

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 سعد دحلب البليدة 1
Université Saad Dahlab -Blida 1



كلية العلوم
Faculté des Sciences
دائرة الفيزياء
Département de Physique

Mémoire de Master II en Nano-Physique

THEME

Etude des propriétés structurales et morphologiques des couches nanostructurées à base de disulfure de fer (FeS_2) pour une application thermoïnique

Présentée Par : **Meriem CHEBBOUBI**

Narimene DJABAR

Soutenu publiquement le 21 octobre 2021 devant le Jury composé de :

Dr. Abderrahmane YOUNES	MRA	CRTI	Président
Dr. Salaheddine AOUDJ	MCA	USDB	Examineur
Dr Nouredine OUARAB	MRA,	CRTSE	Encadreur
Dr. Yassine BERBAR	MCA	USTHB	Co-Encadreur

Année universitaire : 2020/2021

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions Dieu tout-puissant de nous avoir donné la force de réaliser ce travail.

Nos chaleureux remerciements s'adressent à notre Encadreur Monsieur Docteur Nouredine OUARAB, de grade Maître de Recherche Classe A, pour la qualité de son encadrement, ses compétences et ses conseils qui nous ont permis de mener à bien ce projet. Nous sommes également très reconnaissantes pour sa disponibilité et ses qualités humaines qui nous ont permis d'opérer dans les meilleures conditions.

Ce travail de recherche a été réalisé au Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique, nous tenons à remercier tous les chercheurs, le personnel de soutien à la recherche et le personnel d'administration pour toutes leurs contributions petites ou grandes à la réalisation de ce travail.

En particulier, nous sommes infiniment reconnaissantes envers Monsieur Dr. Yassine BERBAR de l'Université USTHB, pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant d'être notre Co-Encadreur.

Nous voudrions témoigner notre profonde reconnaissance envers Monsieur le Docteur Abderrahmane YOUNES du centre CRTI pour le grand plaisir qu'il nous fait en acceptant de présider le comité de Jury.

Nous sommes également très reconnaissantes envers Monsieur le Docteur AOUDJ Salaheddine pour avoir examiné ce travail. Une grand Merci pour votre patience et votre confiance.

Nous remercions toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, au bon déroulement et à la réalisation de ce mémoire.

Dédicace

Je dédie ce travail en signe de respect et de reconnaissance :

À mon cher père et ma chère mère pour leur affection et leur amour Que dieu les garde et les protège ;

À mes frères et mes sœurs : Cherif, Abdou, Amel et Ibtissem, en particulier mon frère Mahdi qui m'a beaucoup aidé ;

À Mon petit bébé : Racim ;

À mes amis : Houda, Houyam, Ahlem, Amel, Ahmed, Aziz pour son encouragement et son soutien ;

À ma binôme qui je l'aime beaucoup Narimene ;

À tous ceux qui me sont chers et proches ;

Enfin, À tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce travail.

MERIEM

Dédicace

À Ma mère ;

Merci pour tout. J'espère que tu es tout simplement fière de moi, je te dédie ce travail ;

À mon cher frère Ahmed ;

À ma chère sœur Alia et ma petite fille Iness ;

À mes amies : Rania, Narimene, Hafida ;

Et **À ma binôme MERIEM**, en lui disant, merci pour
tous les moments, je t'aime ;

Et surtout, **À tous ceux qui me sont chers.**

NARIMENE

Résumé

Les nanostructures à bases des disulfures métalliques présentent de grands intérêts pour la recherche et le développement de nombreuses applications industrielles de conversion et de stockage de l'énergie. Ce travail de mémoire est focalisé sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces à base de disulfure de fer déposées sur le substrat Si(100) pour des applications thermoïonique. Le dépôt par bain chimique (Chemical Bath Deposition CBD) est la technique adoptée pour la préparation de ces couches minces à cause de sa simplicité et de son faible coût conduisant à la bonne qualité des échantillons élaborés. Les résultats d'analyse de ces couches montrent que nos couches ont de bonnes propriétés morphologiques et structurales recherchées (nano fleurs, existence de la phase structurales de la pyrite).

Mots clés: Disulfures métallique, les couches minces, thermoïoniques, CBD.

Abstract

Metal disulfide-based nanostructures are of great interest for the research and development of many industrial applications of energy conversion and storage devices. This work of memory concerned the elaboration and characterization of thin layers based on iron disulfide deposited on the substrate Si(100) for thermionic applications. Chemical Bath Deposition CBD is the technique adopted for the preparation of these thin layers because of its simplicity and low cost leading to high quality of elaboration samples. The characterizations show that our elaborate layers have good morphological and structural properties needed (Nano flowers, pyrite phase).

Keywords: Metal disulfide-based, thin films, thermionic, chemical bath deposition

ملخص

تعتبر الهياكل النانوية القائمة على ثاني كبريتيدات المعادن ذات أهمية كبيرة للبحث والتطوير في العديد من التطبيقات الصناعية مثل تحويل الطاقة وأجهزة التخزين. اهتمت هذه الرسالة بتطوير وتوصيف الاغشية الرقيقة على أساس ثاني كبريتيد الحديد المترسب على ركيزة السليكون (100) للتطبيقات الحرارية. ترسيب الحمام الكيميائي هي التقنية المعتمدة لاعداد هذه الطبقات الرقيقة بسبب بساطتها و تكلفتها المنخفضة. يتم تنظيم العينات المنتجة في أربع مجموعات للمعامل الثابت لدرجة الحرارة المحيطة للمحلول، والمعلمة القابلة للتعديل لوقت الترسيب. توضح توصيفات الطبقات المفصلة ان تباين التركيب الكيميائي في المحلول الاولي يغير أيضا الخصائص المورفولوجية والهيكلية للطبقات الرقيقة المنتجة.

كلمات مفتاحية: ثاني كبريتيدات المعادن، ثاني كبريتيد الحديد، الاغشية الرقيقة، التطبيقات الحرارية، ترسيب الحمام الكيميائي

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	I
Dédicace	II
Dédicace	III
Résumé	IV
Sommaire	V
Liste des figures	VIII
Liste des tableaux	X
Liste des abréviations	XII
Introduction générale.....	1
CHAPITRE 01:	
1.1. L'histoire de la Pyrite.....	4
1.2. Les disulfures des métaux de transition	4
1.3. Définition de FeS_2	6
1.3.1 Structure du disulfure de fer	7
1.3.2 Paramètre de maille	8
1.4. Morphologie de la pyrite :	9
1.5. Propriétés de disulfure de fer.....	10
1.5.1 Les propriétés optiques	10
1.5.2 Les propriétés électriques :	12
1.5.3. Propriétés électrochimiques :	13
1.5.4 Propriétés élastiques :	15
1.5.5 Propriété de photoluminescence :	16

1.5.6	Émission thermoïonique :.....	18
1.6	Les applications de pyrite.....	20
1.7.	Utilisation.....	20
CHAPITRE 02		
2.1.1	Les couches minces :.....	23
2.1.2	Nano structuration de couches minces de disulfure de fer :.....	23
2.1.3	Morphologie des couches minces	26
2.2	Mécanismes de dépôt des couches minces.....	27
2.2.1	Dépôt physique en phase vapeur	28
2.2.1.1	Evaporation sous vide	28
2.2.1.2	Pulvérisation cathodique	29
2.2.1.3	Ablation laser	30
2.2.2	Les dépôts chimiques :	31
2.2.2.1	Dépôt par spray pyrolyse	31
2.2.2.2	Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :.....	31
2.2.2.3	Sol gel :	33
2.2.2.4	Dépôt par bain chimique (CBD) :.....	34
2.3	Technique de caractérisations expérimentales	36
2.3.1	Diffraction de rayons X (DRX)	36
2.3.2	Détermination des propriétés structurales :	38
2.3.3	Spectroscopie Raman :	39
2.3.4	Spectrophotomètre :.....	40
2.3.5	Analyse de spectre de FTIR :	41
2.3.6	Le microscope électronique à balayage :.....	42
2.3.7	Microscope à force atomique :	44
CHAPITRE 03		
3.1	Partie expérimental de déposition :	47

3.1.1 Préparation du substrat et de la solution de dépôt	47
3.1.2 Montage expérimental de déposition.....	48
3.1.3 Principe générale de la déposition par bain chimique	48
3.2 Partie résultats	49
3.2.1 Spectres DRX :	49
3.2.2 Spectre d'Analyse Raman :	50
3.2.3 Analyse de micrographie MEB :	51
3.2.4 Spectre FTIR.....	53
3.2.5 Propriétés optiques.....	55
3.2.5.1 Propriétés optiques (Mesure de la réflectance diffuse).....	55
3.2.5.2 Photoluminescence	57
Conclusion général.....	58
Référence :.....	59

Liste des figures

Figure 1.1 : Différentes séquences de coordination et d'empilage des éléments structuraux du TMS.....	05
Figure 1.2 : Structures stables de FeS ₂	07
Figure 1.3 : Structure de la pyrite.....	08
Figure 1.4 : a) pyrite cristalline, b) pyrite framboïdale.....	09
Figure 1.5 : Les quatre formes cristallines les plus fréquentes de la pyrite.....	10
Figure 1.6 : SEM, TEM et caractérisations électrochimiques des nanotubes et nanoparticules de FeS ₂	15
Figure 1.7 : Mesure de la micro photoluminescence	17
Figure 2.1 : Images SEM des nanoparticules FeS ₂ élaborées par la méthode sol-gel	23
Figure 2.2 : Images SEM de diverses nanostructures 1D de FeS ₂ en contrôlant les sources de fer.....	24
Figure 2.3 : Images SEM pour (a) les nano-plaques FeS ₂ et (b) les nanofeuillets FeS ₂	25
Figure 2.4 : Images SEM des micro-sphérolites FeS ₂ par irradiation micro-ondes	25
Figure 2.5 : Schéma illustrant le rôle possible du PVP dans la synthèse des microsphères FeS ₂	26
Figure 2.6 : Images MEB de films de pyrite déposés à cible (a) PU (*60°k) SPS1 (*80°k).....	26
Figure 2.7 : Micrographes MEB (120000 fois d'agrandissement) de la surface des films de pyrite déposés à partir d'une cible (a) non-frittée (b) frittée par SPS (Spark Plasma Sintering).....	27
Figure 2.8 : schéma de Mécanismes de dépôt des couches minces.....	28
Figure 2.9 : Principe d'un magnétron pour la pulvérisation cathodique.....	30
Figure 2.10 : Schéma de principe d'ablation laser	31

Figure2.11 : Les différentes étapes de dépôt chimique en phase vapeur activée thermiquement.....	32
Figure2.12 : (a) Diagramme schématique du système CVD.....	33
Figure2.13 :Le schéma représente la méthode de déposition par électrolyses.....	35
Figure2.14 : Géométrie pour la diffraction des rayons X.....	36
Figure2.15 : Schéma de principe d'un diffractogramme.....	37
Figure2.16 : Goniomètre de la marque Bruker-AXS type D8	38
Figure2.17 : Détermination de la taille des grains	39
Figure2.18 : Spectroscopie Raman	40
Figure2.19 : schéma représente le principe spectrophotomètre UV-Visible.....	41
Figure2.20 : Schéma représente le principe MEB	42
Figure2.21 : un spectre de particules ou rayonnements	44
Figure3.1 : Substrat Si (100).....	48
Figure3.2 : Photo des quatre échantillons de FeS ₂ préparés par bain chimique.....	48
Figure 3.3 : Spectres de diffraction de rayon X des échantillons de FeS ₂ , déposés à t ₁ , t ₂ , t ₃ et t ₄	49
Figure 3.4 : Spectres Raman dans la gamme de nombres d'ondes de 50 à 500 cm ⁻¹ d'un échantillon.....	51
Figure3.5 :Micrographie MEB, pour un Echantillon t _{dépôt} = 450 s.....	52
Figure 3.6 : Spectre EDS de film FeS ₂	53
Figure 3.7 : Spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) des 4 échantillons à la variation du dépôt dans le temps.....	54
Figure 3.8 : Spectres de la réflectance diffuse en fonction de la longueur d'onde obtenus dans des films préparés pendant différentes temps de dépôt.....	56
Figure 3.9 :Spectre de photoluminescence de l'échantillon de FeS ₂ préparé à t = 450s.....	57

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Classification et configuration électronique des métaux de transition	06
Tableau 1.2 : les paramètres généraux de maille de la phase pyrite FeS ₂	08
Tableau 1.3 : Coefficient d'absorption et gap d'énergie des couches minces nanostructurées à base de la pyrite.....	11
Tableau 1.4 : Propriétés électriques rapportées des matériaux FeS ₂ préparés par différentes technologies.....	13

-Liste des abréviations

Symbole

TMS	Disulfures de métaux de transition
XRD	Diffraction des rayons X
PL	Photoluminescence
PVP	Polyvinylpyrrolidone
DRX-IR	Diffraction des rayons X en incidence rasante
SPS	Spark Plasma Sintering
PU	Pressage Uniaxial
PVD	Dépôt physiques en phase vapeur
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
PECVD	Dépôt chimique en phase vapeur amélioré par plasma
AP-CVD	CVD en pression atmosphérique
LP-CVD	CVD en Basse pression
MO-CVD	Dépôt chimique de vapeur métal-organique
UHV-CVD	CVD ultravide
HP-CVD	Dépôt de vapeur physique-chimique hybride
RT-CVD	CVD thermique rapide
CBD	Dépôt par bain chimique
MEB	Microscopie électronique à balayage ou (SEM)
EDS	Spectroscopie à dispersion d'énergie
UV-Visible	Ultraviolet-visible
FTIR	Infrarouge à transformée de Fourier
AFM	Microscope à force atomique
CPM	Photomultiplicateur de canal
CCD	Dispositif à transfert de charges
EIS	Spectroscopie d'impédance électrochimique
HF	acide fluorhydrique

Introduction générale

Les disulfures de métaux de transition (TMD) ont attiré de nombreux intérêt pour la recherche en raison de l'opportunité d'agir en tant que catalyseur à haute efficacité dans les technologies émergentes des énergies propres et renouvelables. L'intérêt scientifique pour ces matériaux s'est accru depuis le début des années 1980. En ce sens, les disulfures de métaux de transition sont particulièrement intéressants pour résoudre les problèmes actuels, car ils permettent de combiner plusieurs facteurs scientifiques et industriels. Parmi ces matériaux, le FeS_2 qui a pris de l'importance en raison de ses propriétés distinctes, de son abondance dans la nature pour répondre aux besoins à grande échelle et de son gap d'énergie approprié de (0.95 eV) à partir duquel sont dérivés les matériaux de formule chimique TMS_2 (TM=Sc, Ti, V, Cr, ...). Historiquement, le nom de la structure de la pyrite vient du grec vers 50 ans après JC. La pyrite a été remarquée par les anciens pour les étincelles qu'elle produit sous les chocs et elle est utilisée pour produire du feu. Ce n'est qu'au début du 20^{ième} siècle qu'elle a été étudiée scientifiquement et elle a été l'une des premières structures à être déterminée par la diffraction des rayons X, où les travaux de Bragg, Ewald et Friedrich dépendaient de l'utilisation de monocristaux, comme le recommandait la méthode de Laue. [01][02]

La technologie actuelle penche vers l'élaboration de matériaux à l'échelle nanométrique régis par le terme de confinement quantique, pour lequel ils présentent des propriétés physiques spécifiques qui n'existent ni en bulk ni en surface. Les nano-cristaux, les nano-fils et les nanotubes de FeS_2 ont été synthétisés par plusieurs méthodes, notamment des méthodes chimiques telles que le dépôt par bain chimique, l'électrolyse, le sol-gel, etc. La plupart de ces techniques ont été motivées par des voies de synthèse efficaces permettant de contrôler la morphologie, la stabilité et la dispersion des particules et les clusters de particules. De nombreuses méthodes courantes, dont l'hydrothermie, l'injection à chaud, la solvothermie et la sulfuration, ont également été utilisées pour la préparation de nanostructures de FeS_2 de haute qualité. [03][04]

Dans ce travail, on s'est intéressés à l'élaboration des couches minces de disulfure de fer (FeS_2), et à l'étude des propriétés optiques, structurales et morphologiques. Nos échantillons ont été préparés par le dépôt en bain chimique et l'électrolyse sur le substrat de Si(100) monocristallin de type N de façon à chercher la combinaison FeS_x ($x \approx 2$) avec une structure de pyrite. Néanmoins, le FeS_2 est un matériau relativement facile à déposer et surtout il est considéré parmi les matériaux les plus intéressants du point de vue propriétés électriques

et optiques, et pour une meilleure compréhension du mécanisme de formation des nanocristaux, nous avons introduit d'autres paramètres expérimentaux, à savoir ; la polarisation des substrats et leurs inclinaisons par rapport aux champs électriques générés afin de contrôler la taille des cristallites.

Ce manuscrit de mémoire est réparti en trois chapitres :

- ✓ Le premier chapitre présente l'état de l'art sur le FeS₂, ses propriétés et ces applications dans les différents domaines.
- ✓ Le deuxième chapitre présente les différents procédés de dépôt de couches minces et les différentes techniques de caractérisation utilisées.
- ✓ Le troisième chapitre présente les résultats de caractérisations obtenus et les discussions portant sur ces résultats observés lors de cette étude de ce matériau.

Enfin, nous présentons une conclusion générale donnant l'ensemble des résultats obtenus qui entrent dans l'amélioration de la qualité des films FeS₂.

Chapitre 01 :

Les matériaux à base
des disulfures des
métaux 3d

1.1 L'histoire de la Pyrite

Le terme pyrite est attribué par un médecin grec "Dioscorides" en l'an 50 avant J-C qui est en fait la première mention [02]. Le nom de pyrite, "Pyr", qui signifie "pierre de feu". Le nom est simplement dû aux étincelles produites lorsque le minerai secoue ou frappe le fer. Cependant, comme la pierre servait à allumer un feu, elle a été utilisée par les humains pendant très longtemps à l'époque préhistorique.

En Amérique, ils ont profité de son pouvoir réfléchissant, qui leur a permis de fabriquer toutes sortes de miroirs. Lors de la ruée vers l'or, au milieu du XIXe siècle, elle était surnommée "l'or des fous" car les mineurs et les chercheurs d'or la confondaient régulièrement avec l'or. En effet, la pyrite est une pierre dorée qui présente un léger éclat métallique qui trompe facilement avec le métal précieux au grand dam des mineurs. Par exemple, dans la Grèce antique, les bijoux considérés comme de la marcassite étaient essentiellement constitués de pyrite. Ce n'est d'ailleurs que bien plus tard, en 1845, que le minéralogiste Wilhelm Karl Ritter Von Haidinger[02] distingua les deux minéraux et donna le nom actuel de marcassite. Au XXe siècle, la pyrite a été utilisée pour la production de soufre. En fait, le taux de production le plus élevé dans l'histoire du soufre est remarqué en 1985, puisque 18% du soufre mondial provient de ce minéral. Aujourd'hui, ce chiffre a considérablement baissé, passant à 8 %, soit environ 6,6 millions de tonnes d'extraction par an. Sur cette quantité, 90 % proviennent seulement de la Chine. Contrairement à des minéraux tels que l'hématite ou la magnétite, la pyrite n'est pas utilisée pour la fabrication de l'acier car son coût d'extraction est nettement supérieur à celui du minerai de fer [02].

1.2 Les disulfures des métaux de transition

Les métaux de transition sont les éléments chimiques de numéro atomique $Z = 21$ à 30 (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). L'addition du soufre à ces éléments produit des composés des disulfures des métaux de transition [05].

Les structures du TMS (Transition MetalSulides) se divisent en deux classes distinctes— MS_2 en couches (M = Mo, W) et M_xS_y non stratifiés (M = Co, Fe, Ni, Cu, Zn, etc.). Une couche MS_2 typique est une structure dans laquelle une couche du métal est liée à deux couches de soufre. Chaque cellule MS_2 s'empile verticalement sur le dessus de l'autre par l'intermédiaire de forces de van der Waals relativement faibles, permettant l'exfoliation de MS_2 en couches simples. Selon les liaisons et les configurations de MS_2 , ils sont classés en plusieurs types de phases, couvrant les phases 1T, 2H et 3R (où le chiffre représente la couche

T, H et R, qui désignent le tétragonal, hexagonal et trigonal, respectivement), comme le montre la figure 1.1 [06].

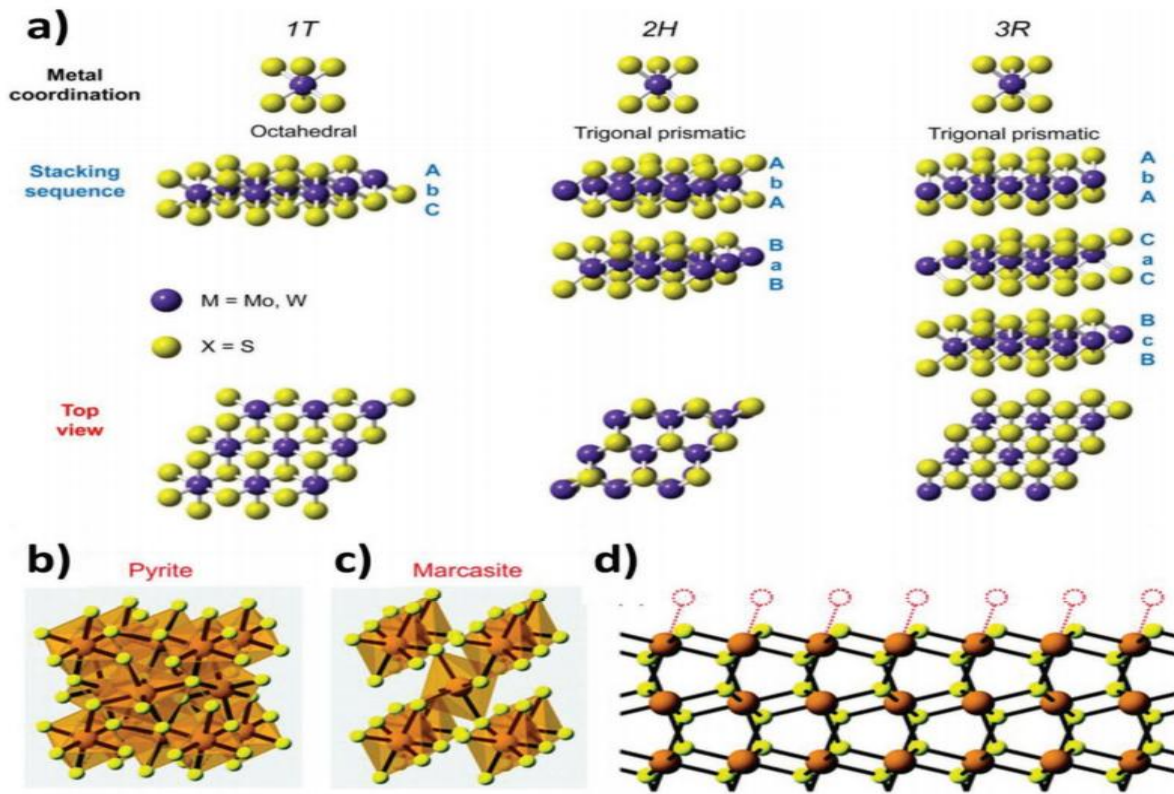


Figure 1.1 : Différentes séquences de coordination et d'empilage des éléments structuraux du TMS. La coordination des métaux peut être soit octaèdre, soit trigonale prismatique[07]. (b et c)- Les structures cristallines de type pyrite et marcassite, dans lesquelles les atomes du métal et de soufre sont affichés, respectivement, en orange et en jaune. d)- Vue latérale de la surface stable et non polaire de la pyrite (100) comme exemple de la surface de l'indice bas avec des cations métalliques non coordonnés. La surface (100) est terminée dans la séquence [S-Fe-S] [08].

Les éléments de transition ont, généralement, une densité massique élevée, des températures de fusion et d'évaporation élevées. Ces caractéristiques proviennent de la capacité des électrons de la couche 3^d à se délocaliser dans le réseau cristallin. Dans les substances métalliques, plus il y a d'électrons partagés entre les noyaux atomiques, plus la dureté du métal est élevée [09]. Voici les caractéristiques communes des métaux de transition:

- Ils forment des composés colorés;
- Ils ont de nombreux états d'oxydation ;
- Ce sont de bons catalyseurs [10].

Tableau 1.1 :Classification et configuration électronique des métaux de transition (Métaux 3^d).

Elément	Symbole / Numéro atomique	Configuration électronique	Degré d'oxydation principale	Abondance (croûte terrestre/ppm)
Scandium	Sc 21	[Ar] 3d ¹ 4s ²	+3	25, 31 ^{ème}
Titane	Ti 22	[Ar] 3d ² 4s ²	+2+3, +5	6320, 9 ^{ème}
Vanadium	V 23	[Ar] 3d ³ 4s ²	De +2 à +5	136, 19 ^{ème}
Chrome	Cr 24	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹	De +2 à +6	122, 21 ^{ème}
Manganèse	Mn 25	[Ar] 3d ⁵ 4s ²	De +2 à +7	900, 12 ^{ème}
Fer	Fe 26	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	De +2 à +6	50000, 4 ^{ème}
Cobalt	Co 27	[Ar] 3d ⁷ 5d ¹ 4s ²	De +2 à +5	29, 30 ^{ème}
Nickel	Ni 28	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	De +2 à +4	99, 22 ^{ème}
Cuivre	Cu 29	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	De +1 à +3	68, 25 ^{ème}
Zinc	Zn 30	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	+2	76, 24 ^{ème}

1.3 Définition de FeS₂

Le disulfure de fer est un composé de formule chimique (FeS₂), constitué de cation de fer Fe²⁺ et d'anion disulfure S₂²⁻, qui peut être obtenu en faisant réagir du sulfure de fer FeS avec du soufre élémentaire :



Il a deux structures cristallines communes : la phase pyrite de structure cubique se cristallisant dans le groupe d'espace $Pa\bar{3}$ [11], voir (Fig.2a) et la phase marcassite de structure orthorhombique se cristallisant dans le groupe d'espace P_{nm}, voir (Fig.2b). La pyrite FeS₂ est un matériau semi-conducteur [12] caractérisé par un seuil d'absorption optique de 1 eV au-dessus du niveau de Fermi.

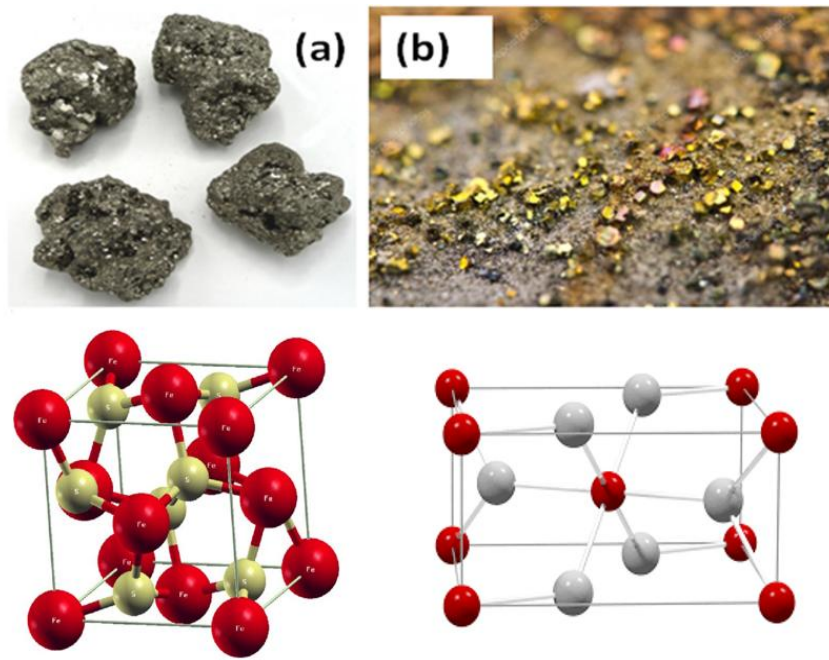


Figure 1.2 : Structures stables de FeS_2 , a)- La phase pyrite (rouge= Fe , jaune= S) et b)- la phase marcassite non stable.

1.3.1 Structure du disulfure de fer

La pyrite appartient au réseau cristallin cubique. Les ions Fe^{2+} forment un réseau cubique à faces centrées, les ions disulfure constituent des bâtonnets $-\text{S}-\text{S}-$ dont le centre est en position intermédiaire de la maille cubique face-centrée. Un atome de fer (Fe) et six atomes(S_2) forment une coordination octaédrique, et un atome de soufre (S) avec trois atomes de Fer (Fe) environnants forment une coordination tétraédrique [11].

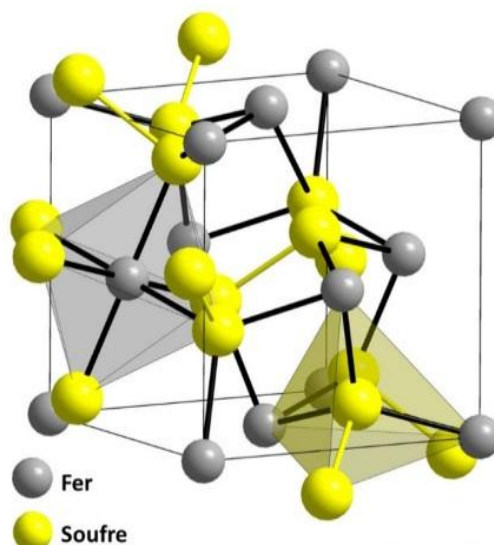


Figure 1.3 : Structure de la pyrite. Les ions Fe^{2+} forment un réseau cubique à faces centrées ; les ions S^- forment des octaèdres autour des ions Fe^{2+}

1.3.2 Paramètre de maille

Les paramètres de la maille d'un solide cristallin sont généralement calculés par la méthode de diffraction des rayons X (XRD), où cette technique est très utilisée pour la majorité des solides cristallins, notamment la détermination des paramètres de la pyrite, qui sont donnés comme ; $a = 5,416 \text{ \AA}$ et $u=0,3868$ ($V = 158,87 \text{ \AA}^3$), densité volumique = $5,02 \text{ g/cm}^3$) [13]. Les cations Fe^{2+} sont en coordination octaédrique d'anions S^{2-} , avec une longueur de liaison Fe-S de $2,263 \text{ \AA}$. Les anions S^{2-} sont en coordination tétraédrique de fer, avec une liaison S-S de $2,160 \text{ \AA}$ [14]. Ainsi, la pyrite est l'une des premières structures à être déterminée dans l'histoire de la diffraction des rayons X et son monocristal est utilisé comme référence dans les travaux de Bragg, Ewald et Friedrich, également soutenue par la méthode de Laue [15].

Tableau 1.2 : les paramètres généraux de maille de la phase pyrite FeS_2 .

Les Propriétés	Disulfure de fer FeS_2
Masse molaire	119.975 ± 0.012 UMA (unité de masse atomique) Fe 46.55% S 53.45%
Classe cristalline	Groupe d'espace N° 205 « $Pa\bar{3}$ »
Système cristallin	Cubique
Éclat	Métallique, brillant
Densité	4.95 – 5.10
Transparence	Opaque
Température de fusion	1 177 – 1 188 °C
Fusibilité	Fond et donne une boulette magnétique
Solubilité	Faiblement soluble dans HNO_3
Magnétisme	Magnétique après chauffage
Radioactivité	Aucune
Masse volumique	5.0 à 5.2 g /cm
Bande gap	0.95 eV
Couleur	doré pâle, terne

1.4 Morphologie de la pyrite :

La pyrite existe principalement dans une forme de cube, d'octaèdre ou de dodécaèdre. Dans les granulats de béton, les pyrites existe essentiellement sous deux morphologies :

- L'une est massive et très compact et il n'y a pas de surface intérieure. Les particules de pyrite cristallisent bien, généralement sous forme de cubes individuels, dont la taille peut varier de quelques micromètres à un millimètre ;
- L'autre est en framboïdes ou polyframboïdes composés de micron-cubes, voire d'individus sensiblement sphériques à l'échelle du micromètre, parfois mal cristallisés et agrégés en sphéroïdes, (Leroux et Toubeau) [16-17]. Ainsi, l'entité a une dimension variant de 0,05 à 2 μm , le diamètre de la sphère oscille entre 5 et 30 μm .

Deux types de morphologies semblent apparaître aussi fréquemment que d'autres formes de particules.



Figure 1.4 : a) pyrite cristalline, b) pyrite framboïdale.

La pyrite cristallise dans le système cubique. Mais la morphologie de ses cristaux est beaucoup plus variée que le simple cube. En plus du cube, les formes les plus fréquentes sont le cubo-octaèdre, l'octaèdre, le dodécaèdre à face pentagonale (également appelé pyritoèdre).

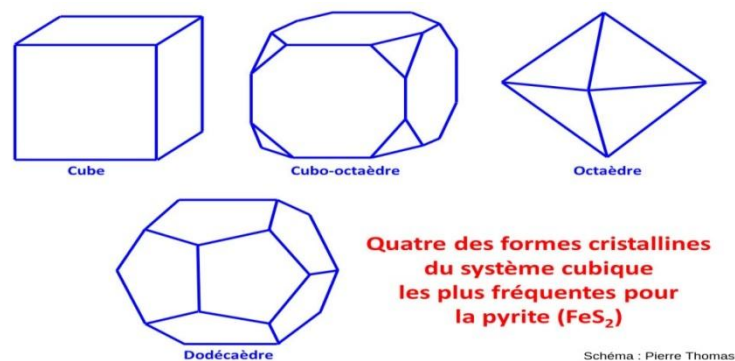


Figure 1.5: Les quatre formes cristallines les plus fréquentes de la pyrite.

1.5 Propriétés de disulfure de fer

1.5.1 Les propriétés optiques

Les propriétés optiques des semi-conducteurs comprennent le coefficient d'absorption optique (α), l'énergie de gap (E_g), le coefficient d'extinction et l'indice de réfraction. Le coefficient d'absorption et le gap sont les deux paramètres les plus largement étudiés et appliqués. Ils peuvent être mesurés par un spectrophotomètre UV-Vis-IR et d'une caractérisation photo-électrochimique. Le coefficient α peut être obtenu par l'équation suivante [18]:

$$\alpha = \frac{2.303 \lg(I_0/I)}{d} + \frac{\ln(1-R)}{d} = \frac{2.303 Abs}{d} + \frac{\ln(1-R)}{d} \approx \frac{2.303 Abs}{d} \dots \dots \dots (1.2)$$

$$Avec : \quad Abs = \lg(I_0/I) \dots \dots \dots (1.3)$$

Où I_0 est l'intensité de la lumière incidente ; I est l'intensité de la lumière transmise; d est l'épaisseur de l'échantillon; R représente la réflectivité; Abs représente l'absorbance. En combinant Eqs. (1.2) et (1.3), on peut obtenir la valeur de α en utilisant la valeur « Abs » mesurée du spectre d'absorption de la lumière et la valeur de l'épaisseur estimée par le microscope électronique ou d'autres appareils comme le profilomètre. Il y a trois caractéristiques des zones d'absorption dans les spectres d'absorption optique des semi-conducteurs: zone d'absorption faible, zone d'absorption linéaire et absorption saturée. Les semi-conducteurs peuvent être divisés en deux types : à gap direct et à gap indirect. La différence peut être due aux différentes structures cristallines générant des structures de bande d'énergie variées.

L'énergie de gap peut également être tirée du coefficient d'absorption. La valeur E_g peut être calculée par l'équation de Tauc [19] :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \dots \dots \dots (1.4)$$

Où $h\nu$ est l'énergie du photon incident, et A est un paramètre fixe. $n = 2$ pour les semi-conducteurs à un gap indirect et $n = 1/2$ pour les semi-conducteurs à gap directe. La valeur de gap E_g est obtenue en ajustant le coefficient d'absorption de la formule de Tauc.

Tableau 1.3 : Coefficient d'absorption et gap d'énergie des couches minces nanostructurées à base de la pyrite.

Structure	Méthode de préparation	A (w) cm^{-1}	Eg (eV)	Référence
Nanoparticules	CVD	0.5×10^5	0.95	[20]
Nanoparticules	Pyrolyse par pulvérisation	0.5×10^5	0.72	[21]
Nanoparticules	Pyrolyse par pulvérisation	0.5×10^5	0.73	[22]
Nanoparticules	Pulvérisation magnétron	1.2×10^5	0.8-1.6	[23]
Nanoparticules	Pulvérisation magnétron	0.5×10^5	0.8-1.3	[24]
Nanoparticules	Sol-gel	3×10^5	0.9-0.99	[25]
Octaèdres cubes	Hydrothermale	0.26×10^4	1.25	[26]
Nanocristaux	Injection à chaud	–	0.88-0.91	[27]
Nanocristaux	Injection à chaud	2×10^5	0.93	[28]
Nanofils	Sulfuration directe	–	0.89	[29]
Nanocubes	Dépôt en bain chimique	$\square 10^6$	$\square 1.1$	[30]
Nanotiges	Sulfuration des précurseurs	1.2×10^5	0.89	[31]
Nanotubes		1.8×10^5	0.77	[32]

1.5.2 Les propriétés électriques :

Le mécanisme conventionnel de conductivité, à savoir la transition électronique entre la bande de conduction et la bande de valence, ne convient pas pour expliquer le changement de conductivité des films de FeS₂. Ares et al [33] ont proposé un modèle de barrière de potentiel aux joints de grains qui prend en compte les effets de la température et la taille des joints de grains sur les propriétés de transport. Il existe un grand nombre de joints de grains et de défauts au sein des matériaux poly cristallins, ce qui conduit à la production d'un niveau de défaut dans la région proche du bas de la bande de conduction. Les porteurs sont susceptibles d'être capturés lorsqu'ils traversent les joints de grains, produisant ainsi une barrière de potentiel, ce qui affecterait les propriétés électriques des films. La résistivité et la température satisfont à l'équation suivante :

$$\rho = \frac{A'}{T^n} \exp\left(\frac{q\phi_B}{KT}\right) \dots \dots \dots (1.5)$$

Où ρ est la résistivité, A est une constante, T^n est la température thermodynamique, q est la charge unitaire, k est la constante de Boltzmann et Φ_B est la hauteur de la barrière de joint de grain. L'équation convient pour décrire le comportement conducteur à haute température.

Pour les matériaux semi-conducteurs monocristallins, le modèle de barrière aux joints de grains basé sur la théorie des limites n'est évidemment pas adapté à ce système. Arès et al. [33] ont proposé un autre modèle de défaut ponctuel, selon lequel le comportement électrique du FeS_2 était dominé par des défauts ponctuels apparaissant dans les cristaux. La relation entre la résistivité et la température peut être exprimée par l'équation :

$$\rho = \rho_0 \exp \left[\frac{E_m}{k} \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{\sigma^2}{2k^2} \left(\frac{1}{T} \right)^2 \right] \dots \dots \dots (1.6)$$

Où E_m et σ_E représentent la valeur moyenne et la valeur de l'écart type de niveau de défaut.

L'utilisation des trois mécanismes de conduction ci-dessus peut expliquer la règle de variation de la résistivité du FeS_2 à différentes températures. Altermat et al. [34] ont étudié les propriétés électriques des films de FeS_2 , telles que le coefficient de Hall, la mobilité des porteurs et la durée de vie des porteurs majoritaires. Oertel et al. [35] ont constaté que la concentration de porteurs de FeS_2 de type n variait de 10^{18} – 10^{21} cm^{-3} , tandis que la concentration de FeS_2 de type p était inférieure à 10^{18} cm^{-3} . Ferrer et al. [36] ont constaté que les films de FeS_2 obtenus par la sulfuration présentaient généralement une conduction de type n et que le coefficient de Hall était seulement de $0,57 \text{ cm}^{-3}$. Le tableau 1.4 résume les propriétés électriques rapportées de matériau FeS_2 préparés par différentes méthodes et avec différentes structures.

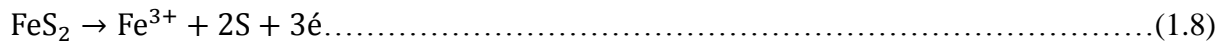
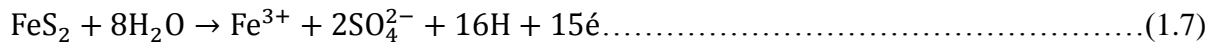
Tableau 1.4 : Propriétés électriques rapportées des matériaux FeS₂ préparés par différentes méthodes

Méthode de préparation	Forme	Conductivité ($\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)	Mobilité de la salle (cm^2/V_s)	Concentration de porteurs (cm^{-3})	Type	Réf
CVD	Nanoparticules	0.1	20	6.5×10^{11}	P	[37]
pyrolyse par pulvérisation	Nanoparticules	0.3	1.5	2.3×10^{11}	P	[38]
CVD	Nanoparticules	0.97	280	5.5×10^{11}	P	[39]
MOCVD	Nanoparticules	0.1	2.4	$\geq 10^{12}$	n	[35]
pulvérisation cathodique magnétron	Nanoparticules	1.3-3.3	2	$10^{12} - 10^{21}$	P	[40]
Electro-dépôt	Nanoparticules	–	213	2.9×10^{11}	p	[41]
Sel-gel	Nanoparticules	0.01	32.9-429	1.5×10^{11} 2.7×10^{11}	n	[25]
Sulfuration directe	Nano fils	3.7-11.1	0.03	4×10^{21}	P	[29]
Film de sulfuration de Fe	Film	–	7.1	2.9×10^{11}		[42]

1.5.3 Propriétés électrochimiques :

En 1978, Biegler et al. [43] ont étudié le comportement anodique de la pyrite FeS₂ en solution acide où la pyrite donne des courbes de courant anodique reproductible de 3 volts avec des pentes de Tafel de 95 ± 10 mV. Ainsi, il n'y a pas d'influence des propriétés semi-conductrices de la pyrite sur la cinétique du processus anodique. Des données provenant des autres sources suggèrent que le rendement du sulfate à un potentiel fixe peut être indépendant de la température. Le comportement électrochimique du soufre et de ses composés permettent de conclure que le soufre élémentaire n'est pas un intermédiaire dans la voie du sulfate. Un mécanisme de formation de sulfate implique des intermédiaires contenant de l'oxygène adsorbé, de sorte que la cinétique analysée dans des conditions d'adsorption de Temkina été

postulée [44]. La pente de Tafel et la dépendance au pH suggèrent que la deuxième étape de transfert d'électrons est la détermination du taux de réaction chimique. Les équations de réaction d'anode sont décrites comme suit [44] :



Ainsi, il y avait des études électrochimiques de la pyrite FeS_2 où Peters et Majima[45] pensaient que la réaction électrochimique n'est pas la cause du soufre. Il se forme lors de la lixiviation sous un milieu acide[46]. Ils ont apporté quelques modifications et ont pu obtenir des données électrochimiques à haute température et pression [47]. Ensuite, des recherches systématiques sur l'oxydation anodique de la pyrite FeS_2 ont été réalisées par voltamogrammes cycliques ou linéaire, les courbes de polarisation de Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été déterminées [48].

Liu et al. [49] ont étudié l'influence de l'électrolyte sur le comportement électrochimique de l'électrode de pyrite, en modifiant les concentrations de Fe^{3+} dans la solution d'acide sulfurique. Ils ont, comme conclusion, l'oxydation de la pyrite en deux étapes : la première était l'oxydation de la pyrite en soufre élémentaire et la seconde était l'oxydation supplémentaire du soufre en sulfate. Récemment, Meng et al.[32] ont fabriqué des nanotubes de FeS_2 par assemblage couche par couche et étudié l'effet de la structure unidimensionnelle sur les propriétés électrochimiques de FeS_2 . La comparaison des propriétés électrochimiques des nanotubes et des nanoparticules de FeS_2 a été effectuée dans des conditions identiques. Comme la surface active était étroitement liée à une valeur de paramètre électrochimique, ils ont effectué un bref calcul de la surface de deux films de FeS_2 structurés. Les résultats indiquent que la surface des nanotubes de FeS_2 par unité de surface ($1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$) est environ quatorze fois supérieure à celle des nanoparticules de FeS_2 . La figure 1.6 (d) a montré les courbes de polarisation de Tafel pour les deux films de FeS_2 de différentes structures. La figure 1.6 (e) a montré les tracés EIS pour deux films de FeS_2 structurés. Les résultats électrochimiques ont indiqué que la structure des nanotubes possédait une résistance à la corrosion et une stabilité chimique élevées.

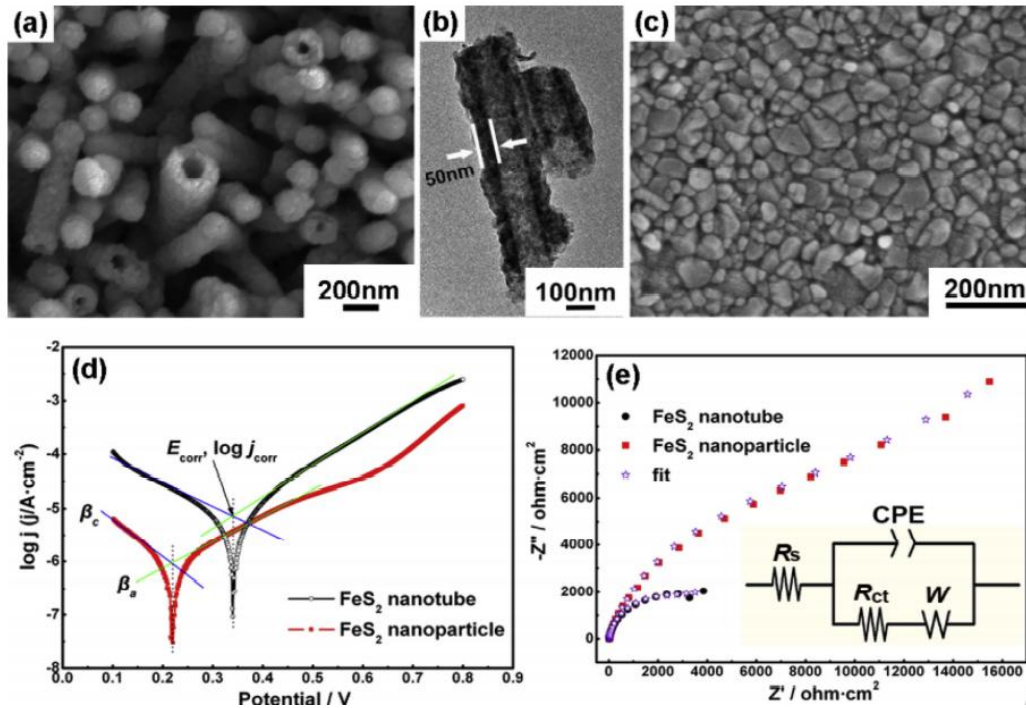


Figure 1.6: SEM, TEM et caractérisations électrochimiques des nanotubes et nanoparticules de FeS_2 [32]. (a, b) Images SEM et TEM pour les nanotubes de FeS_2 ; (c) SEM pour les Nanoparticules FeS_2 ; d) Les cuves de polarisation de Tafel; e) EIS courbes.

1.5.4 Propriétés élastiques :

Les propriétés élastiques des pyrites de fer ont longtemps présenté des difficultés, dans un système cubique, il existe trois constantes élastiques indépendantes, c'est-à-dire C_{11} , C_{12} et C_{44} . La constante élastique C_{11} la plus élevée, FeS_2 avoir la grande constante élastique.

En utilisant la méthode des ondes supersoniques, des valeurs positives ont été obtenues essentiellement en accord avec Voigt. En raison de la valeur numérique élevée des constantes élastiques C_{11} et C_{44} , la pyrite de fer diffuse relativement peu de rayons X. Par conséquent, plus de soin devrait être pris en charge que d'habitude pour obtenir des mesures adéquates. En outre, le rayonnement fluorescent de transition K des atomes de fer est la principale difficulté. Cependant, ces difficultés étaient surmontées. Une étude approfondie de la pyrite de fer comprendrait une enquête sur les cristaux de composition variante sur la plage ($\text{FeS}_{1.944 - 2.01}$)[50].

Les paramètres élastiques sont importants pour comprendre les comportements mécaniques, dynamiques et thermodynamiques des matériaux. Le module de compression (B_V) mesure la résistance du matériau à une compression uniforme, tandis que le

module de cisaillement (G_V) mesure la réponse du matériau aux contraintes de cisaillement et ont été déterminés par les équations :

$$B_V = \frac{C_{11}+2C_{12}}{3} \dots\dots\dots(1.9)$$

$$G_V = \frac{C_{11}-C_{12}+3C_{44}}{5} \dots\dots\dots (1.10)$$

Les critères de stabilité mécanique correspondants pour les cristaux cubiques de pyrite (FeS_2) doivent satisfaire l'Eq[51] :

$$C_{11} - C_{12} > 0; C_{11} > 0; C_{44} > 0; C_{11} + 2C_{12} > 0 \dots\dots\dots (1.11)$$

La pyrite (FeS_2) est plus résistante à la compression unidirectionnelle qu'aux cisaillements, car la valeur de C_{11} est grande par rapport à celle de C_{12} et C_{44} .

1.5.5 Propriété de photoluminescence :

Les spectres de photoluminescence (PL) de films de pyrite de fer dans le cas d'un processus de sulfuration entre 573-873 °K ont été étudiés par un pas de 100 °K. Comme la température de sulfuration augmente, le décalage vers le bleu est inlassablement observé. Le pic PL centré à 0.95 eV peut être attribué à la transition de limite de bande proche d'exciton, car l'énergie des pics PL est presque égale à l'énergie du gap de la pyrite de 0.95 eV. Depuis que la PL provient près de la surface des matériaux, son analyse est un outil puissant pour obtenir des états électroniques discrets près de la surface et des interfaces, des déformations, des dommages aux cristaux, et de nombreux autres paramètres. Dans les semi-conducteurs à grand gap, où le minimum de la bande de conduction est séparé à partir de maximum de la bande de valence, intrinsèquement, le résultat montre une faible PL. La recombinaison non radiative tend à dominer la relaxation des populations excitées dans ces matériaux. Ce problème peut être encore amplifié par une mauvaise qualité de surface, ou un processus non radiatifs rapides peuvent se produire. Néanmoins, une fois qu'un signal PL est détecté, il peut être utilisé pour caractériser le processus radiatif et non radiatif. Depuis l'intensité de la PL est largement considérée comme indicateur de la qualité de surface d'où les pics de haute intensité peuvent être bien exploités voir Fig.1.7-(a,b). Les pics sont étroites, centrées sur 726 nm avec un écart de bande de 1,71 eV. Cependant, la pyrite de fer en bulk a un pic large centré à 816 nm donnant une largeur de bande de 1.51 eV. L'écart de 0.19 eV par rapport à la normale, est attribué à l'effet de la nano-size comme espace de bande efficace des nanostructures. Leurs tailles moyennes est de 20~40 nm impliquant un gap d'énergie de 1,62

eV [52] [53]. Il a été démontré que les intervalles de bande optique indirecte et directe du nano cristal de FeS₂ ont été déterminés par les spectres absorption à 0,95 et 1,38 eV, respectivement [54] [55]. Basé sur les résultats de la mesure de l'absorption et de la photoluminescence, la pyrite de fer cubique présente un gap de 1,41 eV et 1,71 eV, respectivement. L'écart observé de 0,3 eV dans l'absorption et l'émission est due au couplage électron-phonon et à la différence entre l'absorption (E_a) et l'émission (E_e) qui sont appelés stoke ou outre, l'équation de Brus[56] soutient également ce qui peut être représenté comme ;

$$E_{(NC)} = E_{g(bulk)} + x \left\{ \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu^* d^2} \right\} \dots \dots \dots (1.12)$$

Où E(N_C) est l'écart de bande de nanoparticule, c'est un paramètre approprié, u* est la masse efficace réduite et d est le diamètre des nano cristal. Il est bien connu que dans la méthode colloïdale les nanoparticules peuvent fortement adsorber aux interfaces de fluide, étant donné que, dans le cas présent, seule l'olyélamine est utilisée, qui agit comme un ligand à double fonction, et que la nucléation et la croissance de la surface des particules qui en résulte doivent être passivées et bien stables [57] dans le solvant oléylamine uniquement. On rapporte qu'avec les tailles comprises entre 1 et 100 nm, l'énergie d'adsorption a été estimée entre 10 et 103 kbit [58].

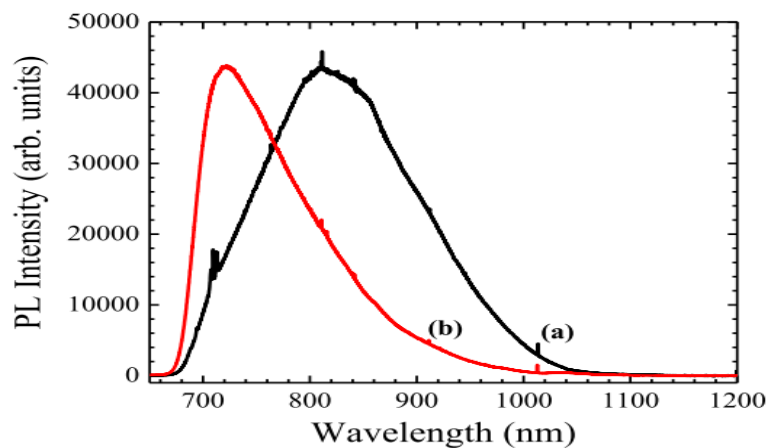


Figure 1.7 : Mesure de la micro photoluminescence de la (a) pyrite de fer en vrac naturelle, (b) sous forme de nano cristaux de pyrite de fer synthétisés à 230 °C.

1.5.6 Émission thermoïonique :

Une émission thermoïonique est un flux d'électrons provenant d'un métal ou d'un oxyde métallique, qui est provoqué par les vibrations des atomes dues à l'énergie thermique lorsqu'ils surmontent les forces électrostatiques. L'effet croît de manière importante avec l'augmentation de la température, mais est également présent à des températures au-dessus du zéro absolu. La science en rapport avec ce phénomène est la thermoélectricité. Les particules chargées sont appelées « thermions ».[59]

Dans chaque métal, il y a un ou deux électrons libres qui peuvent se déplacer librement. Cela est parfois appelé « mer d'électrons de Dirac ». Leur énergie suit une distribution statistique, au lieu d'être uniforme, et sous certaines conditions un électron pourra avoir une énergie suffisante pour partir du métal sans y revenir. L'énergie minimum nécessaire pour qu'un électron puisse quitter la surface est appelée le travail de sortie, et varie d'un métal à l'autre. Pour les tubes électroniques, une fine couche d'oxyde est souvent appliquée à la surface du métal pour obtenir un travail de sortie plus bas, ce qui facilite le départ des électrons de la surface.

L'équation de Richardson énonce que la densité de courant émis J (A/m^2) est relative à la température T par l'équation :

$$J = A_G T^2 e^{\frac{-W}{kT}} \dots\dots\dots (1.13)$$

Où :

- T est la température du métal en kelvins ;
- W est le travail de sortie du métal en électronvolt ;
- k est la constante de Boltzmann ;
- A_G la constante de Richardson.

L'exponentielle dans l'équation montre que le courant émis augmente énormément avec la température et tend à devenir proportionnel au carré de celle-ci pour les températures élevées. Les équations de l'émission thermoïonique sont importantes dans la conception des semi-conducteurs.

De 1911 à 1930, comme la compréhension physique du comportement des électrons dans les métaux augmentait, plusieurs expressions théoriques furent proposées pour la constante A_G par Richardson, Dushman, Fowler, Sommerfeld et Nord Heim. Au début du

XXIe siècle, la forme précise de cette expression est encore débattue par les spécialistes théoriques, mais il y a une entente que A_G devrait s'écrire comme :

$$A_G = \lambda_R A_0 \dots \dots \dots (1.14)$$

Où :

λ_R est un facteur correctif lié au matériau (d'une valeur proche de 0,5)

A_0 est une constante universelle donnée par :

$$A_0 = \frac{4\pi m k^2 e}{h^3} = 1.20173 * 10^6 Am^{-2}K^{-2} \dots \dots \dots (1.15)$$

Où m et e représentent la masse et la charge de l'électron, et h est la constante de Planck.

La science thermoélectrique des matériaux a été principalement motivée par la recherche de matériaux plus efficaces, très abondants et non toxiques que ceux publiés auparavant. Au cours des dernières années, le FeS_2 a également attiré une attention en tant que matériau prometteur pour une utilisation dans les cathodes de batterie et comme matériau thermoélectrique. La nano structuration de ce matériau présente des avantages, comme l'ont souligné Hicks et Dresselhaus, où elle peut être un facteur important pour améliorer les valeurs du facteur de mérite ZT des matériaux thermoélectriques. Le dopage avec le cobalt « Co » permet d'obtenir une conductivité de n-type avec des valeurs de conductivité électrique relativement élevées. [60]

Dans une synthèse typique, les poudres de fer, de cobalt/sélénium, et de soufre ont été mélangées dans un mortier puis transférées dans un support en acier inoxydable avec quatre billes d'acier de 10 mm de diamètre. Après le procédé de fraisage, la poudre noire a été mélangée avec 0,03 mol de soufre et transféré dans un tube de quartz. La poudre nanométrique de FeS_2 d'environ 350 mg a été mise dans une pastilleuse à chaud de 12 mm. Après refroidissement jusqu'à la température ambiante, les pastilles ont été recuites pendant 15 minutes à 650 °K sous atmosphère inerte. La densité des granulés en forme de disque a été mesurée à l'aide d'un pycnomètre. La solubilité complète du cobalt se produit en FeS_2 à des températures supérieures à 973 °K. Cependant, la résistance électrique et le coefficient de Seebeck des bâtonnets ont été mesurés à l'aide d'un instrument LSR-3. Les mesures ont été effectuées dans une plage de température allant de la température ambiante à 600 °K. Tous les échantillons ont montré un comportement de la conductivité thermique dans la gamme de RT à 600 °K. Cela soutient l'approche de la nano-size, avec l'échantillon aux particules de 70 nm

exhibant une conductivité la moins élevée, trois à quatre fois inférieur à celle de l'échantillon avec des particules de 16 nm. La principale raison de la conductivité des échantillons avec des particules plus petites en taille est le nombre croissant de limites de grains.

En termes de dopage, les échantillons avec 3%, 4% et 5% de Co ont montré une réduction de conductivité par rapport à l'échantillon avec 2% de concentration en Co, ce qui semble atteindre une valeur minimale d'environ $2\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. La faible conductivité thermique de l'échantillon est plutôt inattendue, puisque l'échantillon de $\text{Fe}_{0.98}\text{S}_2\text{Co}_{0.02}$ a une conductivité thermique deux fois plus élevée sans amélioration significative dans la conductivité électrique. La conductivité thermique des échantillons dopés au sélénium a subi un changement mineur. La réduction de la conductivité thermique par diffusion de phonons sur les atomes extrinsèques pour le dopage de 2% et 4% s'était plus efficace que pour les échantillons dopés au cobalt.

On conclut que les nanoparticules formées de FeS_2 pur ayant une taille moyenne de 16 nm dans un broyeur planétaire à billes ont montré une conductivité électrique plus élevée que celles des particules de plus grande taille. Les propriétés thermoélectriques du FeS_2 à l'échelle nanométrique ont été améliorées par le dopage au cobalt et au sélénium. Le FeS_2 en tant que matériau pour les applications thermoélectriques nécessite encore des recherches approfondies, et une amélioration considérable du facteur de mérite ZT est nécessaire pour rendre les matériaux FeS_2 viables pour les applications thermoélectriques. [60]

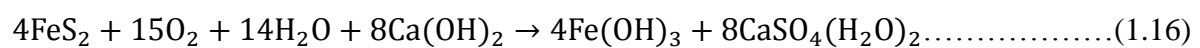
I.6. Les applications de pyrite

La pyrite (FeS_2) est employée en couche mince dans divers dispositifs, à savoir la photo catalyse, les batteries, l'industrie électronique (transistors.....), dans le domaine de l'optoélectronique (diodes luminescent), détecteurs optiques, la fabrication des cellules photoélectriques et production de soufre et d'acide sulfurique.

I.7. Utilisation

La pyrite est plutôt utilisée comme source de soufre et de fer. Cependant, cette industrie est très polluante et souvent remplacée par d'autres procédés. Elle n'est donc pas utilisée comme source de fer pour la fabrication de l'acier, car son coût d'extraction est plus élevé que celui de l'hématite (Fe_2O_3) ou de la magnétite (Fe_3O_4). On peut également obtenir du fer de la pyrite, mais celle-ci doit être soufflée à l'oxygène pour éliminer le soufre. Le dernier procédé de biolixiviation permet d'extraire le chrome de la pyrite, cependant, cette

dernière est considérée comme minerai de base pour la production d'acide sulfurique par le procédé de chambre de plomb [61]. Elle est exploitée dans de nombreux gisements pour le traitement métallurgique (granulation) de poudre dans la production d'or, de cuivre, de cobalt, de nickel, etc. Elle est utilisée dans le remblai des fondations de divers bâtiments, notamment au Québec et accidentellement fragilise les fondations dues aux fissures causées par l'expansion provoquée par la réaction de la pyrite avec l'eau, l'air et la chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) dans le béton. Les solides produits, hydroxyde ferrique ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) et gypse ($\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$), sont plus volumineux que les réactifs solides, car ils incorporent les atomes des fluides réactifs ; eau (H_2O) et dioxygène (O_2).



Chapitre 02 :

Techniques
d'élaboration des
couches minces nano-
structurées de FeS₂

2.1.1 Les couches minces :

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en Angstrom. Cette faible distance entre les deux surfaces limites (quasi bidimensionnelle) entraîne une amélioration de la majorité des propriétés physiques [62].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement, le rôle des limites dans les propriétés. Tandis que dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux limites des surfaces qui peuvent être prépondérants.

2.1.2 Nano structuration de couches minces de disulfure de fer :

Les nanostructures à base des sulfures métalliques présentent un grand potentiel pour le développement de nouveaux dispositifs intelligents, nécessitant le développement d'une grande variété de techniques expérimentales pour produire ces nanostructures. Ces techniques peuvent être divisées en deux catégories, à savoir; les procédés physiques et chimiques. Ces techniques conduisent à la synthèse d'une variété de nanostructures de FeS_2 comme les nanoparticules, les nano fils, les nanotubes et les microsphères. Selon la différence dans leurs formes, les nanostructures FeS_2 se divisent en 0D, 1D, 2D et 3D.

Il y'a plusieurs méthodes pour la synthèse des nanostructures 0D, à savoir ; la méthode sol-gel [63] [64], l'électrodéposition [65] [66], le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)[67], la pyrolyse laser [68], la pulvérisation magnétron, l'hydrothermale/solo thermique, la méthode d'injection à chaud, l'irradiation par ultrasons. La figure 2.1 montre le résultat d'une morphologie 0D obtenue par la méthode sol-gel.

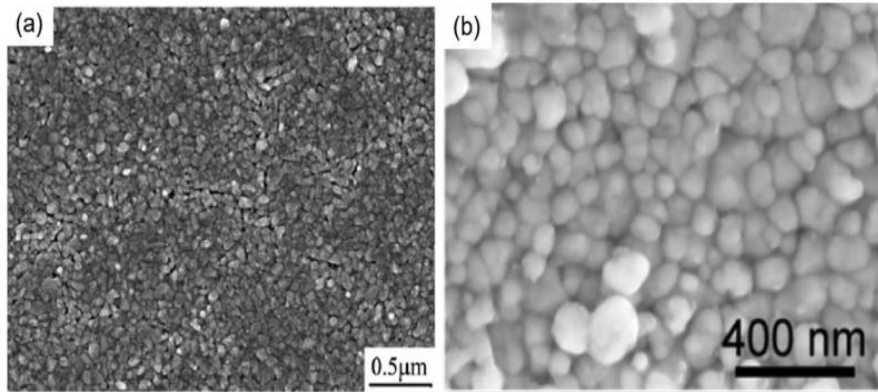


Figure 2.1 Images SEM des nanoparticules FeS_2 élaborées par la méthode sol-gel (a) en réf. [63] et (b) en réf. [64].

Kar et Chaudhuri[69] ont synthétisé des nanostructures 1D de FeS_2 en utilisant un processus solvothermique. Ils ont contrôlé les morphologies des nanostructures de FeS_2 en changeant les concentrations molaires des précurseurs, la source de fer et les températures de réaction. La Fig 2.2 montre diverses nanostructures 1D de FeS_2 obtenues en contrôlant ces paramètres expérimentaux.

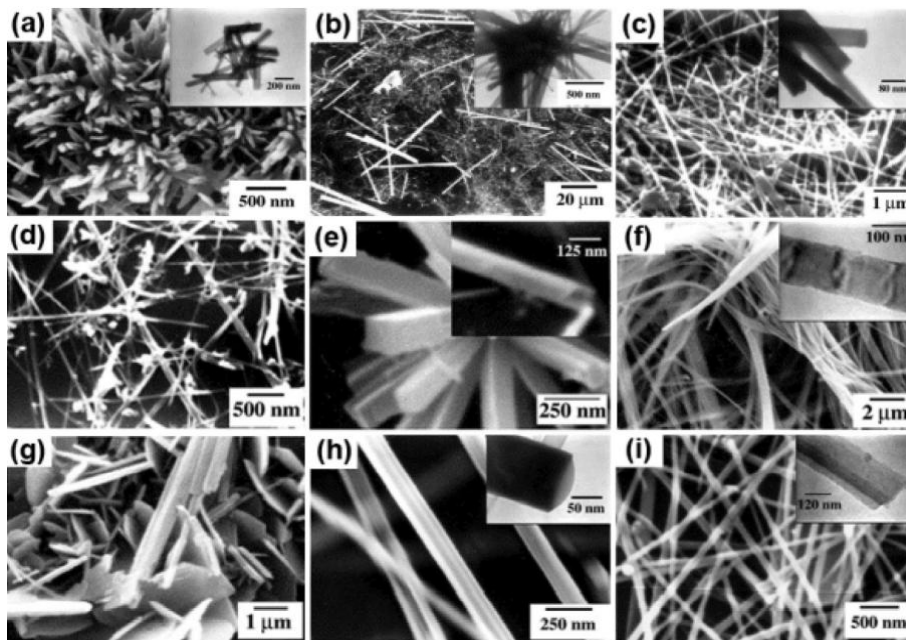
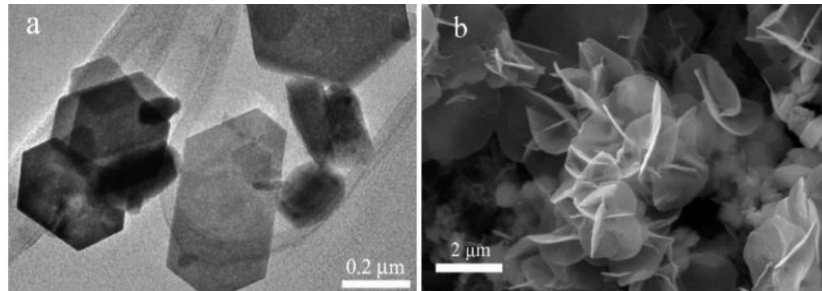


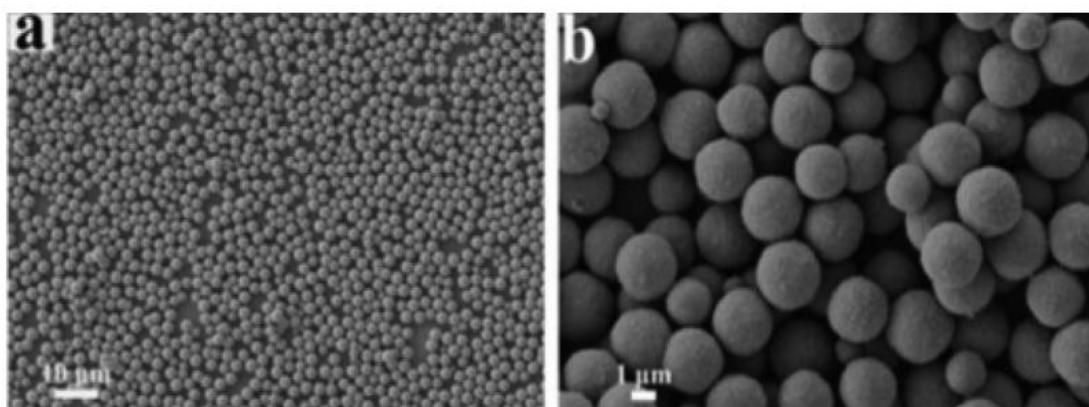
Figure 2.2 : Images SEM de diverses nanostructures 1D de FeS_2 en contrôlant les sources de fer, la concentration molaire des précurseurs et la température de réaction [69]. (a-c) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, respectivement; (d-g) à 150 °C, 180 °C, 210 °C et 230 °C, respectivement; (h, i) la moitié et le double des précurseurs, respectivement.

La [figure 2.3](#) montre les morphologies des nanostructures 2D de FeS_2 développées, telles que les nano plaques et les nano feuillet. Kirkeminde et al. [70] ont synthétisé les nano-plaques de FeS_2 via la réaction entre le précurseur $\text{Fe}(\text{CO})_5$ et la solution de soufre élémentaire coordonnée par une polyamine à $180\text{ }^\circ\text{C}$. Hu et al. [71] ont sélectivement obtenu des nano feuillets de FeS_2 par une méthode hydrothermale en une étape.



[Figure 2.3](#) Images SEM pour (a) les nano-plaques FeS_2 et (b) les nanofeuillets FeS_2 [70] [71].

Li et coll. [72] ont appliqué une méthode de polyol assistée par des micro-ondes pour préparer les microsphérolites de FeS_2 à 3 dimensions, voir la [Fig 2.4](#). Le processus de formation impliquait la nucléation, la croissance et l'agrégation des particules. Les microsphères de FeS_2 peuvent également être synthétisées par la méthode hydrothermale à l'aide de polyvinylpyrrolidone (PVP) [73]. Une voie synthétique impliquant le rôle possible du PVP a été illustrée dans la [Fig 2.5](#). Le processus de croissance comprenait trois étapes : la nucléation du S et du Fe_2O_3 , la transformation de FeS_2 puis la croissance ainsi l'assemblage des cristaux de FeS_2 .



[Figure 2.4](#) Images SEM des microsphérolites FeS_2 par irradiation micro-ondes (a) à faible grossissement et (b) à fort grossissement [72].

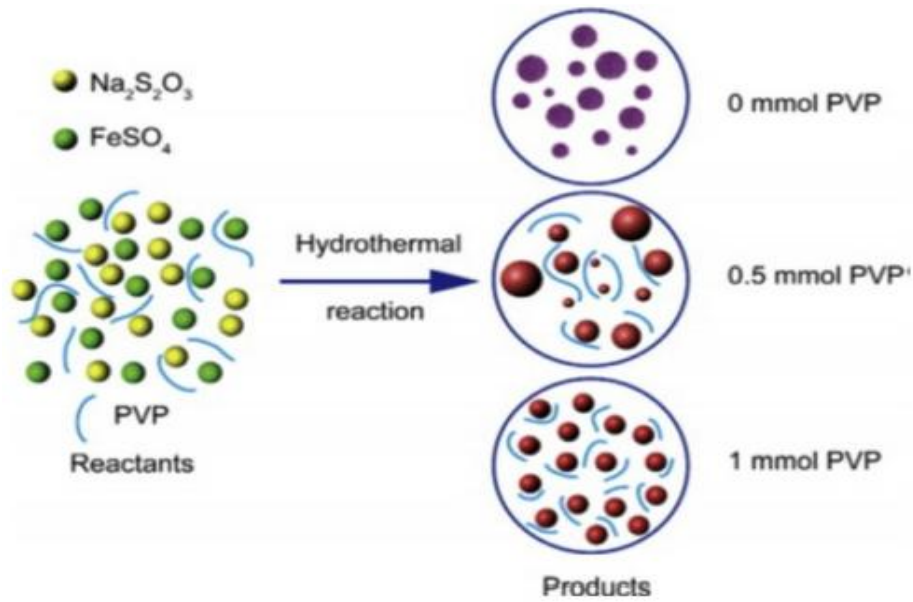


Figure 2.5: Schéma illustrant le rôle possible du PVP dans la synthèse des microsphères FeS₂

2.1.3 Morphologie des couches minces

Les micrographes en section des couches minces ont été pris par le microscope électronique à balayage après avoir effectué un clivage du substrat. Ces images révèlent une croissance colonnaire. La microstructure est relativement dense pour ce type de croissance ne laissant pas apparaître d'espace entre les colonnes. Une différence notable est due à la latexturation des colonnes, voir Fig 2.6 (b), non-visible dans le premier type de dépôt. Cela peut-être lié à l'orientation préférentielle que les données de Diffraction des rayons X en incidence rasante (DRX-IR) ont mis en évidence lorsque le dépôt a été effectué avec une cible préparée par Spark Plasma Sintering (SPS).

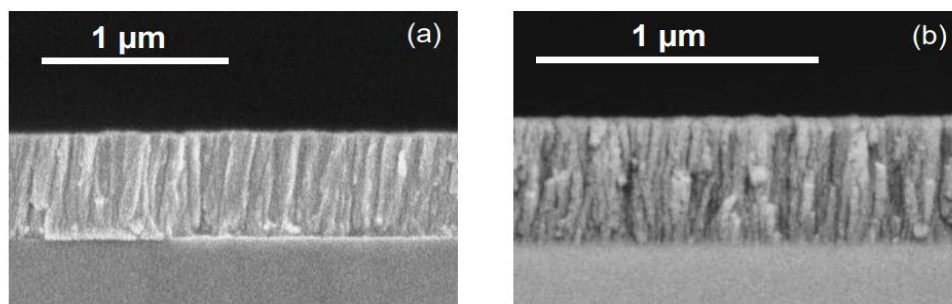


Figure 2.6 : Images MEB de films de pyrite déposés à cible (a) PU (*60°k) SPS1 (*80°k).

La topographie de surface des couches minces est indépendante de la nature de la cible utilisée, voir Fig.2-7. L'analyse des micrographes de MEB indique une porosité et une rugosité limitées dont les films déposés sont issues de l'usage de deux cibles compatibles,

Pressage Uniaxial(PU) et Spark Plasma Sintering1(SPS1). La rugosité, qui semble légèrement être plus élevée pour les couches déposées à partir de la cible mise en forme par Spark Plasma Sintering, n'acceptant pas, pu être quantifiée, car sa réactivité à l'air a rendu impossible l'analyse par AFM (Atomic Force Microscopy) au laboratoire.

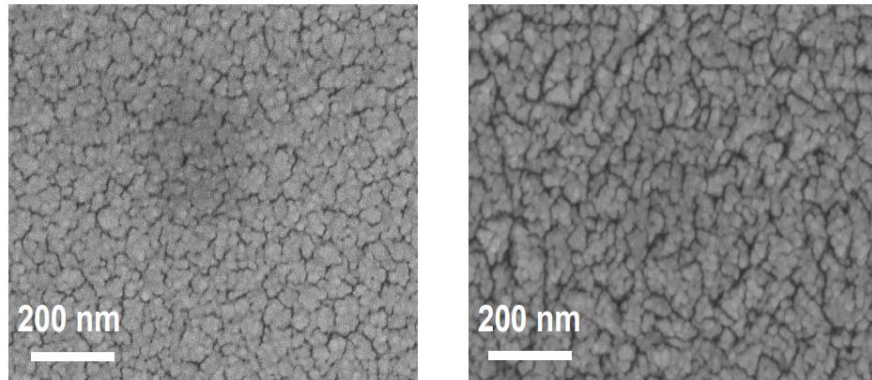


Figure 2.7 Micrographes MEB (120000 fois d'agrandissement) de la surface des films de pyrite déposés à partir d'une cible (a) non-frittée (b) frittée par (Spark Plasma Sintering).

Ces caractérisations physico-chimiques ont permis de montrer que pour les deux modes de densification des cibles de pulvérisation, les conditions opératoires de pression et de puissance 2,0 Pascal et 25 Watt, respectivement, conduisent après stabilisation à l'obtention de couches minces cristallisées, majoritairement, de la pyrite FeS_2 . De plus, l'utilisation d'une cible mise en forme par SPS permet une excellente reproductibilité en termes de composition malgré la présence d'une phase minoritaire de pyrrhotite FeS_{1+x} (Fe_7S_8 ou Fe_9S_{10}) soit présente dans les films.

2.2 Mécanismes de dépôt des couches minces

Pratiquement, il y a deux grandes méthodes de dépôt de films minces : les méthodes physiques, telles que la pulvérisation, l'évaporation et les méthodes chimiques, comme la CVD (chemical vapour deposition). La classification des méthodes est présentée sur le schéma ;

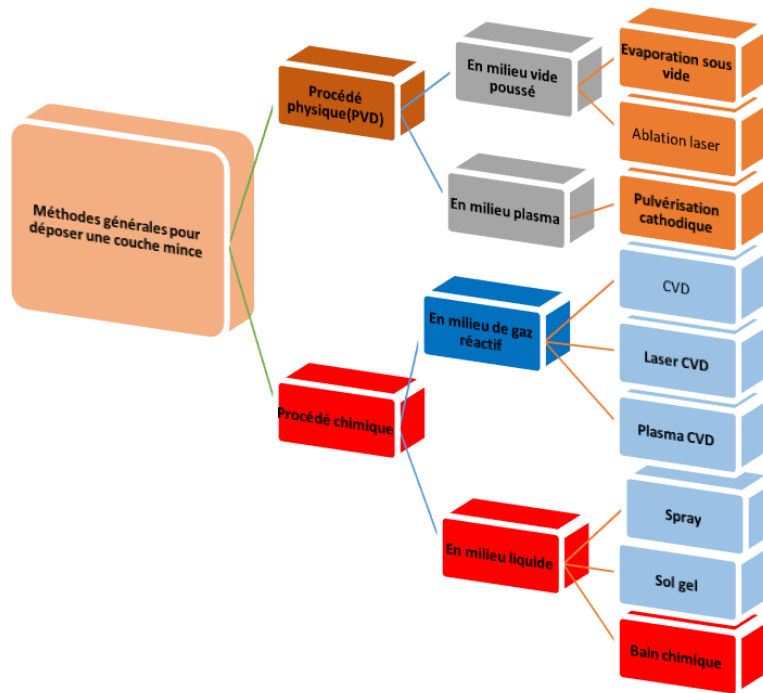


Figure 2.8 schéma de Mécanismes de dépôt des couches minces

2.2.1 Dépôt physique en phase vapeur

Les dépôts physiques en phase vapeur consistent à utiliser des vapeurs des matériaux à déposer sur un substrat. Le transport des vapeurs de la source au substrat nécessite un vide assez poussé de (10^{-5} à 10^{-10} Pa) afin d'éviter la formation de précipités ou toutes formes d'implantation d'impuretés dans les films minces.

2.2.1.1 Evaporation sous vide

Le dépôt par évaporation thermique consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide. Dès que la température de liquéfaction est dépassée, il se trouve que la pression de vapeur du matériau est sensiblement supérieure à celle résiduelle dans l'enceinte. Alors, des atomes du matériau se propagent en ligne droite vers une surface solide soit celle de substrat, de la paroi de l'enceinte soit d'un atome ou d'une molécule se déplaçant dans l'espace.

Dans le cas de rencontre d'une surface solide, L'atome s'accroche sur la surface d'un substrat avec l'échange d'énergie. Si la surface est sensiblement plus froide que l'atome il y a condensation définitive. La rencontre avec une molécule résiduelle se traduit généralement par une déviation de l'atome d'évaporant. Il est indispensable que la pression dans l'enceinte soit suffisamment faible pour que la probabilité de rencontre d'un atome résiduel soit quasi

nulle et les atomes éjectés conservent leur trajectoire rectiligne. Cet objectif est atteint dans les systèmes courants dès que la pression est de l'ordre de 10^{-6} Torr. Le libre parcours moyen d'un atome dans l'enceinte est statistiquement supérieur aux dimensions de celle-ci [74]. Le matériau évaporé est déposé donc, par condensation sur le substrat à recouvrir d'où la formation d'une couche. La vitesse de dépôt dépend :

- De la température de la source,
- De la distance entre le creuset et le substrat,
- Du coefficient de collages des espèces évaporées sur le substrat.

Elle varie classiquement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute.

II.2.1.2 Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt utilisant un plasma froid luminescent sous un gaz de pression réduite. Elle est basée sur l'érosion du matériau par les ions produits par la décharge luminescente des gaz rares ; les ions Ar^+ sont les plus communément utilisés. Comme le solide à déposer passe en phase vapeur à la suite d'un processus mécanique plutôt que par un processus chimique, les matériaux simples ou composés, conducteurs ou diélectrique peuvent être déposés par cette technique. Trois éléments essentiels constituent une installation de pulvérisation classique :

- Une enceinte de dépôt équipée pour la pulvérisation.
- Un système de pompage (primaire et secondaire) permettant une pression avant dépôt inférieure ou égale à 10^{-7} Pa.
- Un générateur de courant haute tension continu ou radiofréquence.

La source de matériau à déposer se présente sous la forme d'un disque de quelques millimètres d'épaisseur, appelé cible; est soumise à un bombardement par des particules énergiques. La cible est fixée sur la cathode négative. Parallèlement à la cible et à quelques centimètres de celle-ci, se trouve une seconde électrode (l'anode positive) utilisée en tant que porte substrat et elle est connectée à la masse. Le dispositif de pulvérisation cathodique est montré sur la [Fig.2.9](#). La pulvérisation cathodique est basée sur ; la réalisation d'un vide poussé de 10^{-7} Pa dans l'enceinte, l'introduction d'un gaz (essentiellement de l'Argon), disposition d'une cible polarisée négativement, ce qui permet d'amorcer une décharge électrique. Cette polarisation est en continue (DC) lorsque la cible est conductrice, par contre, elle est alternative lorsque cette dernière est isolante. Le milieu ionisé ainsi créé contient des

ions énergétiques qui bombardent la cible et par conséquent la pulvérisent. Les particules pulvérisées diffusent dans toute l'enceinte ainsi sur le substrat pour former une couche mince.

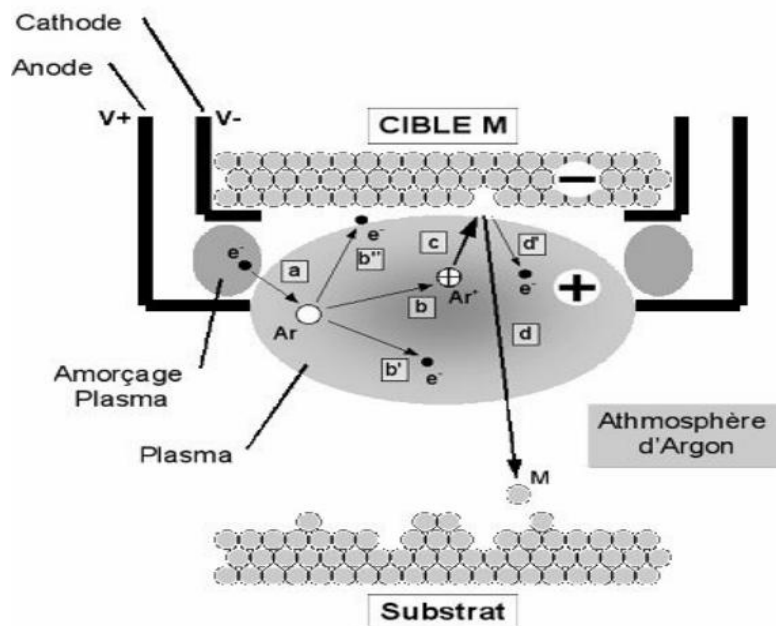


Figure 2.09: Principe d'un magnétron pour la pulvérisation cathodique.

2.2.1.3 Ablation laser

Cette technique est proche de l'épithaxie par jet moléculaire (MBE), puisqu'elle ne diffère de cette dernière que par le moyen d'évaporation. Elle utilise un faisceau laser de haute intensité envoyé sur une cible constituée du matériau de dépôt sur le substrat. La différence avec la MBE est que ce sont des amas d'atomes qui se sont évaporés. L'avantage de cette technique réside dans sa capacité à préserver la stœchiométrie de l'alliage constituant la cible souvent très utilisée pour le dépôt des couches supraconductrices à haut température critique. En outre, il existe une autre différence importante avec la MBE : dans cette dernière, l'énergie des atomes est uniquement d'origine thermique et donc très faible (0,17 eV pour 1000°C) alors qu'elle peut être beaucoup plus élevée dans l'ablation laser. La thermalisation des atomes arrivant sur le substrat est donc très différente en MBE qu'en ablation laser, ce qui peut avoir des répercussions importantes sur les mécanismes de croissance [75].

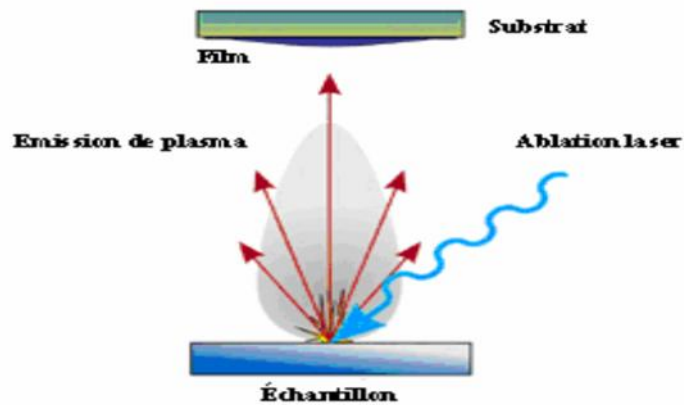


Figure 2.10 : Schéma de principe d'ablation laser

2.2.2 Les dépôts chimiques :

Les méthodes chimiques permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs en phases liquides et gazeuses qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

2.2.2.1 Dépôt par spray pyrolyse

Dans le dépôt par spray pyrolyse une solution de différents réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte, ou une chambre de réaction sous un vide à ~ 50 Torr. La description de la formation des films par la méthode spray pyrolyse peut être résumée comme suit :

- 1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- 2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par la réaction de pyrolyse [76] [77].

2.2.2.2 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Le dépôt chimique en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition) est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides de haute pureté. Ce procédé est utilisé dans l'industrie des semi-conducteurs pour produire des couches minces. Dans un procédé CVD typique, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. La réaction chimique détermine la nature, le type et les espèces présentes, et elle peut être activée de différentes manières :

- Thermiquement (chauffage par effet joule) ;
- Par impact électronique (PECVD-Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)
- Par des photons (lasers, lampes à mercure, photo-CVD...).

Une opération de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) activée thermiquement se compose de plusieurs étapes, comme décrites schématiquement sur la Fig.2.11

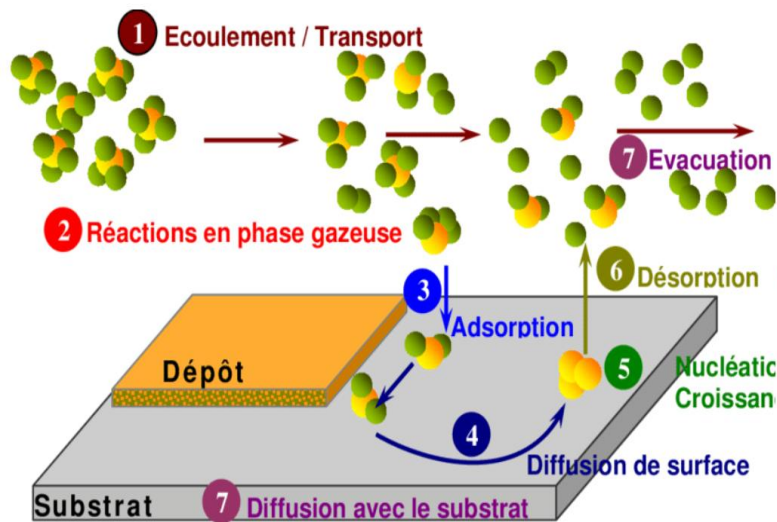


Figure 2.11 Les différentes étapes de dépôt chimique en phase vapeur activée thermiquement.

Une caractéristique de la technique CVD est liée à sa bonne puissance de lancement, permettant des revêtements en différentes épaisseurs aux propriétés uniformes et une faible porosité. Une autre caractéristique importante est la possibilité de localiser un dépôt sélectif sur des substrats à motifs [78].

Les procédés de micro-fabrication utilisent largement la CVD pour déposer des matériaux sous des formes variées : monocristallins, poly, et amorphes. Il existe plusieurs formes de CVD, tels que : CVD en pression atmosphérique (AP-CVD), basse pression CVD (LP-CVD), dépôt chimique de vapeur métal-organique (MO-CVD), CVD ultravide (UHV-CVD), dépôt de vapeur physique-chimique hybride (HP-CVD), CVD thermique rapide (RT-CVD), etc. De nombreux travaux ont été rapportés sur l'élaboration des couches minces de pyrite par la technique CVD à savoir ; Leith Samad et al. [79] ont réussi à préparer des films minces de pyrite de fer pure. Meester et al. [80], Schleich, et Chang [81], en basse pression (LP-CVD), Thomas et al. [82] par le CVD avec des composés organométalliques en basse pression (LP-MOCVD) ainsi Naoyuki Takahashi et al. [83] sous pression atmosphérique (AP-CVD) ont tous arrivé à synthétiser des films de pyrite de fer.

Les Fig.2.12-a) et -b) montrent le diagramme schématique du système CVD et l'image de microscopie électronique à balayage (MEB) du film FeS₂ obtenue, respectivement. Une expérience montre l'effet des substrats du quartz, du borosilicate verre et la cattiérite de CoS₂ sur les films en testant leurs spectres Raman correspondants. Cependant, seul le substrat de cattiérite de CoS₂ (Fig.2.12c) permet d'avoir de la pyrite FeS₂ de haute pureté. Les résultats ont indiqué que le substrat joue donc un rôle important dans la pureté des films de FeS₂ via la méthode CVD.

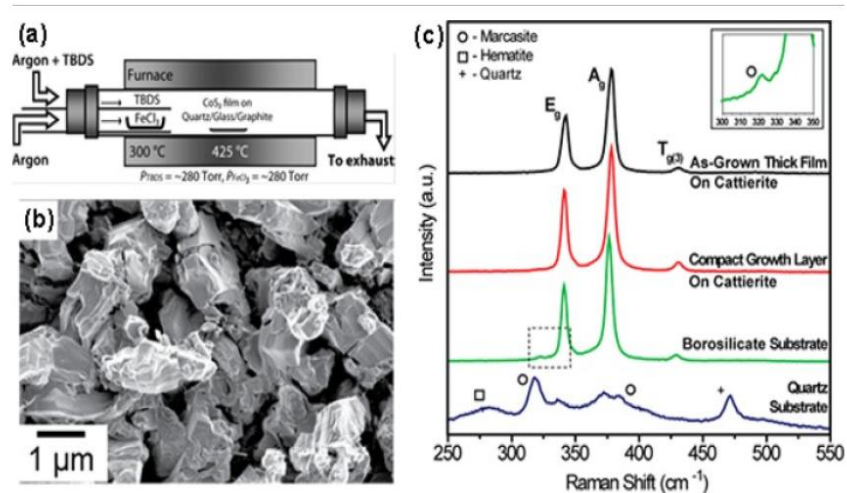


Figure 2.12 (a) Diagramme schématique du système CVD utilisant FeCl₃ et le disulfure de ditert-butyle comme précurseurs ; (b) Image SEM d'un film FeS₂ déposé sur un substrat CoS₂ ; (c) Spectres Raman de films de FeS₂ déposés sur des substrats de quartz, de borosilicate et de CoS₂, respectivement [79].

2.2.2.3 Sol gel :

Le sol gel « solution de gélification » repose sur l'usage d'une solution à base de précurseurs en phase liquide se transformant en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante. Lors d'une synthèse par voie sol-gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ «le sol» polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes «le gel». Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique. Le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films, avec des performances physiques élevées[84].

Cette technique présente de nombreux avantages parmi lesquelles on trouve la pureté et l'homogénéité des solutions. Elles sont liées au fait que les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire, la porosité des matériaux et la taille des nanoparticules sont contrôlés. La solution élaborée par voie sol-gel permet de réaliser des films par différentes méthodes (dip-coating, spin coating, spray, etc). Des matériaux massifs peuvent également être préparés par voie de sol-gel lors de l'évaporation rapide du solvant. Il est possible d'obtenir des matériaux hautement poreux dans lesquels le réseau solide du gel est maintenu après le séchage. Selon les conditions de mise en œuvre (en masse, dépôt de films, précipitation...) et de traitement (chimique, physique, thermique...), des matériaux de formes (massifs, couches minces, fibres, poudres) et de structures (denses, mésoporeux, ultraporeux) très variées peuvent être préparés.

La grande diversité des matériaux obtenus par voie sol-gel fait que ces matériaux sont utilisés dans de nombreuses applications. Un secteur particulièrement exploité est celui de l'optique. L'incorporation de colorants, de semi-conducteurs, de particules métalliques, de terres rares permet de développer des systèmes, tels que des cellules solaires, des lasers à colorant, des miroirs à conjugaison de phase, des luminophores....

2.2.2.4 Dépôt par bain chimique (CBD) :

Le dépôt par bain chimique (CBD) désigne le dépôt de films sur un substrat solide par une réaction produite dans une solution aqueuse. Le dépôt par bain chimique peut se produire de deux façons selon le mécanisme de dépôt : par nucléation homogène en solution ou par nucléation hétérogène sur un substrat. Dans la nucléation hétérogène, les particules, ou même les ions individuels, peuvent s'adsorber sur le substrat. L'énergie requise pour former une interface entre les particules et le substrat solide est souvent inférieure à celle requise pour la nucléation homogène. La nucléation hétérogène est donc énergétiquement préférable à la nucléation homogène.

La technique (CBD) est à basse température (inférieure à 90°C) de dépôt, ce qui ne limite pas le choix du substrat[85]. Des films de bonne qualité peuvent être obtenus par cette technique à des températures comprise entre 50 et 90°C, alors que la technique d'évaporation ou d'autres techniques telles que la pulvérisation et le spray peuvent nécessiter, pour obtenir un film de bonne qualité, une température de substrat comprise entre 300 et 600°C.

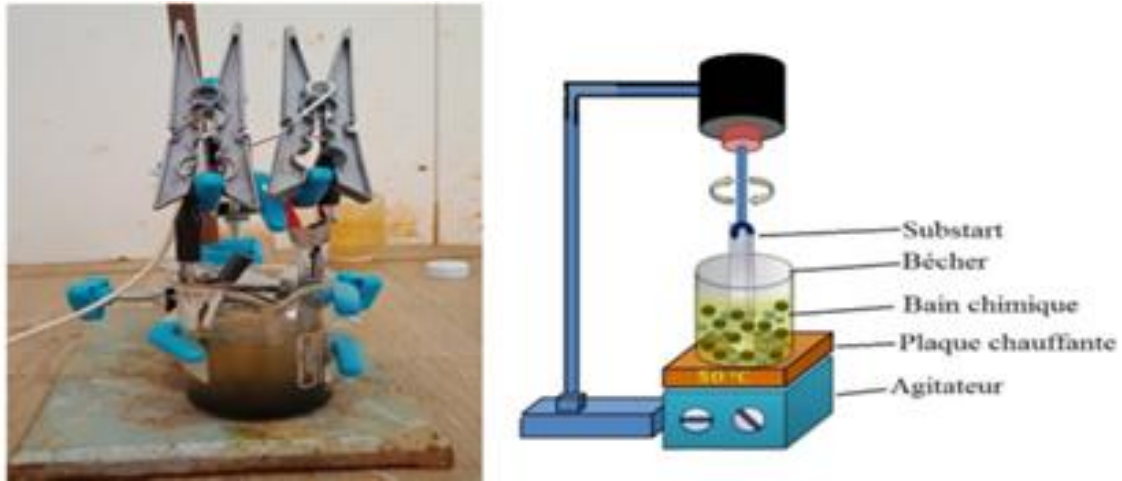


Figure 2.13: Le schéma représente la méthode de déposition par électrolyses, à gauche, et par bain chimique, à droite, sur un substrat.

Historique de la déposition dans un bain chimique :

La technologie de dépôt en bain chimique (CBD) n'est pas une nouvelle technologie. Dès 1835, Liebig a présenté le premier dépôt de l'argent (fabrication de miroir) en utilisant une technique en solution chimique. Le premier film d'un composé semi-conducteur a été obtenu par CBD à partir de solutions de thiosulfate d'acétate de plomb, de sulfate de cuivre (CuSO_4) et de tartrate d'antimoine sur de divers métaux, donnant les films de PbS , le CuS ou le SbS , qui semblait être formé de différentes couleurs brillantes. Cette couleur d'interférence causée par diverses épaisseurs du film déposé est attrayante. Emerson et Reynolds ont rapporté en 1884 que la réaction entre la thiourée et le tartrate de plomb alcalin, le sulfure métallique peut devenir comme une couche miroir fixée en permanence sur le côté du bécher. Dans cette série, un certain nombre de substrats ont été utilisés avec succès pour réaliser ce dépôt à savoir ; la porcelaine, la pierre dure, le fer, l'acier et le laiton. En 1919, un bain chimique a été utilisé pour déposer du PbS . L'idée principale de déposer une fine couche conductrice à travers un bain chimique et les résultats de la recherche dans ce domaine ont été publiés dans des revues professionnelles dès 1982. De nombreux chercheurs ont été inspirés et ont commencé à s'intéresser à ce domaine. Les progrès antérieurs ont été montrés dans un commentaire spécial en 1991. Ces commentaires peuvent lister 35 composants préparés à l'aide de cette méthode et rapporter des références. Parmi ces composants, nous avons cité CdS , CdSe , ZnS , SnS , PbS , et CuS . Compte tenu de la rationalité de la production de films multicouches, le nombre possible de matériaux déposés par cette technique augmente au cours des longues années [86-89].

Matériau déposé par CBD

Tout composé répondant aux quatre conditions peut être déposé dans un bain chimique de l'état de base :

- Le composé peut se former par simple précipitation. En général, cette précipitation se rapporte à la formation d'un composé stœchiométrique constitué par une réaction ionique ;
- Le composé doit être relativement et/ou fortement insoluble dans la solution utilisée ;
- Le composé doit être chimiquement stable dans la solution ;
- Si la réaction se fait par l'intermédiaire de l'ion libre, alors cet anion doit être produit lentement (pour empêcher toute précipitation brusque). Si la réaction est de type décomposition complexe, alors la décomposition du complexe métallique doit, pareillement, se produire lentement.

2.3 Technique de caractérisations expérimentales

2.3.1 Diffraction de rayons X (DRX)

L'outil principal utilisé, pour la détermination de la cristallinité des matériaux est la diffraction des rayons X (DRX). Lorsqu'un faisceau de rayon X est diffusé sur un cristal (solide ordonné) sous un angle θ (figure 2.14), l'interaction des rayons X avec la matière entraîne une diffusion cohérente laquelle est caractérisée par le fait que le champ électromagnétique des rayons X incidents fait vibrer les électrons des atomes du cristal [90][91].

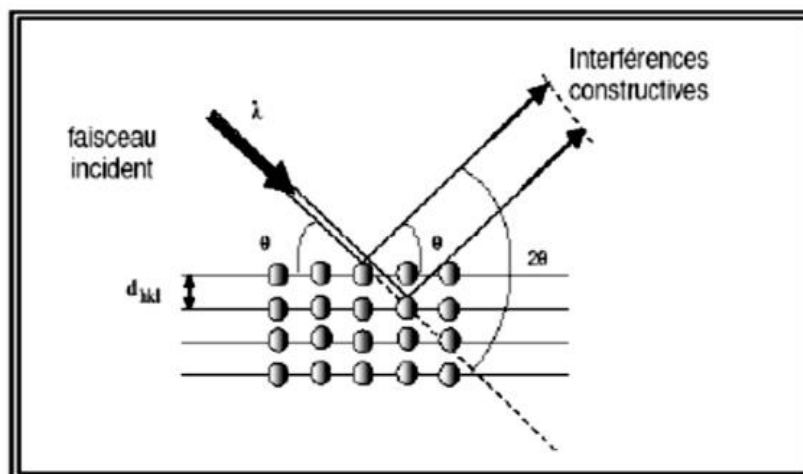


Figure 2.14 : Géométrie pour la diffraction des rayons X.

Les ondes diffractées à partir de différents plans d'atomes s'interfèrent entre elles et donnent un diagramme de diffraction. Les atomes qui sont arrangés d'une manière périodique donnent des figures de diffraction avec des maxima d'interférence fins dits pics de diffraction. Les pics de diffraction sont reliés aux dimensions de la maille élémentaire. Un pic de diffraction apparaît si la loi de Bragg est vérifiée. Cette loi relie la distance d_{hkl} entre les plans cristallins parallèles, la longueur d'onde des rayons X et l'angle θ par :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \dots\dots\dots (2.1)$$

Où : $n=1,2,\dots$ ordre de diffraction. La résolution structurale consiste à déterminer les positions atomiques dans la maille et cela à partir de la mesure des intensités diffractées. On peut ainsi décrire la façon dont les atomes sont disposés et la liaison qui existe entre eux à l'aide de diverses considérations que l'on peut faire à partir des distances interatomiques et des angles de valence. Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct (figure 2.15). L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales de l'échantillon. Les positions angulaires des pics de diffraction sont les caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des pics de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des pics permettent de calculer les distances inter-réticulaires des plans atomiques diffractant et d'accéder ainsi aux paramètres de la maille.

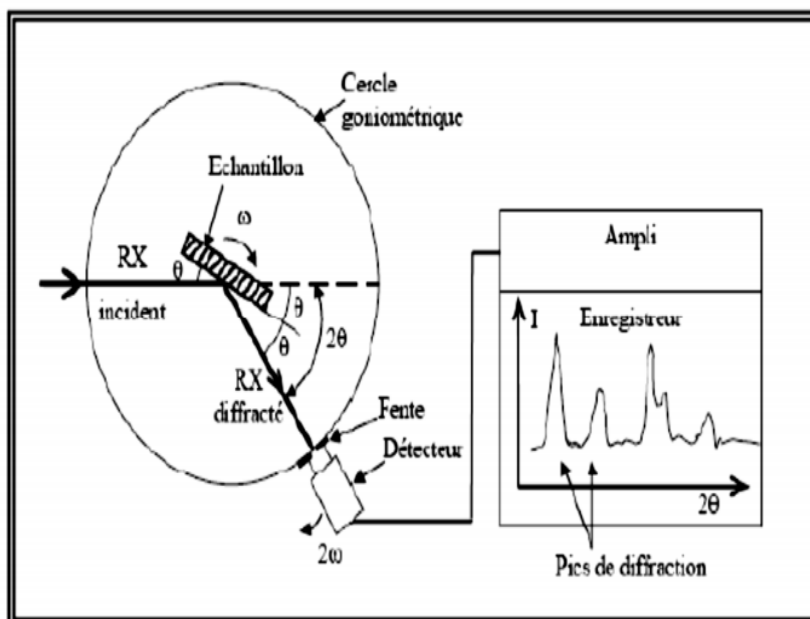


Figure 2.15 : Schéma de principe d'un diffractogramme[92]

Les positions et les intensités des pics de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données. L'analyse des spectres de diffraction des rayons X permet d'obtenir les informations suivantes:

- Les phases cristallines (positions des pics)
- La finesse du pic renseigne sur la qualité cristalline.
- Le nombre de pics donne des indications sur le caractère mono ou polycristallin.
- La largeur à mi-hauteur des pics permet de mesurer la taille des grains.



Figure 2.16 : Goniomètre de la marque Bruker-AXS type D8[93].

2.3.2 Détermination des propriétés structurales :

- Détermination de la taille des grains

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffractions de rayons X. Comme schématisé sur la Fig.2.17. La taille D des cristallites est calculée en utilisant la formule de Scherrer[94-95] :

$$D = \frac{(0.9.\lambda)}{\Delta(2\theta).\cos \theta_{hkl}} \dots\dots\dots (2.2)$$

Où D est la taille des grains ([D]=nm), λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, $\Delta(2\theta) = \beta$ est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et θ_{hkl} est la position du pic de diffraction considéré. Les distances sont exprimées en (Å) et les angles en radian.

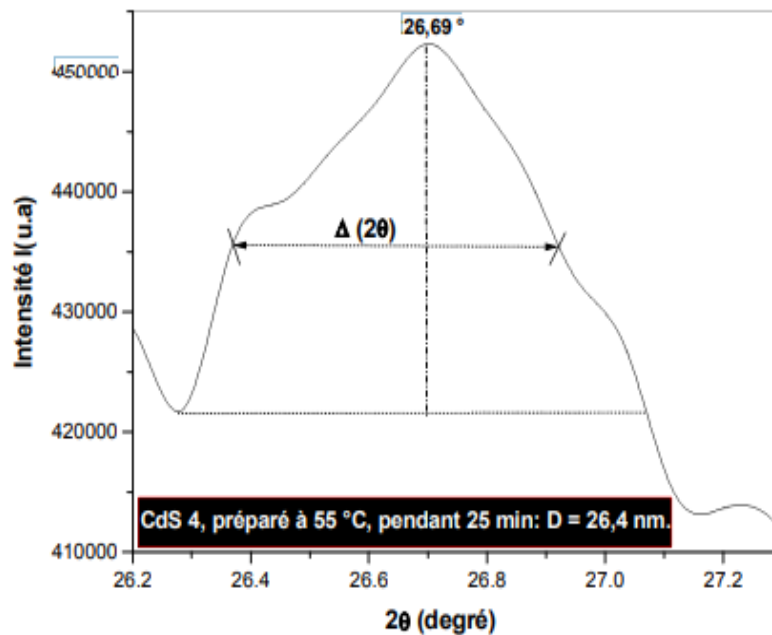


Figure 2.17: Détermination de la taille des grains à partir de la mesure de la largeur à mi-hauteur (β) d'une raie de diffraction X selon la méthode de Scherrer.

2.3.3 Spectroscopie Raman :

Spectroscopie Raman est un phénomène optique découvert en 1928, par les physiciens Chandrashekhara Venkata Râman et Leonid Mandelstam, indépendamment l'un de l'autre. Cette technique a été largement diffusée dans l'industrie et la recherche avec l'apparition et la diminution des coûts des lasers. L'effet Raman cohérent est très utilisé en spectroscopie car il permet l'étude analytique d'un petit volume. Le rayon exciteur et le rayon excité peuvent avoir la même géométrie, mais doivent être temporellement incohérents [96].

La spectroscopie non destructive permet de caractériser la composition moléculaire et la structure externe d'un matériau. Qui exploite le phénomène physique selon lequel un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière y circulant. Ce décalage en fréquence dit l'effet Raman correspond à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu, et donne des informations sur le substrat lui-même. On envoie un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et la lumière diffusée est analysée après avoir été recueillie par une autre lentille et envoyée dans un monochromateur permettant de mesurer son intensité grâce à un détecteur (monocanal de type photomultiplicateur ou CPM, multicanal de type CCD). Lorsque le champ électrique d'une excitation laser interagit avec le milieu à l'étude il se produit un transfert d'énergie du champ vers la molécule et un moment dipolaire P est induit :

$$P = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \dots\dots\dots (2.3)$$

Où α est la polarisabilité, E_0 l'amplitude de vibration du champ et ν_0 la fréquence du laser.

Cette technique est complémentaire à la spectroscopie infrarouge. Les deux permettent d'étudier les modes vibrationnels d'une molécule, mais les règles de sélection pour les deux spectroscopies peuvent être différentes selon la symétrie moléculaire. Aux molécules avec un centre de symétrie, aucun mode vibrationnel n'est observable à la fois aux deux spectroscopies. Certains modes sont actifs au Raman seulement et d'autres à l'infrarouge seulement [97].

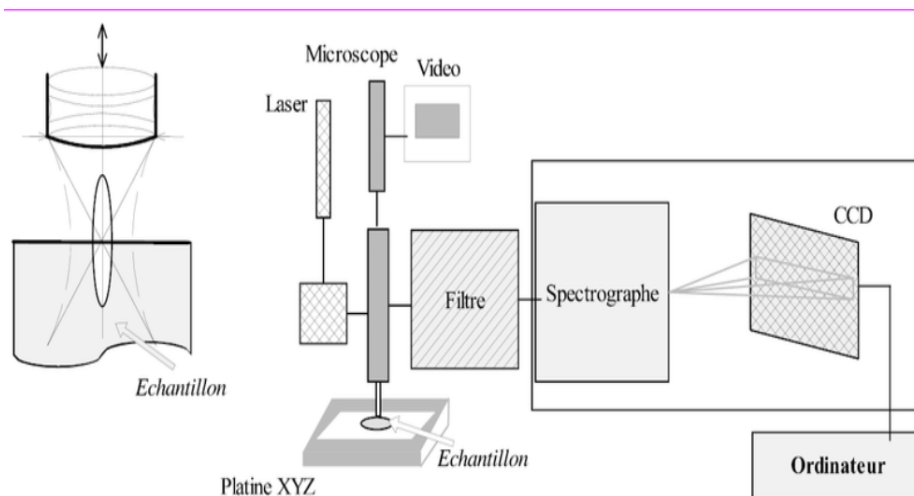


Figure 2.18 : Spectroscopie Raman

2.3.4 Spectrophotomètre :

Un spectrophotomètre est un appareil qui permet d'effectuer une mesure spectrométrique de l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée ou sur une région donnée du spectre. Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des substances en solution, à condition de se placer à la longueur d'onde à laquelle la substance absorbe les rayons lumineux. C'est pourquoi la longueur d'onde est réglée en fonction de la substance dont on veut connaître la concentration. D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance A_λ est fonction de la concentration C de la solution, du coefficient d'absorption molaire ϵ_λ et de la longueur de solution à traverser L , où $\frac{I}{I_0}$ est la transmittance de la solution.

$$A_\lambda = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon_\lambda \cdot l \cdot C \dots\dots\dots (2.4)$$

Le suivi dans le temps de l'absorption est une méthode de caractérisation de la vitesse de réactions chimiques. Un balayage en fréquence permet de caractériser l'espèce présente en solution en remontant à la nature de la transition énergétique considérée.

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Le principe de fonctionnement est représenté sur la Fig.2.19, on peut tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et proche de l'infrarouge (200-800nm). Il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de bande interdite, l'énergie d'Urbachet l'indice de réfraction. [98][99]

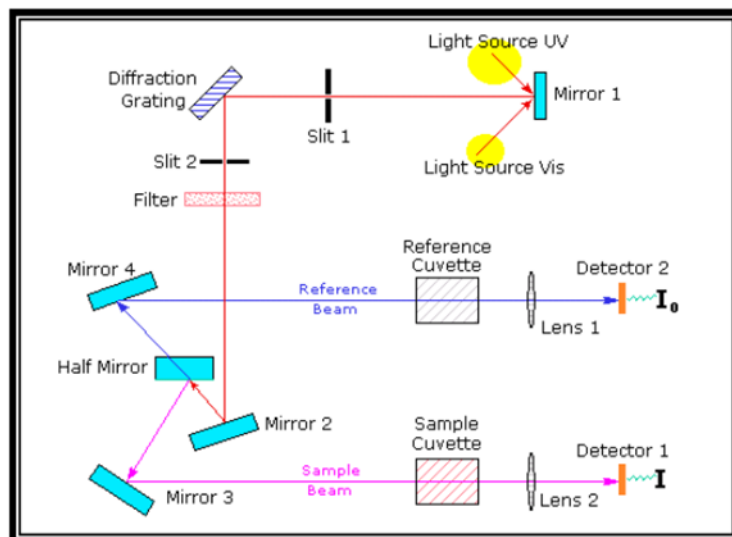


Figure 2.19: schéma représente le principe spectrophotomètre UV-Visible.

2.3.5 Analyse de spectre de FTIR :

FTIR (Fourier Transform InfraRed)[100], est une technique utilisée pour obtenir un spectre d'absorption ou d'émission infrarouge d'un solide, d'un liquide ou d'un gaz. Un spectromètre FTIR recueille simultanément des données à haute résolution spectrale sur une large gamme d'énergie. Il présente un avantage par rapport à un spectromètre dispersif, qui mesure l'intensité sur une gamme étroite de longueurs d'onde à la fois. Le terme "spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier" vient du fait qu'une transformée de Fourier (un processus mathématique) est nécessaire pour convertir les données brutes en la situation réelle d'un spectre.

2.3.6 Le microscope électronique à balayage :

MEB : La microscopie électronique à balayage ou SEM (Scanning Electron Microscopy) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. S'appuyant sur les travaux de Max Knoll et Manfred von Ardenne dans les années 1930, la MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique, dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide[101].

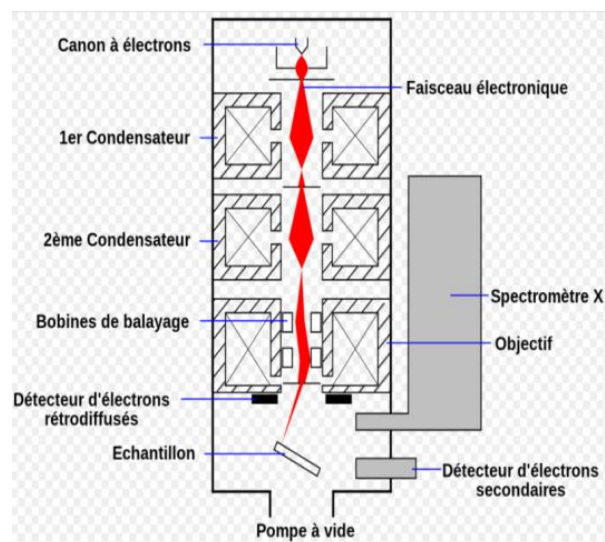


Figure 2.20 : Schéma représente le principe MEB

En microscopie électronique, le faisceau lumineux est remplacé par un faisceau d'électrons primaires qui vient frapper la surface de l'échantillon et les photons réémis sont remplacés par tout un spectre de particules ou rayonnements [101] :

- électrons secondaires,
- électrons rétrodiffusés,

- électrons Auger,
- rayons X.

Les électrons secondaires possèdent généralement une faible énergie (environ 50 eV). Chaque électron primaire peut créer un ou plusieurs électrons secondaires. De par cette faible énergie, les électrons secondaires sont émis dans les couches superficielles proches de la surface. On peut ainsi facilement collecter un grand nombre de ces électrons et obtenir des images de bonne qualité avec un bon rapport signal/bruit et une résolution de l'ordre de 40 Å pour un faisceau de 30 Å de diamètre. Étant donné qu'ils proviennent des couches superficielles, les électrons secondaires sont très sensibles aux variations de la surface de l'échantillon. La moindre variation va modifier la quantité d'électrons collectés. Ces électrons permettent donc d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon.

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons résultant de l'interaction des électrons du faisceau primaire avec des noyaux d'atomes de l'échantillon et qui ont réagi de façon quasi élastique avec les atomes de l'échantillon. Ces électrons récupérés ont donc une énergie relativement élevée, allant jusqu'à 30 keV, énergie beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires. Ils peuvent être émis à une plus grande profondeur dans l'échantillon. Ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Cette particularité sera utilisée pour l'analyse en électrons rétrodiffusés. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillantes que d'autres, c'est le contraste de phase. Cette méthode permettra de mesurer l'homogénéité chimique d'un échantillon et permettra une analyse qualitative.

Les électrons Auger possèdent une très faible énergie et sont caractéristiques de l'atome qui les a émis. Ils permettent ainsi d'obtenir des informations sur la composition de l'échantillon et plus particulièrement de la surface de l'échantillon ainsi que sur le type de liaison chimique, dans la mesure évidemment où le MEB est équipé d'un détecteur d'électrons réalisant une discrimination en énergie. Ce sont des MEB spécialisés qui sont équipés d'analyseurs en énergie. On parle alors d'« analyse Auger » ou de « spectrométrie Auger ». Le niveau de vide des microscopes électroniques Auger doit être bien meilleur que pour les MEB ordinaires, de l'ordre de 10^{-10} Torr.

L'électron primaire à haute énergie peut ioniser un atome à une couche interne. La désexcitation, le remplissage de l'ordre énergétique de la structure électronique, se produit

avec émission de rayons X. L'analyse de ces rayons permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome.

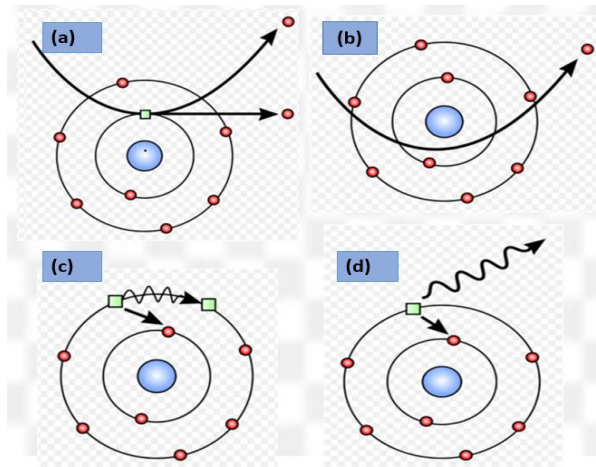


Figure 2.21 : Représentation de l'interaction électronique avec un atome, a)- électrons secondaires, b)- électrons rétrodiffusés, c)- électrons Auger, et d)- rayons X [101]

2.3.7 Microscope à force atomique :

Le microscope à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy) [102] est un type de microscope à sonde locale permettant de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon. Inventé en 1985, par Gerd Binnig, Calvin Quate et Christoph Gerber, ce type de microscopie repose essentiellement sur l'analyse d'un objet, point par point, au moyen d'un balayage via une sonde locale, assimilable à une pointe effilée. Ce mode d'observation permet alors, de réaliser la cartographie locale des grandeurs physiques caractéristiques de l'objet sondé (force, capacité, intensité de rayonnement, courant...), mais également de travailler dans des environnements particuliers tels que les milieux sous vide, liquides ou ambiants.

La technique AFM exploite l'interaction entre les atomes de l'apex nanométrique d'une pointe et les atomes surfaciques d'un échantillon. Elle permet d'analyser des zones allant de quelques nanomètres à quelques microns de côtés et de mesurer des forces de l'ordre du nano newton. Le microscope à force atomique permet donc de balayer la surface d'un échantillon grâce à une pointe très fine, positionnée à l'extrémité libre d'un micro-levier flexible, pouvant se déplacer dans toutes les directions de l'espace, grâce à un tube piézoélectrique. L'analyse des flexions du micro-levier permet de déterminer l'exact parcours de la pointe, ainsi que la mesure des forces d'interactions intervenant entre elle et l'échantillon.

La microscopie à force atomique se décline sous trois modes principaux qui sont :

- le mode contact ;
- le mode contact intermittent ou mode Tapping ;
- le mode non contact.

Le mode contact consiste à utiliser les forces répulsives : la pointe appuie sur la surface, elle est donc repoussée du fait du principe de Pauli, et le levier est dévié. La rétroaction s'effectue sur la mesure de la direction de la déviation.

Le mode Tapping, de loin le plus utilisé, consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance, avec une certaine amplitude. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude décroît (parce que la fréquence de résonance change). La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier. La rétroaction s'effectue soit sur la déviation soit sur la fréquence de résonance.

Chapitre 03:

Résultats et discussions

Introduction

L'objet de ce chapitre est de présenter la partie expérimentale et les résultats obtenus dans ce travail concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces de disulfure de fer (FeS_2) déposées par électrodéposition. Nous discutons l'effet de paramètre $t_{\text{dépôt}}$ (variation de temps de dépôt)

3.1 Partie expérimental

3.1.1 Préparation du substrat et de la solution de dépôt

Les films de disulfure de fer sont déposés sur un substrat de silicium (100) de type N avec une résistivité de 0,5-3 $\Omega\cdot\text{cm}$ et une épaisseur de 370 μm . Tous les substrats sont, dans un premier temps, immergés dans une solution $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ concentré 4:1 pendant 20 min à 80°C, puis dans une solution de $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ 1:1 pendant 20 min à température ambiante. Enfin, les substrats sont émergés dans une solution d'HF à 10% à température ambiante pendant 1 min. Tous les processus chimiques ont été complétés par un rinçage dans l'eau déminéralisée, désionisée et un séchage dans l'azote N_2 pur. Ensuite, un dépôt par bain chimique a été effectué pour déposer les films de FeS_2 assisté par le courant de polarisation < 1500 mA. Tout d'abord, le milieu aqueux était composé d'ammonium ferreux hydraté $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ comme source de cations, de thioacétamide, ou thiourée qui est un composé organo-soufré de formule $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$, thiosulfate de sodium Na_2SO_4 est utilisé comme source d'anions, et d'acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) comme agent complexant. L'agent complexant est un composant important du bain chimique, car il a grandement influencé les propriétés structurales et électro-optiques du film mince. Tous les précurseurs ont été préparés, avec des molarités fixes, par des techniques standard. Une quantité de cluster FeSen poudre a été ajoutée pour assurer la satisfaction des besoins en composés chimiques. Le pH de la solution a été ajusté à 2,5 en ajoutant de l'acide sulfurique H_2SO_4 et quelque micro goutte de l'acide chlorhydrique. Le bain a été maintenu avec un générateur de potentiel de 5V et la solution a également été vigoureusement agitée. La température a été fixée à 24 °C. Ensuite, nous avons préparé quatre séries d'échantillons en faisant varier le temps de dépôt à 150, 300, 450, et 600 secondes.

Enfin, un procédé de sulfuration est appliqué sur nos échantillons pour subvenir au manque des anions en soufre dans un tube en quartz avec une température de 240 °C pendant 1 heure.



Figure 3.1 : Découpe des substrats en Si (100) par un stylé diamanté.

3.1.2 Montage expérimental de déposition

Le processus de dépôt se passe à l'intérieur d'une hotte aspirante. Le montage comprend un bêcher contenant la solution de déposition, une plaque chauffante servant à chauffer la solution, un agitateur magnétique et le substrat sur lequel se réalise la croissance du film

3.1.3 Principe générale de la déposition par bain chimique

Le dépôt chimique se rapporte au dépôt des films sur un substrat solide par une réaction produite dans une solution aqueuse. Dans la technique CBD, le fait de contrôler le taux des réactions afin de se produire assez lentement est essentiel pour permettre au FeS_2 de se former sur le substrat. Le taux de réaction peut être contrôlé par le temps de dépôt.

T1 =150 s T2 = 300 s T3= 450 s T4=600 s)-



Figure 3.2 : Photo des quatre échantillons de FeS_2 préparés par bain chimique assisté par un courant de polarisation avant le procédé de sulfuration.

3.2 Partie résultats

3.2.1 Spectres DRX :

La figure 3.3 présente les spectres de diffraction des rayons X dans une plage d'angle $10 < 2\theta < 70^\circ$ des films préparés à une température ambiante et différents temps de dépôt : $t_1 = 150s$, $t_2 = 300s$, $t_3 = 450s$, (d) : $t_4 = 600s$.

Les spectres DRX montrent que les films déposés à t_1 , t_2 et t_3 présentent un pic de diffraction localisé à 28° qui correspond au plan (111) de la phase cubique. Pour l'ensemble des films le pic de diffraction est d'une faible intensité ceci est dû au fait que les films obéissent à la règle de l'alternance des couches déposées pendant le process de croissance, Voir les photos MEB.

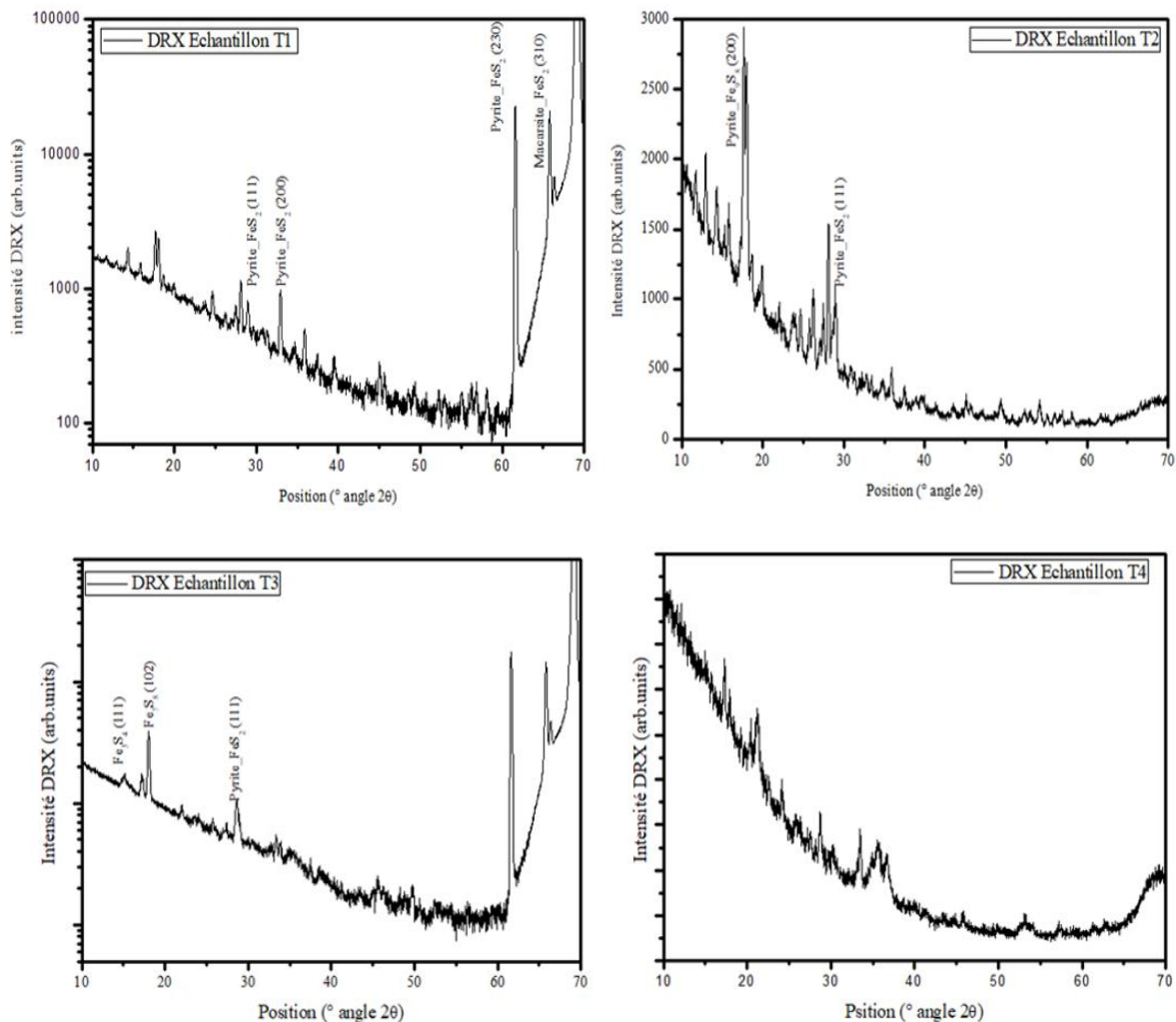


Figure 3.3 : Spectres de diffraction de rayon X des échantillons de FeS₂, déposés à t_1 , t_2 , t_3 et t_4 .

Le spectre XRD du premier échantillon à t_1 montre une structure polycristalline, présentant des pics de trois plans réticulaires de pyrite (111), (200), (230) indiquant la présence de la phase cubique et un pic de plan (310) de marcassite à haute intensité. Tandis que dans le deuxième échantillon, à t_2 , un nouveau pic de phase mackinawite Fe_9S_8 (200) apparaît en plus à côté d'un pic à (111) qui est lié à la phase de pyrite. Ce pic indique que le processus de déposition suit le mode ion par ion et a tendance à promouvoir l'orientation préférée pour la croissance.

Dans le troisième échantillon, une phase greigite de Fe_3S_4 , une mackinawite de Fe_9S_8 et la phase pyrite FeS_2 existent et correspondent aux plans (111), (102) et (111), respectivement. On conclut par la diffraction des rayons X que le film préparé était poly cristallin composé principalement de pyrite FeS_2 de marcassite FeS_2 , de Fe_3S_4 et mackinawite.

Dans le dernier échantillon, à t_4 , le spectre de diffraction du film déposé à 600s montre que le film possède une épaisseur importante du fait que la couche superficielle n'est pas bien cristallisée.

3.2.2 Spectre d'Analyse Raman :

La spectroscopie Raman nous permet d'identifier les molécules vibration et d'étudier la liaison chimique et les liaisons intermoléculaires, donc, tous des échantillons ont été analysés à toutes les étapes, du dépôt au recuit mécanique de la formation et essayer de comprendre le comportement matériel. La structure de pyrite a 12 atomes dans la cellule primitive, 4 atomes de fer et 8 atomes de soufre. Ceci la configuration permet 3 modes acoustiques et 33 modes de vibrations optiques [103] [104]. Ce raccord permet le calcul de la constante diélectrique haute fréquence, ce qui calcul de la longueur d'onde optique transversale (TO) et longitudinale (LO) modes. L'atome de fer étant presque deux fois plus lourd que l'atome de soufre, il ne participe presque pas dans les vibrations Raman. Le centre d'inversion étant au milieu, les deux atomes de soufre du les haltères doivent se déplacer dans des directions opposées avec la même amplitude pendant que Fe reste immobile [105].

La Fig3.4, présente les spectres de diffusion Raman, les échantillons obtenus sont préparés à différents temps de dépôt.

Pour les films de FeS₂ déposés à 150 s, 300 s et 600s, Le spectre Raman n'est pas atteint en eux.

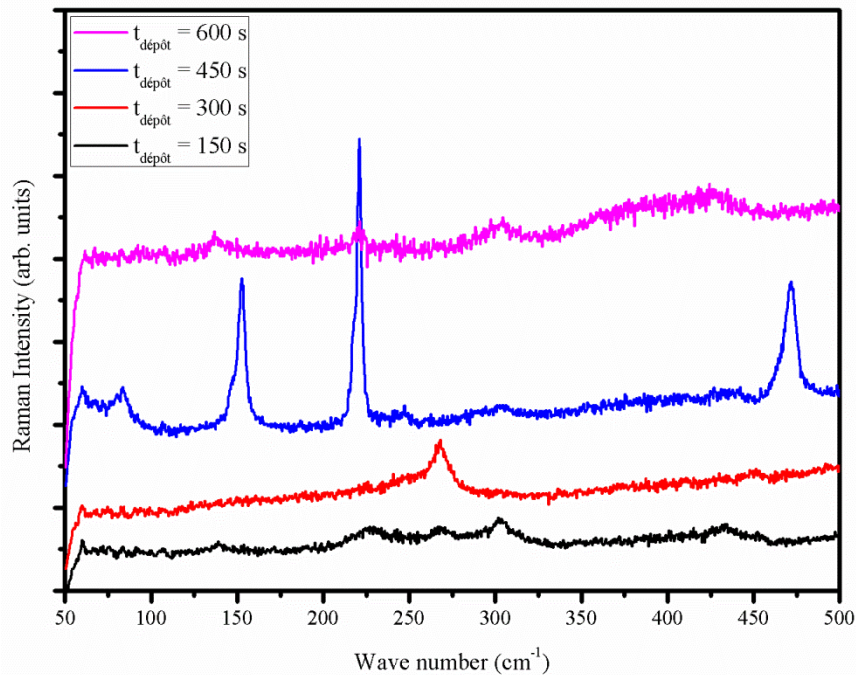


Figure 3.4 : Spectres Raman dans la gamme de nombres d'ondes de 50 à 500 cm⁻¹ d'un échantillon.

Pour les films de FeS₂ déposés à 450 s, On observe trois vibrations principales à 150 ,225 et 475 cm⁻¹ sont présents. Le pic le plus élevé à 225 cm⁻¹; les deux atomes de soufre du paire d'haltères effectuer un étirement sur les plans d'haltères et ce mouvement est en phase tout au long le cristal de pyrite de fer. Le deuxième plus élevé à 150 cm⁻¹; les deux atomes de soufre se déplacent dans une direction perpendiculaire au plan de l'haltère. On dit que les phonons sont en libration .Le dernier pointe à 475 cm⁻¹. C'est une combinaison de différentes librations et étirements. Ce dernier mode est triplement dégénéré. Les deux autres pics sont difficiles à remarquer en raison de sa proximité avec un pic plus grand.

3.2.3 Analyse de micrographie MEB :

D'après les résultats précédents du DRX et Raman, il est indiqué que l'échantillon n°3 présentera des structures à analyser plus en profondeur. Nous avons alors sélectionné le film déposé à t = 450 s (Figure.3.5) qui présente une structure en murailles ou de roses de sable réparties sur toute la surface.

Comme l'a montré les Figs. (3.5 a-b), les micrographies MEB résultantes révèlent l'évolution de la croissance du film à travers des couches alternées avec des épaisseurs limitées,

cependant, la morphologie de surface des films est liée au temps de dépôt de t_3 . Sur la Fig. 3.5-a, nous notons la présence de grandes nanoparticules dispersées, qui coalescent entre elles pour former des clusters puis des roses des sables en nano-murailles. De plus, nous notons également l'apparition de structures cubiques réparties irrégulièrement en profondeur du film.

L'observation MEB des échantillons montre que le traitement de sulfuration a une contribution significative sur la formation de la phase pyrite et sur la morphologie de surface. Ceci est mis en évidence par l'apparition des structures cubiques en profondeur mentionnées ci-dessus. Avant le traitement, les échantillons sont moins réguliers, et après le traitement, les films présentent une morphologie de surface plus compacte. L'épaisseur des films tels que déposés a été estimée à $2,76 \mu\text{m}$.

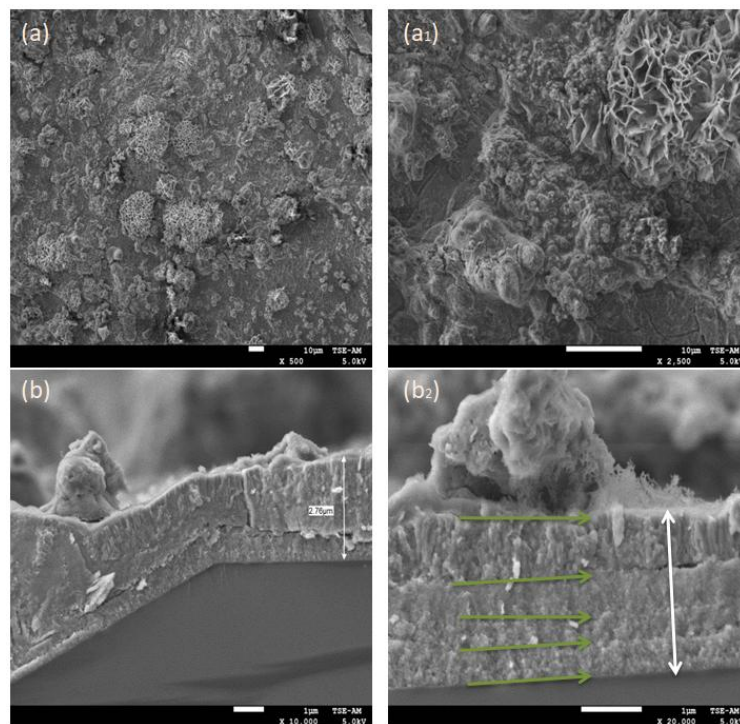


Figure 3.5 : Micrographie MEB, pour un Echantillon $t_{\text{dépôt}} = 450 \text{ s}$

Afin de caractériser davantage nos résultats obtenus, sans les effets du traitement thermique, une analyse de la composition chimique par EDS est également effectuée afin de s'assurer de la formation de liaisons Fe-S. Des pics clairs sont assimilés au fer et au soufre qui sont les éléments chimiques que nous avons déposés. Plus loin, l'analyse FT-IR donnera plus de détails sur les liaisons chimiques formées et les vibrations moléculaires en fonction de leurs fréquences.

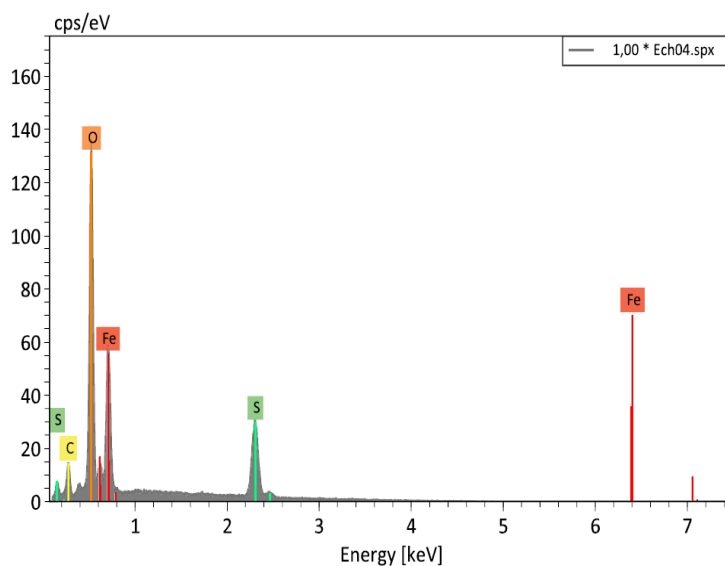


Figure 3.6 : Spectre EDS de film FeS₂.

En littérature scientifique, les films FeS₂ sont souvent élaborés par la méthode de l'électrodéposition de couches de fer suivie par le process de sulfuration. Cependant, des films de FeS ont été déposés sur des substrats de titane dans une solution aqueuse de sulfate de fer (FeSO₄) et de Na₂S₂O₃ avec un rapport molaire de Fe/S 1:2. L'acide sulfurique H₂SO₄ dilué a été utilisé pour contrôler la valeur de pH de la solution. Le film obtenu a été sulfuré à 500 °C en utilisant l'azote N₂ comme gaz porteur, et une conversion chimique de FeS en FeS₂ est effectuée.

D'autres méthodes utilisent des précurseurs à base de Fe₃O₄ en électrodéposition puis un traitement thermique à basse température pour désoxyder le fer et le transformer en films de FeS₂ par le process de sulfuration. Les effets des temps de sulfuration et des pressions de vapeur de soufre sur la structure des films de FeS₂ contribuent d'une manière significative à la formation des nanoparticules de FeS₂ d'une densité intense [106-107].

3.2.4 Spectre FTIR

La figure 3.7 présente les résultats des films FeS₂ déposés à différents temps de dépôt (a) t = 150s ; (b) t = 300s ; (c) t = 450s ; (d) t = 600s.

Les mesures des caractéristiques sont effectuées par l'analyse de FTIR sur les quatre échantillons à 600 cm⁻¹, 960 cm⁻¹, 1110 cm⁻¹ et 1600 cm⁻¹ correspondant à la vibration d'élongation des pics d'absorption et les vibrations de flexion de la liaison Fe-S de FeS₂. Plus précisément, les larges bandes d'absorption de 960 et 1110 cm⁻¹ sont, respectivement,

attribuées aux vibrations d'élongation symétriques de Fe-S et Fe-Fe apparues simultanément. Dans le spectre FTIR de la pyrite, les spectres infrarouges à transformée de Fourier (Fig.3.7) montrent diverses caractéristiques dans la plage des fréquences de 600-1600 cm^{-1} , et larges bandes autour de 960 à 1110 cm^{-1} y compris les modes de transport et d'autres espèces hydroxyles comme $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

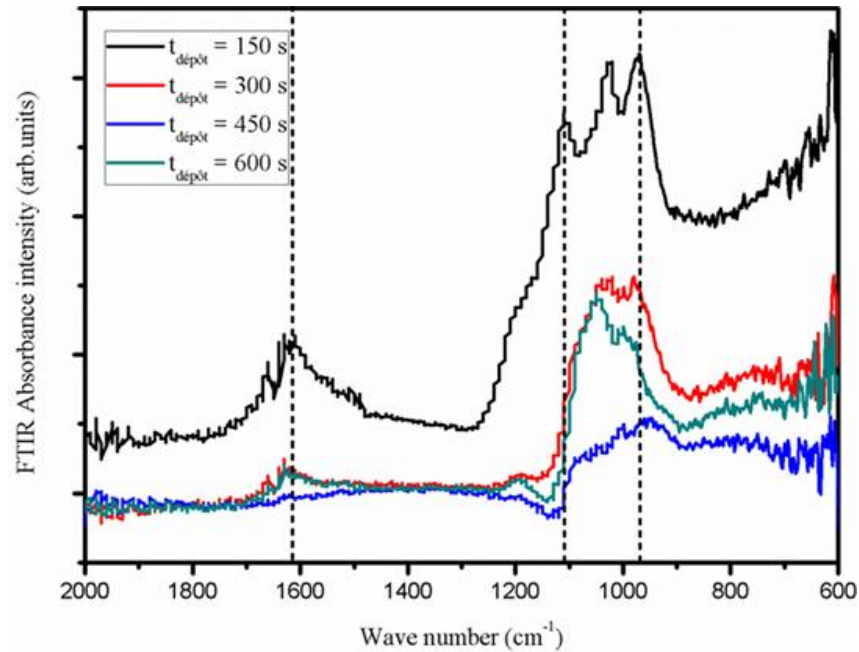


Figure 3.7 : Spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) de FeS_2 à différents temps de dépôt.

Les liaisons Fe-S dans le FeS_2 sont à la limite des interactions entre les dodécaédriques formés par les atomes de soufre et le fer, avec un degré non négligeable de caractère ionique et covalent. Les distributions de densité électronique autour de Fe et S soutiennent la nature polaire covalente des interactions Fe-S. La forte interaction Fe-S dans FeS_2 provoquer un affaiblissement de l'interaction S-S covalente homopolaire [108]. Cette polarisation de surface évidente de Fe-S influe de manière significative l'affinité entre FeS_2 et la molécule d'eau qui se traduit par un caractère hydrophile du FeS_2 une fois est formé et ne dépend pas de manière critique de la taille des particules ou de la caractérisation structurale des particules de pyrite [109].

La figure 3.7 a montré plusieurs pics, reflétant ainsi la nature complexe des films déposés. Le pic à 1612 cm^{-1} est caractérisé par la bande-NH des amines primaires utilisées comme des agents complexant pendant le dépôt de nos couches.

Le recuit de sulfuration, par évaporation d'une poudre de soufre, dans un tube scellé à 340 °C entraîne une quasi-stagnation des spectres infrarouge moyen et lointain (courbe bleue) pour le film à $t = 450\text{s}$. Alors qu'un signal non nul dans la région des fréquences ($900\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$) indique la présence de résidus organiques dans les autres films, il est clair que presque toutes les substances organiques sont décomposées et/ou volatilisées pendant le recuit. Le soufre s'évapore également, et le reste est oxydé en sulfate. Pour un meilleur résultat, le recuit des films dans une atmosphère sous un gaz H_2S (1 atm , 390 °C) convertit les oxydes/sels de fer en pyrite (FeS_2 cubique), comme en témoigne l'apparition de vibrations IR caractéristiques de la pyrite à 292 , 347 et 400 cm^{-1} , contaminée par une petite quantité de marcassite. Les spectres IR moyens des films recuits au H_2S sont complètement dépourvus de caractéristiques. Malheureusement, le gaz H_2S n'est très commode vu que les équipements du centre CRTSE sont adaptés pour les autres gaz.

3.2.5 Propriétés optiques

3.2.5.1 Propriétés optiques (Mesure de la réflectance diffuse)

La figure 3.8 montre la variation de la réflectance en fonction de la longueur d'onde pour des échantillons préparés à différents temps de dépôt. Dans la gamme de longueur d'onde localisée entre 350 et 1400 nm , la réflectance varie entre 6 et 25% .

Ces courbes montrent que la modification de la période de dépôt entraîne une modification des propriétés de films déposés en particulier la réflectance diffuse.

Le spectre de réflectance diffuse est donné sur la figure 3.8 pour mettre l'accent sur l'absorption d'énergie des 4 échantillons. Nous avons observé une forte réflectivité dans la gamme UV-Vis pour ces échantillons, un pic de réflexion d'environ 11% est affiché à une longueur d'onde de 350 nm . La réflexion a été trouvée à $\sim 788\text{ nm}$, ce qui a été attribué au seuil d'absorption. La réflexion diffuse diminue avec le temps jusqu'à son extinction. Le comportement pertinent peut être dû à la formation de nanostructures.

La figure 3.8 est l'évolution de la réflectance diffuse en fonction de la longueur d'onde. Nous avons 4 spectres ayant des allures entre 350 à 750 nm dans la partie visible, nous voyons que pour l'échantillon N°1 la réflectance diffuse est dominante atteignant un taux de

20% contre celle de l'échantillon N° 3 qui est de 6% et évolue jusqu'à 15%. D'autre part et pour les échantillons N° 2 et N° 4, nous avons des spectres équidistants avec une profondeur d'air de 4 %, respectivement. Pour la partie 750nm et 1050 nm, nous observons une cuve d'absorption pour les quatre échantillons. Au-delà, une augmentation est ressentie suivie par un palier de stabilisation à l'exception de l'échantillon N° 4.

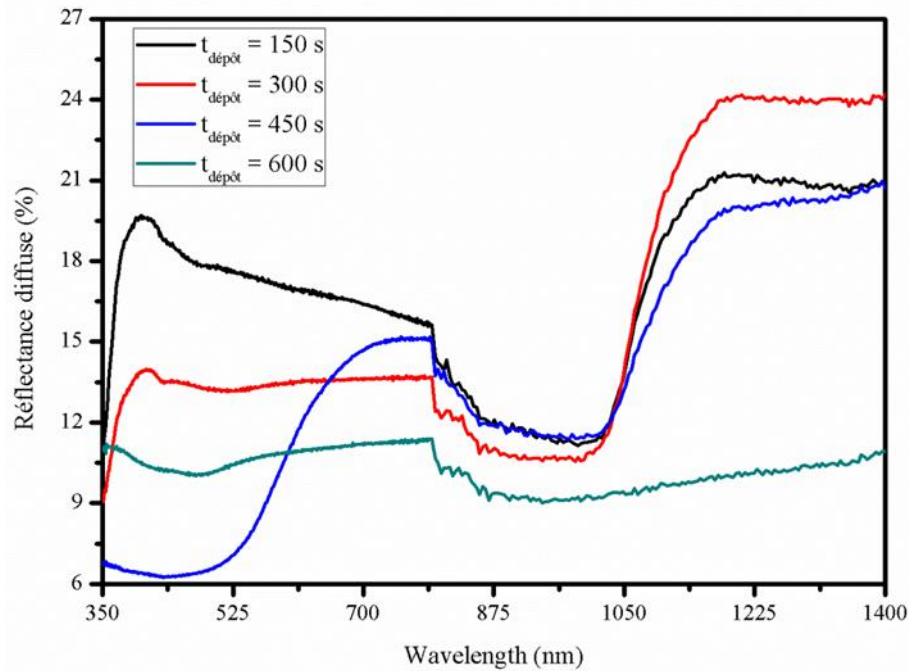


Figure 3.8 : Spectres de la réflectance diffuse en fonction de la longueur d'onde obtenus dans des films préparés pendant différents temps de dépôt

$$A = \frac{[K(h\nu - E_g)]^{n/2}}{h\nu} \dots\dots\dots (3.1)$$

Où ν est la fréquence, h est la constante de Planck, k égale une constante tandis que la valeur de n soit 1 pour les transitions directes et 4 pour les transitions indirectes, respectivement. L'énergie d'écart de bande est obtenue en traçant une ligne de meilleur ajustement sur le graphique $(A h\nu)^{2/n}$ contre $h\nu$ et extrapolation de la ligne pour croiser l'énergie axe à $(A h\nu)^{2/n} = 0$.

Le gapest estimé pour le film de FeS_2 est de $\sim 1,75$ eV. Ce décalage significatif par rapport à la valeur du gap de la pyrite pure de 0,95 eV, pourrait être attribué à l'effet de l'augmentation de taille des grains produit par les nano cristaux dans le film [110] [111].

3.2.5.2 Photoluminescence

A l'excitation de l'échantillon retenu, différentes possibilités peuvent se produire. L'une de ces possibilités est la relaxation radiative (fluorescence). Ou l'électron retourne à l'état fondamental et libère son excès d'énergie sous la forme d'un photon [112]. La longueur d'onde de ce dernier est liée à l'énergie de celui-ci par la formule :

$$E = (h \cdot c) / \lambda \dots \text{avec : } h \cdot c = 1240 \dots \dots \dots (3.2)$$

La figure 3.9 montre la photoluminescence à température ambiante de film de FeS₂ déposé à t=450 s en utilisant un spectromètre de luminescence avec une excitation de 410 nm dans la longueur d'onde de 350 nm à 600 nm. Le spectre PL illustre un large pic d'émission centré à 430 nm, qui est attribué à des transitions optiques entre les niveaux d'énergie occupés et inoccupés des atomes de Fe et de S [113]. Dans ce large domaine, on remarque plusieurs pics relatifs à des défauts qui peuvent être attribués au FeS₂ car il ne s'agit pas d'un composé stoechiométrique parfait, où les défauts ponctuels et les états de surface peuvent induire des émissions PL inhabituelles [114]. Le pic le plus intense se situe à 410 nm avec une énergie de 3,02 eV, en accord avec d'autres travaux [115].

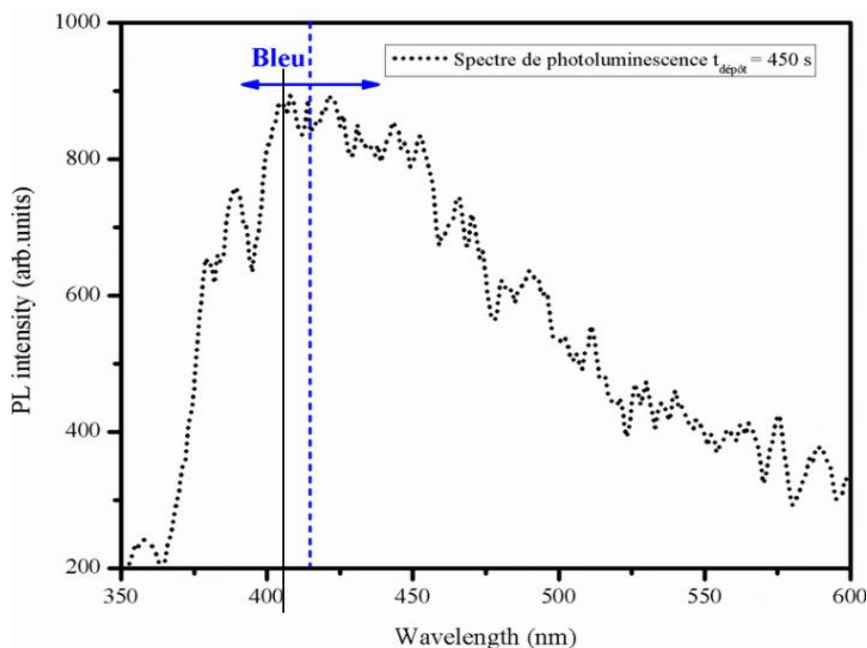


Figure 3.9: Spectre de photoluminescence de l'échantillon de FeS₂ préparé à t = 450s

Certains travaux [116] sur la photoluminescence des couches de la pyrite de fer illustrent deux larges pics d'émission à 630 et 720 nm, qui sont attribués à la recombinaison électron-trou des atomes de Fe et de S, tandis que la deuxième bande est relativement liée à la

formation de lacune en S, respectivement. Pour une application photovoltaïque, il est important de noter qu'une intensité PL élevée indique un taux de recombinaison plus élevé des paires d'électron-trous et une courte durée de vie de l'état de photoluminescence. On observe dans notre cas un changement significatif de la position vers le bleu et de l'élongation des bandes d'émission dans le spectre PL.

De plus, le comportement de la photoluminescence (PL) a son origine près de la surface des matériaux, son analyse est donc un outil puissant pour obtenir des états électroniques discrets près de la surface et des interfaces, des déformations, et des dislocations cristallines. Des travaux ultérieurs rapportent [117] également que les pics de haute intensité sont centrés à ~ 892 nm pour les nanopores de la pyrite, avec une bande interdite de 1,39 eV, qui est en accord avec les résultats UV-vis, la divergence de 0,04 eV dans l'absorption (UV-Vis) et les spectres d'émission (PL) sont attribués au confinement des phonons. Ceci est dû aux interactions des nanoparticules qui devraient affecter les interactions de van der Waals. Les chaînes aromatiques de la benzylamine utilisées pendant le dépôt les empêchant strictement de se déplacer et de s'agglomérer.

Les spectres de photoluminescence des échantillons ont été obtenus pour analyser les processus de séparation et de transfert des charges photo-générées dans les matériaux, en étudiant l'émission de photoluminescence comme produit de la recombinaison des électrons et des trous.

Comme dans notre échantillon, les pics d'émission centrés à ~ 420 nm sont attribués à la recombinaison radiative des électrons et des trous photogénérés [118] [119], ce qui est en accord avec l'émission PL observée dans les couches de pyrite sur les zirconates indiquant également que ce sont des matériaux prometteurs pour les applications optiques et thermo émission.

Cela correspond toutefois aux matériaux présentant une symétrie plus élevée, où la délocalisation des charges est plus importante et favorise une migration plus facile des charges dans la structure, ce qui réduit la probabilité de recombinaison. Par conséquent, les matériaux ayant une structure cristalline plus ordonnée présentent une émission de photoluminescence plus faible, une recombinaison plus faible et une activité photocatalytique plus élevée, laissant les charges disponibles pour participer aux processus d'oxydation et de réduction et favorisant une plus grande efficacité photocatalytique.

Conclusion générale

Notre étude a pour objectif l'élaboration et la caractérisation des couches minces de disulfure de fer (FeS_2) préparées par la technique de déposition par bain chimique CBD. Le choix de cette méthode est fait pour la synthèse de couche mince nanostructurées de disulfure de fer, par l'utilisation de simples méthodes et des équipements à faible coût. Cette technique a été mise au point suite à une large étude bibliographique qui a permis de dresser l'état de l'art de la technique du bain chimique d'une part et des propriétés des films FeS_2 et leurs applications en d'autre part. Le paramètre de dépôt le plus influent est le temps de dépôt.

L'analyse structurale des films de FeS_2 déposés à base du disulfure de fer en fonction du temps de dépôt montre que les films présentent des pics de diffraction assignée aux plans (100), dans la phase cubique.

Le travail expérimental présenté dans le cadre de ce mémoire porte sur l'élaboration FeS_2 (pyrite) par bain chimique à température ambiante. Les caractérisations morphologique et structurale ont été faites par microscopie électronique à balayage, diffraction de rayons X, spectrophotométrie, Photoluminescence, Spectre FTIR, Propriétés optiques et Spectre d'Analyse Raman.

La caractérisation par le DRX montre que les couches minces du FeS_2 obtenu une structure cubique.

Les images de microscopie électronique à balayage de couches minces de FeS_2 ont démontré la présence de nanostructures.

La caractérisation optique par réflectance diffuse a révélé que les films déposés peuvent être un bon matériau d'absorption.

Les spectres de la photoluminescence des films de FeS_2 déposés présentent un pic large centré à 430 nm. Le pic le plus intense localisé 410 nm observé dans le spectre de photoluminescence du film déposé à 450s qui donne une bande gap égale a 3.02 eV.

En conclusion, les films FeS_2 élaborés par CBD peuvent être de bons candidats pour des applications thermoïnique en raison de la taille de ses cristallites qui peuvent générer des émissions par l'application de la température.

Référence :

- [1] Wang, Y., Bai, Y., Xi, J., Liu, M., Li, M., Hong, K., & Sun, Y. Continuous and large-area transition metal disulfides films deposited by pulsed laser/chemical vapor-combined process as a counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Materials Letters*, 201(2017), 216–220. <https://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2017.05.027>.
- [2] Pyrite - HISTOIRE / FORMATION / MINES (mexico-obsidienne.com) <https://sourcedecristal.com/110-formation-pyrite>.
- [3] Haiying Qin., JunkangJia., Longxia Lin., Hualiang Ni., Mudan Wang., Liang Meng., Pyrite FeS₂ nanostructures: Synthesis, properties and applications, *Materials Science & Engineering B* 236–237 (2018) 104–124, <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2018.11.003>.
- [4] Y. Z. Dong., Y.F. Zheng., H. Duan, Y.F. Sun., Y.H. Chen., Formation of pyrite (FeS₂) thin nano-films by thermalsulfuratingelectrodeposition films at different temperature, *Materials Letters* 59 (2005) 2398 – 2402. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.03.025>.
- [5] Victor .Gold Book. Compendium of Chemical Terminology. (1987) .
- [6] Guo, Y.Park, T. Yi, J. W., Henzie, J., Kim, J., Wang, Z., ... Yamauchi, Y. Nanoarchitectonics for Transition-Metal-Sulfide-Based Electrocatalysts for Water Splitting. *Advanced Materials*, (2019). 1807134. <https://doi.org/10.1002/adma.201807134>
- [7] X. Chia, A. Y. S. Eng, A. Ambrosi, S. M. Tan, M. Pumera, *Chem.Rev.* (2015), 115, 11941. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00287>.
- [8] D. Kong, J. J. Cha, H. Wang, H. R. Lee, Y. Cui, *Energy Environ. Sci.* (2013), 6, 3553. <http://dx.doi.org/10.1039/c3ee42413h>.
- [9] Définition | Métal de transition | Futura Sciences (futura-sciences.com)
- [10] Dupont, J., Fonseca, G. S., Umpierre, A. P., Fichtner, P. F. P., &Teixeira, S.R. *Journal of the American Chemical Society*, 124(16), (2002) 4228-4229. <https://doi.org/10.1021/ja025818u>.
- [11] Berry, N., Cheng, M., Perkins, C. L., Limpinsel, M., Hemminger, J. C., & Law, M. Atmospheric-Pressure Chemical Vapor Deposition of Iron Pyrite Thin Films. *Advanced EnergyMaterials*, 2(9), (2012) 1124–1135. <http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201200043>.
- [12] S.A. Sorenson, J.G. Patrow, J.M. Dawlaty, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 7736–7747. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.7B03134>.
- [13] R. Wu, Y.F. Zheng, X.G. Zhang, Y.F. Sun, J.B. Xu, J.K. Jian, *J. Cryst. Growth* 266 (2004) 523–527.

- [14] Milan Rieder., John C. Crelling., Ondřej Šustai, Milan Drábek, Zdeněk Weiss et Mariana Klementová, «Arsenic in iron disulfides in a brown coal from the northbohemian basin, Czech Republic», dans *International Journal of Coal Geology*, ICSD No. 109-377. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2006.07.003>.
- [15] André AUTHIER, « OPTIQUE CRISTALLINE - Diffraction par les cristaux », *Encyclopædia Universalis* [en ligne], consulté le 29 juillet 2021. URL : <https://www.universalis.fr/encyclopedie/optique-cristalline-diffraction-par-les-cristaux/>
- [16] LEROUX A., TOUBEAU P, Importance des minéraux accessoires des sols traités, XVe Congr. Ass. Inter. G (1986).
- [17] LEROUX A., TOUBEAU P. Mise en évidence du seuil de nocivité et du mécanisme d'action des sulfures au cours d'un traitement à la chaux, IXe Congrès de géotechnique, Bangkok (1987).
- [18] X.-H. Wang, T. Huang, F. Huang, S.-N. Zhang, Y. Wang, C. Gao, *Spectrosc. Spect. Anal.* 31 (2011) 2508–2511. <http://dx.doi.org/10.1021/cr300336e>.
- [19] J. Xia, X. Lu, W. Gao, J. Jiao, H. Feng, L. Chen, *Electrochim. Acta* 56 (2011).6932–6939. <https://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.06.021>.
- [20] D.Y. Wan, B.Y. Wang, Y.T. Wang, H. Sun, R.G. Zhang, L. Wei, *J. Cryst. Growth* 257 (2003)286–292. [https://www.researchgate.net/deref/http%3A%2F%2Fdx.doi.org%2F10.1016%2FS0022-0248\(03\)01453-2](https://www.researchgate.net/deref/http%3A%2F%2Fdx.doi.org%2F10.1016%2FS0022-0248(03)01453-2).
- [21] B. Ouertani, J. Ouerfelli, M. Saadoun, H. Ezzaouia, B. Bessais, *Thin Solid Films* 516 (2008) 8584–8586. <https://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2008.06.015>.
- [22] S. Huang, X. Liu, Q. Li, J. Chen, *J. Alloys. Compd.* 472 (2009) L9–L12. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.06.051>.
- [23] D.Y. Wan, Y.T. Wang, B.Y. Wang, C.X. Ma, H. Sun, L. Wei, *J. Cryst. Growth* 253 (2003) 230–238. <https://dx.doi.org/10.1179/143307511X13109310554805>.
- [24] Y.-H. Liu, Y. Wang, L. Meng, *J. Inorg. Mater.* 22 (2007) 143–147.
- [25] H. Duan, Y.F. Zheng, Y.Z. Dong, X.G. Zhang, Y.F. Sun, *Mater. Res. Bull.* 39 (2004) 1861–1868. <https://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.06.012>.
- [26] D. Wang, Q. Wang, T. Wang, *CrystEngComm* 12 (2010) 3797.
- [27] J. Puthussery, S. Seefeld, N. Berry, M. Gibbs, M. Law, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 716–719. <https://dx.doi.org/10.1021/ja1096368>.
- [28] Y. Bi, Y. Yuan, C.L. Exstrom, S.A. Darveau, J. Huang, *Nano Lett.* 11 (2011) 4953–4957. <https://dx.doi.org/10.1021/nl202902z>.

- [29] M. Caban-Acevedo, M.S. Faber, Y.Z. Tan, R.J. Hamers, S. Jin, Synthesis and Properties of Semiconducting Iron Pyrite (FeS₂) Nanowires, *NanoLett.* 12 (2012) 1977–1982. [dx.doi.org/10.1021/nl2045364](https://doi.org/10.1021/nl2045364).
- [30] H.A. Macpherson, C.R. Stoldt, *ACS Nano* 6 (2012) 8940–8949.
- [31] M. Wang, C. Xing, K. Cao, L. Zhang, J. Liu, L. Meng, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 9496–9505. [http://dx.doi.org/10.1039/c5ta06458a](https://doi.org/10.1039/c5ta06458a).
- [32] M. Wang, D. Xue, H. Qin, L. Zhang, G. Ling, J. Liu, Y. Fang, L. Meng, *Mater. Sci. Eng. B* 204 (2016) 38–44.
- [33] J.R. Ares, A. Pascual, I.J. Ferrer, C.R. Sanchez, *Thin Solid Films* 451 (2004) 233–236.
- [34] P.P. Altermatt, T. Kiesewetter, K. Ellmer, H. Tributsch, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 71 (2002) 181–195. [https://www.researchgate.net/deref/http%3A%2F%2Fdx.doi.org%2F10.1016%2FS0927-0248\(01\)00053-8](https://www.researchgate.net/deref/http%3A%2F%2Fdx.doi.org%2F10.1016%2FS0927-0248(01)00053-8).
- [35] J. Oertel, K. Ellmer, W. Bohne, J. Rohrich, H. Tributsch, *J. Cryst. Growth* 198 (1999) 1205–1210.
- [36] I.J. Ferrer, J.R. Ares, C.R. Sanchez, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 76 (2003) 183–188. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00344-6](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00344-6).
- [37] N. Takahashi, T. Sawada, T. Nakamura, T. Nakamura, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 2346–2348. <https://doi.org/10.1039/b003015p>.
- [38] A.K. Raturi, S. Waita, B. Aduda, T. Nyangonda, *Renew. Energy* 20 (2000) 37–43. <https://econpapers.repec.org/scripts/redir.pf?u=https%3A%2F%2Fdoi.org%2F10.1016%2FS0960-1481%252899%252900085-3;h=repec:eee:renene:v:20:y:2000:i:1:p:37-43>.
- [39] N. Takahashi, Y. Nakatani, T. Yatomi, T. Nakamura, *Chem. Mater.* 15 (2003) 1763–1765. <https://doi.org/10.1021/cm0210243>.
- [40] L. Meng, Y.H. Liu, L. Tian, *J. Cryst. Growth* 253 (2003) 530–538. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01040-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01040-6).
- [41] Y. Z. Dong, Y.F. Zheng, H. Duan, Y.F. Sun, Y.H. Chen, Formation of pyrite (FeS₂) thin nano-films by thermalsulfuratingelectrodeposition films at different temperature, *Materials Letters* 59 (2005) 2398 – 2402. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.03.025>.
- [42] X. Liu, J.Y.L. Ho, M. Wong, H.S. Kwok, Z.J. Liu, *RSC Adv.* 6 (2016) 8299–8305. <https://doi.org/10.1021/cm0210243>.
- [43] T. Biegler, D.A. Swift, *Electrochim. Acta* 24 (1979) 415–420. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(79\)87029-2](https://doi.org/10.1016/0013-4686(79)87029-2).

- [44] Biegler, T., & Swift, D. A. Anodic behaviour of pyrite in acid solutions. *Electrochimica Acta*, 24(4), (1979) 415–420. doi:10.1016/0013-4686(79)87029-2.
- [45] E. Peters, H. Majima, *Can. Metall. Quart.* 7 (1968) 111–117.
- [46] L.K. Bailey, E. Peters, *Can. Metall. Quart.* 15 (1976) 333–344.
- [47] T. Nagai, H. Kiuchi, *J. Inst. Min. Met. Japan* 91 (1975) 547. https://doi.org/10.2473/shigentosozai1953.91.1050_547.
- [48] B.F. Giannetti, S.H. Bonilla, C.F. Zinola, T. Raboczkay, *Hydrometall.* 60 (2001) 41–53. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00158-4](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00158-4).
- [49] Y. Liu, Z. Dang, P. Wu, J. Lu, X. Shu, L. Zheng, *Ionics* 17 (2010) 169–176.
- [50] SMITH, F. G. *Amer. Min.* (1942) 27, 1.
- [51] GV Sin'ko, NA Smirnov *J. Phys. : Condens. Matière*, 12 (2002) 6989 – 7005.
- [52] J. Zou, J. Gao, *Mat. Sci. Forum* 610–613 (2009) 459–462.
- [53] W.E. Buhro, V.L. Colvin, *Nat. Mater.* 2 (2003) 138-139. <https://doi.org/10.1038/nmat844>.
- [54] C. Wadia, Y. Wu, S. Gul, S.K. Volkman, J.H. Guo, A.P. Alivisatos, *Chem. Mater.* 21 (2009) 2568-2570.
- [55] B. Yu, Y. Yongbo, L.E. Christopher, S.A. Darveau, J. Huang, *Nano Lett.* 11 (2011) 4953-4957.
- [56] L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 4403-4409. <https://doi.org/10.1063/1.447218>.
- [57] F. Bresme, M. Oettel, *J. Phys. Condens. Matt.* 19 (2007) 413101. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/41/413101>.
- [58] P. Pieranski, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 569. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.569>.
- [59] Owen .WillansRichardson. *The Nobel Prize in Physics*, Fondation Nobel, (1928), 15 juin 2010.
- [60] CHRISTIAN UHLIG, EKREM GUENES, ANNE S. SCHULZE, MATTHIAS T. ELM, PETER J. KLAR, and SABINE SCHLECHT. *Nanoscale FeS₂ (Pyrite) as a Sustainable Thermoelectric Material*. *Journal of ELECTRONIC MATERIALS* (2014) doi: 10.1007/s11664-014-3065-x.
- [61] J.-L. Vignes., G. André., *Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux*, Société chimique de France, 8e éd. (2009).
- [62] N, bouhssira, «Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc par Evaporation», Thèse de magister université Mentouri (2005).

- [63] L.Y. Huang, F. Wang, Z.J. Luan, L.A. Meng, *Mater. Lett.* 64 (2010) 2612–2615.<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.08.070>.
- [64] S. Seefeld, M. Limpinsel, Y. Liu, N. Farhi, A. Weber, Y.N. Zhang, N. Berry, Y.J. Kwon, C.L. Perkins, J.C. Hemminger, R.Q. Wu, M. Law, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 4412–4424.<https://doi.org/10.1021/ja311974n>.
- [65] S. Nakamura, A. Yamamoto, *Sol. Energ. Mat. Sol. C* 65 (2001) 79–85.[https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(00\)00080-5](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00080-5).
- [66] L. Hou, Y. Liu, L. Meng, *J. Funct. Mater.* 36 (2005) 1251–1256.
- [67] L. Samad, M. Caban-Acevedo, M.J. Shearer, K. Park, R.J. Hamers, S. Jin, *Chem. Mater.* 27 (2015) 3108–3114.<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00664>.
- [68] S. Shukla, L. Nguyen Huu, P.P. Boix, T.M. Koh, R.R. Prabhakar, H.K. Mulmudi, J. Zhang, S. Chen, C.F. Ng, C.H.A. Huan, N. Mathews, T. Sritharan, Q. Xiong, *ACS Nano* 8 (2014) 10597–10605.<https://doi.org/10.1021/nn5040982>.
- [69] S. Kar, S. Chaudhuri, *Chem. Phys. Lett.* 398 (2004) 22–26.<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.09.028>.
- [70] A. Kirkeminde, B.A. Ruzicka, R. Wang, S. Puna, H. Zhao, S. Ren, *A.C.S. Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 1174–1177.<https://doi.org/10.1021/am300089f>.
- [71] Y. Hu, Z. Zheng, H. Jia, Y. Tang, L. Zhang, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 13037–13042.<https://doi.org/10.1021/jp803726c>.
- [72] M.-L. Li, Q.-Z. Yao, G.-T. Zhou, X.-F. Qu, C.-F. Mu, S.-Q. Fu, *Cryst Eng Comm* 13 (2011) 5936.<https://doi.org/10.1039/C1CE05478C>.
- [73] Y. Tao, K. Rui, Z. Wen, Q. Wang, J. Jin, T. Zhang, T. Wu, *Solid State Ionics* 290 (2016) 47–52.
- [74] http://www.pulvérisation.fr/cathodique/ymj02_chlword4.htm.
- [75] Andrieu, Stéphane.« Introduction aux couche mince et réseaux : Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides – Brasov », Ecole Franco-Roumaine (2003).
- [76] G. K. Wehner, *Phys. Rev.* (1971) pp.690.<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.27.690>.
- [77] L. Baghriche, « Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc ».(2015).
- [78] Jan-Otto Carlsson and Peter M. Martin,« Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition), Science, Applications and Technology», (2010) 314-363, <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2031-3.00007-7>.

- [79] LeithSamad, Miguel Cabán-Acevedo, Melinda J. Shearer, Kwangsuk Park, Robert J. Hamers, Song Jin, «Direct chemical vapor deposition synthesis of phase-pure iron pyrite (FeS₂) thin films, Chem. Mater». 27 (2015) 3108–3114 <https://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00664>.
- [80] Ben,Meester, LiesbethReijnen, Albert Goossens, JoopSchoonman, Synthesis of Pyrite (FeS₂) Thin Films by LowPressure MOCVD, Chemical Vapor Deposition 6(3) (2000) 121–128.<https://doi.org/10.1002/%28SICI%291521-3862%28200006%296%3A3%3C121%3A%3AAID-CVDE121%3E3.0.CO%3B2-S>.
- [81] D. M. Schleich and H. S. W. Chang, Iron pyrite and iron marcasite thin films prepared by low pressure chemical vapor deposition, Journal of Crystal Growth 112 (1991) 737—744.[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(91\)90130-W](https://doi.org/10.1016/0022-0248(91)90130-W).
- [82] Thomas, C. Hopfner, K. Ellmer, S. Fiechter, H. Tributsch, Growth of FeS₂ (pyrite) thin films on single crystalline substrates by low pressure metalorganic chemical vapour deposition, Journal of Crystal Growth 146 (1995) 630- 635.<https://doi.org/10.1016/0022-0248%2894%2900528-1>.
- [83] Naoyuki Takahashi, Takuma Yatomi, Takato Nakamura, Crystal quality, electrical and optical properties of single crystal pyrite films prepared by chemical vapor deposition under atmospheric pressure, Solid State Sciences 6 (2004) 1269–1272.<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2004.07.029>.
- [84] J.Livage,M.Henry,C.Sanchez,Progress in Solid State Chemistry,18(1988)259-341.[https://doi.org/10.1016/0079-6786\(88\)90005-2](https://doi.org/10.1016/0079-6786(88)90005-2).
- [85] Jae-Hyeong Lee. Thin Solid Films 515 (2007) 6089.<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.12.097>.
- [86] J. Liebig, An pharmaz.(1835) 14-134.
- [87] C. Pusher. Dingl. J. (1869) 190- 421.
- [88] J. Emerson- Reynolds. J. Chem. Soc. (1884) 45-162. <https://doi.org/10.1039/CT8844500162>.
- [89] P. K. Nair, M. T. S. Nair, V. M. Garcia, O. L. Arenas, Y. Perra, A. Castillo, I. T. Ayala, O. Gomez- Daza, A. Sanchez, J. Campos, H. Hu. R. Suarez, M. E. Rincon. SolarEnergyMaterials and SolarCells 52 (1998) 313.[doi:10.1016/S0927-0248\(97\)00237-7](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(97)00237-7).
- [90] EmanuelDefay, Thèse de Doctorat ; Institut Nationale des Sciences Appliquées de Lyon.
- [91] F. Ng. Cheng, M. Roshin, Z. H. Gu, T. Z. Fahidy, J. Phys. D. Appl. Phys. 31(1998).<https://doi.org/10.1088/0022-3727%2F31%2F19%2F002>.

- [92] SalihaLiliana, YesmineCaglara, MudjatCaglara, Fahrettin. Yakuphanoglu, *Physica*, E 35 (2006) 131- 138.<https://doi.org/10.1016/j.physe.2006.07.009>.
- [93] BaghrichLilie«Pulvérisation Réactive et Spray Ultrasonique », Université de Constantine (2006).
- [94] L. A. Goodman, *RcA, Rev* 35 (1974) 613.
- [95] C. M. Lampert, *Sol. Energy. Mater.* (1981) 6- 11.[https://doi.org/10.1016/0165-1633\(81\)90047-2](https://doi.org/10.1016/0165-1633(81)90047-2).
- [96] E. Potma et S. Mukamel, dans Ji-Xin Cheng, XiaoliangSunneyXie, « Theory of Coherent Raman Scattering », *Coherent Raman Scattering microscopy* (2016), 610.
- [97] P. Atkins et J. de Paula, *Chimie physique*, 4e éd. française, de Boeck, (2013), 471-475.
- [98] M. Maache, Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse (2005).
- [99] G,Huertas, « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pou des Couches Minces Microbatteries au Lithium», Thèse de doctorat.(2006).
- [100] P. Griffiths et J.A. de Hasseth, Wiley-Blackwell , *Fourier transform Infrared Spectrometry* , 2e éd (2007) (ISBN 978-0-471-19404-0 et 0-471-19404-2). <http://dx.doi.org/10.1021/ja076968d>.
- [101] Joseph Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin, Charles E. Lyman, David C. Joy, Eric Lifshin, L. C. Sawyer, J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis : Third Edition*, Springer Verlag, (1992), 689.<https://doi.org/10.1007/978-1-4615-0215-9>.
- [102] Binnig G, Quate CF, GerberC. Atomic force microscope. *Phys Rev Lett* (1986) 56: 930-3.<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930>.
- [103] C. B. Vining, “An inconvenient truth about thermoelectrics.,” *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 2, (2009) 83–5.<http://dx.doi.org/10.1038/nmat2361>.
- [104] H. J. Goldsmid, *Thermoelectricrefrigeration*. Plenum Press, 1964.
- [105] H. D. Lutz, G. Kliche, and H. Haeuseler, «Lattice Vibration Spectra XXIV*. Far-InfraredReflectionSpectra, Optical and Dielectric Constants, and Effective Charges of the Pyrite Type Compounds FeS₂, MnS₂, MnSe₂, and MnTe₂» *ZeitschriftfürNaturforsch. A*, vol. 36, no. 2, (1981) 184–190.<https://doi.org/10.1515/zna-1981-0212>.
- [106] A. Gomes, J.R. Ares, I.J. Ferrer, M.I.D. Pereira, C. Sanchez, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 1123–1133.[https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(03\)00116-8](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(03)00116-8).

- [107] Y.Z. Dong, Y. Zheng, H. Duan, Y. Sun, Y. Chen, *Mater. Lett.* 59 (2005) 2398–2402. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.03.025>.
- [108] Schmokel, M. S., Bjerg, L., Cenedese, S., Jorgensen, M. R. V., Chen, Y.-S., Overgaard, J., Iversen, B. B. *Chem. Sci.*, 5 (2014), p 1408.
- [109] Rahmen, M. Z., Thy, J., Edvinsson, T. surface polarity ,water adhesion and wettability behaviors of iron pyrite. *Materials Today: Proceedings*, 33 (2020) 2465-2469. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.337>.
- [110] Kotadiya, N.B., Kothari, A.J., Tiwari, D. and Chaudhuri, T.K. Photocon-ducting Nanocrystalline Lead Sulphide Thin Films Obtained by Chemical Bath De-position. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 108,(2012) 819-824. <https://doi.org/10.1007/s00339-012-6974-7>.
- [111] Tohidi, T., Jamshidi-Ghaleh, K., Namdar, A. and Abdi-Ghaleh, R. Compara-tive Studies on the Structural, Morphological, Optical, and Electrical Properties of Nanocrystalline PbS Thin Films Grown by Chemical Bath Deposition Using Two Different Bath Compositions. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 25,(2014) 197-206. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.11.028>.
- [112] M. Davidson and M. Abramowitz, “Optical Microscopy,” 1999.
- [113] N. Ouarab, Electronic and optical performance of Ni-doped FeS₂ nanocrystals for photovoltaic applications, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 115 (2020) 113688-1–8, <https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.113688>.
- [114] F. Retana., B. Kharissov., Y. Pena., I. Gomez., T. Serrano. Effect of complexing agents on properties and stability of FeS₂ nanoparticles. Vol. 17, No. 8, (2020), p. 353-360.
- [115] H. Wu., J. Zhou. Optical properties of anthracene single crystals grown by a simple solution technique. *International Journal of Modern Physics B* Vol. 27, No. 8 (2013) 1350022. <http://dx.doi.org/10.1142/S0217979213500227>.
- [116] J. Wu, L. Liu, S. Liu, P. Yu, Z. Zheng, M. Shafa, Z. Zhou, H. Li, H. Ji, Z. M. Wang, *Nano Lett.* 14(10), (2014) 6002-6009.
- [117] J. Zou, J. Gao, *Mat Sci Forum* (2009) ; 610-613:459–462.
- [118] N. Tiwari, R.K. Kuraria, S.R. Kuraria, R.K. Tamrakar, Mechanoluminescence, photoluminescence and thermoluminescence studies of SrZrO₃:Ce phosphor. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* 8,(2015) 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2014.11.002>.

- [119] V.M. Longo, L.S. Cavalcante, M.G.S. Costa, M.L. Moreira, A.T. De Figueiredo, J. Andrés, J. Varela, E. Longo, First principles calculations on the origin of violet-blue and green light photoluminescence emission in SrZrO₃ and SrTiO₃ perovskites. *Theor. Chem. Acc.* 124, (2009) 385–394. <https://doi.org/10.1007/s00214-009-0628-7>.