### ➤ Définition des nanopoudres:

Les nanopoudres sont des matériaux constitués de plusieurs nanoparticules, d'un intervalle allant de 1 à 100 nanomètres de taille cristalline.

Ces derniers sont caractérisés par leur petite taille, leur grande surface spécifique par unité de volume et leurs propriétés uniques qui résultent de leur dimension nanométrique [4].

En raison de leurs propriétés spécifiques, telles que leur réactivité chimique élevée, leur capacité à renforcer les matériaux composites, leurs propriétés optiques uniques, ainsi que leurs dimensions 0D leurs permettent d'être un bon candidat dans diffère application technologique.

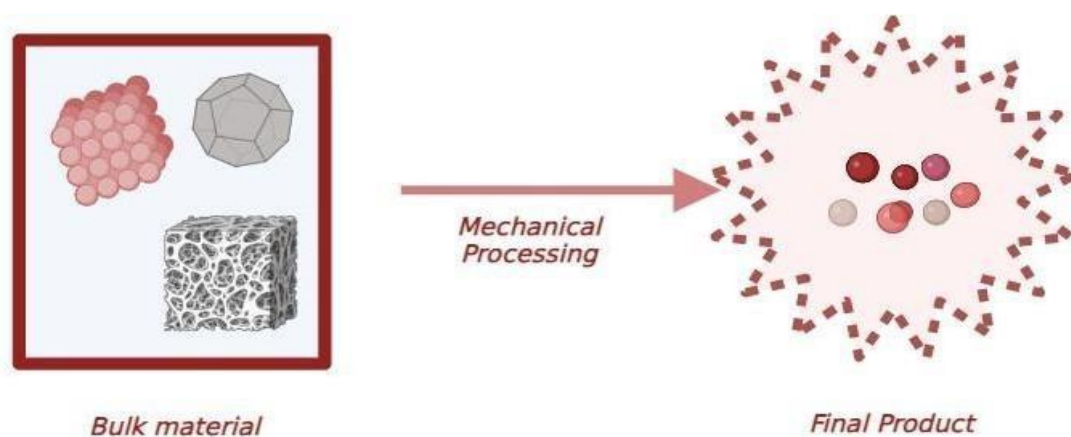
#### ➤ Elaboration des nanopoudres:

L'élaboration et la synthèse des nanopoudres peut se faire suivant différentes méthode physique et chimique, en générale ces techniques se résume en deux approche essentiels, approche descendante « top down approach », et l'approche ascendante « bottom up approach »[22] , ces deux formes contradictoire avec l'approche descendante en commence par les matériaux massif « bulk material » qui subit des changements physique tout en réduisant la taille des grains pour obtenir le même matériau sous forme de nanopoudres et cela en l'exposant à des forces mécaniques , contre a l'approche ascendante on commence la synthèse par soumettre des atomes et molécules a des réactions chimiques afin de produire ces nanopoudres.

## Etat d'art bibliographique

- **Approche descendante « Top Down Approach » :**

Comme le montre l'illustration, cette approche consiste à faire subir des forces mécaniques à un matériau matrice (Bulk material) dans le but d'obtenir le même matériau mais à des grain size plus petite en formant des particules dispersées souvent qui ne sont pas de même taille. Cette approche nous permet de performer les différentes propriétés du matériau afin de l'utiliser dans le domaine de la nanotechnologie pour des applications adéquates tels que les capteurs ou les micro actionneurs, citons parmi ces différentes méthodes d'élaboration : Ball Milling (Broyage conventionnel)



**Figure 1.9:** Illustration descriptive de l'approche descendante.

- **Approche ascendante « Bottom Up Approach » :**

L'approche ascendante est montrée dans la Fig.1.9, c'est une approche qui se base sur les réactions chimiques afin de former des nanomatériaux sous différentes formes, tout en commençant par des précurseurs ou des réactifs de base qui sont que des atomes et des molécules, ces derniers subissent des réactions chimiques afin de se transformer en un nanomatériau qui se caractérise par une taille de grain à l'échelle nanométrique, souvent cette approche nous permet d'avoir un matériau avec une taille des grains homogène ainsi que dispersé, parfois avec agglomération. L'avantage de cette approche c'est qu'elle est facile et rapide et moins coûteuse et qui nous permet de produire des matériaux à grande échelle.

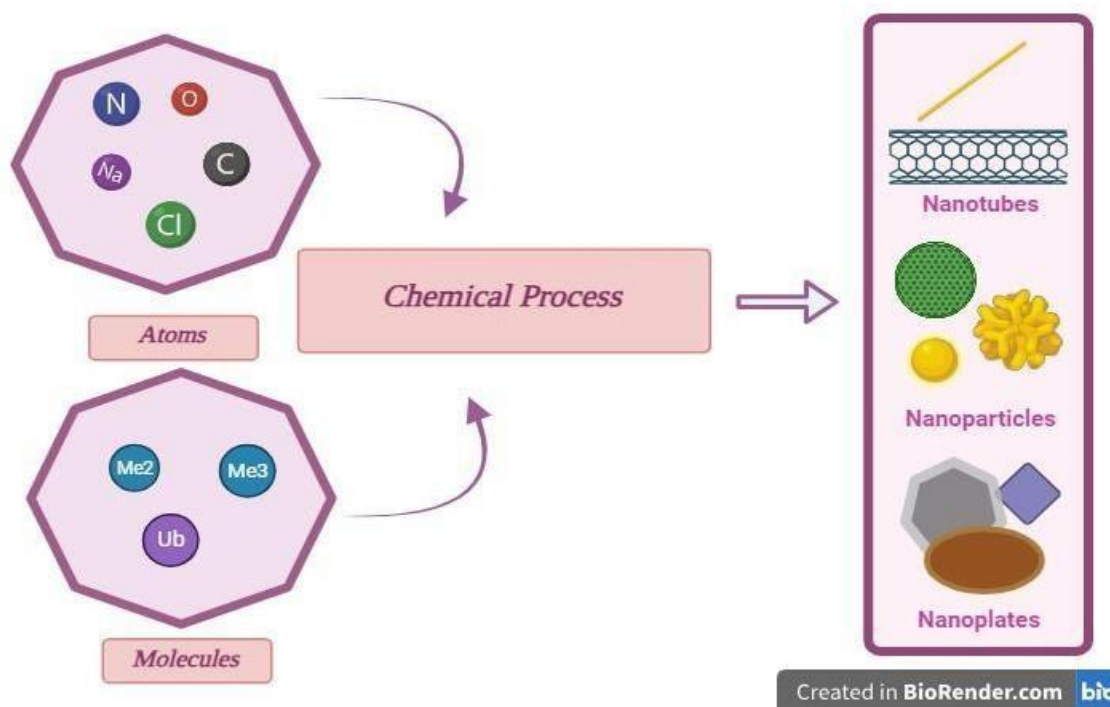


Figure 1.10 : Illustration descriptif de l'approche ascendante.

Dans le schéma qui suit, on donne un aperçu synthétique sur ces deux approches. Notons que toutes les méthodes de synthèses ne seront pas exposées car il en divers. On se focalisera sur celles pour lesquelles les modes opératoires semblent les plus représentatifs et sont les plus employés.

Dans cette thèse nous intéresserons sur la méthode de synthèse par la méthode de Co-précipitation, on expliquera l'aspect théorique de cette technique dans le Chapitre III afin de synthétiser des nanoparticules de sulfure de cuivre CuS.

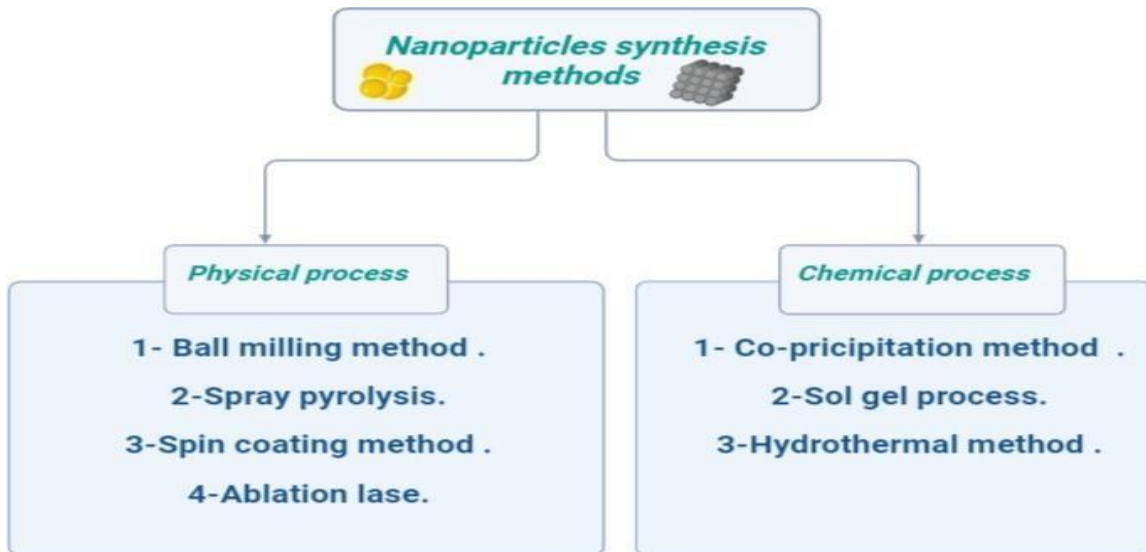


Figure 1.11: Méthodes de synthèse des nanoparticules via les deux approches.



# Etat d'art bibliographique

## Généralités sur les batteries lithium

Les batteries au lithium sont des dispositifs électrochimiques largement utilisés pour stocker et fournir de l'énergie électrique. Elles sont couramment utilisées dans une variété d'applications, allant des appareils électroniques portables tels que les smartphones et les ordinateurs portables, aux véhicules électriques et aux systèmes de stockage d'énergie pour les énergies renouvelables.

Voici quelques généralités sur les batteries au lithium :

### 1. Principe de fonctionnement :

Les batteries au lithium fonctionnent en utilisant les réactions électrochimiques entre des électrodes positives (cathode) et négatives (anode) séparées par un électrolyte. Lors de la décharge, les ions lithium se déplacent de l'anode vers la cathode à travers l'électrolyte, générant ainsi un courant électrique. Pendant la charge, le processus est inversé .

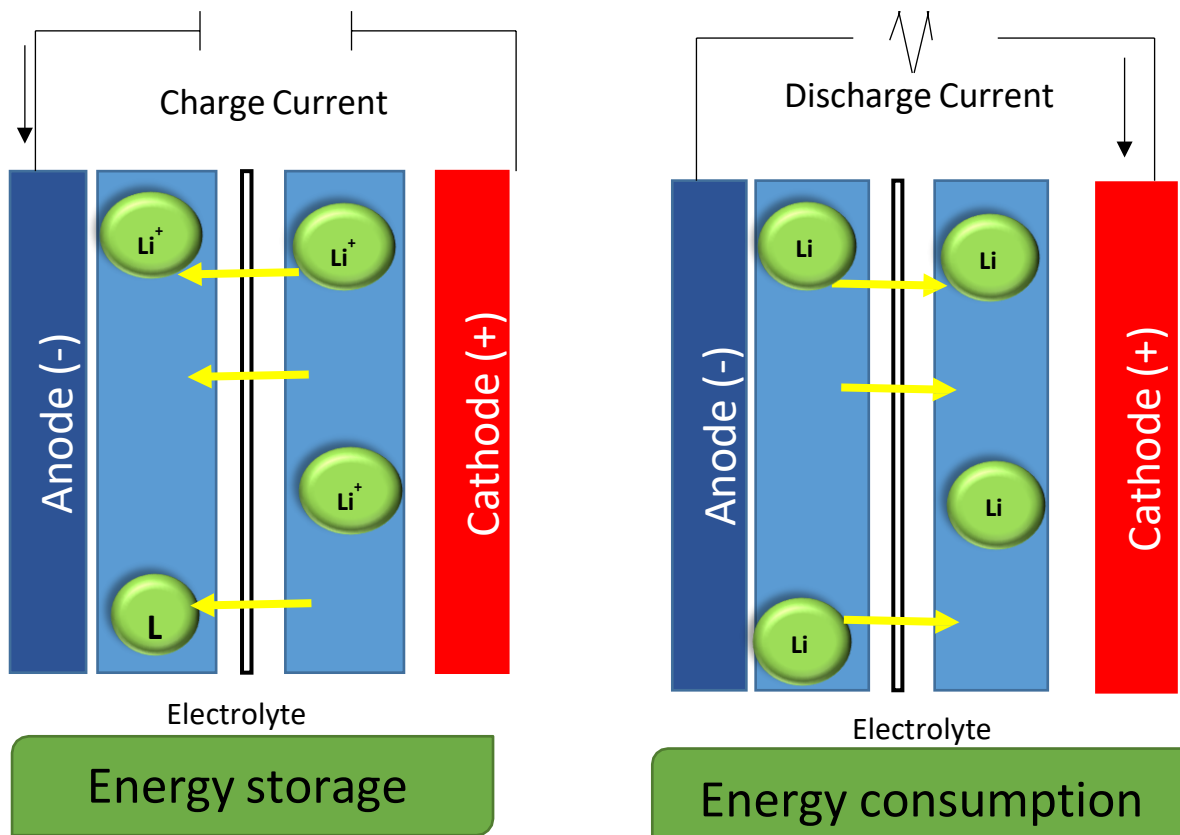


Figure 1.12 : : Schéma représentatif du Procès de charge d'une batterie lithium.



# Etat d'art bibliographique

## 2. Différents types de batteries au lithium :

- **Li-ion (lithium-ion) :** Les batteries Li-ion sont les plus courantes et offrent un excellent rapport entre la capacité, le poids et la densité d'énergie. Elles sont utilisées dans la plupart des appareils électroniques portables et des véhicules électriques.
- **Li-polymère (lithium-polymère) :** Ces batteries utilisent un électrolyte sous forme de gel ou de polymère solide, ce qui permet une plus grande flexibilité dans la conception de la batterie. Elles sont souvent plus minces et légères que les Li-ion, mais offrent généralement une capacité légèrement inférieure.
- **LiFePO4 (lithium fer phosphate) :** Ces batteries sont appréciées pour leur stabilité thermique et leur longue durée de vie. Elles sont souvent utilisées dans les systèmes de stockage d'énergie solaire et éolienne.

## 3. Avantage :

- **Densité énergétique élevée :** Les batteries au lithium offrent une excellente densité énergétique, ce qui signifie qu'elles peuvent stocker beaucoup d'énergie dans un petit espace.
- **Pas d'effet mémoire :** Contrairement à certaines autres technologies de batteries, les batteries au lithium n'ont pas d'effet mémoire, ce qui signifie qu'elles n'ont pas besoin d'être complètement déchargées avant d'être rechargées.
- **Taux d'autodécharge faible :** Les batteries au lithium ont un taux d'autodécharge relativement faible, ce qui signifie qu'elles conservent leur charge pendant de longues périodes d'inactivité.

## 4. Inconvénients :

- **Sécurité :** Les batteries au lithium peuvent être sensibles à la surcharge, à la surchauffe et aux courts-circuits, ce qui peut entraîner des risques de sécurité tels que des incendies ou des explosions.
- **Coût :** Les batteries au lithium sont généralement plus coûteuses à produire que d'autres types de batteries.

## Etat d'art bibliographique

- Durée de vie limitée : Au fil du temps, la capacité des batteries au lithium diminue en raison de phénomènes tels que la dégradation de l'électrolyte et la croissance de dendrites (cristallisations qui peuvent court-circuiter la batterie).

Les batteries au lithium continuent de faire l'objet de recherches et de développement pour améliorer leur sécurité, leur durée de vie et leur efficacité. De nouveaux matériaux et designs sont constamment explorés pour répondre aux besoins croissants en stockage d'énergie dans divers domaines

## Etat d'art bibliographique

### Techniques d'analyse et de caractérisation:

Nous allons présenter brièvement les différentes techniques de caractérisation utilisées pour analyser les matériaux obtenus afin d'identifier leurs propriétés physique et chimique.

#### ➤ **Diffractomètre des rayons X (DRX) :**

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique non destructive de caractérisation de matériaux. Elle permet de déterminer la structure cristalline, l'orientation des films, les paramètres de maille, la taille des cristallites. Elle permet aussi de mettre en évidence la présence de contraintes et des impuretés [23].

Le principe d'une analyse par diffraction de rayons X est simple, il consiste à irradier la surface de l'échantillon par un faisceau de rayons X d'une longueur d'onde de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms) et de récupérer les rayons diffractés. Dans une mesure par DRX, seuls les matériaux cristallins peuvent diffracter les rayons X [24].

La diffraction des rayons X se fait par les plans réticulaires de l'échantillon suivant La loi de Bragg [24]:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Avec : « d » la distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans

Cristallographiques, «  $\theta$  » le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté), « n » est l'ordre de réflexion (nombre entier) et «  $\lambda$  » la longueur d'onde des rayons X. Ce phénomène a été découvert par Max Von Laue (Prix Nobel en 1914) et longuement étudié par Sir William Henry Bragg et son fils sir William Lawrence Bragg (prix Nobel commun en 1915) [25].

La caractérisation par DRX nous a permis

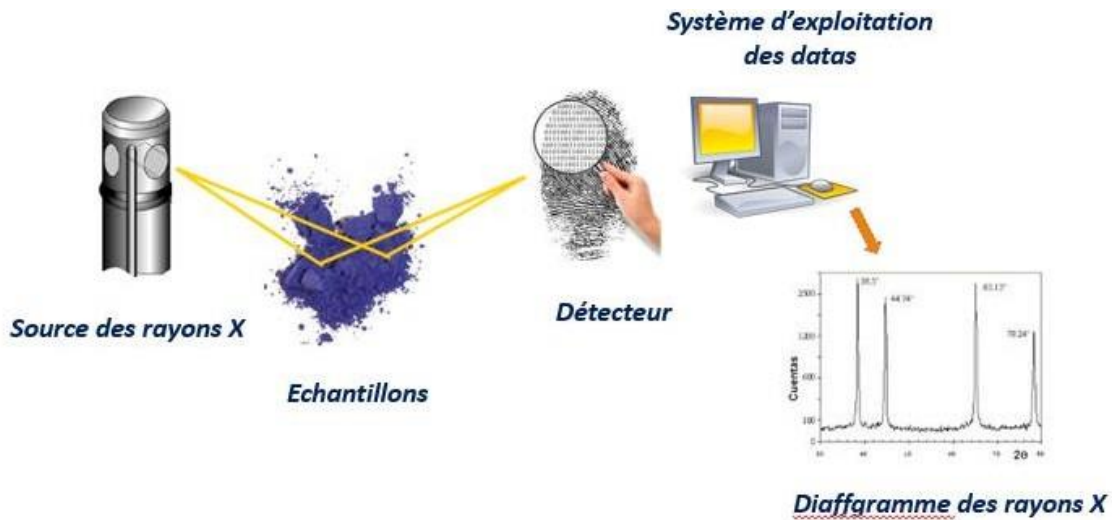
- Identifier les phases (position des pics).
- Les orientations des films ainsi que les nanomatériaux.
- Les défauts d'empilement (forme des pics).
- La taille des cristallites.
- Détermination des paramètres de maille, notons que chaque système cristallin a sa propre formule de calcul.
- Calculer la densité dislocation ainsi que la déformation du réseau.

La taille des cristallites (domaines diffractant) peut être calculée à partir des diagrammes de diffraction sur la surface d'un échantillon en utilisant la loi de Debye Scherrer :

## Etat d'art bibliographique

$$D = \frac{0.9\lambda}{w \cos \theta}$$

Avec : D la taille des cristallites,  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau de rayons X, W la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction (en radians) et  $\theta$  l'angle de diffraction [22].



**Figure 1.13:** Principe d'analyse par la méthode de Diffractomètre des rayon X.

## Etat d'art bibliographique

### ➤ Spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction entre un faisceau de lumière monochromatique et l'échantillon. Le principe de la diffusion Raman a été découvert par le physicien Sir Chandrasekhar Venkata

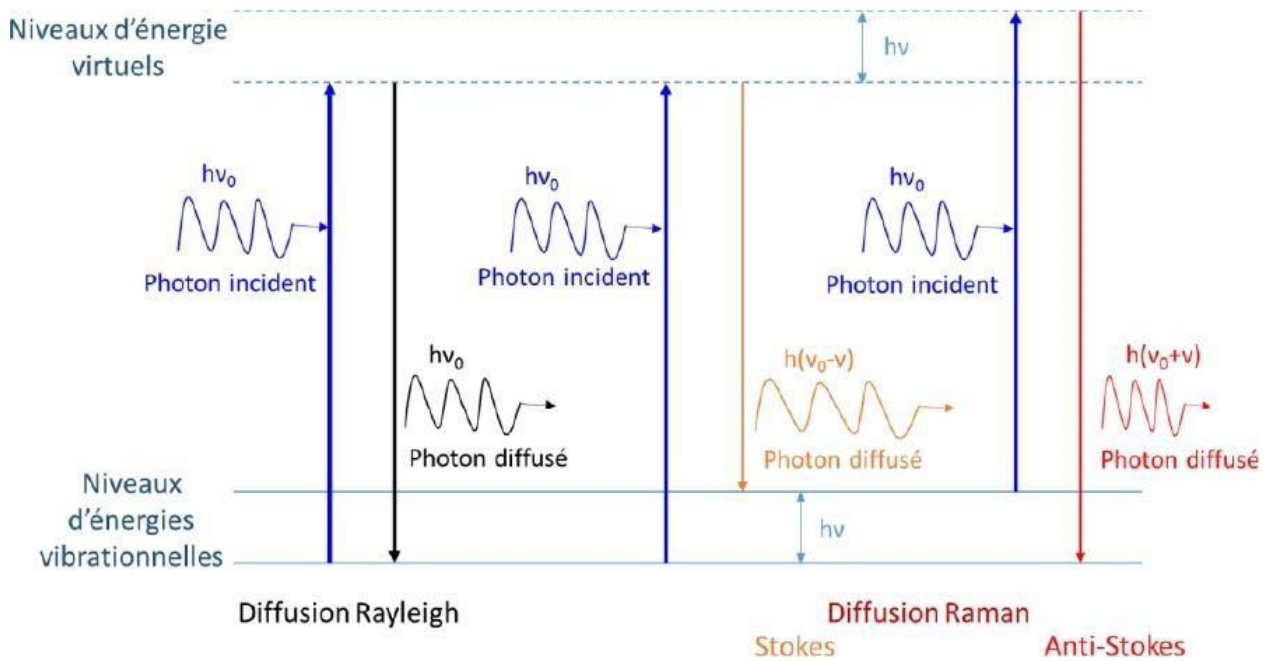
Raman en 1928 (prix Nobel en 1930) qui était le premier à déterminer expérimentalement un nouveau type de rayonnement secondaire lors de l'interaction entre lumière et matière (la diffusion Raman) [26].

L'analyse par spectroscopie Raman se fait en irradiant le matériau étudié avec une lumière Monochromatique, issue d'un laser, d'énergie  $E_0 = h \cdot \nu_0$  (où  $h$  est la constante de Planck et  $\nu_0$  la fréquence du rayonnement) et en analysant la lumière diffusée.

Les photons incidents sont transmis, réfléchis ou absorbés et une faible partie de ces photons est diffusée. Il existe deux types de diffusion de la lumière (figure 1.13) :

- ✓ Diffusion de la lumière à la même longueur d'onde que la radiation incidente : c'est la **Diffusion Rayleigh** ou diffusion **élastique**.
- ✓ Diffusion avec changement de fréquence : c'est la **diffusion Raman** ou diffusion **Inélastique**. Deux cas sont possibles dans ce type de diffusion :
  - Dans le cas où le photon est diffusé avec une fréquence ( $\nu_0 - \nu$ ) inférieure à celle du photon incident ( $\nu_0$ ), on parle de raie *Stokes*.
  - Dans le cas contraire, où le photon est diffusé avec une fréquence ( $\nu_0 + \nu$ ), supérieure à celle du photon incident ( $\nu_0$ ), on parle alors de raie *anti-Stokes*.

## Etat d'art bibliographique



**Figure 1.13 :** Différents types de diffusion de la lumière par le matériau [27]

La différence d'énergie observée entre le photon incident et le photon diffusé est caractéristique du matériau étudié.

Les spectres Raman ne sont pas représentés en fonction de la longueur d'onde (nm) mais en fonction du déplacement Raman (en  $\text{cm}^{-1}$ ). Le déplacement Raman correspond à la valeur du nombre d'onde  $\nu$  associé à la différence d'énergie entre l'excitation et la diffusion [27]

$$\nu = \frac{v}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

### ➤ Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :

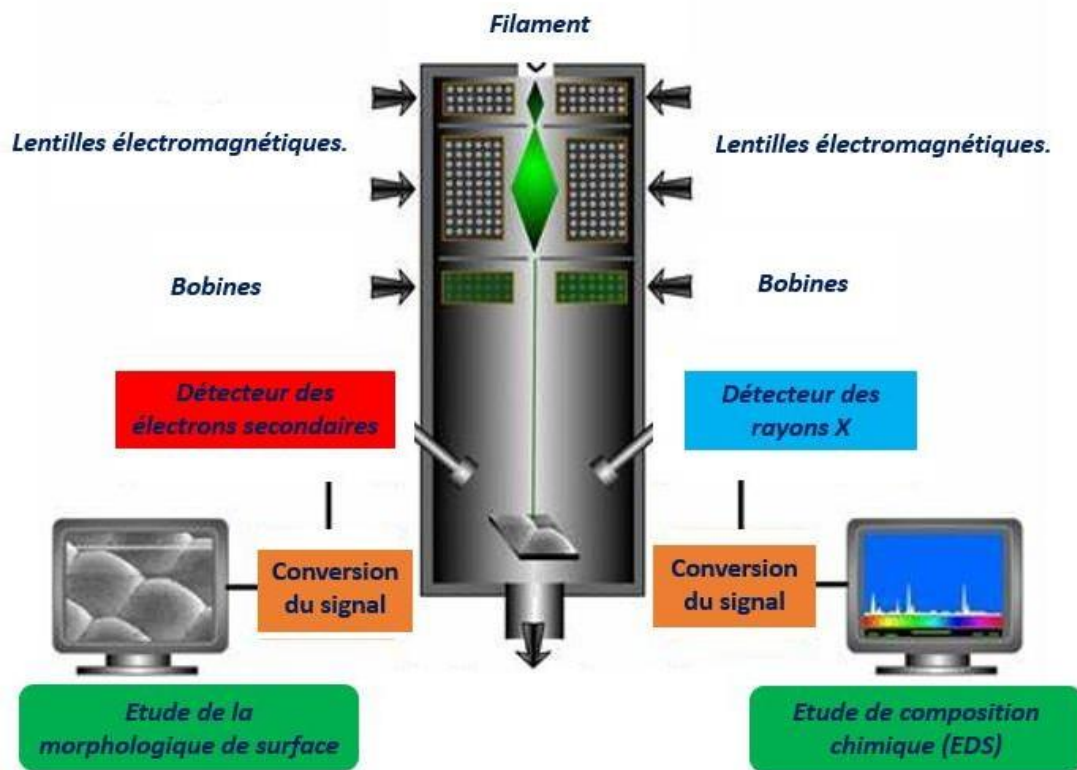
C'est une technique d'analyse destructive, elle nous permet d'étudier la morphologie de nos matériaux soit sous formes de couches minces, ainsi que sous formes des nanopoudres, grâce à sa résolution très élevée il nous permet de déterminer le type de surface des couches minces tels que l'homogénéité de déposition, la porosité, l'épaisseur de la couche, le mécanisme de croissance des couches minces, tant dit que pour les nanopoudres il nous permet de connaître la taille de ces grains, la dispersion ainsi que l'agglomération de ces derniers, plus ils nous permet de distinguer la formes des grains et l'homogénéité de ces grains.

Ajoutant à cela, le microscope électronique à balayage nous permet d'identifier la composition chimique des matériaux obtenues ainsi que la distribution de chaque élément dans

## Etat d'art bibliographique

le produit final, car le microscope est attaché à un détecteur d'énergie dispersive des rayons X (EDX) qui se base sur l'interaction électron-matière.

Pour les matériaux non conducteurs une métallisation à base de matériaux conducteur tels que Au, Ag, Cu est essentiellement nécessaire, pour une meilleure production d'électron secondaire.



**Figure 1.14:** Principe de fonctionnement du Microscope électronique à balayage.

## Etat d'art bibliographique

### Conclusion:

Cette section de travail de thèse était dédiée à l'étude bibliographique et l'état d'art de l'ensemble de travail. Une généralité sur la notion des couches minces ainsi que sur les nanopoudres a été abordé dans cette partie, ajoutant à cela les différentes techniques et approche d'élaboration de ces deux derniers a été explorer. Afin d'étudier les multiples propriétés physique et chimique de ces matériaux un ensemble d'analyse a été effectuer grâce a des techniques adéquates que nous avons cités quelque uns en bref afin de donner un général aperçu sur le choix des techniques utilisé dans cette recherche. Hormis qu'une partie a été abordé sur les batteries lithium-ion.

Dans la section suivante nous allons aborder la partie expérimentale de ce travail de thèse, cette dernière sera composé de trois chapitres : le premier chapitre seras sur l'élaboration et l'études des couches minces du sulfure de lanthane synthétiser par la méthode de spray pyrolyse , tant dit que le deuxième chapitre seras sur l'étude et l'élaboration des couches minces de sulfure d'étain déposer par la méthode de pulvérisation thermique (Spray Coating) , au final le troisième chapitre sera l'études des nanoparticules de sulfure de cuivre synthétiser par la méthode de Co-précipitations, dans le but d'étudier la différence entres les deux formes de synthèses ainsi que le points en commun entre les techniques d''élaboration .



## Etat d'art bibliographique

- [1] P. Kulkarni, S. K. Nataraj, R. G. Balakrishna, D. H. Nagaraju, and M. V. Reddy, "Nanostructured binary and ternary metal sulfides: synthesis methods and their application in energy conversion and storage devices," *J Mater Chem A Mater*, vol. 5, no. 42, pp. 22040–22094, Oct. 2017, doi: 10.1039/C7TA07329A.
- [2] L. Jia, X. Tan, T. Yu, and J. Ye, "Mixed Metal Sulfides for the Application of Photocatalytic Energy Conversion," 2022, doi: 10.1021/acs.energyfuels.2c01137.
- [3] Y. Liu, Y. Li, H. Kang, T. Jin, and L. Jiao, "Design, synthesis, and energy-related applications of metal sulfides," *Mater Horiz*, vol. 3, no. 5, pp. 402–421, Aug. 2016, doi: 10.1039/C6MH00075D.
- [4] X. Rui, H. Tan, and Q. Yan, "Nanostructured metal sulfides for energy storage," *Nanoscale*, vol. 6, no. 17, pp. 9889–9924, Aug. 2014, doi: 10.1039/C4NR03057E.
- [5] J. Zhao, Y. Zhang, Y. Wang, H. Li, and Y. Peng, "The application of nanostructured transition metal sulfides as anodes for lithium ion batteries," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 27, no. 6, pp. 1536–1554, Nov. 2018, doi: 10.1016/J.JECHEM.2018.01.009.
- [6] F. Flamary-Mespoulie, "Synthèse et caractérisation de sulfures de métaux de transition comme matériaux d'électrode positive à forte capacité pour microbatteries au lithium," <http://www.theses.fr>, Nov. 2016, Accessed: Sep. 02, 2023. [Online]. Available: <http://www.theses.fr/2016BORD0322>
- [7] M. De L'enseignement, S. &de, and L. A. Recherche, "N° d'ordre : REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE&POPULAIRE THESE DE DOCTORAT Etude de Premier Principe des Propriétés Structurales, Electroniques et Magnétiques des Sulfures des Métaux de Transition," 2017.
- [8] P. M. J. Margoïtet, "RECHERCHES LES SULFURES, LES SÉLÉNIURES LES ÆELLURURES MÉTALLIQUES."
- [9] A. Benhaya, "COUCHES MINCES 2 ème Partie: Techniques d'Elaboration." [Online]. Available: <http://www.icmpe.cnrs.fr/spip.php?article1435>
- [10] P. M. Ellouze, P. G. Leroy, and P. S. Guermazi, "THESE EN COTUTELLE Co-encadrant de thèse."
- [11] T. P. Gujar, V. R. Shinde, C. D. Lokhande, W. Y. Kim, K. D. Jung, and O. S. Joo, "Spray deposited amorphous RuO<sub>2</sub> for an effective use in electrochemical supercapacitor," *Electrochem commun*, vol. 9, no. 3, pp. 504–510, Mar. 2007, doi: 10.1016/J.ELECOM.2006.10.017.
- [12] M. Zaabat Professeur Univ and O. El Bouaghi, "REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating. Application à la photodétection et au photocourant".
- [13] K. Reichelt and X. Jiang, "THE PREPARATION OF THIN FILMS BY PHYSICAL VAPOUR DEPOSITION METHODS," *PREPARATION AND CHARACTERIZATION*, pp. 91–126, 1990.
- [14] S. Guerin and B. E. Hayden, "Physical vapor deposition method for the high-throughput synthesis of solid-state material libraries," *J Comb Chem*, vol. 8, no. 1, pp. 66–73, Jan. 2006, doi: 10.1021/CC050117P.
- [15] M. De L', E. Superieur, and D. De Physique, "REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE FACULTE DES SCIENCES EXACTES".
- [16] D. E. La, R. Scientifique, and U. De Jijel, "REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR Physique des Matériaux Synthèse par Coprécipitation et

## Etat d'art bibliographique

caractérisation des nanopoudres de l'oxyde de zinc .Etude de l'effet de dopage et de la température de calcination”.

- [17] B. Murali, J. Parui, K. G. Chandan, A. Mayoore, and S. B. Krupanidhi, “Synthesis of CuS Nanoplates and Self-Assembled Hierarchical Architectures by Solvothermal Method,” *Adv Sci Eng Med*, vol. 5, no. 2, pp. 105–111, Sep. 2012, doi: 10.1166/ASEM.2013.1231.
- [18] S. Olsen, “Synthesis of Copper Sulphides A Green Chemistry Microwave Approach”.
- [19] M. Jonnalagadda, V. B. Prasad, and A. V. Raghu, “Synthesis of composite nanopowder through Mn doped ZnS-CdS systems and its structural, optical properties,” *J Mol Struct*, vol. 1230, p. 129875, Apr. 2021, doi: 10.1016/J.MOLSTRUC.2021.129875.
- [20] Y. J. Jeong, C. Balamurugan, and D. W. Lee, “Enhanced CO<sub>2</sub> gas-sensing performance of ZnO nanopowder by La loaded during simple hydrothermal method,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 229, pp. 288–296, Jun. 2016, doi: 10.1016/J.SNB.2015.11.093.
- [21] J. Shen *et al.*, “A hollow CuS nanocube cathode for rechargeable Mg batteries: effect of the structure on the performance †,” 2019, doi: 10.1039/c9ta07470h.
- [22] Dieter. Vollath, “Nanoparticles - Nanocomposites Nanomaterials : an Introduction for Beginners.,” p. 322, 2013, Accessed: Sep. 07, 2023. [Online]. Available: [https://books.google.com/books/about/Nanoparticles\\_Nanocomposites\\_Nanomateria.html?hl=fr&id=yAYbAgAAQBAJ](https://books.google.com/books/about/Nanoparticles_Nanocomposites_Nanomateria.html?hl=fr&id=yAYbAgAAQBAJ)
- [23] D. Taupin and IUCr, “Prévision de quelques images de dislocations par transmission des rayons X (cas de Laue symétrique),” *urn:issn:0365-110X*, vol. 23, no. 1, pp. 25–35, Jul. 1967, doi: 10.1107/S0365110X67002063.
- [24] M. Sage and Ch. Guillaud, “Méthode d'analyse quantitative des variétés allotropiques du cobalt par les rayons X,” *Revue de Métallurgie*, vol. 47, no. 2, pp. 139–145, Feb. 1950, doi: 10.1051/METAL/195047020139.
- [25] M. De L', E. Supérieur, and D. E. La, “REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE Option CRISTALLOCHIMIE Par M. LIFA SAID Intitulé Synthèse, Caractérisation et Etude Structurale Par DRX de l'oxalate mixte de Cuivre et de Sodium Na<sub>2</sub>Cu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, et de l'acide oxalique 2[½(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]·C<sub>2</sub>H<sub>1</sub>O<sub>4</sub>-(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)”.
- [26] P. Colomban, “Imagerie Raman de matériaux et dispositifs hétérogènes”.
- [27] S. A. Asher, “UV resonance Raman spectroscopy for analytical, physical, and biophysical chemistry: Part 2,” *Anal Chem*, vol. 65, no. 4, Feb. 1993, doi: 10.1021/AC00052A001/ASSET/AC00052A001.FP.PNG\_V03.

## **Chapitre I**

# **Elaboration et étude de sulfure de lanthane par la méthode de spray pyrolyse**

### Chapitre I. Elaboration et étude du sulfure de lanthane par la méthode de spray pyrolyse.

#### I. 1. Introduction

Ce chapitre est dédié pour l'étude du sulfure de lanthane, afin d'explorer ces différentes propriétés vues que c'est un matériau peut aborder dans la recherche.

Tout d'abord nous commençons par une généralité sur le sulfure de lanthane en le définissant c'est quoi comme élément chimique, il appartient à quel groupe ainsi que ces différentes phases et structures, aussi sur ces propriétés physico-chimiques.

Le disulfure de lanthane dans ce travail a été élaboré par voie chimique sous forme de couche mince, en les synthétisant par la méthode de spray pyrolyse.

Une série d'analyses physico-chimiques a été étudiée afin d'explorer les différentes propriétés des couches minces de disulfure de lanthane.

A la fin on finit le travail par un résumé de différents résultats obtenus ainsi que quelques perspectives en ce qui concerne les limites et les applications des couches minces de disulfure de lanthane.

#### I.1.1 Généralités sur le lanthane de sulfure

Le sulfure de lanthane est un composant chimique qui contient un élément de terre rare ainsi que c'est un sulfure binaire, dont la formule chimique est  $\text{LaS}$  [1].

Comme structure cristalline le sulfure de lanthane cristallise généralement dans la structure cristalline du chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ), qui est une structure cubique à faces centrées [2].

En fonction de la pureté et des conditions de fabrication, le sulfure de lanthane peut présenter des propriétés électriques et magnétiques intéressantes ; Il peut être utilisé dans certains domaines de l'électronique et du magnétisme.

Le lanthane de sulfure peut exister sous différentes formes de sulfure binaire à base de lanthane en les appelant les chalcogénures et cela dépend des méthodes de synthèses utilisées ainsi qu'au

## Chapitre I Elaboration et étude du sulfure de lanthane par la méthode de Spray Pyrolyse

paramètres de synthèse tels que la concentration des et le types de précurseurs, la température de synthèse et la voie d'élaboration, citons ci-dessous quelques exemples de sulfure binaire[3] :

Il existe différentes formes de sulfure de lanthane, les formes les plus courantes sont le  $\text{La}_2\text{S}_2$  et le  $\text{LaS}$  qui le moins stable parmi les autres phases, ainsi que  $\text{La}_2\text{S}_3$  le plus courant dans la recherche [4]

Le disulfure de lanthane ( $\text{La}_2\text{S}_3$ ) peut exister sous différentes structures cristallines en cause de son instabilité dans les conditions d'élaboration peut causer des transitions de phases structurales du matériau [5]:

$\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$  est de structure orthorhombique,  $\beta\text{-La}_2\text{S}_3$  elle est de structure monoclinique ou peut la trouvé souvent triclinique, elle se forme dans des températures plus élevées,  $\delta\text{-La}_2\text{S}_3$  c'est une phase intermédiaire de structure cubique à face centrée [3]

Dans notre travail on s'intéresse beaucoup plus à la phase  $\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$ , car c'est la phase la plus stable parmi les autres phases ainsi à cause de sa basse température comparant aux autres, ainsi que l'importance de ces différentes propriétés dans différents domaines d'application [5].

### I.2. Protocole Expérimentale

#### I.2.1 Principe de la méthode du spray pyrolyse

Dans ce travail, les couches minces de sulfure de lanthane ( $\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$ ) ont été synthétisées en utilisant le spray pyrolyse à pompe en mode de la seringue (SPSP), (modèle n° HO-TH-04, Holmarc Ltd). Il s'agit d'une méthode pour synthétiser des films minces à faible coût ; un gaz porteur et un atomiseur d'injection sont utilisés pour pulvériser la solution de base des réactifs chimiques en forme de gouttelettes très fines.

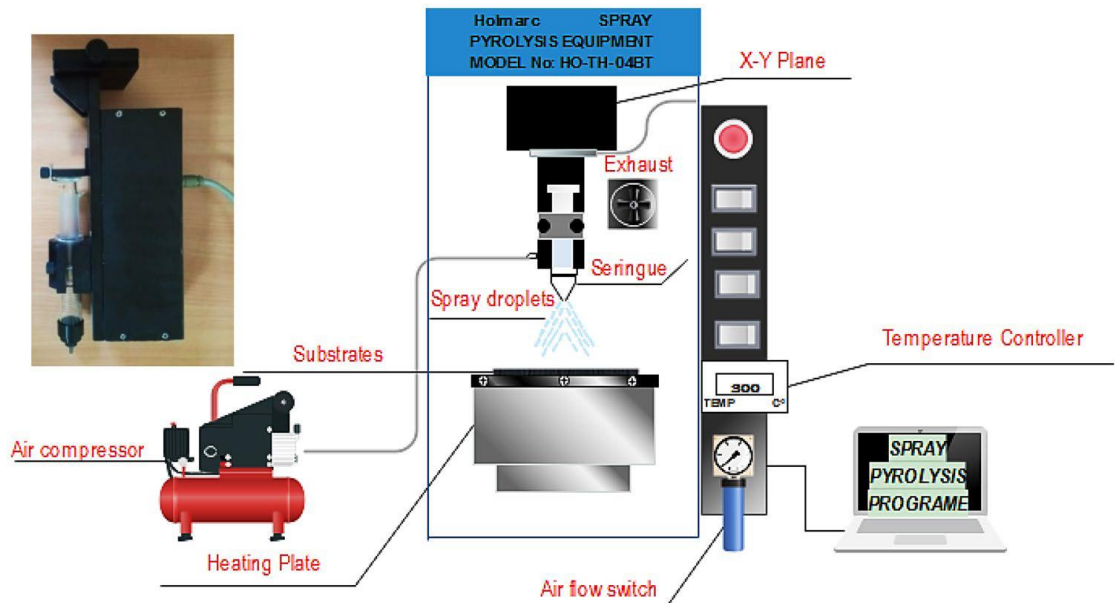
Le dispositif expérimental utilisé lors de la synthèse des couches minces  $\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$  est illustré dans le schéma descriptif dans (Fig.1).

Le système SPSP est composé de quatre principaux éléments : un régulateur de température PID, une plaque chauffante qui peut atteindre 500 °C, une unité de débit de gaz et une pompe à seringue d'injection montée de façon perpendiculaire aux échantillons et dont la distance entre l'extrémité de l'atomiseur et le substrat est fixée à 13 cm.

## Chapitre I Elaboration et étude du sulfure de lanthane par la méthode de Spray Pyrolyse

La tête de de pulvérisation est en mouvement et peut se déplacée dans les directions X et Y sous le contrôle d'un simulateur.

L'approche de la pulvérisation et le temps de dépôt ont été gérés par un logiciel de simulation connecté avec la machine.

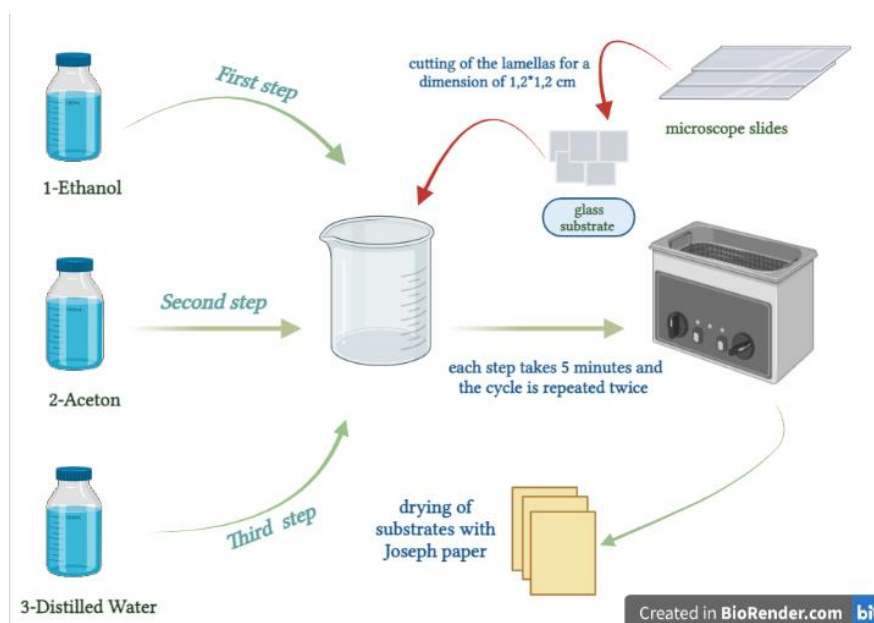


**Figure 1:** Schéma représentatif du dispositif utilisé pour la synthèse des couches minces de  $\text{La}_2\text{S}_3$  [6].

### 1.2.2 Synthèse des couches minces à base de sulfure de lanthane

Les couches minces de sulfure de lanthane ont été déposés sur des substrats en verre optique de dimensions (1,2x1,2cm), afin d'éviter toute contamination,

Les substrats doivent être proprement nettoyés et sécher, (fig.2) représente les étapes de nettoyage de ces substrats au niveau de notre laboratoire.



**Figure 2:** Schéma illustratif des étapes de nettoyages des substrats pour dépôt des couches minces de sulfure de lanthane.

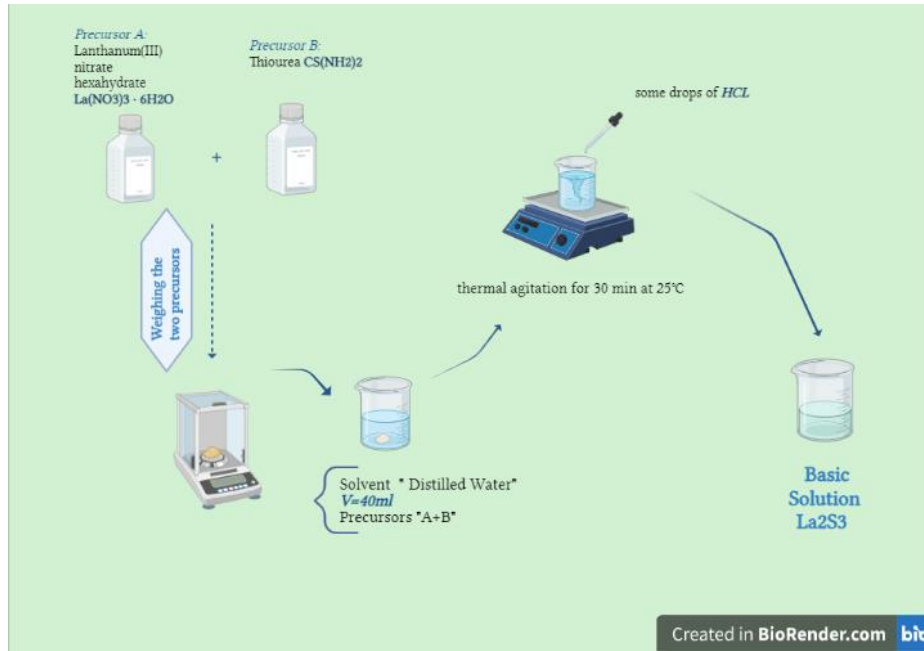
Après la préparation des substrats, nous entamons la procédure de préparation de solution à base des réactifs de base pour l'obtention des couches minces de sulfure de lanthane, comme le montre (fig.3).

Tout d'abord les précurseurs utilisés dans ce procédé sont les suivants :

-Le nitrate de lanthane ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et la thio-urée ( $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ) de la compagnie Sigma-Aldrich et de pureté de 99% ont été utilisés comme réactifs clé pour le lanthane (La) et le sulfure (S), respectivement, afin de synthétiser l' $\alpha$ - $\text{La}_2\text{S}_3$  phase, le solvant utilisé est l'eau distillé.

# Chapitre I Elaboration et étude du sulfure de lanthane par la méthode de Spray Pyrolyse

-Le rapport molaire [S] : [La] varie de 5 à 11 avec la variation de la masse de thio-urée de 0,12 à 0,19 M, La masse molaire du lanthane a été maintenue constante à 0,024 M.



**Figure3:** Schéma représentatif du protocole de préparation de la solution de base pour lanthane sulfure.

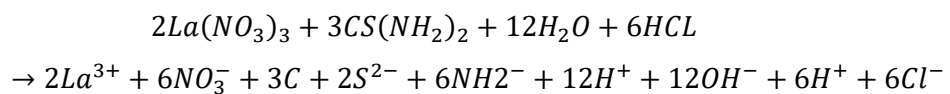
## I.2.3 Mécanisme de formation des couches minces à base de sulfure de lanthane

Tout au long de l'expérience, la température de dépôt a été maintenue  $300^\circ C$ , et la distance entre l'atomiseur de la seringue et les substrats a été fixé à 13 cm.

La formation du matériau commence par les réactions qui se produisent dans la solution de base lors de la synthèse de l' $\alpha-La_2S_3$ .

Le précurseur d'ions de lanthane ( $La(NO_3)_3$ ), et le précurseur de l'ion sulfure  $CS(NH_2)_2$  ; ont été dissous pour produire leurs ions respectifs.

Le processus de production des ions de lanthane et de sulfure peut être illustré comme le démontre l'équation qui suit [6] :





## Chapitre I Elaboration et étude du sulfure de lanthane par la méthode de Spray Pyrolyse

Au cours d'interaction des ions entre eux, la molécule est créée par le processus des réactions suivantes :

- $2La^{3+} + 6Cl^{-} \rightarrow 2LaCl_3$  Formation de chlorure de lanthane
- $3S^{2-} + 6H^{+} \rightarrow 3H_2S$  Formation de l'hydrogène sulfuré
- $6NH_2^{-} + 12H^{+} \rightarrow 6NH_4^{+}$  Formation des ions d'ammonium
- $6NO_3^{-} + 6NH_4^{+} \rightarrow 6NH_4 + NO_3$  Formation des nitrates d'ammonium
- $3C + 12OH^{+} \rightarrow 3COH_4$  Formation de l'acide orthocarbonique
- $3C(OH_4) \rightarrow 3H_2CO_3 + 3H_2$  Décomposition de l'acide

orthocarbonique en acide de carbone et de molécule d'eau.

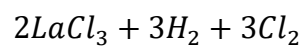
Enfin, les produits suivants sont formés lors de la réaction :



Ces composants présents dans la solution, lorsqu'ils sont pulvérisés sur une surface de substrat chaud, provoquent une réaction thermique entre le produit et le substrat.

Une réaction thermique survient entre  $LaCl_3$  et le  $3H_2S$  ce qui entraîne la formation de  $\alpha$ - $La_2S_3$ .

La constitution du sulfure de lanthane est assurée par la réaction thermique résultante du dépôt réalisé sur un substrat chaud selon l'équation suivante [6] :



### I.3. Résultat et discussion

Dans l'objectif d'étudier les différentes propriétés physico-chimique des couches minces de lanthane de sulfure obtenus par la méthode de spray pyrolyse une série d'analyse physico-chimique. La nature cristalline, la structure et la pureté de la phase des couches minces du  $\alpha$ -La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> tel que synthétisé ont été étudiées par diffraction des rayons X (DRX) en utilisant un BRUKER D8 Avance avec un rayonnement Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ).

Le diagramme des diffractions des rayons X a été enregistré dans l'intervalle angulaire de  $\theta \sim 20$  à  $45^\circ$  avec un pas de  $0,02^\circ$  ; les mesures de la spectroscopies photoélectrons des rayon X (XPS) ont été réalisées à l'aide de l'appareil "Omicron DAR 400 dual anode Mg/Al X-ray source", le spectre Mg-K $\alpha$  ( $h = 1253,6 \text{ eV}$ ) a été utilisée dans ce cas pour enregistrer les spectres XPS, la tension de l'anode et le courant d'émission étant réglés à 15 Kv et 15 mA, respectivement ( $P = 225 \text{ W}$ ).

Un microscope à force atomique Flex-Axiom Nanosurf (AFM) équipé du contrôleur C3000 puissant a été utilisé pour déterminer la topographie ainsi que la texture de la surface des films, Les images AFM ont été traitées à l'aide du logiciel d'analyse de données Gwyddion et les valeurs statistiques ont été calculées de la même manière.

Cependant, les propriétés optiques des films ont été étudiées à l'aide du spectromètre Perkin-Elmer Lambda 950 UV-Vis-NIR.

L'analyse PIXE a été réalisée à l'Institut Ruđer Bošković de Zagreb, en Croatie. Afin d'irradier La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> qui avaient été produits sur du verre avec un rapport [S] : [La]=5 et 11 ; un faisceau de protons de 2 MeV délivré par un Tandétron de 1 MeV a été utilisé pour irradier les couches de La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Le faisceau a été colmaté en un point de 3 mm de diamètre sur la cible à l'intérieur de la chambre à vide, à l'intérieur de la chambre à vide. (Fig.4) montre la chambre expérimentale standard de l'IBA.

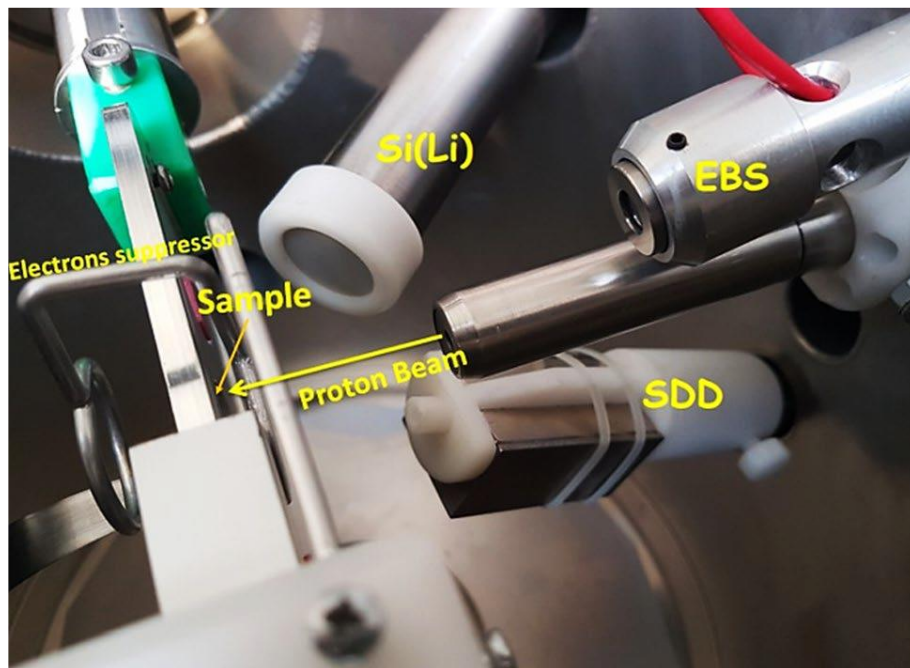
L'installation se compose principalement de deux détecteurs de rayons X et d'un détecteur à barrière de surface utilisé pour l'EBS, le premier détecteur de rayons X est un détecteur de dérive au silicium SDD (Vitus H20, KETEK GmbH), placé à  $150^\circ$  du faisceau incident avec

## Chapitre I Elaboration et étude du sulfure de lanthane par la méthode de Spray Pyrolyse

une surface active de  $10 \text{ mm}^2$  et une fenêtre Be de  $8\text{-}\mu\text{m}$ , ce détecteur est utilisé pour la gamme des basses énergies.

Le deuxième détecteur de rayons X est un détecteur Si(Li) placé à  $135^\circ$  (SSL80165, Canberra) avec une surface active de  $30 \text{ mm}^2$  et une fenêtre Be de  $25\text{-}\mu\text{m}$  d'épaisseur, un filtre Mylar de 275 est placé devant le détecteur pour absorber les rayons X de faible énergie, ce qui rend ce détecteur plus efficace pour la détection des raies supérieures à  $3,5 \text{ keV}$ .

Le spectre d'énergie a été collecté par une chaîne de traitement du signal et les données finales ont été analysées à l'aide du logiciel GUPIXWIN.



**Figure 4:** Dispositif expérimental dans la chambre IBA standard pour les mesures PIXE et RBS de laboratoire de l'institut Ruđer Barković, Zagreb, Croatie [6]

### I.3.1 Propriétés structurales

(Fig. 5) présente les diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces de sulfure de lanthane avec les différents rapports molaires [S] : [La] = 5 et 11.

Les deux échantillons synthétisés par la spray pyrolyse révèle un comportement polycristallins, représenté sous forme de plusieurs pics correspondant aux plans (200), (111), (112), (203), (105), (204) et (115) ; ces plans sont tirés par correspondance aux cartes JCPDS n° : c73-957 et C71-2349, ce qui indiquent la présence de la phase de  $\alpha$ -La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> avec une structure cristalline orthorhombique, appartenant au groupe spatial (Pnma).

Les paramètres de réseau calculés à l'aide les résultats obtenus par DRX sont :

$$a = 7,66 \text{ \AA}, b = 4,22 \text{ \AA}, c = 15,95 \text{ \AA}.$$

Une variété d'orientations préférentielles a été démontré par les intensités relatives des pics indiqués, qui varient considérablement d'un échantillon à l'autre.

Les diagrammes de diffraction ne montrent aucune trace d'oxysulfure de lanthane ou d'autres oxydes, telles que La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou des ternaires La-S-O.

L'un des pics de diffraction reste non indexé et il est indiqué par une marque "\*" à  $2\theta = 27,2^\circ$  correspond bien à la phase LaS<sub>2</sub>, l'intensité de ce pic diminue, et une intensité de diffraction plus forte est observée le long du plan (111), ce qui explique que l'échantillon a eu une synthèse plus préférentielle.

(Fig.5) révèle qu'à mesure que le rapport de masse augmente, le pic de diffraction correspondant au plan (111) diminue ; ce plan se déplace légèrement vers des angles plus élevés, ce qui indique une réduction de l'espacement du réseau cristallin (espace inter-planaire) de l' $\alpha$ -La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ; ce comportement est probablement dû à la concentration en sulfure.

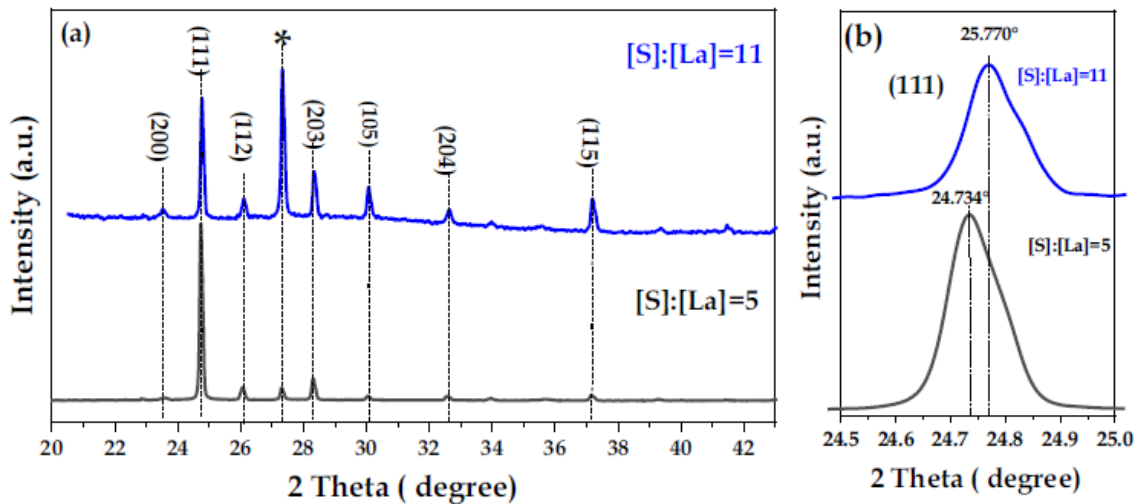
La taille moyenne des cristallites D des couches minces d' $\alpha$ -La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> a été calculée à l'aide de la formule de Scherrer[7] :

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta}$$

D'où  $\lambda$  (1.5406 Å pour Cu ( $K\alpha$ )) correspond à la longueur d'onde des rayons X,  $\theta$  est l'angle de diffraction, et  $\beta$  est la largeur totale du pic de diffraction à la moitié de son intensité maximale.

Pour les rapports 5 et 11, il a été déterminé que la taille des cristallites des films  $\alpha$ -La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> pour le plan (111) était respectivement de 51,43 nm et 34,88 nm.

Des valeurs similaires d'environ 46 nm ont été obtenues par Patil et al [8] pour les films  $\alpha$ -La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> produits par la technique SILAR.



**Figure 5:** Diffractogramme des rayons X pour les couches minces de lanthane de sulfure alpha synthétisé par la méthode de spray pyrolyse pour les différents rapports molaires. (b) pic agrandi de 2  $\theta$  à 24 et 25,6 degrés. (\*) marquent les pics (phase LaS<sub>2</sub>)[6].

### I.3.2 Propriétés morphologique et microstructurale

Afin d'analyser la morphologie de la surface de dépôt ainsi que sa microstructure, l'étude de la rugosité est une étude primordiale, cette dernière ne peut être déterminée qu'à l'aide d'éléments statistiques et elle a été examinée en termes de paramètre RMS (root mean square).

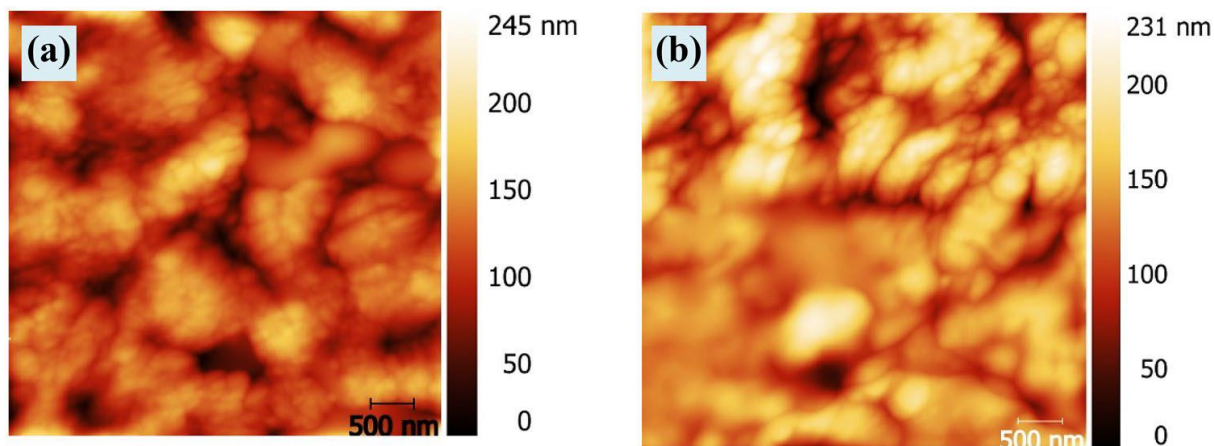
(Fig.6) montre les images AFM des deux échantillons La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> avec un rapport de 5 et 11.

Ces topographies de surface montrent que la surface est constituée de grains qui se sont développés perpendiculairement.

Elles montrent également que la surface de l'échantillon de rapport de 5 est plus poreuse comparant à l'autre échantillon, il convient de noter que la valeur RMS la plus élevée indique

une surface très poreuse; les valeurs RMS sont estimées à 82,5 nm et 47,5 nm, respectivement, pour échantillons de rapport 5 et 11.

Le film ayant le rapport 11 présente des grains plus gros que le film ayant le rapport 5, ce qui laisse supposer des coalescences plus fortes.



**Figure 6:** Images représentant la formation 2D ( $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$  en mode Taiping) pour les deux rapports molaires  $[\text{S}]/[\text{La}]=5$  et  $[\text{S}]/[\text{La}]=11$ , respectivement [6]

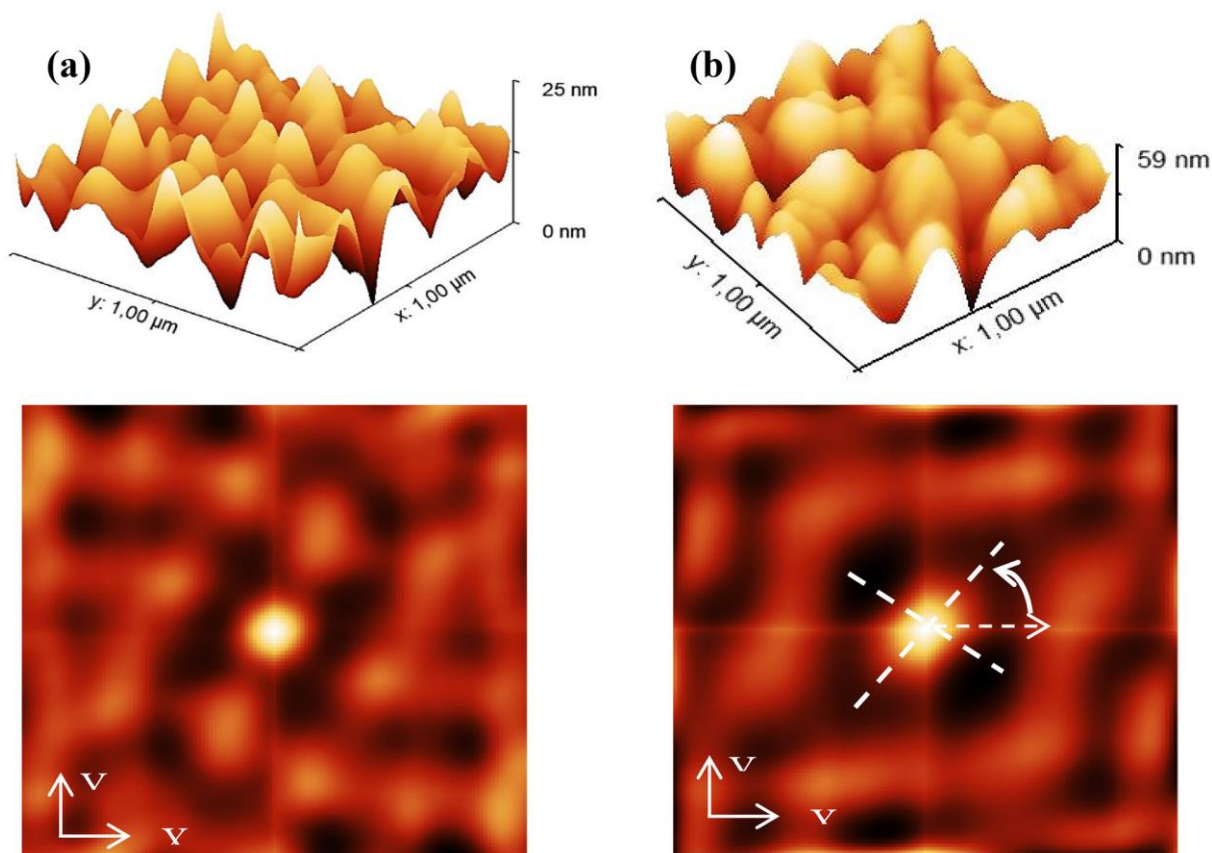
(Fig.7) montre une vue de profil de la tache centrale des images d'autocorrélation utilisées pour déterminer la granulométrie des films.

La taille des grains des films est représentée par un pic dont la largeur est égale à la moitié de la hauteur. Le film avec un rapport molaire 5 présente des grains de taille moyenne de 100 nm ( $dx = 100$  nm, le long de l'axe X et  $dy = 105$  nm le long de l'axe Y).

Ces grains forment des îlots sphériques, ces valeurs sont similaires à celles des couches de  $\text{Cu}_x\text{S}$  dans la littérature [9].

Selon l'image d'autocorrélation, le film de rapport 11 ( $dx = 111,5$  nm le long de l'axe X et  $dy = 134,5$  nm le long de l'axe Y) est composé de grains plus gros, plus élastiques, plus gros et plus petits, cela s'explique par le fait que, lors de la croissance de la couche, il y a une forte coalescence entre les grains, ce qui les fait se chevaucher.

Ce phénomène explique comment un film mince produit une couche avec moins de porosité.



**Figure 7:** Images représentant la formation 3D ( $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$  en mode autocorrélation) pour les deux rapports molaires  $[\text{S}]/[\text{La}]=5$  et  $[\text{S}]/[\text{La}]=11$ , respectivement [6]

### I.3.3 Composition chimique

#### I.3.3.1 Spectroscopie des photoélectrons induits par les rayons X

La composition chimique de la surface des films synthétisés a été caractérisée par analyse XPS avant (films tels que déposés) et après traitement par pulvérisation d'ions Ar (films nettoyés).

Le protocole de traitement a été réalisé comme décrit par Bouslama et al [10]. L'objectif était d'éliminer les couches de contamination qui se forment pendant l'exposition à l'air des films de  $\text{La}_2\text{S}_3$ .

Le film de  $\text{La}_2\text{S}_3$  tel que déposé avec le rapport  $[\text{S}] : [\text{La}] = 5$  a été sélectionné pour cette mesure pour la nécessité d'étude de leur composition chimique.



## Chapitre I Elaboration et étude du sulfure de lanthane par la méthode de Spray Pyrolyse

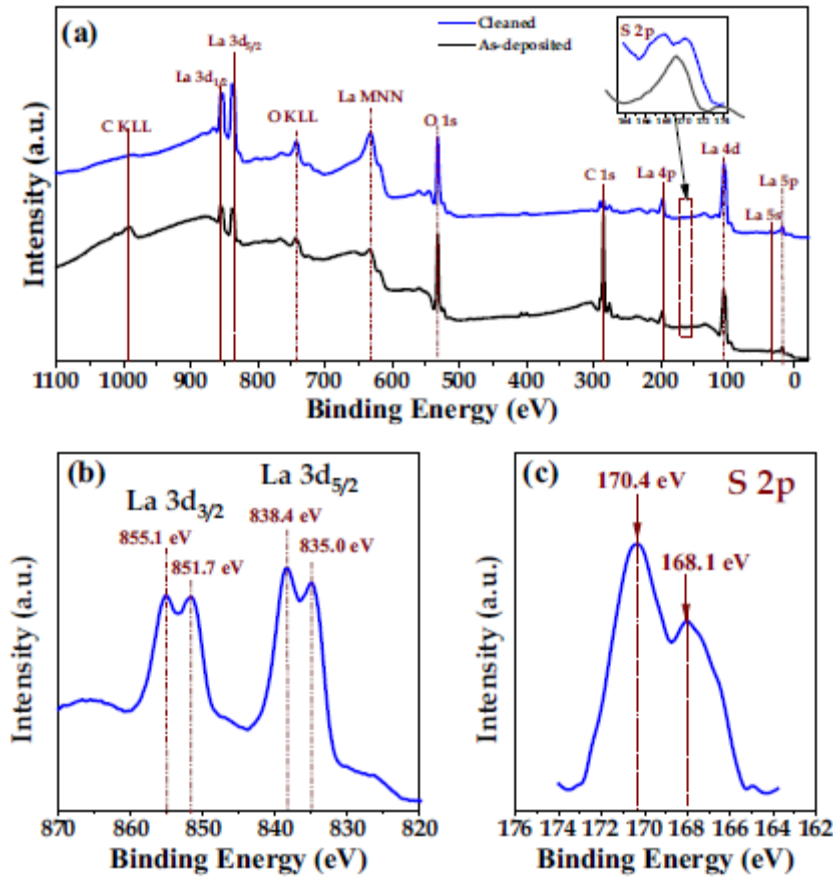
Les spectres XPS des surfaces La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sont présentés dans (Fig.8), les pics photo électroniques du niveau du cœur (La 3d, O 1 s, S 2 s, La 4d, La 5 s et La 5p doublés) et les pics de transition Auger (La MNN et O KLL) liés au composé La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sont bien identifiables.

En outre, la réduction significative des signaux C 1s et C KLL correspondant au carbone adventif après le traitement indique que la surface est relativement propre. En outre, les Fig., montrent les spectres XPS de haute résolution du film La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nettoyé correspondant à La 3d doublé (La 3d<sub>3/2</sub> et La<sub>3d5/2</sub>) et S 2p, respectivement.

La figure.8 montre un pic principal de La 3d<sub>5/2</sub> à 838,4 eV, attribué aux ions La<sup>3+</sup> accompagné d'un épaulement à 835,0 eV dû aux liaisons La<sup>0</sup> [11].

D'autre part, la Fig. 6c présente un pic principal de à 170,4 eV dû au chevauchement entre S 2p<sub>1/2</sub> et S 2p<sub>3/2</sub> et attribué au groupe SO<sub>3</sub> accompagné d'un épaulement à 168,1 eV dû à S 2p de S<sup>2-</sup> dans les liaisons La-S [11].





**Figure 8:** Spectres XPS des couches minces de La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (pour le rapport [S] : [La] = 5) enregistrés avant (As-déposé) après traitement par pulvérisation d'ions Ar (nettoyé) en utilisant la ligne d'excitation Mg-K $\alpha$  ( $h\nu = 1253,6$  eV). (a) Spectres d'étude ; (b) et (c) S Spectres à haute résolution des pics du niveau de cœur La 3d et S 2p doublés correspondant aux couches minces La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nettoyés[6].

### I.3.3.2 Analyse par la méthode de PIXE (Particle-induced X-ray emission)

Des mesures d'émission de rayons X induite par des particules (PIXE) ont été effectuées pour examiner la composition élémentaire de nos échantillons ainsi que d'autres contaminations.

Les spectres de rayons X typiques enregistrés pour les échantillons de La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sont présentés dans (Fig.9) ; seules les données du détecteur SDD ont été analysées en raison de la faible gamme d'énergie des deux éléments à quantifier (K $\alpha$  (S) = 2,3 keV et L $\alpha$  (La) = 4,6 keV).

## Chapitre I Elaboration et étude du sulfure de lanthane par la méthode de Spray Pyrolyse

Le spectre PIXE montre des pics correspondant aux rayons X émis par les éléments du substrat et du film déposé. Les intensités des raies de rayons X des éléments présents dans l'échantillon montrent que ceux-ci sont distribués en fonction de leurs rapports stœchiométriques.

L'intensité intégrale de La-L $\alpha$  pour [S] : [La] = 5 est plus élevée que [S] : [La] = 11, tandis que S-K $\alpha$  pour [S] : [La] = 5 est plus faible que [S] : [La] = 11. Le spectre PIXE étant équipé d'un détecteur SDD, les raies de rayons X de l'élément La sont détectées par L $\gamma$ 2.

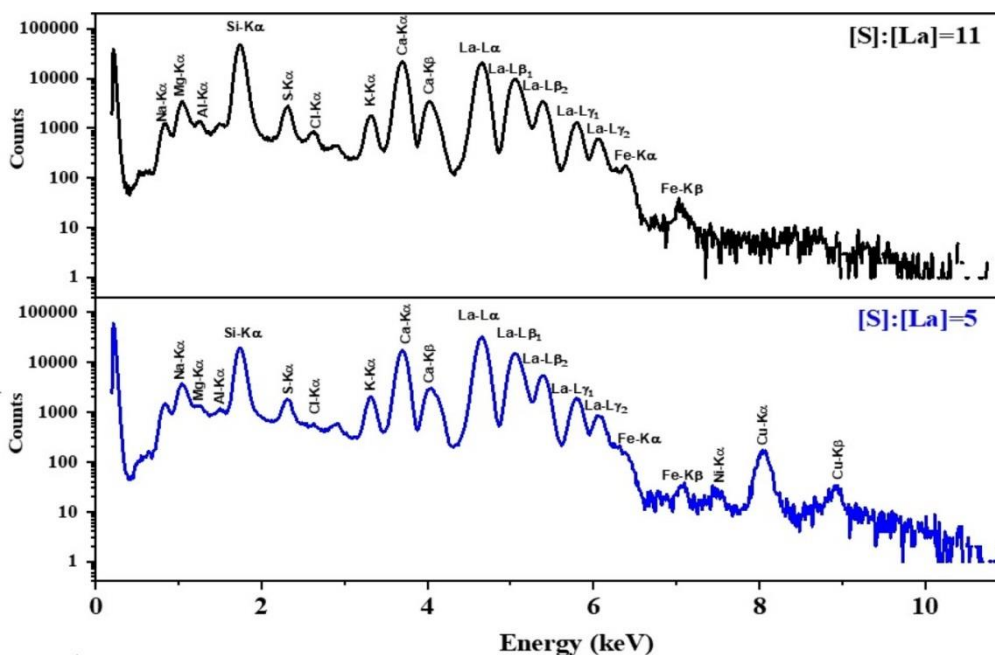
En outre, des traces de Na, Ca, Fe et Cu sont également observées sous forme de raies de rayons X dans les spectres PIXE en raison de la contamination de la surface du substrat ou des impuretés présentes dans les solutions.

La concentration élémentaire de La et de S dans les films La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en termes de ppm (parties par million) est présentée dans le tableau 1.

**Tableau 1:** Représentation des concentrations des éléments du sulfure et lanthane présent les échantillons des deux rapports.

Samples	S(PPM)	La(ppm)
[S] :[La]=5	4211	536012.9
[S] :[La]=10	7412.7	374662.2

La validation de la méthode a été effectuée en analysant l'étalon de référence certifié NIST 620, la valeur mesurée est en bon accord avec la valeur certifiée (Fig.9).



**Figure 9:** Spectre obtenu par la méthode de PIXE pour les échantillons des couches minces de  $\text{La}_2\text{S}_3$  pour les deux différents rapports molaires [6].

### 1.3.4 Propriétés optique

#### 1.3.4.1 Spectroscopie infra-rouge par transformée de Fourier (FTIR)

La (Fig.10) présente les spectres FTIR des couches minces  $\text{La}_2\text{S}_3$  élaborer par spray pyrolyse, pour les deux rapports molaires [S] : [La] = 5 et [S] : [La]=11.

L'analyse a été effectuée pour identifier les groupes fonctionnels dans les couches minces, le spectre FTIR montre plusieurs pics de transmission à  $597,26 \text{ cm}^{-1}$  (sulfure métallique La-S),  $839 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{La}_2\text{S}_3$  avec  $\text{SO}_3^{-2}$  adsorbé), une petite bande dans la gamme de  $3200\text{-}3631,27 \text{ cm}^{-1}$ , qui est une indication de la vibration d'étirement O-H, et une bande dont le centre se situe à  $1636 \text{ cm}^{-1}$  qui indique un mode de vibration de flexion H-O-H distinctif [12], [13].

En outre, la bande la plus forte du spectre à  $597,26 \text{ cm}^{-1}$  correspond à des composés sulfurés, probablement en raison des vibrations d'étirement de  $\text{La}_2\text{S}_3$ .

Les pics entre  $500$  et  $650 \text{ cm}^{-1}$  sont attribués aux vibrations métal-soufre, selon Kim et ses collaborateurs [14].

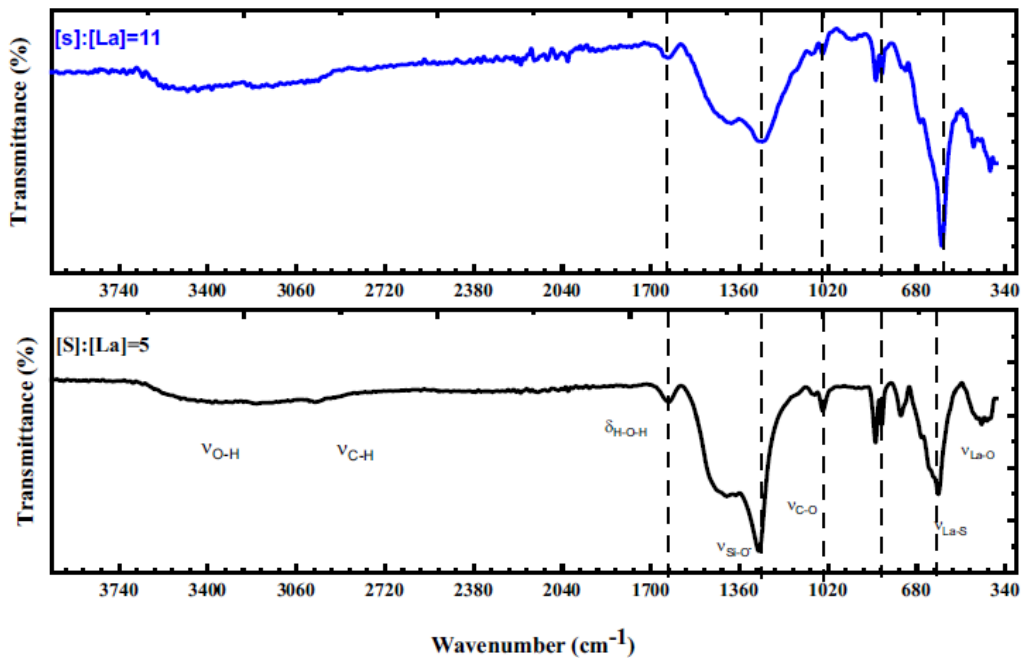
Par conséquent, le spectre FTIR présenté dans (Fig.10) est cohérent avec le spectre de  $\text{La}_2\text{S}_3$  qui a été caractérisé précédemment par Rashidi Nodeh et al [12].

## Chapitre I Elaboration et étude du sulfure de lanthane par la méthode de Spray Pyrolyse

Il convient de noter que les positions des pics dans le spectre FTIR n'ont pas été affectées par le rapport molaire, cependant, lorsque le rapport de 11 à 5, l'intensité des vibrations a diminué, ce qui indique qu'il y a plus d'éléments fonctionnels dans le matériau.

Une bande dans la région  $490-689\text{ cm}^{-1}$ , qui indique des vibrations d'étirement La-S [13], est devenue plus étroite avec l'augmentation des éléments sulfureux.

Enfin, les films contenaient également des espèces liées au carbone, comme en témoignent les bandes centrées sur l'axe de l'atome  $1020\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations C-O [15].



**Figure 10:** Spectre d'analyse FTIR pour les couches minces de  $\text{La}_2\text{S}_3$  synthétiser par la méthode de spray pyrolyse pour les échantillons à différents rapports molaires.

### 1.3.4.2 l'analyse par UV-Visible

Les spectres de transmittance des couches minces de  $\text{La}_2\text{S}_3$  avec des rapports 5 et 11 sont montrés dans les Fig. 11(a, c).

La caractérisation optique des couches minces a été effectuée afin d'explorer la relation entre l'énergie de la bande interdite des films synthétisés et l'effet du changement de l'élément du sulfure.

## Chapitre I Elaboration et étude du sulfure de lanthane par la méthode de Spray Pyrolyse

Les spectres de transmittance des couches ont été mesurés entre les longueurs d'onde de 300 et 1000 nm.

La transparence des deux films est élevée, environ 65% dans l'intervalle 600-100 nm. Remarquablement, aucun des deux spectres n'a montré le phénomène des franges d'interférence en transmittance, certainement en raison de l'épaisseur et de l'homogénéité qui peuvent contribuer à une diffusion/absorption importante dans le film [15].

On peut voir dans les Fig. 11(b, d) (diagrammes de Tauc), à mesure que la teneur en sulfure augmente (de rapport 5 au rapport 11), le bord d'absorption (380 nm) s'est déplacé vers la plage de longueurs d'onde inférieure.

L'énergie de la bande interdite ( $E_g$ ) a pu être prédite à partir des spectres de transmittance optique en calculant le coefficient d'absorption à l'aide de l'équation de Tauc[10] :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

D'où est le coefficient de photo-absorption,  $h$  est la constante de Plank,  $\nu$  est la fréquence des photons, et  $E_g$  est la bande interdite énergétique (eV).

La variation de  $(\alpha h\nu)^2$  avec l'énergie du photon  $h\nu$  pour les couches  $\text{La}_2\text{S}_3$  de rapport 5 et 11 est illustrée à la Fig. 11(b, d).

Il a été observé que les tracés de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  sont presque linéaires sur une large gamme d'énergies de photons, indiquant des transitions de type direct.

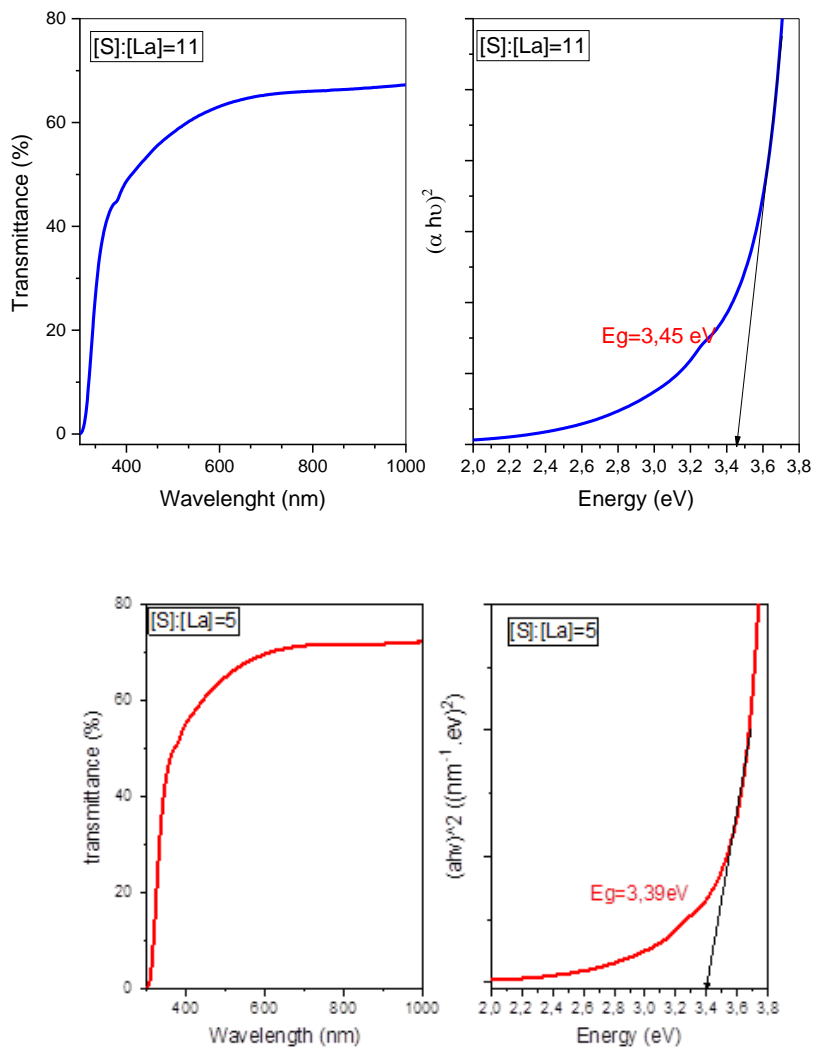
Les interceptes (extrapolations) de ces tracés (lignes droites) sur l'axe de l'énergie ( $\alpha = 0$ ) donnent les bandes interdites d'énergie du tracé.

La bande interdite d'énergie était, on s'attendait à ce que la bande interdite soit  $E_g = 3,39$  et  $3,45$  eV pour les rapports 5 et 11, respectivement ; cette valeur est nettement plus élevée que celle rapportée par Biswas et Varadaraju [16] et Bagde et al. [3].

Cela pourrait s'expliquer par le processus de dépôt et aux précurseurs utilisés, Yan-chao et al [17], Marin et al [18], Zhang et al [11], et Coussens [19] indiquent que les sulfures de lanthanide ont des bandes interdites de 2,5 eV, ou plus jusqu'à 4,02 eV.

## Chapitre I Elaboration et étude du sulfure de lanthane par la méthode de Spray Pyrolyse

Nos résultats sont comparables à ceux rapportés dans la littérature et pour les couches minces de  $\text{La}_2\text{S}_3$  synthétisés à l'aide d'une approche en phase liquide, qui présentent une large bande interdite [18].



**Figure 11:** Spectre de transmittance et le tracé de Tauc pour les couches minces de  $\text{La}_2\text{S}_3$ , (a, b) [S]/[La]=5 ; (c, d) [S]/[La]=11.

### I.4 Conclusion

Les couches minces de disulfure de lanthane ont été élaborées par voie chimique tels que le spray pyrolyse à base de seringue à pompe. Pour produire de  $\text{La}_2\text{S}_3$  à partir de deux précurseurs, le nitrate de lanthane ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), et la thio-urée ( $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ).

L'analyse structurelle indique des films poly cristallins orthorhombiques de  $\text{La}_2\text{S}_3$  dans la phase  $\alpha$  ; les films présentant un rapport molaire élevé  $[\text{S}] : [\text{La}] = 11$  également une phase ( $\text{LaS}_2$ ). La composition chimique de  $\text{La}_2\text{S}_3$  été vérifiée par XPS et FTIR, la présence de La et de S dans des rapports stœchiométriques dans les films  $\text{La}_2\text{S}_3$  a été approuvé. Les images AFM ont montré que la taille des grains augmentait avec la concentration en sulfure. La bande interdite a augmenté de 3,39 à 3,45 eV avec l'augmentation de la teneur en sulfure, pour le rapport 5 et le rapport 11 respectivement, cependant, la transmittance diminue légèrement. Dans l'ensemble, cette approche peut être utilisée comme un système prometteur à faible coût pour la synthèse des couches minces.

## **Chapitre II.**

# **Elaboration et étude du sulfure d'étain par la méthode de Spray Coating.**



## Chapitre II. Elaboration et étude du sulfure d'étain par la méthode de Spray Coating.

### II.1. Introduction

Dans ce travail le sulfure d'étain a été élaborer grâce à la méthode de revêtement thermique (Spray Coating). Le premier point sera sur les généralités du le sulfure de l'étain et ces différentes structures. En second lieu nous allons présenter le Procces de synthèse des couches minces du disulfure d'étain par la méthode de pulvérisation thermique depuis la préparation de solution jusqu'au l'obtention des couches minces de ce matériau. Ainsi qu'on explorant les différents résultats obtenues en les discutant profondément pour en mettre en vue les diveres propriétés physico-chimique inique de  $\text{SnS}_2$ . On conclut par une conclusion qui va résumer le travail abordé dans ce chapitre.

### II.2. Généralités sur le sulfure d'étain

Le sulfure d'étain également appelé stannite, est un composé chimique binaire composé d'atomes d'étain (Sn) et de soufre (S), avec la formule chimique  $\text{SnS}$ , ainsi qu'il appartient à la famille des sulfures métalliques [20].

Le sulfure d'étain peut exister sous différentes sulfure binaire d'étain et cela dépend de sa composition chimique stœchiométrique (rapport atomique  $\text{Sn/S} = 1:1$ ) ou non-stœchiométrique (avec des variations dans le rapport  $\text{Sn/S}$ ). La composition exacte peut avoir un impact sur les propriétés du matériau. [21] .

Ce matériau peut exister sous différentes formes stœchiométriques tels que le mono sulfure d'étain  $\text{SnS}$ , c'est le composé le plus courant et le plus stable,  $\text{SnS}_2$  le disulfure d'étain est un matériau bien connu pour ces propriétés optique et électrique importante, et au final le  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  et le  $\text{SnS}_4$  [20]

Le disulfure d'étain présente différentes propriétés chimiques et physiques en fonction des conditions d'élaboration, ainsi que diffères applications dans plusieurs domaines, notamment la science des matériaux, la chimie, l'optoélectronique, l'industrie du verre, et bien d'autres [22].

### II.2.1 Différents propriétés physico-chimique du matériau

Dans ce travail nous intéressons plus exactement à l'une des phases du sulfure d'étain qui est le disulfure d'étain  $\text{SnS}_2$ .

Le disulfure d'étain est un composé chimique formé (Sn) et de soufre (S) dans une proportion de deux atomes de soufre pour chaque atome d'étain.

Il présente aussi des propriétés physico-chimique très intéressantes tel que :

- Propriétés physiques et morphologiques :
  - Le  $\text{SnS}_2$  est généralement sous forme de couches minces de structure hexagonale stable à de base températures.
  - Il peut former des couches minces, ainsi 'au formes de nano poudres [23] .
- Propriétés optiques :
  - Il possède des propriétés optiques importante dans la recherche , de bande interdite directe d'environ 2,2 à 2,4 (eV)[24] , en fonction de son épaisseur ce qui signifie qu'il peut absorber et émettre de la lumière dans le spectre visible et infrarouge.
- Propriétés électriques :

Le  $\text{SnS}_2$  en couches minces peut être intrinsèquement semi-conducteur, mais il peut également modifier ce comportement pour un semi-conducteur de type n ou p et cela dopent don son élément de dopage adéquat; cela lui permet d'être flexible afin d'être utilisé dans des dispositifs électroniques tels que des transistors à couche mince [25].

Il est important de noter que les propriétés spécifiques du  $\text{SnS}_2$  peuvent varier en fonction de facteurs tels que la pureté du matériau, la méthode de synthèse et les conditions expérimentales.

### II.3. Protocole expérimentale

#### II.3.1. Principe de la méthode du Spray Coating

Les couches minces de  $\text{SnS}_2$  ont été synthétisées par la méthode de spray coating qui consiste à déposer des couches minces par revêtement thermique à l'aide d'un gaz porteur.

Le dépôt par revêtement thermique nous permet d'obtenir des couches minces uniforme, avec une adhérence intéressante, un taux de porosité négligeable et un parfait contrôle de l'épaisseur des couches minces.

Notons bien que le cout de fabrication de cette méthode et assez faible avec la possibilité de production a long échelles, ainsi que la rapidité de production, une température de déposition et de recuit inferieures comparant à la méthode de spray pyrolyse [26]

Le concept de dépôt des couches minces via la méthode de revêtement est assez simple et consiste à pulvériser une solution aqueuse afin d'assurer l'adhérence du film sur le substrat.

La solution se compose d'un solvant qui est souvent l'eau ou bien l'alcool, cela dépend de la solubilité du matériau à vouloir déposer, ainsi que les réactifs de bas qui constituent le matériau final.

Cette dernière, est mise dans un récipient avec un nozzel en sortie afin qu'elle puisse être pulvérisé sur le substrat à l'aide d'un gaz porteur contrôler par une certaine pression.

Le substrat est porté sur une plaque chauffante avec une température bien contrôlé.

Le dépôt des couches minces par la méthode du spray coating est parfaitement contrôlé par différents paramètres important, afin d'obtenir une épaisseur uniforme sans aucun défaut tels que :

- Distance entre le nozzel et le substrat.
- Diamètre du nozzel.
- Températures de déposition.
- Temps de déposition [27], [28] [29], [30]

Dans notre travaille on a opté à étudier quelques paramètres de dépositions tels que le temps de déposition ainsi que la température de déposition afin de savoir l'effet de chaque paramètre sur la couche mince du matériau.

### II.3.2. Choix de solvant et préparations de la solution du départ.

Pour la préparation de la solution de départ, le chlorure d'étain ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) de la masse moléculaire 225.6466 g/mol et la thio-urée ( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ) de la masse moléculaire 76.1209 g/mol

ont été choisis comme précurseurs de départ, on a choisi les précurseurs à base de chlorure afin de performer les propriétés électriques du produit final, ainsi que la thio-urée grâce à sa disponibilité et son faible coût, aussi car elle est soluble dans le milieu aqueux.

Comme solvant on a préféré le méthanol car il nous facilite la solubilité des réactifs chimiques choisis, on doit noter que le choix de solvant est important qu'il a un effet sur la formation du film et de la phase cristallographique qu'on veut obtenir [31]

Alors pour la préparation de la solution 0,05M du chlorure d'étain et 0,1M de la thiourée ont été dissous dans 20 ml de méthanol, ainsi que quelques gouttes d'HCL ont été ajoutées au mélange ci-dessus pour empêcher l'hydrolyse de  $\text{SnCl}_2$ . La solution obtenue a ensuite été agitée pendant 30 minutes dans un agitateur magnétique, ce qui a permis l'obtention d'une solution transparente, comme le montre (Fig.12).



**Figure 12:** Solution transparente initial utilisé pour la synthèse des couches minces de  $\text{SnS}_2$ .

### II.3.3 Protocole expérimentale

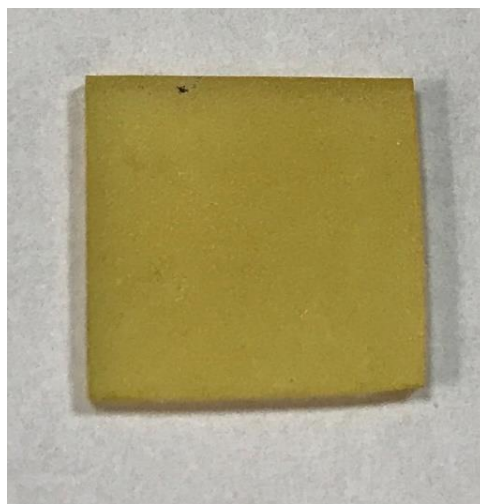
Afin de produire des couches minces du sulfure d'étain nous avons suivis le protocole suivant, ce procédé est similaire aux précédentes recherches d'élaborer par exemple CZTS[32]; (Fig.13) Présente le schéma descriptif de la méthode de déposition de  $\text{SnS}_2$  par spray coating.

Une machine de pulvérisation (HO-TH-04, Holmarc Ltd, Inde) ; (le même appareil utilisée dans le travail précédent) basée sur la méthode de pulvérisation par pompe à seringue (SPSC) a été utilisée pour le dépôt de  $\text{SnS}_2$ .

Le système est équipé d'une tête de pulvérisation ultrasonique avec des mouvements X-Y contrôlés par logiciel. La distance verticale de la buse par rapport à l'échantillon est maintenue fixe. 20 ml de solution ont été prélevés dans un pousse-seringue en verre et injectés à travers une buse de pulvérisation. Le diamètre intérieur de la buse est de 0,2 mm [33]. Pour obtenir des gouttelettes de taille appropriée, un gaz porteur à débit d'air régulé a été utilisé. Des substrats en verre nettoyés (20 mm × 10 mm) ont été placés sur une plaque chauffante et portés à la température souhaitée pour l'évaporation du solvant. Après avoir été soigneusement nettoyés, les substrats en verre ont été placés sur une plaque chauffante ; et chauffés à la température souhaitée pour l'évaporation du solvant.

Les substrats ont été placés à 13 cm de la seringue, cette dernière a été directement pulvérisée sous forme de fines gouttelettes sur les substrats préchauffés pendant 3 minutes. La pression du gaz porteur a été maintenue constante à 1 bar pendant le processus de dépôt, la vitesse de pulvérisation a été maintenue à 500  $\mu\text{lmin}^{-1}$ .

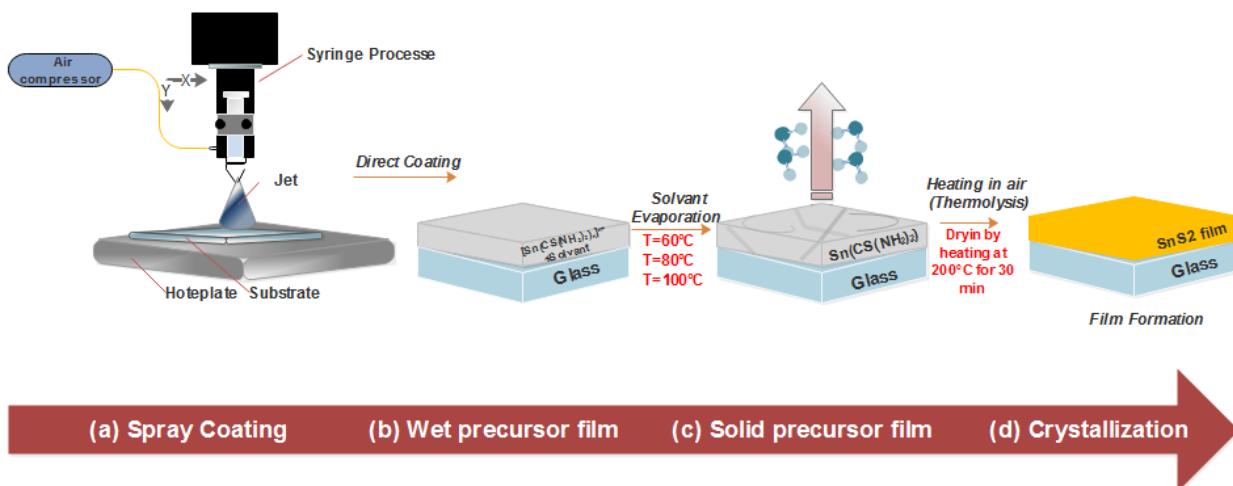
Tant dit que la température des substrats des films revêtus par pulvérisation a varié de 60 à 100 °C afin d'observer l'effet des températures d'évaporation du solvant sur les propriétés physiques des films , a la fin du processe on a fait un recuit pour les couches minces obtenues afin de performer la cristanillité des couches minces , en les chauffant à 200 °C dans l'air pendant 30 minutes ;les couches minces de SnS<sub>2</sub> obtenues à la fin sont de couleur jaune pâle comme le montre la figure suivante ; cela prouve la cristanillité du composant .



**Figure 13:** Echantillons obtenue par spray coating des couches minces de SnS<sub>2</sub>.

Enfin, trois types différents de films minces SnS<sub>2</sub> ont été caractérisés pour leurs propriétés structurales et compositionnelles, optiques, morphologiques et électriques :

S1 °C-60 °C, S2 °C-80 °C, S3 °C-100 °C, le tableau suivant résume les paramètres de



**Figure 14:** Schéma représentatif du procédé de dépôt des couches minces de SnS<sub>2</sub>.

**Tableau 2:** Paramètres d'optimisation pour les couches minces de SnS<sub>2</sub> obtenues .

Parameters	Optimized Values
<b>Ink composition</b>	[Sn]=0.05 M and [S]=0.1 M
<b>Carrier gas (bar)</b>	1
<b>Ink flow rate (μL/min)</b>	500
<b>Nozzle to substrate distance (cm)</b>	13
<b>Evaporation temperature (°C)</b>	60-100

<b>Time deposition (min)</b>	3
<b>Thermolysis temperature (°C)</b>	200
<b>Time of annealing (min)</b>	30

#### II.4. Résultat et discussion

Afin d'étudier les différentes propriétés des couches minces de SnS<sub>2</sub>, différentes méthodes ont été utilisées pour chaque propriété.

Pour les propriétés structurales et de composition ont été déterminées par diffractomètre à rayons X (XRD, SmartLab 9kW, Rigaku, Japon) avec un rayonnement CuK $\alpha$  filtré au Ni ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) fonctionnant dans la gamme  $2\theta$  de 10 à 80° ; La pureté de phase des films minces de SnS<sub>2</sub> a été étudiée par un spectromètre confocal micro Raman (AIRIX Corp., STR500) avec une longueur d'onde d'excitation laser de 532 nm Ar<sup>+</sup> ligne laser à une intensité de puissance laser de 15 mW.

Pour les propriétés optiques ; les spectres de transmittance des films minces ont été obtenus par spectrophotomètre UV-vis-NIR (Perkin Elmer, LAMBDA750) dans la gamme de longueurs d'onde de 300 à 1300 nm.

Pour les propriétés morphologiques, un microscope électronique à balayage (MEB, JSM 6390 LV, Jeol, Japon) équipé d'un EDX a été utilisé pour observer la morphologie de la surface et la composition élémentaire des films minces.

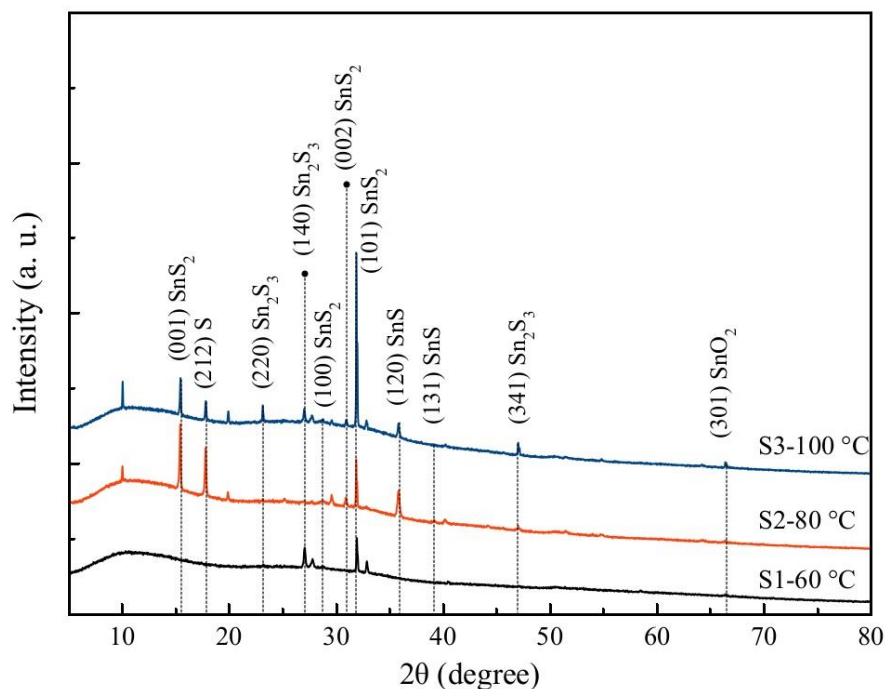
L'analyse par spectroscopie photo électronique à rayons X (XPS) a été réalisée dans un système UHV Multi probe XPS de Scient omicron à l'aide d'une source de rayons X à double anode (Mg/Al) "Omicron DAR 400". La ligne d'énergie a été adoptée pour l'excitation avec une source de puissance de 225 W correspondant à 15 kV et 15 mA de tension de cathode et de courant d'émission, respectivement, Tous les spectres XPS ont été enregistrés à l'aide du détecteur hémisphérique Argus de 128 canaux fonctionnant en mode d'énergie d'analyse

constante (CAE) avec une énergie de passage de 50 eV. En raison de l'effet de charge, les énergies de liaison des spectres XPS sont référencées à la ligne C 1s à 285 eV. Pour étudier la composition chimique, les pourcentages atomiques (at%) des éléments ont été calculés à partir du spectre d'étude à l'aide du logiciel CasaXPS.

Les films étant résistifs, les propriétés électriques ont été étudiées par la méthode conventionnelle des deux sondes/la méthode de la sonde chaude à l'aide d'un dispositif intégré de mesure rapide des films minces électriques, photo-électriques et thermoélectriques (EPT) (Raahithya tech, Vadodara, Inde).

### II.4.1. Propriétés structurales :

#### II.4.1.1 Diffraction des rayons X (XRD) :



**Figure 15:** Diffractogramme des rayons X pour les échantillons des couches minces de SnS<sub>2</sub> déposé à des différentes températures d'évaporation du solvant.

(Fig.15) montre les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des films minces de SnS<sub>2</sub> déposés par revêtement thermique à des différentes températures d'évaporation de solvant (60 °C, 80 °C, 100 °C)[34]. On observe que les films se cristallisent dans différentes phases SnS<sub>2</sub>, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, SnS, SnO<sub>2</sub> et S.



Les pics de diffraction à  $15,53^\circ$ ,  $28,82^\circ$ ,  $30,98^\circ$  et  $32,03^\circ$  correspondent à (001), (100), (100), (002) et (101) de la structure hexagonale de  $\text{SnS}_2$  (JCPDS Card No. 23-0677), respectivement, avec une orientation préférentielle le long du plan (101)[35]

Les pics de diffraction observés à  $23.17^\circ$ ,  $27.04^\circ$  et  $47.07^\circ$  correspondent au plan (220), (140) et (341) de la structure orthorhombique du  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  (JCPDS Card No. 14-0619), respectivement [36]

Les pics à  $35,94^\circ$  (120) et  $39,25^\circ$  (131) sont liés à  $\text{SnS}$  tandis que les pics à  $17,87^\circ$  et  $66,53^\circ$  sont liés à  $\text{S}$ , (212) et  $\text{SnO}_2$  (301), respectivement.

On remarque d'après le diagramme de diffraction que plus la température d'évaporation de solvant est élevée plus l'apparition d'autres pics secondaires liées à d'autres phases de  $\text{SnS}_2$  est remarquable, ainsi que l'intensité de ces pics.

Notons que les pics des plans cristallographiques (001) et (101) de la phase hexagonale de  $\text{SnS}_2$  sont plus intenses comparant aux d'autres pics secondaires qui représentent les autres phases cristallographiques de  $\text{SnS}_2$  ainsi que leur apparition est assez faible.

Afin de confirmer la cristallisation de la phase de  $\text{SnS}_2$  ; certains paramètres tels que les paramètres de maille, la taille des cristallites, déformation du réseau interplanaire ainsi que la densité de dislocation, ont été calculés.

Commençant tout d'abord par le calcul des paramètres de maille à partir des résultats de diffraction des rayons X en utilisant la formule suivante [36]:

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

Avec  $d$  est la distance interplanaire ;  $h, k, l$  sont des indices de Miller, et  $a, b, c$  sont les paramètres de maille qu'on veut calculer.

Après le calcul des paramètres de maille, on passe ensuite pour la calcul de la taille des cristallites à l'aide de l'équation de Debye-Scherrer[37] :

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

Avec  $\lambda$  est la longueur d'onde des radiations des rayons X, ainsi que  $\theta$  est l'angle de Bragg et au final  $\beta$  est la largeur totale à mi-hauteur maximum des pics (FWHM).

Les équations suivantes nous permettent de calculer la déformation du réseau interplanaire ainsi que la densité de dislocation respectivement [38], [39]

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos\theta}{4} \quad (3)$$

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

Tableau 3. Représente les résultats des paramètres structuraux, paramètres de maille, taille des cristallites ainsi que le facteur de déformation du réseau interplanaire et la densité de dislocation.

La taille des cristallites des films de SnS<sub>2</sub> est comprise entre 50 à 80 nm. Avec l'augmentation des températures d'évaporation du solvant on remarque l'augmentation de la taille des cristallites tant dit que pour La déformation du réseau et la densité de dislocation ont tendance à diminuer avec l'augmentation de la taille des cristallites.

**Tableau 3:** Représentations des valeurs calculées des paramètres structuraux de SnS<sub>2</sub> [34].

Sample	Lattice constants (Å)			Crystallite size	Strain	Dislocation density
	a	c	c/a	(nm)	( $\varepsilon$ ) ( $\times 10^{-4}$ )	( $\delta$ ) ( $\times 10^{-3}$ line/m <sup>2</sup> )
S1-60C	3.577	5.783	1.617	50.3	5.72	39.5
S2-80C	3.567	5.776	1.619	57.4	3.14	30.3

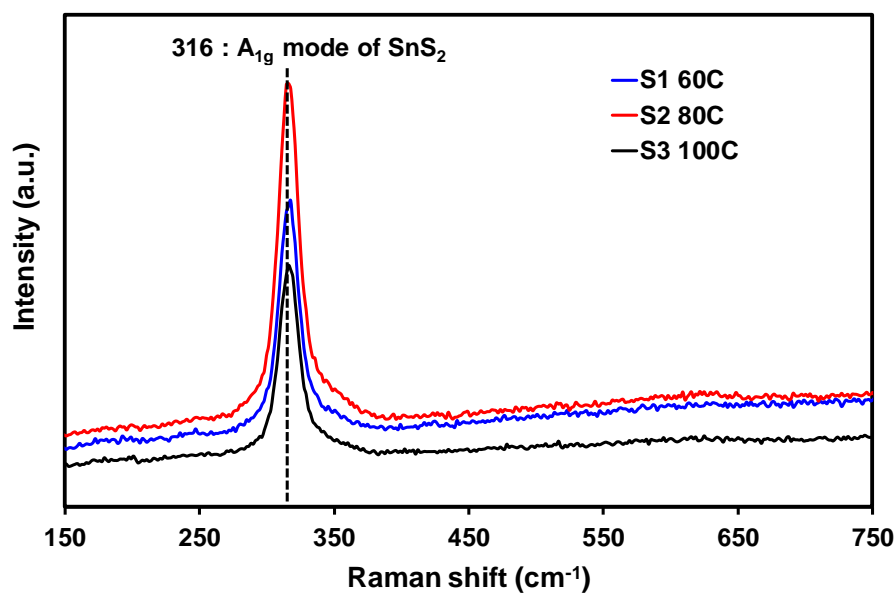
S3-100C	3.575	5.770	1.614	78.3	2.76	16.3
---------	-------	-------	-------	------	------	------

#### II.4.1.2 Spectroscopie Raman :

Afin de confirmer la pureté et la stœchiométrie des films de SnS<sub>2</sub>, nous avons effectué des analyses à l'aide de la spectroscopie Raman pour identifier la phase plus exactement.

(Fig.16) représente le spectre Raman pour les couches de SnS<sub>2</sub> déposé à des différentes températures ; les spectres Raman montrent qu'un seul pic net et intense à 316 cm<sup>-1</sup>. Selon les travaux théoriques et expérimentaux [40], [41], un pic apparaît à 316 cm<sup>-1</sup> est lié au mode vibrationnel A<sub>1g</sub> du SnS<sub>2</sub> hexagonal [42].

L'absence de pics dus aux autres phases secondaires d'oxydes ou de sulfures a confirmé la formation de la pure hexagonal phase de SnS<sub>2</sub>.



**Figure 16:** Spectre Raman des couches minces de SnS<sub>2</sub> déposé à différentes températures d'évaporation de solvant.

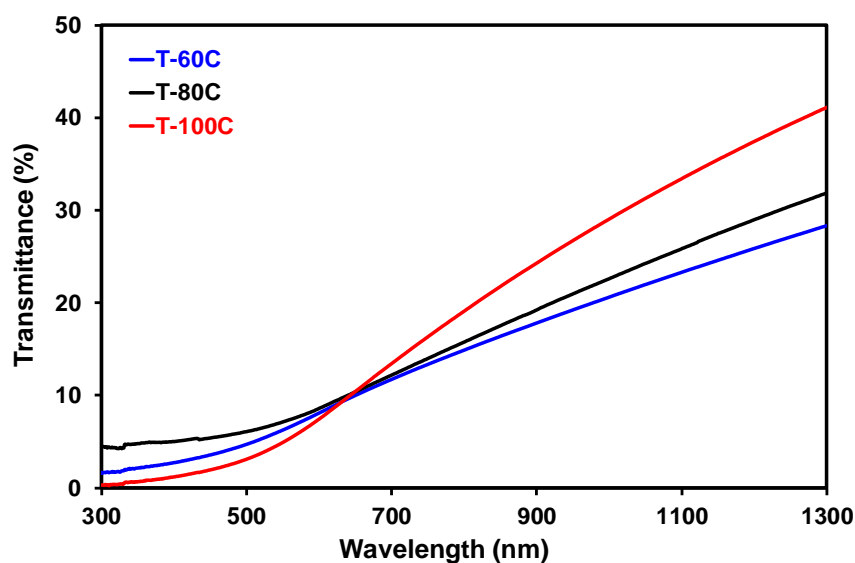
### II.4.2. Propriétés optiques :

Les spectres de transmittance des films minces de  $\text{SnS}_2$  revêtus par pulvérisation et déposés à différentes températures d'évaporation du solvant sont présentés dans la (Fig.17).

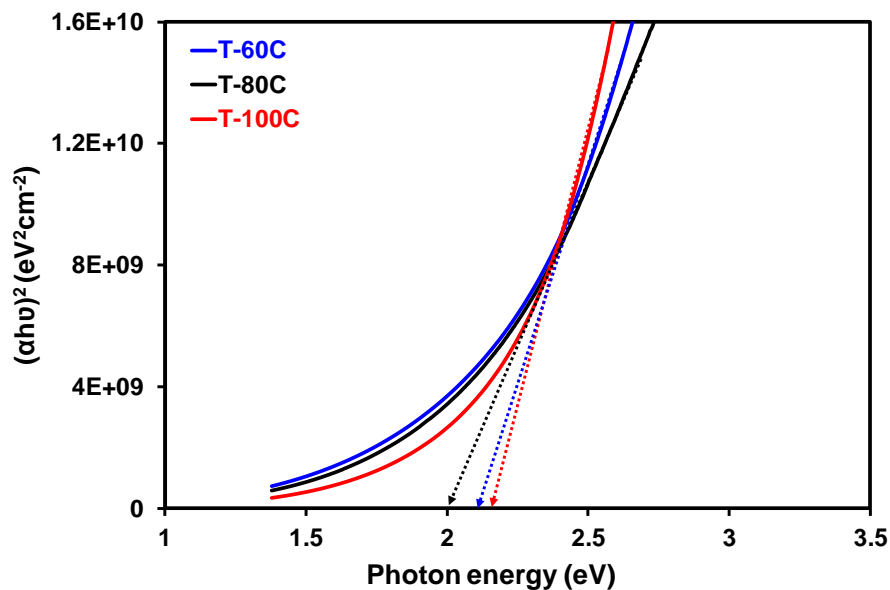
Il est clair que la transmittance (T) des films diminue avec la longueur d'onde de 1300 à 300 nm.

En outre, lorsque la température d'évaporation du solvant augmente, la transmittance des films augmente également.

La chute abrupte du spectre de transmittance en dessous de 600 nm indique un bord d'absorption causé par le  $\text{SnS}_2$  pure ; Cependant, les bords de bande se déplacent légèrement vers des longueurs d'onde plus faibles, ce qui entraîne un changement des bandes interdites avec l'augmentation de la température d'évaporation du solvant.



**Figure 17:** Spectre de transmittances des 3 échantillons de  $\text{SnS}_2$  déposé par spray Coating.



**Figure 18:** Spectre de bande de gap calculé à l'aide de la méthode de Tauc pour les films de SnS<sub>2</sub>.

Pour déterminer la bande interdite directe des films de SnS<sub>2</sub> nous avons utilisé la méthode de Tauc comme le montre la (Fig.18).

L'énergie de la bande interdite ( $E_g$ ) est estimée en extrapolant la partie linéaire du spectre à zéro ; on peut observer que l'énergie de la bande interdite varie légèrement de 2,2 à 2 eV avec l'augmentation de la température d'évaporation du solvant.

Les valeurs obtenues de la bande interdite sont plus proches des valeurs rapportées [43]. La partie rectiligne indique que le mode de transition optique dans ces films est de type direct de bande à bande.

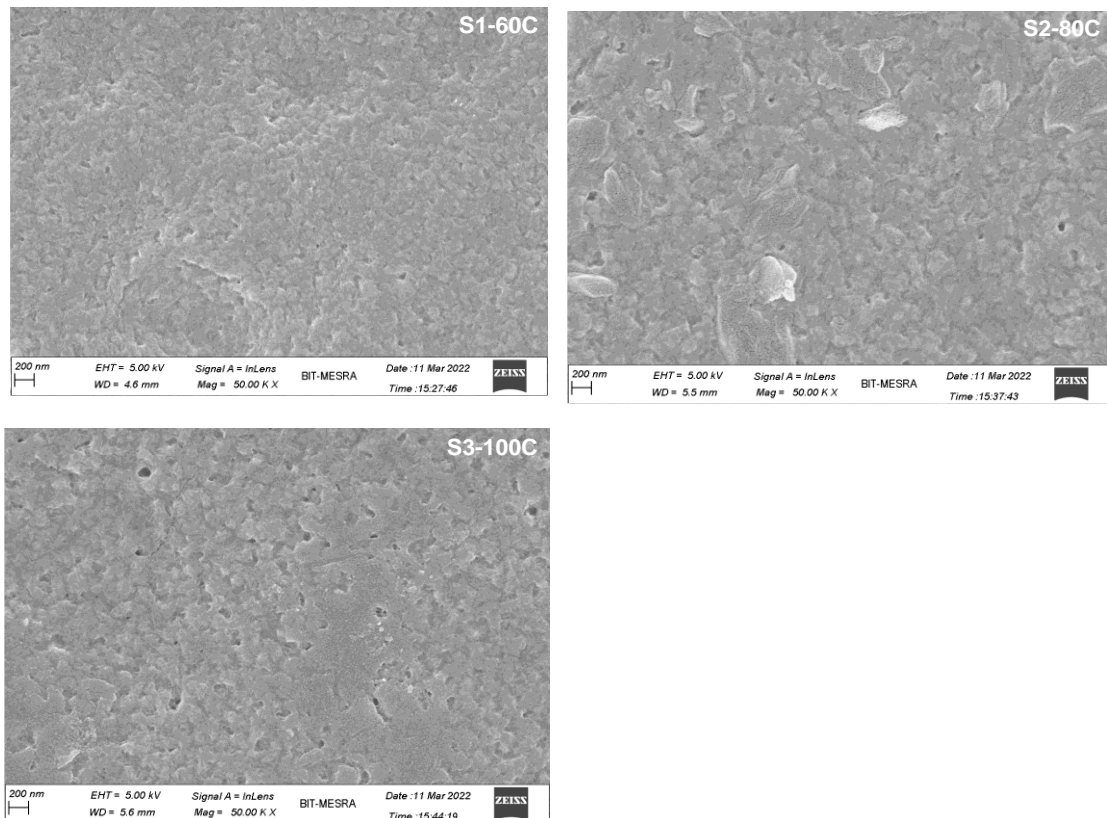
#### II.4.3. Propriétés morphologique :

Nous avons effectué des analyses morphologiques afin d'analyser la surface de déposition et les grains de SnS<sub>2</sub> comme le présente (Fig.19)

On constate d'après le résultat que la surface de déposition est dense et opaque ainsi que le film déposé n'est pas homogène car les grains sont interconnectés et qui sont étroitement empilés.

On aperçoit que les grains s'améliorent avec l'augmentation de la température de déposition, sachant que la température c'est un facteur de contrôle de grain, ce qui approuve l'amélioration de la cristanillité.

L'épaisseur du film est estimée à partir de la section transversale du microscope électronique à balayage en fonction des températures d'évaporation du solvant, l'épaisseur du film varie de ~7 à 14  $\mu\text{m}$ .



**Figure 19:** Images réalisées grâce au microscope électronique à balayage (MEB) pour les 3 échantillons de SnS<sub>2</sub> à différentes températures de déposition.

La composition élémentaire EDX des films SnS<sub>2</sub> a révélé que les films sont principalement composés de S, Sn comme indiqué dans le tableau 3, aucun autre pic lié à une impureté n'a été détecté à partir de la composition élémentaire, ainsi que le rapport  $[S]/[Sn] \sim 2$  et cela justifier la stœchiométrie de nos échantillons.

**Tableau 4:** Composition élémentaire EDX des couches minces de SnS<sub>2</sub> a des différentes températures d'évaporation de solvant.

<b>Samples</b>	<b>Sn%</b>	<b>S%</b>
<b>S1 C-60°</b>	33.83	66.17
<b>S2 C-80°</b>	37.26	62.74
<b>S3 C-100°</b>	36.35	63.05

#### II.4.4. Composition et état chimique des éléments (XPS) :

Une analyse par spectroscopie des photoélectrons induit par les rayons X (XPS) a été réalisée pour identifier la composition élémentaire et étudier les états chimiques de Sn et S des films minces de SnS<sub>2</sub> revêtus par pulvérisation.

Étant donné que la spectroscopie Raman et l'analyse de la bande interdite n'ont révélé aucune phase secondaire autre que le SnS<sub>2</sub>, il ne faut pas s'attendre à des changements majeurs dans les mesures XPS, c'est pourquoi le XPS d'un seul film mince a été étudié SnS<sub>2</sub> (S3-100 °C).

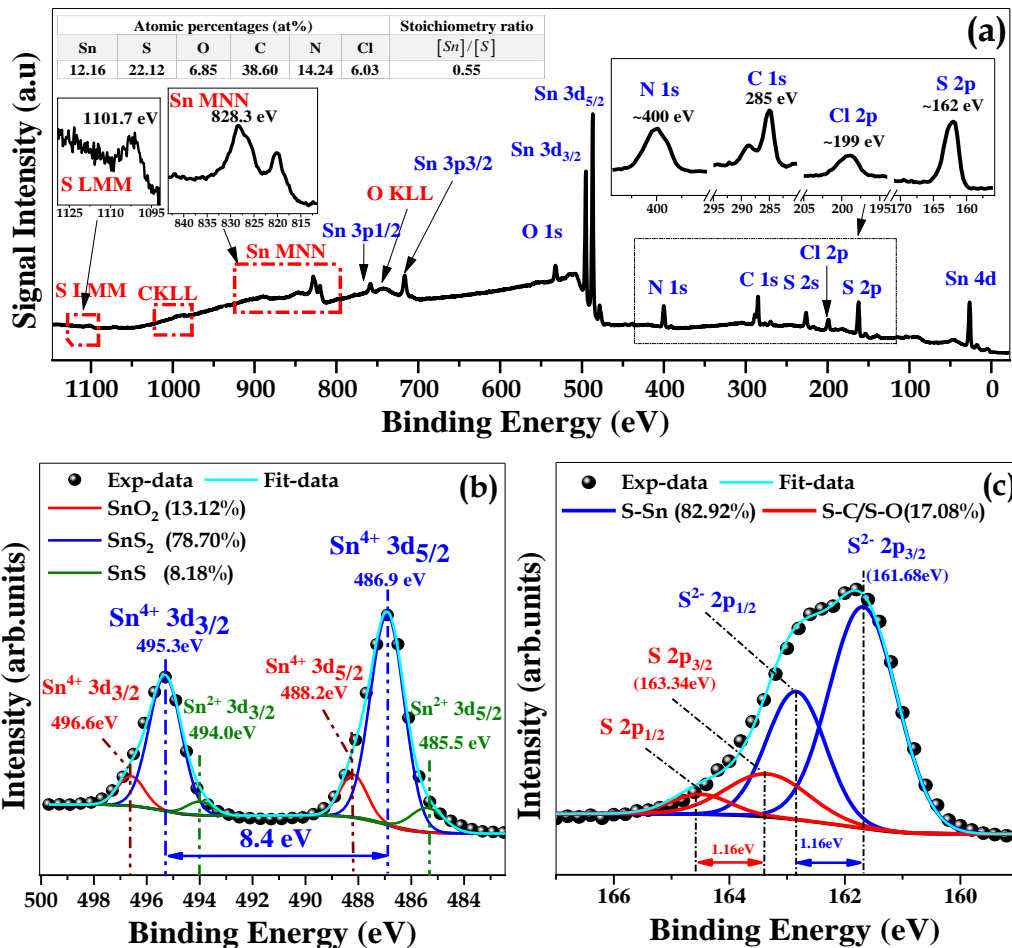
La figure (20.a) présente le spectre XPS et les pourcentages atomiques des éléments présents dans le film mince de SnS<sub>2</sub>, les pics photo électroniques au niveau du noyau (Sn3p, Sn3d, Sn4d, S1s, S2s et S2p) et les pics de transition Auger (Sn MNN et S LMM) liés au composé SnS<sub>2</sub> sont bien identifiés ; en outre, quatre pics photo électroniques de N1s, C1s, O1s et Cl 2p correspondant respectivement à l'azote, au carbone, à l'oxygène et au chlorure apparaissent à la surface du SnS<sub>2</sub> en raison des précurseurs de départ et/ou des espèces contaminants ambiantes. Comme le montre le tableau, malgré la présence de la couche de contamination dominée par le carbone et l'azote (>50%), le rapport [Sn] sur [S] est de 0,55, ce qui est proche du rapport stœchiométrique du SnS<sub>2</sub> pure. La figure (20.b) représente le spectre XPS à haute résolution du doublet Sn 3d (Sn3d<sub>5/2</sub>-Sn3d<sub>3/2</sub>) soumis à un ajustement gaussien combiné à une soustraction du bruit de fond de Shirley.

Ce dernier peut être déconvolué en trois paires de sous-pics ( $\text{Sn}3d_{5/2}$ ,  $\text{Sn}3d_{3/2}$ ) en respectant leur division d'orbite de spin ( $\sim 8,4$  eV) [44], [45], comme suit : (i) une paire principale à (486.9 eV, 495.3 eV) avec un rapport de surface dominant (78.70%) attribué aux atomes Sn dans l'état de valence  $\text{Sn}^{4+}$  des liaisons Sn-S<sub>2</sub>, (ii) la seconde paire est à faible B.E (485.5 eV, 494.0 eV) et attribuée à l'état de valence  $\text{Sn}^{2+}$  des liaisons Sn-S, (iii) la troisième est à B.E élevée (488.2 eV, 496.6 eV) et peut être attribuée à l'état de valence  $\text{Sn}^{4+}$  des liaisons Sn-O<sub>2</sub>.

De même, la Figure (20.c) montre le spectre XPS haute résolution déconvolué attribué au pic du niveau central S2p, le pic S2p peut être ajusté en deux paires de pics ( $\text{S}2p_{3/2}$ ,  $\text{S}2p_{1/2}$ ) en respectant la division de leur orbitale de spin (1,16 eV) [44] comme suit : la paire principale (82,82 %) à (161,68 eV, 162,84 eV) est attribuée aux liaisons S-Sn [46], tandis que la seconde (163,34 eV-164,5 eV) reflète une petite quantité de liaisons S-C et S-O [47], [48].

Enfin, le spectre Auger du Sn LMM correspond également aux résultats de la littérature pour le  $\text{SnS}_2$ , montrant un pic principal à une énergie de bande de 832 eV, ce qui indiquerait la présence de Sn métallique.





**Figure 20:** Spectre des photoélectrons des rayons X (XPS) de la couche mince SnS<sub>2</sub> déposée par spray Coating pour l'échantillon S3 C-100°, (a) large balayage, (b) niveau du noyau Sn3d, (c) S2p déconvolué.

**II.4.5. Propriétés électriques :**

La mesure électrique des couches minces de SnS<sub>2</sub> a été mesurée à 300 K, les paramètres électriques obtenus d'après cette mesure sont la conductivité électrique ( $\sigma$  en S/cm), le TEP ( $\mu\text{V/K}$ ), la concentration de porteurs ( $n$  en  $\text{cm}^{-3}$ ) et la mobilité des porteurs de charges ( $\mu$  en  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) de différents types de films minces SnS<sub>2</sub>; ces paramètres ont été mesurés de la même manière que les films minces multi composants à base de Cuivre [49], [50].

Le tableau 4 révèle que la conductivité électrique augmente tandis que le TEP et la concentration de porteurs diminuent avec l'augmentation des températures d'évaporation du solvant, un comportement similaire a été rapporté ailleurs pour les films minces de SnS<sub>2</sub> traités en solution [51], [52]

La faible mobilité pourrait être le résultat de défauts associés à des d'impuretés et de barrières aux joints de grains dans les films minces de SnS<sub>2</sub>, une valeur élevée de n implique que la densité des états de défaut (situés près de la bande de conduction) est également élevée ; par conséquent, la conduction des électrons à travers ces états défectueux est très probable.

La conductivité électrique en fonction de la température pour les différents types de films minces SnS<sub>2</sub> a été mesurée au-dessus de la température ambiante (300 à 400 K), comme le montre la figure 21, cette dernière augmente avec l'augmentation de la température, ce qui révèle la nature semi-conductrice des films minces.

Notons bien que l'augmentation de la température d'évaporation des solvants peut provoquer l'augmentation de la conductivité électrique. ; il est bien connu que les films minces semi-conducteurs présentent une conduction thermiquement activée (TAC) au-dessus de la température ambiante.

La conductivité de la couche dans les films minces de SnS<sub>2</sub> revêtus au-dessus de 300 K (jusqu'à 380 K) est due à la conduction de la bande ; dans la gamme de température de 300 à 400 K, le tracé de ln( $\sigma$ ) en fonction de 1000/T, représentant la conduction par TAC, s'est avéré être linéaire, comme le montre la figure, le TAC est représenté par l'équation (4) comme suit :

$$\sigma = \sigma_0 \text{EXP} \left( \frac{-E_a}{K_b T} \right) \quad (4)$$

D'où :

$\sigma_0$  est une constante.

$E_a$  est l'énergie d'activation (eV).

$K_b$  est la constante de Boltzmann (eV/K).

L'énergie d'activation estimée à partir de l'équation (4) varie de 40 à 90 meV.

On a observé une augmentation de l'énergie d'activation avec l'augmentation des températures d'évaporation du solvant, ces valeurs d'énergie d'activation pour le SnS<sub>2</sub> indiquent la présence de défauts.

L'un des principaux facteurs limitant la performance des dispositifs optoélectroniques est l'apparition de différents types de défauts, y compris les lacunes, les antisites et les clusters, qui affectent la performance des dispositifs optoélectroniques, les antisites et les clusters, qui affectent les mécanismes de transport des charges.

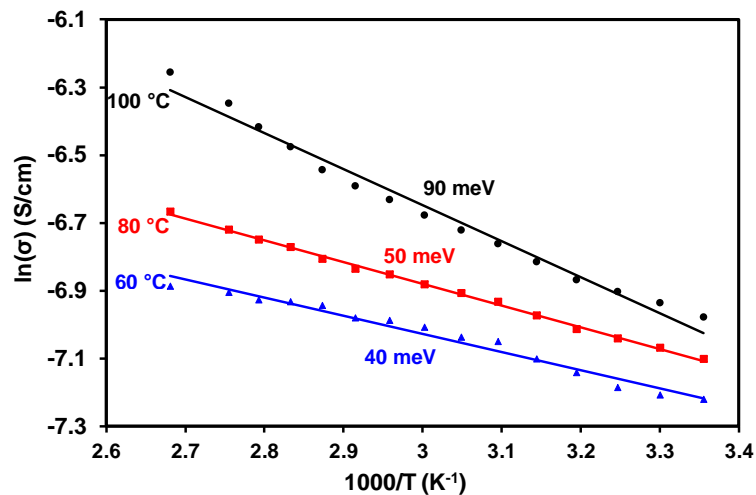
Dans les semi-conducteurs poly cristallins, un grand nombre de défauts est présent en raison de la présence d'un grand nombre d'atomes d'argent, en raison de l'orientation atomique aléatoire, ce qui entraîne la formation d'états de piégeage, ces états de piégeage sont capables de piéger les porteurs et donc de les immobiliser; des résultats similaires ont été publiés pour les films minces de SnS<sub>2</sub> [53], [54].

Dans l'ensemble, on peut constater que les températures d'évaporation du solvant ont un effet profond sur les propriétés physiques des films minces de SnS<sub>2</sub> revêtus par pulvérisation, on peut résumer ces résultats dans le tableau 5, le signe négatif dans la mesure du pouvoir thermoélectrique (TEP) révèle que les films sont de type n.

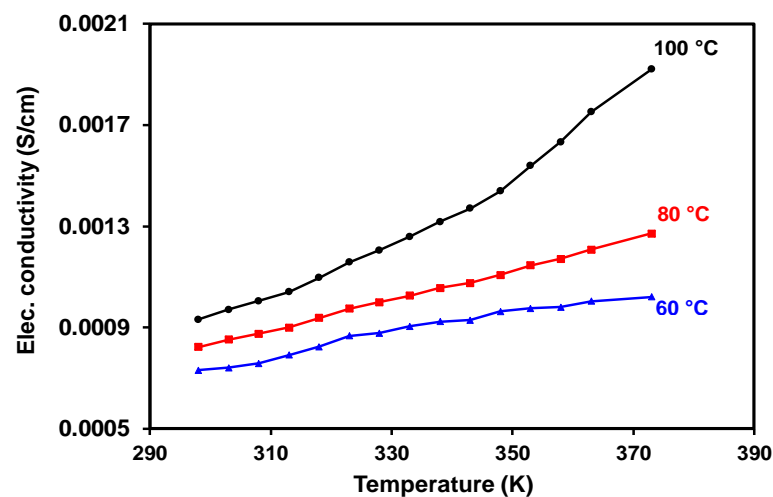
**Tableau 5 :** Représentation des propriétés électriques des couches minces de SnS<sub>2</sub>[34].

Sample	$\sigma$ (S/cm)	TEP ( $\mu\text{V/K}$ )	n ( $\text{cm}^{-3}$ )	$\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Activation energy (meV)
<b>S-60C</b>	$2.31 \times 10^{-4}$	-435	$5.69 \times 10^{21}$	$8 \times 10^{-7}$	40
<b>S-80C</b>	$6.23 \times 10^{-4}$	-324	$1.58 \times 10^{21}$	$3.2 \times 10^{-7}$	50
<b>S-100C</b>	$9.32 \times 10^{-4}$	-280	$9.53 \times 10^{20}$	$6.1 \times 10^{-7}$	90

Cependant, les films revêtus à 100 °C présentent des résultats exceptionnels, notamment une bande interdite appropriée de 2,2 eV, une faible concentration de porteurs ( $1020 \text{ cm}^{-3}$ ) et des grains compacts comme le montre le MEB. La qualité du film (et en fin de compte les propriétés physiques), dépendent de nombreux paramètres ; le plus important est le débit et l'autre est la température du substrat.



**Figure 21:** Variation de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de température pour les couches minces de SnS2.



**Figure 22:** Graphe de la relation entre la température et la conductivité électrique pour les couches minces de SnS2.

## II.5. Conclusion

Pour conclure le travail on peut dire que la méthode du Spray Coating ou la pulvérisation thermique est une méthode assez simple. Les films revêtus par pulvérisation étaient lisses, compacts et présentaient une bande interdite optimale de 2 à 2,2 eV. L'analyse de la structure et de la composition par spectroscopie photoélectronique à rayons X et la spectroscopie Raman a confirmé la formation de films minces de SnS<sub>2</sub> hexagonaux et stœchiométriques.

D'une manière générale, la présente étude suggère que SnS<sub>2</sub> peut être utilisé comme une alternative de la terre, non toxique et sans Cd pour les cellules solaires à film mince à base de chalcogénures multi composants à base de Cu ; Gedi et al [46] ont récemment fabriqué des cellules solaires p-CIGS/n-SnS<sub>2</sub> et ont atteint ~5,1% d'efficacité, ce qui suggère que SnS<sub>2</sub> a du potentiel en tant que tampon alternatif.

## **Chapitre III.**

# **Elaboration et étude du sulfure de cuivre par la méthode de Co- précipitation.**

## **Chapitre III. Elaboration et étude du sulfure de cuivre par la méthode de Co-précipitation.**

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

Dans ce chapitre nous allons aborder l'étude sur le sulfure de cuivre CuS, ce dernier se caractérise par des propriétés physiques, électriques et électrochimiques très intéressantes, ce qui lui permettent d'être un bon alternatif pour être utilisé dans les nouvelles générations de batterie lithium, ce qui est le thème de notre recherche dans cette partie.

Dans cette phase nous avons opté à élaborer le sulfure de cuivre par voie chimique assez simple et non complexe et aussi rapide, afin de nous permettre la production à grande échelle, le sulfure de cuivre CuS est synthétiser par la méthode de co-précipitation sous formes de nano poudres.

La synthèse de sulfure de cuivre a été synthétiser différemment par aux deux autres sulfures, cela a raison du rôle de la morphologie de CuS et son effet sur les propriétés électrochimiques, il est connue que la morphologie est mieux contrôlée en nano poudres par rapport aux couches minces.

Ce chapitre est divisé en différentes parties, commençant tout d'abord par des généralités sur le sulfure de cuivre et ces différentes propriétés, passant ensuite au protocole expérimental ; ensuite on discutera les résultats obtenus dans cette recherche et au final on finira par une conclusion qui résumera le travail effectué.

### III.2. Généralités sur le sulfure de Cuivre

Le sulfure de cuivre (CuS) est un composé chimique qui se forme lorsque le cuivre réagit avec le soufre.

Il existe plusieurs formes de sulfure de cuivre, mais l'une des plus courantes est le sulfure de cuivre (II), dont la formule chimique est CuS. Voici quelques généralités sur le sulfure de cuivre :

- Structure cristalline: Le sulfure de cuivre (II) peut avoir une structure cristalline orthorhombique ou hexagonale, selon les conditions de formation et les modifications. Ces structures cristallines influencent les propriétés du matériau.
- Couleur et apparence: Le sulfure de cuivre (II) peut être noir ou gris foncé. Il peut se présenter sous forme de cristaux, de poudre ou de masses compactes.

#### 1. Propriétés électriques et magnétiques:

Le sulfure de cuivre (II) peut présenter des propriétés semi-conductrices, ce qui signifie qu'il peut conduire l'électricité dans certaines conditions. Il peut également montrer des propriétés magnétiques en fonction de la structure cristalline et des impuretés présentes.

#### 2. Applications industrielles:

Le sulfure de cuivre (II) n'a pas autant d'applications industrielles que certains autres composés du cuivre. Cependant, il peut être utilisé comme matériau de référence dans les études de propriétés optiques, électriques et magnétiques. Il peut également être utilisé dans la fabrication de semi-conducteurs.

#### 3. Recherche scientifique:

Les propriétés électriques et magnétiques du sulfure de cuivre (II) en font un sujet d'intérêt pour la recherche scientifique, en particulier dans les domaines de la physique des matériaux et de la nanotechnologie.

#### 4. Synthèse:



Le sulfure de cuivre (II) peut être synthétisé en faisant réagir du cuivre métallique avec du soufre élémentaire ou d'autres composés de soufre. La méthode de synthèse et les conditions de réaction peuvent influencer la taille, la structure et les propriétés du matériau obtenu.

### 5. Stabilité chimique:

Le sulfure de cuivre (II) peut être stable à des températures relativement élevées, mais il peut également subir des réactions chimiques avec l'oxygène et d'autres substances dans certaines conditions.

Il convient de noter que les propriétés et les utilisations spécifiques du sulfure de cuivre (II) peuvent varier en fonction des conditions de synthèse, de la structure cristalline et des applications visées.

### III.2.1. Propriétés du sulfure de Cuivre

Le sulfure de cuivre (CuS) est un composé qui suscite un intérêt considérable dans divers domaines de la science des matériaux, de la chimie et de la technologie en raison de ses propriétés uniques et de ses applications potentielles. Voici le contexte et l'importance de l'étude du sulfure de cuivre :

**1. Matériau Semi-conducteur :** Le CuS est un semi-conducteur, ce qui signifie qu'il peut à la fois conduire et isoler l'électricité en fonction de la température, de la pression et d'autres conditions. Cette propriété le rend pertinent pour des applications dans le domaine de l'électronique et de l'énergie.

**2. Stockage d'Énergie :** En tant que matériau pouvant subir des réactions d'oxydation et de réduction, le CuS est prometteur pour le stockage d'énergie dans les batteries et les super condensateurs. Son potentiel en tant que matériau d'électrode dans ces dispositifs peut permettre le développement de systèmes de stockage d'énergie plus efficaces et durables.

**3. Énergie Solaire :** Le sulfure de cuivre est étudié pour son utilisation potentielle dans les cellules solaires à couches minces. En exploitant ses propriétés semi-conductrices, il pourrait contribuer à la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique.

**4. Catalyse :** Le CuS peut également être utilisé comme catalyseur dans diverses réactions chimiques, notamment dans les réactions d'hydrogénation et de désulfuration. Son activité catalytique peut avoir des applications dans les processus chimiques industriels.

**5. Propriétés Electrochimiques :** Les propriétés électrochimiques du CuS sont importantes pour les dispositifs électrochimiques, tels que les capteurs et les systèmes de stockage d'énergie. Comprendre comment le CuS interagit avec les ions et les électrolytes dans ces dispositifs est crucial pour optimiser leurs performances.

**6. Applications Electroniques :** En raison de ses propriétés semi-conductrices, le CuS pourrait trouver des applications dans l'électronique, comme les dispositifs optoélectroniques, les transistors, les diodes et autres composants électroniques.

**7. Propriétés Magnétiques :** En fonction de la structure cristalline et des conditions de synthèse, le CuS peut également présenter des propriétés magnétiques intéressantes, ce qui peut avoir des applications potentielles dans les domaines de la spintronique et du stockage magnétique.

**8. Recherche Fondamentale :** L'étude du CuS permet également de mieux comprendre les propriétés des matériaux semi-conducteurs, la réactivité des interfaces électrolyte-électrode, les mécanismes réactionnels et d'autres aspects de la chimie des matériaux.

**9. Durabilité et Environnement :** L'utilisation de matériaux comme le CuS dans les dispositifs de stockage d'énergie et les catalyseurs peut potentiellement contribuer à la durabilité et à l'efficacité des technologies, ce qui est crucial dans le contexte actuel de préoccupations environnementales.

En résumé, l'étude du sulfure de cuivre présente un large éventail d'applications potentielles, allant des dispositifs électroniques aux systèmes de stockage d'énergie en passant par la catalyse. Comprendre ses propriétés physiques, chimiques et électrochimiques peut ouvrir la voie à des avancées technologiques et scientifiques significatives.

Les propriétés électrochimiques des nano poudres de CuS sont d'un grand intérêt en raison de leur potentiel pour diverses applications, telles que les batteries, les super condensateurs ;

Les capteurs électrochimiques et d'autres dispositifs électrochimiques. Voici un aperçu des principales propriétés électrochimiques associées aux nano poudres de CuS :

**1. Capacité de Stockage d'Ions :** Les nano poudres de CuS peuvent présenter une capacité de stockage d'ions, ce qui signifie qu'elles sont capables de stocker et de libérer des ions (comme les ions lithium ou sodium) lors des cycles de charge et de décharge. Cette propriété est cruciale dans les applications de batteries et de super condensateurs.

**2. Réaction Redox :** Les nano poudres de CuS peuvent subir des réactions redox (réduction-oxydation) lorsqu'elles interagissent avec des ions ou des molécules dans une solution électrolytique. Cela peut conduire à des variations de leur état d'oxydation et de leurs propriétés électrochimiques.

**3. Conductivité Ionique :** Les nano poudres de CuS doivent avoir une bonne conductivité ionique pour permettre un transfert efficace d'ions pendant les processus de charge et de décharge. Une conductivité ionique élevée est cruciale pour assurer des performances optimales dans les dispositifs électrochimiques.

**4. Cinétique des Réactions :** La cinétique des réactions électrochimiques, y compris les réactions de stockage d'ions, dépend des propriétés des électrodes. Des nanopoudres de CuS bien conçues peuvent présenter une cinétique favorable, ce qui améliore l'efficacité et la stabilité des dispositifs électrochimiques.

**5. Cyclabilité :** Dans les batteries et les super condensateurs, la cyclabilité fait référence à la capacité d'une électrode à maintenir ses performances à travers de nombreux cycles de charge et de décharge. Les nano poudres de CuS doivent maintenir leur structure et leurs propriétés électrochimiques au fil du temps pour être pratiquement utiles.

**6. Adsorption d'Espèces Chimiques :** Les nano poudres de CuS peuvent également avoir la capacité d'adsorber certaines espèces chimiques présentes dans l'électrolyte, ce qui peut influencer les performances électrochimiques en modifiant la surface de l'électrode.

**7. Potentiel de Matériaux Hybrides :** Les nano poudres de CuS peuvent être combinées avec d'autres matériaux (par exemple, des nanomatériaux conducteurs tels que le carbone) pour former des matériaux composites. Ces hybrides peuvent combiner les propriétés

électrochimiques du CuS avec celles d'autres matériaux pour améliorer les performances globales.

En résumé, les nano poudres de CuS présentent des propriétés électrochimiques intéressantes en raison de leur capacité de stockage d'ions, de leur réactivité redox et de leur conductivité ionique. Ces propriétés en font des candidats potentiels pour diverses applications liées à l'énergie et à l'électrochimie. Cependant, la conception précise des nano poudres, y compris leur taille, leur structure et leur composition, ainsi que les conditions de préparation, joue un rôle crucial dans la détermination de leurs propriétés électrochimiques et de leur applicabilité pratique.

### III.3. Protocole expérimentale :

#### III.3.1 Principe de l'approche du Co-précipitation méthode :

La méthode de co-précipitation est une approche de synthèse par voie chimique, récemment validée par de nombreuses recherches grâce à sa simplicité, facilité, ainsi qu'elle est économique, consomme peu de réactifs chimiques, et le plus important c'est la rapidité de production des poudres à grande quantité[55], ajoutant à tout cela elle nous permet de contrôler la morphologie de nos nano poudres ainsi que la taille de grain et cela en jouant sur plusieurs paramètres tels que le contrôle du pH, la température de synthèse et le temps d'agitation[56].

On résume les étapes générales du processus de co-précipitation :

1. **Choix des réactifs :** Les réactifs appropriés sont proprement choisis afin de bien réagir avec les ions cibles dans la solution pour former un précipité insoluble, ces derniers sont généralement des sels ou des composés qui ont une solubilité très faible dans le solvant utilisé[57].
2. **Choix du solvant :** le solvant dans ce cas ne peut pas être d'un taux de solubilité élevé, cela nous ne permet pas d'obtenir des précipités.
3. **Formation de précipités :** Des réactions chimiques se produisent entre les réactifs et les ions lorsque le mélange des réactifs est ajouté à la solution qui contient le solvant, cela conduit à la formation de précipités insolubles, qui sont des composés solides peu solubles dans la solution initiale [58].

4. **Filtration des précipités :** Les précipités formés sont généralement récupérés en utilisant des méthodes de filtration telles que la filtration par papier ou la centrifugation par la centrifugation, cela permet de séparer les solides insolubles de la solution [58], [59].

5. **Eliminations des impuretés :** Les précipités sont souvent lavés avec un solvant adéquat pour éliminer les résidus collés qui peuvent être absorbé par la surface du produit obtenus [60].

6. **Séchage:** Une fois les précipités lavés, ils sont séchés pour éliminer l'humidité causée par le solvant utilisé, ces derniers peuvent passer à l'étape de caractérisation pour déterminer leur composition chimique, leur structure ainsi que leurs propriétés physico-chimiques [60], [61].

### III.3.2. Processus de synthèse par voie de Co-précipitation :

Dans cette partie du travail, nous avons synthétisé des nano poudres de sulfure de cuivre par l'approche de Co-précipitation.

Nous avons choisi comme réactifs chimiques mère, le sulfate de cuivre penta hydraté ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Panreac, 99%) pour l'élément du cuivre, et la thio-urée ( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ , thermoscientific, 99%) pour l'élément du cuivre, le rapport molaire des réactifs été 1 :1.

Tout d'abord, pour obtenir la solution bleutée du cuivre, il faut tout d'abord faire dissoudre 13.23g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  dans 50ml de l'eau distillé, on met la solution sur l'agitateur magnétique en l'agitant à 70°C pendant 30 minutes pour faire dissoudre toute la quantité; ensuite, en ajoutant un mélange de 2ml d'isopropyl ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ , Fisher chemical ,99.8%) comme agent complexant et 1ml de triéthanolamine ( $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ , TEA, Glentham life sciences, 99%) comme agent chélatant a été ajouté.

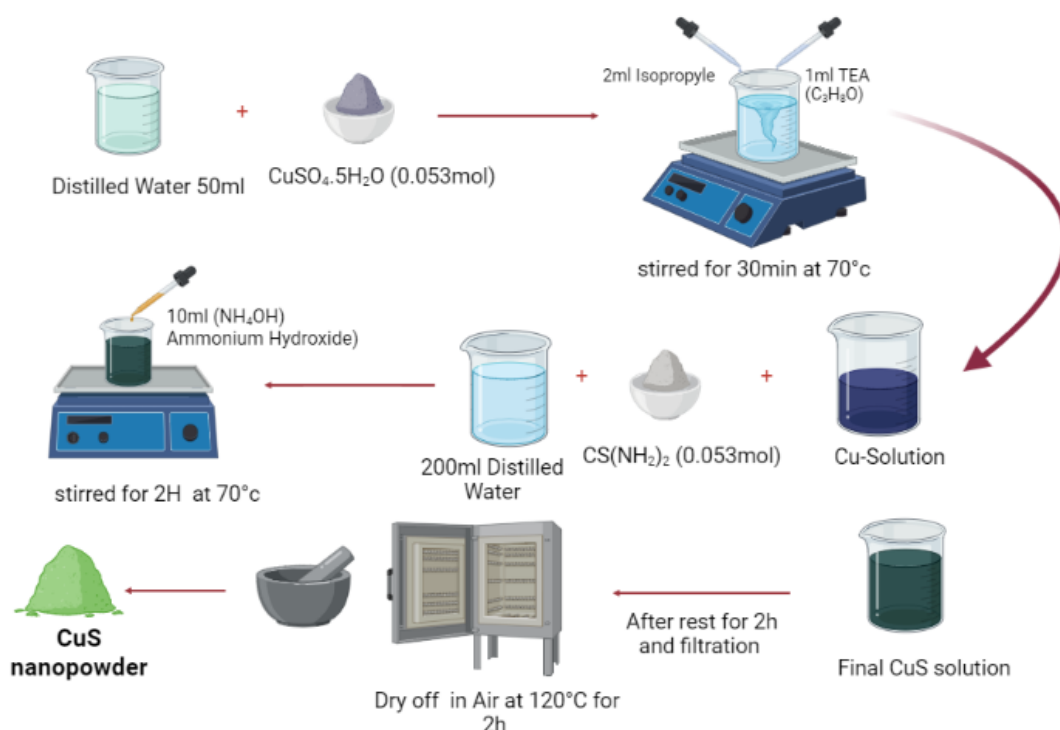
L'étape suivante est d'ajouté 4,03 g de  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  tout en ajustant la quantité du solvant jusqu'à l'obtention d'un volume totale de 250ml, en laissant la solution sur l'agitateur magnétique pendant 2h à 70°C, pour permettre de diminuer le volume de l'eau est accélérer la vitesse d'obtention des précipités sans affecter la morphologie des nano poudres.

### Chapitre III Etude et élaboration du sulfure de cuivre par la méthode de Co-précipitation.

10 ml d'hydroxyde d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ont été ajoutés par gouttes afin de contrôler le Ph du milieu, produisant une solution verte avec des précipités noirs ; la solution a été naturellement refroidie à température ambiante.

Des précipités noirs verdâtre sont formés, après on les récupère par la technique de filtrage et en les lavant avec de l'eau distillée plusieurs fois pour éliminer tous les contaminants restants.

A la fin de ce procédé nous les avons séchés à  $120^\circ\text{C}$  pendant 2 heures, par la suite nous avons fracassé le résultant à l'aide d'un mortier pour créer de fines nano poudres noir-verdâtres [62], [63].



**Figure 23:** Schéma illustratif représentant le processus de synthèse des nano poudres de  $\text{CuS}$  par la méthode de Co-précipitation.

### III.3.3. Caractérisation des nano poudres de sulfure de cuivre :

Après l'obtention des nano poudres de CuS une série d'analyse pour déterminer les différentes propriétés de ces nano poudres a été réalisée, les caractéristiques structurales ont été déterminés par XRD (diffractomètre à rayons X Panalytical X'Pert Pro Powder, avec rayonnement Cu-K $\alpha$   $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) fonctionnant à 45 kV et 40 mA, dans la gamme  $2\theta = 20^\circ$  à  $80^\circ$  pour l'identification de la phase cristalline et pour calculer la taille des cristallites, ainsi que pour les paramètres du réseau ont été calculés à partir des données XRD par la méthode de la loi de Bragg.

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

La morphologie du CuS a été examinée par microscopie électronique à balayage (JEOL JSM-6490LV) avec analyse dispersive en énergie de la spectroscopie des rayons X (EDS) pour l'identification chimique.

Pour la taille des particules et la microstructure, nous avons utilisé la microscopie électronique à transmission (TEM), et la microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM) en utilisant un microscope électronique à transmission à émission de champ (JEOL JEM 2100).

L'analyse thermogravimétrique TGA a été développée dans la plage de température 50-900 °C à un taux constant de 10 C°/min dans une atmosphère d'air en utilisant un NETZSCH -STA 449C pour connaître la décomposition thermique de nos nano poudres de CuS.

En outre, pour la préparation des pastilles de CuS pour le test de résistivité électrique, 200 mg de poudres de nanoparticules de CuS ont été pressées en pastilles (10 mm de diamètre, 1,43 mm d'épaisseur) sous 2000 kg/cm<sup>3</sup> à l'aide d'une presse hydraulique, à l'aide d'un appareil de mesure de source KEITHLEY 2700 SYSTEM, la résistivité électrique des pastilles de CuS a été mesurée par la méthode de quatre pointes.

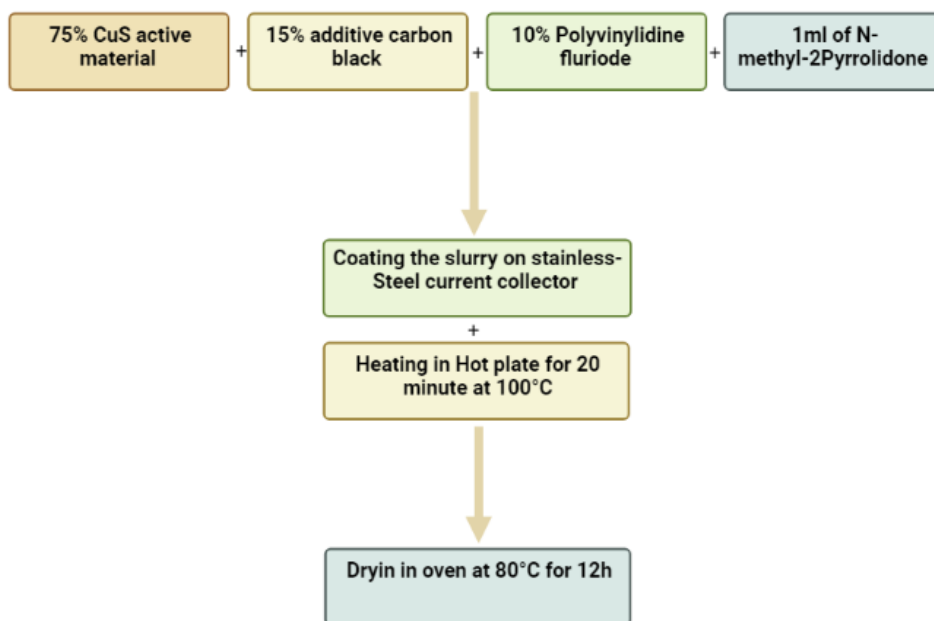
A la fin pour déterminer les propriétés électrochimiques de la cellule, un teste électrochimique a été approuvé à l'aide d'un système BioLogic BCS-800 dans une plage de tension allant de 1,8 à 3,1 V, à un taux de courant constant de C/10 (insertion/désinsertion de 1 Li toutes les 10 h) et à température ambiante, le but de cette analyse été de tester si les nanopoudres de CuS peuvent être utilisé autant que cathode dans les batteries lithium.

### III.3.4. Préparation de la cathode pour la mesure électrochimique :

Les performances électrochimiques des nanoparticules de CuS obtenues ont été évaluées en tant que matériau de cathode pour les batteries lithium-ion rechargeables.

Le sulfure de cuivre à base de cathode a été recouvert sur un collecteur de courant en acier inoxydable, selon le processus suivant :

Tout d'abord, 1 ml de fluorure de polyvinylidène (PVDF, ALDRICH) a été mélangé avec 1 ml de N-méthyl-2pyrrolidone (NMP, Sigma ALDRICH ,99%) pour former une pâte homogène ; ajoutant ensuite le carbone noir comme matériau conducteur afin d'approuvé la conductivité de notre matériau principale (C-Nergy Super C45), et la matière active le pourcentage de mélange est comme suit : 75 % matière active : 10 %, 5%PVDF,15 % Super C45, respectivement.



**Figure 24:** Schéma résumant la préparation de la cathode.

Le mélange a été enduit sur un collecteur de courant en acier inoxydable et séché sur une plaque chauffante à 80°C pendant 20 minutes avant d'être placé dans un four à 80°C pendant 12 heures pour éliminer le NMP par évaporation. Cette méthode permet d'obtenir une charge reproductible de ~2,2 mg de CuS par électrode.

La cathode préparée a été assemblée dans une boîte à gants en Argon pur en utilisant une cellule de type Swagelok, du lithium métallique comme anode et un séparateur en fibre



microporeuse Whatman GF/D, trempé dans 1,0 M LiPF<sub>6</sub> dans EC/DMC=50/50 (Sigma-Aldrich) comme électrolyte.



Figure 25: Différents composants de la cellule Swagelok.

### III.4. Résultats et discussion :

#### III.4.1. Propriétés structurales :

Afin d'étudier les propriétés structurales des nano poudres de sulfure de cuivre obtenues par la méthode de Co-précipitation, la Figure 26, représente le diagramme de la diffraction des rayons X.

Le diagramme montre que les nano poudres obtenues ont une seule phase pure qui est le sulfure de cuivre CuS (Covellite), avec une structure hexagonale, aussi on peut tirer du diagramme que les nano poudres appartiennent à l'espace de groupe P6<sub>3</sub>/mmc, en correspondance aux données tirées par le logiciel Qu'Alex Software et en identification avec le numéro de la carte (**JCPD NO. 00-900-8368**).

Les pics des rayons X observés aux angles :  $2\theta = 10.8^\circ, 27.2^\circ, 27.7^\circ, 29.3^\circ, 31.8^\circ, 32.8^\circ, 47.9^\circ, 52.7^\circ, 59.2^\circ$ , ont été indexés aux plans (002), (100), (101), (102), (103), (006), (2-10), (108), (2-16). Aucune présence des phases secondaires ni des pics d'impuretés ont été déterminés.

La structure cristalline du CuS hexagonal, y compris les paramètres de réseau a et b ainsi que c, ont été calculés à l'aide de la formule suivante à partir des données XRD (Eq.) [64]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

Les valeurs calculées sont  $a=b= 3.79\text{\AA}$  et  $c=16.38\text{\AA}$  , ces résultat sont en accord avec les recherches antérieures [65], [66].

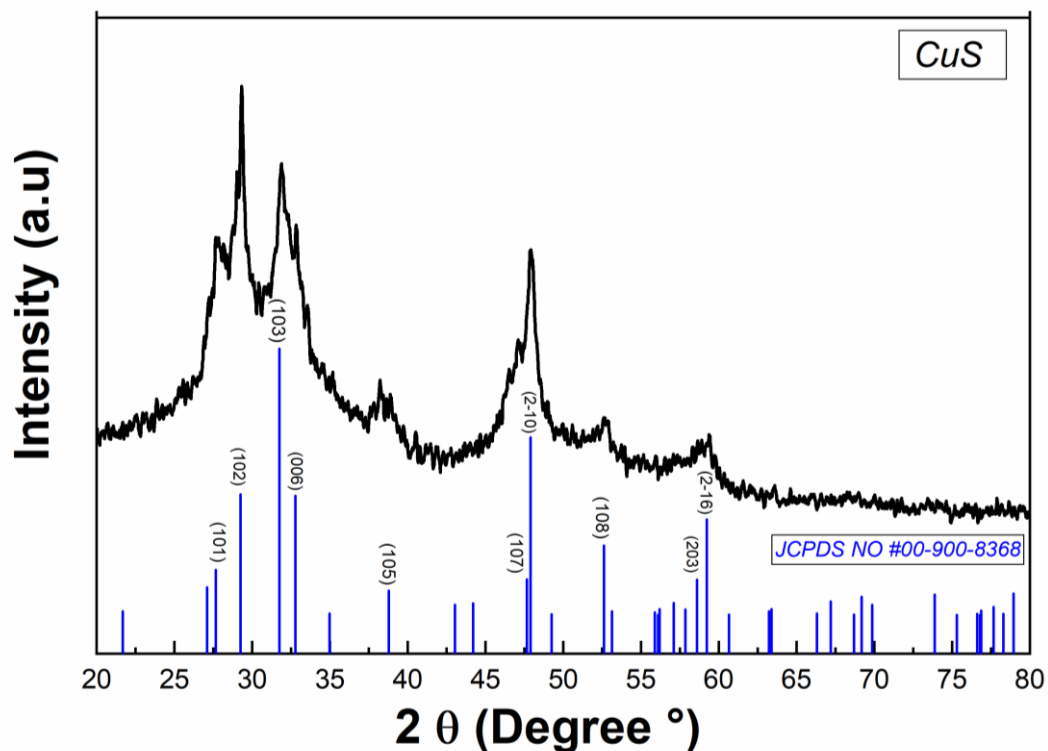
Les caractéristiques nanométriques du matériau CuS obtenu sont démontrées par la taille des particules cristallines estimée par la formule de Scherer (Eq.) ; et qui sont estimer à  $D = 5.19$  nm.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Avec  $K=0,94$  comme facteur de forme (constante de Scherer)

$\lambda=1,5406\text{\AA}$  comme longueur d'onde du  $\text{CuK}\alpha$

$\theta$  est l'angle de Bragg, ainsi que  $\beta$  comme largeur maximale à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction mesurés en radian.



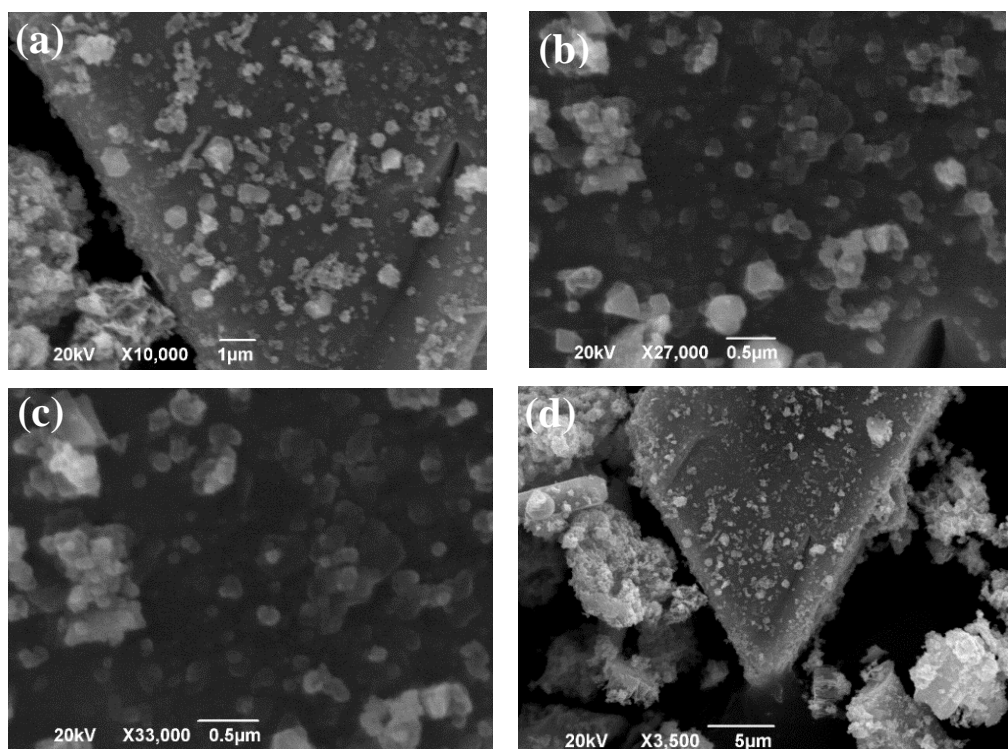
**Figure 26:**Diagramme des diffraction X des nanopoudres de CuS obtenues par la méthode de Co-précipitation.

### III.4.2. Propriétés morphologique :

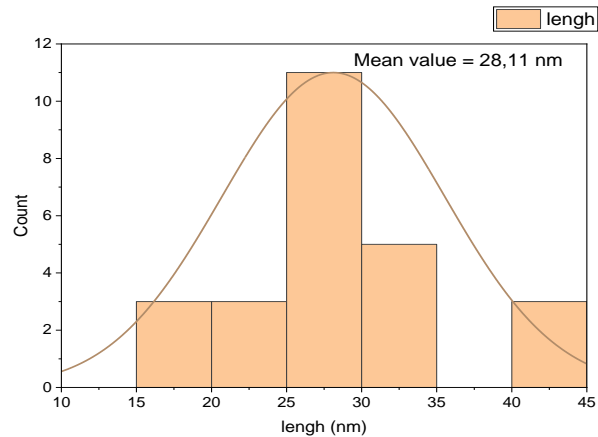
Différemment au chapitre précédent afin d'étudier la morphologie des nano poudres nous avons opté de l'analyse par microscope électronique à balayage ainsi qu'au microscope électronique de transmission en raison d'étudier la taille des grains et des cristallites, ainsi que leurs distributions et le plus important la morphologie des grains.

#### III.4.2.1. Microscopie électronique à balayage et composition chimique

La Figure 27 (a, b, c) montre des images à partir du MEB des nano poudres de sulfure de cuivre à différents grossissements. La Figure 27 (b) représente des images morphologiques à une résolution importante (high résolution ; X 10.000, X 27.000) afin de bien déterminer les grains des nano poudres de CuS, cette dernière montre que la morphologie du CuS est sous forme de nanoparticules sphériques avec une agglomération et une distribution inhomogène, la Figure 27(d) représente l'agglomération des nanoparticules de CuS ,également, la taille moyenne des nanoparticules agglomérées, s'est avérée être autour de  $D=28.11\text{nm}$ , comme le montre l'histogramme de la distribution de la taille des grains dans la Figure 28.



**Figure 27:** Images MEB représentant la morphologie des nanoparticules de la nanopoudres du CuS synthétiser par l'approche du Co-précipitation pour des différentes résolutions.



**Figure 28:** Histogramme illustrative de la distribution des grains des nanoparticules appartenant aux nano poudres de CuS synthétisé par l'approche de Co-précipitation.

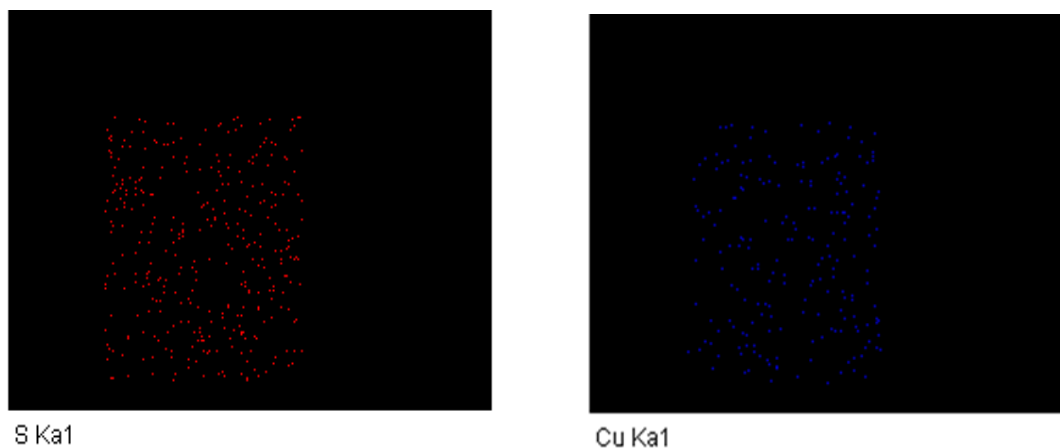
**Tableau 6:** Représentation de la composition chimique des nano poudres de CuS.

Element	Weight (%)	Atomic (%)
Sulfur	31.90	48.14
Copper	68.10	51.86
Totals	100	

Cependant, pour déterminer la composition chimique des nano poudres du sulfure de cuivre, la composition élémentaire des nanoparticules de CuS obtenues par EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometry), selon le tableau 6 aucun élément supplémentaire associé à des impuretés n'a été détecté, ce qui confirme que la nano poudre est pure et constituée principalement de Cu et de S dans une relation stœchiométrique  $\sim 1:1$  (1,08:0,92) .

Le rapport atomique Cu:S a été déterminé à 1,08:0,92 (presque 1:1), ce qui est compatible avec la caractérisation structurale et indique que la nano poudre peut être attribuée à une phase pure de covellite.

Lorsqu'il est possible d'identifier une distribution cohérente des quantités de cuivre et de soufre sur les cristaux de CuS à partir de la Fig 29, qui représente des images de la distribution de la carte EDX, il est possible d'identifier une distribution cohérente des quantités de cuivre et de soufre sur les cristaux de CuS.



**Figure 29:** Illustration du Map représentant la distribution des, élément S et Cu de la nano poudres de sulfure de cuivre élaborer par la méthode de Co-précipitation.

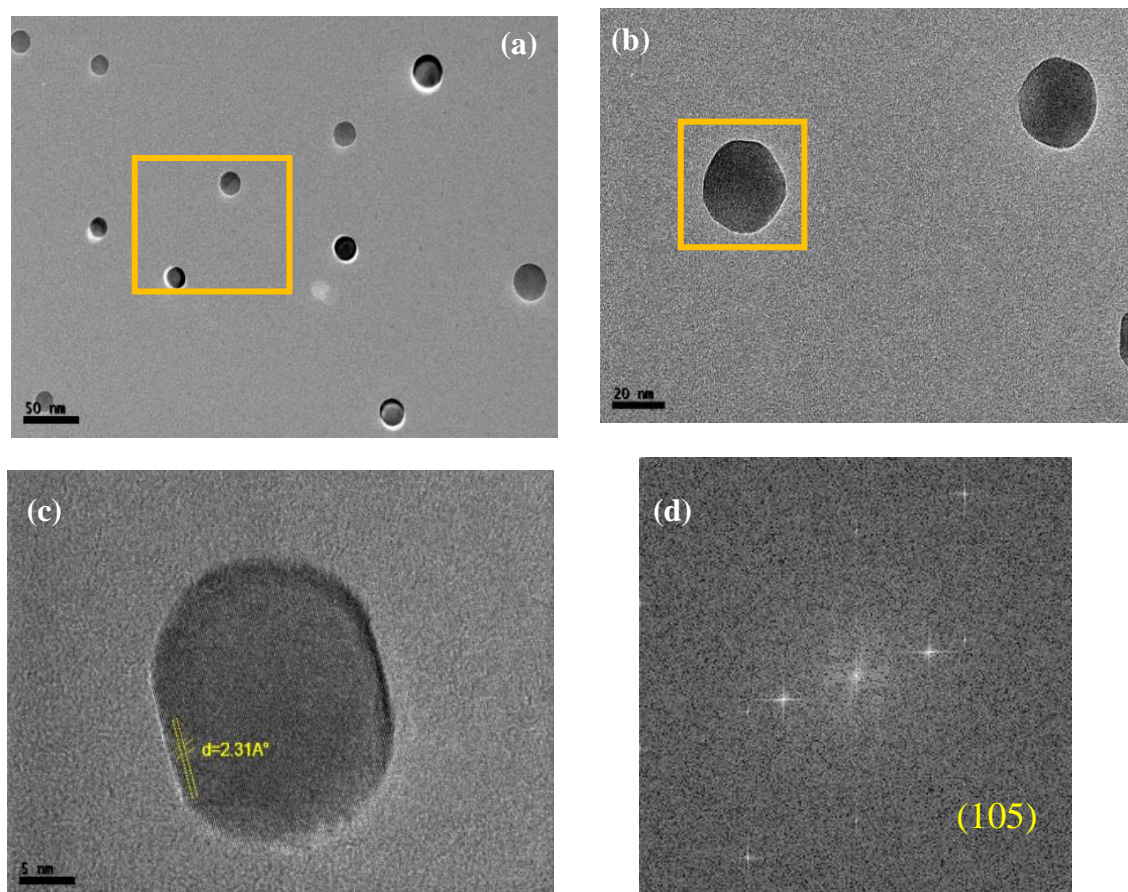
#### III.4.2.2. Microscopie électronique de transmission

La Fig.30(a, b) montre des images de mesures TEM à des différentes résolutions pour cause d'approfondir notre étude sur la morphologie des nano poudres de CuS ; comme nous l'avons cité auparavant pour l'étude électrochimique la morphologie de la poudre est crucial.

À partir de ces images nous apercevons que les nanoparticules synthétisées sont poly disperses [56] avec une forme sphérique et une taille moyenne de 26,21 nm, comme le montre la Fig.31, à partir de l'histogramme de la distribution de la taille des nanoparticules de CuS, au final ce résultat est confirmé par les résultats MEB.

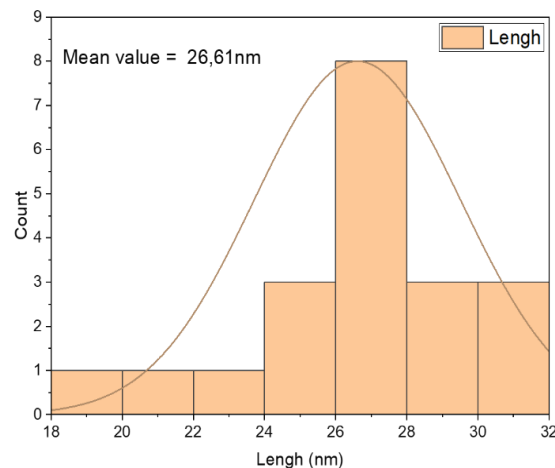
La figure 30 (c) représente les images HRTEM, et nous pouvons dire que les franges du réseau de l'échantillon peuvent être clairement observées, ce qui signifie que les nanoparticules de CuS ont une bonne cristallinité[57], et que l'espacement des franges entre deux couches de cristal est d'environ  $2,31\text{\AA}$ .

Le diagramme de transformée de Fourier rapide (FFT) présenté dans la Fig.30(d) montre que le plan cristallin est (105), ce qui coïncide avec le plan du réseau pour la distance inter-planaire  $d=2.31\text{\AA}$  dans la Fig.30 (c), cette valeur est en bonne concordance avec les résultats des propriétés structurales faites par DRX.



**Figure 30:** (a, b) TEM images et (c) HRTEM images; (d) FFT schéma de CuS nanoparticules synthétiser par la méthode de Co-Précipitation.





**Figure 31:** Histogramme illustrative de la distribution de la taille des cristallites des nanoparticules appartenant aux nano poudres de CuS synthétisé par l'approche de Co-précipitation.

#### III.4.3. Propriétés chimique (études thermogravimétriques) :

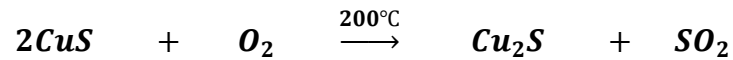
Une analyse gravimétrique thermique a été réalisée pour analyser la décomposition et la dégradation du sulfure de cuivre dans le but de savoir la température critique lors du traitement thermique de ces derniers.

La Figure 32 montre les thermo grammes de l'ATG (%) et DTG (% /min) de CuS dans l'air atmosphérique, à des températures allant de 50°C à 900°C, avec un pat de débit de chauffage supérieures à 10°C/min.

Comme nous pouvons le voir dans les thermo grammes de l'ATG, nous avons une perte totale de masse de 40, 75%, avec quatre étapes de décomposition différentes.

La première gamme de perte de masse se situe entre 150°C et 200°C avec 11,31% de perte de masse, ce pourcentage révèle un changement de phase d'une partie du sulfure de cuivre (covellite, CuS) en une autre phase de sulfure de cuivre (chalcocite, Cu<sub>2</sub>S) [67].

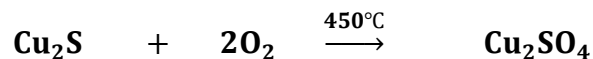
D'après les calculs théoriques, si on avait une transition totale de la phase de CuS vers d'autres phases, nous trouverions un pourcentage de 17% de la masse perdue [68], donc la conversion serait comme l'équation suivante [69]:



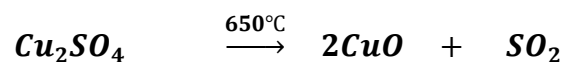
De plus, pour le DTG, on constate la présence d'un pic à 200°C, ce qui correspond à une réaction endothermique et cela révèle l'élimination des composés sulfurés et la déshydratation de l'eau causée par l'humidité de la nanopoudre du CuS [61].

De plus, une autre perte de masse rapide de 10, 25%, est observée dans la gamme de température entre 200°C et 300°C, confirmant la transition totale de CuS en Cu<sub>2</sub>S, ainsi qu'un pic endothermique à 300°C qui indique un changement dans la structure cristalline de CuS [70].

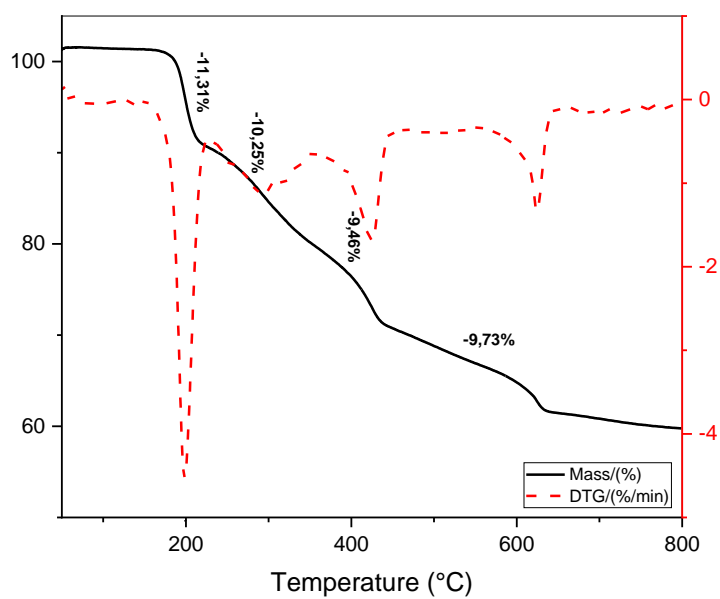
La gamme de température de 400°C à 600°C représente 9,46% de la masse perdue qui serait associée à l'oxydation de Cu<sub>2</sub>S et à la formation d'oxysulfate de cuivre, avec un pic endothermique à 424°C, comme indiqué dans l'équation suivante [71] :



Lors de l'étape finale, 9,73 % de la masse est perdue dans la gamme de température de 600 °C à 800 °C, associée à un pic endothermique à 622,87 °C, ce qui entraîne la formation et la conversion de l'oxysulfate de cuivre en oxyde de cuivre (CuO), comme l'indique l'équation [64]:







**Figure 32:** Courbe d'ATG des pures nano poudres de sulfure de cuivre élaborer par la méthode de Co-précipitation (facteur de chauffage:  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sous l'Air atmosphérique).

### III.4.4. Propriétés électrochimiques :

Dans le but de comprendre le comportement électrochimique des nanoparticules de sulfure de cuivre (CuS), ce dernier a été testé en tant que cathode et a été cyclé à un rapport de vitesse à C/10 (C étant défini comme un lithium en une heure), dans l'intervalle de tension comprise entre 3,1 V à 1,8 V.

La figure 33, montre le comportement de charge-décharge de 50 cyclènes prenant en considération que le fonctionnement de la cathode dans l'intervalle de tension entre 1,8V et 3,1V peut aider à maintenir la stabilité de la capacité et à augmenter le cyclage de la cathode à base de CuS [72].

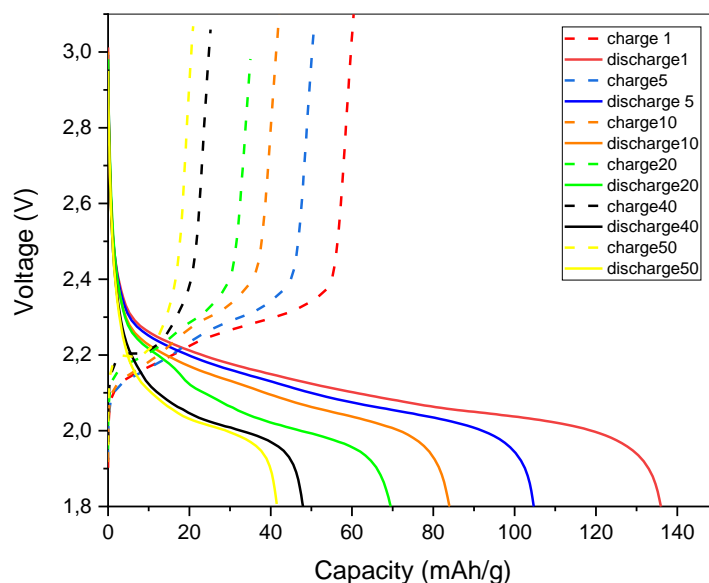
Le graphe ci-dessous montre le comportement de charge-décharge des nanoparticules de CuS, dans cet intervalle, nous n'avons qu'un seul plateau à la tension de 2,1 V avec une capacité de décharge de 136,7 mAh/g pour le premier cycle, et de 83,72 mAh/g pour le cycle 10 ; tant dit que la capacité diminue jusqu'au 41,24 mAh/g au bout du 50<sup>ème</sup> cycle.

En ce qui concerne la capacité de charge, le premier cycle révèle une capacité de 60,43 mAh/g, la capacité de 41,82 mAh/g persistant jusqu'au cycle 10, et 21,16 mAh/g pour le cycle 50.

La capacité de charge-décharge est nettement inférieure comparant de la littérature (C=280mAh/g est la valeur théorique, dans l'intervalle de tension de 1,8V à 3,0V) [73].

En comparant nos résultats aux résultats bibliographiques antécédents [74], cela peut être dû à la taille des grains des nanoparticules et à l'espace entre les grains, comme le montre la section d'analyse micrographique par MEB [75] ; cela implique également que tout le CuS n'a

pas été utilisé au cours de la charge-décharge [76] : Les sortes et les dimensions morphologiques des grains ont un effet cruciale sur la capacité du matériau et sur son aptitude à la maintenir sur de longs cycles (plus de 50 cycles) [77],[78].



**Figure 33:** Voltage Vs. Li<sup>+</sup>/Li (V) capacité spécifique (mAh/g), dans l'intervalle [1,8 - 3,1] V à un débit constant de C/10 et à température ambiante.

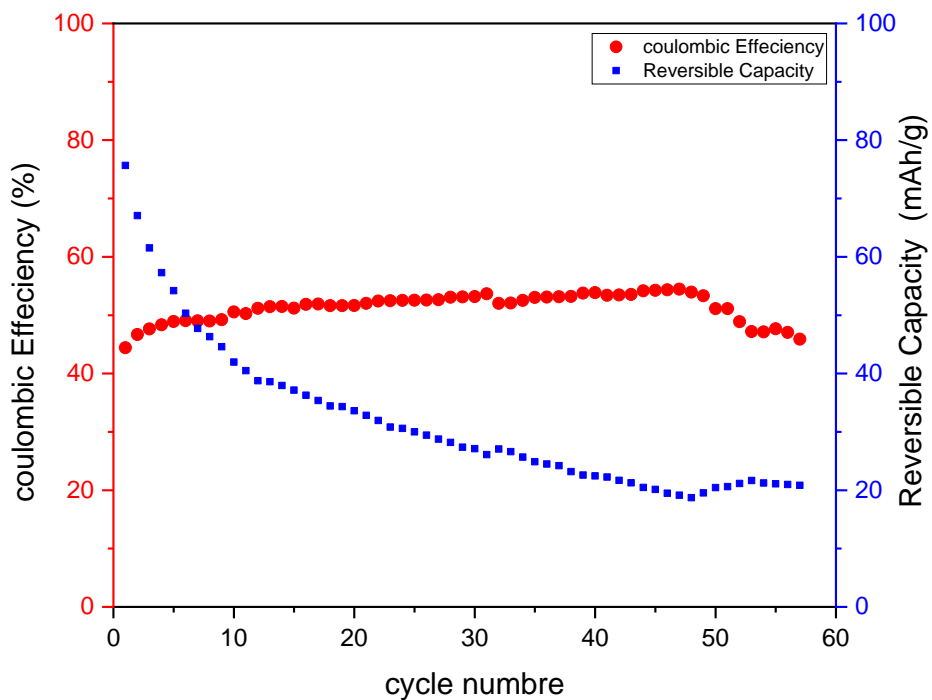
Cette figure représente la stabilité du cyclage des nanoparticules de CuS en tant que matériau cathodique.

Comme on peut le voir, la capacité de décharge chute rapidement avec l'augmentation du nombre de cycles, la capacité de décharge au premier cycle était de 136,7mAh/g, puis la capacité diminue progressivement jusqu'à 83,72mAh/g, au cycle 10, puis la capacité diminue progressivement avec la durée de vie du cycle, en raison que le lithium restant dans la cathode, la capacité de charge est inférieure à la capacité de décharge [79].

L'efficacité coulombienne est représentée dans la figure, cette dernière est d'environ 50 % ; cette valeur est inférieure à celle trouvée bibliographie [80]; cela est peut-être dû à plusieurs raisons, dont l'une d'entre elles est que la morphologie tridimensionnelle peut maintenir la capacité de charge de la cathode :

La morphologie 3-D peut maintenir la capacité mieux que la morphologie 0-D ; comme cela est cité dans d'autres travaux [81], [82] ; nous pouvons réaliser l'efficacité et le maintien de la

capacité en modifiant le type d'électrolyte [83], pour éviter la solubilité de  $\text{Li}_2\text{S}$  [76], et la destruction de la structure du matériau active [84], ou pour étudier l'effet de la vitesse du cycle [80].



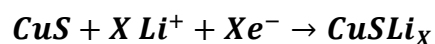
**Figure 34:** Cycle de performance électrochimique du  $\text{CuS}$  dans les batteries lithium-ion à la vitesse de  $C/10$ .

#### ❖ Les réactions de lithiation/délithiation :

Dans cette section, nous allons commencer l'explication des processus de lithiation et de délithiation des nanoparticules de CuS, comme le montre la Fig.35, (Fig.35-a) représente la tension en fonction de  $Li_xCuS$  pour les 5 premiers cycles, et (Fig.35-b) représente les réactions lithiation/délithiation de la première charge-décharge.

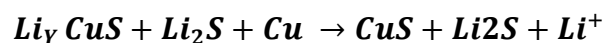
Comme nous pouvons le voir, dans les processus de lithiation nous avons deux régions (région 1, région 2), et pour les processus de délithiation nous avons une région, dans la gamme de tension entre 1,8V et 3,1V.

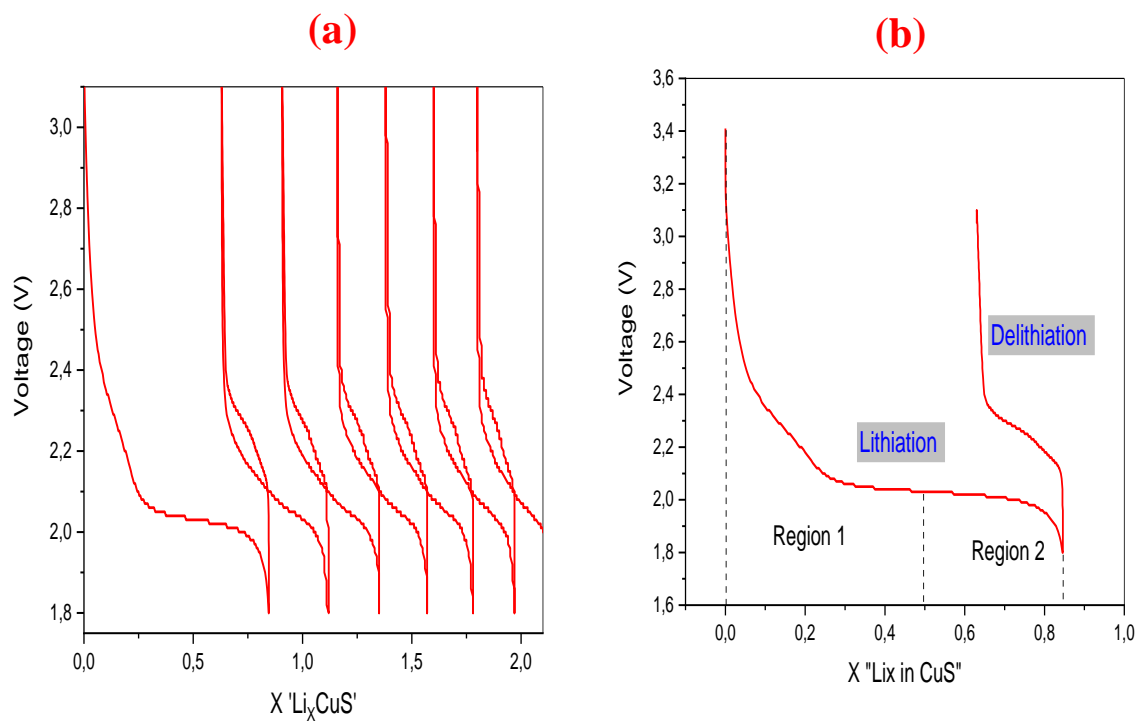
Le premier plateau de décharge à la tension potentielle de 2,1V est lié à un processus de lithiation [85], tout d'abord dans la région 1, avec l'insertion de  $x=0,5$  lithium, cette insertion dans le réseau de sulfure de cuivre a apporté une modification structurale au  $Li_xCuS$  et conserve une phase homogène, comme le montre l'équation suivante [76] :



Ce résultat est en accord avec le résultat de la tension de profil des nanoparticules de sulfure de cuivre, et il indique que tout le CuS n'a pas été utilisé pendant la décharge pour que la capacité soit plus faible par rapport à la bibliographie [40], et aussi la réaction de conversion est responsable des chutes rapides de la capacité de décharge initiale pendant les cycles répétés [86].

Ensuite, pendant la première charge, cela est représenté par le processus de délithiation, une partie du CuS est récupérée à partir des phases  $Li_2S$  et Cu, l'équation suivante représente les processus [81] :





**Figure 35:** Profil de lithiation et de délithiation pour la cathode à base de nanoparticules de CuS : (a) pour le 5ème cycle, (b) pour la première charge et décharge.

### III.4. Conclusion :

Les nanoparticules de sulfure de cuivre CuS (Covellite) ont été synthétisées par une voie chimique, plus exactement par la méthode de Co-précipitation, en utilisant de l'eau désilée comme solvant, de la thiourée et du sulfate de cuivre pentahydraté comme réactif chimique clé.

Comme étude structurale nous avons obtenu une structure hexagonale avec une phase pure, la microstructure de ces nano poudres a été étudiée par analyse morphologique et s'avère que c'est des nanoparticules agglomérées avec une taille de grain d'environ 28 nm, ainsi que ces nanoparticules sont poly dispersées avec un comportement inhomogène montrant une taille de cristallites vraiment similaire à la taille des grains, ce qui met tous les états en cohérence.

Le sulfure de cuivre CuS est vraiment sensible au traitement thermique ainsi qu'à l'environnement de ce traitement.

Et pour finir, les nano poudres de CuS ont un comportement d'un semi-conducteur de type P avec une conductivité électrique, tant dit qu'au comportement électrochimique de CuS/Li a indiqué une première capacité de décharge d'environ 136mAh/g et une capacité de charge de 60,43mAh/g, tant dit que l'efficacité de la capacité était à 50%, ce qui nous permet de dire que le maintien de cette dernière est faible, cela remet à plusieurs causes, le majeur facteur dans notre cas c'était la morphologie des nano poudres de CuS.

Tous ces résultats nous permettent de dire que les nano poudres de sulfure de cuivre CuS peuvent être testés et donner un excellent résultat dans le domaine énergétique plus exactement dans les batteries lithium.

A la fin de ce travail, on aimerait bien de clarifier que notre travail est le premier à réaliser car il n'y a pas beaucoup de recherche faite sur l'étude électrochimique des nanoparticules de CuS testées comme cathode dans les batteries lithium.

Comme futurs travaux, nous avons une perspective d'améliorer la microstructure des nano poudres de CuS en explorant d'autres chemins de synthèse et d'élaboration afin d'améliorer la capacité de charge-décharge ainsi le plus important c'est l'augmentation de l'efficacité de la cathode, on maintient la capacité de charge-décharge durant plusieurs cycles.

**Conclusion Générale**



## Conclusion Générale

### Conclusion Générale

Les sulfures métalliques binaires comme matériaux ont un impact très important dans les recherches scientifique moderne vis-à-vis leurs propriétés physique et chimique intéressante.

Ces propriétés leurs permettent d'être notre sujet de recherche en variant le mode d'élaboration de ces matériaux sous formes de couches minces ainsi que des nanopoudres pour diversifier les application et l'exploit de ces matériaux.

L'objectif de cette thèse était d'explorer trois sortes de sulfures binaires métallique tel que le  $\text{La}_2\text{S}_3$  et le  $\text{Sn}_2\text{S}$  ainsi que le  $\text{CuS}$ , ces trois appartenant à des groupes sulfureux différents, on a voulu explorer les sulfures binaires à terres rares ainsi que les sulfures binaires métallique, et au final les sulfures binaires à transition et là afin en faire la différence entre les propriétés physique et chimique de chaque groupe en exploitant sous différentes formes au tant que couches minces ainsi que sous formes de nanopoudres et cela afin de mettre en valeur les propriétés adéquate pour les applications ciblées tel que les cellules solaires ainsi que les batteries ion-lithium.

En premier lieu nous avons étudié le lanthane de sulfure synthétiser par la méthode de spray pyrolyse et nous avons obtenue comme résultat que les couches minces étaient de pure structure polycristalline orthorhombiques de  $\text{La}_2\text{S}_3$  dans la phase  $\alpha$  ; les films présentant un rapport molaire élevé  $[\text{S}] : [\text{La}] = 11$  également une phase ( $\text{LaS}_2$ ).

La composition chimique de  $\text{La}_2\text{S}_3$  été vérifiée par XPS et FTIR, la présence de La et de S dans des rapports stœchiométriques dans les films  $\text{La}_2\text{S}_3$  a été approuvé.

Les images AFM ont montré que la taille des grains augmentait avec la concentration en sulfure. La bande interdite a augmenté de 3,39 à 3,45 eV avec l'augmentation de la teneur en sulfure, pour le rapport 5 et le rapport 11 respectivement, cependant, la transmittance diminue légèrement.

Dans l'ensemble, cette approche peut être utilisée comme un système prometteur à faible coût pour la synthèse des couches minces.

## Conclusion Générale

En second lieu, la recherche était l'étude des couches minces de sulfures binaires métallique le disulfure de l'étain par la méthode de spray casting (pulvérisation thermique) afin d'étudier la faisabilité de le tester comme matériaux pour les cellules solaires grâce à ses propriétés électriques importante, comme résultat nous avons obtenues que les films revêtus par pulvérisation étaient lisses, compacts et présentaient une bande interdite optimale de 2 à 2,2 eV.

L'analyse de la structure et de la composition par spectroscopie photoélectronique à rayons X et la spectroscopie Raman a confirmé la formation de films minces de SnS<sub>2</sub> hexagonaux et stœchiométriques.

D'une manière générale, la présente étude suggère que SnS<sub>2</sub> peut être utilisé comme une alternative de la terre, non toxique et sans Cd pour les cellules solaires à film mince à base de chalcogénures multi composants à base de Cu ; Gedi et al [46] ont récemment fabriqué des cellules solaires p-CIGS/n-SnS<sub>2</sub> et ont atteint ~5,1% d'efficacité, ce qui suggère que SnS<sub>2</sub> a du potentiel en tant que tampon alternatif.

En dernier lieu, l'objectif de cette partie était l'études des sulfures binaires de transition CuS mais comme nanopoudres car le but essentiel c'était de les tester comme une cathode dans les batteries à ion-lithium, les propriétés physiques des nanopoudres sont un facteur principal pour cette étude.

Ces nanoparticules de sulfure de cuivre CuS ont été synthétisées par une voie chimique, plus exactement par la méthode de Co-précipitation, en utilisant de l'eau désilée comme solvant, de la thiourée et du sulfate de cuivre pentahydraté comme réactif chimique clé.

Comme étude structurale nous avons obtenu une structure hexagonale avec une phase pure, la microstructure de ces nano poudres a été étudié par analyse morphologique et s'avère que c'est des nanoparticules agglomérées avec une taille de grain d'environ 28 nm, ainsi que ces nanoparticules sont poly dispersée avec un comportement inhomogène montrant une taille de cristallites vraiment similaire à la taille des grains, ce qui met tous les études en cohérence.

Le sulfure de cuivre CuS est vraiment sensible au traitement thermique ainsi qu'à l'environnement de ce traitement.

## Conclusion Générale

Et pour finir, les nanopoudres de CuS ont un comportement d'un semi-conducteur de type P avec une conductivité électrique, tant dit qu'au comportement électrochimique de CuS/Li a indiqué une première capacité de décharge d'environ 136mAh/g et une capacité de charge de 60,43mAh/g, tant dit que l'efficacité de la capacité était à 50%, ce qui nous permet de dire que le maintien de cette dernière est faible, cela remet à plusieurs causes, le majeur facteur dans notre cas c'était la morphologie des nanopoudres de CuS.

Tous ces résultats nous permettent de dire que les nanopoudres de sulfure de cuivre CuS peuvent être testés et donner un excellent résultat dans le domaine énergétique plus exactement dans les batteries lithium.

À la fin de ce travail, on aimerait bien clarifier que notre travail a été le premier à réaliser car il n'y a pas beaucoup de recherche faite sur l'étude électrochimique des nanoparticules de CuS testées comme cathode dans les batteries lithium.

Comme futurs travaux, nous avons une perspective d'améliorer la microstructure des nanopoudres de CuS en explorant d'autres chemins de synthèse et d'élaboration afin d'améliorer la capacité de charge-décharge ainsi le plus important c'est l'augmentation de l'efficacité de la cathode, on maintient la capacité de charge-décharge durant plusieurs cycles.



**Références**

## References

- [1] S. V. Ushakov, Q. J. Hong, D. A. Gilbert, A. Navrotsky, and A. van de Walle, "Thorium and Rare Earth Monoxides and Related Phases," *Materials 2023, Vol. 16, Page 1350*, vol. 16, no. 4, p. 1350, Feb. 2023, doi: 10.3390/MA16041350.
- [2] I. Ayoub, R. Sehgal, V. Sharma, R. Sehgal, H. C. Swart, and V. Kumar, "Rare-Earth-Doped Ternary Oxide Materials for Down-Conversion and Upconversion," *Progress in Optical Science and Photonics*, vol. 25, pp. 117–148, 2023, doi: 10.1007/978-981-99-4145-2\_5/COVER.
- [3] P. N. Kumta and S. H. Risbud, "Chemical processing of rare earth chalcogenides," *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 22, no. 4, pp. 321–383, Jan. 1991, doi: 10.1016/0960-8974(91)90021-4.
- [4] B. Yao, Y. Xu, E. W. Wang, Y. Fan, and B. Lou, "The pressure-induced structural transformation of La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>," *J Solid State Chem*, vol. 323, p. 124053, Jul. 2023, doi: 10.1016/J.JSSC.2023.124053.
- [5] G. D. Bagde, H. M. Pathan, C. D. Lokhande, S. A. Patil, and M. Muller, "Studies on sprayed lanthanum sulphide (La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) thin films from non-aqueous medium," *Appl Surf Sci*, vol. 252, no. 5, pp. 1502–1509, Dec. 2005, doi: 10.1016/J.APSUSC.2005.02.132.
- [6] S. Tair *et al.*, "Structural and Compositional Analyses of Spray Pyrolysis  $\alpha$ -Lanthanum Sulphide ( $\alpha$ -La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) Thin Films," *Brazilian Journal of Physics*, vol. 52, no. 6, Dec. 2022, doi: 10.1007/s13538-022-01206-4.
- [7] S. Gedi, V. R. M. Reddy, T. R. R. Kotte, C. Park, and W. K. Kim, "Fundamental Aspects and Comprehensive Review on Physical Properties of Chemically Grown Tin-Based Binary Sulfides," *Nanomaterials 2021, Vol. 11, Page 1955*, vol. 11, no. 8, p. 1955, Jul. 2021, doi: 10.3390/NANO11081955.
- [8] S. J. Patil, V. S. Kumbhar, B. H. Patil, R. N. Bulakhe, and C. D. Lokhande, "Chemical synthesis of  $\alpha$ -La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin film as an advanced electrode material for supercapacitor application," *J Alloys Compd*, vol. 611, pp. 191–196, Oct. 2014, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2014.04.203.
- [9] L. Reijnen, B. Meester, A. Goossens, and J. Schoonman, "Atomic Layer Deposition of Cu<sub>x</sub>S for Solar Energy Conversion," *Chemical Vapor Deposition*, vol. 9, no. 1, pp. 15–20, Jan. 2003, doi: 10.1002/CVDE.200290001.
- [10] M. Guezoul *et al.*, "Chemical, morphological and optical properties of undoped and Cu-doped ZnO thin films submitted to UHV treatment," *Appl Surf Sci*, vol. 520, p. 146302, Aug. 2020, doi: 10.1016/J.APSUSC.2020.146302.
- [11] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. ' Sobol, K. D. Bomben, and J. Chastain, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy AReference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data."
- [12] H. Rashidi Nodeh, H. Sereshti, E. Beirakabadi, and K. Razmkhah, "Synthesis and application of lanthanum sulfide nanoparticles for removal of tetracycline from aqueous media," *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 17, no. 2, pp. 819–828, Feb. 2020, doi: 10.1007/S13762-019-02399-Z/TABLES/4.

## Références

- [13] B. J. Tsay and L. H. Wang, "A study on infrared transmission of lanthanum sulfide and oxysulfide in the 2.5–14  $\mu\text{m}$  region," *Mater Lett*, vol. 34, no. 3–6, pp. 180–183, Mar. 1998, doi: 10.1016/S0167-577X(97)00163-8.
- [14] M. Caglar, Y. Caglar, and S. Ilcan, "The determination of the thickness and optical constants of the ZnO crystalline thin film by using envelope method," *JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS*, vol. 8, no. 4, pp. 1410–1413, 2006.
- [15] B. J. Cha, S. Saqlain, H. O. Seo, and Y. D. Kim, "Hydrophilic surface modification of TiO<sub>2</sub> to produce a highly sustainable photocatalyst for outdoor air purification," *Appl Surf Sci*, vol. 479, pp. 31–38, Jun. 2019, doi: 10.1016/J.APSUSC.2019.01.261.
- [16] K. Biswas and U. V. Varadaraju, "Stabilization of  $\gamma$ -La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> by alkali metal ion doping," *Mater Res Bull*, vol. 42, no. 2, pp. 385–388, Feb. 2007, doi: 10.1016/J.MATERRESBULL.2006.05.029.
- [17] H. Yan-Chao, H. Jian-Feng, Z. Xuan, C. Li-Yun, and Y. Li-Xiong, "Preparation of Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films by liquid phase deposition method with self-assembled monolayers," *J Alloys Compd*, vol. 536, pp. 119–123, Sep. 2012, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2012.04.101.
- [18] C. M. Marin, L. Wang, J. R. Brewer, W. N. Mei, and C. L. Cheung, "Crystalline  $\alpha$ -Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanowires: Structure and optical properties of an unusual intrinsically degenerate semiconductor," *J Alloys Compd*, vol. 563, pp. 293–299, Jun. 2013, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2013.02.082.
- [19] "File | Coussens\_Thesis\_Final\_2009.pdf | ID: 4f16c5147 | ScholarsArchive@OSU." Accessed: Sep. 01, 2023. [Online]. Available: [https://ir.library.oregonstate.edu/concern/parent/vx021g87x/file\\_sets/4f16c5147](https://ir.library.oregonstate.edu/concern/parent/vx021g87x/file_sets/4f16c5147)
- [20] N. Koteeswara Reddy, M. Devika, and E. S. R. Gopal, "Review on Tin (II) Sulfide (SnS) Material: Synthesis, Properties, and Applications," <http://dx.doi.org/10.1080/10408436.2015.1053601>, vol. 40, no. 6, pp. 359–398, Nov. 2015, doi: 10.1080/10408436.2015.1053601.
- [21] T. D. Nguyen *et al.*, "Synthesis of Ag-embedded SnS films by the RF method for photovoltaic applications," *Surfaces and Interfaces*, vol. 25, p. 101151, Aug. 2021, doi: 10.1016/J.SURFIN.2021.101151.
- [22] B. Chen, Z. Yang, Q. Jia, R. J. Ball, Y. Zhu, and Y. Xia, "Emerging applications of metal-organic frameworks and derivatives in solar cells: Recent advances and challenges," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 152, p. 100714, Feb. 2023, doi: 10.1016/J.MSER.2022.100714.
- [23] Y. Zhao, Z. Zhang, H. Dang, and W. Liu, "Synthesis of tin sulfide nanoparticles by a modified solution dispersion method," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 113, no. 2, pp. 175–178, Oct. 2004, doi: 10.1016/J.MSEB.2004.08.003.
- [24] S. Anna Thomas and J. Cherusseri, "Strategically designing layered two-dimensional SnS<sub>2</sub>-based hybrid electrodes: A futuristic option for low-cost supercapacitors," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 85, pp. 394–417, Oct. 2023, doi: 10.1016/J.JECHEM.2023.06.037.
- [25] P. Shinde and C. S. Rout, "Advances in synthesis, properties and emerging applications of tin sulfides and its heterostructures," *Mater Chem Front*, vol. 5, no. 2, pp. 516–556, Jan. 2021, doi: 10.1039/D0QM00470G.

## Références

- [26] S. Amin and H. Panchal, "A Review on Thermal Spray Coating Processes," 2016. [Online]. Available: <http://www.ijcter.com>
- [27] F. Aziz and A. F. Ismail, "Spray coating methods for polymer solar cells fabrication: A review," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 39. Elsevier Ltd, pp. 416–425, Jun. 10, 2015. doi: 10.1016/j.mssp.2015.05.019.
- [28] G. Susanna, L. Salamandra, T. M. Brown, A. Di Carlo, F. Brunetti, and A. Reale, "Airbrush spray-coating of polymer bulk-heterojunction solar cells," 2011, doi: 10.1016/j.solmat.2011.01.047.
- [29] K. X. Steirer *et al.*, "Ultrasonic spray deposition for production of organic solar cells," 2008, doi: 10.1016/j.solmat.2008.10.026.
- [30] S.-Y. Park *et al.*, "Spray-coated organic solar cells with large-area of 12.25 cm<sup>2</sup>," 2010, doi: 10.1016/j.solmat.2010.10.033.
- [31] P. R. Ghediya, K. K. Joshi, P. A. Kasela, T. K. Chaudhuri, and M. Kandoliya, "Effect of solvents on physical properties of direct-coated Cu<sub>2</sub>CoSnS<sub>4</sub> films," *Mater Res Express*, vol. 6, no. 10, Aug. 2019, doi: 10.1088/2053-1591/ab3ae5.
- [32] P. R. Ghediya *et al.*, "Direct-coated Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> films from molecular solution inks for solar photovoltaics," 2018, doi: 10.1016/j.mssp.2018.07.041.
- [33] A. Sadek Kadari *et al.*, "Atomic mapping of Li:ZnO thin films and its spectroscopic analysis," *Inorg Chem Commun*, vol. 132, p. 108852, 2021, doi: 10.1016/j.inoche.2021.108852.
- [34] S. Tair *et al.*, "N-type SnS<sub>2</sub> thin films spray-coated from transparent molecular ink as a non-toxic buffer layer for solar photovoltaics," *Phys Scr*, vol. 97, no. 9, Sep. 2022, doi: 10.1088/1402-4896/ac8776.
- [35] M. N. Amroun and M. Khadraoui, "Effect of substrate temperature on the properties of SnS<sub>2</sub> thin films," 2019, doi: 10.1016/j.ijleo.2019.03.011.
- [36] T. S. Reddy and M. C. Santhosh Kumar, "Effect of substrate temperature on the physical properties of co-evaporated Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films," 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.04.172.
- [37] "x ray diffraction".
- [38] S. Dolabella, A. Borzi, A. Dommann, and A. Neels, "Lattice Strain and Defects Analysis in Nanostructured Semiconductor Materials and Devices by High-Resolution X-Ray Diffraction: Theoretical and Practical Aspects," *Small Methods*, vol. 6, no. 2. John Wiley and Sons Inc, Feb. 01, 2022. doi: 10.1002/smtd.202100932.
- [39] "Sci-Hub | III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum. Philosophical Magazine, 1(1), 34–46 | 10.1080/14786435608238074." Accessed: Aug. 25, 2023. [Online]. Available: <https://sci-hub.se/10.1080/14786435608238074>
- [40] H. Katahama, S. Narashima, A. Mitsuishi, M. Ishigame, and H. Arashi, "RAMAN SCATTERING STUDY OF INTERLAYER BONDING IN Cd<sub>12</sub> AND SnS<sub>2</sub> UNDER HYDROSTATIC PRESSURE: ANALYSIS BY USE OF VAN DER WAALS INTERACTION," *Phys. Chem. Solids*, vol. 44, pp. 1081–1087, 1983.

## Références

- [41] V. G. Hadjiev, D. De, H. B. Peng, J. Manongdo, and A. M. Guloy, "Phonon probe of local strains in SnS<sub>x</sub>Se<sub>2-x</sub> mixed crystals," *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 87, no. 10, p. 104302, Mar. 2013, doi: 10.1103/PHYSREVB.87.104302/FIGURES/5/MEDIUM.
- [42] A. O. Bokuniaeva and A. S. Vorokh, "Estimation of particle size using the Debye equation and the Scherrer formula for polyphasic TiO<sub>2</sub> powder," in *Journal of Physics: Conference Series*, Institute of Physics Publishing, Dec. 2019. doi: 10.1088/1742-6596/1410/1/012057.
- [43] Y. Cai *et al.*, "Metal-organic framework-derived porous shuttle-like vanadium oxides for sodium-ion battery application," *Nano Research 2018 11:1*, vol. 11, no. 1, pp. 449–463, Jun. 2017, doi: 10.1007/S12274-017-1653-9.
- [44] M. Choi, W. William, J. Hwang, D. Yoon, and J. Kim, "A supercritical ethanol route for one-pot synthesis of tin sulfide-reduced graphene oxides and their anode performance for lithium ion batteries," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 59, pp. 160–168, 2018, doi: 10.1016/j.jiec.2017.10.020.
- [45] V. B. Crist, "The Elements of Native Oxides," *Handbook of Monochromatic XPS Spectra*, p. 548, 2000, Accessed: Aug. 25, 2023. [Online]. Available: <https://www.wiley.com/en-us/Handbook+of+Monochromatic+XPS+Spectra%3A+The+Elements+of+Native+Oxides-p-9780471492658>
- [46] J. Li, X. Hou, Y. Mao, C. Lai, and X. Yuan, "Enhanced Performance of Aprotic Electrolyte Li-O<sub>2</sub>Batteries with SnS<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/C Heterostructure as Efficient Cathode Catalyst," *Energy and Fuels*, vol. 34, no. 11, pp. 14995–15003, Nov. 2020, doi: 10.1021/ACS.ENERGYFUELS.0C02877.
- [47] P. R. Ghediya, T. K. Chaudhuri, D. Vankhade, and K. C. Patel, "Electrical conduction of CZTS films in dark and under light from molecular solution ink," 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.05.299.
- [48] L. Boughrara, F. Zaoui, hamed Guezzoul, F. Zohra Sebba, B. Bounaceur, and S. Ould Kada, "New alginic acid derivatives ester for methylene blue dye adsorption: kinetic, isotherm, thermodynamic, and mechanism study," *Int J Biol Macromol*, vol. 205, pp. 651–663, 2022, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.02.087.
- [49] P. R. Ghediya, T. K. Chaudhuri, D. Vankhade, and K. C. Patel, "Electrical conduction of CZTS films in dark and under light from molecular solution ink," 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.05.299.
- [50] T. K. Chaudhuri, D. Tiwari, and K. C. Patel, "Earth-abundant non-toxic Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by direct liquid coating from metal-thiourea precursor solution," 2012, doi: 10.1016/j.solmat.2012.02.012.
- [51] K. Kawano, R. Nakata, and M. Sumita, "Effects of substrate temperature on absorption edge and photocurrent in evaporated amorphous SnS<sub>2</sub> films," *J Phys D Appl Phys*, vol. 22, no. 1, p. 136, Jan. 1989, doi: 10.1088/0022-3727/22/1/019.
- [52] A. Jariwala *et al.*, "SnS and SnS<sub>2</sub> films by direct-coating from same molecular ink," 2021, doi: 10.1016/j.mssp.2021.105852.
- [53] S. G. Patil and R. H. Tredgold, "Electrical and photoconductive properties of SnS<sub>2</sub> crystals," *J Phys D Appl Phys*, vol. 4, no. 5, p. 718, May 1971, doi: 10.1088/0022-3727/4/5/312.



## Références

- [54] K. Vijayakumar, • C Sanjeeviraja, • M Jayachandran, and • L Amalraj, "Characterization of Tin disulphide thin films prepared at different substrate temperature using spray pyrolysis technique", doi: 10.1007/s10854-010-0239-z.
- [55] E. Sathiyaraj and S. Thirumaran, "Structural, morphological and optical properties of iron sulfide, cobalt sulfide, copper sulfide, zinc sulfide and copper-iron sulfide nanoparticles synthesized from single source precursors," *Chem Phys Lett*, vol. 739, p. 136972, Jan. 2020, doi: 10.1016/J.CPLETT.2019.136972.
- [56] S. Yadav, K. Shrivastava, and P. K. Bajpai, "Role of precursors in controlling the size, shape and morphology in the synthesis of copper sulfide nanoparticles and their application for fluorescence detection," *J Alloys Compd*, vol. 772, pp. 579–592, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.08.132.
- [57] A. Medina *et al.*, "Characterization of ZnO nanoparticles with short-bar shape produced by chemical precipitation," *Mater Lett*, vol. 71, pp. 81–83, Mar. 2012, doi: 10.1016/J.MATLET.2011.12.029.
- [58] K. B. Kokoh, W. Napporn, C. Gomes De Morais, L. Ruhlmann, and R. C. Turpin, "Synthèse et caractérisation de matériaux électrocatalytiques : activation anodique de l'eau dans un électrolyseur PEM." [Online]. Available: <http://theses.univ-poitiers.fr>
- [59] K. P. de Jong, *Synthesis of solid catalysts*.
- [60] H. Dong and G. M. Koenig, "Title: A Review on Synthesis and Engineering of Crystal Precursors Produced Via Coprecipitation for Multicomponent Lithium-Ion Battery Cathode Materials."
- [61] S. Iqbal *et al.*, "Extensive evaluation of changes in structural, chemical and thermal properties of copper sulfide nanoparticles at different calcination temperature," *J Cryst Growth*, vol. 547, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2020.125823.
- [62] M. Pal, N. R. Mathews, E. Sanchez-Mora, U. Pal, F. Paraguay-Delgado, and X. Mathew, "Synthesis of CuS nanoparticles by a wet chemical route and their photocatalytic activity," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 17, no. 7, Jul. 2015, doi: 10.1007/s11051-015-3103-5.
- [63] B. Pejjai, M. Reddivari, and T. R. R. Kotte, "Phase controllable synthesis of CuS nanoparticles by chemical co-precipitation method: Effect of copper precursors on the properties of CuS," *Mater Chem Phys*, vol. 239, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.122030.
- [64] S. A. A. Jayaweera, J. H. Moss, and A. Wearmouth, "Formation and reactivity of copper sulphide, part II 1 Part I, Thermochimica Acta. This volume, previous paper., oxidation," *Thermochim Acta*, vol. 152, no. 1, pp. 237–242, Oct. 1989, doi: 10.1016/0040-6031(89)85393-6.
- [65] F. Li, T. Kong, W. Bi, D. Li, Z. Li, and X. Huang, "Synthesis and optical properties of CuS nanoplate-based architectures by a solvothermal method," *Appl Surf Sci*, vol. 255, no. 12, pp. 6285–6289, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.02.001.
- [66] Z. Q. Mamiyev and N. O. Balayeva, "CuS nanoparticles synthesized by a facile chemical route under different pH conditions," *Mendeleev Communications*, vol. 26, no. 3, pp. 235–237, May 2016, doi: 10.1016/j.mencom.2016.05.004.

## Références

- [67] E. Godočíková, P. Baláž, J. M. Criado, C. Real, and E. Gock, "Thermal behaviour of mechanochemically synthesized nanocrystalline CuS," *Thermochim Acta*, vol. 440, no. 1, pp. 19–22, Jan. 2006, doi: 10.1016/j.tca.2005.09.015.
- [68] PerkinElmer, "A Beginner's Guide to Thermogravimetric Analysis."
- [69] J. G. Dunn and C. Muzenda, "Thermal oxidation of covellite (CuS)," *Thermochim Acta*, vol. 369, no. 1–2, pp. 117–123, Mar. 2001, doi: 10.1016/S0040-6031(00)00748-6.
- [70] M. Nafees, M. Ikram, and S. Ali, "THERMAL BEHAVIOR AND DECOMPOSITION OF COPPER SULFIDE NANOMATERIAL SYNTHESIZED BY AQUEOUS SOL METHOD."
- [71] J. Kundu and D. Pradhan, "Influence of precursor concentration, surfactant and temperature on the hydrothermal synthesis of CuS: structural, thermal and optical properties," *New Journal of Chemistry*, vol. 37, no. 5, pp. 1470–1478, Apr. 2013, doi: 10.1039/C3NJ41142G.
- [72] K. Sun *et al.*, "Interaction of CuS and Sulfur in Li-S Battery System," *J Electrochem Soc*, vol. 162, no. 14, pp. A2834–A2839, 2015, doi: 10.1149/2.1021514jes.
- [73] S. M. Hosseini, A. Varzi, S. Ito, Y. Aihara, and S. Passerini, "High loading CuS-based cathodes for all-solid-state lithium sulfur batteries with enhanced volumetric capacity," *Energy Storage Mater*, vol. 27, pp. 61–68, May 2020, doi: 10.1016/j.ensm.2020.01.022.
- [74] L. H. Wang *et al.*, "One-Pot synthesis and high electrochemical performance of CuS/Cu<sub>1.8</sub>S nanocomposites as anodes for lithium-ion batteries," *Materials*, vol. 13, no. 17, Sep. 2020, doi: 10.3390/MA13173797.
- [75] F. Flamary-Mespoulie, "Synthèse et caractérisation de sulfures de métaux de transition comme matériaux d'électrode positive à forte capacité pour microbatteries au lithium." [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01673794>
- [76] Y. Wang, X. Zhang, P. Chen, H. Liao, and S. Cheng, "In situ preparation of CuS cathode with unique stability and high rate performance for lithium ion batteries," *Electrochim Acta*, vol. 80, pp. 264–268, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2012.07.004.
- [77] G. Kalimuldina, A. Nurpeissova, A. Adylkhanova, D. Adair, I. Taniguchi, and Z. Bakenov, "Morphology and Dimension Variations of Copper Sulfide for High-Performance Electrode in Rechargeable Batteries: A Review," *ACS Applied Energy Materials*, vol. 3, no. 12. American Chemical Society, pp. 11480–11499, Dec. 28, 2020. doi: 10.1021/acsaem.0c01686.
- [78] Y. Yao, "Reaction Mechanism and Size-dependent Electrochemical Properties Study of Cu<sub>2</sub>S Versus Li," 2018.
- [79] N. Yamakawa, M. Jiang, and C. P. Grey, "Investigation of the Conversion Reaction Mechanisms for Binary Copper(II) Compounds by Solid-State NMR Spectroscopy and X-ray Diffraction," *Chem. Mater*, vol. 21, pp. 3162–3176, 2009, doi: 10.1021/cm900581b.
- [80] K. Jiang, Z. Chen, and X. Meng, "CuS and Cu<sub>2</sub>S as Cathode Materials for Lithium Batteries: A Review," *ChemElectroChem*, vol. 6, no. 11, pp. 2825–2840, Jun. 2019, doi: 10.1002/celec.201900066.
- [81] G. Kalimuldina, A. Nurpeissova, A. Adylkhanova, N. Issatayev, D. Adair, and Z. Bakenov, "3D hierarchical nanocrystalline cus cathode for lithium batteries," *Materials*, vol. 14, no. 7, Apr. 2021, doi: 10.3390/ma14071615.

## Références

- [82] A. Adylkhanova, A. Nurpeissova, D. Adair, Z. Bakenov, I. Taniguchi, and G. Kalimuldina, "Facile Synthesis of Binder-Free Three-Dimensional Cu<sub>x</sub>S Nanoflowers for Lithium Batteries," *Front Energy Res*, vol. 8, Jul. 2020, doi: 10.3389/fenrg.2020.00154.
- [83] G. Eichinger and H. P. Fritz, "COPPER BASED ELECTRODES IN ORGANIC ELECTROLYTE SOLUTIONS-III. THE DISCHARGE MECHANISM OF COPPER(I) SULPHIDE IN SOME ORGANIC SOLVENTS."
- [84] J. S. Nam, J.-H. Lee, S. M. Hwang, and Y.-J. Kim, "New insights into the phase evolution in CuS during lithiation and delithiation processes †," 2019, doi: 10.1039/c9ta03008e.
- [85] K. He and D. Su, "Kinetically-Driven Phase Transformation during Lithiation in Copper Sulfide Nanoflakes Basic Energy Sciences (BES) (SC-22)."
- [86] G. Kalimuldina and I. Taniguchi, "Electrochemical properties of stoichiometric CuS coated on carbon fiber paper and Cu foil current collectors as cathode material for lithium batteries," *J Mater Chem A Mater*, vol. 5, no. 15, pp. 6937–6946, 2017, doi: 10.1039/c7ta00614d.