République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA - Béjaïa
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

جامعة بجاية
Tasdawit n Bgayet
Université de Béjaïa

Mémoire deMaster

Présenté par :

Khaled MEZIANI

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux.

Thème :

Effet de molécules organiques sur la synthèse et les propriétés physiques de nanoparticules d'Ag_2S

Soutenu le : 01/07/2017

Devant le jury composé de :

Nom&Prénom	**Département d'affiliation**	**Qualité**
BELABBAS Imad	Département de Chimie	Président
BENMERAD Belkacem	Département de Chimie	Examinateur
SOUICI Abdelhafid	Département de Physique	Encadreur

2016-2017

À la mémoire de ma grande mère

Remerciements

Je tiens à exprimer ma reconnaissance, envers mon encadreur Mr ***SOUICI Abdelhafid*** *pour ses précieux conseils, ses encouragements et de m'avoir donné la chance de profiter de sa remarquable compétence, de sa rigueur scientifique et de sa grande expérience, qui resteront un modèle*

J'ai un grand plaisir à remercier Monsieur ***BELABBAS Imad*** *maître de conférences à l'université Abderrahmane Mira de BEJAIA pour avoir accepté d'avoir accepté de présider ce jury.*

Je remercie vivement Monsieur ***BENMERARD Belkacem*** *maître de conférences à l'université Abderrahmane Mira de BEJAIA d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

Je remercie également tous les membres des laboratoires des départements chimie et physiques de l'université Abderrahmane Mira de Bejaïa.

Mes remercîments à tous les membres de l'équipe de ***Mme KEGHOUCHE Nassira*** *du laboratoire de microstructure et défauts dans les matériaux de l'université Mentouri 1 Constantine pour leur analyse par diffraction des rayons X et observations par microscopie électronique à balayage.*

Un grand merci à tous mes amis et à toues les personnes qui m'ont aidé de prés ou de loin, pour la réalisation de ce mémoire.

Enfin mes remerciements les plus sincères vont à mes parents, mes frères et sœurs pour leur aide, leurs encouragements et leur soutien moral, sans oublie le petit Adem.

Sommaire

Introduction générale……..1

Chapitre I : Propriétés physiques des nanoparticules de semi-conducteurs : Etude bibliographique.

I.1. Introduction 3
I.2. Diminution de taille et propriétés physiques des nanomatériaux 5
I.3. Les semi-conducteurs 8
I.3.1. Type de semi-conducteurs 9
I.3.2. Propriété structurale des semi-conducteurs 13
I.4. Semi-conducteur de sulfure d'argent (Ag_2S) 15
I.4.1. Propriétés structurales 15
I.4.2. Propriétés optiques et électroniques d'Ag_2S 18
I.5. Méthode de synthèse des nanoparticules de semi-conducteurs 19
I.6. Applications des nanoparticules 21
I.7.Conclusion……..23

Chapitre II : Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation des nanoparticules de semi-conducteurs d'Ag2S.

II.1. Introduction 24
II.2. Procèdé chimique de synthèse 24
II.3. Mise au point de la synthèse 24
II.3.1. Produits chimiques et matériels utilisés 24
II.3.2. Protocole de synthèse 26
II.4. Partie expérimental et Manipulation 29
II.4.1. Préparation des poudres d'Ag_2S 29
II.4.2. Préparation des solutions diluées d'Ag_2S pour analyse UV-visible 31
II.5. Les techniques de caractérisation 35
II.5.1. Spectrophotométrie UV-Visible 35
II.5.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) 39
II .5.3 Affinement de la méthode de Rietveld 42
II.5.4. Spectroscopie infrarouge ATR (Attenuated Total Reflection) 43

II.5.5. Analyse par microscope électronique à balayage 45
II.6.Conclusion 47

Chapitre III : Nanocristaux de semi-conducteurs d'Ag2S: Résultats et discussion.

III.1. Introduction 48
III.1.Analyse UV-visibles des solutions mères 48
III.2.Nano-cristaux d'Ag_2S synthétisées sans molécules organiques 50
III.2.1. Propriétés optiques des nanocristaux d'Ag_2S : Étude par spectrophotométrie UV-Visible 50
III.2.2.Propriétés structurales 52
III.3.Nano-cristaux d'Ag_2S synthétisées en présence de molécules organiques 55
III .3.1.Synthèse en présence de l'EDTA 55
III.3.1.1.Propriétés optiques : *Analyse par spectrophotométrie UV- Visible* 55
III.3.1.2.Propriétés structurales 59
III.3.2.Synthèse des nanocristaux d'Ag_2S en présence de l'acide acrylique 62
III.3.2.1.Propriétés optiques : Analyse par spectrophotométrie UV- Visible 62
III.3.2.2.Propriétés structurales des nanocristaux d'Ag_2S en présence d'acide acrylique 65
III.4. Propriétés vibrationnelles des nanocristaux d'Ag2S : Analyse par spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en mode ATR 68
III.5.Conclusion 70

Conclusion générale……71

Introduction générale

Le monde a porté un grand intérêt à l'étude des nanosciences au cours des dernières années, après les spéculations de Richard Feynman sur le potentiel des nanoparticules en 1959 on disant qu'il y a plein de place en bas et a mis en évidence l'existence d'un monde miniaturisé[1]. Il suggère à la communauté scientifique un nouvel horizon de recherche dans l'univers de l'infiniment petit. A l'heure actuelle, les nanoparticules envahissent d'ores et déjà notre quotidien, les produits issus de cette nouvelle science commencent à peupler notre présent : textiles antitaches ou à imperméabilité renforcée, crèmes solaires particulièrement protectrices, huiles anti cholestérols et vitres hydrophobes autonettoyantes, etc...[2][3]

La liste des applications est déjà conséquente et elle ne cesse de s'agrandir , cette science commence à révolutionner les domaines les plus sensibles comme la biologie,[4] l'électronique et même la médecine dont les nanotechnologies permettent aux chercheurs d'avoir des moyens supplémentaires pour combattre les maladies les plus virulentes et dangereuses comme les cancers.[5] Cette technologie va apporter le savoir-faire pour développer les moyens de traitements et de diagnostiques à une échelle miniaturisée. Mais ce n'est pas tout, cette science concerne aussi la médecine réparatrice, la recherche sur les nano-implants et les prothèses pourrait aboutir à des applications extraordinaire. [6]

L'intérêt pour l'échelle nanométrique provient du fait que les particules de dimensions nanométriques possèdent des propriétés nouvelles, ne pouvant être obtenues avec le matériau massif, par exemple, dans le domaine des nanoparticules semi-conductrices. [7] En raison de la diminution des dimensions, les niveaux d'énergie présentent un spectre discret qui est intermédiaire entre celui de l'atome et celui de la structure de bande, c'est un effet quantique qui change considérablement les propriétés d'absorption et d'émission de ces nanoparticules. [8]

L'objectif de notre travail est l'élaboration par voie chimique et la caractérisation des nano-cristaux du semi-conducteur d'Ag_2S en présence de deux agents stabilisant ; l'Éthylène Diamine Tétra-Acétique (EDTA) et acide acrylique. Nous allons étudier également l'effet du changement des concentrations des molécules organiques sur les propriétés optiques, structurales et vibrationnelles de ces nanoparticules.

Le manuscrit est subdivisé en trois chapitres :

Au premier chapitre, nous nous somme intéressé à une étude théorique sur les nanoparticules de semi-conducteurs et leurs propriétés optiques et électroniques. Un intérêt particulier est donné aux propriétés physiques des semi-conducteurs. Dans le deuxième chapitre, la méthode de synthèse ainsi que les différentes techniques de caractérisations sont développées. Le dernier chapitre est consacré aux différents résultats de synthèse et de caractérisation des nano-cristaux d'Ag_2S.

Enfin, ce manuscrit s'achève par une conclusion et des perspectives pour la suite des travaux.

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Comparaison des dimensions entre C_{60}, la pomme et la Terre……..……..3
Figure I.2 : Voie ascendante (Bottom-up) et voie descendante (Top-down)……..4
Figure I.3 : Formation de liaisons chimiques en volume (*configurationstable*) et en surface (*configuration instable*) ……..…5
Figure I.4 : Evolution du rapport (Ns/N) en fonction du diamètre de la particule……..…5
Figure I.5 : Effet quantique de taille dans les semi-conducteurs……6
Figure I.6 : Niveaux d'énergie de l'électron confiné suivant (Ox)……..…7
Figure I.7 : Déplacement des porteurs de charge de la bande de valence (BV) vers la bonde de conduction (BC)……....9
Figure I.8 :Semi-conducteur dopé n et semi-conducteur dopé p ……..…...10
Figure I.9: Dopage de type *n* du silicium (Si)……...……11
FigureI.10 :Dopage de type *n* du silicium (Si)……..…12
Figure I.11 : Gap direct ($\Delta k = 0$)……...…12
Figure I.12 : Gap direct ($\Delta k \neq 0$)……13
Figure I.13 : Structure Zinc-Blende (ZB)…….....…....14
Figure I.14 : Structure Wurtzite……..…..14
Figure I.15 : Structure de Rocksalt…….…..15
Figure I.16 : Structure monoclinique……..…..16
Figure I.17: Structure monoclinique d'Ag2S …….…..16
Figure I.18 : Les différentes Structure orthorhombique P, F, I et C……..…17
Figure I.19: Structure orthorhombique d'*Ag2S*…….……17
Figure I.20 : Structure cubique…….……18
Figure I.21: Structure cubique d'Ag_2S……..…18

Chapitre II

Figure II.1 : Solutions mères. a) Sulfate d'argent: Ag_2SO_4 (10^{-2}M) b) thioacétamide(10^{-2}M)……..……28

Figure II.2 : Solutions mères. a) Acide acrylique (10^{-2}M)b) EDTA (2.10^{-2}M)……...28
Figure II.3 : Formation des nanoparticules d'Ag_2S. a) solution Ag_2S lors de la formation et b) solution d'Ag_2S après 24h…….30
Figure II.4 : Formation des nanoparticules d'Ag_2S. a) en présence d'EDTA et b) en présence d'acide acrylique……..…….31
Figure II.5 : Mélange de 0,5ml Ag_2SO_4 et 20µl thioacétamidedans un volume total de 2ml ……...……32
Figure II.6 : Mélange de 20µl Ag_2SO_4et 20µl thioacétamidedans un volume total de 2ml ……..…….32
Figure II .7 :20µl Ag_2SO_4et 20µl Thio acétamide plus 1ml de l'EDTA pour un volume total de 0.5ml ……..…..33
Figure II.8 :20µl Ag_2SO_4et 20µl Thio acétamide plus 1ml de l'EDTA pour un volume total de 2ml……..……..33
Figure II.9 :20µl Ag_2SO_4et 20µl Thio acétamide plus 2ml de l'EDTA pour un volume total de 2ml……..……..34
Figure II.10 : 20µl Ag_2SO_4et 20µl Thio acétamide plus 20µl d'acide acrylique pour un volume total de 2ml……..34
Figure II.11 : 20µl Ag_2SO_4et 20µl Thio acétamide plus 40µl d'acide acrylique pour un volume total de 2ml……..35
Figure II.12: les différentes couleurs du spectre UV visibles……..…….36
Figure II.13 : Excitation de niveaux électronique (Absorption)……..…….36
Figure II.14 : Schéma d'un spectrophotomètre à double faisceaux…….…….37
Figure II.15 : Transitions électroniques……38
Figure II.16 : Intensité de la lumière avant et après passage à travers l'échantillon…….37
Figure II.17 : schéma de principe de diffraction et images d'un diffractomètre de laboratoire…….…41
Figure II.18 : Plans atomique d'un cristal…….……42
Figure II.19 : Les différentes régions spectrales du spectre électromagnétique……..….44
Figure II.20 : Schéma de la méthode ATR ……..…45
Figure II.21 : schémas représentant le fonctionnement du MEB ……46

Chapitre III

Figure III.1: Spectres d'absorption des solutions mères : sulfate d'argent (Ag_2SO_4), EDTA et acides acryliques ……..49

Figure III.2 : Spectre d'absorption UV-visible de la solution mère de thioacétamide…….49

Figure III.3 : Spectre UV-visible des nanocristaux d'Ag_2S formés sans stabilisant……..51

Figure III.4 : Évolution de l'absorbance en fonction du temps des nanocristaux d'Ag_2S sans stabilisant à trois longueurs d'onde ; 410, 550 et 700 nm. ……...…51

Figure III .5 : Spectre expérimental de diffraction des rayons X des nanocristaux d'Ag_2S et le spectre de diffraction calculé à partir du fichier *cif*,……..52

Figure III.6 : Spectre de diffraction des rayons X de la poudre d'Ag_2S sans stabilisant. Le spectre expérimental est représenté par les cercles noirs et en rouge le spectre simulé par la méthode de Rietveld……..53

Figure III .7 : Images de microscopie électronique à balayage (MEB) des nanocristaux d'Ag_2S synthétisées sans molécules organiques.(a) 100µm, (b) 20µm, (c) 10µm et (d) 5µm……..…54

Figure III .8 : Spectre UV-visible d'Ag_2S (20µl Ag_2SO_4, 20µl thioacétamide) en présence de 0.5 ml d'EDTA. L'eau distillée est prise comme référence des absorbances……...56

Figure III. 9 : Évolution de l'absorbance en fonction du temps à410, 550 et 700 nm…...…..57

Figure III.10: Spectres UV-visible d'Ag_2S (40µl Ag_2SO_4 ,40µl thioacétamide) en présence de 2 ml d'EDTA……58

Figure III.11 : Évolution de l'absorbance en fonction du temps à plusieurs longueurs d'onde ; 410, 550, 700 et 1000 nm…….……58

Figure III.12 : Spectre de diffraction des rayons X d' Ag_2S avec 10ml EDTA ……...……59

Figure III.13 : Spectre de diffraction des rayons X d'Ag_2S en présence de 20 ml EDTA…...60

Figure III .14 : Images de microscopie électronique à balayage (MEB) des nanocristaux d'Ag_2S synthétisés en présence de l'EDTA (2×10^{-2}M)……...…61

Figure III.15: Spectre UV visible d'Ag_2S (20µl Ag_2SO_4 et 20µl thioacétamide) en présence de 20µL d'acide acryliques……..…….63

Figure III.16 : Évolution de l'absorbance en fonction du temps à différentes longueurs d'onde ; 350, 500, 700 et 1000 nm……...……63

Figure III.17 : Spectre UV-visible d'Ag_2S (20µl Ag_2SO_4, 20µl thioacétamide) en présence de 40µL d'acide acryliques……..…..64
Figure III.18 : Évolution de l'absorbance en fonction du temps à différentes longueurs d'onde ; 350, 500, 700 et 1000 nm……...64
Figure III.19 : Spectre de diffraction des rayons X d'Ag_2S synthétisées en présence de 10 ml d'acide acrylique (10^{-4}M)……..…65
Figure III.20 : Spectre de diffraction des rayons X d'Ag_2S synthétisées en présence de 20 ml d'acide acrylique (2×10^{-4}M)……...…..66
Figure III .21 : Images de microscopie électronique à balayage (MEB) des nanocristaux d'Ag_2S synthétisées en présence de l'acide acrylique……..67
Figure III. 22 : Spectres infrarouges d'Ag_2S sans et avec EDTA (10 ml, 20 ml)……..…68
Figure III. 23 : Spectres infrarouges d'Ag_2S sans et avec présence d'acide acrylique (10 ml, 20 ml)……69

Liste des tableaux

Tableau II .1 ……25
Tableau II.2……..……..27
Tableau III.1……..……69

I.1. Introduction

Les nanoparticules existent depuis toujours dans l'environnement, elles sont produites de manière naturelle par activité volcanique ou par des réactions de photosynthèse. Elles se trouvent également sous forme de poussière de taille nanométrique dans l'atmosphère des régions désertiques.

Depuis des milliers d'années l'homme produit inconsciemment des nanoparticules de différents matériaux sans qu'il ne s'intéresse à leurs propriétés physico-chimiques ou à leurs applications. En effet, lors de la combustion de bois ou de matériaux naturels, en présence de feu, des nanoparticules « polluantes » sont émises dans l'atmosphère sous forme de cendre de carbone. En plus, les nanoparticules d'argent et d'or sont aussi utilisées dans la fabrication et la décoration de bigeux et d'objets d'art tel que la coupe de Lycurgue du IV^{e} siècle. Cette dernière possède des propriétés fascinantes d'émission de lumière, sa couleur change selon le sens de la lumière, de la couleur verte lorsqu'elle est éclairé de face à la couleur rouge-sang lorsqu'elle est éclairés par derrière.

Au début du dix-neuvième siècle (1826-1827), grâce au français Joseph Nicéphore Niepce, l'utilisation des nanoparticules d'argent sensibles à la lumière visible est devenue possible dans le procédé de développement photographique des images.

Le préfixe "nano" vient du grec Nanos, qui signifie "nain". Il divise par un milliard (10^{9}) l'unité dont il précède le nom. A titre comparatif, un nanomètre est environ 30 000 fois plus petit que le diamètre d'un cheveu. Il est dix fois plus grand qu'un atome d'hydrogène. La figure I.1 montre que la différence de taille entre le C_{60} et une pomme est la même différence qu'entre cette pomme et la Terre.

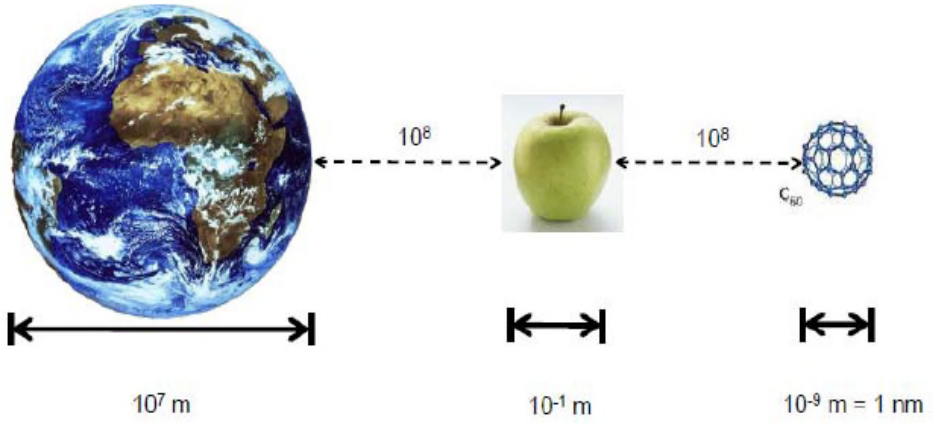


Figure I.1 : Comparaison des dimensions entre C_{60}, la pomme et la Terre.

La synthèse de matériaux aux dimensions nanométriques permet d'explorer leurs propriétés physiques et comprendre leur évolution avec la taille de l'infiniment petit, clusters, à l'infiniment grand, cristaux massifs. Pour les synthétiser, il existe deux voies possibles, figure I.2 :

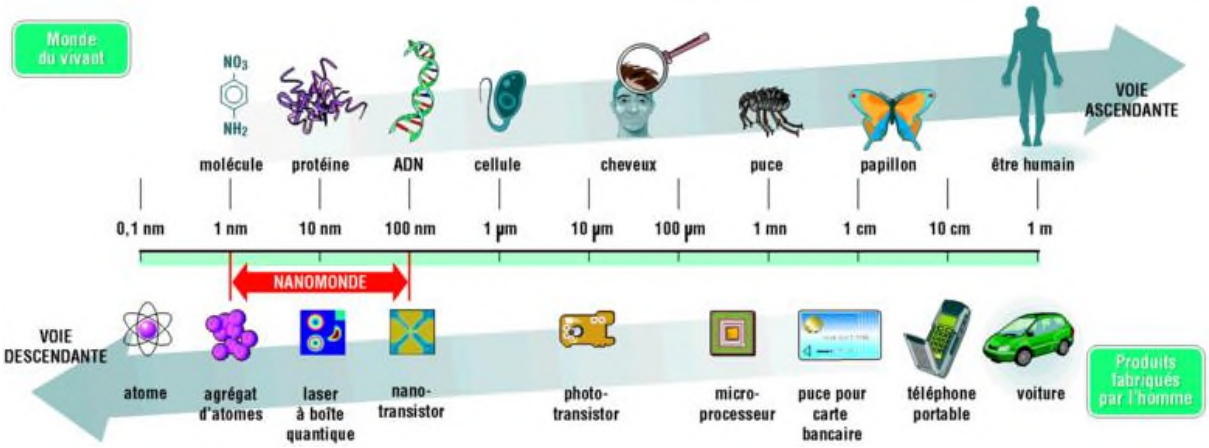


Figure I.2 : Voie ascendante (Bottom-up) et voie descendante (Top-down).

- **La voie descendante (Top-down)**

Le matériau massif subi une opération de découpage puis broyage jusqu'à l'obtention d'une poudre ultrafine aux dimensions désirées. Cette technique permet notamment de fabriquer plusieurs milliers ou millions d'objets en parallèle. Les techniques de miniaturisation utilisées ces dernières années dans le domaine de l'électronique sont capables de fabriquer des composants non seulement aux dimensions micrométriques mais aussi bien en dessous des 100 nanomètres avec des propriétés électroniques contrôlées. [9] [10]

- **La voie ascendante (Bottom-up)**

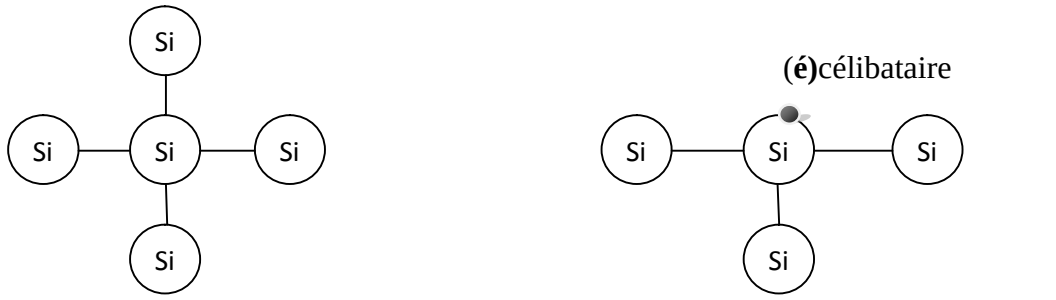
Cette voie ascendante de la synthèse des nanomatériaux repose sur les réactions chimiques entre les différents précurseurs. Le contrôle de leurs concentrations ainsi que les différentes conditions de synthèse permet la formation de clusters, de quelques atomes, puis de nanoparticules aux propriétés physico chimiques contrôlées. C'est cette approche de méthode de synthèse que nous avons choisie pour la préparation des nanoparticules Ag_2S. [11][12]

I.2. Diminution de taille et propriétés physiques des nanomatériaux

Lors de passage d'un système massif (macroscopique) à un système nanométrique les matériaux présentent des propriétés différentes, deux effets sont à l'origine de ce changement :

- **Effet de surface**

La surface est un paramètre très important qui a un effet dominant sur des propriétés physico-chimiques des semi-conducteurs, les atomes en surface sont d'une grande importance car c'est à leur niveau que se font les réactions chimique dues a la présence des liaisons pendantes.



Atomes en volume (*configuration stable*) Atomes en surface (*configuration instable*)

Figure I.3 : Formation de liaisons chimiques en volume (*configuration stable*) et en surface (*configuration instable*)

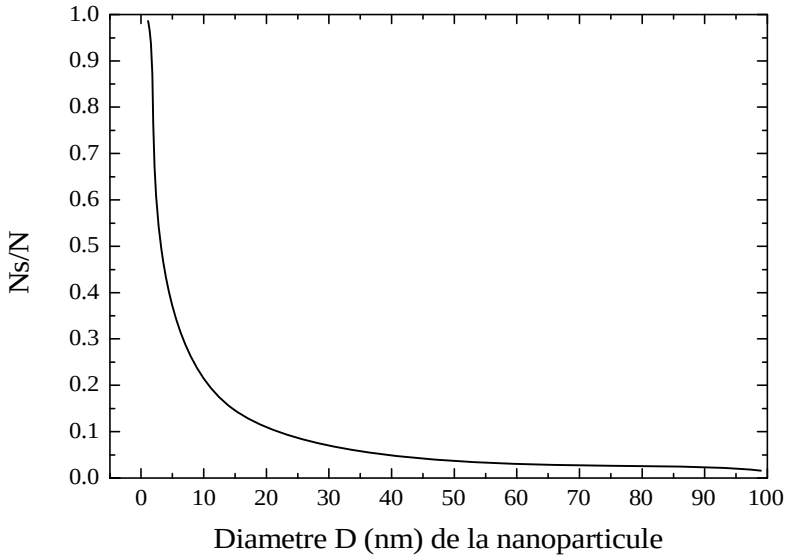


Figure I.4 : Evolution du rapport (Ns/N) en fonction du diamètre de la particule.

Dans un matériau macroscopique constitué de deux types d'atome en volume (N_V) et en surface (N_S), cas de cristaux de semi-conducteurs binaires (AB), le nombre d'atomes en volume est largement supérieur au nombre d'atomes en surface ($N_V >> N_S$). Contrairement, dans le cas des particules nanométriques, le nombre d'atomes en volume est inférieur au nombre d'atomes en surface ($N_S >> N_V$). La figure I.4 illustre l'évolution du rapport (Ns/N) en fonction du diamètre (d) de la particule. Il est bien clair que ce rapport diminue quand la taille augment. Cette évolution traduit la formation le changement des propriétés physico chimie vers celles du massif. Noter que la variation de (Ns/N) est inversement proportionnelle à (d), ainsi :

$$Ns\ /Nv \sim 1/d$$

$$Ns\ /N = \alpha.\ 1/d$$

Avec α: dépend de la forme géométrique de la nanoparticule. [13][14]

- **Le Confinement quantique**

Ce phénomène a été observé expérimentalement pour la première fois en 1982, Dans un semi-conducteur, lorsque la taille de la particule est du même ordre de grandeur que le rayon de Bohr de l'exciton (a_b), par exemple pour le silicium, Si, (a_b) est égale à 4,9 nm. Ce phénomène est une conséquence directe de la mécanique quantique : les niveaux électroniques sont confinés dans un puits de potentiel dont la taille est proche des longueurs d'onde typiques des transitions électroniques. En diminuant suffisamment la taille des particules des semi-conducteurs, le seuil d'absorption est décalé vers les plus hautes énergies et la largeur de la bande interdite, le gap, devient plus large et la structure électronique est modifiée, en parle du confinement quantique

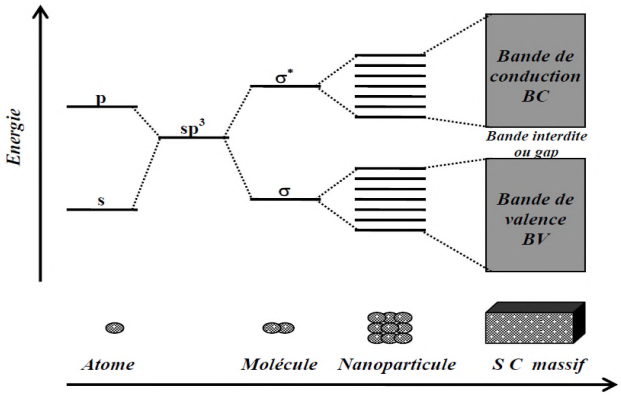
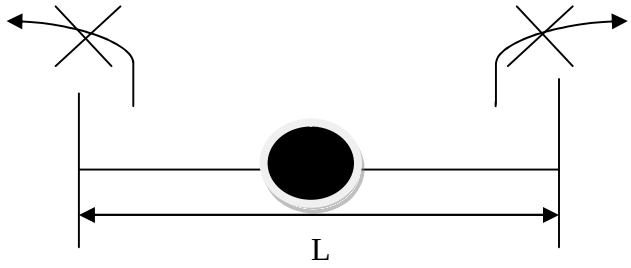


Figure I.5 : Effet quantique de taille dans les semi-conducteurs.

Pour illustrer l'effet d'éclatement des niveaux d'énergies électroniques dues à la réduction de la taille considérons le modèle de la particule libre dans un segment de longueur (L):



L'étude de se système se fait par la résolution de l'équation de Schrödinger, étant donné que la particule se déplace dans une seule dimension (*Ox*). Dans ce cas, le confinement de l'électron est suivant deux les directions (Oy) et (Oz) n'est pas prise en compte. La fonction d'onde de l'électron est exprimée comme suit :

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

Et les niveaux d'énergie de l'électron sont donnés par la relation :

$$E = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$$

Avec : n nombre quantique entier positif.

ΔE l'écart entre deux niveaux d'énergie successif (n et $n+1$)

$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n$

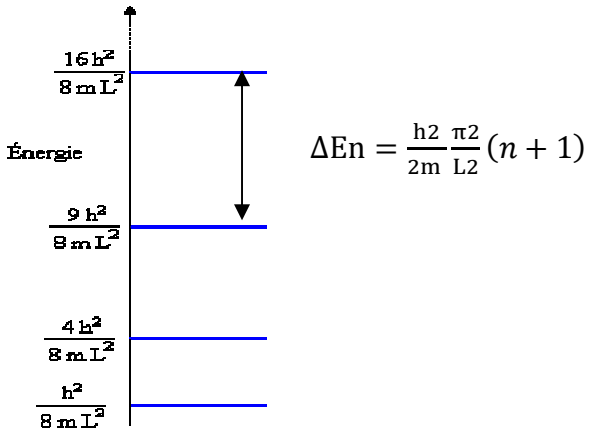


Figure I.6 : Niveaux d'énergie de l'électron confiné suivant (Ox)

D'après la relation précédent, il résulte que :

$\Delta E \sim \frac{1}{L2}$ et si la longueur (L) diminue l'écart d'énergie entre niveaux ΔE_n augmente

Ce résultat peut être généralisé pour un confinement suivant les trois directions. Lorsque le diamètre (d) diminue l'écart d'énergie entre niveaux ΔE_n augmente, ce phénomène est appelé confinement quantique de taille. [13][15]

I.3. Les semi-conducteurs

Ces matériaux ont été découverts vers les années 1830, ce sont des matériaux à la fois de mauvais conducteurs et de mauvais isolants. Ils possèdent des propriétés intermédiaires intéressantes dans plusieurs domaines de recherche et leurs applications sont diverses. [16]

Les semi-conducteurs ont acquit une grande importance dans la société moderne étant donner leurs utilisations dans les nouvelles technologies de télécommunications, dans les téléviseurs, dans les composants électroniques et optoélectroniques qui entrent dans les dispositifs informatique, dans l'automobile et appareils électroménagers … etc.

De nos jours, les problèmes environnementaux à savoir le réchauffement climatique, la pollution atmosphérique et la pollution de l'eau peuvent trouver une de leur solution par le biais des semi-conducteurs : les cellules photovoltaïques pour une énergie propre, les couches photo catalytiques pour traiter l'air et les eaux ou réduire la pollution dans les eaux industrielles et estuaires dont l'impact environnemental est sans précédent.

Quelques définitions

Les semi-conducteurs désignent les matériaux qui ont des propriétés électriques intermédiaires entre les métaux conducteurs et les isolants (Un semi-conducteur est un isolant pour une température de 0K). Il est caractérisé par une bande dite interdite de hauteur inférieure à 6 eV ($0 < Eg \leq 6$ eV). Les propriétés des semi-conducteurs permettent de contrôler à la fois la direction de courant et son intensité. L'excitation avec une faible énergie, photon du visible ($400nm < \lambda < 800$ nm), les électrons peuvent passer de la bande de valence à la bande de conduction. Leurs propriétés électriques dépendent de la température. Dans le cas du silicium et le germanium à température ambiante (T=300 K), les conductivités sont respectivement $\rho_{Si} = 2400\ \Omega.m$ et $\rho_{Ge} = 0{,}5\ \Omega.m$.

La famille des semi-conducteurs est très vaste puisqu'elle va des éléments de la colonne IV du tableau périodique, Si et Ge aux composés de plusieurs colonnes tels que :

- Binaires: Sulfure de zinc (ZnS),Sulfure de cadmium (CdS)
- Ternaires: Nitrure de gallium-aluminium (AlGaN), Arséniure-antimoniure d'indium (InAsSb)
- Quaternaires: Phosphure de gallium-indium-aluminium (AlGaInP, InAlGaP, InGaAlP, AlInGaP) Arséniure-phosphure de gallium-aluminium (AlGaAsP)

I.3.1. Type de semi-conducteurs

- **Semi-conducteur intrinsèque**

Ce sont des semi-conducteurs très purs et très bien cristallisés présentant un réseau cristallin parfaitement périodique et ayant un taux d'impuretés très faible (moins de 1 atome d'impureté pour 10^{11} atomes de l'élément semi-conducteur. Ils se comportent comme des isolants à très basse température et leur conductivité augmente avec la température ce qui nous donne le déplacement des porteurs de charge de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC), comme exemple le silicium (Si). [17]

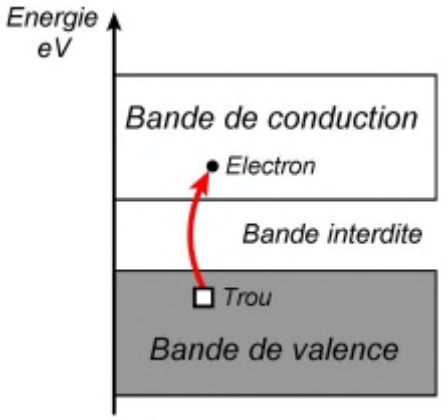


Figure I.7 : Déplacement des porteurs de charge de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC)

- **Semi–conducteur extrinsèque**

Lorsqu'on dope un semi-conducteur avec des atomes d'impuretés convenablement choisies, on modifie de façon remarquable les propriétés de conductivité. Par exemple, le

dopage d'un cristal de silicium par un atome trivalent tel que le bore (B) pour chaque 10^5 atome de silicium, la conductivité sera multipliée par 1000.

- **Définition du dopage**

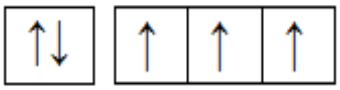
C'est l'action d'ajouter ou d'introduire dans un cristal des quantités très faibles d'un atome étranger (les impuretés) appelés dopants, pour améliorer les propriétés du matériau hôte. Il existe deux types de dopage, dopage n et dopage p. Les éléments dopants génèrent des niveaux d'énergies dans la bande interdite. Ces niveaux sont proches des bandes de valence ou de conduction, figure I.8. [18]



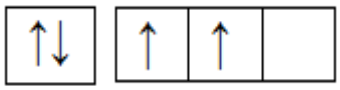
Figure I.8 : Semi-conducteur dopé n et semi-conducteur dopé p

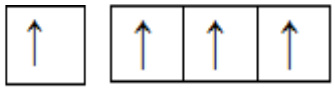
- **Dopage de type *n***

Consiste à introduire un atome étranger de valence supérieure à celle de matériau hôte, par exemple l'introduction d'un atome de phosphore (P) qui va remplacer un atome Si dans le réseau cristallin, étant donné que l'atome (P) est de valence cinq. Il va donc former quatre liaisons covalentes avec les atomes de silicium voisins. Ce dopage va faire apparaitre un électron libre qui peut participer à la conduction électrique. L'atome de phosphore est un donneur d'électron, dans ce cas le **dopage est de type n** (n pour la charge négative de l'électron), figure I.9.

$_{15}P = [_{10}Ne]\ 3s^2\ 3p^3$ 

$\longrightarrow$ $_{15}P = [_{10}Ne]\ 3s^1\ 3p^3\ 4p^1$ 

$_{14}Si=[Ne]\ 3s^2 3p^2$ 

→ $_{14}Si=[Ne]\ 3s^1 3p^3$ 

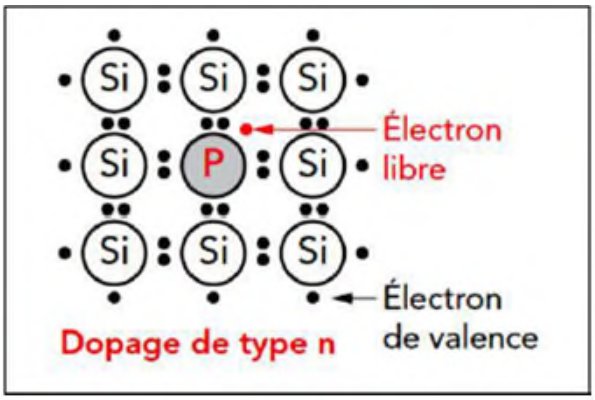
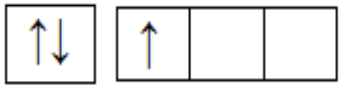
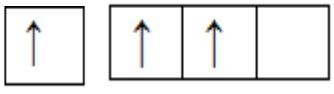


Figure I.9: Dopage de type *n* du silicium (Si).

- **Dopage de type p**

Consiste à introduire un atome étranger de valence inferieure à celle de matériau hôte, l'introduction d'un atome comme le bore B qui possède trois électrons de valence permet de former trois liaisons covalentes avec les atomes Silicium voisins. Ce type de dopage va faire apparaitre un trou qui peut être comblé par un électron de valence d'un atome de silicium voisin. L'atome de bore étant accepteur d'électron, ce **dopage est de type p** (p pour la charge positive du trou), figure I.10.

$_{5}B=[_{2}He]\ 2s^2\ 2p^1$ 

→ $_{5}B=[_{2}He]\ 2s^1\ 2p^2$ 

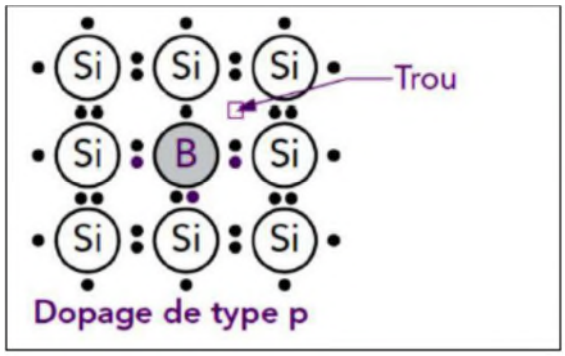
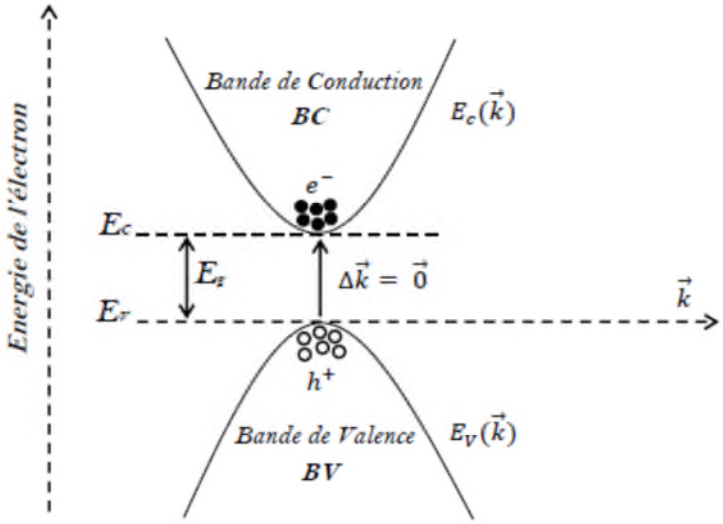


Figure I.10 : Dopage de type *n* du silicium (Si).

- **Gap direct et indirect**

Gap direct

Un gap direct signifie que le minimum de la bande de conduction est situé juste au-dessus du maximum de la bande de valence avec (Δk = 0), figure I.11.



<u>Figure I.11</u> : Gap direct (Δk = 0).

Gap indirect

Un semi-conducteur est dit à gap indirect si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne correspondent pas au même vecteur d'onde k (Δk≠ 0), figure I.12.

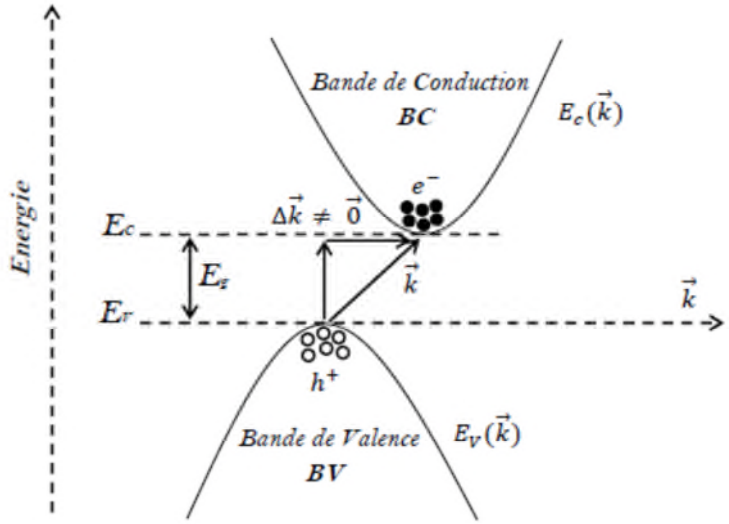


Figure I.12 : Gap direct ($\Delta k \neq 0$)

La distinction entre les semi conducteurs à gap direct et indirect est très importante notamment dans les processus radiatifs. Les processus d'absorption ou d'émission sont considérablement plus importants dans les semi conducteurs à gap direct que dans les semi-conducteurs à gap indirect. [19]

I.3.2. Propriété structurel des semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont une grande famille qui se présentent sous plusieurs compositions chimiques avec une grande variété de structures cristallines, des semi-conducteurs du même groupe peuvent se présenter sous plusieurs phases cristallographiques, par exemple les semi-conducteurs de la classe III-V cristallise dans les maille wurtzite ,zinc-blende et le rocksalt .

- **Structure zinc blende**

La plupart des matériaux semi-conducteurs binaire III-V et quelques matériaux II-VI ont une structure Zinc-Blende. Le groupe spatial de cette structure correspond à F43m et les positions atomiques sont (0, 0, 0) et (1/4, 1/4, 1/4). Cette structure est constituée de deux sous réseaux cubique à faces centrée, figure I.13.

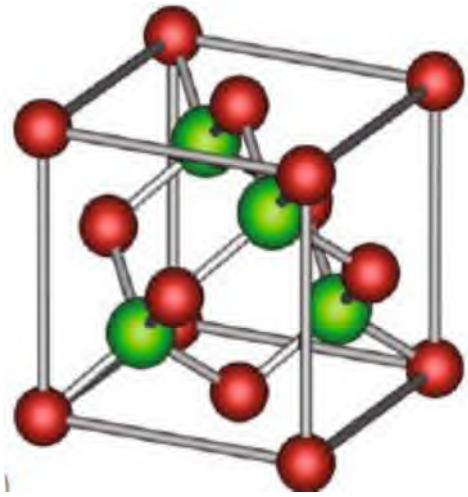


Figure I.13 : Structure Zinc-Blende (ZB).

- **Structure Wurtzite**

Il existe des composés binaires semi-conducteurs de la classe II-VI tels que le ZnS qui se cristallisent dans la structure Wurtzite (hexagonale). Le groupe spatial de la wurtzite est $P6_3mc$ [20]. Les positions atomiques dans cette structure sont : (0,0,0) et (2/3, 1/3, 1/2) pour les anions et (0,0,5/8) et (2/3,1/3,1/8) pour les cations. Les atomes forment deux sous-réseaux hexagonaux compacts l'un pour les atomes de type métallique et le deuxième pour les atomes de type non métallique, figure I.14.

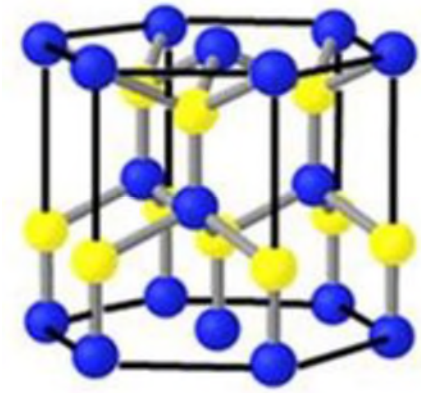


Figure I.14 : Structure Wurtzite.

- **Structure de Rocksalt**

Les semi-conducteurs tels que le PbS, PbSe, CaS et CaSe cristallisent dans la structure NaCl connue sous le nom (Rocksalt), son groupe spatial est Fm3m. Les positions atomiques sont (0,0,0) (1/2,1/2,0) (1/2,0,1/2) et (0,1/2,1/2) pour les anions (positions d'un cfc) et pour les cations ils vont occuper les interstices octaédriques du système (½, ½, ½) (½, 0, 0), (0, ½,

0) et (0, 0, ½).Comme exemple dans le cas de PbS, les atomes de soufres constituent un réseau cubique à faces centrées et les atomes de plomb occupent les milieux des arêtes avec aussi un atome au centre du cube, figure I.15.

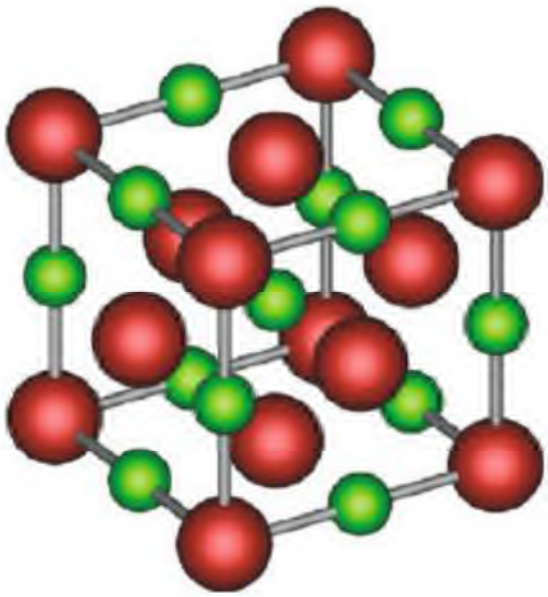


Figure I.15 : Structure de Rocksalt

I.4. Semi-conducteur de sulfure d'argent (Ag_2S)

I.4.1. Propriétés structurales

Le contact des cations métalliques (Ag^+) avec les anions du soufre (S^{2-}) donne un composé ionique de couleur noire (le soufre est la cause de la couleur noire qui se forme sur l'argenterie). Le sulfure d'argent de formule brute Ag_2S est un composé inorganique important à étudier pour ses applications multiple. Il cristallise dans différentes structures. L'utilisation du programme VESTA permet de visualiser ses différents systèmes cristallographiques: monoclinique, orthorhombique et cubique.

- ***Structure monoclinique***

Les réseaux monocliniques sont caractérisés par la maille de paramètres : $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = \pi/2$, $\beta > \pi /2$.L'axe d'ordre 2 est pris parallèle à b ou c, ce système possède comme

éléments de symétrie un axe de symétrie d'ordre 2, un miroir perpendiculaire à l'axe 2 et un centre de symétrie, il existe deux modes P et C, figures I.16 et I.17.

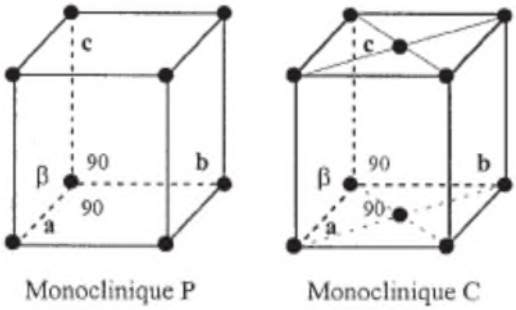


Figure I.16 : Structure monoclinique

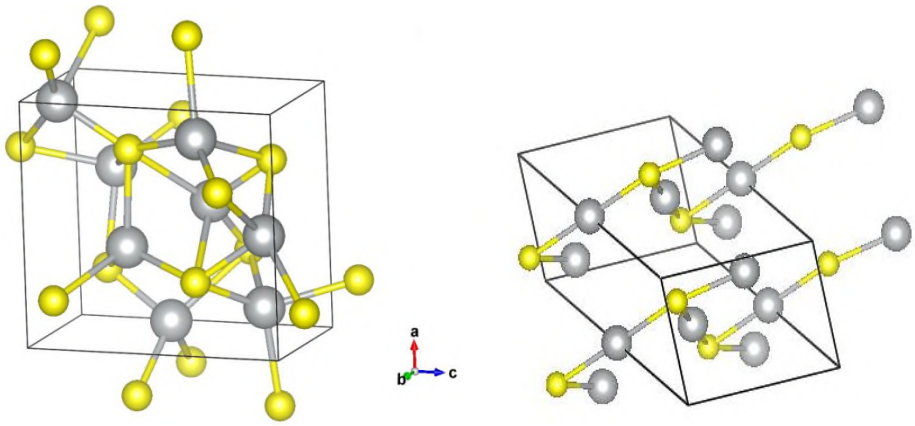


Figure I.17: Structure monoclinique d'Ag2S (Ag sphères grises et S sphères jaunes). Représentation de la maille. Groupe d'espace P21/c (N° 14) et les paramètres de maille : a = 4.231Å, b = 6.93Å, c = 9.52Å ainsi que α = 90°, β = 129.48° γ = 90°. (Les atomes d'Ag et S occupent les sites 4 e).

- ***Structure orthorhombique***

Ces réseaux sont caractérisés par la maille de paramètres : a ≠ b ≠ c, α = β = γ= π/2.Ce système possède les éléments de symétrie suivantes : 3 axes de symétrie 2 perpendiculaires entre eux, 3 miroirs perpendiculaires entre eux et aux axes d'ordre 2 et un centre de symétrie. Quatre modes possibles P, F, I, C (figures I.18 et I.19).

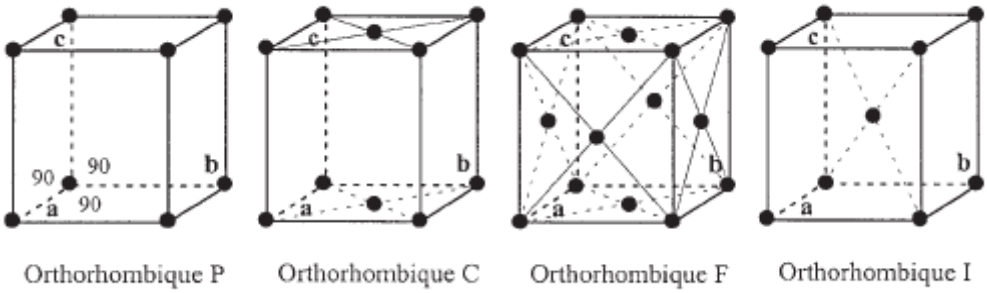


Figure I.18 : Les différentes Structure orthorhombique P, F, I et C.

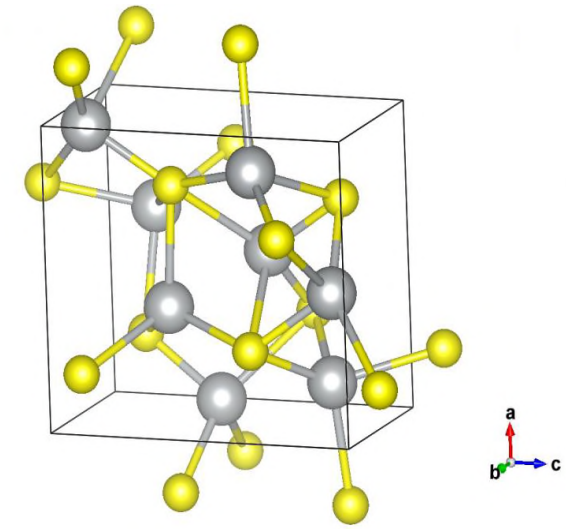


Figure I.19: Structure orthorhombique d'*Ag2S (Ag sphères grises et S sphères jaunes).* Représentation de la maille. Groupe d'espace P212121 (No 19) et les paramètres de maille: *a = 6.7250Å, b = 4.1479Å, c = 7.29450Å et α = β = γ = 90°.*
(*Les atomes d'Ag et S occupent les sites 4a*)

- ***Structure cubique***

Le système cubique est le plus symétrique caractérisé par la maille : a = b = c, α =β =γ = π/2.

Il possède 3 axes d'ordre 4 qui passent par les milieux des 6 faces opposées, 4 axes d'ordre 3 qui passent par les 8 sommets, 6 axes d'ordre 2 passent par les milieux d'arêtes, 3 miroirs perpendiculaires aux axes d'ordre 4, 6 miroirs perpendiculaires aux axes d'ordre 2 et enfin un centre d'inversion, figures I.20 et I.21.

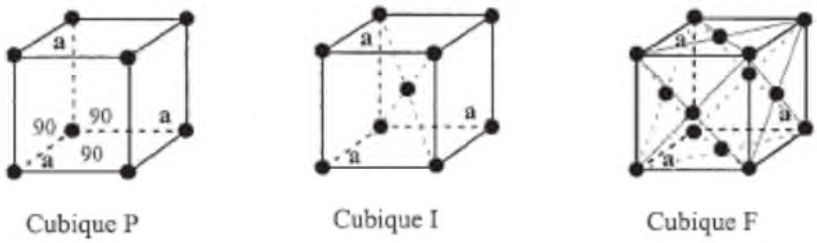


Figure I.20 : Structure cubique.

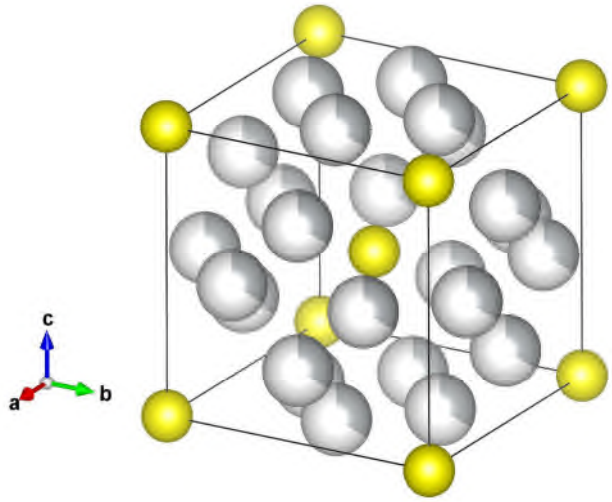


Figure I.21: Structure cubique d'Ag_2S (Ag sphères grises et S sphères jaunes). Groupe d'espace I m-3m(N^o229), les paramètres de maille sont : a = b = c = 4.873Å, α = β = γ = 90^o (Ag occupe le site 12d et S occupe le site 2a).

I.4.2. Propriétés optiques et électroniques d'Ag_2S

L'Ag_2S est un semi-conducteur intrinsèque de la classe I-VI. La largeur de sa bande interdite ($Eg = Ec - Ev$) est Eg≈1,2 eV qui correspond à une bande d'absorption située aux alentours de 1130 nm. Il possède également un coefficient d'absorption élevé d'environ 10^4 m^{-1} et d'une bonne stabilité chimique. [21]

Le sulfure d'argent est un semi-conducteur qui possède des propriétés électroniques et optiques intéressantes pour plusieurs domaines d'application technologiques. De plus l'Ag_2S possède une combinaison unique de diverses propriétés comme la conductivité ionique ou électronique, la photoconductivité et la sensibilité photographique avec une très faible transmittance dans la gamme ultraviolette. Cette dernière augmente dans la gamme visible. Ce matériau est aussi utilisé dans les dispositifs de conversion de l'énergie solaire (effets photovoltaïques). Les propriétés électroniques et optiques des nanoparticules des semi-conducteurs sont donc dues à leur structure électronique et comme tout autre semi-

conducteur, ces propriétés sont influencées par les effets de surface et de confinement quantique.

I.5. Méthode de synthèse des nanoparticules de semi-conducteurs

Les besoins technologiques des propriétés de nanomatériaux ont conduit les laboratoires de recherche à développer différents types de nanoparticules telles que les fullerènes, les nano feuillets de graphène, les nanotubes de carbone, les polymères organiques. Ces dernières sont synthétisées avec différents éléments chimiques, de métaux nobles, de semi-conducteurs et même de métaux de transition. Selon les conditions de synthèse diverses morphologies ont été obtenues à des tailles nanométriques avec de bonne qualité de cristallinité.

Les procédés d'élaboration des nanomatériaux est un domaine nouveau qui reste toujours en développement. Les procédés actuels permettant l'élaboration de nano-objets sont regroupés selon les différents mécanismes responsables de leur formation :

- les procédés physiques (approche bottom-up)/ (approche top-down)
- les procédés chimiques (approche bottom-up)
- les procédés mécaniques (approche top-down)

- **Les procédés physiques**

La synthèse par voie physique repose sur plusieurs méthodes de synthèse. La méthode d'évaporation / condensation consiste à extraire un métal d'une phase vapeur par chauffage puis à condenser la vapeur métallique afin d'obtenir des nano-poudres. Cette méthode est basée sur une nucléation homogène de vapeur sursaturée suivie d'une croissance des particules par condensation. Le type de chauffage dépend de la tension de vapeur du métal, c'est-à-dire de sa capacité à s'évaporer, fonction de la force de la liaison chimique mais également de l'état de surface, Dans la plupart des cas, la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par collisions avec un gaz. Le matériau est collecté le plus rapidement possible sur une paroi froide de façon à éviter la croissance. Souvent, l'appareil d'élaboration dispose d'un sas réunissant la chambre de collecte des poudres et d'un système de compaction afin d'éviter toute pollution atmosphérique. [22]

Les méthodes physiques offrent une grande variété de matrices hôtes et la possibilité de contrôler plus facilement la taille, les formes et l'environnement local des nanoparticules. Cependant, dans la plus part du temps elle nécessite un appareillage plus lourd et ne permettent que la synthèse des matériaux sous forme de films, d'autre méthodes sont citées ci-dessus :

- plasma thermique (nano poudres céramiques comme les composés carboniques TiC, TaC, SiC, $MoSi_2$, TiO_2). [23]
- méthodes d'ablation laser en liquide. [24]
- pyrolyse au laser (Si, SiC, SiCN, SiCO, Si_3N_4, fullerènes, oxydes métalliques). [25]
- combustion à la flamme (oxydes métalliques), [26]
- méthode a plasma ou a arc électrique (oxydes métalliques). [27]
- méthodes micro-ondes (Ni, Ag). [28]

- **Les procèdes chimiques**

Ce sont les méthodes les plus anciennes utilisées pour la préparation des nano matériaux. Ces méthodes son basées sur des principes assez simples pour la mise en œuvre, elles sont actuellement à la base d'une grande partie de la production des nanomatériaux. Elles présents l'avantage d'êtres assez peu coûteuse et nécessitent moins d'énergie que les autres procèdes de synthèse de nanoparticules, parmi c'est méthodes en peut citer :

- méthode à réactions en phase vapeur (carbures, nitrures, oxydes alliages métalliques …). [29]
- méthodes de microémulsion. [30]
- procèdes solvo et hydrothermale (semi-conducteurs). [31]
- réaction en milieu solide (métaux et oxydes). [32]
- réaction et précipitation en milieu liquides (métaux et oxydes). [33]
- réaction par décomposition thermique. [34]
- réaction par co-précipitation chimique ou hydrolyse (métaux et oxydes métalliques). [35]
- procèdes de polymérisation en chaine par étape en phases liquides. [36]
- procèdes sol-gel (les oxydes et les oxydes métalliques). [37]

- **Les procèdes mécaniques**

Les procédés mécaniques par broyage ou par attrition sont les seuls procédés d'approche top down. Ils partent de larges particules massifs et les fractionne jusqu'à obtenir des dimensions nanométriques. Le broyage consiste à produire des matériaux de plus en plus fins avec des capacités de production relativement élevées. La production des particules les plus fines était connue sous l'appellation de micronisation et la production des particules fins de dimensions nanométriques est appelée broyage ultrafin ou nano dimensionnement. Le procèdes par attrition est généralement pour la réduction de la taille des particules, la transformation en une structure amorphe, la croissance de la taille des particules, la modification de la forme des particules, le mélange ou la formation d'alliage entre deux matériaux, l'agglomération entre des particules ou pour modifier ou changer les propriétés du matériau. Cependant l'objectif principal de l'attrition est la réduction de la taille des particules. Les poudres produites par les procédés mécaniques d'attrition sont surtout recherchées pour la structure cristalline des particules, les procèdes mécaniques sont :

- déformation par torsion, laminage ou friction (oxydes métalliques). [38]
- systèmes de broyage par vois sèche. [39]
- systèmes de broyage par vois humide. [40]
- procèdes consolidation et densification. [41]
- Procédé de la métallurgie des poudre (matériaux céramiques, métaux, oxyde métalliques, polymères, semi-conducteurs). [42]

I.6. Applications des nanoparticules

Les avantages et les applications que procurent les nanoparticules permettent d'accroître les performances de nombreux produits dans les différents domaines. Les nanomatériaux pourront être largement utilisés à court, moyen et long terme. Certains sont d'ores et déjà en phase de production industrielle pour les nombreux secteurs qui font partie de notre quotidien.

- **Application en catalyse**

Dans le domaine de la catalyse hétérogène, des études fondamentales ont montré l'activité remarquable des nanoparticules d'or dispersées sur supports oxydes. Les propriétés de ces particules sont étudiées le plus souvent sur des supports habituels en catalyse tels que l'alumine (Al_2O_3), la zircone (ZrO_2) et aussi la cérine (CeO_2). Ces particules sont très utilisées

à l'échelle industrielle, dans différents domaines tels que la pétrochimie, le raffinage, la chimie verte (dépollution) et la chimie fine. [43]

- **Application en nano – biologie**

L'analyse des molécules biologiques telles que l'ADN est basée sur le procédé de séparation et de détection. La méthode de dépistage pour les molécules séparées détermine toute la sensibilité du système d'analyse. Jusqu'ici, plusieurs méthodes ont été présentées pour que la détection améliore la sensibilité. Des sondes basées sur les nanoparticules ont été employées dans l'identification des bactéries pathogènes en technologie médicale. [44]

- **Industrie chimique des matériaux**

Le développement de l'industrie des céramiques, pigments, création des fils plus résistants, des inhibiteurs de corrosion, synthèse de nouvelles peintures, vitres et vêtements autonettoyants et photo actifs …. [45]

- **Environnement et écologie**

Pour un environnement sain, les nanomatériaux sont capables de réduire les émissions de polluants (CO_2), de dépolluer les sites contaminés, de traiter les effluents et même de protéger les organismes sensibles. Grâce à elles, il est possible d'améliorer le recyclage et la récupération des ressources existantes. En plus, pour une détection permanente de l'environnement, de multi-substances toxiques, des capteurs chimiques à base de nanoparticules sont aujourd'hui commercialisés.

- **Transport terrestre aéronautique et spatial**

Dans ce domaine les nanoparticules nous permettent d'accroitre les performances des moteurs, la résistance mécanique et thermique des matériaux, efficacité énergétique, sécurités et confort. Elles permettent aussi la réduction de couts, la consommation du carburant et le poids des composantes …

I.7.Conclusion

Ainsi, nous avons vu dans ce 1er chapitre que les nanotechnologies est un monde vaste et très prometteur. De nombreuses applications sont possibles pour résoudre les problèmes les plus fondamentaux qui sont en relation direct avec notre vie quotidienne. Nous avons également vu les différentes propriétés physiques des semi-conducteurs à l'état massif. Un intérêt particulier est porté aux nanoparticules d'Ag2S qui constituent l'objectif de ce travail de master.

II.1. Introduction

Les méthodes de synthèse et d'élaboration des nanoparticules sont nombreuses. A l'heure actuelle avec le développement technologique et l'intérêt porté dans domaine, la synthèse des nanoparticules est de plus en plus facile, ce qui explique leur industrialisation. Parmi ces méthodes, la synthèse chimique en phase liquide est beaucoup utilisée dans les laboratoires de sciences des matériaux.

Dans ce chapitre, nous allons expliquer le procède expérimental utilisé dans la synthèse des nanoparticules de semi-conductrice d'Ag_2S et les différentes techniques de caractérisation utilisées, spectrophotométrie UV-visible, diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge et le MEB.

II.2. Procèdes chimique de synthèse

Dans notre travail d'élaboration, la synthèse des nanoparticules utilisée consiste à mélanger en solutions aqueuse et à température ambiante les différentes solutions initialement préparées comme solutions mères. Plusieurs solutions ont été préparées pour différentes concentrations en précurseurs et de molécules organiques. Afin d'étudier l'évolution des propriétés optiques et structurales en fonction de la taille, deux types de molécules organiques ont été utilisées comme stabilisants, l'Ethylène Diamine Tétra-Acétique (EDTA) et l'acides acrylique.

II.3. Mise au point de la synthèse

II.3.1. Produits chimiques et matériel utilisés

Pour notre manipulation nous avons utilisé le matériel suivant :

- Balance électronique de précision,
- Agitateur magnétique,
- Une étuve,
- Un distillateur,
- Centrifugeuse

Les produits chimiques utilisés dans la synthèse des nanoparticules d'Ag_2S ainsi que leurs caractéristiques sont regroupés dans le tableau II.1 suivant :

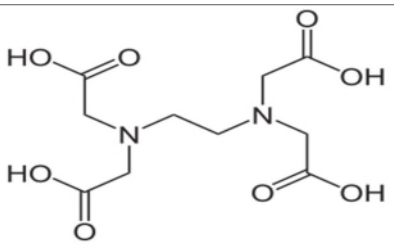
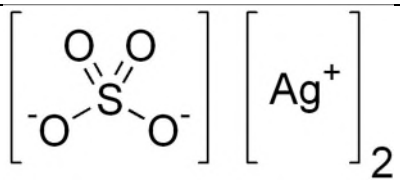
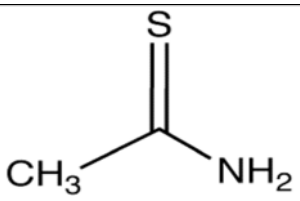
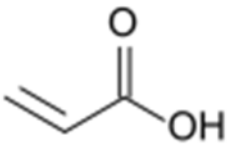
Produits chimiques utilisés	**Formules chimiques**	**Masse molaire (g/mol)**	**L'état de l'utilisation**
Éthylène Diamine Tétra-Acétique (EDTA)	 $C_{10}H_{16}N_2O_8$	292.24	Poudre
Sulfate d'argent	 Ag_2SO_4	311.79	Poudre
Thioacétamide	 C_2H_5NS ou $CH_3C(S)NH_2$	75.13	Poudre
Acide acrylique ou Acide prop-2-énoïque	 $C_3H_4O_2$ ou $CH_2 = CH - COOH$	72.0627	Liquide

Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés avec leurs caractéristiques.

II.3.2. Protocole de synthèse

- **Préparation des solutions mères**

Pour préparer les solutions mères, il nous faut calculer la quantité de matière à utiliser pour chaque produit chimique.

Pour les poudres, à partir des masses molaires des précurseurs et les concentrations finales qu'on veut obtenir, on calcule à l'aide de la règle de trois les différentes masses à utiliser.

- En prend l'exemple de l'EDTA ($2 .10^{-2}$ molaire) : la masse molaire est de 292,24 g/mol

Alors

$$1 \text{ mol} \rightarrow 292{,}24 \text{ g}$$
$$0{,}02 \text{ mol} \rightarrow x \text{ g}$$

La masse à utiliser de l'EDTA est donc x = 5,84 g pour 1000 ml et les concentrations sont calculées à l'aide des lois suivantes :

$$n = \frac{m}{M} \quad , \qquad c = \frac{n}{v}$$

Avec :

m (g) : la masse de la poudre qu'on doit utiliser.

M (g /mol) : masse molaire.

n (mol): nombre de moles.

c (mol /L) : concentration molaire (molarité).

V(ml) : Volume de l'eau distillée.

Pour le l'acide acrylique qui est une solution liquide, la relation des masses volumiques permet de calculer les volumes à utiliser dans la synthèse de la manière suivante :

$$\rho = \frac{m}{v} \quad , \quad d_{\text{Acide acrylique}} = = \frac{\rho \text{Acide acrylique}}{\rho H20} \quad , d_{\text{Acide acrylique}} = \rho_{\text{ Acide acrylique}}$$

$$d_{\text{acide acrylique}} = \frac{m}{v}$$

À l'aide de la règle de trois suivant pour calculer la masse :

$$\begin{array}{llll} 1 & \text{mol} & \rightarrow & 72{,}062\ \text{g} \\ 0{,}01 & \text{mol} & \rightarrow & x \quad\ \ \text{g} \end{array}$$

X= 0,72 g ensuite les volumes à utiliser sont déterminés par la loi des densités

$$V = \frac{m}{d}$$

Dans ce cas, le volume de l'acide acrylique est : v= 0,69 mL pour 1000 mL

Les masses et les volumes utilisés dans notre synthèse sont regroupés dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Masses et volumes utilisés.

.

Produits chimique utilisé	**Masse molaire (g /mole)**	**Masse (g) et volume (L)**	**Molarité (mol /L)**
EDTA	292,24	5,84 g pour 1L de H_2O 0,584 g pour 100 mL de H_2O	0 ,019 ~0,02 0,019 ~0,02
Thioacétamide	75,13	0,75 g pour 1L de H_2O 0,075 g pour 100 mL de H_2O	0,01 0,01
sulfate d'argent	31,79	3,11 g pour 1 L de H_2O 0,311 g pour 100 mL de H_2O	0,01 0,01
Acide acrylique	72,0627	0,69 mL pour 1L de H_2O 69 µL pour 100 mL de H_2O	0,01 0,01

Pour une dissolution, totale nous avons utilisé 100 mL de l'eau distillée et pour préparer chacune des solutions mères, les poudres et le volume de l'acide acrylique ont été dissouts sous agitation magnétique, à température ambiante, pendant plusieurs minutes. Les solutions obtenues sont parfaitement homogènes et transparentes, comme le montre les deux figures II.1 et II.2.

La dissolution des poudres de précurseurs est réalisée selon les réactions de dissolutions suivantes :

$$Ag_2SO_4 \xrightarrow{(H_2O)} 2\,Ag^{+} + SO_4^{2-}$$

$$CH3C(S)NH_2 \xrightarrow{(H_2O)} CH3CN^{2+} + S^{2-}$$

$$CH_2 = CH - COOH \xrightarrow{(H_2O)} CH_2 = CH - COO^{-} + H_3O^{+}$$

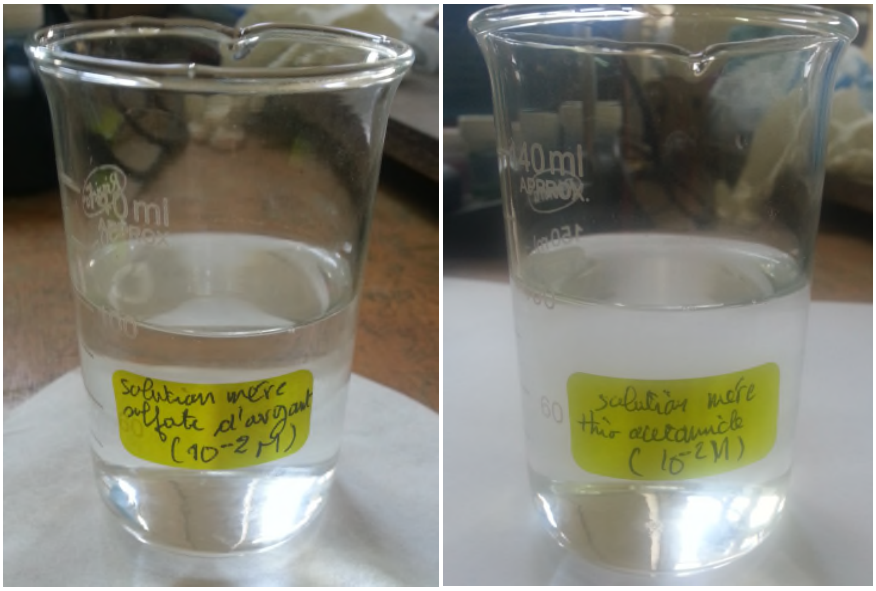


Figure II.1 : Solutions mères. a) Sulfate d'argent: Ag_2SO_4 (10^{-2}M)
b) thioacétamide (10^{-2}M)

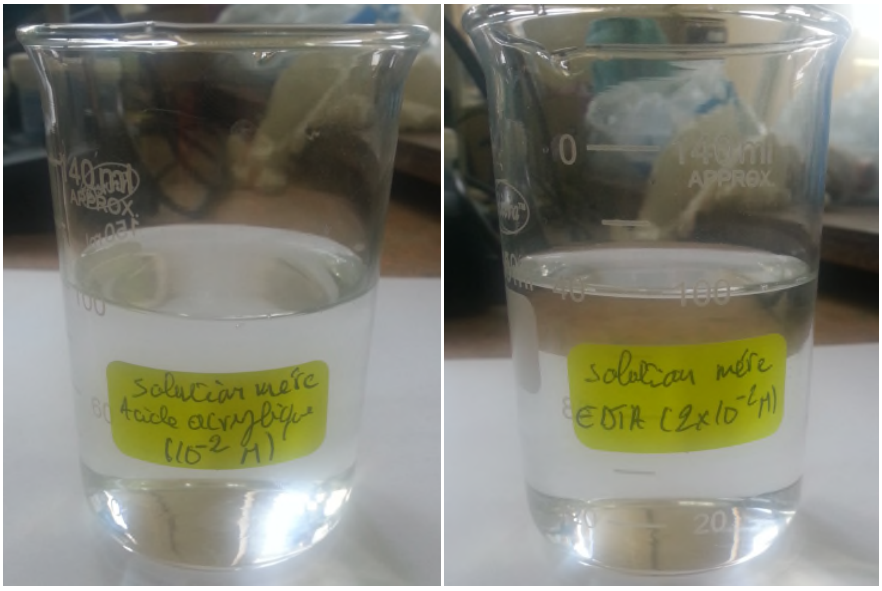


Figure II.2 : Solutions mères. a) Acide acrylique (10^{-2}M)
b) EDTA (2.10^{-2}M)

II.4. Partie expérimental et Manipulation

II.4.1. Préparation des poudres d'Ag_2S

Dans cette partie nous avons préparé au total cinq différentes poudres :

- **Poudre de nanoparticules d'Ag_2S formées sans la présence de molécules organiques**

Nous avons mélangé 25 mL du sulfate d'argent de molarité 0,01M et du thioacétamide de molarité 0,01M, puis nous avons complété avec de l'eau distillée le volume jusqu'à 100 mL. Le mécanisme de formation des nanoparticules d'Ag_2S suit les réactions chimiques suivantes :

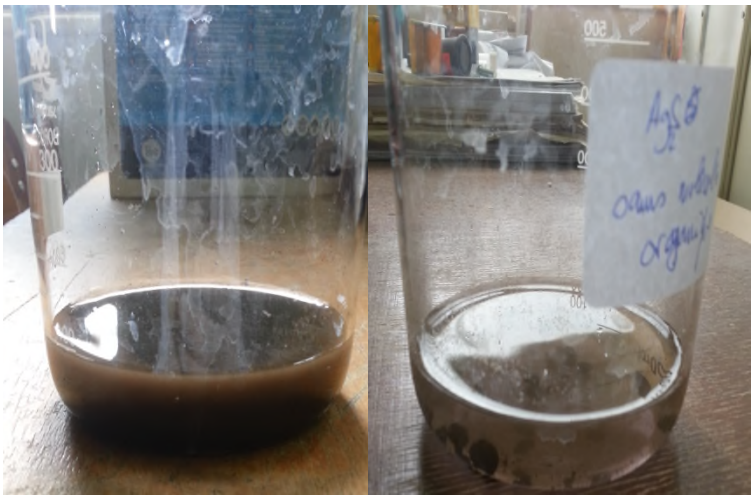
$$Ag_2SO_4 \xrightarrow{(H_2O)} 2Ag^+ + SO_4^{2-}$$

$$CH_3C(S)\,NH_2 \xrightarrow{(H2O)} H_3C\text{-}C(O)\,NH_2 + S^{2-} + 2H^+$$

$$2Ag^+ + CH_3C(S)\,NH_2 \xrightarrow{(H_2O)} Ag_2S + CH_3C\,(O)\,NH_2 + 2H^+$$

La rection chimique est rapide et immédiate, un changement de couleur vers le noir est tout de suite observé puis un précipité est formé au fond du bécher, figure II.3.

Nous avons laissé cette solution plusieurs heures pour récupérer une grande quantité de nanoparticules d'Ag_2S. Nous avons utilisé le papier filtre pour séparer le précipité d'Ag_2S et le liquide ensuite nous les avons placé dans l'étuve à une température de 60°C pendant trois jours afin d'évaporer l'eau avant de récupérer la poudre d'Ag_2S et la mettre dans des portes échantillons.



a) b)

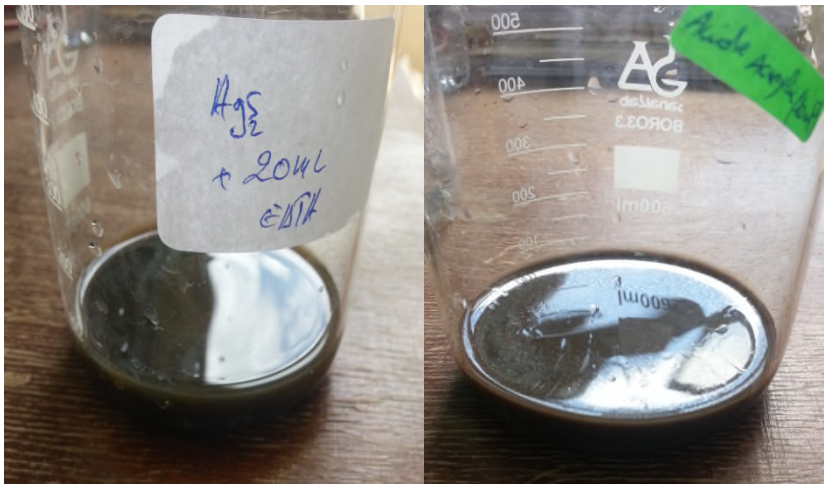
Figure II.3 : Formation des nanoparticules d'Ag_2S. a) solution Ag_2S lors de la formation et b) solution d'Ag_2S après 24h

- **Poudre de nanoparticules d'Ag_2S formée avec la présence de molécules organiques**

Pour les poudres avec les molécules organiques, nous avons préparé 25mL de sulfate d'argent de molarité (0,01 M) avec 10 ou 20 mL de molécules organiques et 25mL de thioacétamide de molarité (0,01 M), figure II.4. Le volume total est complété à 100 mL avec de l'eau distillée. Les réactions de formation des nanoparticules sont :

$$2\,Ag^+ + CH_3C(S)\,NH_2 + EDTA \xrightarrow{(H_2O)} Ag_2S\text{-}EDTA + CH_3C\,(O)\,NH_2 + 2H^+$$

$$2\,Ag^+ + CH_3C(S)NH_2 + CH_2 = CH - COOH \xrightarrow{(H_2O)} Ag_2S\text{-}C_3H_4O_2 + CH_3C(O)NH_2 + 2H^+$$



a) b)

Figure II.4 : Formation des nanoparticules d'Ag_2S. a) en présence d'EDTA et b) en présence d'acide acrylique.

Les poudres obtenues avec les molécules organiques sont trop fine pour être récupéré avec du papier filtre, donc on à utiliser la centrifugeuse pour une séparation plus efficace des poudre. Les poudres récupérées sont ensuite séchées dans l'étuve pendant plusieurs jours à une température d'environ 60° C. Les poudres obtenues sont par la suite caractérisées par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (IR) et MEB.

II.4.2. Préparation des solutions diluées d'Ag_2S pour analyse UV-visible

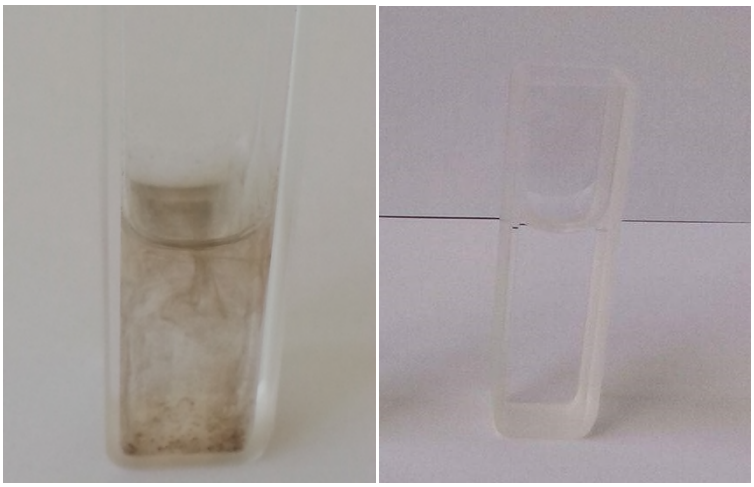
Pour l'analyse UV-visible des nanoparticules, nous avons utilisé de faibles concentrations. Les solutions mères sont donc diluées dans la cellule d'analyse, en quartz, de 1 cm de parcours optique. L'analyse *In-situ* des nanoparticules d'Ag_2S permet de suivre l'évolution de leur croissance et de comprendre les différentes étapes du mécanisme de formation. Pour mener cette analyse, nous avons enregistré plusieurs spectres UV-visible avec un intervalle de temps d'environ 15 secondes.

Dans un premier temps et avant de préparer les mélanges dans la cellule d'analyse, tous les spectres des solutions mères diluées ont été enregistrés. Les étapes d'analyse sont les suivantes :

- Sulfate d'argent (Ag_2SO_4) : la solution analysée est de 20µL de la solution mère dans un volume total de 2mL.

- Thioacétamide (C_2H_5NS) : la solution analysée est de 20µL de la solution mère dans un volume total de 2mL.
- EDTA : comme dans le cas des deux premières solutions la solution d'EDTA analysée est de 20µL de la solution mère dans un volume total de 2mL.
- Acide acrylique ($CH_2 = CH - COOH$) : pour cette solution nous avons utilisé juste 2µL de la solution mère dans 2mL de volume total.

Dans un second temps, nous avons préparé des mélanges de solutions pour permettre la formation, dans la cellule d'analyse, de nanoparticules d'Ag_2S sans et en présence de stabilisants. Les différents mélanges préparés sont :



a) Solution d'Ag_2S b) références

Figure II.5 : Mélange de 0,5ml Ag_2SO_4 et 20µl thioacétamide dans un volume total de 2ml**.**

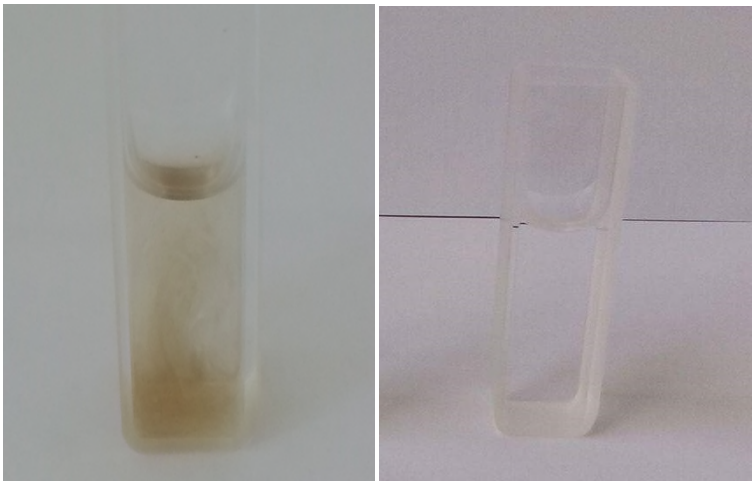


Figure II.6 : Mélange de 20µl Ag_2SO_4et 20µl thioacétamide dans un volume total de 2ml.

- Pour la troisième partie nous avons analysée des solutions Ag_2S avec la présence de l'EDTA et Acide acrylique.

En présence de l'EDTA :

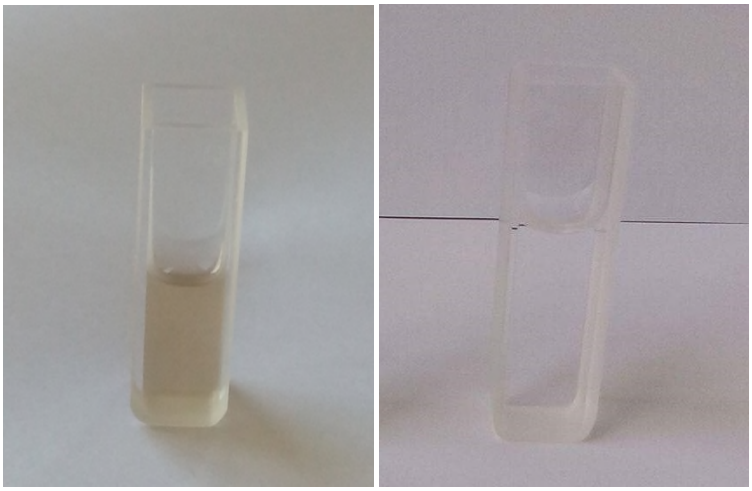


Figure II .7 :20µL Ag_2SO_4 et 20µL Thio acétamide plus 1mL de l'EDTA pour un volume total de 0.5mL

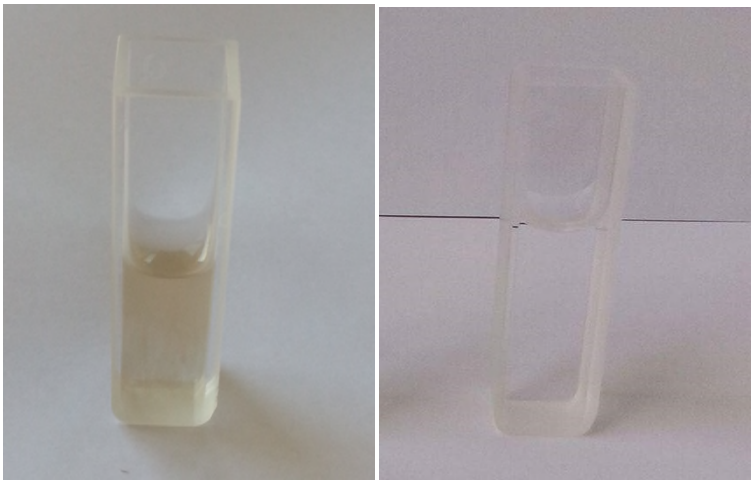


Figure II.8 :20µL Ag_2SO_4 et 20µL Thio acétamide plus 1mL de l'EDTA pour un volume total de 2mL

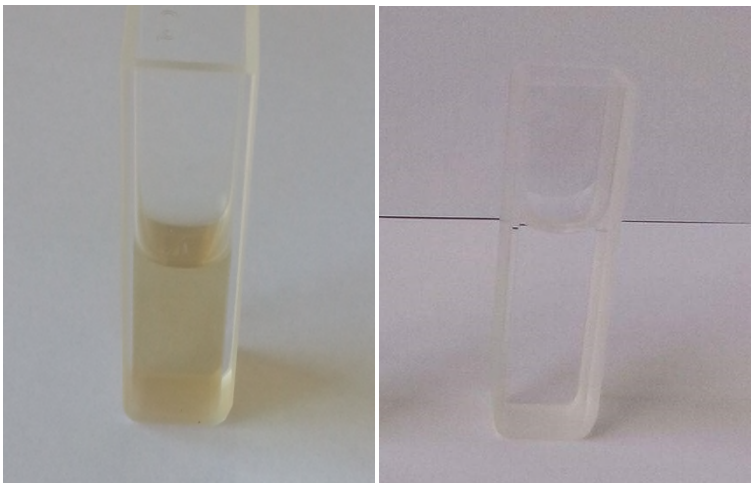


Figure II.9 :20µL Ag_2SO_4 et 20µL Thio acétamide plus 2mL de l'EDTA pour un volume total de 2mL

En présence d'acide acrylique :

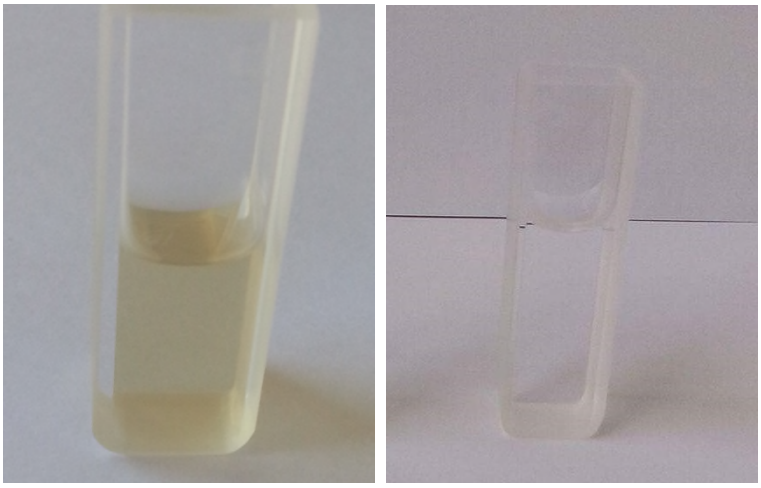


Figure II.10 : 20µL Ag_2SO_4et 20µL Thio acétamide plus 20µL d'acide acrylique pour un volume total de 2mL

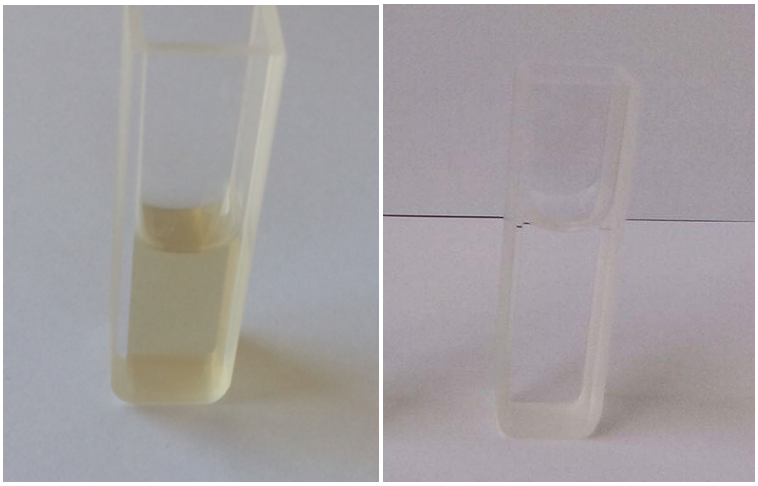


Figure II.11 : 20µL Ag_2SO_4 et 20µL Thio acétamide plus 40µL d'acide acrylique pour un volume total de 2mL

II.5. Les techniques de caractérisation

II.5.1. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon (il ne permet pas l'identification d'un produit mais celle du groupement chromophore qu'il contient), il permet également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant (l'utilisation de la loi de Beer-Lambert), cette technique est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. Non destructive et rapide, cette technique d'analyse est largement utiliser dans les laboratoires, le domaine d'absorption UV s'étend de 10 nm à 400 nm mais les spectromètres UV usuels ne permettent pas de tracé des spectres que pour les longueurs d'onde comprises entre 200 nm et 400 nm (proche UV) La région du visible s'étend de 400 nm à 800 nm, cette gamme de mesure est atteinte avec le même type de spectromètre que celui utilisé en UV, par la simple substitution de la source lumineuse. [37][38]

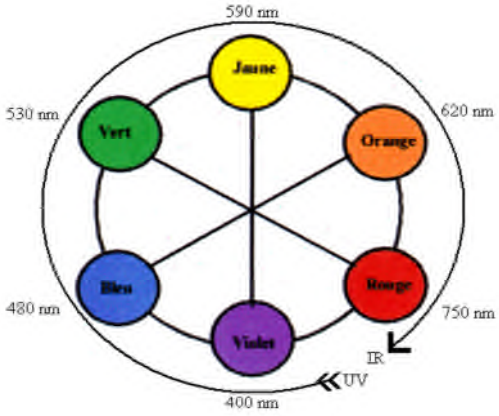


Figure II.12: les différentes couleurs du spectre UV visibles.

- **Principe de l'UV-visible**

Une transition UV-visible correspond à un saut d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée à une orbitale moléculaire excitée vacante. La matière absorbe alors un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre les deux niveaux fondamental et excite, figure II.13.

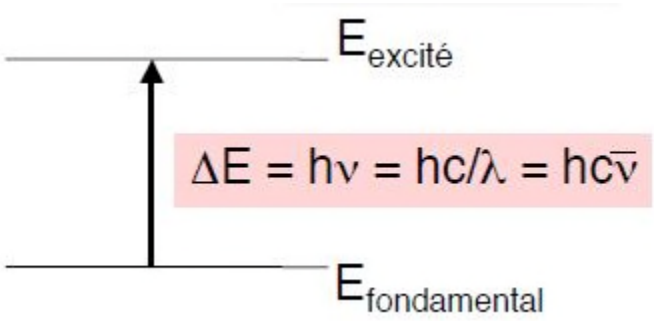


Figure II.13 : Excitation de niveaux électronique (Absorption)

ν: fréquence

λ : longueur d'onde

$\bar{\nu}$: nombre d'onde

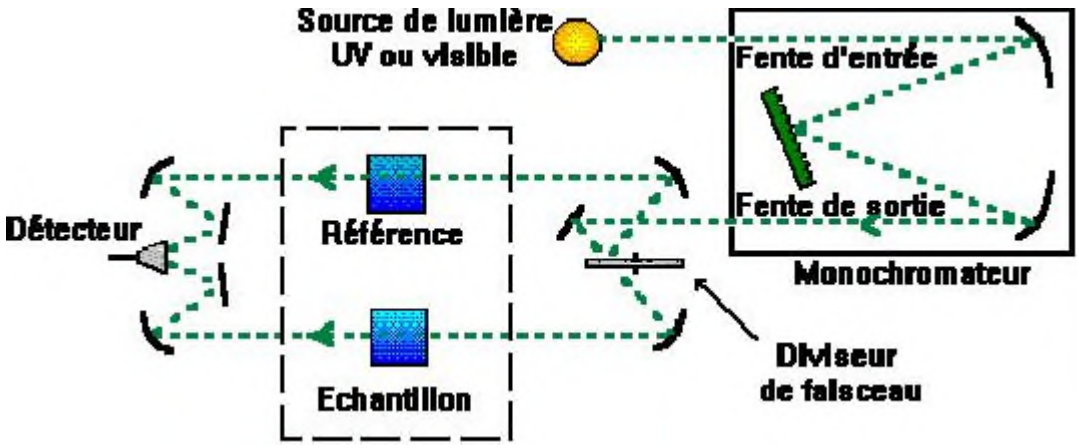


Figure II.14 : Schéma d'un spectrophotomètre à double faisceaux.

- **Source :** Le rôle de la source est de fournir la radiation lumineuse.

- **Monochromateur :** Le monochromateur a pour rôle de disperser le rayonnement polychromatique provenant de la source et d'obtenir des radiations monochromatiques. Afin d'éviter de détériorer l'échantillon par le rayonnement UV provenant de la source, celui-ci est placé à la sortie du monochromateur et ne sera donc traversé que par un domaine étroit de longueurs d'onde.

- **Diviseur de faisceau ou photomètre :** La lumière monochromatique qui émerge du monochromateur est divisée en deux faisceaux qui traversent les compartiments de l'échantillon et de la référence.

- **Détecteur :** Le détecteur convertit la lumière reçue en courant. Il est relié à un enregistreur qui permet de tracer un spectre d'absorption de l'échantillon analyse.

Les transitions électroniques correspondent au passage des électrons des orbitales moléculaires liantes et non liantes remplies, vers des orbitales moléculaires anti-liantes non remplies. La longueur d'onde d'absorption dépend de la nature des orbitales mises en jeu.

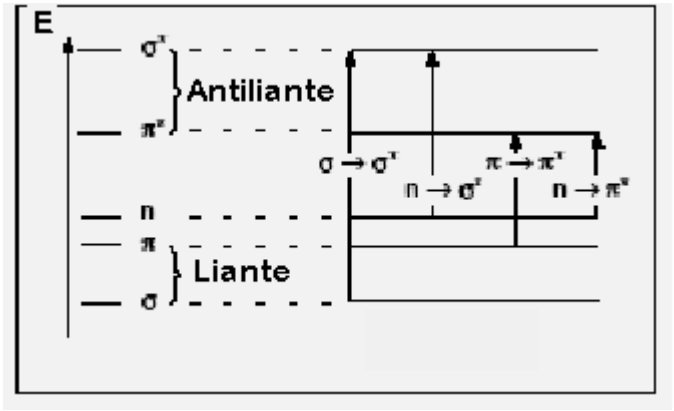


Figure II.15 : Transitions électroniques.

- **Transition σ →σ* :**

  La grande stabilité des liaisons σ des composés organiques fait que la transition d'un électron d'une OM liante σ vers une OM anti liante σ* demande beaucoup d'énergie, La bande correspondante est intense et située dans l'UV-lointain, vers 130 nm.

  Transition n →π* :

  Cette transition résulte du passage d'un électron d'une OM non-liante n a une OM Anti- liante π*. Ce type de transition a lieu dans le cas des molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres appartenant à un système insaturé.

  Transition n →σ* :

  Le transfert d'un électron du doublet n d'un hétéroatome (O, N, S, Cl..) à un niveau σ* est observé pour les alcools, les éthers, les amines ainsi que pour les dérivés halogènes. Cette transition donne une bande d'intensité moyenne qui se situe a l'extrême limite du proche-UV.

  Transition π →π* :

  La transition électronique dans les composes possédant une double liaison isolée conduit à une forte bande d'absorption vers 165-200 nm.

- **La loi de Beer-Lambert**

Quand de la lumière traverse une solution colorée une partie de la lumière est absorbée et l'autre partie est transmise. La grandeur qui mesure cette absorption s'appelle l'absorbance, L'absorbance A de la solution est proportionnelle a la longueur ℓ de la solution traversée par la lumière et a la concentration molaire *c* de cette solution : [39]

$$A = \varepsilon . \ell . c$$

Le coefficient de proportionnalité ε (appelé **coefficient d'extinction molaire**) dépend de la nature de la solution et de la longueur d'onde de la lumière. Il s'exprime en L.mol-1.cm-1.

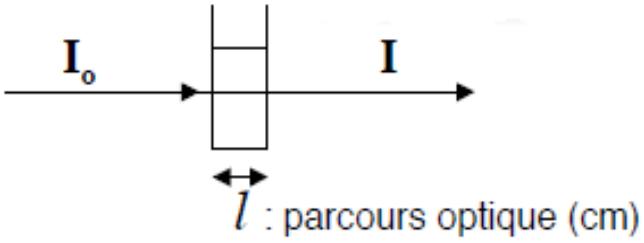


Figure II.16 : Intensité de la lumière avant et après passage à travers l'échantillon.

I_0: l'intensité de la lumière incidente

I : l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise)

$$A = \varepsilon . \ell . c = \log \frac{I0}{I} = -\log (T)$$

T : transmittance

II.5.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Découverts en 1895 par W. Röntgen à Würzburg en Allemagne, La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des

produits cristallisés étudié, donc avoir des information sur la symétrie du réseau, le groupe d'espace et le contenu de la maille ainsi que les positions des atomes. [40]

Cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins présentant les caractéristiques spécifiques de ce dernier, c'est-à-dire un arrangement des atomes constitutifs de façon périodique, ordonné. Les domaines d'application de la diffraction par Rayon X sont très variés et peuvent concerner aussi la recherche (valider un nouveau matériau, une réaction chimique ou physique, étudier des roches, ou des structures protéiques…), dans l'industrie (contrôle qualité d'un produit) ou dans le domaine l'art (analyse de peinture). [41]

- **Le principe**

  La diffraction sur poudres est principalement utilisée pour l'identification de phases. C'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons polycristallins. Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde (~1Å), ces ondes sont de même ordre de grandeur interplanaires autorisent le phénomène de diffraction. [42]

  Lorsque les rayons X entrent en contact avec la matière, plusieurs phénomènes peuvent se produire :

  - L'absorption (transformation de l'énergie absorbée en chaleur par la vibration du réseau).
  - La transmission, fraction de rayons X qui n'interagit pas avec l'échantillon (utilisée en imagerie).
  - La fluorescence, émission d'un rayonnement X secondaire lors de l'excitation du matériau par le rayonnement X incident utilisé pour déterminer la composition chimique des matériaux.
  - La diffusion, phénomène consistant en un changement de direction d'une particule ou en l'émission d'un photon à la suite d'une collision avec un électron d'une orbitale atomique. Cette diffusion peut impliquer ou non un changement d'énergie. S'il n'y a pas de changement d'énergie, on parle de diffusion élastique (ou diffusion Rayleigh). Dans le cas contraire on parlera de diffusion inélastique (ou diffusion Compton). [43]

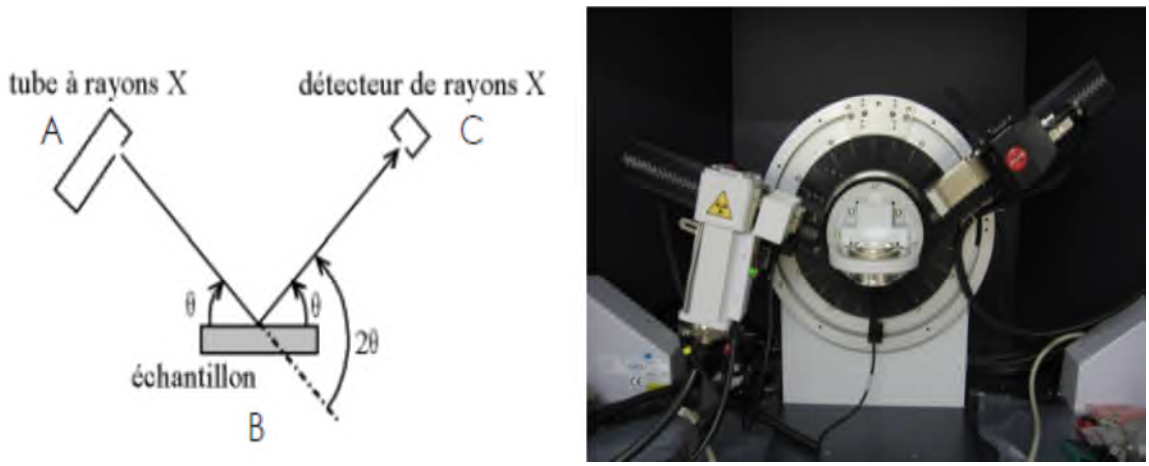


Figure II.17 : schéma du principe de diffraction et image d'un diffractomètre de laboratoire.

- **Lois de Bragg**

La méthode de choix pour l'étude des systèmes cristallins est la diffraction par les rayons X, utilisé pour la première fois en 1913 pour déterminer la structure cristalline de NaCl puis celles de nombreux autres sels métalliques. William Lawrence Bragg a expliqué que le cristal est composé de plans réticulaires parallèles semi-réfléchissant caractérisés par leurs indices de Miller, séparés d'une distance d (***hkl***), un angle θ d'incidence pris à partir de la surface des plans (hkl) et λ est la longueur d'onde du faisceau incident.

Ce phénomène de diffraction est modélisé par la loi suivant :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

d : la distance entre les plans réticulaires

λ : la longueur d'onde des rayons incidents

n : nombre entier l'ordre de diffraction et θ la moitié de l'angle de diffraction

Les conditions d'obtention d'un pic aigu de rayonnement diffracté sont :

- les rayons X devaient être réfléchis comme par un miroir par les ions ou atomes de chaque plan.
- les rayons réfléchis par des plans successifs devaient interférer de manière constructive.

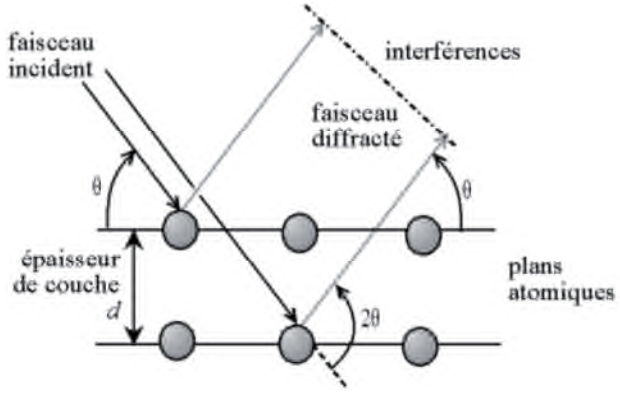


Figure II.18 : Plans atomiques d'un cristal

II .5.3 Affinement de la méthode de Rietveld

Cette méthode a été proposée par le cristallographe néerlandais Hugo M. Rietveld en 1969 Elle consiste à décrire complètement le diagramme y compris le bruit de fond, la forme, la position et les intensités des raies de diffraction observées pour les différentes phases à l'aide de modèles structuraux

Cette méthode est la plus couramment utilisée pour l'affinement des structures cristallographiques, basée sur la hauteur ou la surface des pics de diffraction individuels. Elle consiste à simuler un diffractogramme de rayons X ou de neutrons (sur poudre) à partir d'un modèle cristallographique connu de l'échantillon, puis d'ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme enregistré [44]. Cette méthode d'affinement consiste a minimise la fonction suivante :

$$M = \Sigma\, w_i \,(y_i - y_{ci})^2$$

w_i : est un coefficient du taux de comptage

w_i égal a 1 / y_{ci} (lors de l'affinement par moindres carrés)

y_i : est l'intensité observée ou point i

y_{ci} : est l'intensité calculée pour le point i

$$Y_{ci} = Y_{bi} + \sum_{\Phi=1}^{phases} S\Phi \sum_{K=k1}^{K2} J_{\Phi K} \cdot L_{P\Phi K} O_{\Phi K} M \left| F_{\Phi K} \right|^2 \Omega_{I\Phi K}$$

- Y_{bi} est l'intensité du fond continu à la position 2θi
- S est un facteur d'échelle, proportionnel à la fraction volumique de chaque phase affinée
- J_k est le facteur de multiplicité de la raie
- L_{PK} est le facteur de Lorentz (incluant le Facteur de polarisation pour les rayons X)
- O_K est un facteur de correction décrivant l'orientation préférentielle
- M est une fonction empirique de la correction de la micro absorbance
- $\left| F_K \right|$ est le module du facteur de structure
- Ω_{IK} décrit la fonction d'approche du profil des pics

En plus de l'affinement des paramètres liés aux positions des atomes, cette méthode nous permet d'ajuster les paramètres suivant :

- modalisation de la fonction de profil
- modalisation de fond continu
- facteur de structure
- la correction du déplacement systématique des pics
- le décentrement de l'échantillon

II.5.4. Spectroscopie infrarouge ATR (Attenuated Total Reflection)

IR découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershe, Les rayonnements infrarouges (IR) sont invisible à l'œil nu et ils sont localisées au-delà des longueurs d'onde du rouge, son

domaine de longueur d'onde s'étend de 800 nm a 50 µm, ces rayonnements sont situés entre la région du spectre visible et des micro onde, le spectre IR est divise en 3 région :

- Proche-IR 0,8-2,5 µm(12500 - 4000 cm-1)

- IR moyen 2,5-25 µm (4000 - 400 cm-1)

- IR-lointain 25-1000 µm (400 - 10 cm-1)

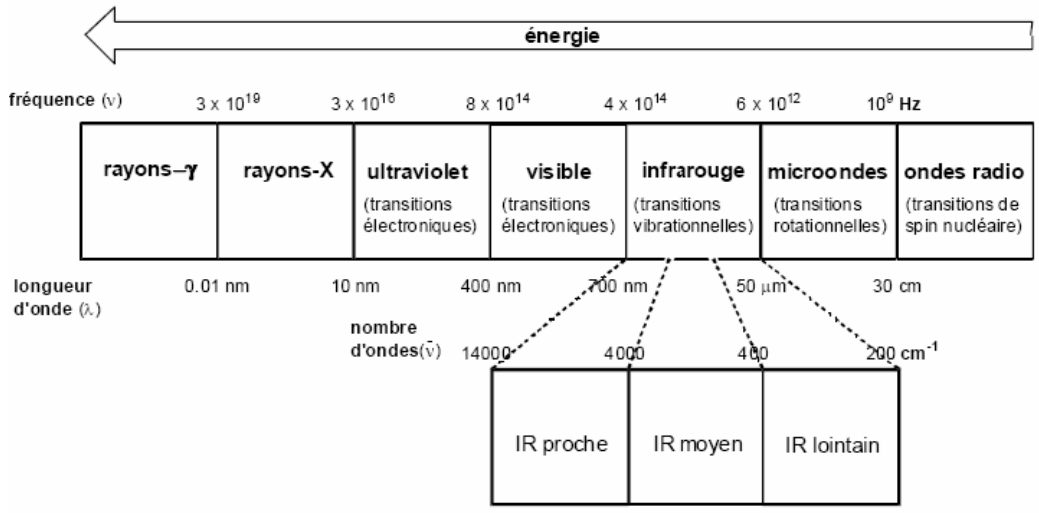


Figure II.19 : Les différentes régions spectrales du spectre électromagnétique.

Lorsqu'un échantillon est traversé par un faisceau lumineux IR, une partie de la lumière est absorbée. C'est grâce à cette absorption que nous allons pouvoir déceler la présence de groupements d'atomes et des liaisons interatomiques caractéristiques .Les molécules, au passage du rayonnement IR, subissent des mouvements de vibration internes (d'élongation et de déformation), Ces vibrations sont à l'origine des pics et des bandes d'absorption que nous observons sur le spectre. Le choix de la technique d'échantillonnage dépend de la nature de l'échantillon et de son état physique. Plusieurs méthodes de caractérisation ont été mises au point pour la caractérisation d'échantillons d'état physique différents par spectroscopie infrarouge avec l'emploi d'accessoires spécifiques , leur caractérisation dans ce travail on a utilisé La technique ATR (Attenuated Total Reflection) qui est idéale pour les échantillons

solides et épais, Les échantillons analysés par cette technique doivent être plats ou flexibles afin d'épouser au mieux la forme du cristal. [45]

- **Le principe**

Les mouvements des atomes d'une molécule peuvent être classés en trois catégories les translations, les rotations et les vibrations. La spectroscopie infrarouge (IR) étudie les vibrations des molécules lorsqu'elles sont irradiées par une onde électromagnétique comprise dans le domaine de l'infrarouge. [46]

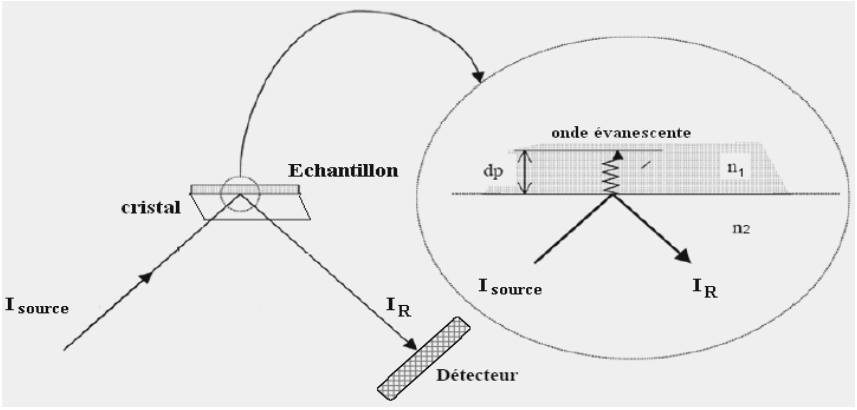


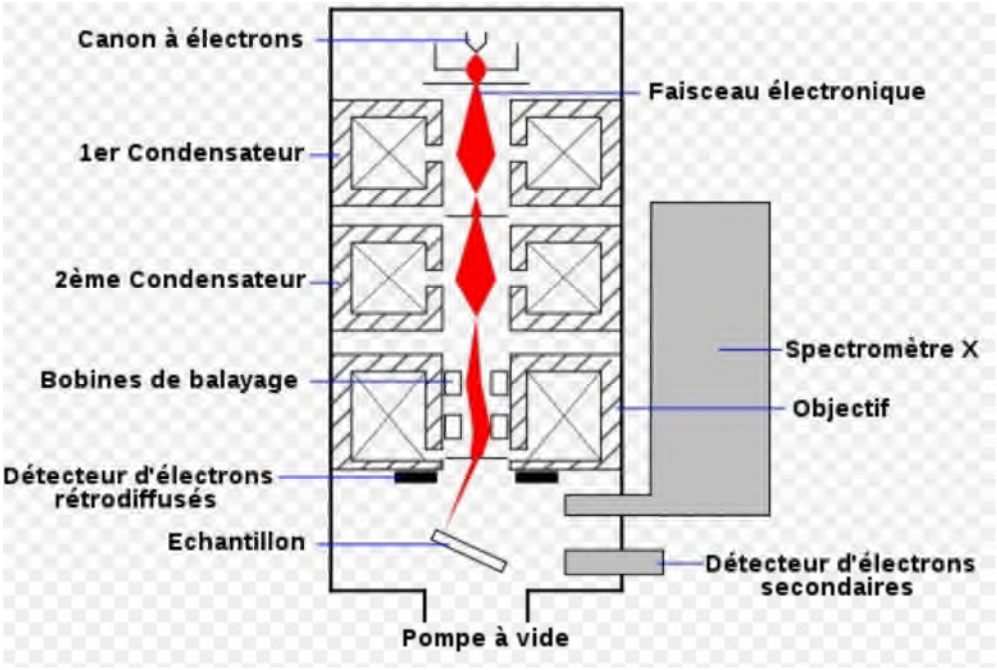
Figure II.20 : Schéma de la méthode ATR

Le principe des dispositifs ATR est de faire subir au faisceau optique IR plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal parallélépipédique transparent sachant que le cristal a un indice de réfraction (n2) plus élevé que celui de l'échantillon (n1), le faisceau IR initial d'intensité I(source) traverse le cristal et subit une réflexion totale à l'interface cristal- échantillon puis est dirigé vers le détecteur. En réalité, le phénomène est perturbé par l'existence d'une onde progressive appelée évanescente. Celle-ci pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon se trouvant en contact direct avec le cristal et peut être absorbée : une partie de l'énergie est retenue et la réflexion totale est atténuée. L'intensité de la lumière réfléchie IR est mesurée par un détecteur de réflexion. On appelle I0 l'intensité réfléchie par un matériau non absorbant pris comme référence. La réflectance R est $R=I_R/I_0$. % R : Pourcentage de réflexion.[47]

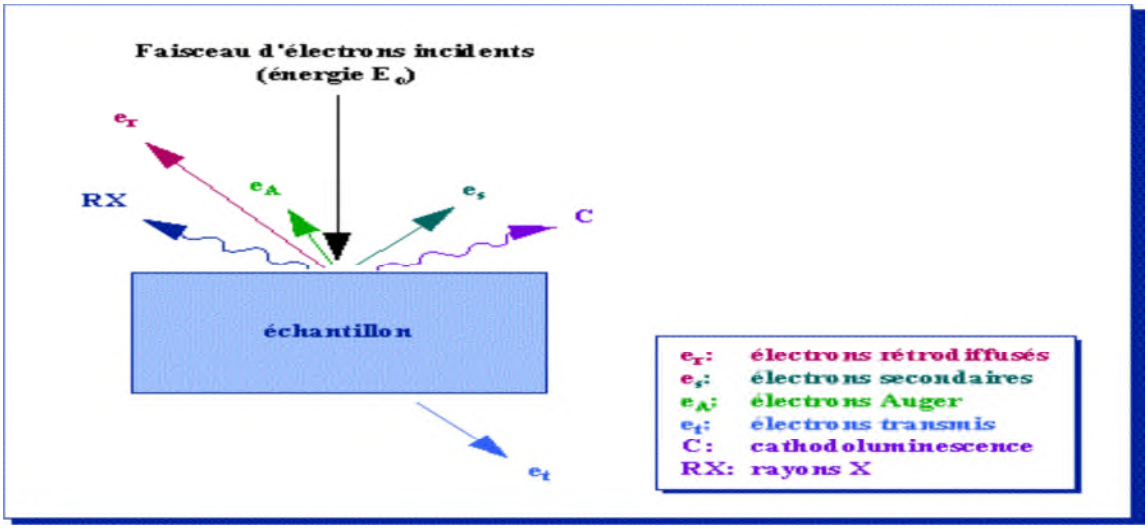
II.5.5. Analyse par microscope électronique à balayage

Le terme général de microscopie électronique peut être appliqué à tous les microscopes fonctionnant sur un modele autre que les lentilles, Le microscope électronique à balayage (ou Scanning Electron Microscope) permet d'obtenir des images de surface pratiquement de tous

les matériaux solides, cette appareille nous permettant d'atteindre des grossissements jusqu'à 500.000 fois (x500.000), cette technologie fournie des images reconstituer grâce ou faisceau de particules balayant la surfaces de l'échantillon , la réaction de la matière a l'impact du faisceau d'électrons nous renvoie un ensemble d'informations que le détecteur récolte sous forme d'une rétrodiffusion du faisceau et d'émission d'électrons secondaire .[48]



a)



b)

Figure II.21 : schémas représentant le fonctionnement du MEB

Constitution et protocole d'observation du MEB

Le MEB se constitu essentiellement de :

- La colonne
- La chambre de l'échantillon
- Le système de pompage
- L'électronique de contrôle

Avant d'introduire les échantillons il est nécessaire d'avoir une idée de ce qu'en doit chercher pour choisir un bon réglage de notre appareil, ensuit en suit le protocole suivant :

- Introduction de l'échantillon
- Choisir la distance du travail
- Choisir l'énergie primaire
- Mettre la tension sur le photo multiplicateur
- Régler le contraste et la brillance de l'ampli vidéo
- Mettre le grandissement au minimum en balayage rapide

II.6.Conclusion

Dans ce chapitre nous avons vu, la synthèse par voie chimique des nanoparticules d'Ag_2S ainsi que leurs réactions de formation. Nous avons également vu les différents moyens matériels et produits chimiques utilisés. Les techniques de caractérisation utilisées pour analyser nos échantillons, spectrophotométrie UV-visible, diffraction des rayons X (DRX) et spectrophotométrie infrarouge ont été brièvement rappelées.

III.1. Introduction

Ce dernier chapitre regroupe les résultats obtenus avec différentes méthodes de caractérisation effectuées sur les nano-cristaux d'Ag_2S synthétisées en présence d'une molécule organique comme molécule stabilisante, EDTA et acide acrylique.

L'étude du mécanisme de formation des nanoparticules d'Ag_2S repose sur le suivi *insitu* par spectrophotométrie UV-visible de leur croissance. En effet, cette technique d'analyse permet d'observer l'évolution de la bande d'absorption au cours de la croissance des nanoparticules. Elle permet également l'étude de l'effet des molécules organiques sur leurs propriétés optiques et de comprendre les différentes étapes du mécanisme de formation. Toutes les solutions, avec ou sans molécule organique, ont été analysées par spectrophotométrie UV-Visible en solution colloïdale.

Les poudres de nanoparticules d'Ag_2S sont ensuite caractérisées par la diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer leurs propriétés structurales, phases et paramètres de maille. L'étude de l'effet de molécules organiques sur les propriétés structurales est réalisée à l'aide de l'affinement Rietveld implanté dans le programme Maud (Material Analysis Using Diffraction)[49]. Cette méthode d'analyse de spectres de diffraction est capable de mobiliser le spectre expérimental et de déterminer les différents paramètres d'affinement. L'ensemble des données telles que la taille moyenne des nanoparticules et les paramètres de maille sont aussi calculées. Cette étude structurale est ensuite complétée par une étude de morphologie à l'aide de la microscopie électronique à balayage. Afin d'étudier l'effet des molécules organiques, EDTA et acide acrylique, sur l'état de surface des nanoparticules d'Ag_2S une analyse par spectrophotométrie infrarouge à transformées de fourrier (FTIR) des nano-cristaux est effectuée.

III.1.Analyse UV-visibles des solutions mères

Tous les spectres d'absorption des solutions mères sont enregistrés avec un spectrophotomètre à doubles faisceaux de type SPECTROD 200 plus, du laboratoire de physique du solide du département de physiques. Les figures III.1 et III.2 représentent les spectres UV visible des solutions mères de sulfate d'argent (10^{-2}M), thioacétamide (10^{-2}M), EDTA (2.10^{-2}M) et acide acrylique (10^{-2}M).

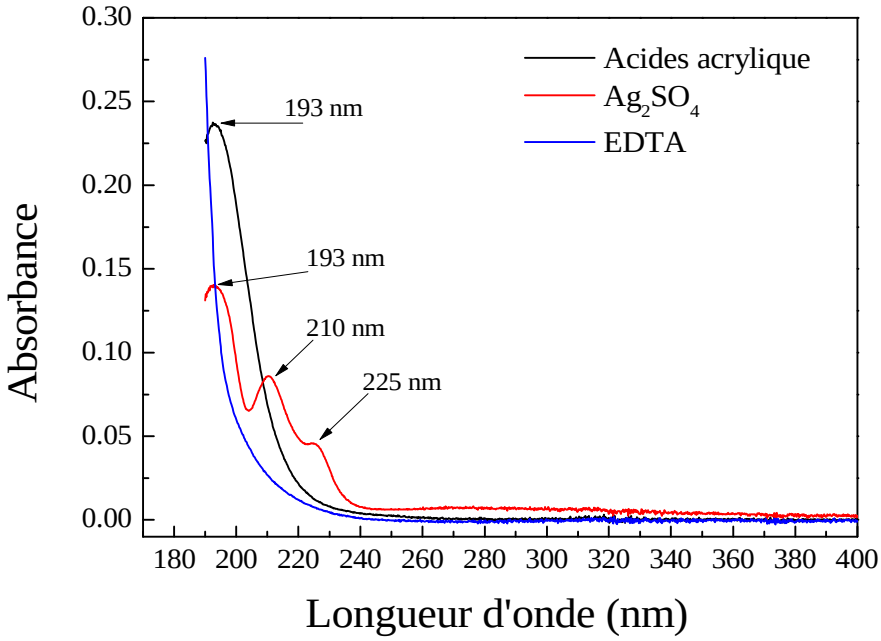


Figure III.1: Spectres d'absorption des solutions mères : sulfate d'argent (Ag_2SO_4),EDTA et acide acrylique.

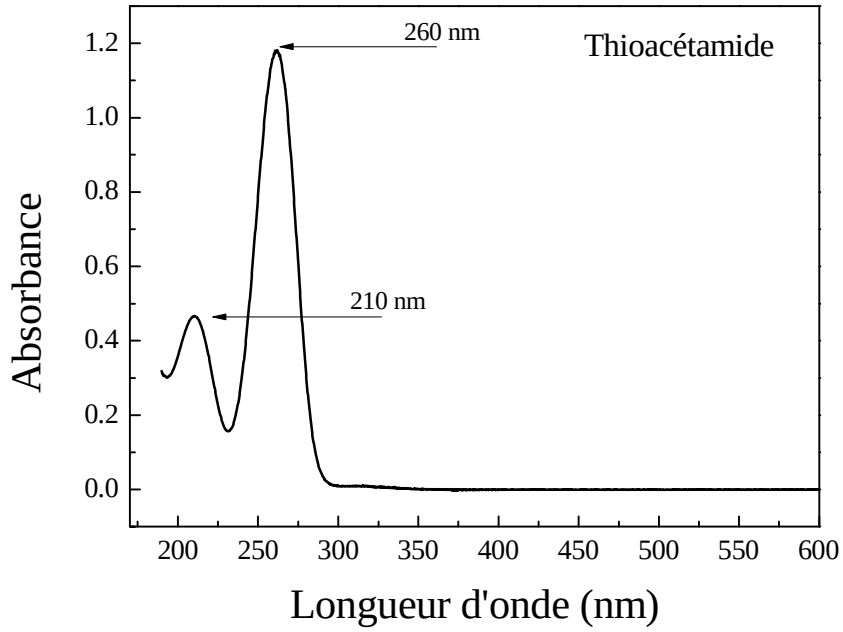


Figure III.2 : Spectre d'absorption UV-visible de la solution mère de thioacétamide.

La figure III.1 montre que la solution de sulfate d'argent ($Ag^+ + SO_4^{2-}$) commence à absorber à des longueurs d'onde inférieures à 240 nm, elle possède trois bandes d'absorption dans la gamme ultraviolette avec des maxima situés respectivement aux longueurs d'onde 193, 210 et 225 nm. Cette solution est parfaitement transparente dans toute la gamme visible. Le spectre d'absorption de la solution mère de l'EDTA montre que cette molécule absorbe à des longueurs d'onde inférieures à 240 nm et la solution d'acide acrylique absorbe à des longueurs d'onde inférieures à 260 nm avec un maximum autour de 193 nm. La figure III.2 illustre les deux bandes d'absorption du thioacétamide observées dans l'ultraviolet ($\lambda \leq 300$ nm), la première est bien marquée avec un maximum à 260 nm et la deuxième moins intense observée à 210 nm.

III.2.Nano-cristaux d'Ag_2S synthétisées sans molécules organiques

III.2.1. Propriétés optiques des nanocristaux d'Ag_2S : Étude par spectrophotométrie UV- Visible

L'analyse *in situ* par UV-visible effectuée sur une solution contenant 20 µL de sulfate d'argent et 20µL thioacétamide, sans molécules organiques, montre la formation progressive d'une large bande d'absorption, entre 300 nm et 900 nm, figure III.3.Les spectres enregistrés pendant les premières 135 secondes de la formation illustrent que la bande d'absorption des premières nanoparticules d'Ag_2S formées est observée dans l'ultraviolet puis se déplace progressivement, au cours du temps, vers le visible et l'infrarouge. Cette succession de changement dans les propriétés optiques résulte de l'effet quantique de taille dans les semi-conducteurs, elle traduit la formation des nano-cristaux d'Ag_2S de plus en plus de grande taille qui absorbent dans la gamme UV-visible-NIR. En plus, leur évolution permet de comprendre le mécanisme de leur formation. Le graphe présenté par la figure III.4, montre l'évolution en fonction du temps de l'absorbance pour trois longueurs d'onde ; 410, 550 et 700 nm. Il est bien observé qu'au début de la formation ($t \leq 30$ s) l'évolution de l'absorbance à 410 nm est presque constante et elle augmente à partir de 30 s ($t > 30$ s). Les faibles évolutions observées à 550 nm et à 700 nm indiquent la formation de nanoparticules de grande taille.

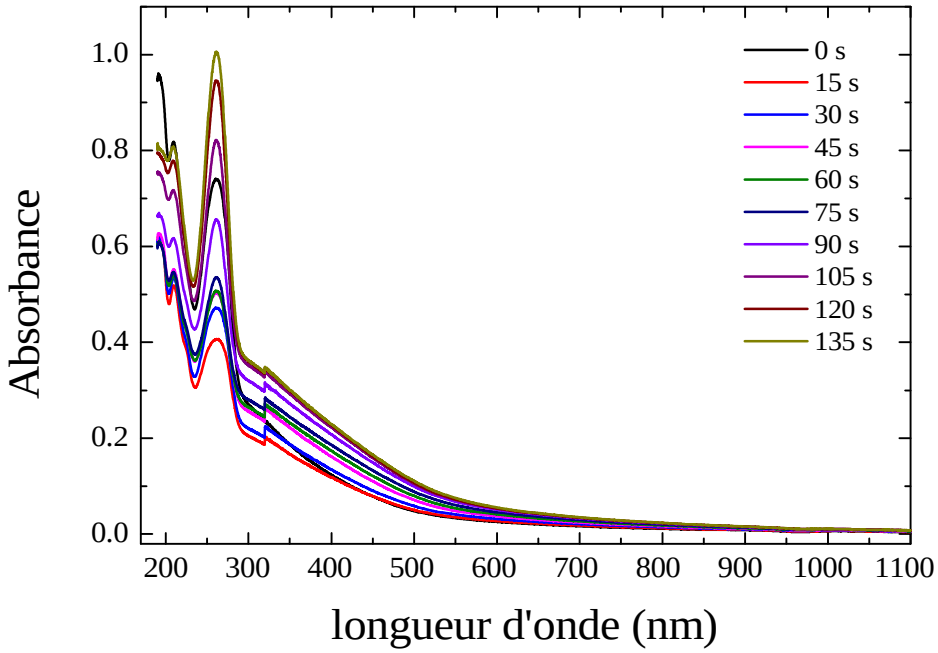


Figure III.3 : Spectre UV-visible des nano-cristaux d'Ag_2S formés sans stabilisant. L'eau distillée est prise comme référence des absorbances.

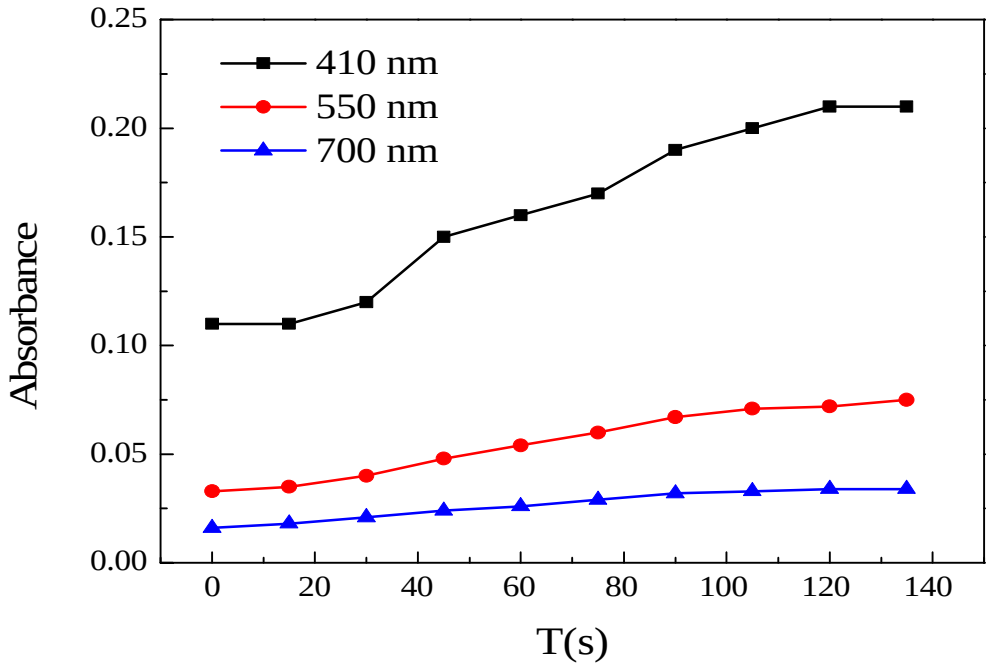


Figure III.4 :Évolution de l'absorbance en fonction du temps des nano-cristaux d'Ag_2S sans stabilisant à trois longueurs d'onde ; 410, 550 et 700 nm. L'eau distillée est prise comme référence des absorbances.

III.2.2.Propriétés structurales

a. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Avant la caractérisation des poudres d'Ag_2S par la diffraction des rayons X et afin évaporer toutes les molécules d'eau, tous les échantillons d'Ag_2S sont bien séchés dans une étuve pendant plusieurs jours à une température d'environ 60^oC. Les poudres des nano-cristaux d'Ag_2S sont par la suite analysées par un diffractomètre de marque Panalytical de type empyrien, effectuer ou dans le laboratoire de microstructure et défauts dans les matériaux de l'université Mentouri 1 Constantine figure III.5.

Les spectres de diffraction des rayons X sont enregistrés par le diffractomètre, ensuite traités par le programme X'PertHighScore pour identifier la phase formée. Après leur analyse, la structure cristallographique des nano-cristaux d'Ag_2S obtenus est une structure monoclinique de groupe d'espace (P21/c) de numéro (14). La figure III.5 représente le spectre expérimental de diffraction des rayons X, en rouge, superposé sur le spectre de diffraction calculé, en noir. Les principaux pics de diffraction sont quasiment aux mêmes angles 2théta de diffraction indiquant la formation de la phase monoclinique de groupe d'espace (P21/c) des nano-cristaux d'Ag_2S. Le léger décalage observé en 2théta est dû principalement aux erreurs systématiques, décentrement de la poudre, problème du niveau zéro de la poudre et dérèglement du diffractomètre.

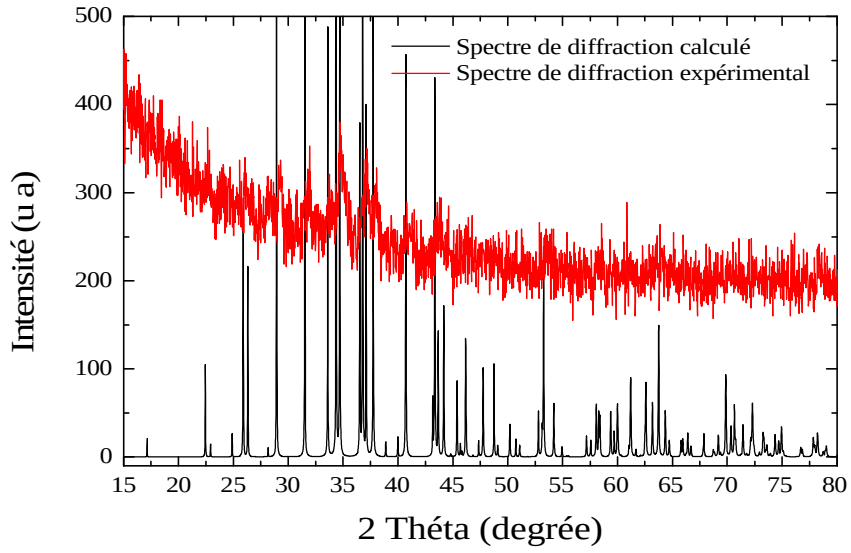


Figure III .5 : Spectre expérimental de diffraction des rayons X des nano-cristaux d'Ag_2S et le spectre de diffraction calculé à partir du fichier *cif*, à l'aide du programme VESTA, de la structure cristallographique monoclinique (groupe P21/c), voir le site Cristallographie Open Data base. [50]

Après identification de la phase dans la quelle se cristallise les nanoparticules d'Ag_2S le spectre de diffraction est par la suite analysé par le programme MOUD qui utilise la méthode d'affinement de Rietveld. Ce type de traitement, nous a permis d'affiner les différents paramètres de la structure cristallographique initiale ainsi qu'estimer la taille moyenne de ces nano-cristaux. Cette dernière est déduite à partir des fonctions de modélisation de la forme des pics larges de diffraction, figure III.6. Après affinement des différents paramètres de la structure monoclinique de groupe d'espace (P21/c)N^{o}14, les paramètres de maille sont :

- a= 4,16 Å, b= 6 ,77 Å et c= 7,86 Å
- $\alpha = \gamma = 90°, \beta = 99{,}42^o$

La taille moyenne des nanoparticules d'Ag_2S synthétisées dans ces conditions est estimée à 57 nm.

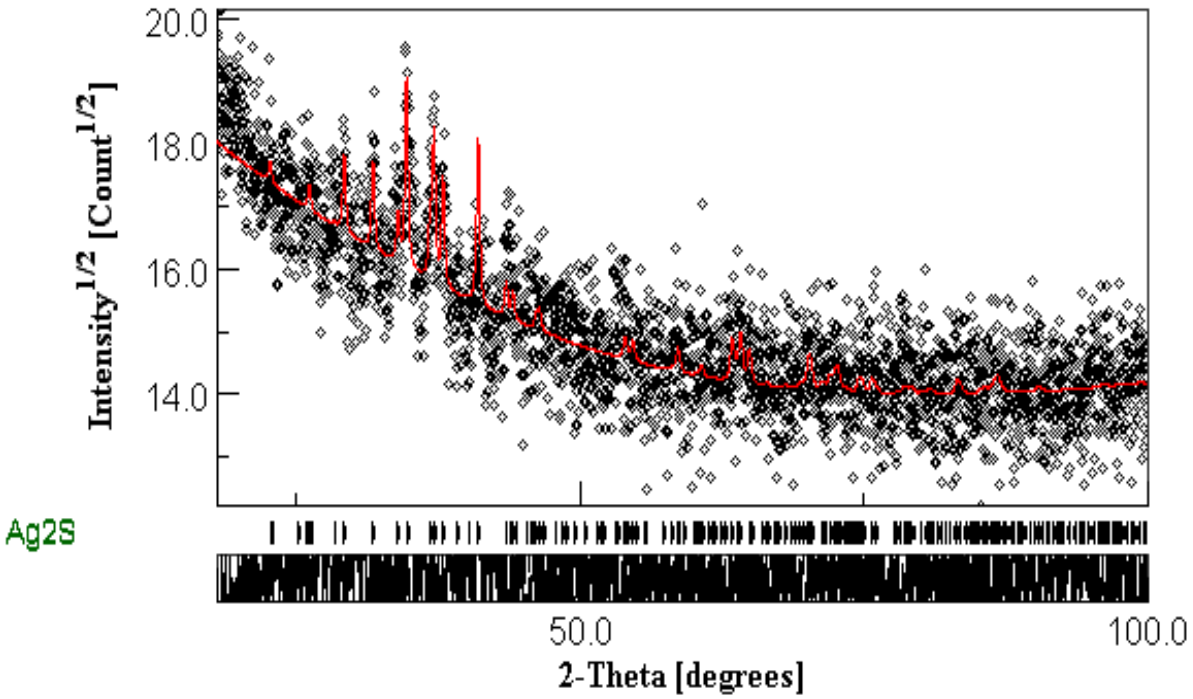
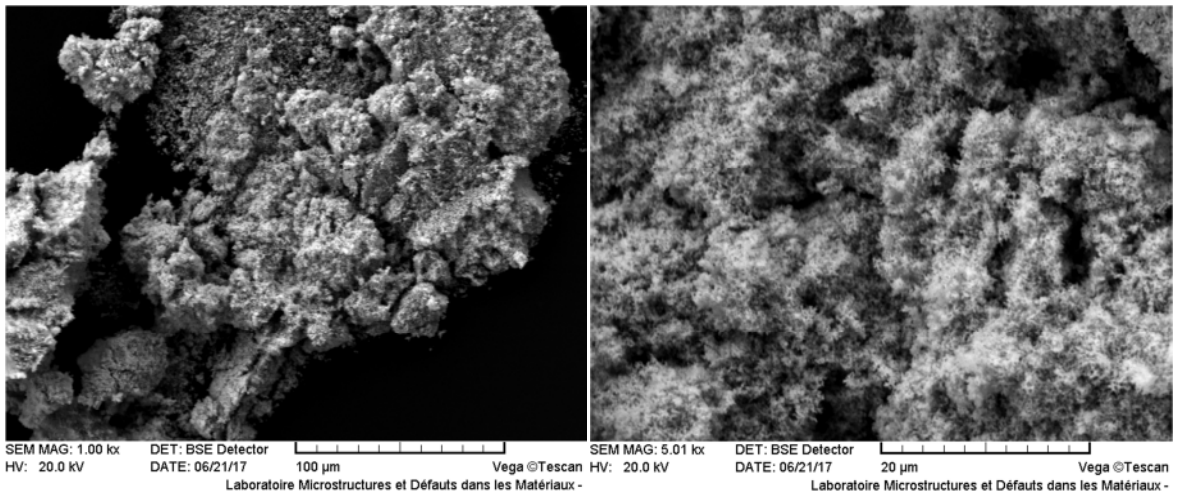


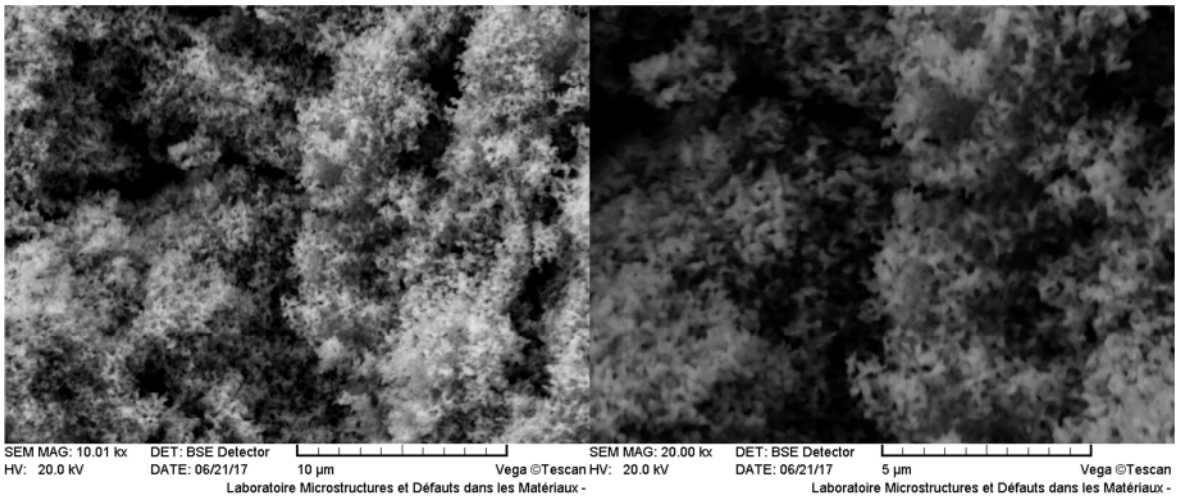
Figure III.6 : Spectre de diffraction des rayons X de la poudre d'Ag_2S sans stabilisant. Le spectre expérimental est représenté par les cercles noirs et en rouge le spectre simulé par la méthode de Rietveld.

b. Analyse de microscopie électronique à balayage (MEB)

Dans le but d'étudier des propriétés liées à la structure des nano-cristaux de Ag_2S synthétisées avec et sans la présence de molécules organiques, telles que la morphologie et l'état de surfaces, une étude complémentaire a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images de la figure III.7 montrent les nano-cristaux de Ag_2S synthétisées sans molécules organiques prises à plusieurs échelles de grossissement : (a) 100µm, (b) 20µm, (c) 10µm et (d) 5µm.



(a) (b)



(c) (d)

Figure III .7 : Images de microscopie électronique à balayage (MEB) des nano-cristaux d'Ag_2S synthétisées sans molécules organiques.(a) 100µm, (b) 20µm, (c) 10µm et (d) 5µm.

Ces images MEB montrent des nano-cristaux d'Ag_2S interconnectés de forme presque sphérique et de taille au alentour de 50 nm. Il faut noter qu'une bonne estimation de la taille nécessite la microscopie électronique en transmission et a haute résolution (METHR).

III.3.Nano-cristaux d'Ag_2S synthétisées en présence de molécules organiques

III .3.1.Synthèse en présence de l'EDTA

III.3.1.1.Propriétés optiques : *Analyse par spectrophotométrie UV- Visible*

La solution analysée contient (10^{-4} M) de sulfate d'argent(Ag_2SO_4)et de thioacétamide ainsi que (5×10^{-3}M) EDTA. L'analyse UV visible des deux échantillons d'Ag_2S synthétisés en présence d'éthylène-diamine-tétra acétique(EDTA) nous montre une différence dans la forme des spectres par rapport à celles de l'analyse effectuée sans molécule organique. La figure III.8illustre l'effet de l'EDTA sur les propriétés optiques des nanoparticules d'Ag_2S. Ces nanoparticules absorbent dans la gamme UV-visible. Le premier spectre enregistré à (t = 0 s) montre une large bande d'absorption. L'évolution de la forme des spectres en fonction du temps et l'apparition de bandes d'absorption aux alentours de 500nm et 700 nm ainsi qu'un point isobestique à 400 nm indique probablement la formation de deux populations de taille différente. Ces spectres montrent également que cette évolution de leur forme est accompagnée par un déplacement de la bande d'absorption vers les le rouge, ils illustrent parfaitement l'effet quantique de taille des nanoparticules d'Ag_2S.

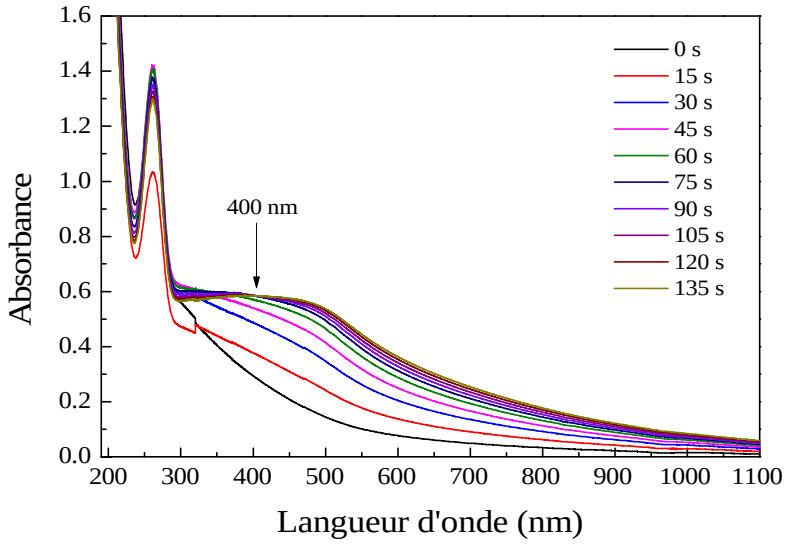


Figure III .8 : Spectre UV-visible d'Ag_2S (20µl Ag_2SO_4, 20µl thioacétamide) en présence de 0.5 ml d'EDTA. L'eau distillée est prise comme référence des absorbances.

La figure III.9 illustre l'évolution de l'absorbance à trois longueurs d'onde ; 410, 550 et 700 nm. La courbe à 410 nm montre que l'absorbance des nanoparticules d'Ag_2S atteint un maximum dans les 60 premières secondes alors qu'elle continue d'augmenter pour les deux autres longueurs d'onde, à 550 et à 700 nm. En plus, les deux courbes prises à 550 et à 700 nm montrent que dès la première seconde l'absorbance augmente. Ceci explique que les premières nanoparticules d'Ag_2S formées absorbent déjà dans le rouge. Il faut aussi noter qu'à cette échelle de temps il est difficile d'enregistrer le spectre UV-visible du premier monomère $(Ag_2S)_1$ ou même le dimère $(Ag_2S)_2$.

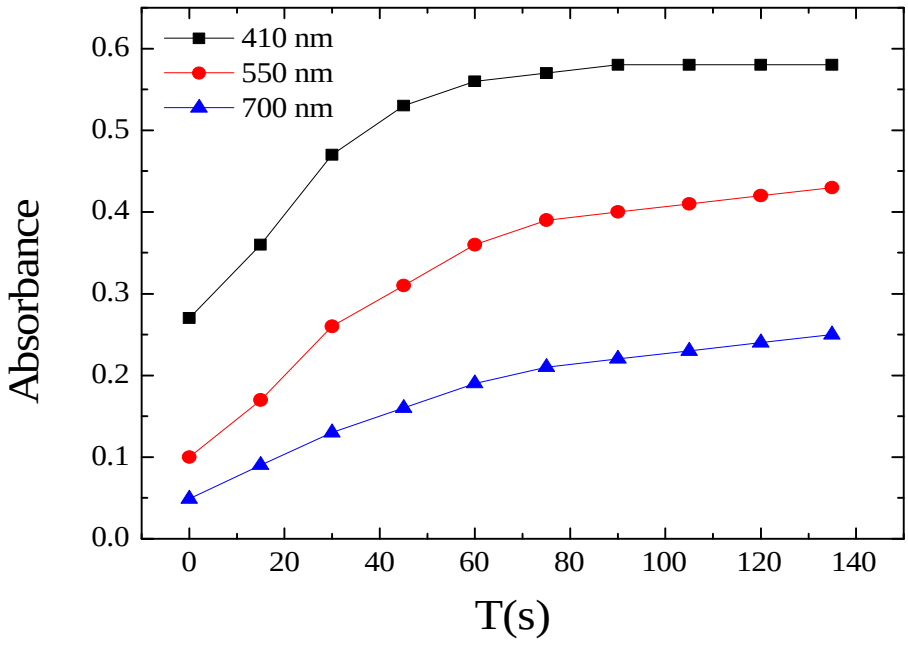


Figure III. 9 :Évolution de l'absorbance en fonction du temps à410, 550 et 700 nm.

La figure III.10représente les spectres d'absorption UV-visible d'une solution contenant du sulfate d'argent (Ag_2SO_4) et de thioacétamide de concentration multipliée par un facteur deux (2×10^{-4} M) et de l'EDTA de concentration (10^{-2} M). Ces spectres montrent les mêmes bandes d'absorption des nanoparticules d'Ag_2S formées.

Dans ce cas, l'absorbance des nanoparticules de sulfure d'argent en présence de l'EDTA (2×10^{-2}M) prise pour les quatre longueurs d'onde 410, 550, 700 et 1000 nm augmente progressivement jusqu'à t = 105 *s* puis commence de diminuer indiquant la formation de nano-cristaux de plus grande taille, figure III.11.

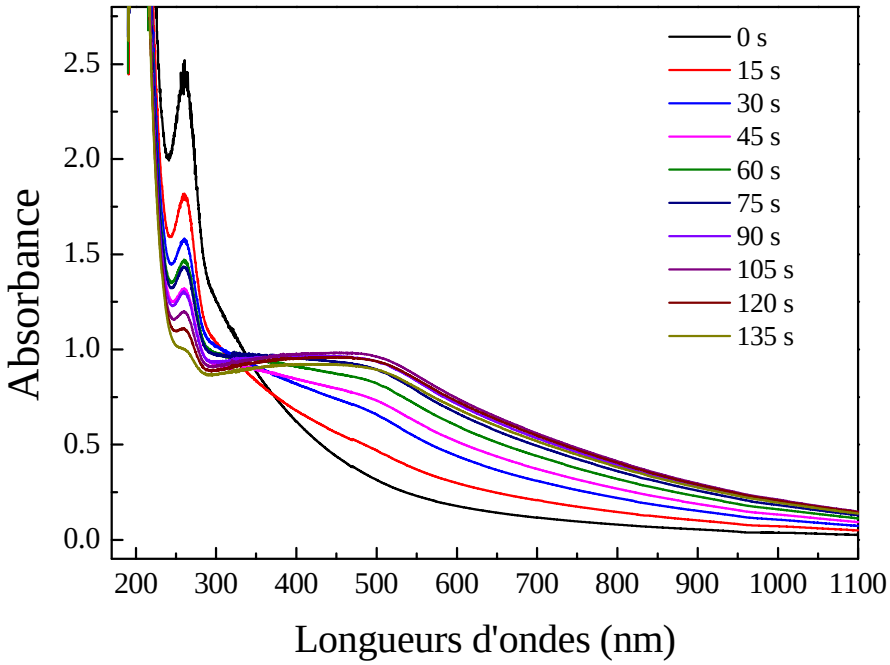


Figure III.10: Spectres UV-visible d'Ag_2S (40µl Ag_2SO_4 ,40µl thioacétamide) en présence de 2 ml d'EDTA.

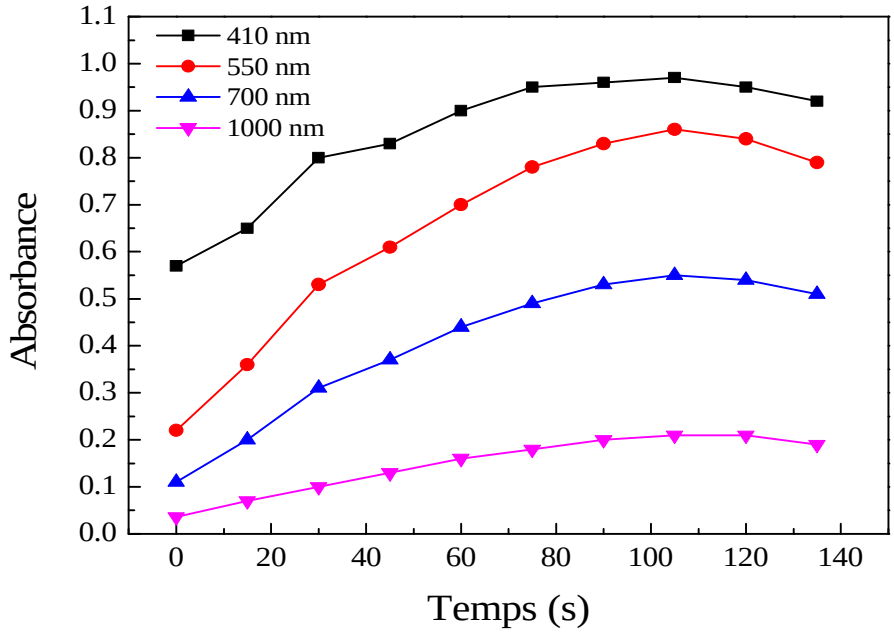


Figure III.11 : Évolution de l'absorbance en fonction du temps à plusieurs longueurs d'onde ; 410, 550, 700 et 1000 nm.

III.3.1.2.Propriétés structurales

a. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X des échantillons de poudre d'Ag_2S synthétisée en présence de l'EDTA nous montrent que l'augmentation de la concentration de la molécule organique a un effet sur les paramètres de maille et la taille finale des nano-cristaux. Les résultats obtenus montrent également que la molécule d'EDTA n'a aucun effet sur la structure cristallographique d'Ag_2S.

Le traitement par affinement Rietveld du spectre de diffraction des rayons X montre que les nano-cristaux d'Ag_2S formés en présence10ml d'EDTA ont une taille moyenne d'environ 52 nm et cristallisent dans le groupe de symétrie monoclinique (P21/c)avec les paramètres de maille a= 4,20 Å, b=6,89 Å, c= 7,83 Å, $\alpha=\gamma= 90^o$ et β = 99,63, figure III.12.

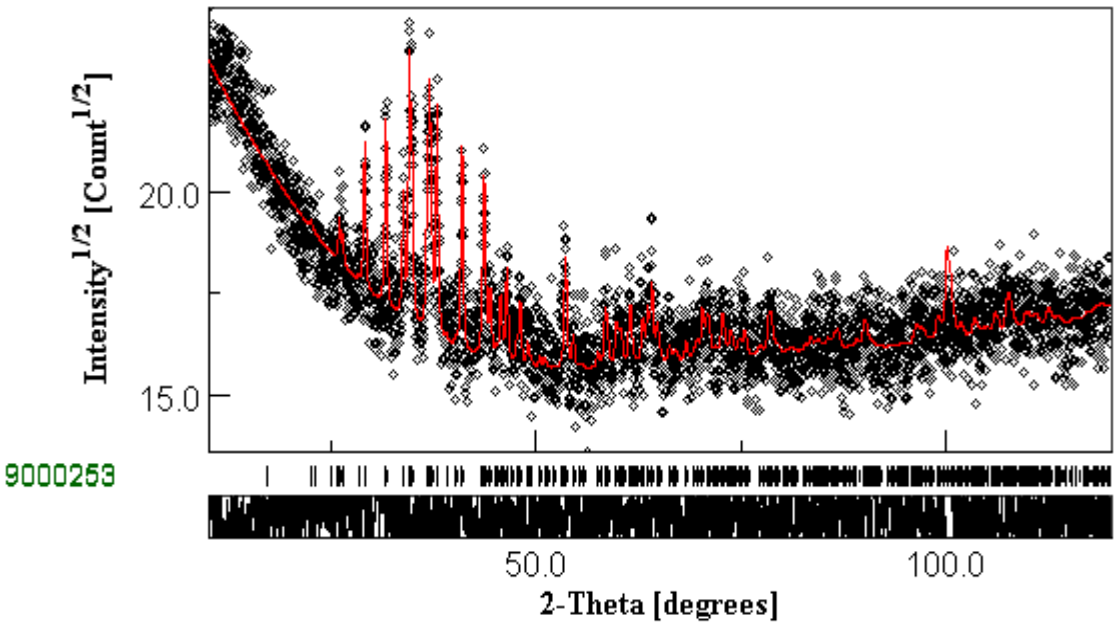


Figure III.12 : Spectre de diffraction des rayons X d' Ag_2S avec 10ml EDTA.

Par ailleurs, le traitement par affinement Rietveld du spectre de diffraction des rayons X des nano-cristaux de sulfure d'argent obtenu en présence 20 ml d'EDTA confirme son effet sur leur taille finale, elle est estimée à 24 nm. La structure cristallographique est monoclinique de groupe d'espace (P21/c) et les paramètres de maille sont : a= 4,27 Å, b=6,89 Å, c= 7,72 Å, $\alpha=\gamma=90^{o}$ et $\beta= 98,13^{o}$, figure III.13.

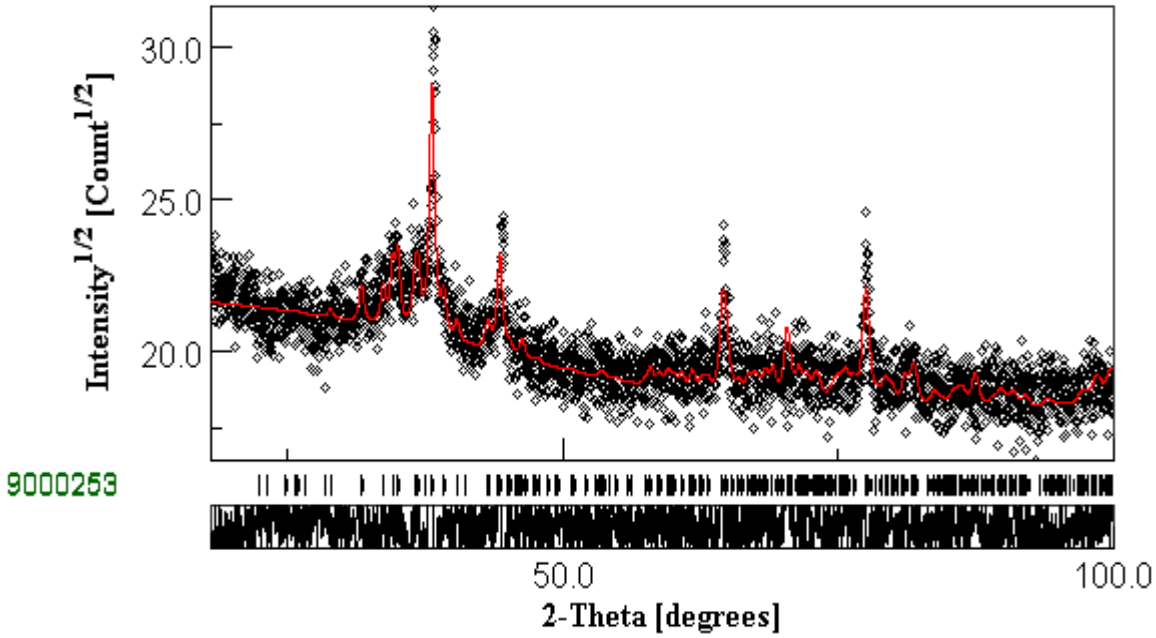
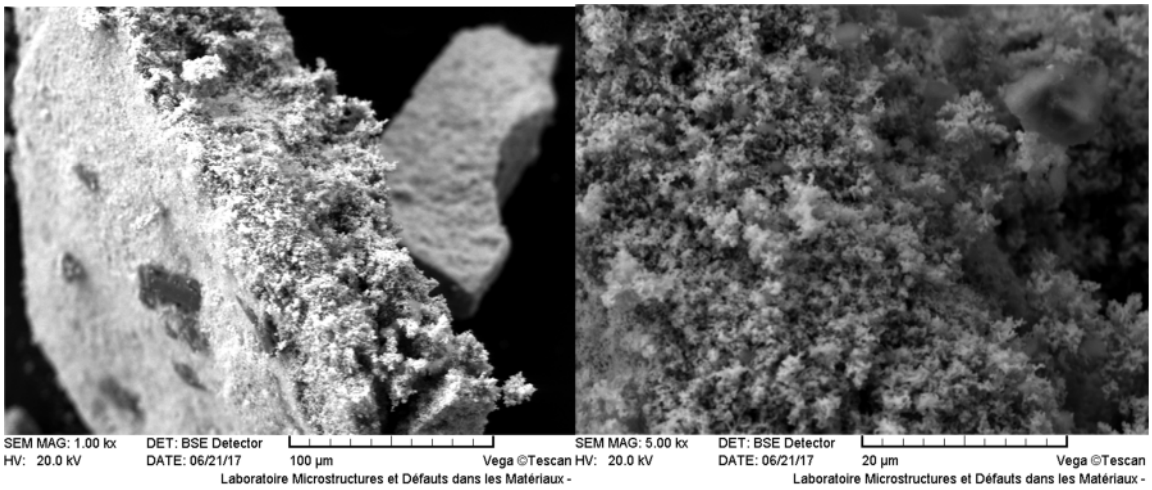


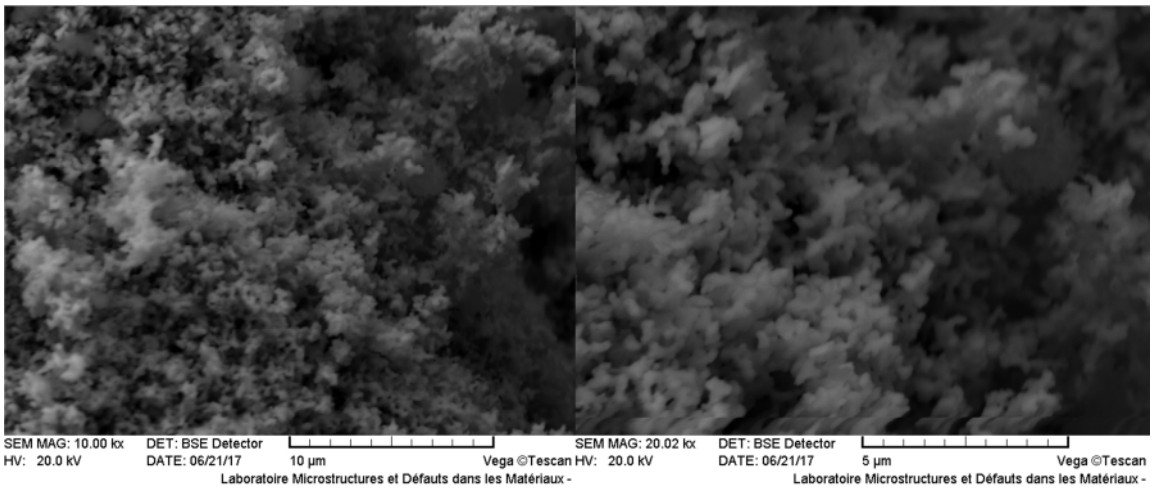
Figure III.13 : Spectre de diffraction des rayons X d'Ag_2S en présence de 20 ml EDTA.

b. Analyse de microscopie électronique à balayage (MEB)

L'étude structurale des nano-cristaux réalisée par la diffraction des rayons X puis par l'affinement Rietveld a été complétée par des observations de microscopie électronique à balayage opérées sous tension de 20 KV. Les images collectées à plusieurs échelles de grossissement (100, 20, 10 et 5µm) sur la poudre des nano-cristaux Ag_2S en présence d'EDTA (2×10^{-2}M) sont représentées par la figure III.14. Elles montrent la formation d'une poudre de nano-cristaux d'Ag_2S, de forme sphérique, plus fine que celle formée sans l'EDTA.



(a) (b)



(c) (d)

Figure III .14 : Images de microscopie électronique à balayage (MEB) des nano-cristaux d'Ag_2S synthétisés en présence de l'EDTA (2×10^{-2}M).

(a) 100µm, (b) 20µm, (c) 10µm et (d) 5µm.

III.3.2.Synthèse des nano-cristaux d'Ag_2S en présence de l'acide acrylique

Nous avons également étudié l'effet de la concentration de molécule d'acide acrylique sur les propriétés optiques, structurales et vibrationnelles des nano-cristaux d'Ag_2S.

III.3.2.1.Propriétés optiques : Analyse par spectrophotométrie UV- Visible

Les deux dernières analyses UV-visibles sont effectuées sur des nano particules d'Ag_2S synthétisées en présence de la molécule d'acide acrylique. La figure III .15illustrel'évolution en fonction du temps vers le rouge des bandes d'absorption des nanoparticules d'Ag_2Ssynthétisées dans une solution contenant 10^{-4} M de chaque précurseur, sulfate d'argent (Ag_2SO_4), thioacétamide et acide acrylique. Ces spectres montrent une large bande d'absorption dans la gamme visible (350 à 800 nm), elle explique la formation de nanoparticules d'Ag_2S de petite taille. La figure III.16 montre l'évolution de l'absorbance à quatre longueurs d'onde ; 350, 500, 700 et 1000nm. Ces courbes illustrent une croissance presque linéaire entre t = 0 et t = 135 *s* de l'absorbance des nanoparticules enregistrée à 350 et 500 nm.

Les deux figures III.17 et III.18 illustrent respectivement l'évolution en fonction du temps de la bande d'absorption et l'évolution de l'absorbance à quatre longueurs d'onde ; 350, 500, 700 et 1000 nm. La concentration des précurseurs, Ag_2SO_4et thioacétamide est 10^{-4} M et celle de l'acide acrylique est 2.10^{-4} M. Les spectres de la figure III.17montrent la même bande d'absorption que celle observée dans la figure III.15. Par contre les courbes de la figure III.18 prises aux longueurs d'onde 350, 500, 700 et 1000 nm montrent que le mécanisme de formation de ces nano-cristaux est différent de celui en présence de l'EDTA. En effet, au cours des 35 premières secondes l'évolution de l'absorbance est quasi linéaire puis se stabilise entre 35 et 90 secondes avant qu'elle continue de croitre. Ce phénomène est aussi observé, mais moins marqué, lors de la formation des nanoparticules en présence de l'acide acrylique à une concentration de 10^{-4} M sur la figure III.16 entre 90 et 110 secondes.

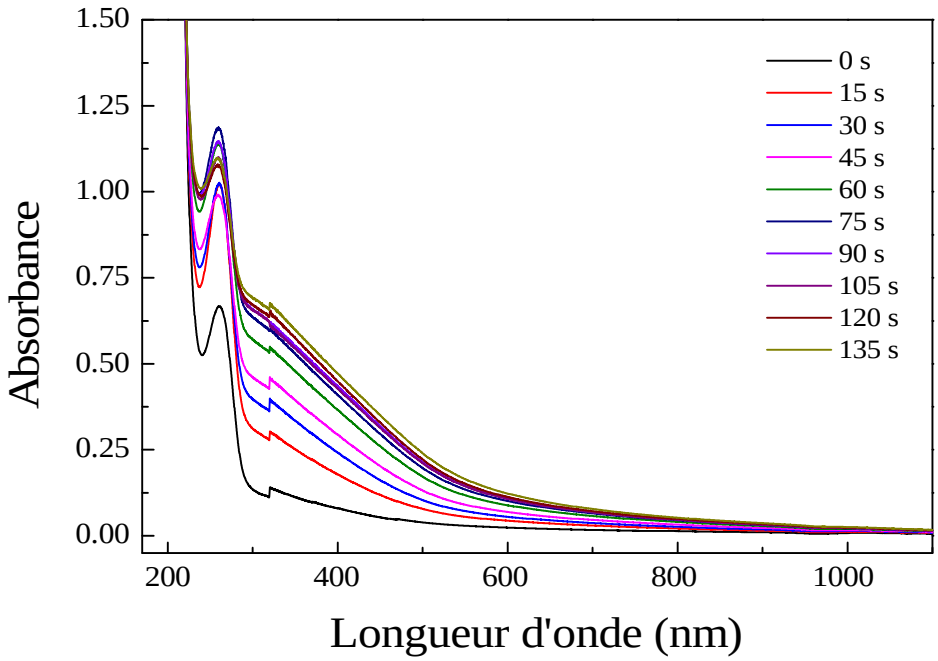


Figure III.15: Spectre UV visible d'Ag_2S (20µl Ag_2SO_4 et 20µl thioacétamide) en présence de 20µL d'acide acryliques.

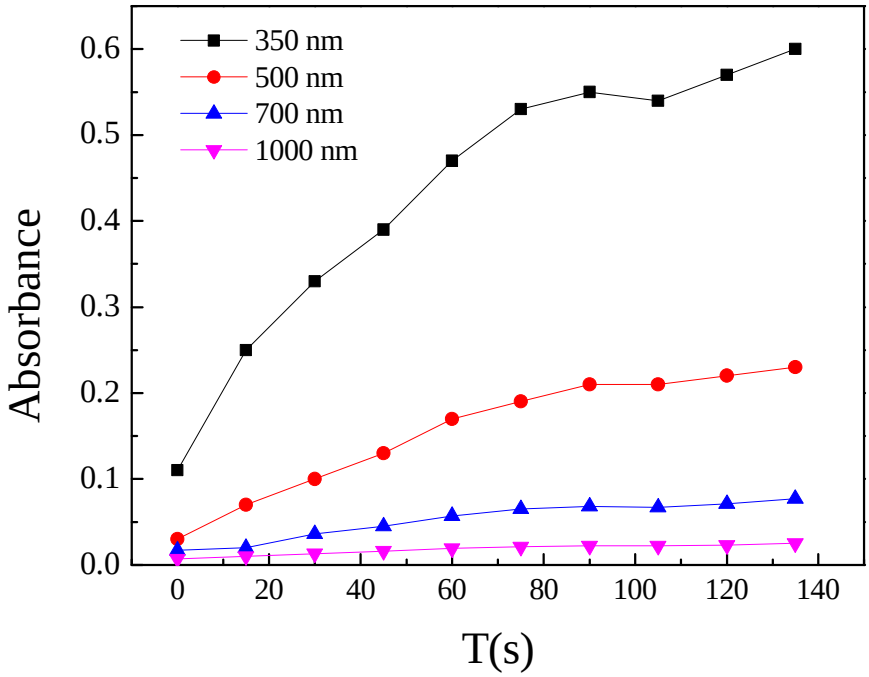


Figure III.16 : Évolution de l'absorbance en fonction du temps à différentes longueurs d'onde ; 350, 500, 700 et 1000 nm.

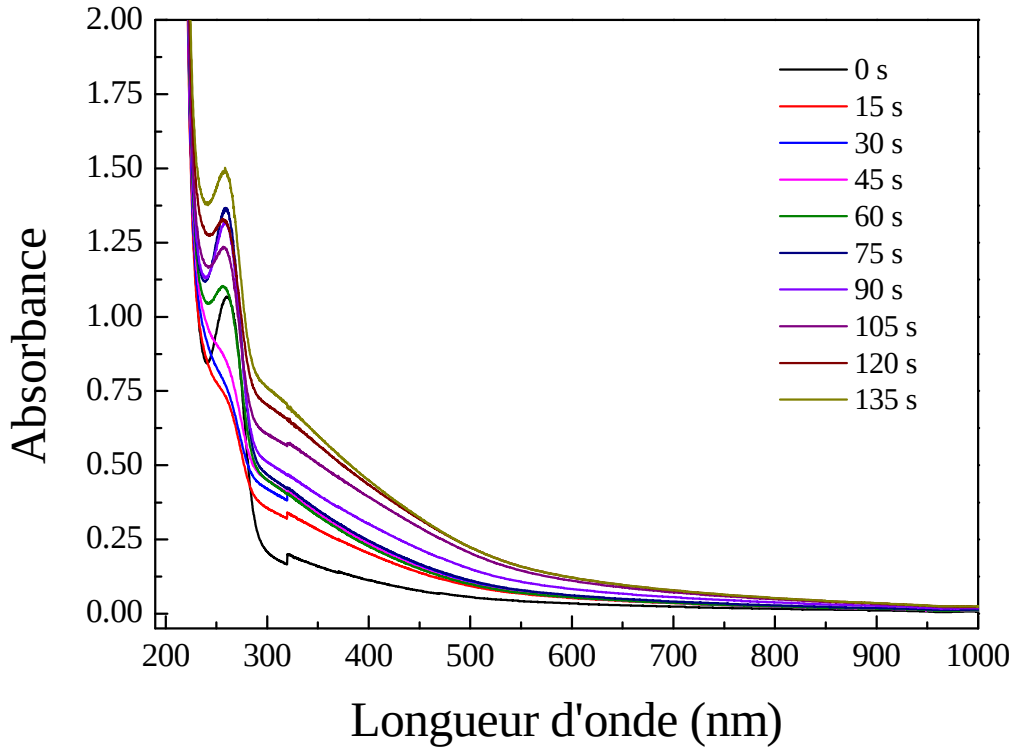


Figure III.17 : Spectre UV-visible d'Ag_2S (20µl Ag_2SO_4, 20µl thioacétamide) en présence de 40µL d'acide acryliques.

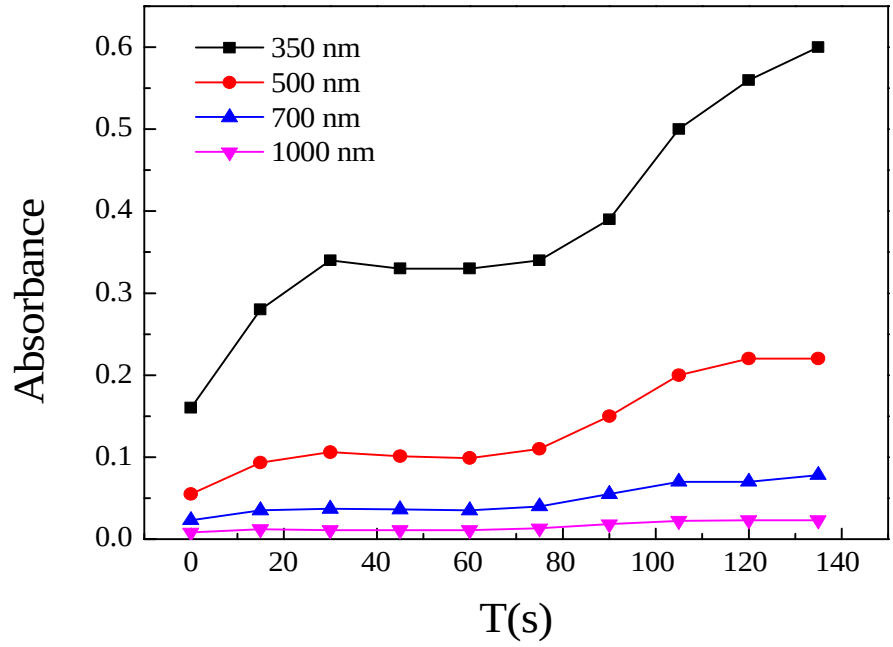


Figure III.18 : Évolution de l'absorbance en fonction du temps à différentes longueurs d'onde ; 350, 500, 700 et 1000 nm.

III.3.2.2.Propriétés structurales des nano-cristaux d'Ag_2S en présence d'acide acrylique

a. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les poudres de nano-cristaux d'Ag_2S formées en présence de l'acide acrylique sont analysées par diffraction des rayons X, figures III.19 et III.20. Le traitement des déférentes donnes montrent la formation de la même phase monoclinique de groupe d'espace (P21/c) N°14. Une légère différence est observée dans la taille moyenne des nano-cristaux de sulfure d'argent et leurs paramètres de maille. La taille est d'environ 48,83 nm dans le cas de 10^{-4}M d'acide acrylique et d'environ 48,5 nm dans le cas de 2×10^{-4}M. Les paramètres de maille déterminés par affinement Rietveld sont :

Pour 10^{-4}M d'acide acrylique : a = 4,21 Å, b=6,90 Å et c= 7,83 Å

Avec : $\alpha = \gamma = 90^{o}$ et $\beta = 99,59°$

et pour 2×10^{-4}M d'acide acrylique : a= 4 ,20 A°, b=6,89 A°, c= 7,83 A°

Avec : $\alpha = \gamma = 90^{o}$ et β= 99, 63

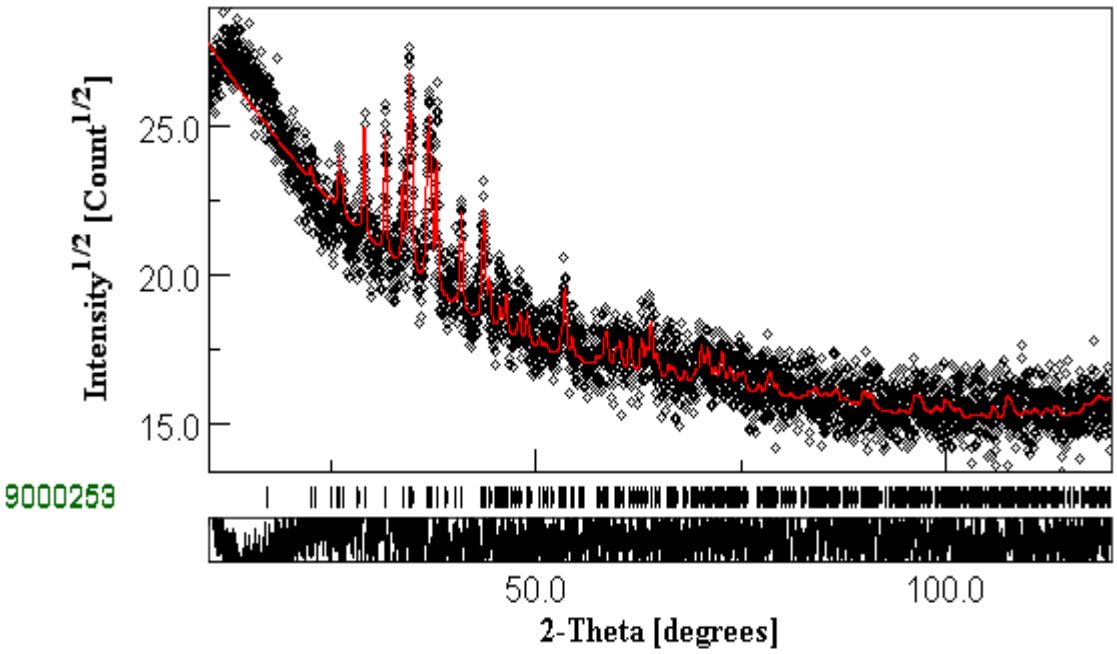


Figure III.19 : Spectre de diffraction des rayons X d'Ag_2S synthétisées en présence de 10 ml d'acide acrylique (10^{-4}M).

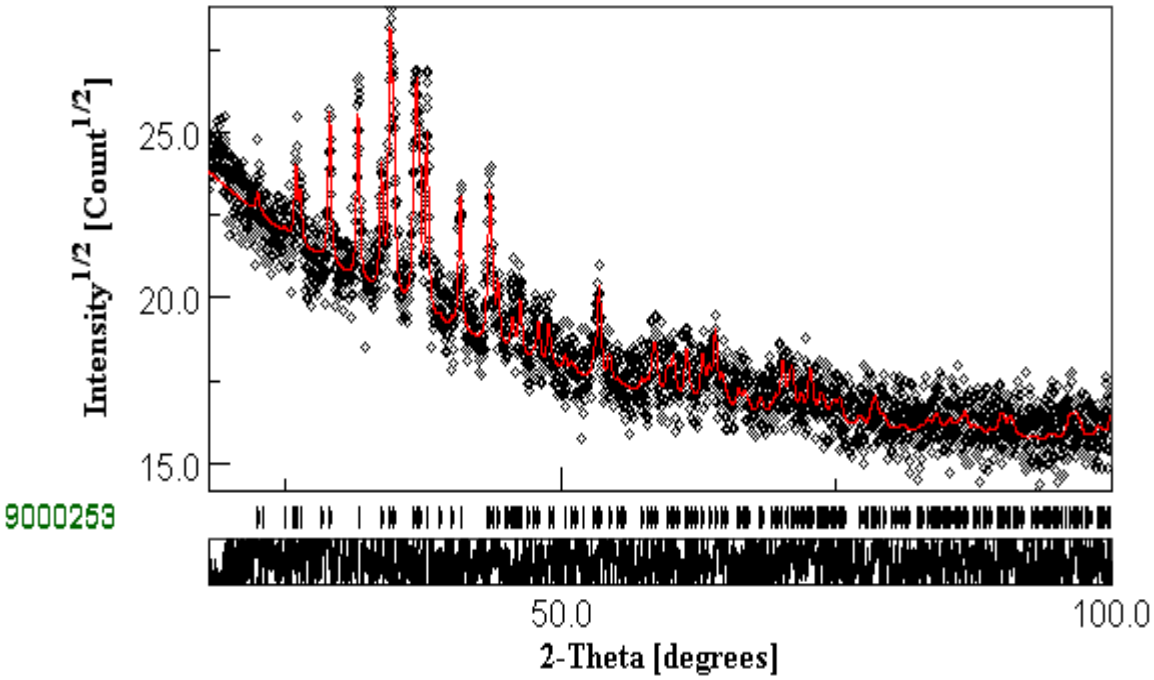
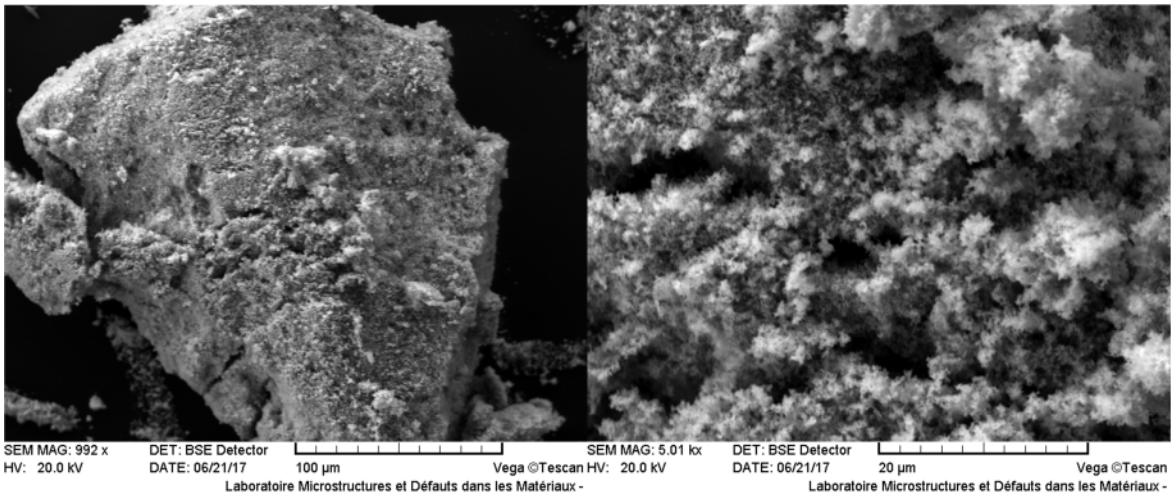


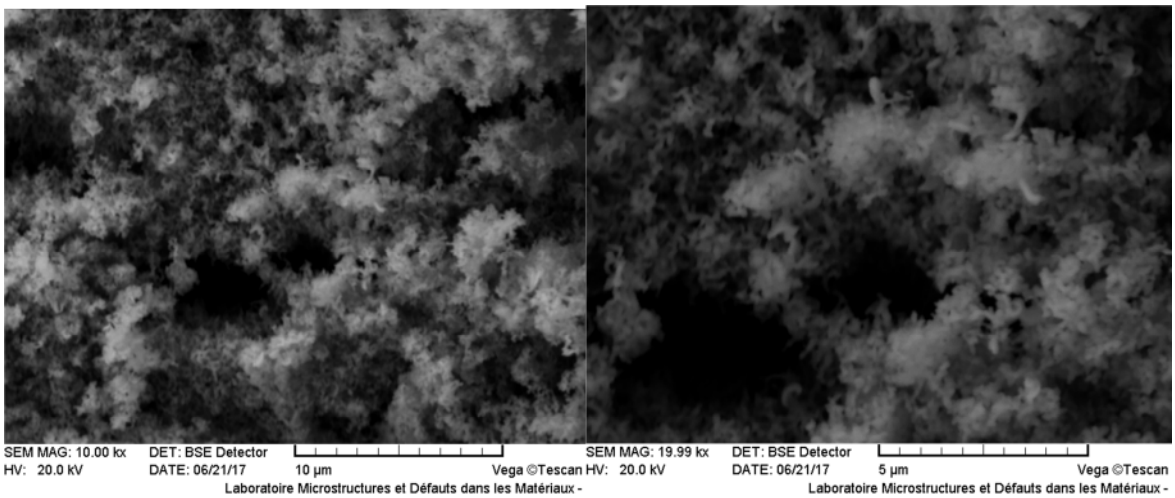
Figure III.20 : Spectre de diffraction des rayons X d'Ag_2S synthétisées en présence de 20 mL d'acide acrylique (2×10^{-4}M).

b. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) des nanocristaux en présence d'acide acrylique

Après l'analyse par diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage est utilisée pour observer la morphologie, la taille et l'état de surface des nano-cristaux d'Ag_2S. Les images de la figure III.21 illustrent à plusieurs grossissements les nano-cristaux formés en présence de l'acide acrylique (2×10^{-4}M). Elles confirment la formation d'une poudre extra fine de nano-cristaux d'Ag_2S. La taille des nano-cristaux peut être estimée à environ 50 nm, c'est-à-dire 100 fois moins 5µm, figure III.21d.



(a) (b)



(c) (d)

Figure III .21 : Images de microscopie électronique à balayage (MEB) des nano-cristaux d'Ag_2S synthétisées en présence de l'acide acrylique. (a) 100µm, (b) 20µm, (c) 10µm et (d) 5µm.

III.4. Propriétés vibrationnelles des nano-cristaux d'Ag2S : Analyse par spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en mode ATR

Cette analyse a été effectuée au sein du laboratoire de pédagogie du département chimie avec un spectrophotomètre infrarouge, en mode ATR, modèle cary 630 FTIR de Agilent Technologies. Les différentes poudres d'Ag_2S sont broyées minutieusement avant chaque analyse. Pour éviter la contamination des échantillons, un nettoyage à l'éthanol de la surface d'analyse est nécessaire avant chaque opération.

Les deux figures III.22 et III.23 présentent les spectres infrarouges pris entre 400 et 4000 cm^{-1} des nanoparticules d'Ag_2S sans et avec molécules organiques. En absence de l'EDTA, le spectre de la poudre d'Ag_2S montre bien les bandes infrarouges caractéristiques aux liaisons Ag-S et N-S observées respectivement à 592 cm^{-1} et 875 cm^{-1} et disparaît avec la présence de l'EDTA. Ceci veut dire que cette molécule modifie l'état de surface des nanocristaux d'Ag_2S. Le tableau III.1 regroupe les différentes bandes infrarouges de la poudre des nanocristaux d'Ag_2S préparées sans molécules organiques.

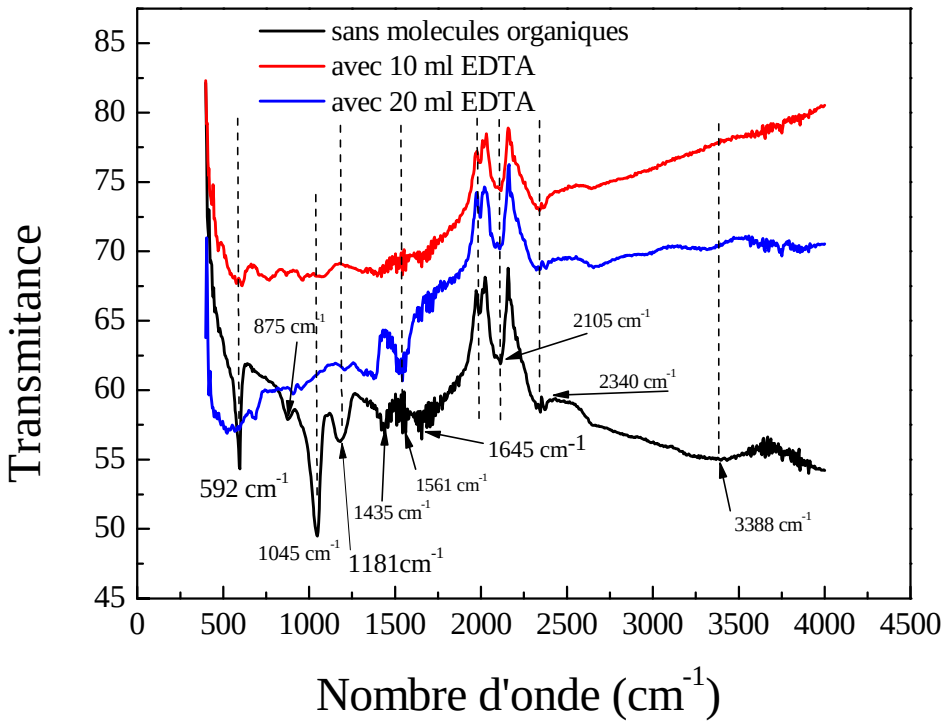


Figure III. 22 : Spectres infrarouges d'Ag_2S sans et avec EDTA (10 ml, 20 ml)

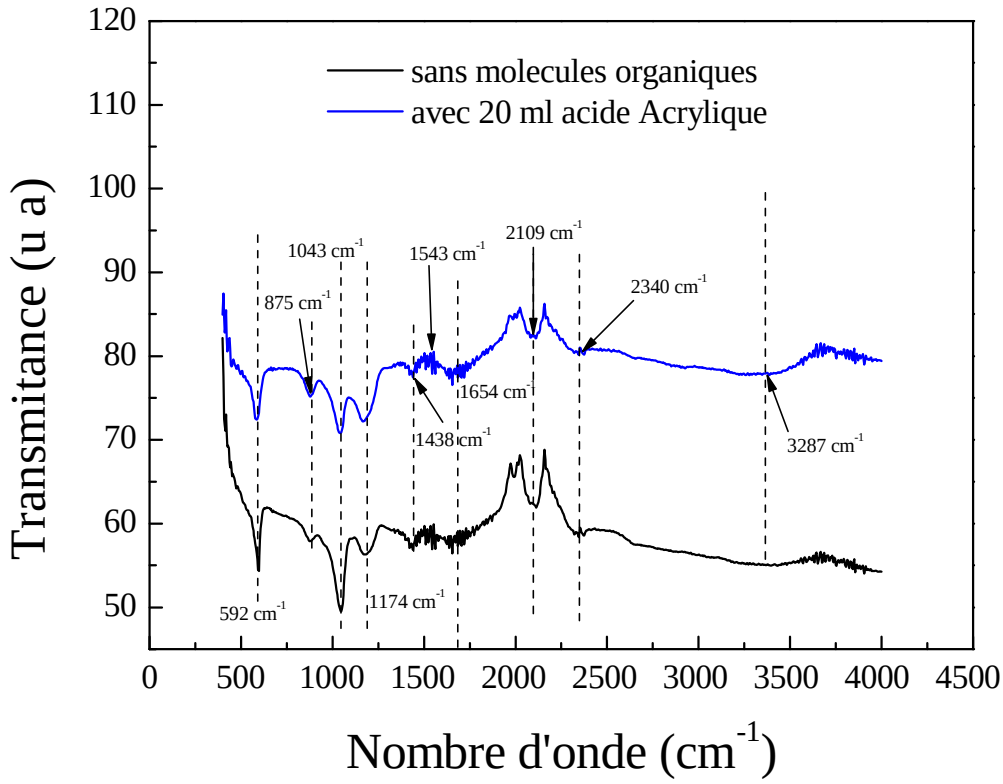


Figure III. 23 : Spectres infrarouges d'Ag_2S sans et avec présence d'acide acrylique (10 ml, 20 ml).

Tableau III.1 : Les différentes bandes de vibration de la poudre des nano-cristaux d'Ag_2S préparées sans molécules organiques.

Nombre d'ondes (cm^{-1})	Liaison correspondante
592	Ag-S [51]
875	N-S
1045	C-C, S-O 1000-1250 C-O 1000-1300 C-N 1000-1400
1181	?
1435	C-H 1425-1470 N-H
1561	C=C 1550-1650
1645	C=O 1600-1800
2105	C≡C C ≡N
2340	?
3388	N-H O-H

III.5.Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés optiques, structurales et vibrationnelles des nanoparticules de sulfure d'argent (Ag_2S) en présence d'Éthylène Diamine Tétra-Acétique(EDTA) et de l'acide acrylique. Les nano-cristaux d'Ag_2S ainsi formées cristallisent dans la structure monoclinique de groupe d'espace (P21/c) N°14. L'analyse UV-visible de ces nanoparticules au cours de leur formation a permis d'observer le déplacement de la bande d'absorption vers le rouge indiquant leur croissance. Les résultats de la diffraction des rayons X obtenus sur les différentes poudres montrent l'effet bien marqué de l'EDTA sur la taille finale des nanoparticules, elle passe d'environ 50 nm sans présence d'EDTA à environ 24 nm pour une concentration de 10^{-2}M de cette molécule. Les résultats obtenus sur l'effet de l'acide acrylique montrent que cette molécule n'a pas un important effet sur la taille finale. Les observations effectuées par microscopie électronique à balayage sont en très bon accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X et par affinement Rietveld.

L'analyse *insitu* effectuée par spectrophotométrie d'absorption UV-visible ainsi que l'analyse par diffraction des rayons X confirment clairement que la méthode de synthèse choisie a permis la formation des nanoparticules semi-conductrices d'Ag_2S, que ce soit en présence ou en absence de molécules organiques, l'éthylène-diamine-tétra acétique (EDTA) et l'acide acrylique. La caractéristique fondamentale de la molécule d'EDTA est son pouvoir complexant, présence de quatre sites basiques correspondant aux carboxylates (-C(O)OH) et deux autres sites basiques correspondant aux sites amines. Ces fonctions sont capables de former des complexes métalliques très stables. Par contre, le pouvoir complexant de l'acide acrylique est beaucoup plus faible que celui de l'EDTA, il possède seulement une seule fonction carboxylique. La présence de molécules organiques comme agents stabilisants, au cours de la formation des nanoparticules, permet non seulement de contrôler la vitesse de croissance mais aussi la taille finale de ces nanoparticules. Il est également possible, lorsque les conditions optimales de synthèse sont atteintes (concentrations de précurseurs et molécules organiques), de contrôler leurs propriétés optiques d'absorption et d'émission.

Conclusion générale

Dans notre travail, nous avons étudié l'effet de quelques molécules organiques sur lesprospérités optiques, structurales et vibrationnelles denanocristaux desemi-conducteursde sulfure d'argent (Ag_2S). Les précurseurs utilisés sont le sulfate d'argent (Ag_2SO_4) et de thioacétamide ($CH_3(S)NH_2$) etles molécules organiques utilisées comme agents stabilisants sont l'Acide acrylique et l'Éthylène Diamine Tétra-Acétique (EDTA). La méthode de synthèse utilisée a permis la formation des nanocristaux de tailles nanométriques inférieures à 50 nm.

La spectrophotométrie UV-visible a permis d'observer les bandes d'absorption caractéristiques de chaque échantillon d'Ag_2S analysé dans les gammes ultraviolette et visibles pour suivre l'évolution de la taille des nanocristaux et leurs propriétés optiques. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) nous a permis d'identifier la phase cristallographique monoclinique degroupe d'espace P21/n des nanocristaux d'Ag_2S formés. Une différence dans les paramètres de maille et la taille finale des nanocristaux est observée lorsqu'une molécule organique est présente lors de la croissance. Les observations effectuées par microscopie électronique à balayage confirment la formation de très petits cristaux de taille moyenne de 24 nm en présence de l'EDTA à fortes concentrations. Les analyses infrarouge FTIR a permis d'identifier la liaison chimique Ag-S caractérisée par une bandesituéeentre 400 et 600 cm^{-1}.

La présence de molécules organiques de l'Éthylène Diamine Tétra-Acétique (EDTA) et de l'acideacrylique sur le mécanisme de formation des nanocristaux d'Ag_2Ssynthétisées àdes concentrations élevéesconduit à une diminution de taille par rapport à celle déterminée sans molécule organique. En absence de molécules organiques, la taille moyenne des nano cristaux est estimée à57 nm alors qu'en présence d'EDTA la taille est réduite à environ 24 nm pour 20ml. Dans le cas de l'acide acrylique, l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X montre une très faible diminution de la taille, elle passe de 48,83 nm pour 10ml à 48,5 nm pour 20 ml.

En perspective, la synthèse de nanocristaux d'Ag_2S peut être étendue à d'autres molécules organiques, par exemple l'acide polyacrylique, afin de les stabiliser à des tailles très réduites et d'améliorer leurs propriétés optiques.

Bibliographie

[1] A. Andrieux –Ledier, B.Tremblay and A.Courty, Synthesis of Silver Nanoparticles Using Different Silver Phosphine Precursors: Formation Mechanism and Size Control, J.Phys.Chem.C, 2013, 117, 14850-1485

[2] : Levy, L.Sahoo, Y. Kim, K.-S. Bergey, E.J., Prasad, P.N. Nanochemistry: Synthesis and Characterization of Multifunctional Nanoclinics for Biological Applications. Chem. Mater. 2002, Vol. 14, p. 3715−3721.

[3] : Zhao, X., Bagwe, R. P., Tan, W. Developement of Organic- Dye-Doped Silica Nanoparticles in a Reverse Microemulsion. Adv. Mater. 2004, Vol. 16, pp. 173-176.

[4] : Spuch-Calvar, M., Rodríguez-Lorenzo, L., Morales, M. P., Álvarez-Puebla, R. A., Liz-Marzán, L. M. Bifunctional Nanocomposites with Long-Term Stability as SERS Optical Accumulators for Ultrasensitive Analysis. J. Phys. Chem. C. 2009, Vol. 113, pp. 3373-3377.

[5] : Lu, Y., Yin, Y. D., Li, Z. Y., Xia, Y. A. Synthesis and Self-Assembly of AuSiO2 CoreShell Colloids. Nano Lett. 2002, Vol. 2, pp. 785-788.

[6] : Surendiran A, Sandhiya S, Pradhan SC, et al. Novel applications of nanotechnology in medicine. Ind J Med Res 2009;130(6):689—701.

[7] : Roney C, Kulkarni P, Arora V, et al. Targeted nanoparticles for drug delivery through the blood-brain barrier for Alzheimer's disease. J Control Release 2005;108(2—3):193—214.

[8] :Pan D, Carauthers SD, Chen J, et al. Nanomedicine strategies for molecular targets with MRI and optical imaging. Future Med Chem 2010;2(3):471—90.

[9] : Amandine Andrieux-Ledier «Elaboration de nanoparticules d'argent par réduction de sels métallo-organiques : contrôle de taille, stabilité, organisation et propriétés physiques ». Thèse de doctorat, Université paris VI – Pierre et Marie Curie ,2012

[10] :«les nanotechnologies une technologie de pointe /la-fabrication-des-nanotechnologie» [En ligne]. Available: http://nanotechnologie-medecine.webnode.fr/les-nanotechnologie-unetechnologie-de-pointe-/la-fabrication-des-nanotechnologie/.

[11] : S. SOULE. « Synthèse et caractérisation de nanomatériaux hybrides de type $Au@SiO_2$: potentialités dans le domaine de la nanomédecine ». Thèse de doctorat, Université de Pau et de l'Adour École doctorale des Sciences Exactes et de leurs Applications.

[12] : W. DJEGHBOUB. « Nanoparticules d'or et d'argent déposées sur oxyde de cérium synthétisées sous irradiation ». Université Mentouri Constantine faculté des sciences exactes département de physique, 2010

[13] : I. BELABBAS, Cours matériaux émergent 1, Université A. MIRA Bejaïa, 2015

[14] :JEAN-LOUIS LACOUT, Professeur ENSIACET Président de l'ORDIMIP, Nanotechnologies et Nanoparticules

[15] : E. CASSETTE. « Nano cristaux de semi-conducteurs II-VI et I-III-VI : Contrôle des propriétés optiques de structures cœur/coque ». Thèse de doctorat, Université paris VI – pierre et marie curie ,2012

[16] : D. GALAYKO Unité d'enseignement Elec-info pour master ACSI a l'UPMC Octobre-décembre 2005

[17] :R.Benbrahim – ESTF, théorie générale simplifiée des semi-conducteurs

[18] : Mme TOUATI, cours défaut dans les matériaux, Université A.MIRA Bejaïa, 2017

[19] : N. BAGHDADLI « Évolution Du paramètre exciton de bohr en fonction des Propriétés Optoélectroniques des semi-conducteurs III-V ». Université Abou Bakr Belkaid – Tlemcen faculté des sciences département de physique, 2013

[20] : R. BAKRI « étude du système ZnO-AIN-ZrN» Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou ,2012

[21] :T.B. Nasrallah, H. Dlala, M. Amlouk, S. Belgacem, J.C. Bernede, Synth. Met. 151 (2005) 225.

[22] : A.DAZZAZI. « Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'oxydes métalliques par voie organométallique: vers des applications biomédicales ». Thèse de doctorat, UNIVERSITE PAUL SABATIER TOULOUSE, 2013

[23] H-B. XIONG & J-Z. LIN, Nanoparticles Modeling in Axially Injection Suspension Plasma Spray of Zirconia and Alumina Ceramics, Journal of Thermal Spray Technology, January 2009

[24] : M. DIOUF MOUHAMED « Synthèse de nanoparticules par ablation laser en liquide et étude de leurs propriétés optiques ». Thèse de doctorat, Université CLOUDE BERNARD Lyon 1, 2012

[25] : S. HOUSSEYN « Synthèse et caractérisation optique des nanoparticules d'or pour des applications en optoélectroniques ». mémoire de master en physiques.

[26] : V. FLAVIEN. « Synthèse de nanoparticules par arc électrique».Université Fédérale Toulouse Midi-Pyrénées , 2016

[27] :S. RIZK. « Élaboration et caractérisation de nanostructures carbonees par procède par procède CVD assiste par plasma micro». Université Henri Poincaré, Nancy I ,2009

[28] : T.ELBAHRAOUI « étude des propriétés structurales magnétiques et de transport des couches minces et multicouches CO_xZN_{1-x} ; $(CO_xZN_{1-x}/CU; CO)_n$, préparées par électrodéposition » thèse de doctorat, université mohammed v – agdal faculté des sciences rabat, 2007

[29] : A.DAZZAZI. « Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'oxydes métalliques par voie organométallique : vers des applications biomédicales ». Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse , 2013
Toulouse 2013

[30] : R. PIOLET « Synthèse hydrothermale de nanoparticules de ZnO au-delà du point critique Compréhension des étapes de germination et de croissance », THESE de doctorat UNIVERSITE DE BOURGOGNE UFR Sciences et Techniques Ecole Doctorale Carnot-Pasteur , 2014 .

[31] K .MEDJNOUN « études et réalisation de semi-conducteurs transparent ZnO dope vanadium et oxyde de vanadium en couches minces pour application photovoltaïques » université perpignan via domitia , 2015

[32] : F .BAILLON « procédé de synthèse du dioxyde de titane : analyse et modélisation des solutions titane – sulfate ; influence des ultrasons sur la précipitation », thèse doctorat, école des mines d'albi-carmaux, 2002

[33] : D. LEKEUFACK D. ELODIE «Synthèse et Fonctionnalisation des nanoparticules d'or pour des applications en optique. Perspective en photo catalyse » Thèses de doctorat université CLAUDE BERNARD Lyon 1 école doctorale de chimie, 2010

[34] : L. BARTHE. « Synthèse et dépôt de nanoparticules métalliques dans un support poreux par imprégnation en voie sèche dans un lit fluidise : élaboration de catalyseurs supportes » Universite de Toulouse, diplôme de doctorat, 2007

[35] : G. DELAITTRE « polymerisation radicalaire controlee en emulsion et dispersion sans tensioactif. synthese de nanoparticules thermo- et/ou ph-sensibles », thèses de Doctorat de l'Université Paris VI , 2008

[36] : K. ZHOUR « Elaboration et Caractérisation des nano poudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel » Mémoire de fin d'étude en Master Université de BISKRA, 2014

[37] :A. HADJADJ. « Synthèse de nanoparticules de ZnS et études de leurs propriétés structurales et optiques » Mémoire de magister en physique Université MENTOURI CONSTANTINE 1, 2014

[38] : C .ZAPATA-MASSOT. « Synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche. Caractérisation des propriétés physico-chimiques et d'usages des matériaux » .Thèses de doctorat de l'Université de Toulouse, 2004

[39] : Jerry Workman ; The concise handbook of analytical spectroscopy ; Theory, applications and reference materials, Ultraviolet spectroscopy : volume 1. Unity scientific USA and national university USA. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 2016.

[40] : Simon HAZIZA et Emmanuelle, Cours diffraction par rayon X, ENS Cachan.
[41] : Pr. A. Belayachi « diffraction des rayon X par les solide » Cours, Université Mohammed V – AGDAL Faculté des Sciences Rabat Département de Physique - L.P.M

[42] : A .MECHAY. «Elaboration des biomatériaux apatitiques nanostructurés en milieux polyols : Caractérisations physico-chimiques et études mécaniques après compaction par spark plasma sintering » THESE de doctorat, Université Paris 13 Sorbonne Paris cité, 2014

[43] : O .BAJJOU . « Méthodes de synthèse des nanomatériaux » www.memoireonline.com, Faculté de sciences de fés.

[44] : S. OUHENIA « Simulation des diagrammes de diffraction par la méthode combinée : application aux systèmes CaCO3 » UNIVERSITE de CAEN, 2008.

[45] : L. AJROUDI «Elaboration, caractérisation, propriétés catalytiques, électriques et magnétiques Ferrites de cobalt nanostructures » Thèses doctorat, université Toulon, 2011

[46] : F.GUEDIRA, Module 14, Cours de Spectroscopie, Chapitre III

[47] : A.GRATIEN « Spectroscopie ultraviolet-visibles et infrarouge de molécules clés atmosphériques » Thèses de doctorat, Université Paris 12, 2008

[48] : S. ZAYDOUN, Licence Sciences de la Matière Chimie, Cours de Méthodes spectroscopiques d'analyse.

[49] : L. Lutterotti, *Total pattern fitting for the combined size-strain-stress-texture determination in thin film diffraction*, Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B, 268, 334-340, 2010.

[50] : K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *J. Appl. Crystallogr.*, 44, 1272-1276 (2011).

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I

CHAPITRE II

CHAPITRE III

CONCLUTION GENERALE

Résumé :

Ce travail traite la synthèse et l'étude des propriétés optiques, structurales et vibrationnelles de nanocristaux d'Ag_2S en absence et en présence de molécules organiques, EDTA et acide acrylique. La caractérisation par diffraction des rayons X ainsi que les observations effectuées par microscopie électronique à balayage confirment la formation de la structure monoclinique d'Ag_2S de groupe d'espace P21/n (N^o14) de taille inférieure à 50 nm. Les différents résultats obtenus par spectrophotométrie UV-visible et d'infrarouge montent que la présence de l'EDTA a un effet majeur sur les propriétés optiques des nanocristaux et leur état de surface.

Abstract :

In this work we investigate the synthesis and the study of optical, structural and vibrational properties of Ag_2S nanocrystals with and without organic molecules, EDTA and acrylic acid. The X-ray diffraction characterisation and scanning electron microscopy (SEM) observations confirm the formation of Ag_2S nanocrystals in monoclinic structure with space group P21/n (N^o14) and size lower than 50 nm. The UV-visible and infrared spectra show that the EDTA molecule plays a crucial role on the optical properties and their surface.

Mots clés:

Nanocristaux d'Ag_2S, effet quantique de taille, Nanoparticules de semi-conducteurs, Propriétés optiques et effet de l'EDTA.