

**République Algérienne démocratique et populaire**  
**Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique**  
**UNVIERSITE DE Saad Dahleb BLIDA I**



**FACULTE DES SCIENCES**  
**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

Mémoire de fin d'étude  
Pour l'obtention du diplôme de master en physique des matériaux  
Option : physique des matériaux

Thème :

**Effet des paramètres de synthèse sur la composition et les propriétés du composé SnS**

Réalisé au Centre de recherche en technologie des semi-conducteurs pour l'énergétique.

**Présenté Par :**  
**Temazout Mehdi**  
**Keddam Zakaria**

Soutenus le /11/2021 devant le jury composé de

<b>Mr. Derbal Mourad</b>	<b>Professeur</b>	<b>Président</b>	<b>Univ.Blida1</b>
<b>Mr. Boutahraoui Belkacem</b>	<b>MCB</b>	<b>Examineur</b>	<b>Univ.Blida1</b>
<b>Mr. Tablaoui Maftah</b>	<b>MRA</b>	<b>Encadreur</b>	<b>CRTSE</b>
<b>Mr. Khelfane Amar</b>	<b>MRB</b>	<b>Co-encadreur</b>	<b>CRTSE</b>

Blida 1- 2020/2020

# Remerciement

Nos remerciements d'abord à Dieu tout-puissant qui nous a donné volonté, santé et patience pour mener ce travail. Ont remerciés nos parents pour leurs soutiens constants, leurs encouragements et tous les sacrifices qu'ils ont consentis depuis toujours.

On tient à exprimer notre très grande reconnaissance et le témoignage de nos profonds respects à **Mr. Tablaoui Mafteh** maitre de recherche au CRTSE, avec qui nous avons eu la chance et l'honneur de travailler, d'être dirigé, en nous faisant bénéficier de ses compétences scientifiques et de nous avoir accueillis dans son laboratoire du CRTSE.

On exprime nos plus sincères remerciements à **Mr. Khelfane Amar** pour avoir accepté de Co encadre ce travail, merci pour votre disponibilité.

On remercie les membres de jurys **Mr. Derbal Mourad** et **Mr. Boutahraoui Belkacem** qui nous ont fait l'honneur de juger ce travail par leurs observations et les questions qui seront très utiles.

On remercie tous les membres du laboratoire de LASICOM particulièrement Monsieur le professeur **M. Derbal**, Monsieur professeur **B. Rekik**, Monsieur le professeur **B. Bellal**, Monsieur docteur **B. Boutahraoui**, Monsieur le docteur **A. Boumdienne**, Madame le docteur **S. Ouir** et Madame le docteur **F. Bouamra**.

## ***Dédicace***

***Je dédie ce travail à ma mère pour ces  
sacrifices***

***À mon père pour son encouragement***

***À mon frère et ma sœur pour leur amour sans  
condition***

***A tout ma famille***

***A mes chères cousins et cousines***

***À mes chères amies***

**Mehdi**

## **Dédicaces**

*A ma grand-mère*

*A mes chers parents Mohamed et morsli fatiha*

*A mes frères younes et Ayoub*

*À ma sœur Fatima Nour Elhouda*

*A mes oncles Mohamed, Hocine et Karim*

*À mes tantes Cherifa et Ouassila*

**Z. Keddam**

**Abstract**

Group IV chalcogenides are promising compounds for several applications such as batteries and solar panels. In this thesis we have presented a bibliographic study and a theoretical overview on the different properties (crystallographic, optical and electrical) of tin sulphide and its different production techniques, to counteract the volatility of sulfur. The SnS compounds to be studied were prepared with various excess sulfur in the initial charge. The synthesis of SnS compounds was carried out by fusion in sealed ampoules under vacuum to avoid oxidation. And according to two different protocols. The products obtained were characterized by X-ray diffraction and X-fluorescence. It has been shown that the purity in terms of phases present in the samples can be considerably improved by carrying out excess sulfur or by annealing at a defined temperature.

---

**Résumé**

Les chalcogénures du groupe IV sont des composés prometteurs pour plusieurs applications comme les batteries et les panneaux solaires. Dans ce mémoire nous avons présenté une étude bibliographique et un aperçu théorique sur les différentes propriétés (cristallographique, optique et électrique) du sulfure d'étain et ses différentes techniques d'élaboration, pour contrecarrer la volatilité du soufre. Les composés SnS étudiés ont été préparés avec différents excès de soufre dans la charge initiale. La synthèse des composés SnS a été réalisée par fusion dans des ampoules scellées sous vide pour éviter l'oxydation et selon deux protocoles différents. Les produits obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X et fluorescence X. Il a été démontré que la pureté en termes de phases présentes dans les échantillons peut être considérablement améliorée en procédant à des excès en soufre ou à des recuits à une température définie.

Les mots clés : sulfure d'étain, chalcogénures, amorphe, cristalline, propriétés cristallographique, DRX, XRF.

---

# Table de matières

---

## TABLE DE MATIERE

**Remerciement**

**Dédicaces**

**Résumé**

**Table de matière**

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

**Introduction générale**

## Chapitre1 :l'état de l'art

<b>1 INTRODUCTION :</b>	<b>3</b>
<b>1.1 Les matériaux chalcogénures :</b>	<b>3</b>
1.1.1 Histoire des chalcogénures :	3
1.1.2 Généralités sur les matériaux chalcogénures :	3
<b>1.2 Chalcogénures amorphes :</b>	<b>4</b>
1.2.1 Propriétés des verres chalcogénures :	4
1.2.2 Application :	5
<b>1.3 Chalcogénures cristallins :</b>	<b>5</b>
1.3.1 Applications	6
<b>1.4 Le composé mono-sulfure d'étain SnS :</b>	<b>7</b>
1.4.1 Le choix du matériau SnS :	7
1.4.2 Le système Sn-S :	8
1.4.3 Cristallographie du composé SnS :	9
1.4.3.1 Structure orthorhombique :	11
1.4.3.2 La structure zinc blende (ZB) :	12
1.4.4 Les propriétés optiques de SnS :	14
1.4.4.1 La transmittance :	14
1.4.4.2 Le coefficient d'absorption et le Gap optique de SnS :	14
1.4.5 Les propriétés électriques :	16

# Table de matières

<b>1.5 Méthode de préparation :</b>	<b>17</b>
1.5.1 Méthodes de préparations des films minces de SnS :	17
1.5.1.1 L'évaporation thermique :	17
1.5.1.2 Pulvérisation cathodique :	17
1.5.2 Méthodes de préparation en massifs :	18
1.5.2.1 La méthode Bridgman-Stockbarger :	18
1.5.2.2 Chemical Vapor Transport" (CVT) :	18
1.5.2.3 Réaction à l'état solide :	19
<b>1.6 Les avantages du composés SnS :</b>	<b>20</b>
<b>1.7 Conclusion :</b>	<b>20</b>

## Chapitre 2 : Technique expérimentale

<b>2 INTRODUCTION :</b>	<b>22</b>
<b>2.1 Synthèse :</b>	<b>22</b>
2.1.1 Réacteur de synthèse :	22
2.1.2 Eléments chimiques de départs :	22
2.1.3 Préparation des ampoules :	23
2.1.4 Protocoles de synthèse :	25
<b>2.2 Caractérisation structurale :</b>	<b>29</b>
2.2.1 Diffraction des rayons x :	29
2.2.1.1 Principes de la DRX :	30
2.2.1.2 Diffractogramme :	31
2.2.1.3 Détermination de la structure des matériaux et les plans diffractant :	32
2.2.2 Identification structurale (High Score Plus) :	32
2.2.3 Fluorescence X (XRF) :	33
2.2.3.1 Principe de la fluorescence X :	34
<b>2.3 Conclusion :</b>	<b>34</b>

## Chapitre 3 : Résultats et discussions

<b>3 INTRODUCTION :</b>	<b>36</b>
-------------------------	-----------



# Table de matières

---

3.1 Produits de la synthèse :.....	36
3.2 Résultats de la diffraction des rayons X :.....	37
3.3 paramètres de maille :.....	41
3.4 Estimation de la pureté : .....	42
3.5 Estimation de la composition dans le mélange biphasique SnS- Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub> :.....	43
3.6 Résultats de l'analyse par fluorescence X :.....	44
3.7 Conclusion :.....	46

**Conclusion générale**

**Bibliographie**

# Liste des figures

## Liste des figures :

### Chapitre 1

<i>Figure 1.1:</i> diagramme de phase du composé SnS [24].....	9
<i>Figure 1.2:</i> structure de de SnS orthorhombique en maille multiple [32]. .....	10
<i>Figure 1.3:</i> structure de SnS orthorhombique [32]. .....	10
<i>Figure 1.4:</i> (a) Modèle du ballon-et-bâton du cristal de SnS [35], (b) PXRd des plaques, qui correspond à la structure orthorhombique de SnS, (c) SnS Orthorhombique vu en bas de l'axe (100) [36]. .....	11
<i>Figure 1.5:</i> (a) : Environnement de l'étain mettant en évidence l'activité stéréochimique de la paire électronique non liée E, (b) : image MEB de la structure orthorhombique [38]. .....	12
<i>Figure 1.6:</i> (A) Cellule cubique de SnS ZB vue de l'axe (100), (b) : La maille élémentaire de la structure zinc blende [39]. .....	12
<i>Figure 1.7:</i> image MEB de la structure zinc blende de SnS [39]. .....	13
<i>Figure 1.8:</i> Spectres de transmittance des films SnS élaborés à différentes températures de substrat [39]. .....	14
<i>Figure 1.9:</i> Spectres d'absorptions de deux structures Orthorhombique et zinc blende des films SnS [39]. .....	14
<i>Figure 1.10:</i> principe de fonctionnement de la technique de l'évaporation thermique [50]. ..	17
<i>Figure 1.11:</i> Principe de la méthode de tirage Bridgman [51]. .....	18
<i>Figure 1.12:</i> principes de fonctionnement du CVT [52]. .....	19

### Chapitre 2

<i>Figure 2.1:</i> les éléments chimiques.....	23
<i>Figure 2.2:</i> balance électronique laboratoire (CRTSE). .....	24
<i>Figure 2.3:</i> extraire des gaz du tube. ....	24
<i>Figure 2.4:</i> (a) scellage des tubes, (b) coupure du tube qui est liée par la pompe à vide et fin du scellage. ....	25
<i>Figure 2.5:</i> état finale du tube .....	25
<i>Figure 2.6:</i> Evolution de la pression de vapeur du soufre en fonction de la température .....	26
<i>Figure 2.7:</i> four tubulaire laboratoire (CRTSE). .....	26
<i>Figure 2.8:</i> profile de température n°1 utilise dans la synthèse.....	27
<i>Figure 2.9:</i> profile de température n°2 utilise dans la synthèse. ....	27
<i>Figure 2.10:</i> la sortie des tubes dans le four tubulaire. ....	28
<i>Figure 2.11:</i> mortier en agate laboratoire (CRTSE). .....	29
<i>Figure 2.12:</i> porte échantillons .....	29
<i>Figure 2.13:</i> faisceaux de rayon x diffracte une famille de plan hkl. ....	30
<i>Figure 2.14:</i> Schémas de fonctionnement du diffractogramme .....	31
<i>Figure 2.15:</i> diffractomètre BRUKER PHASER D2 (laboratoire LCPMM). .....	31
<i>Figure 2.16:</i> diffractogramme de type Bruker phaser D2(laboratoire LCPMM) .....	32

## Liste des figures

---

<i>Figure 2.17:identification des phases par la méthode de High Score Plus .....</i>	<i>33</i>
<i>Figure 2.18:principe de fonctionnement du XRF [6]. .....</i>	<i>34</i>

### Chapitre 3

<i>Figure 3.1:Ampoules obtenues après la synthèse.....</i>	<i>36</i>
<i>Figure 3.2:Lingots obtenus après la synthèse .....</i>	<i>37</i>
<i>Figure 3.3:Diagramme de diffraction des rayons X du composé SnS élaboré avec un excès de 5%S selon le protocole P1 .....</i>	<i>37</i>
<i>Figure 3.4:Diagramme de diffraction des rayons X des composés SnS élaborés, avec un excès de 5%S selon le protocole P1 (S1), avec un excès de 5%S selon le protocole P2 (S2), avec un excès de 10%S selon le protocole P1 (S3).....</i>	<i>40</i>

# Liste des tableaux

---

## Liste des tableaux :

### Chapitre 1

<i>Tableau 1.1 : structures électroniques des éléments chalcogènes .....</i>	<i>4</i>
<i>Tableau 1.2 : coordonnées de la maille de SnS.....</i>	<i>10</i>
<i>Tableau 1.3 : Valeurs du gap optique de SnS élaboré par différentes techniques de dépôt. ..</i>	<i>15</i>
<i>Tableau 1.4 : caractéristiques électriques de sulfure d'étain préparé par plusieurs techniques de dépôt. ....</i>	<i>16</i>

### Chapitre 3

<i>Tableau 3.1 : Positions expérimentales des pics de diffraction et leurs indices de Miller relatif à la phase SnS, cas de l'échantillon élaboré avec un excès de 5%S selon le protocole P1.....</i>	<i>38</i>
<i>Tableau 3.2 : Positions expérimentales des pics de diffraction et leurs indices de Miller relatif à la phase Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, cas de l'échantillon élaboré avec un excès de 5%S selon le protocole P1 ..</i>	<i>39</i>
<i>Tableau 3.3 : paramètres de maille du composé SnS.....</i>	<i>43</i>
<i>Tableau 3.4 : paramètres de maille du composé Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> .....</i>	<i>43</i>
<i>Tableau 3.5 : Pureté des échantillons en termes de phases présentes dans les composés élaborés .....</i>	<i>42</i>
<i>Tableau 3.6 : Compositions chimiques des composés élaborés calculées par la méthode de Rietveld.....</i>	<i>43</i>
<i>Tableau 3.7 : Composition chimique du composé S1 obtenue par XRF. ....</i>	<i>43</i>
<i>Tableau 3.8 : Composition chimique du composé S2 obtenue par XRF .....</i>	<i>44</i>
<i>Tableau 3.9 : Composition chimique du composé S3 obtenue par XRF .....</i>	<i>44</i>

# Introduction générale

---

## Introduction générale :

Le développement de dispositifs à semi-conducteurs est à la base des innovations technologiques enregistrées dans divers domaines comme l'électronique, la communication et dans l'industrie d'une façon générale. Le Germanium (Ge), le silicium (Si), et l'arséniure de gallium (GaAs) et d'autres matériaux semi-conducteurs ont joué un rôle important dans les nouvelles activités industrielles. Alors que le nitrure de gallium (GaN) a révolutionné l'optoélectronique, c'est le silicium qui a le plus gagné en notoriété de par sa large implication dans l'industrie photovoltaïque, cela en dépit de la complexité et du coût important de sa mise en œuvre. Les sulfures d'étain de la forme  $\text{Sn}_w\text{S}_y$  est une classe émergente de semi-conducteurs qui est étudiée depuis des décennies. Parmi les trois composés de cette famille qui existent à l'équilibre thermodynamique, en l'occurrence SnS,  $\text{SnS}_2$  et  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ , le composé SnS suscite un intérêt particulier de la part des chercheurs et industriels. SnS, qui est connu avoir plusieurs propriétés physiques et chimiques intéressantes, pourrait avoir des applications dans plusieurs domaines, il est exploré comme capteur, comme anode. Cependant, les études les plus sérieuses concernant son intégration dans des dispositifs photovoltaïques et thermoélectriques, notamment avec l'explosion de la demande mondiale en énergie et les problèmes environnementaux liés à l'usage excessif des énergies fossiles de plus en plus polluantes.

Ce mémoire est organisé en trois chapitres et une conclusion. Le premier chapitre est consacré à la définition de la famille des chalcogénures. Une présentation générale de leurs propriétés y sera donnée et l'intérêt porté au composé SnS y sera exposé. Nous résumerons les principales applications technologiques de SnS et nous rapporterons les différentes techniques de son élaboration. Dans le deuxième chapitre, nous étalerons le mode d'emploi adopté pour élaborer nos matériaux, et nous passerons en revue les techniques d'analyse utilisées. Le troisième chapitre regroupe les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations. Finalement, nous résumerons dans une conclusion les principaux résultats obtenus et quelques perspectives.

# **CHAPITRE 1 : L'Etat D'art**

# Chapitre 1 : l'état de l'art

---

## 1 Introduction :

Dans ce 1<sup>er</sup> chapitre nous avons présenté la famille de chalcogène amorphe et cristalline, leur propriété et ses diverses applications. D'autre part nous avons vu les différentes propriétés du composé SnS (optique, cristallographique et électrique), et son diagramme de phase. On a tenté aussi d'étudier les différentes techniques d'élaboration (sous vide et sans vide), et en (couche mince ou en massif).

### 1.1 Les matériaux chalcogénures :

#### 1.1.1 Histoire des chalcogénures :

Le terme « Chalcogène » a été proposé dans les années 1930 par un chimiste allemand Warner Fisher, lauréat de prix de Nobel en 1902, quand il a élaboré dans le groupe de "Wilhelm Biltz" à l'Université de Hanovre, pour désigner les éléments du groupe 16. Ce terme dérivant du grec ancien  $\chi α λ κ ό ς$  (khalkós) signifiant « cuivre – airain (bronze) », suivi du suffixe grec γεννάω (gène) ou latin generare (naissance) était rapidement accepté par les chimistes allemands, dont Heinrich Remy a recommandé son usage officiel en 1938 [3], avec l'accord de la commission de la chimie inorganique. Enfin il a été reconnu internationalement sous le nom de « Chalcogènes » et leurs composés « Chalcogénures ».

#### 1.1.2 Généralités sur les matériaux chalcogénures :

Dans la pratique, les chalcogénures sont composés d'un ou plusieurs éléments chalcogènes S, Se et Te. Les propriétés optiques et électroniques particulières de leurs phases amorphes et cristallines permettent d'envisager différentes applications. Ces composés à changement de phase sont utilisés, entre autres, pour le stockage optique tel que dans les CD-RW, DVD-RW et DVD-RAM qui exploitent leur fort contraste de propriétés optiques entre phase amorphe et phase cristalline caractéristique [4].

Les éléments de cette famille possèdent six électrons sur la couche de valence comme le montre le Tableau 1.1, pour cela ils ont une forte tendance à capter deux électrons ou à former deux liaisons covalentes pour acquérir une couche saturée, afin de respecter la règle de l'octet [5].

# Chapitre 1 : l'état de l'art

*Tableau 1.1 : structures électroniques des éléments chalcogènes*

Elément	Symbole	Structure électronique
Soufre	S	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>
Sélénium	Se	[Ar]3d <sup>10</sup> 4 s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>
Tellure	Te	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>

## 1.2 Chalcogénures amorphes :

Les chalcogénures amorphes ou « verres des chalcogénures » sont constitués de la combinaison d'un chalcogène ou plus (S, Se, Te) et un élément ou plus des colonnes IIIA, IVA et VA. Ils sont le plus souvent obtenus par refroidissement d'un liquide n'ayant pas pu se cristalliser. En général, la viscosité d'un liquide diminue quand la température augmente, et cette relation est d'autant plus forte que l'indice de viscosité est bas. Dans certaines conditions, on peut abaisser la température d'un liquide sans que la cristallisation ne puisse s'amorcer ; le milieu devient si visqueux que les constituants (atomes, molécules ou ions) du liquide n'ont plus assez de mobilité pour atteindre la position d'énergie minimale qu'ils auraient dans le solide cristallisé, ils se retrouvent bloqués dans un état désordonné, le liquide devient immobile et rigide, on est en présence d'un solide amorphe qui peut être considéré comme un liquide figé, d'énorme viscosité, cette forme particulière de la matière est appelée état vitreux, le solide est un verre [6].

### 1.2.1 Propriétés des verres chalcogénures :

Un verre n'a pas d'organisation atomique à grande échelle. C'est un matériau avec ses propres propriétés thermiques : température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>), température de cristallisation (T<sub>x</sub>) et température de fusion (T<sub>f</sub>). Le verre de chalcogénure est transparent du visible à 25 μm, selon sa composition. Leurs caractéristiques non linéaires sont particulièrement intéressantes car leur indice non linéaire peut atteindre 1000 fois celui de la silice [6]. Les verres chalcogénures ont attiré une attention particulière en raison de leur transparence dans l'infrarouge et de leurs forts indices de réfraction linéaire et non linéaire [7-8].



# Chapitre 1 : l'état de l'art

---

## 1.2.2 Application :

Le domaine d'application des verres chalcogénures est vaste, généralement elle est utilisée pour : Lentille de caméra à vision nocturne, radiomètre, transmission de puissance, senseur en spectroscopie infrarouge [9], Les verres de chalcogénures ont également de nombreuses applications en tant que dispositifs à l'état solide. Ils sont par exemple largement utilisés dans les DVD optiques, et dans le développement de mémoires pour changement de phase, également connus sous le nom d'Ovonic Unified Memory (OUM), qui est un type de mémoire d'ordinateur non-volatile à haute performance. Ils ont de nombreuses applications en optoélectronique comme guides d'ondes, fibres optiques et dans la fabrication des cellules solaires peu coûteuses [9].

## 1.3 Chalcogénures cristallins :

L'état cristallin est défini par un ordre d'empilement à grande échelle où les éléments constitutifs du solide (atomes, ions ou molécules) sont répartis de façon régulière suivant les trois directions de l'espace. Selon que l'ordre est infini ou limité, l'état du solide est dit monocristallin ou polycristallin. Dans le cas des monocristaux (quartz, pierres précieuses) qui est peu fréquent, l'ordre tridimensionnel se manifeste alors par leur aspect géométrique : faces planes se coupant suivant des arêtes vives et faisant entre elles des angles bien déterminés le plus souvent. En revanche, les matériaux polycristallin sont des agrégats d'une multitude de cristaux, appelés grains, de taille allant du micron jusqu'au centimètre. Les zones séparant les grains sont appelées « joints de grains », elles sont d'une très grande importance dans la mesure où elles affectent d'une façon remarquable beaucoup de propriétés physiques comme la plasticité et les conductivités électrique et thermique. Selon l'application voulue, l'utilisateur est appelé à choisir entre l'un ou l'autre des deux états cristallins [7]. Il faut noter toutefois que l'obtention d'un monocristal, qui nécessite un savoir-faire particulier et des équipements de pointe sont souvent coûteuses. Dans la plupart des cas, on est contraint à faire un compromis entre le coût et la qualité recherchée du matériau cristallin.

Au cours des dernières décennies, un intérêt intense pour la recherche a été suscité dans l'étude des chalcogénures cristallins en raison de leur composition chimique riche et de leurs propriétés uniques allant de l'effet photoélectrique classique, du comportement thermoélectrique et de la photoluminescence à la conduction ionique rapide moderne, l'échange sélectif d'ions, la photocatalyse et adsorption de gaz [10-11]. Il est clair que les nouveaux chalcogénures avec des structures intéressantes et des propriétés intéressantes

# Chapitre 1 : l'état de l'art

---

reposent fortement sur les innovations dans la méthodologie de synthèse. Classiquement, il existe quatre méthodes de préparation des chalcogénures :

- Le traitement à l'état solide à haute température.
- La synthèse en solution ambiante ou à basse température (telle que la diffusion, l'évaporation ou la recristallisation).
- La synthèse en écoulement fondu.
- Hydro (Volvo) Préparation thermique.

## 1.3.1 Applications

Les matériaux chalcogénures ont suscité un intérêt pour diverses applications, notamment la thermoélectricité, la mémoire à changement de phase, l'optoélectronique et les batteries à état magnétique [12]. Une partie de son attrait réside dans l'évolutivité des solutions, considérant en tant que groupe une voie peu coûteuse et évolutive vers la fabrication de membranes. Comme on le voit aussi dans Les chalcogénures métalliques cristallins ont des structures diverses qui peuvent être enrichies en fusionnant différents ions métalliques et moules [13], et ont également des bandes interdites étroites (absorption de la lumière visible) et des positions de bande appropriées qui peuvent être ajustées en régulant la formation. Par conséquent, l'utilisation de chalcogénures métalliques cristallins comme photocatalyseurs efficaces a attiré beaucoup d'attention. Cependant, des méthodes de synthèse limitées, une faible efficacité de décomposition et une mauvaise stabilité chimique sont les principaux défis qui entravent leur application pratique. Les chalcogénures minéraux cristallins sont utilisés comme catalyseurs à lumière visible pour la photolyse des polluants organiques [14].

- Photonique.
- Electronique.
- Photo-electronique.

# Chapitre 1 : l'état de l'art

---

## 1.4 Le composé mono-sulfure d'étain SnS :

Parmi les chalcogénures les plus intéressants, la famille des sulfures d'étain de formule  $\text{Sn}_x\text{S}_y$  est en train de susciter un intérêt de plus en plus grand de la part des chercheurs et des industriels ces dernières années. Leurs propriétés sont aussi intéressantes que variées et ouvrent des horizons à une multitude applications. Le premier mérite lui revenant est l'abondance du composés semi-conducteurs  $\alpha$ -SnS,  $\text{SnS}_2$  et  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  qui existent à température ambiante,  $\alpha$ -SnS est le plus important en termes de propriétés physiques, de mise en œuvre et de coût. C'est un semi-conducteur de type p à gap indirect avoisinant 1 eV et relativement une bonne absorption optique [15]. A l'image des composés du groupe IV-VI (GeS, GeSe, SnSe...), il cristallise dans une structure orthorhombique stratifiée de symétrie *Pnma* où les couches SnS sont perpendiculaires à l'axe b et sont formées par des atomes S liés chacun à quatre atomes Sn par des liaisons covalentes. Cette structure stratifiée lui confère une anisotropie accrue dans les propriétés vibrationnelles [16,17] se traduisant par des différences notables dans les propriétés physiques mesurées suivant les différents axes cristallographiques. En outre, à cause des faibles forces de van der Waals qui lie les couches dans le composé SnS, les liaisons pendantes sont absentes à la surface rendant ce composé chimiquement inerte [18].

De par ses propriétés électroniques et vibrationnelles exceptionnelles, le composé SnS est activement exploré en vue de futures applications dans l'électronique [19], le photovoltaïque [20,21] et la thermoélectricité [22,23].

### 1.4.1 Le choix du matériau SnS :

Le sulfure d'étain (II) est un matériau optoélectronique avec des qualités qui lui permettent d'être un nouveau candidat potentiel dans plusieurs applications comme les panneaux solaires, domaine électronique et optoélectronique. L'intérêt de ce matériau repose sur les caractéristiques suivantes :

- Une grande stabilité chimique et thermique dans les conditions de travail.
- La double nature de conductivité p et n selon la concentration de l'étain, ce qui permet la fabrication des homojonctions.

# Chapitre 1 : l'état de l'art

## 1.4.2 Le système Sn-S :

Avant de se lancer dans la synthèse ou la croissance d'un matériau destiné à une simple étude ou une application déterminée, il est impératif qu'on dispose de son diagramme de phase, autrement la tâche serait rude. D'autant plus que la stœchiométrie n'est pas toujours recherchée, des écarts à la stœchiométrie sont souvent imposés et dictés par les propriétés physiques ciblées. Particulièrement, dans le cas des composés chalcogénures, le dopage, les défauts et la bande interdite (gap) sont extrêmement liés à la composition. Dans le système Sn-S, trois composés sont rapportés, SnS, SnS<sub>2</sub> et Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. SnS et SnS<sub>2</sub> sont à fusion congruente alors que Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> se décompose suivant une réaction péritectique à SnS<sub>2</sub> et un liquide.

Ces trois composés subissent plusieurs transformations à l'état solide. Selon [24], de l'état solide jusqu'à sa fusion par décomposition péritectique, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> peut adopter quatre formes allotropiques ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) (Figure 1.1). La forme  $\alpha$ Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, qui est stœchiométrique, est stable à basses températures, alors que les trois autres formes  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sont stables à hautes températures et peuvent dissoudre aussi bien l'étain que le soufre. Le point de fusion de Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> n'est pas totalement déterminé, mais la valeur la plus consensuelle est 760°C [25]. La phase SnS<sub>2</sub> se forme selon deux formes allotropiques, une forme stœchiométrique  $\alpha$ SnS<sub>2</sub> à basses températures et une autre forme riche en étain  $\beta$ SnS<sub>2</sub> à hautes températures.  $\beta$ SnS<sub>2</sub> est à fusion congruente et fond vers 865°C [25].

Le composé SnS est connu être riche en formes allotropiques. En effet, cinq formes ont été rapportées dans la littérature, la phase d'équilibre ( $\alpha$ SnS) de structure orthorhombique et de symétrie *Pnma*, une phase à hautes températures ( $\beta$ SnS) de symétrie *Cmcm* et d'autres phases de différentes symétries, qui apparaissent en fonction des conditions d'élaboration, comme *Fm $\bar{3}m$*  [26] et *P2<sub>1</sub>3* appelée  $\pi$ -SnS<sub>2</sub> et qui est de structure cubique avec 64 atomes par maille [27]. La phase  $\alpha$ SnS, qui est stable thermodynamiquement, se transforme à  $\beta$ SnS vers 627°C [28].  $\alpha$ SnS est stœchiométrique alors que  $\beta$ SnS peut dissoudre des excès en soufre. La fusion de  $\beta$ SnS se fait suivant une réaction congruente vers 880°C [29, 30].

# Chapitre 1 : l'état de l'art

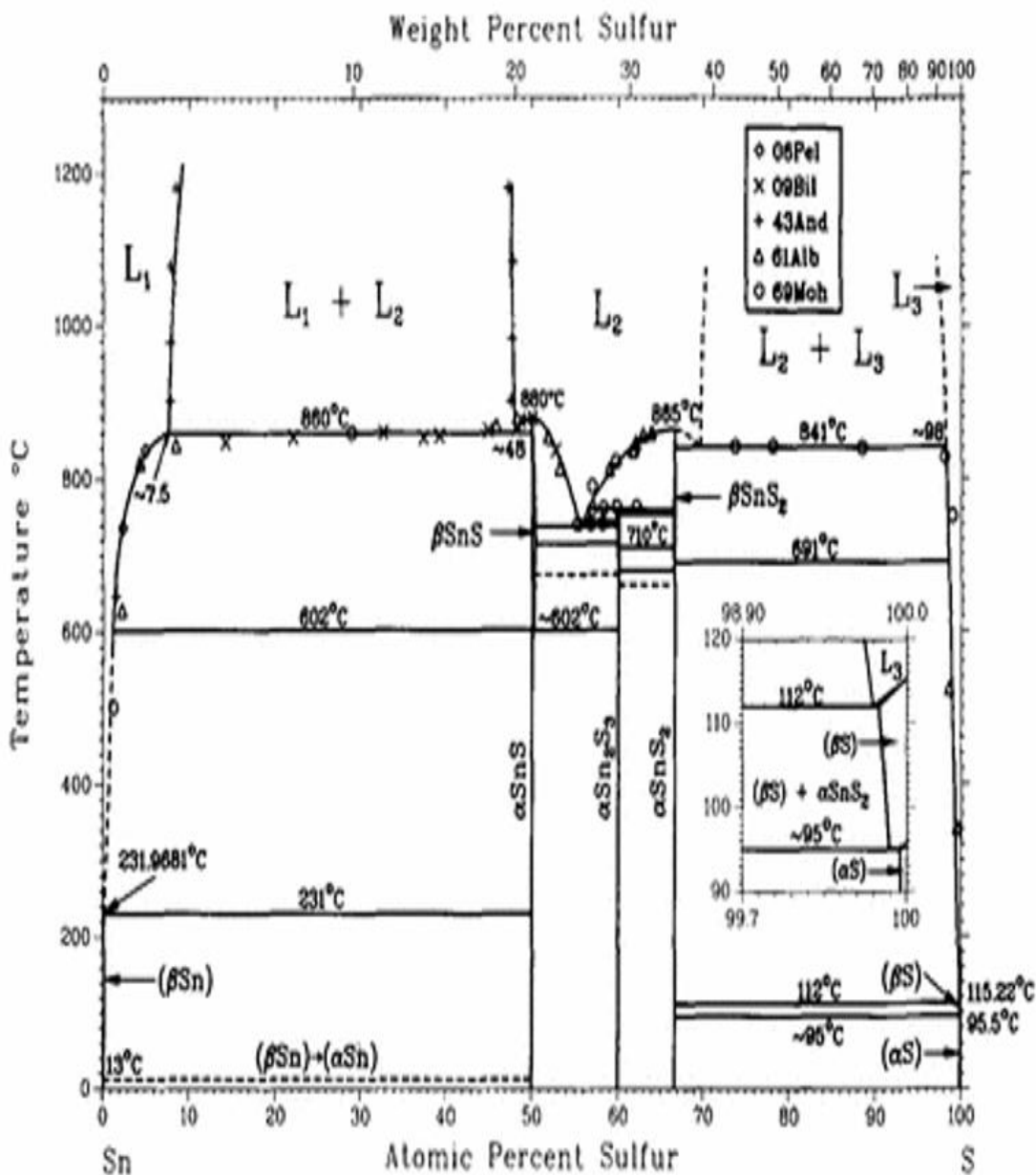


FIGURE 1.1 : DIAGRAMME DE PHASE DU COMPOSE Sn-S [24]

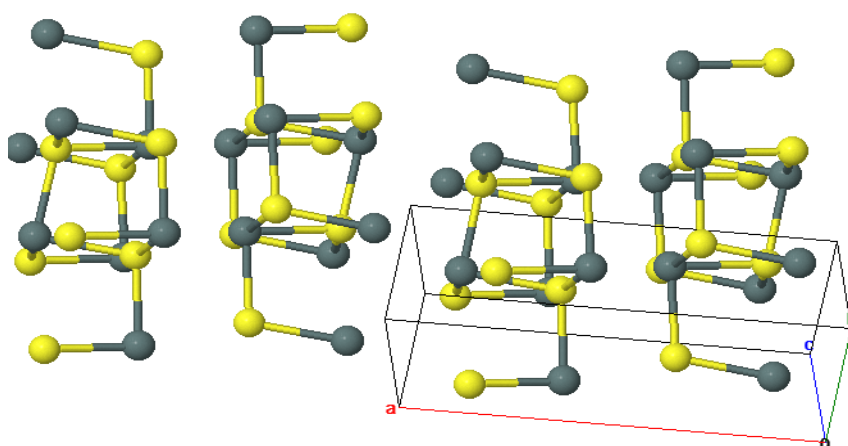
## 1.4.3 Cristallographie du composé SnS :

Le composé SnS a été élaboré pour la première fois par Heisenberg en 1932, alors que sa structure cristalline orthorhombique a été établie par Hoffman en 1935 [31].

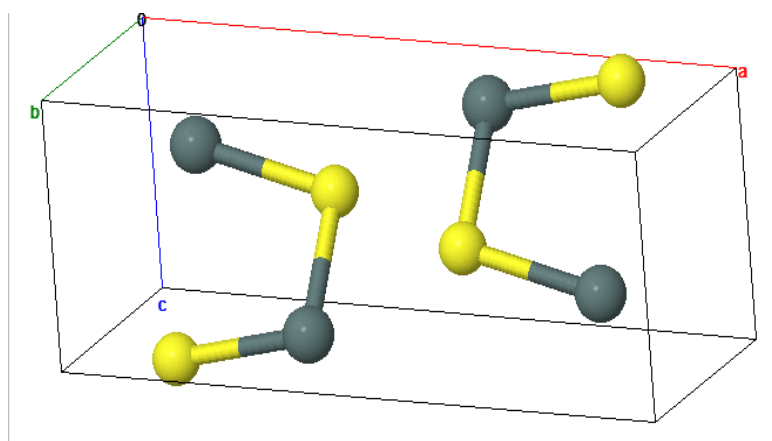
Les travaux sur le composé de sulfure d'étain sont généralement dispersés. Cependant, un travail sérieux a été fait. Ils ont été rassemblés dans la bibliographie récente, ils mettent en jeu le soufre d'étain connu par le symbole SnS créé par Heisenberg en 1932 et sa structure

# Chapitre 1 : l'état de l'art

cristalline (figure 1.2, 1.3) a été établie par Hofman en 1935 [31], et les coordonnées de la maille primitive du composé SnS représenté dans le (tableau 1.2) [32].



**FIGURE 1.2 :** STRUCTURE *Sn-S* ORTHORHOMBIQUE MAILLE MULTIPLE LE SOUFRE EN JAUNE ET L'ETAIN EN GRIS [32].



**FIGURE 1.3 :** STRUCTURE *Sn-S* ORTHORHOMBIQUE LE SOUFRE EN JAUNE ET L'ETAIN EN GRIS [32].

**TABLEAU 1.2 :** COORDONNEES DE LA MAILLE DE *SnS* [32].

Site	Elément	Wyckoff Symbol	Symétrie	X	Y	Z	Occupation	Co-rd.	Atomic Env.
Sn1	Sn	4c	. m.	0.1221	1/4	0.3723	1	-	-
S1	S	4c	. m.	0.3495	1/4	0.5023	1	-	-

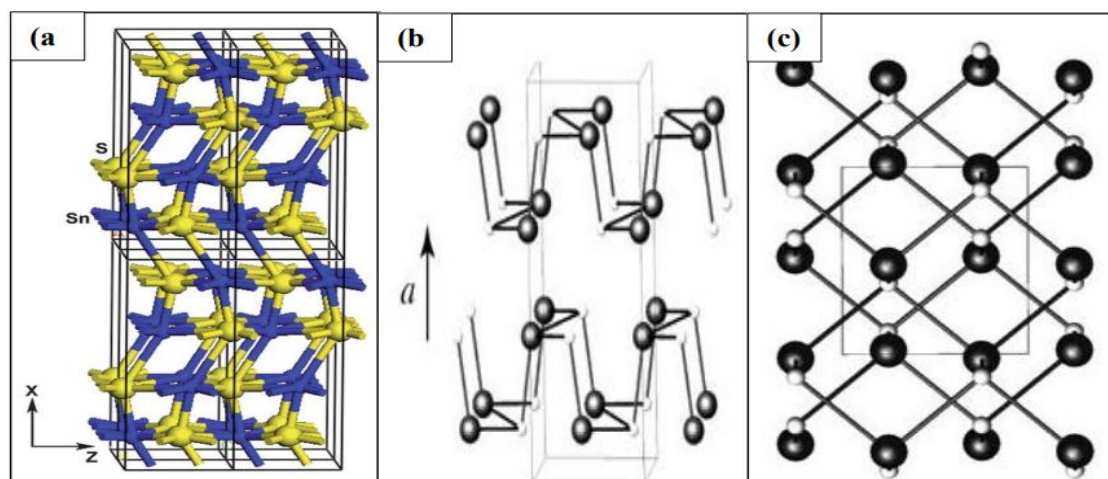
# Chapitre 1 : l'état de l'art

Le sulfure d'étain est un matériau difficile à manipuler, à cause de la valence double de l'étain ( $\text{Sn}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$ ) [31]. La double valence permet au composé  $\text{SnS}$  de former plusieurs phases selon la composition. D'après les recherches faites sur ce composé, ils ont pu démontrer que le  $\text{SnS}$  existe en une variété de phases, tel que  $\text{SnS}$  (orthorhombique/ Zinc blende),  $\text{SnS}_2$  (Hexagonale/ Trigonale),  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  (orthorhombique), et  $\text{Sn}_3\text{S}_4$  (Tetragonale) [34]. Mais parmi tous ces derniers, seulement le  $\text{SnS}$ ,  $\text{SnS}_2$  et le  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  sont des phases séparées [33].

## 1.4.3.1 Structure orthorhombique :

À température ambiante, le  $\text{SnS}$  présente une structure cristalline orthorhombique à double couche stable à faible symétrie, ayant un  $a = 0,4329$ ,  $b = 1,1192$ , et  $c = 0,3984$  nm comme paramètres de maille [18]. Ces matériaux structurés en couches sont intéressants pour diverses applications de dispositif en raison de la disposition du réseau structural avec des cations et anions. Les couches de cations ne sont séparées que par les forces de van der Waals qui fournissent une surface intrinsèquement chimiquement inerte.

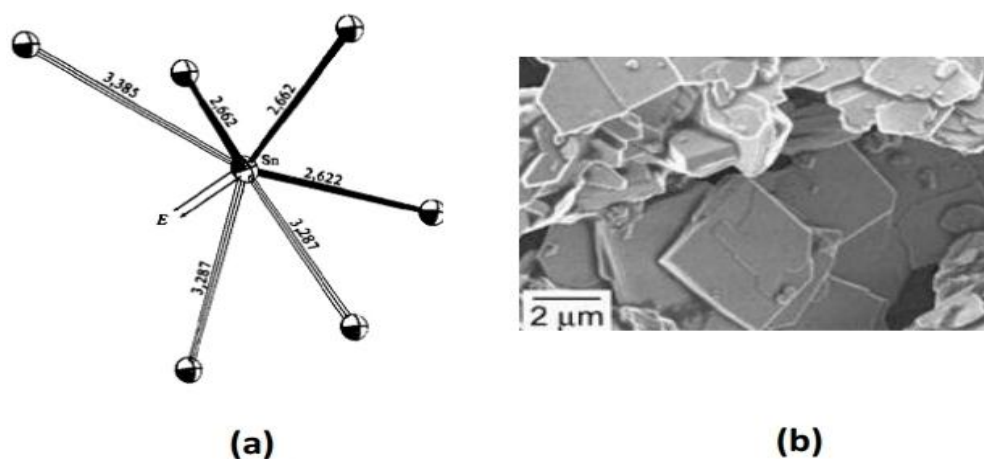
À la température ambiante la structure du  $\text{SnS}$  est Orthorhombique, dans lesquelles les atomes Sn et S sont reliés par des faibles forces de Vander Waals et liaison covalente (Figure 1.4) structure stratifiée.



**FIGURE 1.4:**(A) MODELE DU BALLON-ET-BATON DU CRISTAL DE  $\text{SnS}$  [35], (B) PXRD DES PLAQUES, QUI CORRESPOND A LA STRUCTURE ORTHORHOMBIQUE DE  $\text{SnS}$ , (C)  $\text{SnS}$  ORTHORHOMBIQUE VU EN BAS DE L'AXE (100) [37].

# Chapitre 1 : l'état de l'art

Chaque atome d'étain est entouré par six atomes de soufre, formant un octaèdre très déformé dans lequel sont mises en évidence 3 liaisons relativement courtes Sn-S et 3 autres liaisons plus longues. Dans ce motif les angles S-Sn-S s'écartent très nettement des valeurs idéales de 90 et 180 °. Ces déformations sont caractérisées par une activité appelée stéréochimie de la paire électronique non liée de l'étain. Son influence se reflète dans une direction voisine à la perpendiculaire au centre de la face triangulaire de l'octaèdre formée avec les trois atomes de soufre les plus éloignés (Figure 1.5) [37].



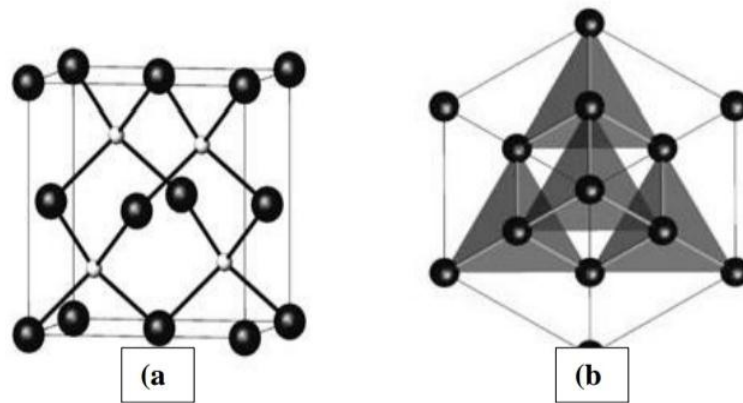
**FIGURE 1.5:**(A) : ENVIRONNEMENT DE L'ETAIN METTANT EN EVIDENCE L'ACTIVITE STEREOCHIMIQUE DE LA PAIRE ELECTRONIQUE NON LIEE E, (B) : IMAGE MEB DE LA STRUCTURE ORTHORHOMBIQUE [38].

## 1.4.3.2 La structure zinc blende (ZB) :

Dans cette structure le semi-conducteur sulfure d'étain SnS, les ions de Sn sont placés par les ions de soufres S dans les sites tétraédres. Cette structure est de composé SnS<sub>4</sub> partage ses quatre sommets avec les tétraèdres voisins (Figure 1.6).

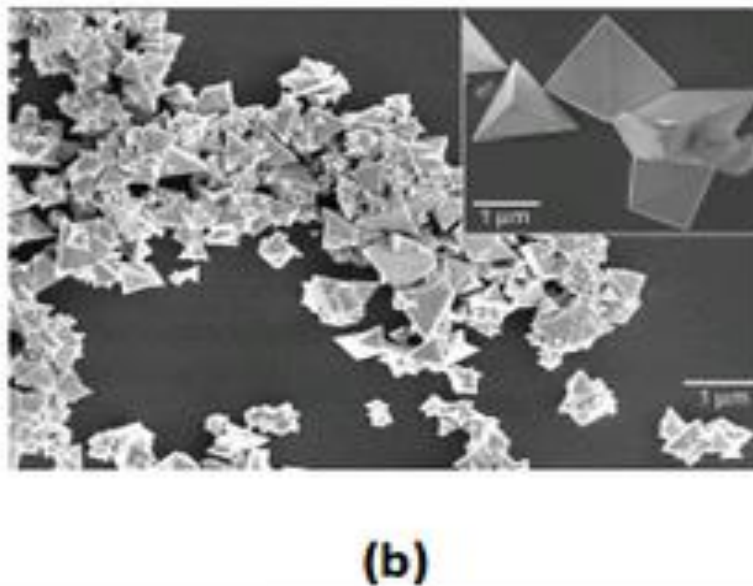


# Chapitre 1 : l'état de l'art



**FIGURE 1.6:**(A) CELLULE CUBIQUE DE **SnS** ZB VUE DE L'AXE (100), (B : LA MAILLE ELEMENTAIRE DE LA STRUCTURE ZINC BLENDE [39].

L'image MEB présente les tétraèdres de la structure (ZB) comme le montre la Figure 1.7 [39].



**FIGURE 1.7 :** IMAGE MEB DE LA STRUCTURE ZINC BLENDE DE **SnS** [39].

A partir de ces deux structures nous remarquons que la structure zinc blende (ZB) est plus dure et compacte que celle de l'orthorhombique (OR).

## 1.4.4 Les propriétés optiques de SnS :

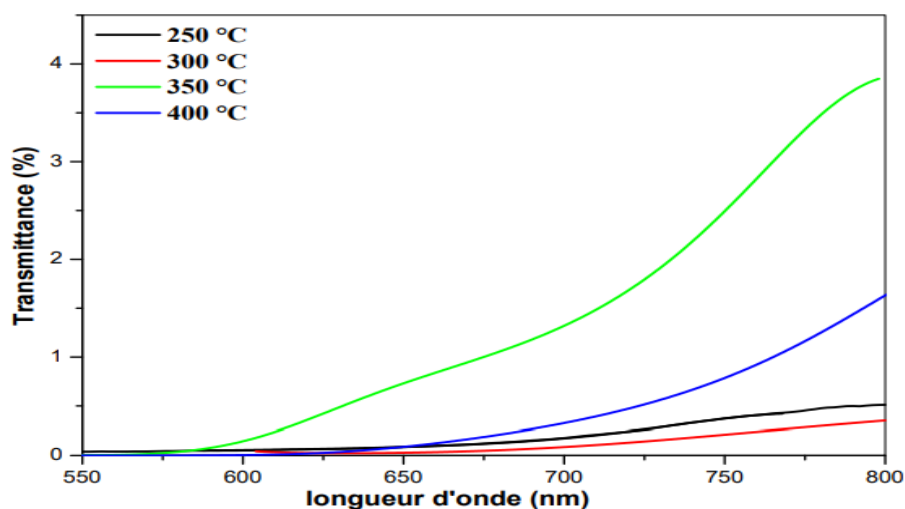
L'étude des propriétés optiques du semi-conducteur SnS est très importante à cause de son utilisation comme capteur dans la cellule photovoltaïque. On s'intéresse à étudier la

# Chapitre 1 : l'état de l'art

transmittance, l'absorbance et le gap optique. Ce sont les propriétés les plus intéressantes dans le domaine de la cellule solaire.

## 1.4.4.1 La transmittance :

Les couches minces de SnS ont une faible transmittance dans le domaine visible du spectre 400 à 800 nm. Ce qui permet de les utiliser comme absorbeur dans la cellule solaire. La Figure 1.8 présente le spectre de transmittance des films SnS préparés par la technique spray ultrasonique à différentes températures de substrat.

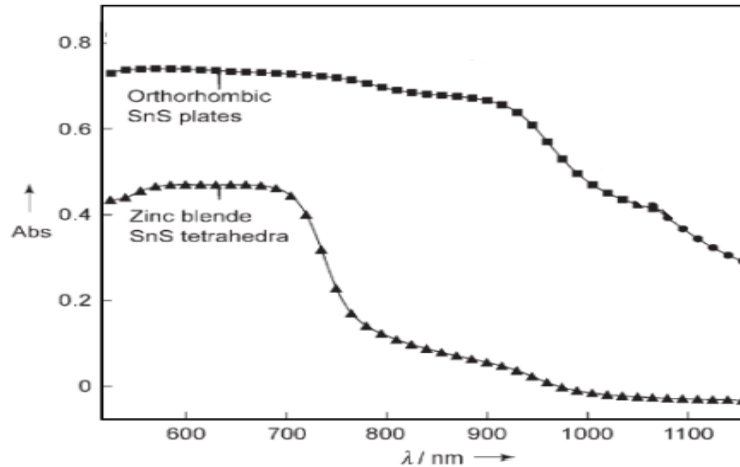


*FIGURE 1.8 : SPECTRES DE TRANSMITTANCE DES FILMS SnS ELABORES A DIFFERENTES TEMPERATURES DE SUBSTRAT [37].*

## 1.4.4.2 Le coefficient d'absorption et le Gap optique de SnS :

Le composé SnS a une transition directe avec un fort coefficient d'absorption, supérieur à  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  [40] dans le domaine du visible et proche infrarouge. On présente ci-dessous les spectres d'absorption des deux structures zinc blende et orthorhombique pour ce semi-conducteur. D'après le graphe (Figure 1.9) on remarque que la structure orthorhombique a une forte absorption à partir de 980 nm en raison de son gap direct et une limite d'absorption plus inférieure autour 1100 nm pour le gap direct. Pour la structure zinc blende, on a une forte absorption dans les environs de 700 nm et aussi une inférieure absorption autour de 1100 nm.

# Chapitre 1 : l'état de l'art



**Figure 1.9 :** Spectres d'absorptions de deux structures Orthorhombique et zinc blende des films SnS [39].

Le SnS a une bande interdite à transition directe qui varie de 1.2-1.5 eV dans le massif. La variation de sa valeur est due à l'influence de plusieurs paramètres comme : la technique de déposition, la température de dépôt, l'épaisseur de film, la taille des grains, la concentration des porteurs de charges libres et la présence des impuretés [41].

**TABLEAU 1.3 :** VALEURS DU GAP OPTIQUE DE **SnS** ELABORE PAR DIFFERENTES TECHNIQUES DE DEPOT.

Méthode de dépôt du SnS	Equation utilisé pour la détermination de $\alpha$	$\alpha$ à $E_g$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Type de $E_g$	$E_g$ (Ev)	Reference
Evaporation sous vide	Pas spécifier	$2 \times 10^4$	Direct	1.48	[42]
Sulfurisation des films minces de Sn	Pas spécifier	$> 10^4$	Direct	1.35	[43]
Evaporation thermique	$\frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right)$	$\geq 10^4$	Direct	1.35	[44]
déposition par bain chimique	$\frac{1}{d} \ln\left(\frac{(1-R)^2 + \sqrt{((1-R)^4 + (2RT))}}{2T}\right)$	$> 10^4$	Indirect	1.12	[46]

# Chapitre 1 : l'état de l'art

Pour les équations de ce tableau,  $d$  représente l'épaisseur,  $T$  la transmittance (%) et  $R$  la réflectance (%).

## 1.4.5 Les propriétés électriques :

Etude des propriétés électriques du semi-conducteur est important pour avoir une performance. En s'intéresse à étudier la densité de charge, mobilité, conductivité électrique et énergie d'activation.

Plusieurs chercheurs ont étudié les propriétés électriques du SnS, notamment l'identification et la caractérisation des défauts dans ce matériau. D'après le Tableau 1.4 on peut conclure que la résistivité du compose sulfure d'étain obtenu par CBD est très élevée [47], cela peut être dû à la porosité et à la faible densité des couches minces obtenus par cette technique [49].

**TABLEAU 1.4 : CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES DE SULFURE D'ETAIN PREPARE PAR PLUSIEURS TECHNIQUES DE DEPOT.**

Technique d'élaboration	Résistivité ( $\Omega\text{Cm}$ )	Mobilité ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}$ )	Densité des porteurs ( $\text{cm}^{-3}$ )	Energie d'activation (eV)	Type	Reference
Deposition par bain chimique (CBD)	$2.53 \times 10^5$	$8.99 \times 10^5$	-	0.527	P	[47]
Evaporation	500	-	$2.8 \times 10^{16}$	0.06	P	[48]
Spray	37-25	130	$1.6 \times 10^{15}$	0.46	P	[49]

D'après le Tableau 1.4 on peut conclure que la résistivité du compose sulfure d'étain obtenu par CBD est très élevée [47], cela peut être dû à la porosité et à la faible densité des couches minces obtenus par cette technique [49].

# Chapitre 1 : l'état de l'art

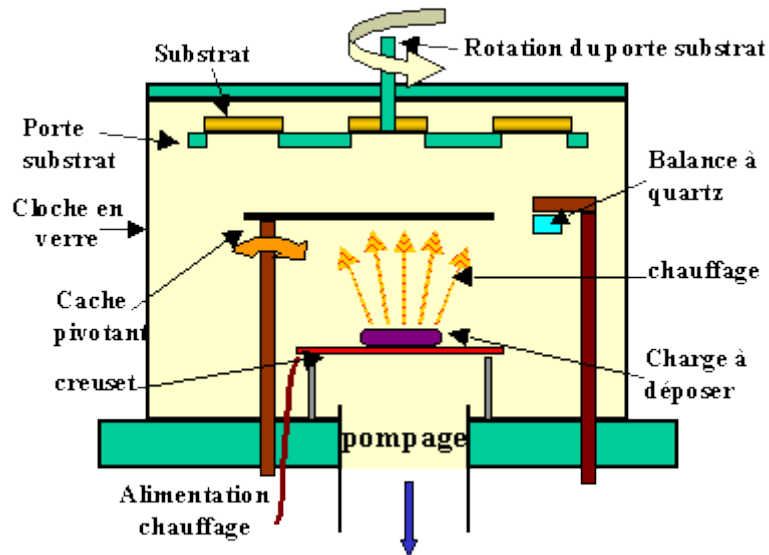
## 1.5 Méthode de préparation :

### 1.5.1 Méthodes de préparations des films minces de SnS :

Il existe une grande catégorie d'élaboration de la couche mince.

#### 1.5.1.1 L'évaporation thermique :

C'est une technique très simple et consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur les substrats. La charge du matériau à déposer est placée dans un creuset (en tungstène). Cette technique est particulièrement adaptée au dépôt d'aluminium, la température d'évaporation de ce métal est inférieure à la température de fusion du creuset (en tungstène). La (Figure 1.10) montre le principe de fonctionnement de CVD [50].



**FIGURE 1.10 : PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE LA TECHNIQUE DE L'EVAPORATION THERMIQUE [50].**

#### 1.5.1.2 Pulvérisation cathodique :

La pulvérisation cathodique est le phénomène d'arrachement des particules de la cathode dans une atmosphère raréfiée. Elle a été inventée par les chercheurs pour avoir des couches minces de haute qualité. Son principe est d'éjecter certains atomes provenant des premières couches atomiques d'un matériau appelé cible, soumis à un bombardement par des particules lourdes (atomes ou ions). Il y a plusieurs types de pulvérisation : le faisceau d'ion, le magnétron

# Chapitre 1 : l'état de l'art

## 1.5.2 Méthodes de préparation en massifs :

### 1.5.2.1 La méthode Bridgman-Stockbarger :

La méthode de Bridgman -Stockbarger consiste à diminuer lentement un bain fondu dans un gradient de température faisant passer le bain de l'état liquide à l'état solide. À l'origine la méthode Bridgman consistait à réaliser une croissance sous tubes horizontaux. L'appellation Bridgman-Stockbarger a été donnée à la croissance en creusets verticaux qui peut être réalisée sous différentes configurations thermiques (Figure 1.11) [51].

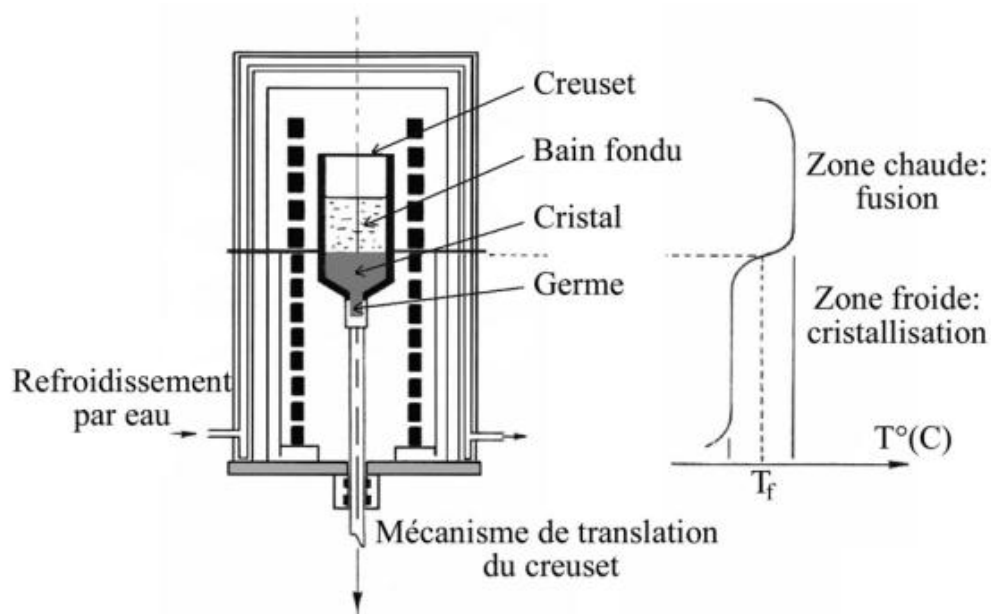


FIGURE 1.11 : PRINCIPE DE LA METHODE DE TIRAGE BRIDGMAN [51].

### 1.5.2.2 Chemical Vapor Transport" (CVT) :

Le transport chimique en phase vapeur (CVT), une technique popularisée par Schäfer, c'est un processus dans lequel une phase condensée, généralement un solide, est volatilisée en présence d'un réactif gazeux (agent de transport) et déposée ailleurs sous forme de cristaux. Les agents de transport typiques comprennent les halogènes et les composés halogènes. L'installation se compose d'un four à 2 zones (source T2 et puits T1), le réactif et l'agent de transport scellés dans une ampoule (Figure 1.12). Les différents paramètres qui doivent être optimisés pour une CVT réussie sont la température de croissance, le sens de transport, la vitesse du transport massique, le choix de l'agent de transport et l'énergie libre de la réaction. Le transport est régi par deux processus : la convection et la diffusion. Bien que des cristaux

# Chapitre 1 : l'état de l'art

plus gros puissent être obtenus en augmentant les vitesses de transport favorisant la convection, les cristaux sont inhomogènes et sont sujets à plus de défauts. L'optimisation de chaque système chimique est donc vitale. En fonction de l'énergie libre de la réaction entre les espèces, la température de la source et du puits doit être modifiée. Une réaction exothermique indique un transport de la zone froide vers la zone chaude et l'inverse est attendu pour une réaction endothermique. Aussi, si la réaction entre les espèces est fortement exothermique ou endothermique, aucun transport n'a lieu [52].

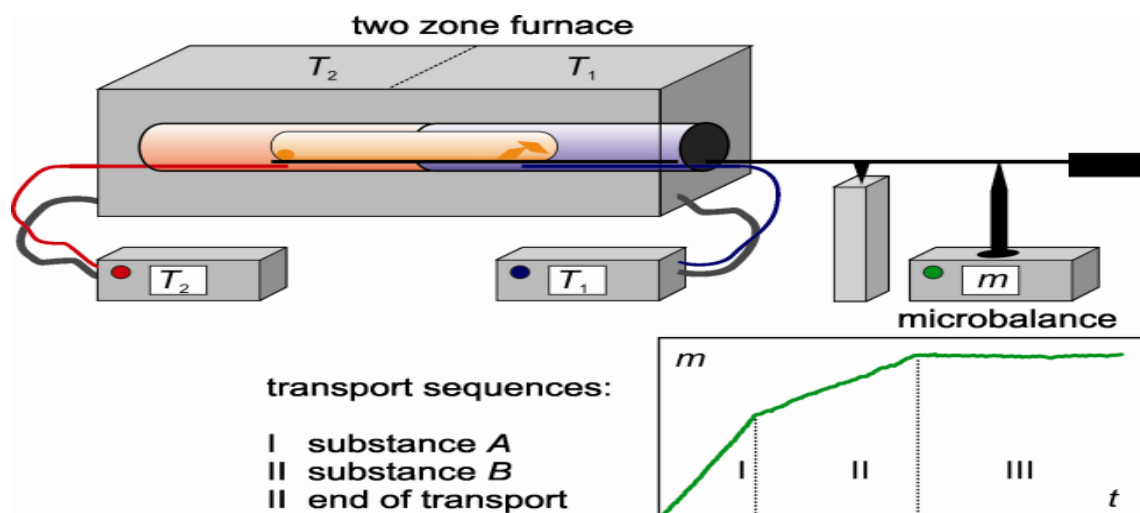


FIGURE 1.12 : PRINCIPES DE FONCTIONNEMENT DU CVT [52].

## 1.5.2.3 Réaction à l'état solide :

C'est une méthode de préparation la plus utilisée dans l'industrie, elle consiste à mélanger plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Cette réaction produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'augmentation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitante. En dépit d'une utilisation très répandue, cette réaction présente cependant plusieurs inconvénients [53].

- Faible vitesse des réactions de diffusion à l'état solide qui dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit).
- Mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie.
- Nécessité de broyage.

# Chapitre 1 : l'état de l'art

---

## 1.6 Les avantages du composé SnS :

Les principaux avantages du sulfure d'étain sont :

- Facile à manipuler et non couteux
- Non toxique pour l'environnement
- Bonne stabilité chimique et thermique
- Un grand coefficient d'absorption  $>10^4 \text{ cm}^{-1}$ [37].

## 1.7 Conclusion :

Nous abordons dans ce chapitre une généralité sur les chalcogénures et les chalcogénures amorphes, cristallins et le composé Sulfure d'étain et ces différentes propriétés.



## Chapitre 2 : Techniques expérimentale

## Chapitre 2 : Technique expérimentale

---

### 2 Introduction :

Dans ce 2eme chapitre on va toucher les différents matériels utilisé dans l'élaboration du composé sulfure d'étain, les différentes méthodes d'analyse (diffraction des rayons x, fluorescence X), et la description du protocole utilisé afin d'avoir un produit pur 100% et de gérer tout sorte de contamination.

#### 2.1 Synthèse :

La synthèse est l'étape la plus importante car c'est elle qui donne naissance au matériau à étudier ou à intégrer dans une application donnée. Ce sont les conditions de la synthèse qui décident de la qualité du produit final. La particularité des chalcogénures est la volatilité des chalcogènes (le soufre dans notre cas dont les points de fusion et d'ébullition sont à 115°C et 444°C respectivement). Dans une synthèse par voie physique, il est impératif que l'opération soit faite dans un réacteur fermé pour confiner la vapeur du soufre. Ce conteneur doit être stable dans les conditions de synthèse et surtout inerte vis-à-vis de la charge à l'intérieur. Les étapes de synthèse sont les suivantes.

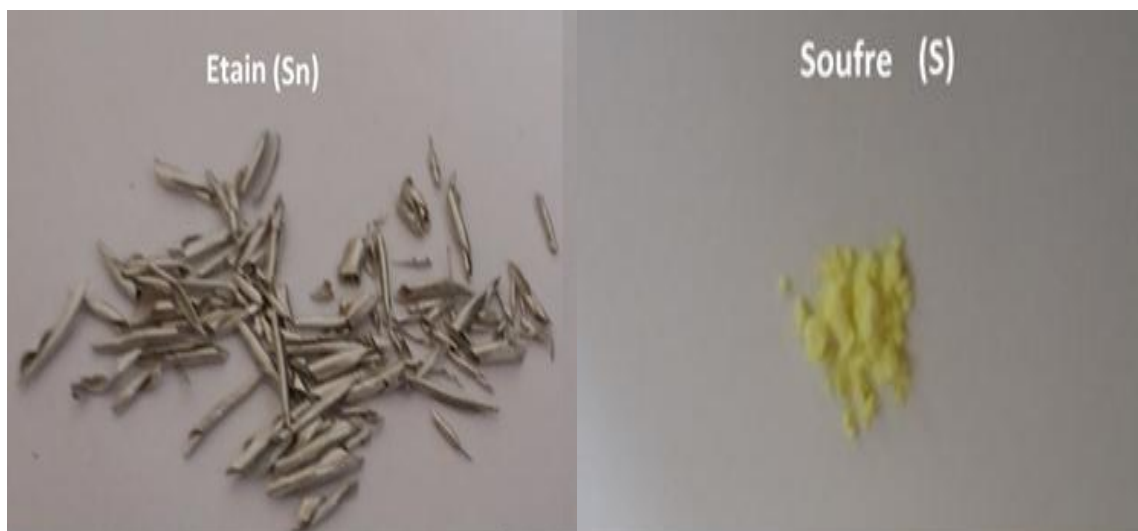
##### 2.1.1 Réacteur de synthèse :

Nos synthèses ont été réalisées dans des ampoules de quartz de 15 mm de diamètre, de 1 mm d'épaisseur et de 20 cm de longueur. Le choix du quartz a été dicté par sa stabilité thermique (ramollissement vers 1730°C) alors que la température de synthèse ne dépasse pas 1000°C. Le quartz est également inerte vis-à-vis des éléments de départ (S et Sn) et du produit final de la synthèse (SnS). Les ampoules ont été nettoyées à l'acide fluorhydrique dilué (HF), rincées à l'éthanol et l'eau déionisée et séchées dans une étuve.

##### 2.1.2 Eléments chimiques de départs :

La pureté chimique du composé final élaboré est directement liée à celle des éléments chimiques mis au départ. Dans ce travail, nous avons utilisé du soufre et de l'étain d'une très grande pureté, 99.999% et 99.9999% respectivement, commandés de chez Sigma Aldrich. Le soufre est sous forme de poudre alors que l'étain est sous formes de bâtonnets (figure 2.1), il y a donc risque d'oxydation de ce dernier pendant le stockage. Pour enlever la couche d'oxyde qui s'est formée sur les bâtonnets d'étain, nous avons procédé à son décapage.

## Chapitre 2 : Technique expérimentale



*FIGURE 2.1 : LES ELEMENTS CHIMIQUES (SOUFRE ET L'ETAIN)*

### 2.1.3 Préparation des ampoules :

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de la composition de départ sur le composé SnS final. Pour ce faire, nous avons préparé trois ampoules dans lesquelles nous avons mis trois charges. La pesée a été effectuée avec grande précision en utilisant une balance de laboratoire de très grande précision ( $10^{-6}$  gramme) (Figure 2.2)

- Une ampoule contenant 3 grammes de SnS de composition avec un excès supplémentaire de 5%. Cette dernière subira un premier protocole de synthèse qu'on appellera P1.
- Deux autres ampoules contenant 3 grammes de SnS de composition avec un excès supplémentaire de 10% de soufre qui subiront un deuxième protocole de synthèse appelé P2.

Il faut noter que nous n'avons pas utilisé une charge stœchiométrique en prenant en compte la volatilité du soufre. Les excès en soufre sont une manière de palier aux pertes de soufre.

## Chapitre 2 : Technique expérimentale



*FIGURE 2.2 : BALANCE ELECTRONIQUE LABORATOIRE (CRTSE).*

Les ampoules contenant les charges ont été scellées après qu'un vide primaire ait été effectuée en utilisant une pompe à vide de type Alcatel (Figure 2.3). Nous avons utilisé pour le scellage un chalumeau professionnel dédié à cette fin et alimenté d'un mélange propane-oxygène, ainsi la température dépasse facilement 2000°C. Les opérations de scellage et de pompage se font en même temps (Figure 2.4) L'opération du pompage doit durer 10 mn avant de sceller définitivement l'ampoule. Il faut, toutefois, prendre la précaution d'ouvrir la vanne de la pompe progressivement pour ne pas aspirer le soufre et surtout chauffer graduellement pour ne pas rompre la gorge de l'ampoule ou le scellage doit se faire. La (Figure 2.4) représente une ampoule scellée.



## Chapitre 2 : Technique expérimentale

*FIGURE 2.3 : EXTRAIRE DES GAZ DU TUBE.*



(A)

(B)

*FIGURE 2.4 : (A) SCELLAGE DES TUBES, (B) COUPURE DU TUBE QUI EST LIEE PAR LA POMPE A VIDE ET FIN DU SCELLAGE.*



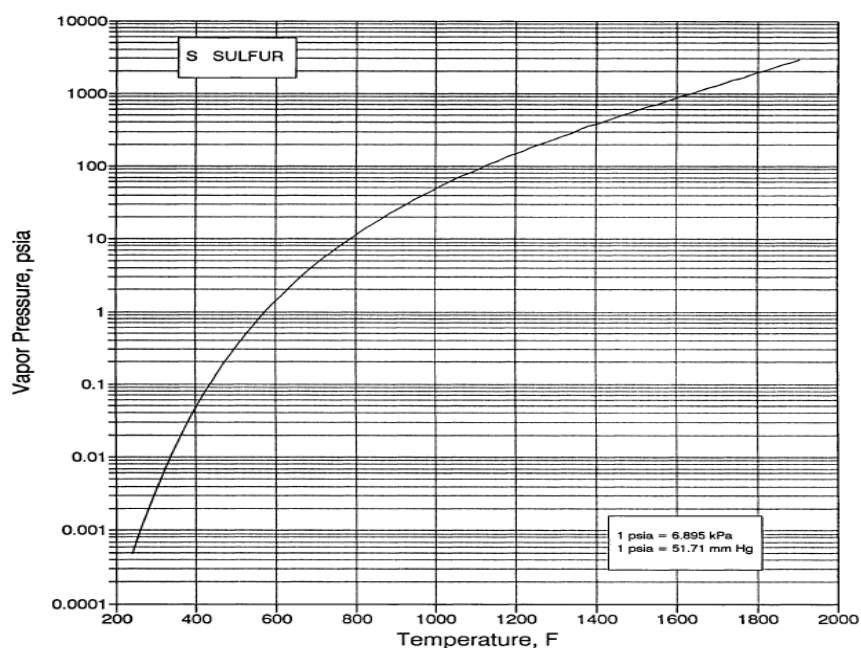
*FIGURE 2.5 : ETAT FINALE DU TUBE*

### 2.1.4 Protocoles de synthèse :

Dans la littérature plusieurs protocoles ont été proposés pour la synthèse du composé massif SnS. Les plus usuels sont basés sur le frittage ou la fusion. Dans notre travail, nous avons opté pour la synthèse par fusion en se basant sur les travaux antérieurs réalisés dans le laboratoire (CRTSE) où se déroule ce mémoire. Selon le diagramme de phase du système Sn-S, le composé SnS se forme vers 880°C. A cette température la pression de vapeur du soufre est énorme et dépasse 6 MPA (Figure 2.6) avec 1 Psi=6.89476 Kpa, pression capable de faire

## Chapitre 2 : Technique expérimentale

explorer l'ampoule. Pour la réduire, on a procédé à de faibles rampes de chauffe dans nos deux protocoles.



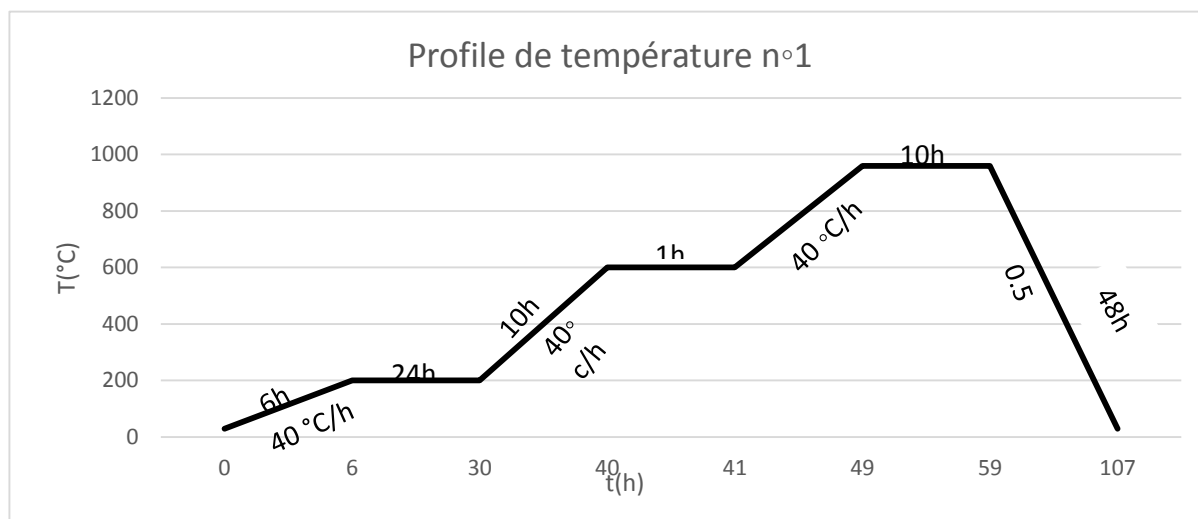
**FIGURE 2.6 :** EVOLUTION DE LA PRESSION DE VAPEUR DU SOUFRE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Nous avons réalisé nos synthèses dans un four tubulaire de type Nabertherm pouvant travailler jusqu'à 1300°C et doté d'un régulateur de température d'une grande précision ( $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ) (Figure 2.7). Les synthèses ont été réalisées selon les deux protocoles illustrés sur les figures (Figure 2.8, 2.9).

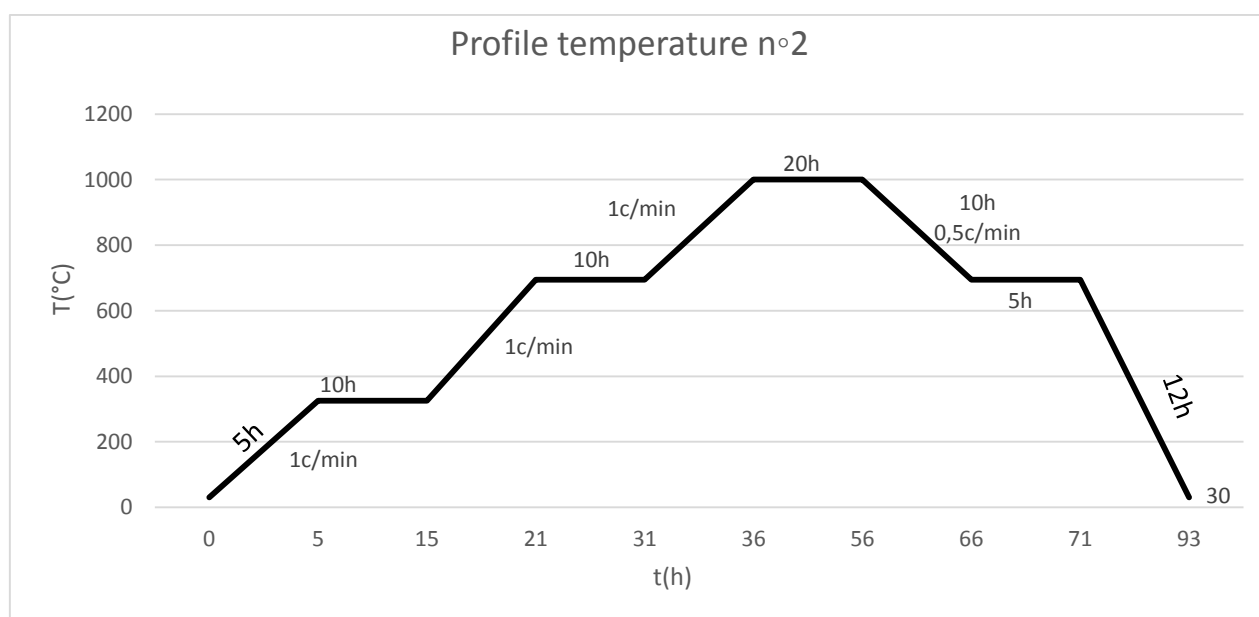


**FIGURE 2.7 :** FOUR TUBULAIRE LABORATOIRE (CRTSE).

## Chapitre 2 : Technique expérimentale



**FIGURE 2.8 : PROFIL DE TEMPERATURE N°1 UTILISE DANS LA SYNTHÈSE**



**Figure 2.9 : profile de température n°2 utilise dans la synthèse.**

Après 100 h dans le four tubulaire pour chaque échantillon, nous avons obtenu notre produite SnS comme le montre la (figure 2.10).

## Chapitre 2 : Technique expérimentale



**FIGURE 2.10** : LA SORTIE DES TUBES DANS LE FOUR TUBULAIRE.

Après la fin de la procédure du profile thermique, les produits sont des solides gris fonce ou brun ça dépend de la concentration du soufre comme le montre la (figure 2.10).

Afin d'étudier les paramètres du composé on a utilisé une caractérisation structurale, qui nécessite que le composé soit en poudre fine pour avoir de meilleurs résultats. Pour cela on a utilisé un mortier en agate (Figure 2.11), Le choix de ce dernier est essentiel pour broyer les produits en poudre, il faut choisir le bon matériau qui ne soit pas cohésif, c-à-dire il est assez dur pour pulvériser l'échantillon et ça formule chimique ne rentre pas dans la poudre produite. Dans notre expérience on a utilisé le mortier en agate, l'agate c'est une pierre fine appartient à la famille de calcédoine de formule chimique  $\text{SiO}_2$ , elle est assez dure pour pulvériser le calcogène d'étain sans le contaminer.



## Chapitre 2 : Technique expérimentale

---



*FIGURE 2.11 : MORTIER EN AGATE LABORATOIRE (CRTSE).*

Après avoir brouillé tous les échantillons de cette synthèse, nous les avons mis dans des porte échantillons (Figure 2.12).



*FIGURE 2.12 : PORTE ECHANTILLONS.*

# Chapitre 2 : Technique expérimentale

## 2.2 Caractérisation structurale :

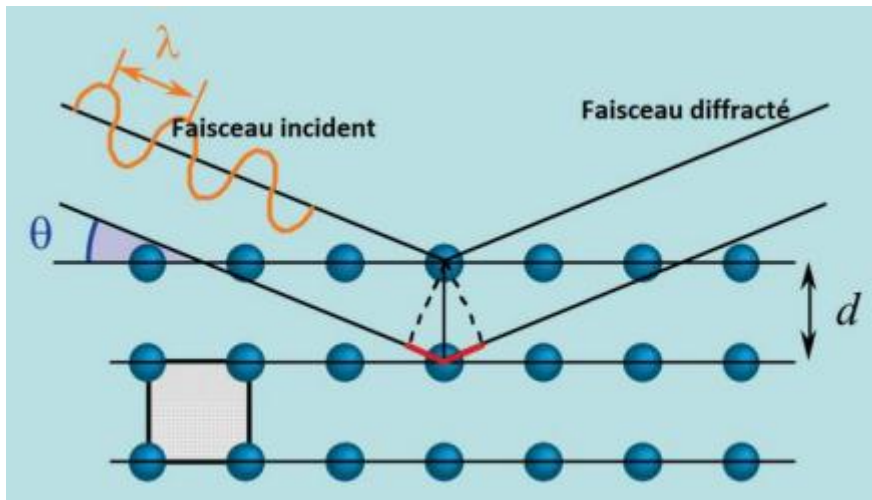
### 2.2.1 Diffraction des rayons x :

La diffraction des rayons x est une méthode de caractérisation des matériaux non destructive, très efficace et sensible, cette technique est applicable pour les matériaux inorganiques : minéraux, métaux, alliages, céramique.

#### 2.2.1.1 Principes de la DRX :

Le faisceau de rayons x généré par le tube est envoyé sur l'échantillon qui est dévié par les atomes d'échantillon. Ces faisceaux diffractés interfèrent entre eux entraînant un signal intense dans une zone spécifique. Ce signal est collecté par le détecteur et tracé sous la forme d'une courbe (diagramme de diffraction) qui montre des pics à des angles de diffraction très spécifiques.

Cette condition de diffraction vérifie la loi de Bragg qui s'exprime sous la forme  $2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$ , où  $d_{hkl}$  est la distance entre les plans,  $\theta$  est la moitié de l'angle de déviation et  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X (figure 2.13) [54].



**FIGURE 2.13 : FAISCEAUX DE RAYON X DIFFRACTE UNE FAMILLE DE PLAN  $hkl$  [55].**

La diffraction des rayons x permet de distinguer des produits ayant la même composition chimique mais des arrangements atomiques différents. A partir des spectres des rayons X, nous tirons des informations sur la cristallographie de l'échantillon, déterminer la composition chimique, connaître l'état de contrainte, le taux de cristallinité et la taille des cristallites. D'où

## Chapitre 2 : Technique expérimentale

nous estimons la taille des cristallites à partir de la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon la relation classique de Scherrer.

$$D = 0.9 \lambda / \beta \cos\theta$$

Où : **D** Taille moyenne des cristallites (en nm).

**$\beta$**  : Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction considéré.

**$\theta$**  : Position angulaire (angle de Bragg).

### 2.2.1.2 Diffractomètre :

Les analyses par diffraction des rayons x ont été réalisées sur un diffractomètre de rayon x type BRUKER PHASER D2 (figure 2.15, 2.16). La source des rayons x est une plaque de cuivre appelée anticathode. Les rayonnements  $K_{\alpha}$  et  $K_{\beta}$  sont produits par bombardement de l'anticathode par des électrons, qui sont émis et accélérés par l'application d'une tension électrique entre la source d'électron et l'anticathode. Ces rayons X avant d'atteindre l'échantillon, ils vont être traités par un monochromateur, ils vont être réfléchis et diffractés vers le détecteur qui permet d'avoir un diffractogramme (figure 2.14).

Pour notre caractérisation on utilise le domaine angulaire et compris entre  $10^{\circ}$  et  $70^{\circ}$ , l'intensité  $\geq 20000$  et de pas 0.02 avec 45 min de diffraction pour chaque échantillon.

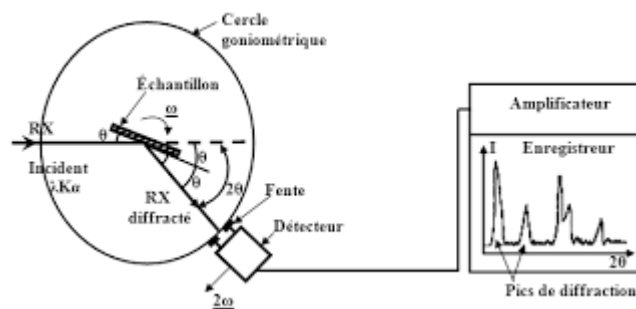
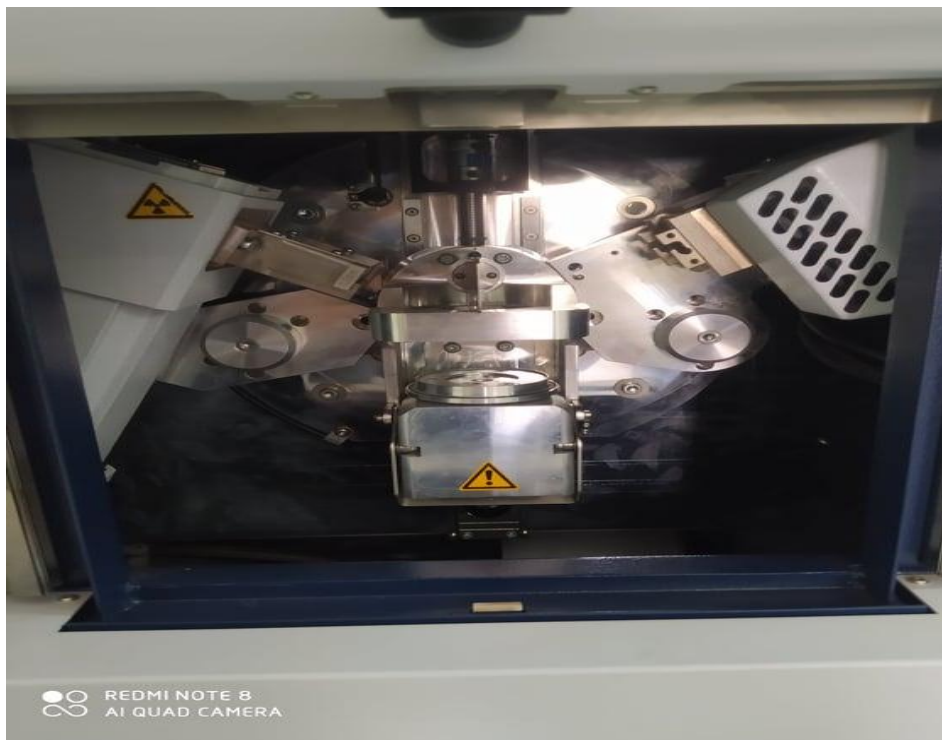


FIGURE 2.14 : SCHEMAS DE FONCTIONNEMENT DU DIFFRACTOMETRE.

## Chapitre 2 : Technique expérimentale



*FIGURE 2.15 : DIFFRACTOMÈTRE BRUKER PHASER D2(LCPMM).*



*FIGURE 2.16 : DIFFRACTOMETRE DE TYPE BRUKER PHASER D2(LCPMM).*

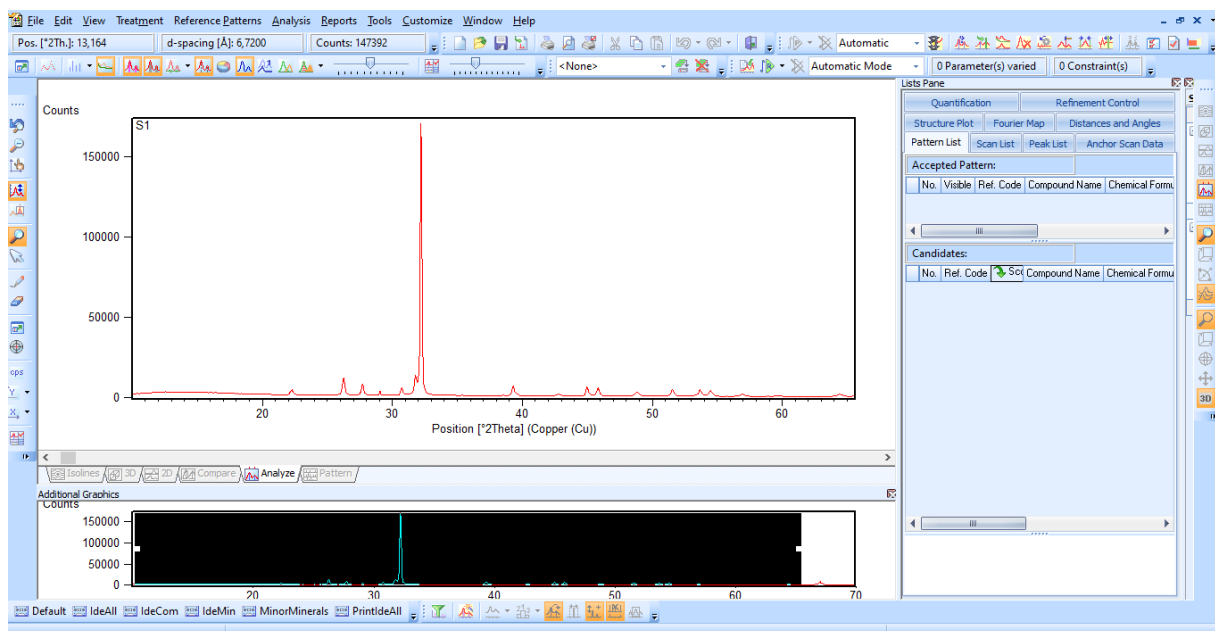
## Chapitre 2 : Technique expérimentale

### 2.2.1.3 Détermination de la structure des matériaux et les plans diffractant :

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques, ils interagissent avec le nuage électronique des atomes par diffusion élastique. Lorsque les rayons X frappent un solide ordonné, ils sont diffusés de façon cohérente (= diffractés) par les plans (hkl) vérifiant les conditions de Bragg. Dans le cas d'un diffractomètre de Bruker Phase D2, ces plans sont parallèles à la surface de l'échantillon. À chaque famille de plans (désignée par les indices de Miller hkl) de distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$ , correspond un pic du diffractogramme donné par l'angle  $2\theta$ ,  $\theta$  étant le demi-angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté. Ces angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline. Les ondes diffusées interfèrent alors entre elles.

### 2.2.2 Identification structurale (High Score Plus) :

Il y a plusieurs méthodes pour étudier la diffraction des rayons x, parmi ces méthodes on a utilisé High Score Plus (figure 2.17).



**FIGURE 2.17 : IDENTIFICATION DES PHASES PAR LA METHODE DE HIGH SCORE PLUS**

Le diffractogramme est caractérisé par une succession de pics de variation d'intensités ; leur position varie en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$ . Pour notre expérience, le domaine

## Chapitre 2 : Technique expérimentale

angulaire et compris entre  $10^\circ$  et  $70^\circ$ , l'intensité  $\geq 2000$  et de pas 0.02. En effet les différents matériaux cristallisés ont été répertoriés dans des bases de données maintenues par ICDD (international centre for diffraction data) regroupées dans les fichiers PDF (Powder diffraction File) qui a plus de 100000 diagrammes. Ces fichiers indiquent la liste de distance inter-réticulaire, les paramètres de maille et le groupe spatial du spectre indexés.

L'identification de ces phases peut se faire de manière très rapide grâce à logiciel High score plus. Il permet de vérifier qualitativement la pureté des échantillons et de connaître les autres phases présentes, il peut aussi détecter des phases amorphes ou des impuretés à moins de 5%.

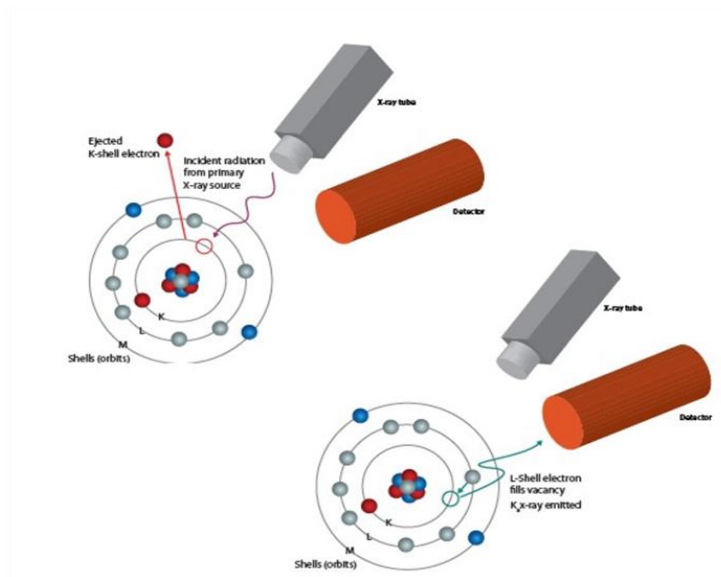
### 2.2.3 Fluorescence X (XRF) :

C'est une technique d'analyse non destructive qui est utilisée pour déterminer la composition chimique de divers types d'échantillon, y compris les solides, les liquides, les boues et les poudres. La fluorescence X peut être aussi utilisée pour déterminer l'épaisseur et la composition des couches minces.

#### 2.2.3.1 Principe de la fluorescence X :

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X, sous ses effets rayons X, les atomes qui composent l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité. L'état excité est instable et l'atome a tendance à revenir à l'état fondamental en libérant de l'énergie, sous forme de photons X. pour chaque atome, il y en a une configuration propre d'électron émettra des photons d'énergie et de longueur d'onde propre. C'est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire de rayon x, caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon (figure 2.18). L'analyse de ce rayonnement X Secondaire permet à la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon ainsi que leur concentration massique [56].

## Chapitre 2 : Technique expérimentale



*FIGURE 2.18 : PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU XRF [57].*

### 2.3 Conclusion :

Ce chapitre a été consacré dans une première partie à l'élaboration de Soufre d'étain en massifs. En utilisant la méthode par fusion, et les conditions d'élaboration.

En deuxième partie, nous avons présente les différentes techniques de caractérisation (diffraction des rayons x et fluorescence x) et son principe de fonctionnement.

## Chapitre 3 : Résultats et discussions



# Chapitre 3 : Résultats et discussions

## 3 Introduction :

Ce chapitre est dédié à la synthèse du composé SnS avec selon trois procédures. Les composés issus de la synthèse seront caractérisés pour définir leurs compositions chimiques et les phases secondaires qu'ils pourront éventuellement contenir. Leur pureté sera évaluée et les procédures adoptées seront discutées.

### 3.1 Produits de la synthèse :

Comme il a été déjà mentionné dans le chapitre précédent, les ampoules de synthèse scellées sous vide risquent d'exploser sous l'effet de la grande pression de vapeur du soufre. Cet obstacle a été surmonté grâce aux protocoles que nous avons proposés. Nous avons récupéré les ampoules entières, sans cassures et sans fissures (figure 3.1). Les ampoules étaient positionnées verticalement dans le four de synthèse, les composés SnS résultant sont par conséquent au fond des ampoules. Toutefois, nous avons remarqué des dépôts de couleur rougeâtre au sommet des ampoules qu'on identifie au soufre qui n'a pas réagi. Pratiquent dans la synthèse de tous les chalcogénures, il y a perte de chalcogènes (S, Se et Te). Palier à ces pertes se fait par ajout d'excès de chalcogènes (comme le cas de notre étude) ou à travers des recuits post-synthèse sous gaz de chalcogènes. Les lingots récupérés après avoir cassé les ampoules, de couleur gris brillant, étaient denses et d'apparence polycristallin. Nous avons remarqué une couche sur la surface supérieure du troisième lingot S3 (Figure 3.2) rougeâtre qu'on attribue au soufre également. Effet, l'échantillon S3 a été préparé avec une charge contenant 10% de soufre en excès, quantité suffisante de provoquer des dépôts sur le lingot et sur les parois supérieures du réacteur.



**FIGURE 3.1 : AMPOULES OBTENUES APRES LA SYNTHESE**

## Chapitre 3 : Résultats et discussions



FIGURE 3.2 : LINGOTS OBTENUS APRES LA SYNTHESE

### 3.2 Résultats de la diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est un outil indispensable dans l'analyse des matériaux de par sa capacité d'identifier leurs structures, leurs pureté en termes de phases présentes, leur cristallinité et pas mal d'autres paramètres et propriétés. Nous nous sommes intéressés dans ce travail à déterminer la structure (les structures) de nos échantillons et à l'estimation de leur pureté.

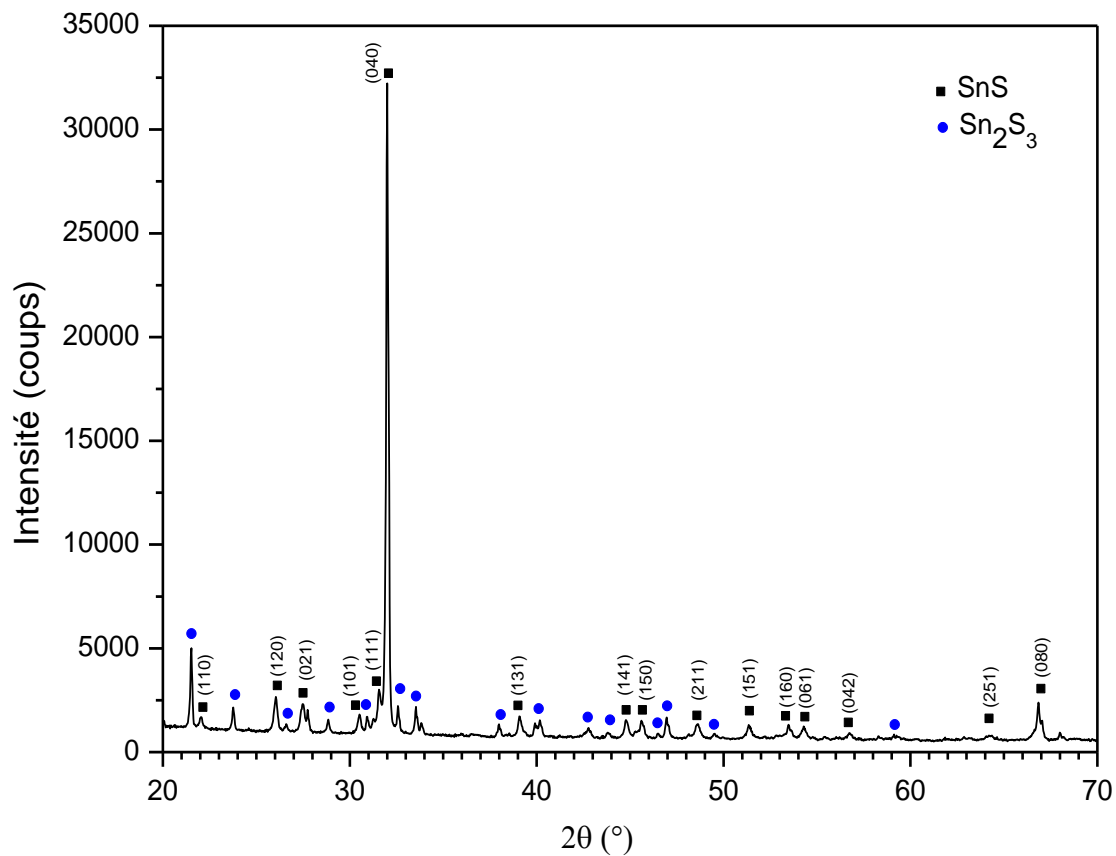


FIGURE 3.3 : DIAGRAMME DE DIFFRACTION DES RAYONS X DU COMPOSE **SnS** ELABORE AVEC UN EXCES DE 5% S SELON LE PROTOCOLE P1

## Chapitre 3 : Résultats et discussions

La (Figure 3.3) montre le diffractogramme de l'échantillon élaboré avec 5% d'excès de soufre dans la charge initiale selon le protocole thermique P1, en l'occurrence l'échantillon S1. Le pic le plus intense observé vers  $2\theta=32^\circ$  est attribué à la phase orthorhombique  $\alpha\text{SnS}$ , il correspond à la diffraction sur la famille des plans réticulaires d'indices de Miller (040). Nous nous sommes référés dans cette identification à la fiche PDF n°00-014-0620. L'indexation d'un seul pic ne suffit pas à identifier la phase correspondante, nous avons donc poussé l'indexation vers les autres pics du diagramme. En effet, quinze autres pics ont été attribués également à la phase orthorhombique  $\alpha\text{SnS}$  selon la même fiche PDF citée ci-dessus. Nous avons rapporté dans le tableau 3.1 tous les pics attribués à la phase  $\alpha\text{SnS}$  à côté de ceux de la fiche référence précitée. Les angles de diffraction que nous avons relevés du diffractogramme de l'échantillon S1 sont très proches de ceux rapportés par la littérature (fiche PDF n°00-014-0620). Cela témoigne de la consistance de nos résultats.

Dans le système Sn-S, ainsi que dans le cas des chalcogénures généralement, des phases secondaires sont souvent présentes. Cela s'est traduit dans notre étude par la présence d'une série de pics autres que ceux de la phase  $\alpha\text{SnS}$ . Ces pics inconnus sont de moindre intensité mais, toutefois, assez visibles pour être pris en compte. D'après le diagramme de phase du système Sn-S (Figure 1.1 chapitre 1), deux phases secondaires sont probables :  $\text{SnS}_2$  ou  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ . Cependant, nous avons confirmé la présence de la phase orthorhombique  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  en se rapportant à la fiche PDF n°98-01-5338. Le tableau 3.2 illustre les pics de la phase  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  relevés du diffractogramme de l'échantillon S1 comparés à ceux de la fiche référence utilisée.

**TABLEAU 3.1 : POSITIONS EXPERIMENTALES DES PICS DE DIFFRACTION ET LEURS INDICES DE MILLER RELATIF A LA PHASE  $\alpha\text{SnS}$ , CAS DE L'ECHANTILLON ELABORE AVEC UN EXCES DE 5% S SELON LE PROTOCOLE P1**

$2\theta$ (°) : S1	22.04	26.05	27.48	30.52	<b>31.56</b>	32.00	39.10	44.77
$2\theta$ (°) : Réf	21.98	26.02	27.48	30.49	<b>31.57</b>	32.01	39.04	44.73
(hkl)	(110)	(120)	(021)	(101)	<b>(111)</b>	(040)	(131)	(141)
$2\theta$ (°) : S1	45.62	48.59	51.35	53.45	54.31	56.73	64.29	<b>66.84</b>
$2\theta$ (°) : Réf	45.59	48.53	51.34	53.44	54.26	56.70	64.12	<b>66.81</b>
(hkl)	(150)	(211)	(151)	(160)	(061)	(042)	(251)	<b>(080)</b>

## Chapitre 3 : Résultats et discussions

**TABLEAU 3.2 : POSITIONS EXPERIMENTALES DES PICS DE DIFFRACTION ET LEURS INDICES DE MILLER RELATIF A LA PHASE  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ , CAS DE L'ÉCHANTILLON ELABORE AVEC UN EXCES DE 5% S SELON LE PROTOCOLE P1**

$2\theta$ (°) : SI	<b>21.52</b>	23.76	26.59	28.85	30.93	32.75	33.53
$2\theta$ (°) : Réf	<b>21.47</b>	23.73	26.57	28.81	30.90	32.54	33.49
(hkl)	<b>(103)</b>	(202)	(111)	(101)	(112)	(301)	(204)
$2\theta$ (°) : SI	37.98	40.16	42.79	43.8	46.95	49.55	59.25
$2\theta$ (°) : Réf	37.94	40.13	42.76	43.76	46.92	49.48	59.08
(hkl)	(205)	(015)	(402)	(206)	(314)	(412)	(512)

Le travail d'identification des phases présentes dans un composé n'est pas une tâche aisée. Le principe est de comparer le diffractogramme du composé à étudier avec des milliers de références qui se trouvent dans des bases de données le plus souvent payantes. Manuellement, il est pratiquement impossible de le faire, sauf si on est habitué au composé et qu'on dispose au préalable des documents nécessaires. Nous avons traité nos diffractogrammes avec le logiciel Highscore Plus de PANalytical qui sert également à calculer le pourcentage de chaque phase présente dans un composé multiphasé.

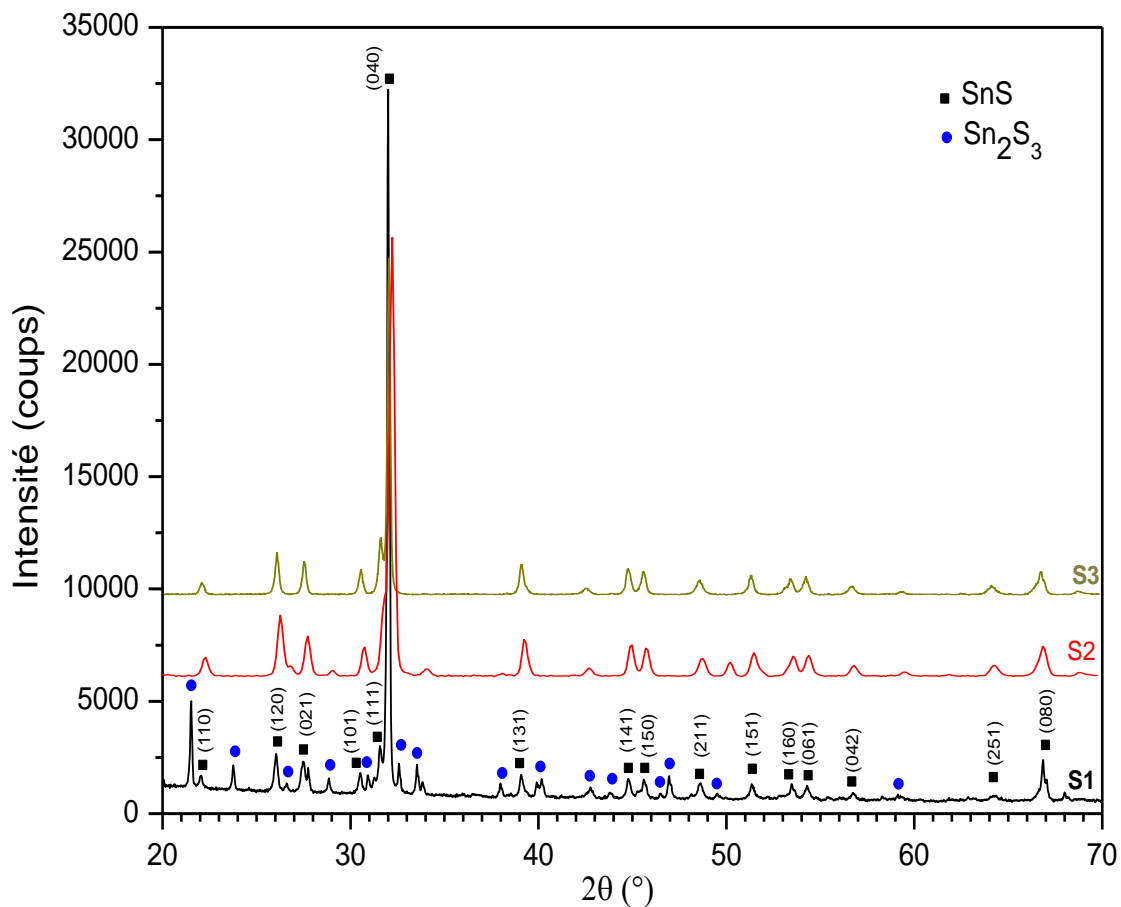
Pour l'interprétation des deux autres diagrammes de diffraction des composés élaborés avec 5% et 10% d'excès de soufre et selon les deux protocoles P1 et P2, on s'est basé sur l'identification déjà faite concernant l'échantillon S1. Nous avons donc représenté les trois diagrammes sur une même figure afin de mieux visualiser la différence. Le diagramme de diffraction de l'échantillon élaboré avec 5% d'excès de soufre selon le protocole P2 (échantillon S2) et avec 10% d'excès de soufre selon le protocole P2 (échantillon S3), respectivement, est représenté sur la (Figure 3.3). Comme premier constat, les trois diagrammes sont à un certain degré similaires, ici la similarité concerne plutôt les positions des pics. Cependant, des différences majeures entre les diagrammes sont à noter :

- Les pics intenses (103), (202), (301) et (314) de la phase  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  qui existaient dans le diagramme de l'échantillon S1 n'existent plus dans les diagrammes des échantillons S2 et S3.
- Le pic (111) de la phase  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  voit son intensité réduite dans le diagramme de l'échantillon S2 par rapport à celui de l'échantillon S1 pour disparaître complètement dans le cas de l'échantillon S3.
- Le pic (105) de la phase  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  a disparu seulement dans le cas de l'échantillon S3.

## Chapitre 3 : Résultats et discussions

- Le pic (204) de la phase  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  a disparu dans les diagrammes des échantillons S2 et S3.

A la lumière de ces dernières observations, on s'attend par évidence à ce que les échantillons S2 et S3 soient plus riches en phase  $\alpha\text{SnS}$  que l'échantillon S1. De surcroît, on peut même classer la pureté des échantillons par ordre croissant comme suit S1, S2 et puis S3. Finalement, de point de vue composition chimique, les trois échantillons se placeraient à droite de la composition stoechiométrique sur la diagramme de phase du système binaire Sn-S. Ce dernier résultat sera confirmé par l'analyse de la composition par Fluorescence X dans le paragraphe suivant.



**FIGURE 3.4 :** DIAGRAMME DE DIFFRACTION DES RAYONS X DES COMPOSES  $\text{SnS}$  ELABORES, AVEC UN EXCES DE 5% S SELON LE PROTOCOLE P1 (S1), AVEC UN EXCES DE 5% S SELON LE PROTOCOLE P2 (S2), AVEC UN EXCES DE 10% S SELON LE PROTOCOLE P2 (S3)

## Chapitre 3 : Résultats et discussions

### 3.3 paramètres de maille :

Calcule les paramètres de maille pour les deux phases SnS et Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>:

La longueur d'onde utilise et  $\lambda=1.54060 \text{ \AA}$

En utilisant la loi de Bragg  $\lambda= 2d.\sin\theta \dots\dots 1$

Et la distance inter réticulaire pour la structure orthorhombique  $d_{hkl}=\frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}}}$

En utilisant les pics du tableau 3.1

$$2\theta_1= 31.56 \quad (111).$$

$$2\theta_2=66.84 \quad (080).$$

$$2\theta_3=53.45 \quad (160).$$

$$d_{080} = \frac{1}{\sqrt{\frac{0^2}{a^2}+\frac{64^2}{b^2}+\frac{0}{c^2}}} \quad \rightarrow \quad d_{080}=\frac{1}{\sqrt{\frac{8^2}{b^2}}} \dots\dots 2$$

Par une méthode numérique

En remplaçant 2 dans 1 ce qui nous donne  $b= 11.174\text{\AA}$

Pour le plan (160), on a  $d_{160}=\frac{1}{\sqrt{\frac{1^2}{a^2}+\frac{6^2}{b^2}}}$  en remplaçant dans 1

$$1.54=2*\frac{1}{\sqrt{\frac{1^2}{a^2}+\frac{6^2}{b^2}}}\sin\theta \quad \text{on aura } a= 4.361\text{\AA}$$

Pour le plan (111).

$$d_{111}=\frac{1}{\sqrt{\frac{1^2}{a^2}+\frac{1^2}{b^2}+\frac{1^2}{c^2}}} \text{ en remplace dans 1}$$

$$c=3.948\text{\AA}$$

Les paramètres de maille pour la phase SnS et :

$$a=4.361\text{\AA}, \quad b=11.174\text{\AA} \text{ et } c=3.948\text{\AA}$$

Pour la structure Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

En utilisant la méthode précédant, les paramètres de maille de Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et :

$$a= 9.0489\text{\AA}, \quad b= 3.7352\text{\AA} \text{ et } c=14.023\text{\AA}$$

Nous avons résumé des derniers résultats obtenus dans les tableaux 3.3 et 3.4.

## Chapitre 3 : Résultats et discussions

*Tableau 3.3 : paramètres de maille du composé SnS*

Paramètre de maille	a	b	c
Calculé	4.361	11.174	3.948
Reference	4.328	11.19	3.978

*Tableau 3.4 : paramètres de maille du composé Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>*

Paramètre de maille	a	b	c
Calculé	9.048	3.7352	14.023
Reference	8.864	3.747	14.020

### 3.4 Estimation de la pureté :

L'étude des diagrammes de diffractions des rayons X de nos trois échantillons nous a permis d'identifier les phases présentes qui sont au nombre de deux ( $\alpha$ SnS et Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) dans nos échantillons et même classer ces derniers selon leurs puretés de point de vue phases présentes, cela sans connaître les proportions massiques des deux phases présentes. La technique d'analyse par diffraction des rayons X est assez puissante pour déterminer quantitativement les phases cristallines présentes dans un composé. Il faut savoir que l'intensité totale des rayons diffusés par une phase est proportionnelle à la quantité (masse) de cette dernière. D'une façon très simpliste, la proportion massique d'une phase présente dans un mélange serait le rapport de l'intensité diffusée par cette phase en question sur la somme de l'intensité totale diffusée par l'ensemble des phases présentes. Cependant, cette méthode est généralement erronée, dans la mesure que les phases ne diffusent pas de la même manière. Chose qui impose un ajustement ou une correction de cette méthode de quantification.

## Chapitre 3 : Résultats et discussions

Les méthodes de quantification les plus usuelles sont les suivantes :

- Méthode RIR : C'est une méthode semi-quantitative basée sur la connaissance des rapports d'intensité de référence (valeurs RIR) préalablement connus.
- Méthode d'étalonnage : Une méthode basée sur l'usage d'échantillons étalons de compositions connues.
- Affinement de Rietveld : Cette méthode ne nécessite pas d'étalons. Elle est basée sur la simulation d'un diffractogramme calculé à partir de celui expérimental. Un affinement est ensuite effectué par un algorithme convergent basé sur la méthode des moindres carrés pour aboutir à un diffractogramme calculé qui se rapproche le plus de celui mesuré.

Ne disposant pas d'échantillons étalons, nous avons opté à une quantification par la méthode de Rietveld que nous avons exécutée en utilisant le logiciel Highscore Plus de PANalytical. Les résultats obtenus sont illustrés sur le tableau 3.5. Il est bien visible que la pureté s'est remarquablement améliorée dans les deux procédures adoptées dans l'élaboration des échantillons S2 et S3 : ajouter plus de soufre à la charge initiale où intriduire un palier dans à 645°C dans le protocole initial de synthèse. L'échantillon S3 est le plus riche en phase SnS, alors qu'à priori ajouter d'avantage de de soufre aurait donné une composition plutôt plus riche en Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> selon le diagramme de phase. Ce résultat peut s'expliquer par le fait l'excès de soufre n'ait pas affecté la composition, plutôt il a augmenté la pression au sein de l'ampoule qui avait pour effet de favoriser la formation de SnS au détriment de Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Dans ce sens, on pourrait imaginer que d'avantage de soufre dans la charge initiale pourrait améliorer la pureté encore plus pour arriver à l'élaboration d'un compose SnS monophasé sans présence de phases secondaires, en l'occurrence la phase Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

**TABLEAU 3.5 : PURETE DES ECHANTILLONS EN TERMES DE PHASES PRESENTES DANS LES COMPOSES ELABORES**

Echantillon	<b>S1</b>	<b>S2</b>	<b>S3</b>
$\alpha$ SnS (wt%)	84	95	98
Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (wt%)	16	5	2



## Chapitre 3 : Résultats et discussions

### 3.5 Estimation de la composition dans le mélange biphasique SnS- Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>:

Dans ce paragraphe, on va calculer la composition en éléments S et Sn des composés biphasés S1, S2 et S3. La méthode de calcul est explicité comme suit :

Les masses molaires de S et Sn sont respectivement  $M_S=32.065$  g et  $M_{Sn}=118.71$  g. Celles de SnS et Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sont respectivement  $M_{SnS}=150.775$  g et  $M_{Sn_2S_3}=333.615$  g.

Les pourcentages massiques de S et Sn dans SnS sont :  $wt\%S=32.065/150.775=21.2667$  et  $wt\%Sn=78.733$ .

Les pourcentages massiques de S et Sn dans Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sont :  $wt\%S=(32.065*3)/333.615=28.834$  et  $wt\%Sn=71.165$

Dans le cas de l'échantillon S1, dans 100 g il y a 84 g de SnS et 16 g de Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (tableau 3.5).

Dans 84 g de SnS, il y a 17.8643 g de S et 66.1359 g de Sn.

Dans 16 g de Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, il y a 4.6134 g de S et 11.3865 g de Sn

Finalement, dans 100 g de l'échantillon S1, il y a  $66.1359$  g +  $11.3865$  g =  $77.5224$  g de Sn, et  $17.8643$  g +  $4.6134$  g =  $22.4777$  g de S. Ce qui correspond des rapports massiques :  $wt\%Sn=77.5224$  et  $wt\%S=22.4777$ . En rapports atomiques, cela correspond à  $at\%S=51.77$  et  $at\%Sn=48.23$ .

Par la même méthode calcul, les rapports atomiques des deux autres échantillons S2 et S3 sont comme suit :  $at\%S=50.56$  et  $at\%Sn=49.44$  pour l'échantillon S2, et  $at\%S=50.22$  et  $at\%Sn=49.78$ .

Nous avons résumé des derniers résultats obtenus sur le tableau 3.6.

**TABLEAU 3.6 : COMPOSITIONS CHIMIQUES DES COMPOSES ELABORES CALCULEES PAR LA METHODE DE RIETVELD**

Echantillon	S1	S2	S3
S (wt%)	51.77	50.56	50.22
Sn (wt%)	48.23	49.44	49.78

## Chapitre 3 : Résultats et discussions

### 3.6 Résultats de l'analyse par fluorescence X :

La spectroscopie de fluorescence des rayons X (XRF) est une des méthodes d'analyse chimique les plus fiables, c'est une analyse quantitative qui a l'avantage d'accéder directement aux compositions chimiques massique et atomique. Nous avons représenté les résultats obtenus par cette technique dans les tableaux 3.7, 3.8 et 3.9. Comparées aux valeurs calculées par quantification par la méthode de Rietveld, les compositions chimiques obtenues par fluorescence X sont très proches, cela témoigne de la fiabilité des deux méthodes utilisées, mais également leur bon accord avec le diagramme de phase tiré de la littérature.

*Tableau 3.7 : Composition chimique du composé S1 obtenue par X*

S1	Sn (at%)	S (at%)
Nombre d'atomes (stœchiométrique)	1	1
Rapports stœchiométrique atomique (%)	50	50
Nombre d'atomes (expérimental)	0.957	1.043
Rapports atomique (expérimentaux)	47.87	52.13

*Tableau 3.8 : Composition chimique du composé S2 obtenue par XRF*

S2	Sn (at%)	S (at%)
Nombre d'atomes (stœchiométrique)	1	1
Rapports stœchiométrique atomique (%)	50	50
Nombre d'atomes (expérimental)	0.975	1.025
Rapports atomique (expérimentaux)	48.77	51.23

## Chapitre 3 : Résultats et discussions

*Tableau 3.9 : Composition chimique du composé S3 obtenue par XRF*

<b>S3</b>	Sn (at%)	S (at%)
Nombre d'atomes (stœchiométrique)	1	1
Rapports stœchiométrique atomique (%)	50	50
Nombre d'atomes (expérimental)	0.984	1.016
Rapports atomique (expérimentaux)	49.19	50.81

### 3.7 Conclusion :

La volatilité du soufre est un obstacle majeur qui agit de deux façons. En premier lieu elle peut hypothéquer complètement l'opération de synthèse de par la pression de vapeur élevée du soufre, et puis cette volatilité aura comme conséquence des écarts à la stœchiométrie qui sont synonymes de formation des phases secondaires.

Nous avons réalisé des synthèses succès, les explosions éventuelles des ampoules sous l'effet de la pression de vapeur du soufre ont été évitées grâce aux deux protocoles que nous avons proposés. Les stratégies que nous avons adoptées pour améliorer la pureté ont été concluantes. En effet, nous avons pu maîtriser la stœchiométrie pour s'approcher étroitement du domaine monophasé.

# Conclusion générale

---

## Conclusion générale :

L'objectif de cette étude était l'exploration du composé SnS qui pourrait avoir diverses applications de par ses propriétés fort intéressantes. Ce travail s'est fait en deux étapes, la synthèse et l'analyse. Le problème majeur souvent rencontré dans l'élaboration des matériaux chalcogénures est la volatilité des chalcogènes, le soufre dans le cas de ce mémoire. La synthèse à haute température (vers 1000°C) entre l'étain en fusion et le soufre sous forme de vapeur se fait sous très haute pression pouvant causer l'explosion de l'ampoule. Nous avons réussi à surmonter cet obstacle grâce des protocoles de synthèse judicieux. Nous avons également surmonté le problème de perte de soufre dans la composition finale de nos échantillons par ajoutés volontairement et préalablement dans les charges initiales.

L'analyse par diffraction des rayons X a révélé la présence dans les trois échantillons élaborés de deux phases,  $\alpha\text{SnS}$  et  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  avec une prédominance de la phase  $\alpha\text{SnS}$  (84, 85 et 98%) selon l'excès de soufre et le protocole de synthèse. Aussi bien par analyse par fluorescence X ou par calcul déduit des résultats de la diffraction des rayons X, les trois échantillons étaient quelque peu pauvres en étain, ils se rangent donc du côté droit de la composition stœchiométrique du diagramme de phase, un résultat en parfait accord avec les résultats de la diffraction des rayons X. Cependant, on s'approche de plus en plus de la stœchiométrie dans le cas du troisième échantillon élaboré avec 10% de soufre en excès et un recuit à 600°C. Nous concluons que notre procédure a été concluante pour aboutir à des composés de grande pureté, voire quasi-monophasés, amenés à utilisés comme cibles pour réaliser des couches minces ou en charge pour tirer des monocristaux.

En perspectives, ce travail sera complété d'abord pour réduire au maximum la phase secondaire  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ , mais surtout par la réalisation des couches et des cristaux.

# Bibliographie

---

## Bibliographie:

- [1] Review on Tin (II) Sulfide (SnS) Material: Synthesis, Properties, and Applications N. Koteeswara Reddy, M. Devikab & E. S. R. Gopal a Center for Nanoscience and Engineering, Indian Institute of Science, Bangalore 560012, India.
- [2] Van Heerden, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, Materials Science and Engineering B 103, 9-15, (2003).
- [3] histoire de chalcogène, document internet [www.wikipedia.fr](http://www.wikipedia.fr)
- [4] Noé, P. et al. Semicond. Sci. Technol. 33, 013002 (2018).
- [5] D. M. Trung, Elaboration de Cellules Solaires Photovoltaïques à Base de Polymères Conjugues
- [6] J. S. Sanghera, C. M. Florea, L. B. Shaw, P. Pureza, V. Q. Nguyen, M. Bashkansky, Z. Dutton, and I. D. Aggarwal, "Non-linear properties of chalcogenide glasses and fibers," Journal of Non-Crystalline Solids 354, 462-467 (2008).
- [7] S. Roy, and P. Roy Chaudhuri, "Supercontinuum generation in visible to mid-infrared region in square-lattice photonic crystal fiber made from highly nonlinear glasses," Optics Communications 282, 3448-3455 (2009).
- [8] M. Szpulak, and S. Fevrier, "Chalcogenide As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Suspended Core Fiber for Mid-IR Wavelength Conversion Based on Degenerate Four-Wave Mixing," Photonics Technology Letters, IEEE 21, 884-886 (2009).
- [9] Mourad BAAZOUZI. Elaboration et caractérisation des verres d'oxydes à indice de réfraction complexe pour application dans l'optique non linéaire. 30/09/2014
- [10] Les verres de chalcogénures et leurs applications, Bruno Bureau, Catherine Boussard, Jean-Luc Adam, Jacques Lucas, Photoniques, 2002, n o 6, p. 32-35, Société française d'optique, Orsay, France (2001)
- [11] G. Delaizir, J. C. Sangleboeuf, E. A. King, Y. Gueguen, X. H. Zhang, C. Boussard-Pledel, B. Bureau, and P. Lucas, "Influence of ageing conditions on the mechanical properties of Te-As-Se fibres," Journal of physics. D, applied physics. 42, 095405 (2009).
- [12] Aslam, M.K. et al. (2020) Metal chalcogenide hollow polar bipyramid prisms as efficient sulfur hosts for Na-S batteries .Nat. commun. 11, 5242.
- [13] Aryana, A. et al . (2021) Interface controlled thermal resistances of ultra-thin chalcogenide-based phase change memory devices. Nat. Commun. 12, 774.
- [14] Hayashi, A. et al. (2019) A sodium-ion sulfide solid electrolyte with unprecedented conductivity at room temperature. Nat. Commun.10, 5266.

## Bibliographie

---

- [15] 9N. K. Reddy, Y. B. Hahn, M. Devika, H. R. Sumana, and K. R. Gunasekhar, *J. Appl. Phys.* 101, 093522 (2007).
- [16] J. D. Wiley, W. J. Buckel, and R. L. Schmidt, *Phys. Rev. B* 13, 2489–2496 (1976).
- [17] H. R. Chandrasekhar, R. G. Humphreys, U. Zwick, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* 15, 2177–2183 (1977).
- [18] N. Koteeswara Reddy, M. Devika & E. S. R. Gopal (2015) Review on Tin (II) Sulfide (SnS) Material: Synthesis, Properties, and Applications, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 40:6, 359-398.
- [19] F. Ke, J. Yang, C. Liu, Q. Wang, Y. Li, J. Zhang, L. Wu, X. Zhang, Y. Han, B. Wu, Y. Ma, and C. Gao, *J. Phys. Chem. C* 117, 6033 (2013).
- [20] 11J. Vidal, S. Lany, M. dAvezac, A. Zunger, A. Zakutayev, J. Francis, and J. Tate, *Appl. Phys. Lett.* 100, 032104 (2012).
- [21] 2P. Sinsermsuksakul, L. Sun, S. W. Lee, H. H. Park, S. B. Kim, C. Yang, and R. G. Gordon, *Adv. Energy Mater.* 4, 1400496 (2014).
- [22] 3L.-D. Zhao, S.-H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid, and M. G. Kanatzidis, *Nature* 508, 373 (2014).
- [23] 7L.-D. Zhao, G. Tan, S. Hao, J. He, Y. Pei, H. Chi, H. Wang, S. Gong, H. Xu, V. P. Dravid, C. Uher, G. J. Snyder, C. Wolverton, and M. G. Kanatzidis, *Science* 351, 141 (2016).
- [24] R.C. Sharma and Y.A. Chang, Department of Metallurgical and Mineral Engineering, University of Wisconsin-Madison, 1509 University Ave., Madison, WI 53706.
- [25] G.H. Moh, "The Tin-Sulfur System and Related Minerals," *N. Jb. Miner. Abh.*, 111(3), 227-263 (1969). (Equi Diagram, Crys Structure, Experimental; #).
- [26] 3A. N. Mariano and K. L. Chopra, *Appl. Phys. Lett.* 10, 282 (1967).
- [27] 0A. Rabkin, S. Samuha, R. E. Abutbul, V. Ezersky, L. Meshi, and Y. Golan, *Nano Lett.* 15, 2174 (2015).
- [28] 8T. Chattopadhyay, A. Werner, H. G. von Schnering, and J. Pannetier, *Rev. Phys. Appl.* 19, 807 (1984).
- [29] H. Pelabon and M.H. Moissan, "On the Sulfides, Selenities, and Tellurides of Tin," *Compt. Rend.*, 142, 1147-1149 (1906) in French. (Equi Diagram; Experimental).
- [30]: W. Biltz and W. Mecklenburg, "A Study of the Phase Diagrams of Sn with S, Se, and Te," *Z. Anorg. Chem.*, 64,226-235 (1909) in German. (Equi Diagram ; Expérimental ; #).

## Bibliographie

---

- [31] Sylvie Del Bucchia, Jean-Claude Jumas et Maurice Maurin, « Contribution/I l'Etude de Composés Sulfurés d'Étain (II) : Affinement de la Structure de SnS » Acta Cryst. B37, (1981), 1903-1905.
- [32] Matyas E.E.: The system PbTe-SnS. Inorganic Materials (translated from Neorganicheskie Materialy) **21** (1985) 124-126
- [33] M. Calixto-Rodriguez, H. Martinez, A. Sanchez-Juarez, J. Campos-Alvarez, A. TiburcioSilver, M.E. Calixto, J. Thin Solid Films 517 (2009) 2497–2499.
- [34] R.E. Banai, M.W. Horn, J.R.S. Brownson, Solar Energy Materials & Solar Cells, 150 (2016) 112–129.
- [35]: K.K. Kam, « Electrical properties of WSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, and their use as photoanodes in a semiconductor liquid junction solar cell », Thèse de Doctorat, Iowa State University, (1982).
- [36] E.C. Greyson, J.E. Barton, and T.W. Odom, Small 2(3) (2006) 368 – 371.
- [37] ZUSIETA, J. A. & ZUCKERMAN, J. J. Prog. Inorg. Chem. 24, (1978), 251-475.
- [38] J. Chao, Z. Xie, X.B. Duan, Y. Dong, Z. Wang, J. Xu, B. Liang, B. Shan, J. Ye, D. Chen and G. Shen, Cryst. Eng. Comm, 14 (2012) 3163.
- [39] Meriem Messaoudi, « Elaboration et caractérisation de couches minces SnS », mémoire de doctorat lmd, université freres mentouri-costantine, 2016.
- [40] Martin Parenteau and Cosmo Carlone Phys. Rev. B 41, 5227 – Published 15 March 1990.
- [41] Kenza Kamli, - Elaboration et caractérisation physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain- Mémoire de Magister, Université mohamed khider-biskra, 2013.
- [42] E.O. Ogah, G. Zoppi, I. Forbes, R. Miles, Thin Solid Films, 517 (2008) 2485–2488
- [43] E. Guneri, F. Gode, C. Ulutas, et al., Chalcogenide Lett., 7 (2010) 685–694.
- [44] TH. Sajeesh, AR. Warriar, C. Sudha Kartha, et al., Thin Solid Films, 518 (2010) 4370–4374.
- [45] C. Khélia, K. Boubaker, T. Ben Nasrallah, M. Amlouk, S. Belgacem, Journal of Alloys and Compounds, 477 (2009) 461–467.
- [46] H. Su, Y. Xie, Y. Xiong, P. Gao, and Y. Qian, J. Solid State Chem., 161 (2001) 190.
- [47] H. Noguchi, A. Setiyadi, H. Tanamura, T. Nagatomo, O. Omoto, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 35(1–4) (1994) 325–331.

## Bibliographie

---

- [48] K.T. Rama krishna Reddy, N.K. Reddy, R.W. Miles, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 90(18– 19) (2006) 3041–3046.
- [49] D. Avellaneda, M.T.S. Nair, P.K. Nair, J. Electrochem. Soc. 155(7) (2008) D517–D525.
- [50] présentation du principe de l'évaporation thermique. Microelectronique. Univ-rennes1.
- [51] Bernard Ferrand LETI/DOPT/SCOPI/LCDO/Matériaux/CEA-Grenoble 17 rue des Martyrs, F-38054 GRENOBLE CEDEX 9, France.
- [52] Chandra Shekhar, max planck institute for chiminal physics of solids.
- [53] Mohamed BENCHIKHI Le 20 Novembre 2012 thèse de doctorat université de Toulouse. : Elaboration par chimie douce et caractérisations de semi-conducteurs nanométriques à base de sulfures (de type CuInS<sub>2</sub>) et d'oxydes (de type CuMoO<sub>4</sub>) JURY.
- [54] V. Philippini, Mise en Evidence d'un Changement de Stoechiométrie du Complexe Carbonate Limite au Sein de la Série des Lanthanides (III), Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud XI France (2007).
- [55] Moore DM, Reynolds RC, Jr. 1989. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. New York: Oxford Univ Pr. 332 p.
- [56] Valérie Thirion-Merle. Spectrométrie de fluorescence X. Circulation et provenance des matériaux dans les sociétés anciennes, Editions des archives contemporaines, 2014, Collection Sciences Archéologiques, 9782813001634. Ffhal-01393984f.
- [57] Damien Bondel 21 avril 2020 comprendre la fluorescence des rayons x.



# Bibliographie

---