



Faculté des Sciences Exactes
Département de PHYSIQUE

Mémoire de Master

Présentée par

M^{lle} KORICHI Imane

Spécialité : Physique des matériaux

Thème

Effet de CTAB et SDS sur les propriétés optiques et structurales des nanoparticules semiconductrices de CuS
--

Soutenu le : 02 juillet 2018

Devant le Jury composé de :

Nom	Prénom	Département d'affiliation	Qualité
CHELOUCHE	Azzedine	Technologie	Président
BENMERAD	Belkacem	Chimie	Examineur
SOUICI	Abdelhafid	Physique	Encadreur

Année universitaire 2017/2018

Remerciements

En premier lieux, je remercie ALLAH le tout puissant de m'avoir accordé le courage, la volonté et la santé afin de réaliser ce travail.

Le présent travail a été réalisé au laboratoire de physico-chimie des matériaux et catalyse (LPCMC) de la faculté des sciences exactes. Je tiens à remercier monsieur SOUICI Abdelhafid maitre de conférences classe A du département de physique d'avoir accepté de diriger mes travaux de recherche et pour sa disponibilité, ses conseils et son encouragement.

Je remercie également monsieur CHELOUCHE Azzedine professeur à l'Université Abderrahmane Mira de Bejaia d'avoir accepté de présider le jury.

Je remercie monsieur BENMERAD Belkacem maitre de conférences classe A du département de chimie d'avoir accepté de juger ce travail et pour son aide à l'analyse par infrarouge.

Merci au technicien du laboratoire de physique atomique pour son aide technique.

Je tiens à remercier tous mes proches et amis, qui m'ont aidés, soutenus, encouragés et accompagnés tout au long de la réalisation de ce travail.

Finalement, je voudrais remercier ma famille, spécialement mes parents, ma mère Sghira et mon père Amhamed, mes sœurs et mes frères. Merci à mon fiancé Naim et toute sa famille.

Je dédie ce modeste travail à mon frère Ibrahim ALLAH irhmo.

Liste des abréviations

a_0 : le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène

a_B : rayon de Bohr

BC : Bande de conduction

BI : Bande interdite

BV : Bande de valence

E_F : niveau de Fermi

E_g : La largeur de la bande interdite (gap)

HOMO : Orbital moléculaire la plus haute occupé (anglais Highest Occupied Molecular Orbital)

k : Kelvin

LUMO : Orbitale moléculaire la plus basse vacante (anglais Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

m_0 : La masse de l'électron.

Nps : nanoparticules

PL : la photoluminescence

R : rayon de nano cristal

SC : Semi-conducteur

UV-vis : Ultraviolet-visible

WZ : Wurtzite

ZB : Zenc blende

ϵ_r : La constante diélectrique du matériau semi-conducteur

μ :La masse réduite de l'exciton

h : constante de Planck

λ_{abs} : longueur d'onde d'absorption

Listes des figures

Figure. I.1 : Comparaison de la taille des nanoparticules à celle des principales structures chimiques et biologiques.....	03
Figure I.2 : Représentation des Bandes d'énergie pour les matériaux isolant, semi-conducteur et conducteur.....	04
Figure I.3 : Représentation des structures cristallographiques. a) wurtzite b) zinc blende...	05
Figure I.4 : Semi-conducteur extrinsèque : type N et P.....	07
Figure I.5: Structure schématique d'un semi-conducteur à gap direct (a) et à gap indirect (b).....	07
Figure I.6: Schéma représente l'émission spontanée et l'émission stimulée après l'absorption.....	08
Figure I.7 : évolution de la structure électronique entre le solide massif et des nanoparticules de taille décroissante.....	10
Figure I.8: Les différents régimes de confinement pour une boîte quantique à symétrie sphérique.....	13
Figure I.9: Structure hexagonal de CuS (Cu les sphères bleues, S les sphères jaunes) a).représentation de la maille. b) représentation de polyèdre. Groupe d'espace P63/mmc (N = 194). Les paramètres de maille sont : $a = b = 3.8000 \text{ \AA}$, $c = 16.39999 \text{ \AA}$. $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$	15
Figure I.10 : Structure tétragonal de Cu ₂ S (Cu les sphères bleues, S les sphères jaunes) .a) représentation de la maille. b) représentation de polyèdre. Groupe d'espace P 43 21 2 (N =96). Les paramètres de maille sont : $a = b = 3.99620 \text{ \AA}$, $c = 11.28700 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	16

CHAPITRE II : METHODE DE SYNTHESE ET THECNIQUE DE CHARACTERISATION

Figure II.1 : Diagramme de La Mer illustrant les étapes de nucléation et de croissance des nanoparticules.....	21
Figure II.2 : Représentation schématique de la stabilisation électrostatique.....	22
Figure II.3 : Représentation schématique de la répulsion stérique.....	22
Figure II.4 : Solutions mères. a) Thio-acétamide. b) Sulfate de cuivre. c) SDS. d) CTAB....	25

Figure II.5 : Evolution des nanoparticules de CuS avec le temps (formées en présence de CTAB).....	27
Figure II.6 : Evolution des nanoparticules de CuS avec le temps (formées en présence de SDS).....	28
Figure II.7 : La cuve à droite représente la cellule de référence elle contient de l'eau bi distillée et celle de la gauche contient la solution de CuS en présence de SDS.....	29
Figure II.8 : Schéma d'interaction entre un rayonnement et une solution.....	30
Figure II.9: Schéma de principe d'un spectrophotomètre d'absorption UV-visible double faisceau.....	31
Figure II.10: Photographie du spectrophotomètre UV-Visible.....	32
Figure II.11 : Les différents modes de vibrations.....	33
Figure II.12 : Photographie du spectrophotomètre infrarouge ATR utilisé.....	33
Figure II.13: Taille des cristallites.....	34
Figure II.14 : Photographie de l'appareillage DRX de marque Rigaku.....	36

Chapitre III : RESULTATS ET DUSCUSSION

Figure III.1 : Spectre d'absorption UV-visible de la solution mère de thio-acétamide.....	37
Figure III.2: Spectres d'absorption des solutions mères de précurseurs utilisées sulfatent de cuivre CuSO_4 et CTAB.....	37
Figure III.3 : Spectre d'absorption UV-visible de la solution mère de SDS.....	38
Figure III.4: Diffractogramme expérimental des nanoparticules de CuS sans molécules organiques (cercles en noirs) et spectre calculé après affinement en rouge.....	39
Figure III.5 : Diffractogramme calculé de la structure covellite de CuS.....	40
Figure III.6 : Résultats obtenus après affinement du spectre expérimental avec la structure covellite CuS : a) Paramètres de maille, b) Taille moyenne des nanoparticules de CuS sans molécules.....	41
Figure III.7 : Absorbance des nano-cristaux de CuS. Spectres 1 à 4 (référence l'eau) correspondant aux volumes 5, 10,15 et 20 ml de CTAB respectivement.....	43

Figure III. 8: Évolution de l'absorbance en fonction du temps à différentes longueur d'ondes présentées pour le CuS avec CTAB chauffé à 60°C	43
Figure III. 9 : Évolution de l'absorbance en fonction du temps à différentes longueurs d'onde 190, 215 et 250 nm présentées pour le CuS avec CTAB.....	44
Figure III. 10 : Évolution de l'absorbance en fonction du temps à différentes longueurs d'onde 286, 320, 400 et 450 nm présentées pour le CuS sous l'effet de CTAB.....	44
Figure III.11: Absorbance de la solution diluée dans un 40 ml H ₂ O, contenant initialement 1ml de CuSO ₄ et de C ₁₉ H ₄₂ BrN, 0.5ml de C ₂ H ₅ NS chauffée à $T = 60^{\circ}\text{C}$	45
Figure III.12: Diffractogramme expérimental des nanoparticules de CuS synthétisées avec 0.5ml de CTAB (cercles en noirs) et spectre calculé après affinement en rouge.....	46
Figure III.13 : Résultats obtenus après affinement du spectre expérimental avec la structure covellite CuS en présence de CTAB : a) Paramètres de maille, b) Taille moyenne des nanoparticules de CuS sans molécules.....	47
Figure III.14 : Spectres d'absorption des nanoparticules de CuS (1ml pour CuSO ₄ et C ₂ H ₅ NS) formées en présence de 0.5 ml de SDS. Chauffée à $T = 60^{\circ}\text{C}$	48
Figure III.15: Évolution de l'absorbance des nanoparticules de CuS en présence de SDS à différentes longueurs d'onde en fonction du temps.....	49
Figure III.16: Évolution de l'absorbance des nanoparticules de CuS en présence de SDS à différentes longueurs d'onde en fonction du temps.....	49
Figure III.17: Évolution de l'absorbance des nanoparticules de CuS en présence de SDS à différentes longueurs d'onde 400 ,450 et 500 nm en fonction du temps.....	50
Figure III.18 : Diffractogramme expérimental des nanoparticules de CuS synthétisées avec 0.5ml de SDS (cercles en noirs) et spectre calculé après affinement en rouge.....	51
Figure III.19 : Résultats obtenus après affinement du spectre expérimental avec la structure covellite CuS en présence de SDS : a) Paramètres de maille, b) Taille moyenne des nanoparticules de CuS sans molécules.....	52
Figure III.20 : Spectre infrarouge de CuS sans molécule organique.....	53
Figure III.21 : Spectre infrarouge de CuS en présence de CTAB (0.5 ml).....	54
Figure III.22: Spectre infrarouge de CuS en présence SDS (0.5ml).....	54

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1 : Caractéristiques des agents stabilisant.....	23
Tableau II.2 : Listes des produits chimiques utilisées.....	24
Tableau III.1 : Les différentes bandes de vibration de la poudre des nanocristaux de CuS formées sans et avec molécules organiques (CTAB et SDS).....	57

TABLE DE MATIERE

Remerciement

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....01

CHAPITRE I : ETUDE BEBLIOGRAPHIQUE

I.1 Introduction.....03

I.2 Les nanoparticules.....03

I.3 Propriétés physiques des semi-conducteurs à l'état massif.....04

I.3.1 Définition d'un semi-conducteur.....04

I.4 Propriétés cristallographiques des semi-conducteurs.....04

I.5 Structure de bande des semi-conducteurs.....05

I.6 Les différents types de semi-conducteurs.....06

I.6.1 Semi-conducteur intrinsèque.....06

I.6.2 Semi-conducteur extrinsèque.....06

I.7 Semi-conducteur à gap direct et à gap indirect.....07

I.7.1 Semi-conducteur à gap directe.....07

I.7.2 Semi-conducteur à gap indirect.....07

I.8 Interaction rayonnement - semi-conducteur.....08

I.9 Les excitons.....08

I.10 Nanoparticules de semi-conducteurs.....09

I.10.1 Définition et intérêt.....09

I.10.2 Effet de surface.....09

I.10.3 Effet quantique de taille.....09

I.10.4 Confinement quantique.....10

I.10.4.1 Régimes de confinement dans les nanoparticules de semi-conducteurs.....11

I.11 Le sulfure de cuivre massif (CuS).....13

I.11.1 Propriétés électroniques.....13

I.11.2 La structure cristalline.....14

I.12 Propriétés optiques des nanoparticules semi-conductrices.....17

I.12.1 Absorption.....	17
I.13 Méthodes de synthèse des nanoparticules.....	17
I.14 Applications des nanoparticules de CuS.....	18

PARTIE PRATIQUE

CHAPITRE II : METHODE DE SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DES NANOCRISTAUX DE CuS

II.1.Introduction.....	20
II.2.Méthode de synthèse des nanoparticules semi-conductrices de CuS.....	20
II.3. Le processus de la nucléation et la croissance des nanoparticules.....	20
II.3.1. La nucléation.....	20
II.3.2. La croissance.....	20
II.3.3. Maturation d'Ostwald.....	21
II.4. Mécanisme de stabilisation des nanocristaux.....	21
II.4.1. Stabilisation électrostatique.....	22
II.4.2. Stabilisation stérique.....	22
II.5. Matériels et produits chimiques utilisés.....	23
II.5.1. Nettoyages de la verrerie.....	24
II.6. Synthèse des nanoparticules de semi-conducteur de CuS.....	24
II.6.1. Préparation des solutions mères par dissolution des composés solides.....	24
II.6.2. Analyse des solutions mères diluées par UV-visible.....	25
II.7. Synthèse de nano-cristaux de CuS sans et avec agents stabilisants.....	26
II.7.1. Synthèse de nanocristaux de CuS sans molécule organique.....	26
II.7.2. Synthèses des nanoparticules en présence de molécules organiques.....	26
II.7.2.1. Formation des nanoparticules de CuS en présence de CTAB.....	26
II.7.2.2. Formation des nanoparticules de CuS en présence de SDS.....	27
II.7.2.2.1 Préparation de la solution de CuS en présence de SDS pour l'analyse UV-Visible.....	28
II.8. Caractérisation des nanocristaux.....	29
II.8.1.1. Domaine spectral.....	29
II.8.1.2. Loi d'absorption de la lumière loi- de BEER-LAMBERT.....	30

II.8.1.3. Principe de fonctionnement d'une spectrophotométrie UV-Visible.....	31
II.8.2. Spectrophotométrie infrarouge.....	32
II.8.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	33
II.8.4.1. Méthode expérimentale d'analyse par rayons X.....	33
II.8.5. Modélisation des raies de diffraction – Méthode de Rietveld.....	34

CHAPITRE III : RESULTATS ET DUSCISSION

III.1. Introduction.....	36
III.2. Caractérisation par spectrophotométrie UV-visible des solutions mères.....	36
III.3. Formation des nanoparticules de CuS sans molécule organique : Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).....	38
III.4. Caractérisation des nanoparticules de CuS synthétisées en présence de molécule organiques.....	42
III.4.1. Effet de la molécule organique de CTAB sur la taille des nanocristaux de CuS (UV-visible).....	42
III.4.2 Etude de formation de CuS en présence de CTAB : Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).....	45
III.5. Effet de la molécule organique SDS sur la taille des nanocristaux de CuS (UV-visible).....	47
III.5.1. Etude de formation des nanoparticules de CuS formées en présence de SDS : Caractérisation par DRX.....	50
III.6. Caractérisation des nanoparticules de CuS par spectroscopie infrarouge FTIR-ATR.....	53
Conclusion générale.....	56
Référence bibliographiques.....	57

INTRODUCTION GENERALE

La recherche scientifique et le développement industriel ont ouvert les voies à la miniaturisation technologique issue de la naissance des disciplines de la nanoscience et de la nanotechnologie. Ceci a permis le développement des nanoparticules et des différentes techniques de leur élaboration. En effet, nanomatériaux appartiennent à la science de l'infiniment petit. Le préfixe "nano" vient du grec nanos, qui signifie "nain". Il divise par un milliard ($1\text{nm}=10^{-9}\text{ m} = 0.000\ 000\ 001\text{m}$) 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 [1].

L'intérêt pour l'échelle nanométrique provient du fait que les particules de dimensions nanométriques font intervenir des effets quantiques, des effets de confinement ainsi que l'importance des surfaces d'échanges. La prédominance du rapports surface/volume sur les propriétés physico-chimiques des nanomatériaux, est la raison de l'apparition de nouvelles propriétés différentes à celles macroscopique.

Lorsque la taille d'un matériau est réduite à l'échelle du nanomètre dans les trois directions de l'espace, on parle alors de structures 0D ou des boites quantiques [2]. En particulier, les nanoparticules semi-conductrices formées par quelques centaines à quelques milliers d'atomes forment une classe importante de ces nano-objets et l'étude de leurs propriétés physico-chimiques constitue un thème de recherche d'actualité. Les travaux réalisés durant les trois dernières décennies montrent clairement que leurs excellentes propriétés optiques et électroniques sont principalement dues à la variation de la bande interdite avec la taille. En effet la possibilité de modifier ces propriétés offre de très nombreuses d'applications potentielles comprends notamment : pour le développement des diodes électroluminescents (LED) [3], les cellules solaires, les lasers et les cellules photovoltaïques [4].

L'objectif essentiel de ce travail consiste à synthétiser par voie chimique et de caractériser des particules semi-conductrices de CuS de diamètre nanométrique sans et en présence de deux agents stabilisants : le bromure de sétrimonium (CTAB) et le Sodium Dodecyl

INTRODUCTION GENERALE

Sulfate (SDS), pour le but de limiter le phénomène d'agrégation, ainsi d'étudier leur effet sur les propriétés optiques, structurales et vibrationnelles de ces nanocristaux de CuS.

Ce manuscrit est organisé de la façon suivante :

Le premier chapitre présente les éléments bibliographiques nécessaires à l'étude des nanoparticules semi-conductrices ainsi qu'un rappel sur les semi-conducteurs notamment les propriétés structurales, électroniques et optiques de semi-conducteur CuS à l'état massif ainsi que quelques méthodes de synthèse des nanoparticules semi-conductrices.

Le chapitre deux décrit la méthode d'élaboration et de préparation des nanoparticules semi-conductrices de CuS ainsi que les différentes techniques de caractérisations utilisées telles que la spectrophotométrie UV- Visible, la spectrophotométrie Infrarouge et la diffraction des rayons X (DRX).

La présentation et la discussion des résultats relatifs à la caractérisation par différentes techniques d'analyse seront abordées dans le chapitre trois. Enfin, nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale et des perspectives pour la suite des travaux.

I.1. Introduction

Dans le domaine des nanomatériaux, les nanoparticules de taille allant de 1 à 10 nm présentent un intérêt particulier en raison de leurs originales propriétés physico-chimiques. Elles présentent notamment de nouvelles propriétés électroniques, magnétiques, optiques et mêmes structurales complètement différentes de celles du matériau massif. De nombreuses et diverses applications sont aujourd'hui possibles. Elles dépendent non seulement des propriétés des nanoparticules mais aussi des paramètres de synthèse de ces dernières et notamment la méthode et le milieu synthèse ainsi que la taille et la forme.

Les nanoparticules semi-conductrices font une partie de ces nano-objets. Toutes comme les nanotubes de carbones, les oxydes comme TiO_2 et SiO_2 ou encore les oxydes de terres rares dopés ainsi que les nanoparticules à base de métaux comme l'or. Dans ce travail de master, notre étude est portée sur les nanoparticules de semi-conducteurs plus particulièrement celles de CuS en présence de molécule organique.

I.2. Les nanoparticules

Par définition, une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, formant un objet dont au moins une dimension est comprise entre 1 et 100 nm, (figure I.1). La plupart des matériaux à l'échelle du micromètre présentent les mêmes propriétés physiques du matériau massif. Par contre à l'échelle du nanomètre elles peuvent posséder des propriétés physiques nettement différentes du matériau massif. Pour les particules de petites tailles (<10 nm) sont appelé « molécules artificielles » ou point quantiques. Elles sont aussi appelées nano cristaux si elles ont une structure cristalline. A cette échelle manifeste se qu'on appelle l'effet quantique de taille.

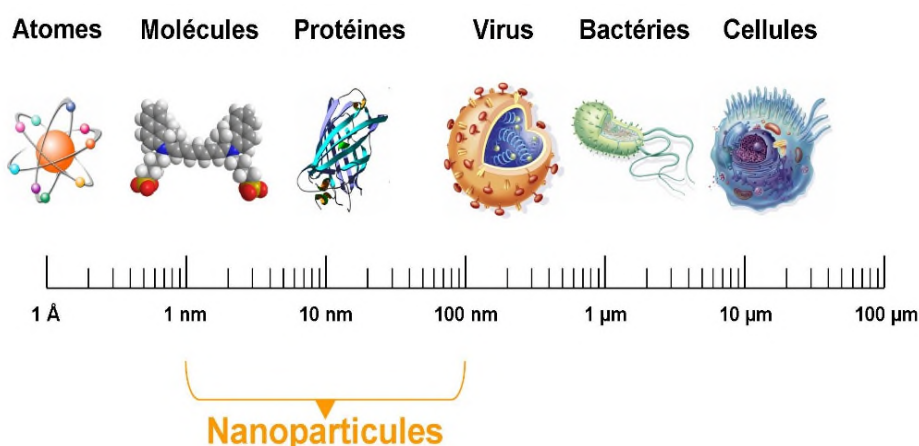


Figure I.1 : Comparaison de la taille des nanoparticules à celle des principales structures chimiques et biologiques [5].

I.3. Propriétés physiques des semi-conducteurs à l'état massif

Pour comprendre les propriétés physiques des nanoparticules notamment les propriétés optiques et électroniques, il est nécessaire de s'intéresser à leur structure électronique à l'état massif. Elles dépendent essentiellement de la bande interdite qui sépare la bande de conduction de la bande de valence. Cette bande interdite de largeur E_g est une caractéristique fondamentale d'un semi-conducteur, pour les semi-conducteurs E_g est généralement inférieure à 6 eV. (Figure I.2)

I.3.1. Définition d'un semi-conducteur

Un semi-conducteur (SC) est un matériau cristallin qui est isolant à zéro kelvin (0K). Sa conductivité électrique est due à l'agitation thermique des électrons de la bande de valence ainsi qu'aux impuretés et aux différents types de défauts. Elle se situe entre celle des conducteurs est de l'ordre de $10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ et celle des isolants de 10^{-22} à $10^{-14} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Les semi-conducteurs sont les éléments de la colonne IV du tableau périodique comme (Si, Ge) ou les composés de combinaison d'élément de groupe III-V (GaAs, GaN) ou II-IV (ZnS, CdTe). Il existe également d'autres semi-conducteurs composés de trois éléments ou plus.

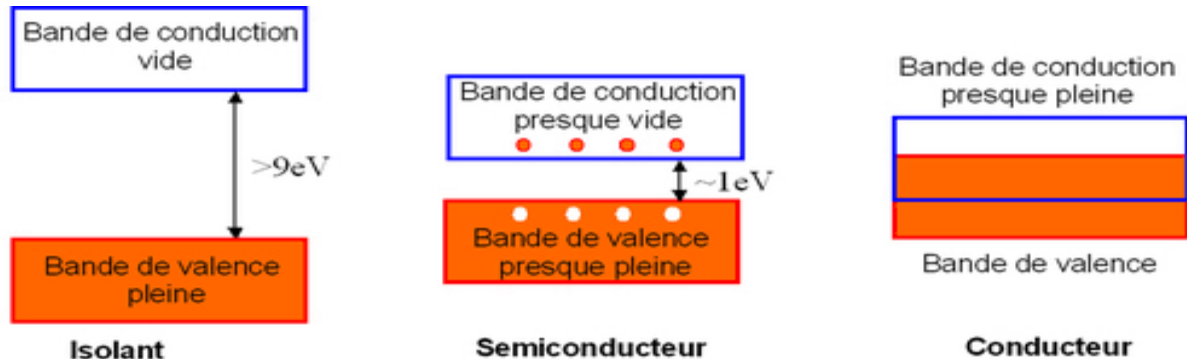


Figure I.2 : Représentation des bandes d'énergie des matériaux ; isolants, semi-conducteurs et conducteur.

I.4. Propriétés cristallographiques des semi-conducteurs [6]

D'un point de vue de la structure cristalline, les matériaux semi-conducteurs (SC) cristallisent à l'état massif dans l'une des structures cristallines suivantes (figure I.3) :

- **La structure Zinc blende (ZB) :** cette structure appartient au groupe d'espace $F4_3m$. Les positions atomiques sont (0, 0,0) et (1/4,1/4,1/4). Elle est composée de

deux sous-réseaux cubiques à faces centrées formées des atomes de la colonne III et V.

- **La structure wurtzite (WZ) :** appartient au groupe d'espace $P6_3mc$ et correspond à deux sous-réseaux hexagonaux compacts composées d'atomes de chacune des deux colonnes (III-V ou II-VI) l'un pour les atomes métalliques et l'autre pour les atomes non métalliques.

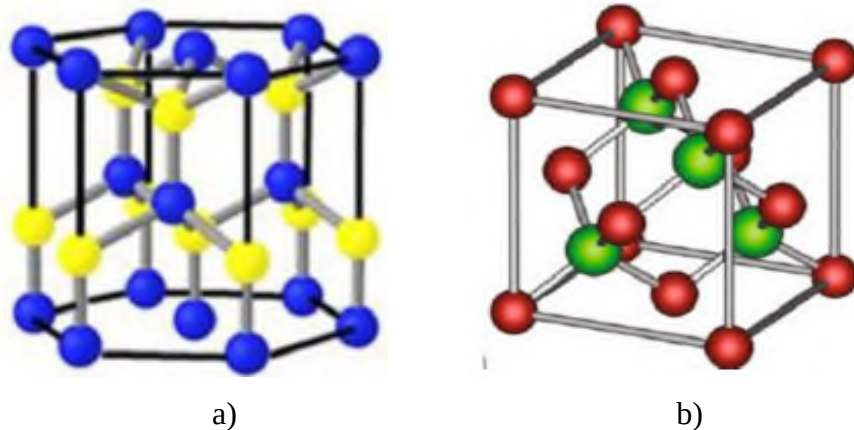


Figure I.3 : Représentation des structures cristalllographiques. a) wurtzite b) zinc blende.

I.5. Structure de bande des semi-conducteurs [6]

D'un point de vue des propriétés électroniques, les structures de bande des matériaux SC sont constituées de branches d'énergie disposées de manière à délimiter trois différentes régions :

- **1^{ère} région :** contenant les états quantiques dits 'Liants' qui vont manifester une occupation électronique complète (états saturés) à température $T = 0k$. Cette région correspond aussi à la bande de valence (BV).
- **2^{ème} région :** intermédiaire et ne comportant aucun état quantique disponible, elle constitue la région de la bande interdite (BI).
- **3^{ème} région :** comportant des états quantiques 'antiliants' qui ne vont manifester aucune occupation électronique à la température du zéro kelvin ($T = 0k$).

I.6. Les différents types de semi-conducteurs [6]

I.6.1. Semi-conducteur intrinsèque

Les semi-conducteurs qui ne possèdent pas de défauts physiques ou chimiques sont dits semi-conducteurs intrinsèques. Ces derniers possèdent un niveau de Fermi (E_F) exactement au milieu de la bande interdite.

Il existe deux types de matériaux semi-conducteurs intrinsèques : simple constitué d'un seul élément, et composé dans laquelle est constitué d'au moins deux types d'atomes différents qu'on peut distinguer selon la classe ou ses éléments constitutifs. On trouve aussi d'autres types de semi-conducteurs composés, ceux composés de trois atomes différents sont appelés semi-conducteurs ternaires et ceux composés de quatre atomes différents appelés semi-conducteurs quaternaires.

I.6.2. Semi-conducteur extrinsèque

Un semi-conducteur est dit extrinsèque si il est dopé en faibles concentrations d'atomes étrangers, impuretés, d'espèce chimique trivalente (3 électrons de valence) ou pentavalente (5 électrons de valence). Le matériau semi-conducteur ainsi dopé possède des propriétés physiques différentes de celles à l'état intrinsèque. Selon la nature des impuretés et le dopage, il existe deux types de semi-conducteurs extrinsèques : type **N** et **P** (figure I.4).

- **Semi-conducteur de type P**

C'est un semi-conducteur intrinsèque dans lequel on a introduit des impuretés ou atomes trivalents de types accepteurs en faible quantité. Ces impuretés sont ainsi appelées parce qu'elles acceptent un électron de la bande de conduction pour réaliser une liaison avec le cristal semi-conducteur.

- **Semi-conducteur de type N**

C'est un semi-conducteur intrinsèque dans lequel on a introduit des impuretés ou atomes pentavalents de types donneurs en faibles quantités ils sont ainsi appelés parce qu'elles cèdent un électron à la bande de conduction pour réaliser une liaison avec le cristal semi-conducteur.

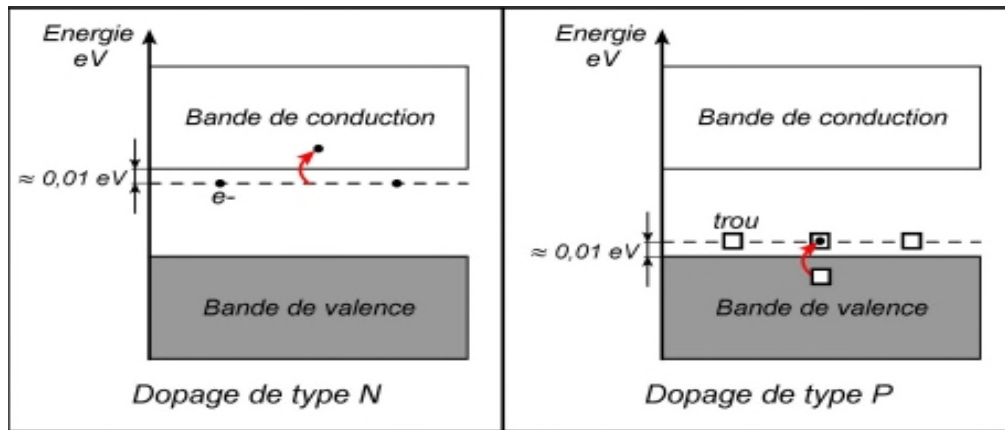


Figure I.4 : Semi-conducteurs extrinsèques de type N et P.

I.7. Semi-conducteur à gap direct et à gap indirect

I.7.1. Semi-conducteur à gap direct

Un semi-conducteur est dit à gap direct si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction peuvent correspondre au même vecteur d'onde $\vec{k}$. Il correspond à une transition optique directe, verticale, sans changement significatif de vecteur d'onde $\vec{k}$.

$$(\Delta\vec{k} = \vec{0} \text{ et } \Delta\vec{p} = \hbar \Delta\vec{k} = \vec{0}).$$

I.7.2. Semi-conducteur à 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 (figure I.5). 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.

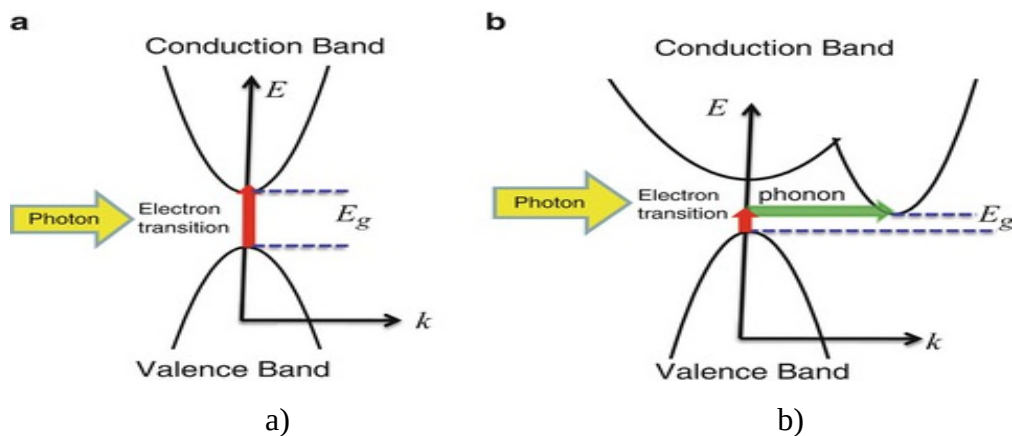


Figure I.5 : Structure schématique d'un semi-conducteur à gap direct (a) et à gap indirect (b).

I.8. Interaction rayonnement - semi-conducteur

L'interaction d'un rayonnement d'énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite avec les électrons d'un semi-conducteur se manifeste selon trois processus (figure I.6).

a. Absorption fondamentale

Lorsque le photon est assez énergétique, l'électron peut passer de la bande de valence à celle de conduction, on dit qu'il y a absorption.

b. Emission spontanée

Lorsqu'un électron de la bande de conduction revient spontanément sur le même état initial de la bande de valence, il y'a émission spontanée.

c. Emission stimulée

L'atome se désexcite, l'électron revient au niveau d'énergie inférieur, en émettant un photon dans la même direction que le photon incident.

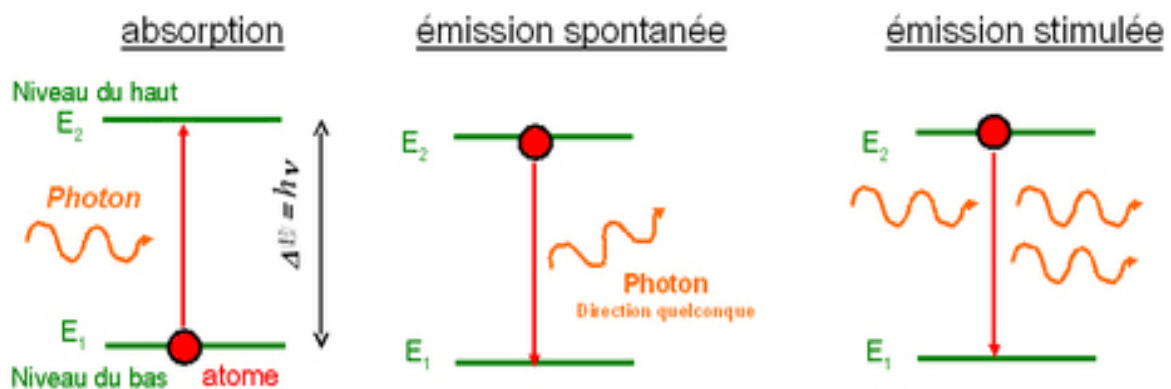


Figure I.6 : Schéma de l'émission spontanée et l'émission stimulée après absorption.

I.9. Les excitons

L'absorption des photons d'énergie ($h\nu \geq E_g$), permet de transférer un électron de la bande de valence BV à la bande de conduction BC et crée une paire électron-trou liée par l'interaction coulombienne. La distance caractéristique électron-trou dans les semi-conducteurs massifs est appelée rayon de Bohr de l'exciton, par analogie avec l'électron et le proton de l'atome d'hydrogène, elle est donnée par la forme suivante :

$$a_B = \epsilon_r \cdot \frac{m_o}{\mu} \cdot a_o \quad (1)$$

avec :

– ϵ_r : la constante diélectrique du matériau semi-conducteur.

– m_o : la masse de l'électron.

– $\mu = \frac{m_{e^*} \cdot m_{h^*}}{m_{e^*} + m_{h^*}}$: la masse réduite de l'exciton.

– a_o : le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène.

I.10. Nanoparticules de semi-conducteurs

I.10.1. Définition et intérêt

Les nanoparticules semi-conductrices, comme leur nom l'indique, sont des particules ayant typiquement un diamètre compris entre 2 et 10 nm [1]. L'intérêt de ces nanoparticules est porté sur leurs propriétés que leur confère l'effet quantique de taille. Deux principaux effets sont à l'origine de ces nouvelles propriétés :

I.10.2. Effet de surface

L'intérêt de l'échelle nanométrique des matériaux semi-conducteurs provient du fait que les particules de dimensions nanométriques possèdent des propriétés nouvelles, ne pouvant être obtenues avec le matériau massif [1,2]. Dans un cristal massif les propriétés dépendent essentiellement des atomes "de cœur", dans le volume du cristal ($N_v \gg N_s$), alors que dans un nanocristal une très grande proportion d'atomes se trouve en surface ($N_s \gg N_v$). Ces atomes présentent des liaisons pendantes dont le nombre de liaisons formées dépend du nombre d'atomes en surface. La diminution de la taille entraîne une augmentation de la fraction d'atome en surface par rapport aux atomes de volumes (N_s / N_v). La surface va alors avoir des effets importants sur les propriétés électroniques et optiques de ces nano-objets.

I.10.3. Effet quantique de taille

Les particules de dimensions nanométriques présentent des propriétés qui peuvent être différentes de celles des matériaux massifs. La structure électronique d'un semi-conducteur massif non dopé présente une bande de valence (BV) pleine et une bande de conduction (BC) vide séparées par la bande interdite. L'absorption des photons d'énergie ($h\nu \geq E_g$), permet le transférer un électron de la BV vers la BC et crée une paire de porteurs de charges électron-trou

liés par interaction coulombienne. La distance moyenne séparant l'électron et le trou est appelée rayon de Bohr de l'exciton. Il détermine l'énergie du gap à franchir pour obtenir cet exciton dans une nanoparticule de quelques nanomètres de diamètre, lorsque la taille est comparable à celle de rayon Bohr de l'exciton, on parle de confinement quantique, c'est à-dire que le déplacement des électrons-trous est limité par les dimensions du matériau. Les excitons sont contraints d'accepter une énergie plus élevée, aussi la largeur de la bande interdite augmente, (figure I.7).

De plus, ce phénomène transforme la structure énergétique, puisque le confinement provoque le passage d'une structure en bande à une structure en niveaux discrets. En particulier, les niveaux HOMO et LUMO qui déterminent le gap des nanoparticules au lieu de BV et BC.

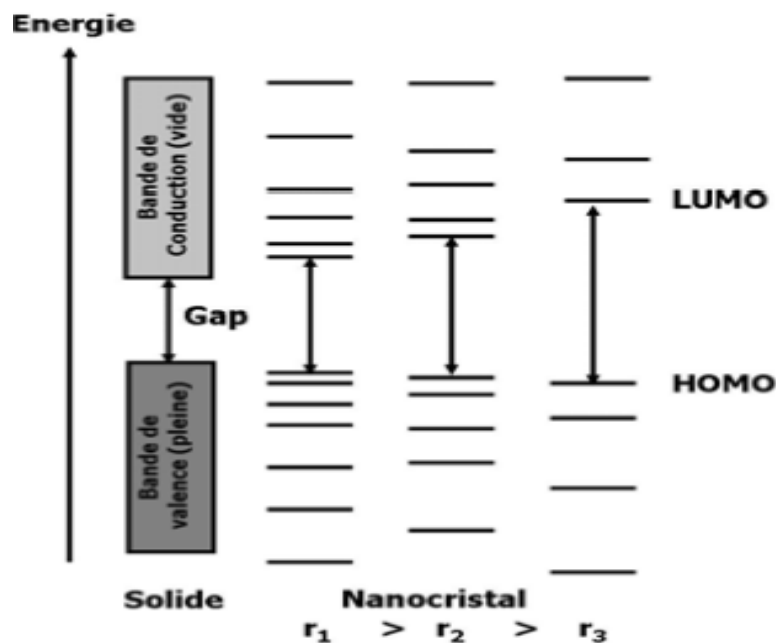


Figure I.7 : Evolution de la structure électronique entre le solide massif et des nanoparticules de taille décroissante [1].

I.10.4. Confinement quantique

Notre étude est basée sur les nanoparticules de semi-conducteurs de quelques nanomètres de diamètres (boîtes quantiques). Le confinement quantique des particules se fait manifeste suivant les trois directions de l'espace (x,y,z). Dans le cadre du modèle de l'électron libre, modèle de la masse effective, l'électron est considéré comme une particule confinée dans une boîte de dimensions L_x , L_y et L_z , son énergie cinétique de confinement est donné par : [6]

$$E_c = \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (2)$$

k_x , k_y et k_z sont les composantes du vecteur d'onde $\vec{k}$ suivant les directions $\vec{i}$, $\vec{j}$ et $\vec{k}$. respectivement. Leurs valeurs sont données par :

$$k_x = \frac{n \pi}{L_x}, \quad k_y = \frac{n \pi}{L_y}, \quad k_z = \frac{n \pi}{L_z}$$

Avec : n_x , n_y et n_z sont des entiers.

I.10.4.1. Régimes de confinement dans les nanoparticules de semi-conducteurs

La diminution de la taille d'un matériau semi-conducteur massif à l'échelle nanométrique provoque des modifications significatives de ces propriétés optiques. Lorsque le rayon (R) des nanocristaux est comparable à celle de rayon Bohr (a_B) de l'exciton, dans ce cas on parle de confinement quantique.

Trois régimes de confinement sont possibles, définis par comparaison du rayon R du nanocristal et du rayon de Bohr a_B , (figure I.8).

- Le régime de confinement fort : lorsque $R < a_B$.
- Le régime de confinement intermédiaire : lorsque l'un des deux porteurs de charge est confiné $R \approx a_B$.
- Le régime de non confinement : (ou confinement faible) lorsque $R \gg a_B$.

a. Confinement faible

Dans cette situation, les dimensions de la nanoparticule sont plus grandes que le rayon de l'exciton ($R \gg a_B$) et l'énergie coulombienne est dominante. Par conséquent, la formation de l'exciton est plus favorable. L'énergie correspondante à la première transition excitonique est déterminée par la quantification de l'énergie cinétique du centre de masse de la paire électron-trou, donnée par la formule suivante [8] :

$$E = E_g - E_x = E_g - \frac{\pi^2 \hbar^2}{2R^2 M} \quad (I.3)$$

$$\text{ou } M = m_e + m_h$$

b. Confinement fort : $R < a_B$

L'énergie de la première transition correspond à la somme des énergies de confinement de l'électron et du trou [9] :

$$E = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2R^2 \mu} \quad (I.4)$$

c. Confinement intermédiaire :

Ce type de confinement est particulièrement vérifié dans les semi-conducteurs dont les masses effectives des porteurs sont très distinctes et le rayon de l'exciton est compris entre les deux extensions $a_h < R < a_e$ [10] :

$$\text{Avec} \quad a_e = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \quad \text{et} \quad a_h = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar^2}{m_h e^2} \quad (I.5)$$

L'énergie de la première transition tient compte de la contribution de l'énergie coulombienne, selon la relation suivante [8].

$$E_g = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.786 e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{1}{R} \quad (I.6)$$

Dans cette formule :

- E_g correspond au gap du cristal massif.
- Le deuxième terme en $1/R^2$ (avec R en nm) est le terme de « confinement quantique » calculé dans l'hypothèse d'un puits de potentiel sphérique dans lequel sont confinés un électron et un trou de masses effectives m_e^* et m_h^* , la constante de Planck réduite ($\hbar = 1,0546 \cdot 10^{-34}$ J.s).
- le troisième terme est le terme d'attraction coulombienne entre l'électron et le trou, ϵ_r (sans dimension) étant la permittivité diélectrique statique du matériau relatif à celle du vide ϵ_0 ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m).

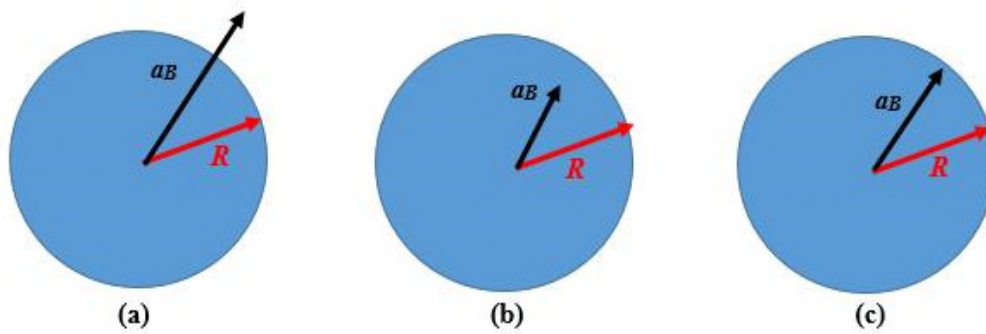


Figure I.8 : les différents régimes de confinement pour une boîte quantique à symétrie sphérique.

I.11. Le sulfure de cuivre massif (CuS)

Les sulfures de cuivre sont des composés binaires de formule chimique Cu_xS_y . Les plus communément connus sont la chalcocite (Cu_2S) et la covellite (CuS). Ils existent d'autres minéraux de sulfures de cuivre tels que : [11]

- CuS_2 , villamininite
- Cu_9S_8 , yarrowite
- Cu_{39}S , spionkopite
- Cu_8S_5 , geerite
- Cu_7S_4 , anilite
- Cu_9S_5 , digenite

I.11.1. Propriétés électroniques

La structure électronique des semi-conducteurs massifs est constituée de deux bandes séparées par une bande interdite de largeur E_g , (Figure I.2). Le sulfure de cuivre est un semi-conducteur de type I-VI et il est formé par des liaisons ioniques établies entre les cations métalliques de cuivre (Cu^{2+}) et les anions de sulfure (S^{2-}).

- L'atome de soufre (S) étant de type VI, il possède six électrons de valence sur une orbitale s et p, sa configuration électronique étant : $[\text{S}] = [\text{Ne}] 3s^2 3p^4$.

- L'atome de cuivre (Cu) est de type I. Sa configuration électronique possède un électron de valence sur l'orbitale s, sa configuration électronique étant : $[\text{Cu}] = [\text{Ar}] 3d^{10}4s^1$.

La largeur de la bande interdite dans le semi-conducteur de CuS massif est estimée à 2.05eV [12]. Cette énergie de gap augmente avec la diminution de la taille des nanocristaux, cela est dû au confinement quantique des charges dans un volume réduit.

I.11.2. La structure cristalline

Le sulfure de cuivre cristallise dans différents systèmes cristallographiques. La visualisation est faite par le logiciel VESTA (*Visualization for Electronic and Structural Analysis*), (Figures I.9 et I.10).

La structure cristallographique de chalcocite(Cu₂S) est monoclinique de groupe d'espace P 2₁/c numéro (N = 14). Les paramètres de maille de la structure cristalline de Cu₂S sont : a=15.246 Å ; b = 11.884 Å ; c =13.494 Å

Avec :

$$\alpha = \gamma = 90^\circ \text{ et } \beta = 116.35^\circ$$

Volume de la maille : V= 2190.804 Å³.

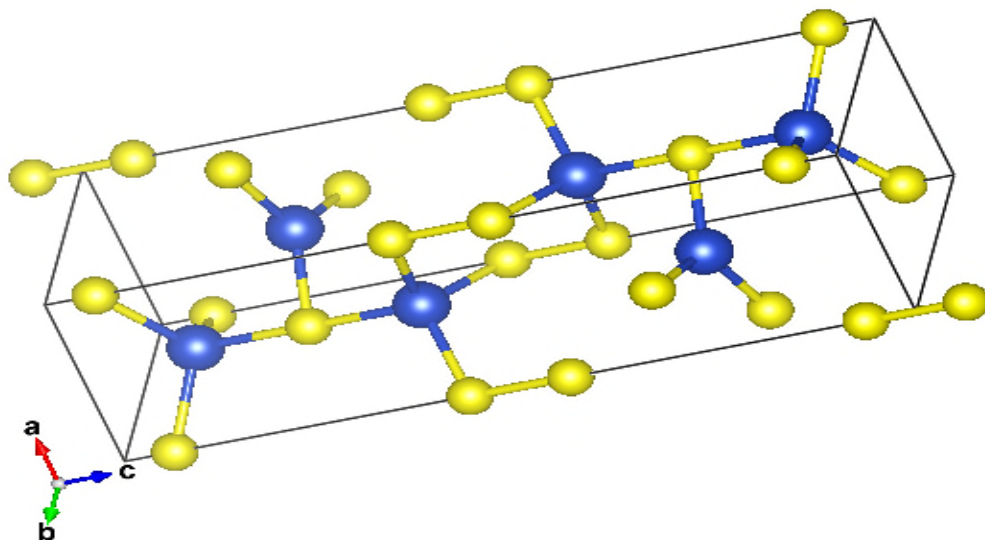
La structure de CuS covellite est hexagonale à température ambiante. Cette structure possède les éléments de symétrie du groupe d'espace P6₃/mmc (N° = 194). Les paramètres de maille pour la structure cristalline de CuS sont :

a =3.8000 Å ; b = 3.8000Å ; c = 16.39999Å

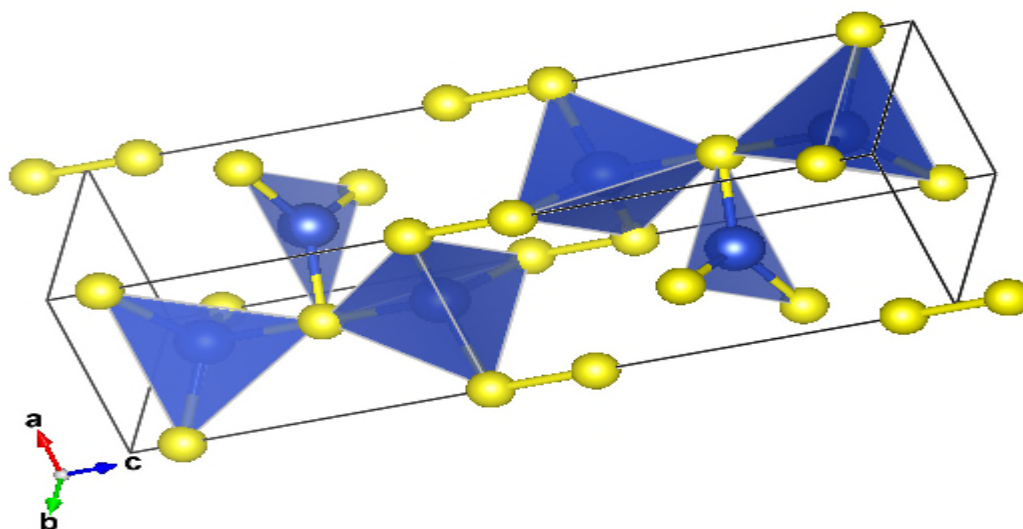
Avec :

$$\alpha = \beta = 90^\circ \text{ et } \gamma = 120^\circ$$

Volume de la maille : V =205.088345 Å³.



a)



b)

Figure I.9 : Structure hexagonale de CuS (Cu les sphères bleues, S les sphères jaunes)
a) représentation de la maille b) représentation de polyèdres. Groupe d'espace $P6_3/mmc$
(N° = 194). Les paramètres de maille sont : $a = b \text{ } 3.8000 \text{ \AA}$, $c = 16.39999 \text{ \AA}$ et
 $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$

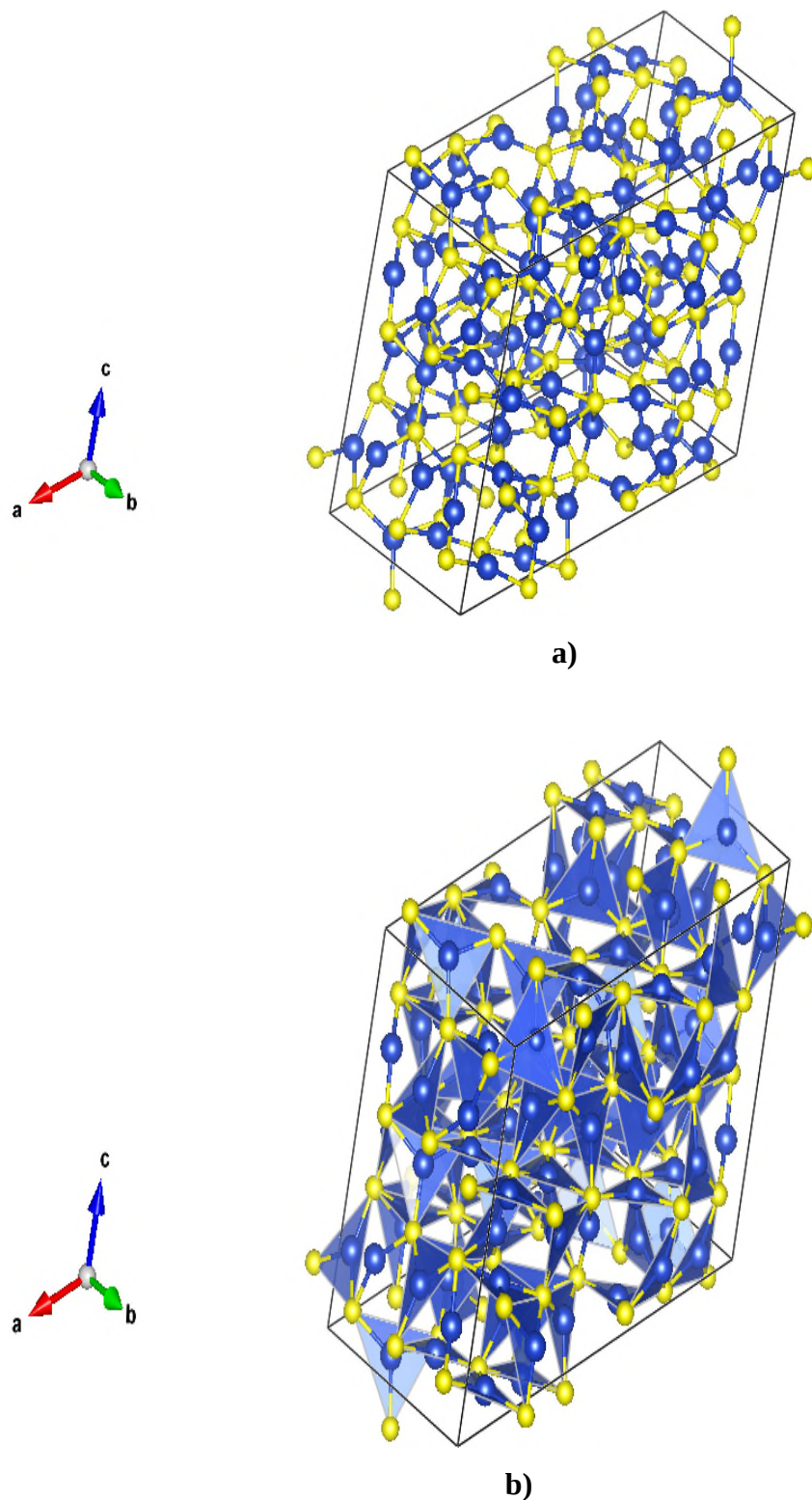


Figure I.10: Structure de Cu₂S Monoclinique (Cu les sphères bleues, S les sphères jaunes). a) représentation de la maille. b) représentation de polyèdre. Groupe d'espace P 2₁/c (N = 14). Les paramètres de maille sont : a = 15.246 Å, b = 11.884 Å et c = 13.494 Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$ et $\beta = 116.35^\circ$.

I.12. Propriétés optiques des nanoparticules semi-conductrices

I.12.1. Absorption

Pour qu'un électron passe de la bande de valence vers la bande de conduction, il doit avoir une énergie au moins égale ou supérieure au gap de la nanoparticule ($h\nu_{ex} > E_g^{nano}$). Alors une paire électron- trou libre peu se créé suite à l'absorption d'un photon par les nanoparticules [13]. Le premier déplacement de l'excitation de la bande de valence BV à la bande de conduction BC indique le maximum d'absorption dont la longueur d'onde du maximaux d'absorption est donné par :

$$\lambda_{abs} = (h*c) / E_{gap}$$

Le confinement quantique entraîne un déplacement de la bande vers des énergies du gap plus élevée et par conséquent une longueur d'onde d'absorption plus faibles.

I.13. Méthodes de synthèse des nanoparticules

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration de nanoparticules afin de permettre mieux contrôler la taille et la forme dans différents solvants :

a. Méthode sol-gel

L'abréviation sol-gel correspond « solution-gélification » un sol est une suspension colloïdale d'oligomères de faible diamètre (quelques nm). La technique sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres [14], à partir des précurseurs en solution. Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de bases que celle des voies classiques de synthèse. Elle repose sur l'utilisation d'une succession de réactions hydrolyses-condensation à température proche de l'ambiante pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être par la suite traité thermiquement.

b. Précipitation dans l'eau en présence de stabilisants

Une des voies de synthèse des nanoparticules en phase liquide est la méthode par précipitation dans l'eau en présence de stabilisants. Le principe de ce procédé développé en premier est la formation des nanocristaux dans une solution aqueuse homogène contenant les réactifs appropriés et les stabilisants à température ambiante. Ainsi la concentration et la valeur du pH sont des paramètres importants pour le contrôle de la taille des nanoparticules. Dans

notre travail nous sommes intéressés par la préparation des nanoparticules semi-conductrices de CuS par précipitation dans un milieu aqueux en présence de stabilisant.

I.14. Applications des nanoparticules de CuS

Les propriétés uniques des nanoparticules semi-conductrices en font un choix judicieux pour de nombreuses utilisations. L'étude des propriétés optiques et électroniques des nanoparticules de CuS constitue la majeure partie des applications [15, 16, 17]. Parmi ces applications :

- Supraconducteurs à haute température.
- Application dans les cellules solaires et les filtres optiques.
- Matériaux cathodiques dans les batteries rechargeables au lithium.
- Transformateurs thermiques et photoélectriques à haute température.
- Biocapteur à ADN.
- Appareils optoélectroniques.

Conclusion

Dans cette partie de notre travail, nous avons effectué une étude bibliographique sur les différentes propriétés physiques des nanoparticules de semi-conducteurs et plus particulièrement celles de sulfure de cuivre (CuS). Après un rappel sur les propriétés physiques des semi-conducteurs à l'état massif et le phénomène de confinement quantique dans les nanoparticules nous avons illustré les différentes méthodes de synthèse ainsi que quelques applications potentielles.

III.1. Introduction

Ce chapitre a pour but de discuter les résultats obtenus après une série de méthodes de caractérisation effectuées sur les nanocristaux de CuS élaborées par voie chimique sans et en présence d'agents stabilisants.

Après la synthèse et afin d'obtenir les informations liées aux bandes d'absorption des nanoparticules, largeur de la bande interdite, les solutions contenant des nanocristaux de CuS sans et avec molécules organiques ont été analysées par spectrophotométrie UV-visible. Cette technique a été suivie par la diffraction des rayons X afin d'identifier la phase cristallographique et de déterminer à l'aide de la méthode d'affinement de Rietveld implémentée dans le logiciel Maud les paramètres de maille et la taille moyenne des nanoparticules formées. L'effet des molécules organiques CTAB et SDS sur l'état de surface des nanoparticules de CuS sera étudiée par spectrophotométrie infrarouge à transformation de Fourier (FTR) en mode ATR.

III.2. Caractérisation par spectrophotométrie UV-visible des solutions mères

Les spectres d'absorption optique, UV-visible, des solutions sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre SPECTROD 200 plus dans un domaine spectral allant du 190 nm au 1100 nm. Les solutions sont analysées dans une cuvette en quartz de 10 mm de parcours optique

Les figures III.1 et III.2 représentent respectivement les spectres d'absorption des solutions mères, thio-acétamide, sulfate de cuivre et de CTAB. Le spectre UV-visible montre que la molécule de thio-acétamide possède deux bandes d'absorption dans l'ultraviolet à des longueurs d'onde inférieures à 300 nm ($\lambda < 300 \text{ nm}$). La première bande plus intense est observée autour de 260 nm et la deuxième bande moins intense est observée aux alentours de 210 nm. La figure III.2 illustre les bandes d'absorption des deux autres solutions mères. La solution de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{+2} + \text{SO}_4^{-2}$) possède une bande d'absorption avec un maximum situé autour de 210 nm. La molécule de CTAB est caractérisée par sa bande d'absorption centrée autour de 194 nm, spectre noir figure III.2.

La figure III.3 illustre le spectre d'absorption de la solution mère de SDS. Le spectre montre que la molécule SDS possède une bande d'absorption dans la gamme ultraviolette à des longueurs d'onde inférieures à 350 nm.

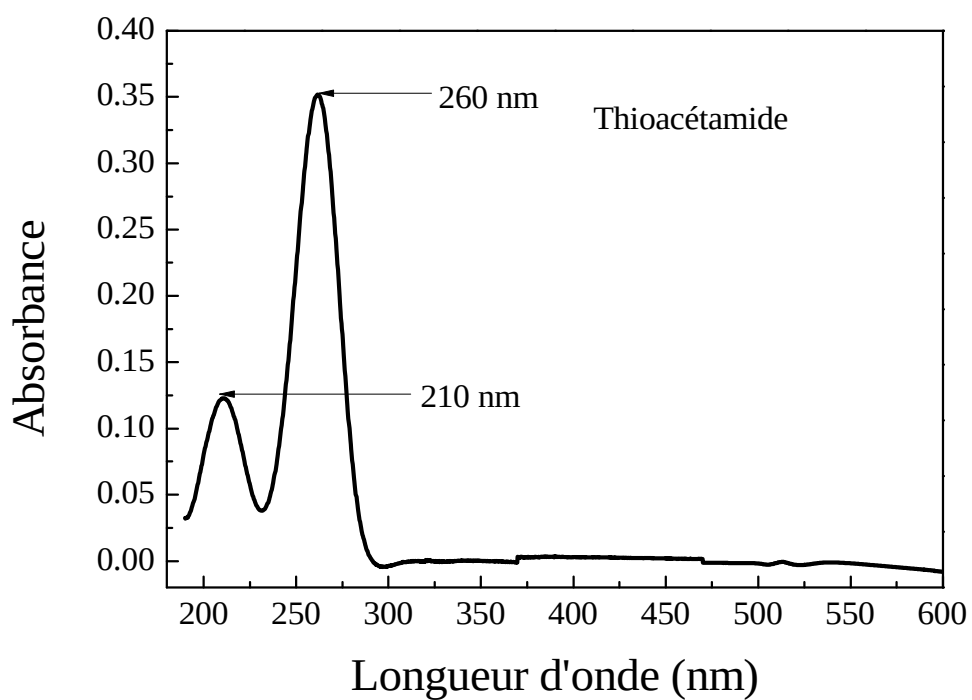


Figure III.1 : Spectre d'absorption UV-visible de la solution mère de thioacétamide.

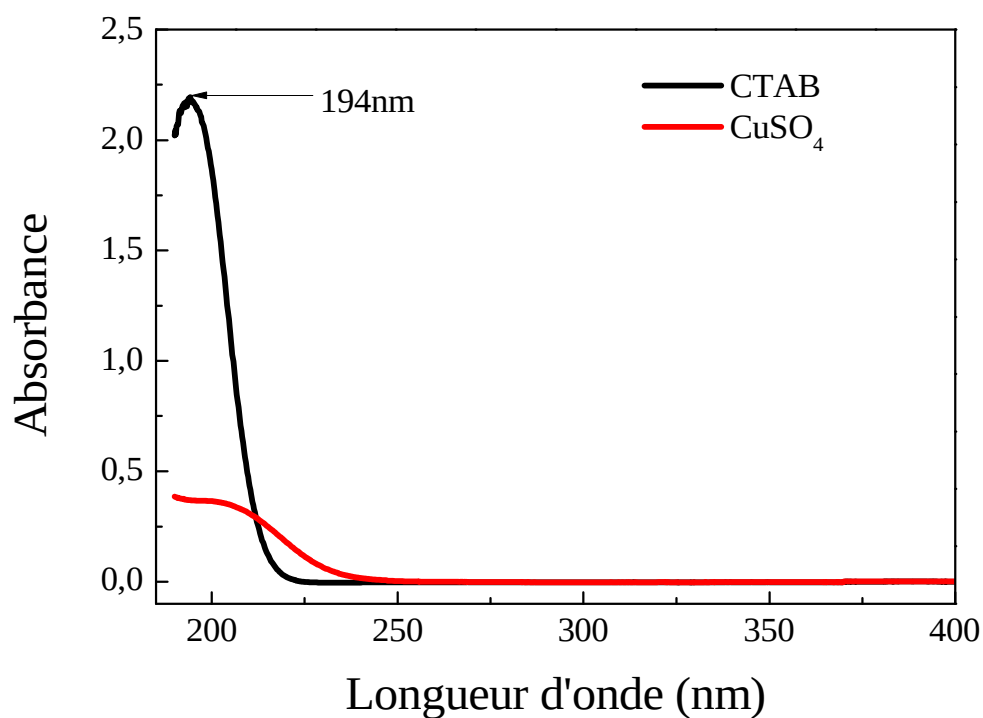


Figure III.2 : Spectres d'absorption des solutions mères de précurseurs utilisées.

Sulfate de cuivre CuSO₄ et CTAB.

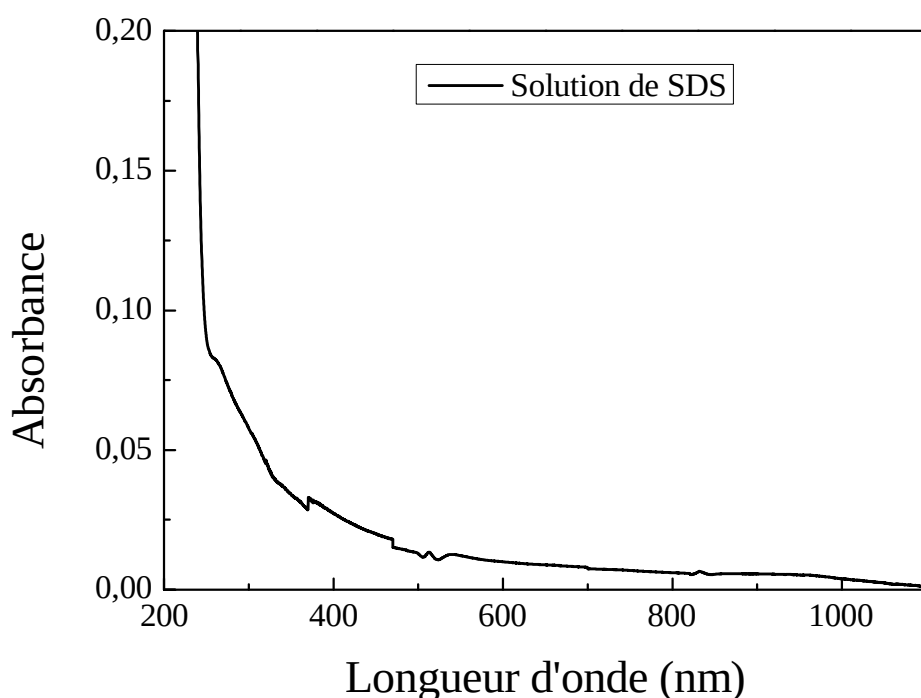


Figure III.3 : Spectre d'absorption UV-visible de la solution mère de SDS.

III.3. Formation des nanoparticules de CuS sans molécule organique : Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Dans le but d'étudier la formation des nanoparticules de CuS sans et en présence d'agents stabilisants, des caractérisations de diffraction des rayons X (DRX) et de spectroscopie infrarouge (FTIR-ATR) ont été réalisées au sien de laboratoire de physico-chimie des matériaux et catalyse. Pour éviter la contamination des échantillons, les nanoparticules de CuS obtenues sont minutieusement analysées, un nettoyage à l'éthanol de porte échantillon et de la surface de contact du spectromètre infrarouge (ATR) est nécessaire avant chaque analyse.

Le spectre de diffraction des nanoparticules de CuS sans molécule, enregistré dans l'intervalle de 20° à 60° , est représenté par la figure III.4. Ce dernier présente les pics de diffraction de la structure hexagonale appelée covellite de groupe d'espace $P6_3/mmc$ ($N^\circ=194$). Les paramètres de maille sont : $a = 3.7940 \text{ \AA}$; $b = 3.7940 \text{ \AA}$; $c = 16.34100 \text{ \AA}$ et $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$.

CHAPITRE III : RESULTAT ET DISCUSSION

La figure III.5 présente le spectre théorique de la structure covellite de CuS calculé avec le logiciel VESTA à partir du fichier cif numéro 9000523, voir document en annexe. Les pics caractéristiques observés aux angles de diffraction ($29,27^\circ$) ; ($31,78^\circ$) ; ($32,86^\circ$) ; ($47,91^\circ$) et ($52,72^\circ$) correspondent respectivement aux plans de diffraction (012), (013), (006), (110) et (018). Le léger décalage observé en 2θ est principalement dû aux erreurs systématiques du diffractomètre et au problème du niveau de référence de la poudre, quantité de la poudre insuffisante.

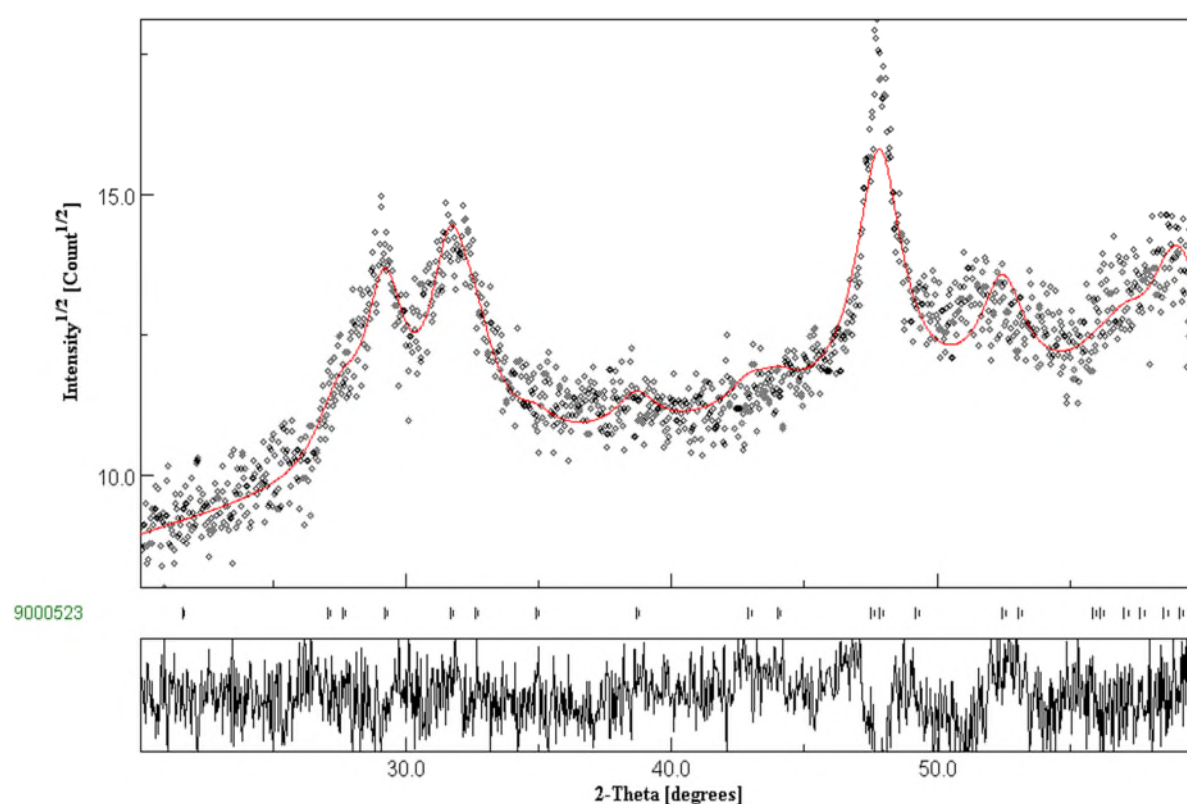


Figure III.4: Diffractogramme expérimental des nanoparticules de CuS sans molécules organiques (cercles en noirs) et spectre calculé après affinement en rouge.

Paramètres d'affinement :

Sig = 1.026708

Rb (%) = 6.6813984

Rexp (%) = 8.209265

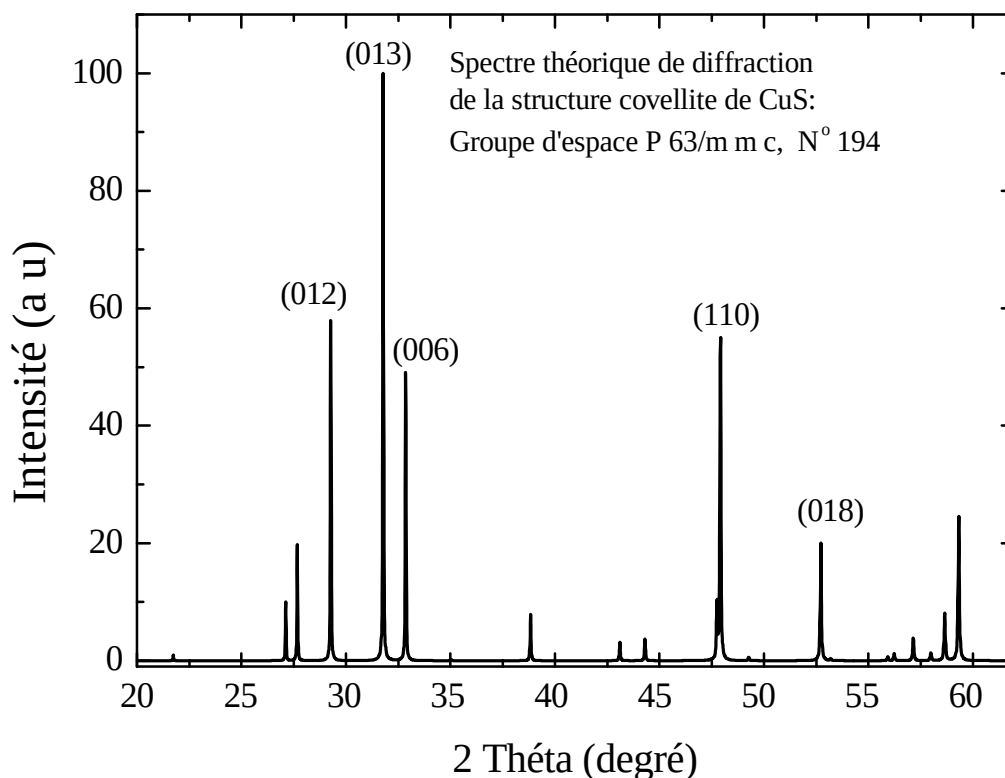


Figure III.5 : Diffractogramme calculé de la structure covellite de CuS.

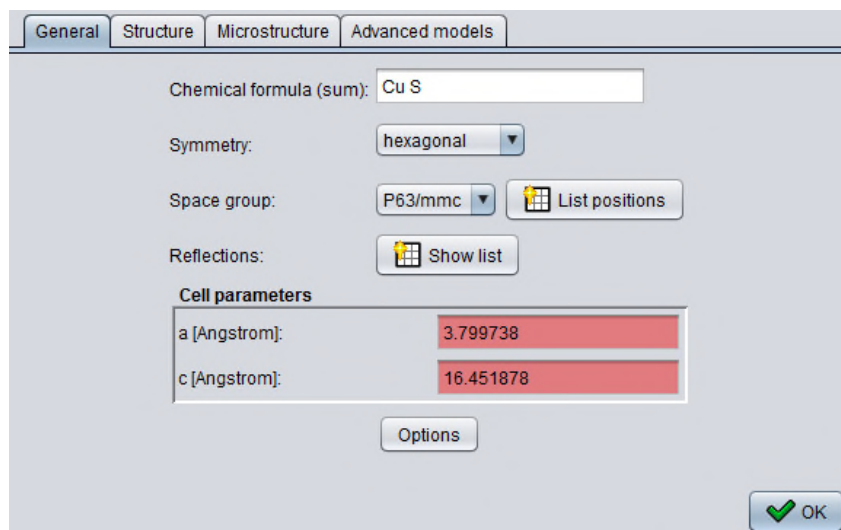
Après identification de la phase dans laquelle se cristallisent les nanoparticules de CuS le spectre de diffraction par la suite est analysé par MAUD, logiciel de traitement de spectres de diffraction (Materials Analysis Using Diffraction). Les traitements effectués par ce dernier sont basés sur la méthode d'affinement de Rietveld pour déterminer les paramètres de maille et la taille moyenne des nanoparticules. Les résultats obtenus après affinement sont représentés par la figure III.6. Les paramètres calculés avec logiciel MAUD sont respectivement :

$$a = b = 3.799738 \text{ \AA}$$

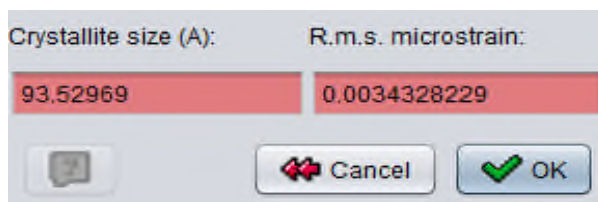
$$c = 16.451878 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ.$$

La taille moyenne des nanoparticules est estimée à $93.52 \text{ \AA} = 9.352 \text{ nm}$.



a) Paramètres de maille après affinement.



b) Taille moyenne des nanoparticules de CuS sans molécules.

Figure III.6 : Résultats obtenus après affinement du spectre expérimental avec la structure covellite CuS : a) Paramètres de maille, b) Taille moyenne des nanoparticules de CuS sans molécules

III.4. Caractérisation des nanoparticules de CuS synthétisées en présence de molécule organiques

III.4.1. Effet de la molécule organique de CTAB sur la taille des nanocristaux de CuS (UV-visible)

Les spectres d'absorption des solutions de CuS en présence de différentes concentrations de CTAB (volumes de 5ml, 10ml, 15ml et 20 ml) sont présentés dans la figure III.7. La formation des nanoparticules de CuS se fait sous chauffage à une température proche à 60°C. Ces spectres montrent bien que l'absorbance décroît au-dessous de 215 nm, avec la présence d'un point isobestique. Comme on peut voir une bande d'absorption de faible intensité apparaît dans l'ultraviolet de longueur d'onde $\lambda = 287nm$ ceci suggère la présence d'espèce absorbante, il est donc possible d'attribuer cette bande absorption à la présence de nanoparticules de CuS.

Nous présentons sur les figures III.8, III.9 et III.10 l'évolution de l'absorbance en fonction du temps observé à différentes longueurs d'onde. La courbe prise à 190nm montre une évolution importante entre 0 et 270s, ainsi nous pouvons constater une évolution quasi linéaire au cours des 90 premières secondes, puis décroître dans l'intervalle de temps (90s – 180s). Au-delà l'absorbance est constante pour les longueurs d'onde prises à 215, 286, 317, 400 et 450 nm.

L'étude spectrale de la solution préparée avec 1 ml de CTAB, montre bien que son spectre d'absorption présenté dans la figure III.11 possède deux bandes observées à des longueurs d'ondes inférieures à 300 nm ($\lambda < 300 nm$). La première apparaît dans l'ultraviolet autour de 196nm et la deuxième bande moins intense observée aux alentours de 262nm. Les nanoparticules de CuS formées absorbent à des longueurs d'onde supérieures à 262 nm, ceci est traduit par la faible absorbance observée, (figure III.8).

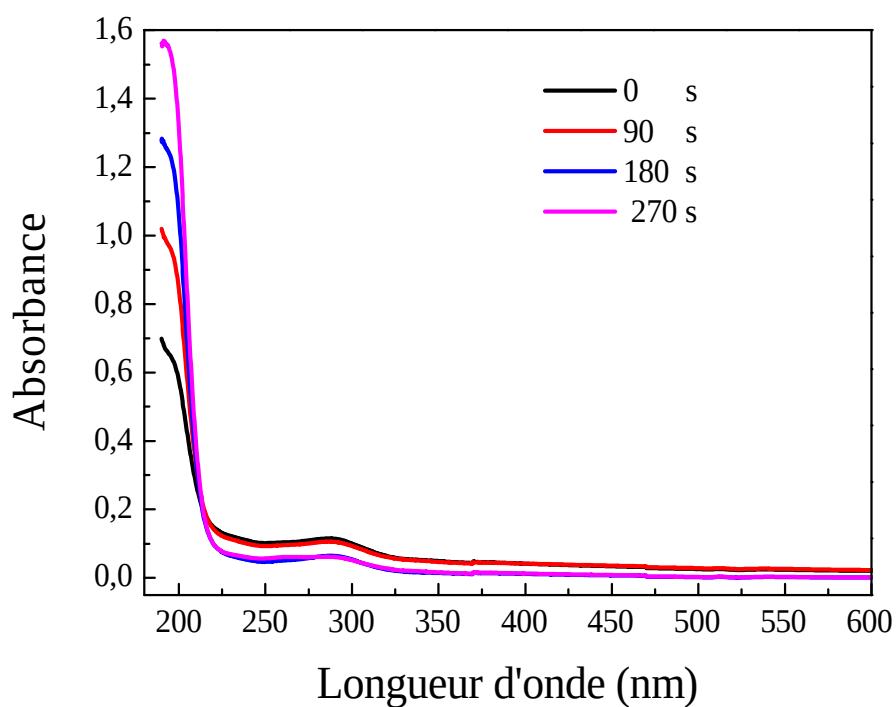


Figure III.7 : Absorbance des nano-cristaux de CuS. Spectres 1 à 4 (référence l'eau) correspondant aux volumes 5, 10, 15 et 20 ml de CTAB respectivement.

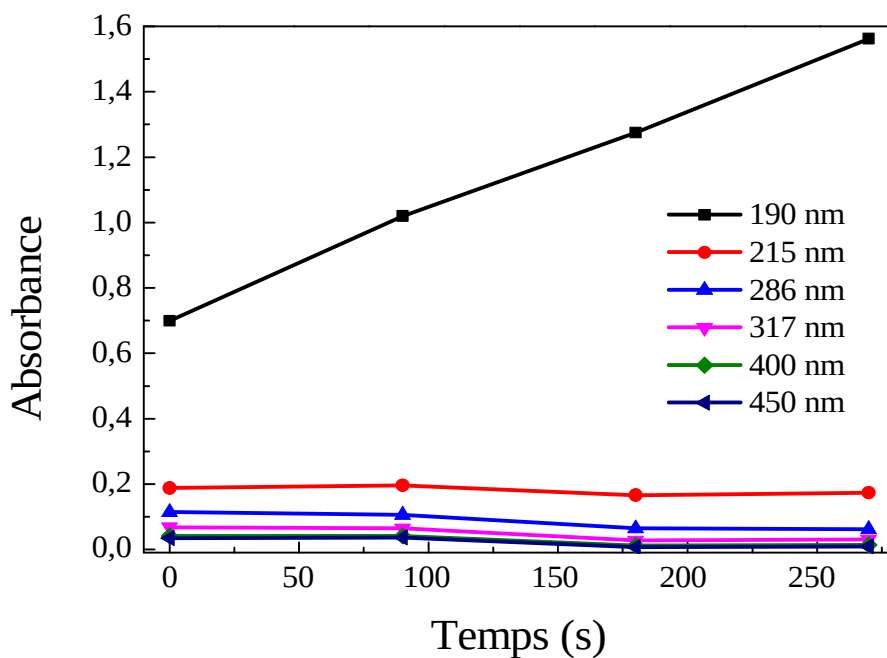


Figure III. 8: Évolution de l'absorbance en fonction du temps à différentes longueur d'ondes présentées pour le CuS avec CTAB chauffé à 60°C.

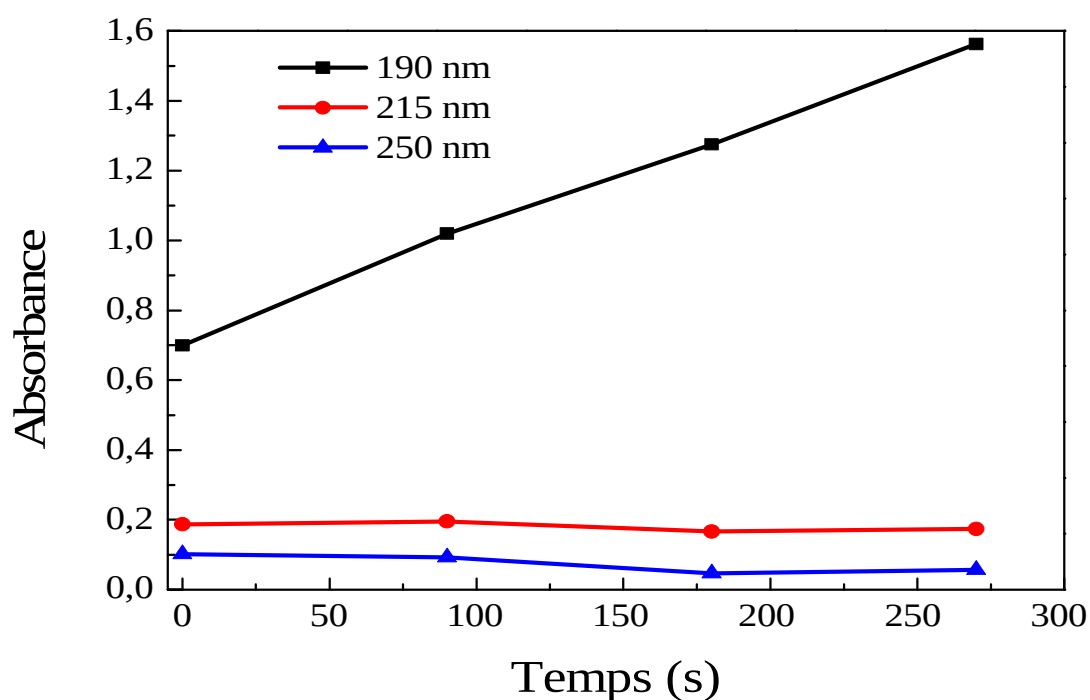


Figure III. 9 : Évolution de l'absorbance en fonction du temps à différentes longueurs d'ondes 190, 215 et 250 nm présentées pour le CuS avec CTAB.

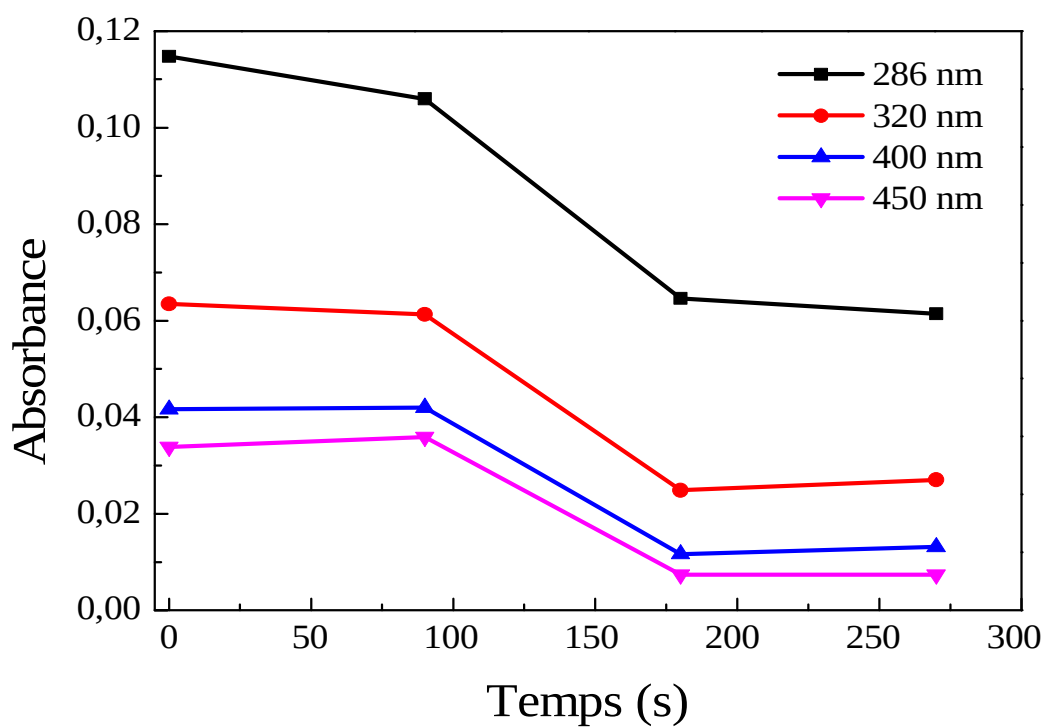


Figure III. 10 : Évolution de l'absorbance en fonction du temps à différentes longueurs d'onde 286, 320, 400 et 450 nm présentées pour le CuS sous l'effet de CTAB.

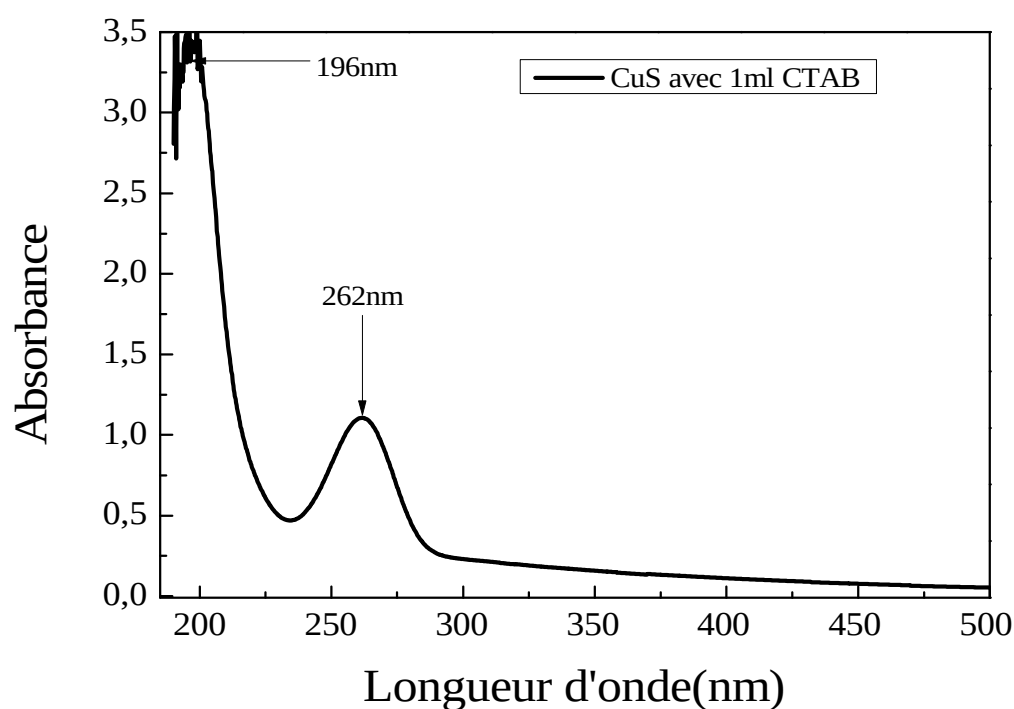


Figure III.11: Absorbance de la solution diluée dans un 40 ml H₂O, contenant initialement 1ml de CuSO₄ et de C₁₉H₄₂BrN, 0.5ml de C₂H₅NS chauffée à $T = 60^{\circ}\text{C}$.

III.4.2 Etude de formation de CuS en présence de CTAB : Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Le spectre de diffraction dans l'intervalle de 20° à 60° est représenté sur la figure III.12 pour les poudres des nanoparticules de CuS formées en présence de CTAB. Le traitement avec X'Pert HighScore nous a permis de déterminer le système cristallographique des nanoparticules de CuS. Le résultat montre que ces dernières cristallisent dans le système hexagonal de groupe d'espace P6₃/mmc (N°=194).

L'affinement de Rietveld confirme que les nanoparticules de CuS synthétisés en présence de 0.5ml de CTAB cristallisent dans la structure covellite de CuS avec les paramètres de maille : (figure III.13).

$$a = b = 3.781086 \text{ \AA}$$

$$c = 16.4467 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = 90^{\circ}, \gamma = 120^{\circ}.$$

La taille moyenne des nanoparticules est estimée à 6 nm.

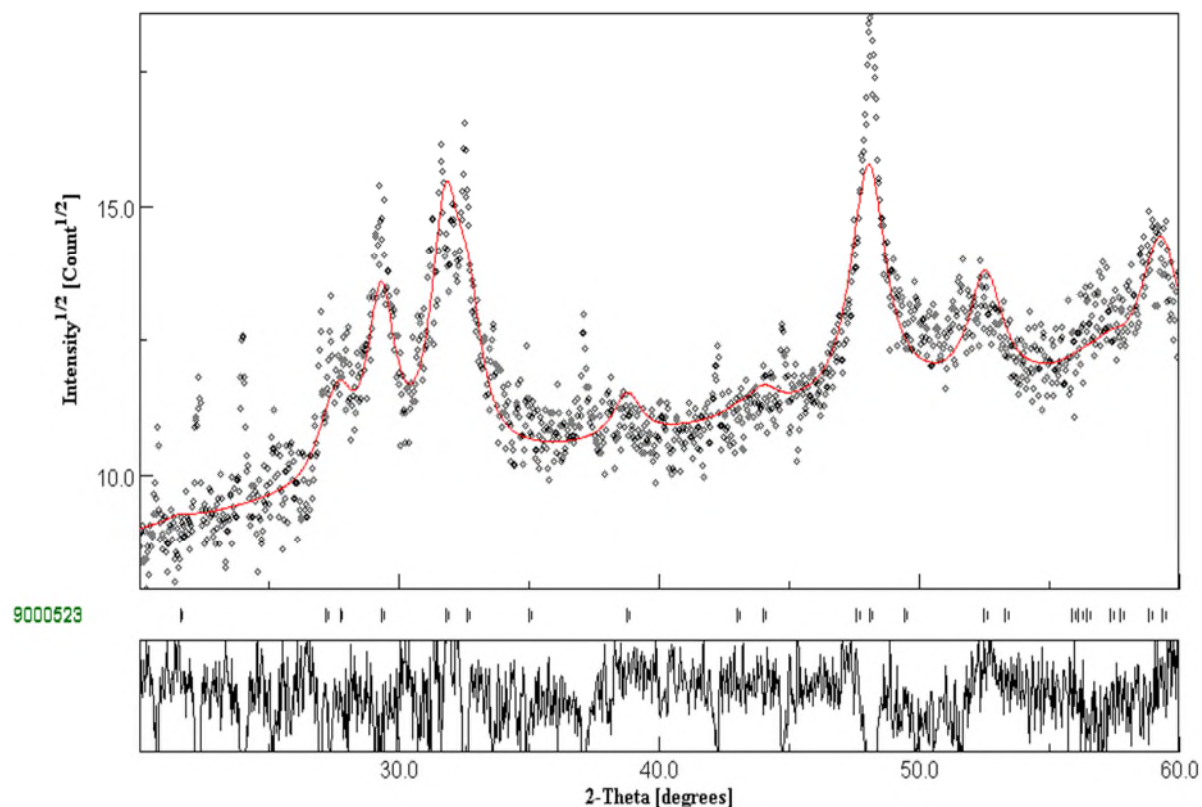


Figure III.12: Diffractogramme expérimental des nanoparticules de CuS synthétisées avec 0.5ml de CTAB (cercles en noirs) et spectre calculé après affinement en rouge.

Paramètres d'affinement :

Sig = 1.2836391

Rb (%) = 8.209193

Rexp (%) = 8.348568

General Structure Microstructure Advanced models

Chemical formula (sum): Cu S

Symmetry: hexagonal

Space group: P63/mmc

Reflections:

Cell parameters

a [Angstrom]:	3.781086
c [Angstrom]:	16.4467

a) Paramètres de maille après affinement.

Crystallite size (Å): 60.986008

R.m.s. microstrain: 0.0014678864

b) Taille moyenne des nanoparticules de CuS avec CTAB est de 6.09 nm

Figure III.13 : Résultats obtenus après affinement du spectre expérimental avec la structure covellite CuS en présence de CTAB : a) Paramètres de maille, b) Taille moyenne des nanoparticules de CuS sans molécules

III.5. Effet de la molécule organique SDS sur la taille des nanocristaux de CuS (UV-visible)

Dans cette deuxième partie expérimentale nous avons préparé des nanoparticules de CuS avec une concentration 0.01M de SDS. La solution de mélange est ensuite chauffée à une température $T = 60^{\circ}\text{C}$. L'analyse par spectroscopie d'absorption UV-visible est un outil direct pour étudier l'évolution de formation des nanoparticules. La figure III.14 présente les spectres d'absorption des nanoparticules de CuS préparées en présence de SDS. Pour tous les échantillons, une large bande d'absorption caractéristique apparaît autour de 262 nm. Elle est

caractéristique au thio-acétamide. Cette bande d'absorption se déplace vers le visible indiquant la formation de nanoparticules de CuS de taille plus en plus grande. Ainsi l'apparition des bandes d'absorption des nanoparticules de CuS est principalement due aux transitions électroniques, c'est à dire à la création d'excitons dans un espace confiné.

L'évolution de l'absorbance avec le temps est représentée par les figures III.15, III.16 et III.17. D'une par l'absorbance observée à des longueurs d'onde 208, 230, 262nm est accompagnée par une diminution en fonction de temps de 0s à 900s. En effet ce phénomène indiquent la formation des nanoparticules de CuS. D'autre part, les courbes prises à 400, 450 et 500 nm montrent une faible évolution au début de la formation des nanoparticules entre 0 et 350 s, puis continue de croître progressivement jusqu'à $t = 750$ s. Au-delà l'absorbance est presque constante avant quelles continue de décroître. Ce changement des propriétés optiques résulte de l'effet quantique de taille des nanoparticules semi-conductrices.

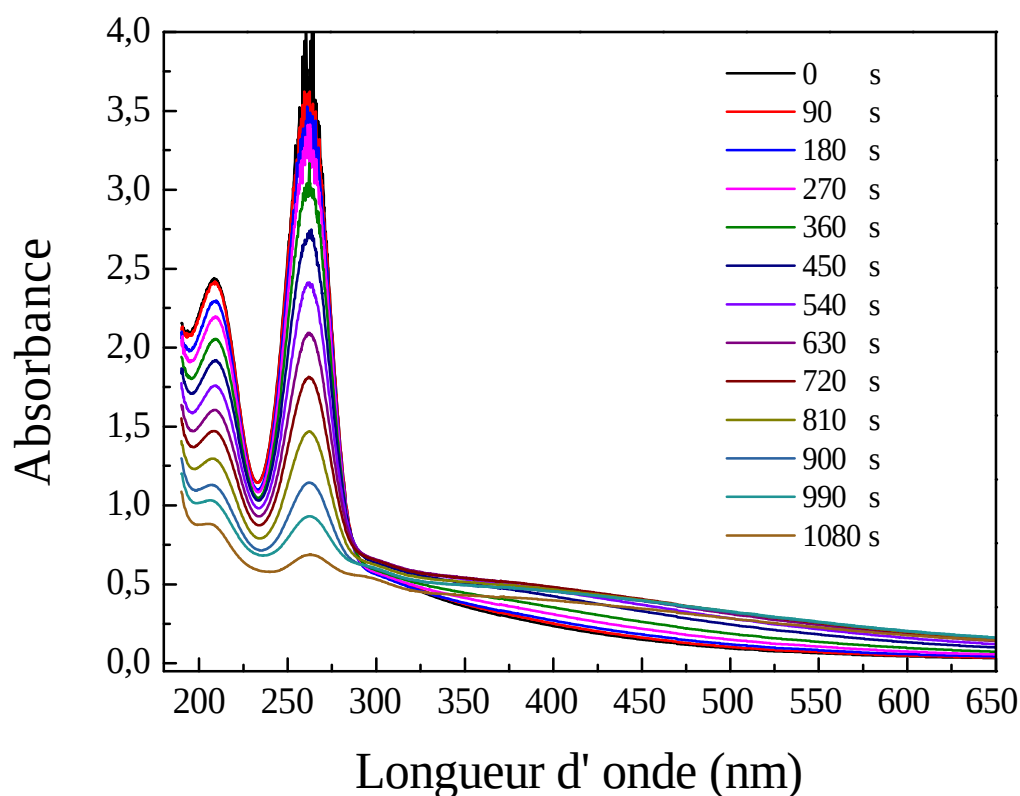


Figure III.14 : Spectres d'absorption des nanoparticules de CuS (1ml pour CuSO₄ et C₂H₅NS) formées en présence de 0.5 ml de SDS. Chauffée à $T = 60^{\circ}\text{C}$.

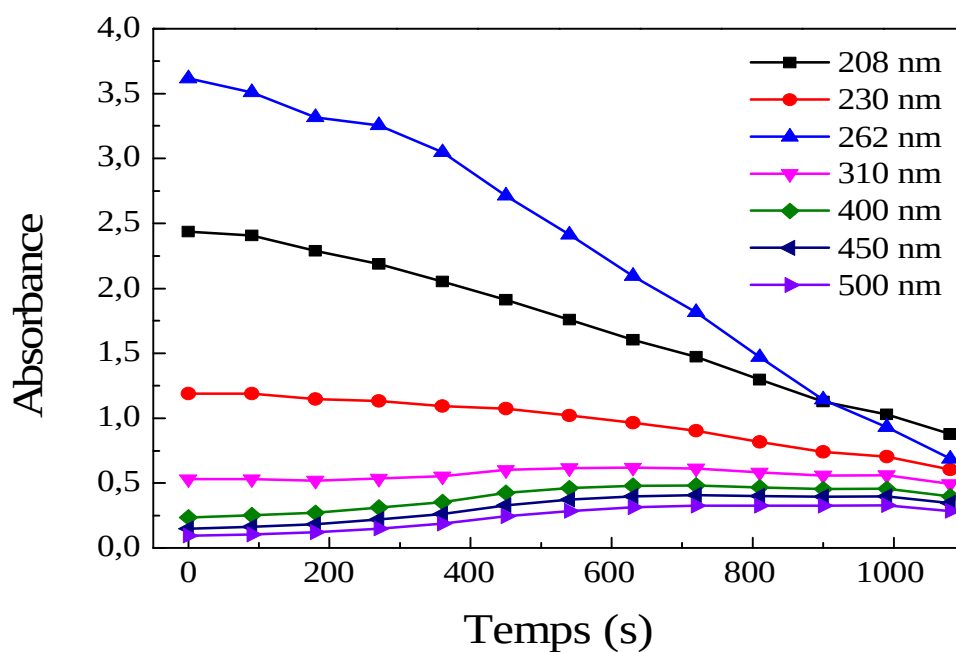


Figure III.15: Évolution de l'absorbance des nanoparticules de CuS en présence de SDS à différentes longueurs d'onde en fonction du temps.

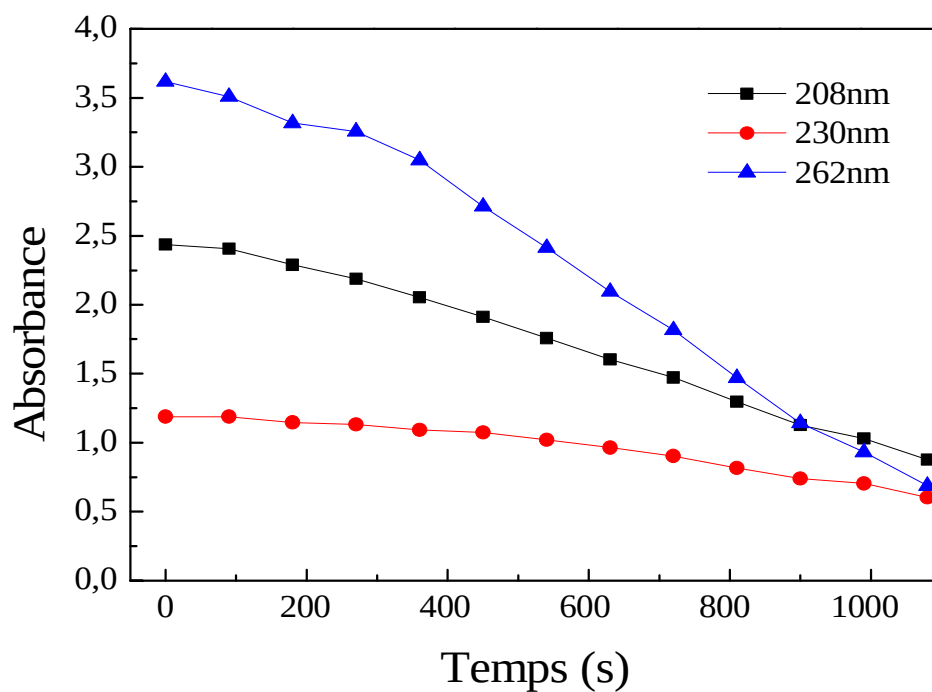


Figure III.16: Évolution de l'absorbance des nanoparticules de CuS en présence de SDS à différentes longueurs d'onde en fonction du temps.

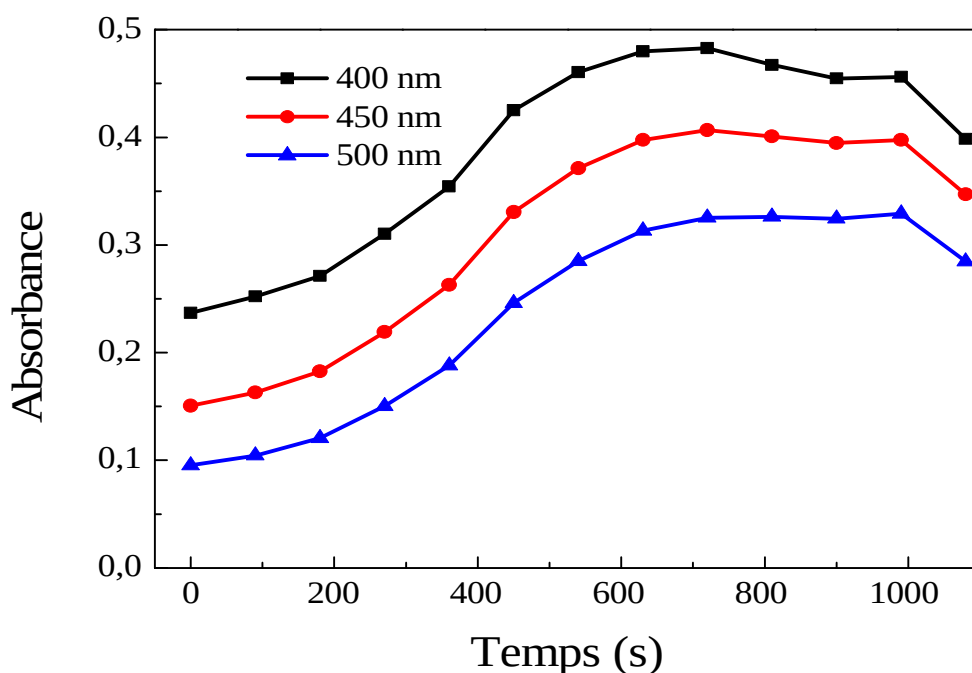


Figure III.17: Évolution de l'absorbance des nanoparticules de CuS en présence de SDS à différentes longueurs d'onde 400 ,450 et 500 nm en fonction du temps.

III.5.1. Etude de formation des nanoparticules de CuS formées en présence de SDS : Caractérisation par DRX

Le spectre de diffraction des poudres de CuS formés en présence de SDS dans l'intervalle allant de 20° à 60° est représenté sur la figure III.18. Les résultats traités avec logiciel X'Pert HighScore montrent que les nanoparticules de CuS cristallisent dans la phase hexagonale de groupe d'espace P63/mmc de numéro (N°=194).

En effet l'analyse par MAUD confirme que les nanoparticules de CuS synthétisés en présence de 0,5ml de SDS cristallisent dans la structure covellite de CuS.

Après affinement, les paramètres de maille sont : figure III.19

$$a = b = 3.7816856 \text{ \AA}$$

$$c = 16.389181 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ.$$

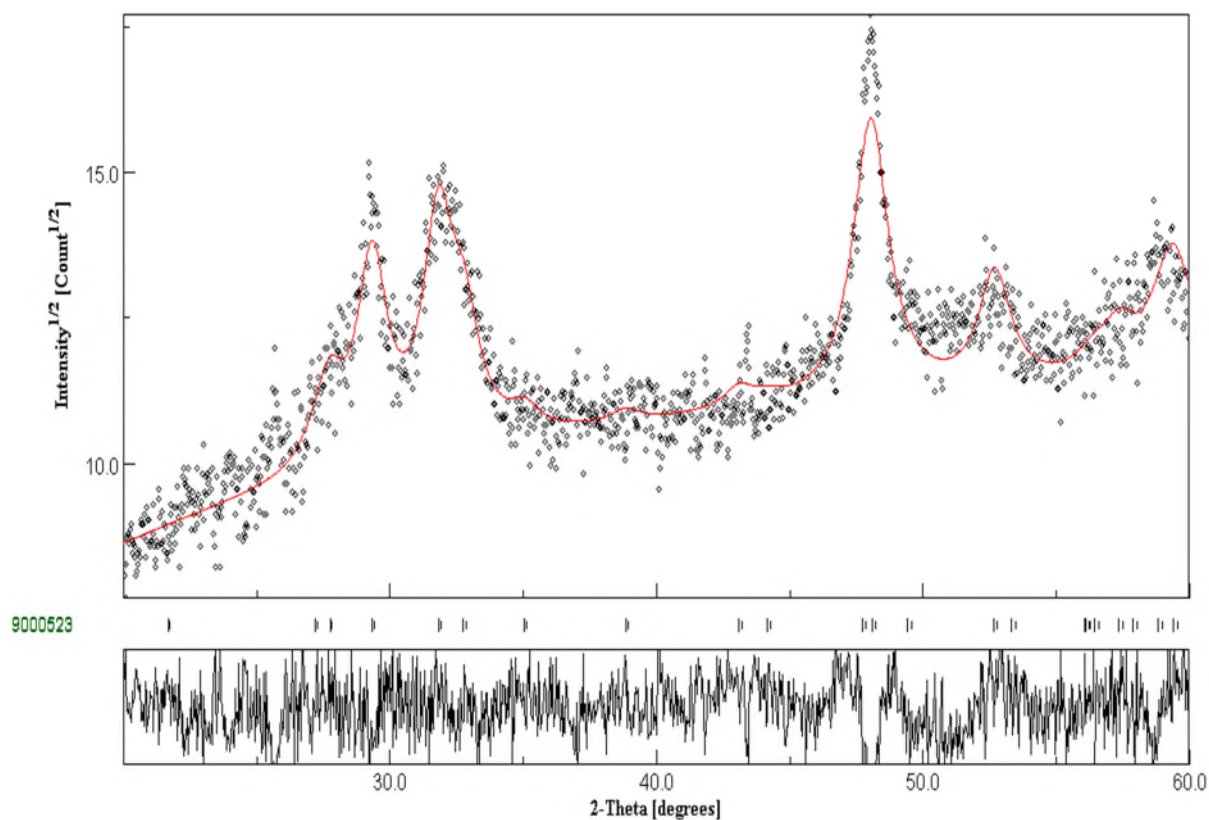


Figure III.18 : Diffractogramme expérimental des nanoparticules de CuS synthétisées avec 0.5ml de SDS (cercles en noirs) et spectre calculé après affinement en rouge.

Les paramètres d'affinement sont :

Sig = 1.0031708

Rb (%) = 6.8117943

Rexp (%) = 8.483558

The screenshot shows the 'Structure' tab of a software interface. The 'Chemical formula (sum)' is 'Cu S'. The 'Symmetry' is set to 'hexagonal'. The 'Space group' is 'P63/mmc', with a 'List positions' button next to it. The 'Reflections' section has a 'Show list' button. The 'Cell parameters' section shows 'a [Angstrom]: 3.7816856' and 'c [Angstrom]: 16.389181'. There is an 'Options' button below the cell parameters and an 'OK' button with a green checkmark at the bottom right.

a) Paramètres de maille après affinement.

The screenshot shows a dialog box with two input fields. The first is 'Crystallite size (A):' with the value '83.08641'. The second is 'R.m.s. microstrain:' with the value '1.5470976E-4'. At the bottom, there is a question mark icon, a 'Cancel' button with a red double arrow, and an 'OK' button with a green checkmark.

b) Taille moyenne des nanoparticules de CuS en présence de SDS est estimée à 8,3 nm.

Figure III.19 : Résultats obtenus après affinement du spectre expérimental avec la structure covellite CuS en présence de SDS : a) Paramètres de maille, b) Taille moyenne des nanoparticules de CuS sans molécules

III.6. Caractérisation des nanoparticules de CuS par spectroscopie infrarouge FTIR-ATR

Les spectres infrarouges pris dans l'intervalle d'analyse du spectrophotomètre infrarouge ATR, de 400 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} , des nanoparticules CuS synthétisées sans et avec molécules organiques sont présentés par les figures III.20, III.21 et III.22.

La figure III.20 montre des bandes d'absorption autour des positions : 559cm^{-1} , 843cm^{-1} , 1014cm^{-1} , 1303cm^{-1} . La figure III.21 présente le spectre FTIR des nanocristaux de CuS élaborés en présence de CTAB. La bande observée environ de 2930 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation O-H des molécules d'eau. On observe un autre pic relatif à la liaison de S-O (559cm^{-1}).

Le spectre de la poudre de CuS élaborée sous l'effet de la molécule organique SDS (figure III.22) montrent que la bande d'absorption caractéristique à la liaison qui apparaisse à 1303 cm^{-1} disparaît en présence de SDS avec apparitions des nouvelles bandes ce qui veut dire cette molécule organique modifiée l'état de surface des nanocristaux de CuS. Le tableau III.1 regroupe les bandes infrarouges des poudres de CuS élaborée sans et avec effet des molécules organiques.

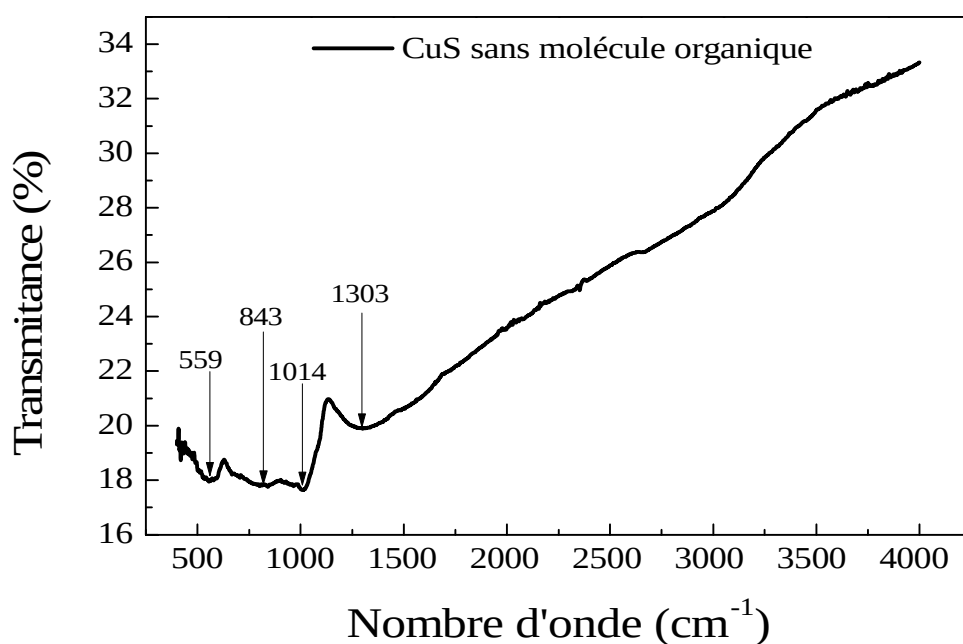


Figure III.20 : Spectre infrarouge de CuS sans molécule organique.

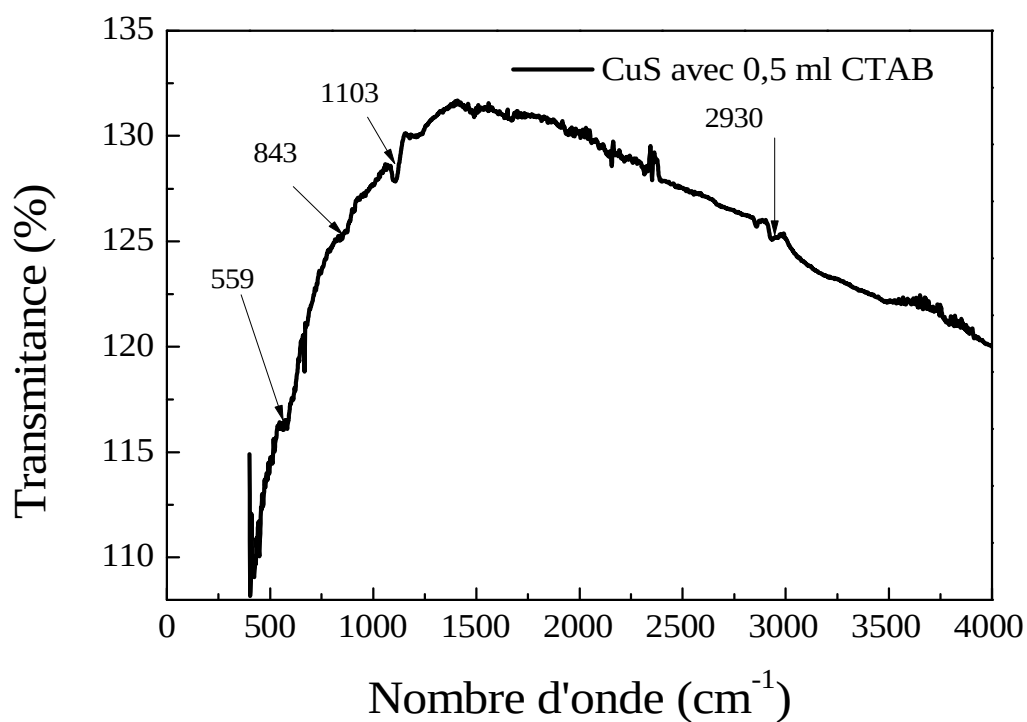


Figure III.21 : Spectre infrarouge de CuS en présence de CTAB (0.5 ml)

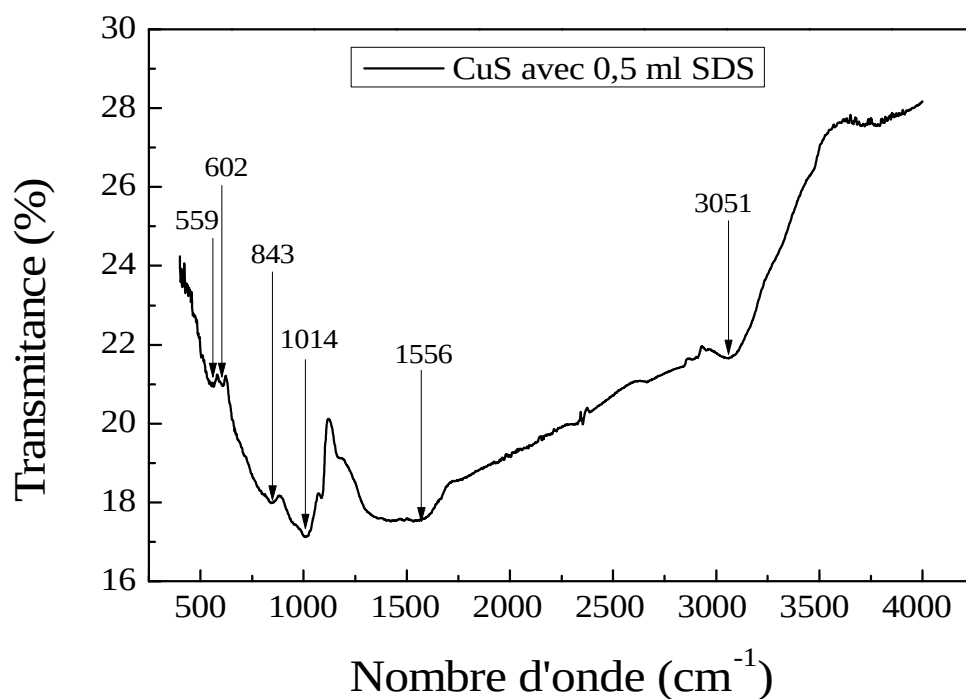


Figure III.22: Spectre infrarouge de CuS en présence SDS (0.5ml).

CHAPITRE III : RESULTAT ET DISCUSSION

Tableau III.1 : Les différentes bandes de vibration de la poudre des nanocristaux de CuS formées sans et avec molécules organiques (CTAB et SDS).

Nombres d'ondes (cm^{-1})	Liaisons correspondantes
559	S-O
843	/
1014	C-C, S-O 1000-1250 C-O 1000-1300 C-N 1000-1400
1103	/
1303	/
2930	C-H 2500-3200 C _{tétr} -H 2800-3000
3051	O-H 3000-3100

Conclusion

Le présent chapitre rassemble les résultats obtenus de la caractérisation optique, structural et de surface des nanoparticules de CuS synthétisées par voie chimique sans et en présence de deux différentes molécules organiques, bromure de sétrimonium (CTAB) et Sulfate Dodecyl Sodium (SDS). La diffraction des rayons X nous a permis de révéler une structure hexagonale de groupe d'espace P63/mmc ($N^\circ=194$) de ces nanoparticules de CuS, aussi montrent l'effet de CTAB et d' SDS observé sur la taille finale des nanoparticules. La spectroscopie UV-visible de ces nanoparticules au cours de leur formation a permis d'observe l'évolution de l'effet quantique de taille.

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé en phase liquide des nanoparticules semi-conductrices de CuS. Dans une première étape, des poudres de CuS ont été élaboré par précipitation dans une solution aqueuse contenant des précurseurs de sulfate de cuivre CuSO_4 et thio-acétamide CH_3SNH_2 . L'étape suivante était la préparation des nanoparticules de CuS en présence des stabilisants tel que le bromure de sétrimonium CTAB et Sodium Dodecyl Sulfate (SDS). Ces nanocristaux ont été caractérisés afin d'étudier l'effet des molécules organiques CTAB et SDS sur ces propriétés optiques, structurales et vibrationnelles.

La spectroscopie UV-visible a permis d'observer les bandes d'absorption caractéristique à chaque solution de CuS analysée dans les gammes ultraviolettes et visible, pour suivre l'évolution de la taille de ces nanoparticules formées et leurs propriétés optiques. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) nous a permis d'identifier la phase cristallographique hexagonale, covellite de groupe d'espace $P6_3/mmc$ ($N^\circ = 194$) nanoparticules de CuS formés. Une variation dans les paramètres maille et de taille a été observé en présence des molécules organiques de bromure de sétrimonium CTAB et Sodium Dodecyl Sulfate (SDS). La caractérisation par FTIR a aussi identifié des liaisons chimiques situées dans la gamme 400 et 4000 cm^{-1} .

Les résultats de la diffraction des rayons X (DRX) illustre l'effet de CTAB et SDS sur le mécanisme de formation des nanoparticules de CuS et leurs propriétés optiques. En absence de molécules organiques, la taille moyenne des nanoparticules est estimée à 9,3 nm alors qu'en présence de CTAB (0,5ml) la taille est réduite à environ 6 nm. Pour les nanoparticules de CuS formées avec SDS (0,5ml) la taille moyenne est estimée à environ 8,3 nm.

En fin, ce travail a permis de dégager certains résultats préliminaires relatif aux nanocristaux de CuS synthétisés sans et avec molécule organique. Il doit être poursuivi en ce qui concerne la production de ces nanocristaux avec d'autres molécules capables de les stabilisées à des tailles encore très réduites, et d'améliorer considérablement leurs propriétés optiques d'absorption et d'émission.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. PROTIERE, Synthèse de nano cristaux fluorescents de semi-conducteurs II-VI et III-V, thèse doctorat, Université JOSEPH FOURIER, 2007.
- [2] B.BELACHE, Effets du traitement thermique sur les propriétés, structurales, morphologiques et optiques de xérogels de silice dopés par des nanoparticules de ZnS, thèse de doctorat, Université de Bejaïa, 2016.
- [3] ANTONIADIS (H.), HSIEH (B.R.), ABKOWITZ (M.A.) et JENEKHE (S.A.). – Synth. Met., 62, 265, (1994).
- [4] A. J. Bard, J. Phys. Chem. 862, 1982.
- [5] N. BOUDJEMIA, synthèse et caractérisation des nanoparticules ZnO et AgBr, Mémoire de Master, Université de Bejaia ,2015
- [6] Louzazena, Cours physiques des semi-conducteurs, Université de Bejaïa, 2017.
- [7] Y. BENZEMOURI, Synthèse et caractérisation de nanoparticules de ZnS, Mémoire de Master, Université de Bejaïa, 2013.
- [8] L. E. Brus, “the quantum mechanics of large semiconductor clusters ("quantum dots")” J. Chem. Phys (1994) 80, 4403, 1994
- [9] I L. Sandrine, Synthèses et caractérisations de nanoparticules de semi-conducteurs II-VI de géométries contrôlées, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie CURIE, 2010.
- [10] MAHLER Benoît, Synthèse et caractérisation de nanocristaux colloïdaux de semi-conducteurs II-VI à structure cœur/coque. Contrôle de la cristallinité et des propriétés d'émission, thèse de doctorat, Université pierre et marie curie, 2009.
- [11] Wells A.F. Structural inorganic chemistry the edition oxford science publication, 1984.
- [12] N. R. Mathews, Synthesis of CuS nanoparticles by a wet chemical route and their photocatalytic activity Mou Pal, Universidad National Autónoma de México, 2015.
- [13] A.SOUICI, Etudes des propriétés optiques et structurales des nanoparticules de ZnS et de PbS induites par radiolyse, Thèse de doctorat, Université MENTOURI de Constantine, 2009.
- [14] C.J. Brinker, G.W Scherer., sol-gel sciences, the physics and chemistry of sol gel processing ,San Diego : Academic press, 1990 .
- [15] A. J. Aguiar, C. L. S. Lima, Y. P. Yadava, L. D. A Tellez, J. M. Ferreira, E. Montarroyos, Physica C 341(2000) 593
- [16] B. Jache, B. Mogwitz, F. Klein, P. Adelhelm, J. Power Sources 247 (2014) 703.

- [17] J Am Chem Soc, A Chelator-Free Multifunctional (^{64}Cu)-CuS Nanoparticle Platform for Simultaneous Micro-PET/CT Imaging and Photothermal Ablation Therapy, 2011.
- [18] S. Hebié, Etudes électroniques des nanoparticules d'or : corrélation structure/activité, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France, 2013.
- [19] S. BESNER, Synthèse de nanoparticules plasmoniques par laser femtoseconde en milieu liquide pour des applications biomédicales, Thèse Doctorat Université de Montréal, 2010.
- [20] A. MEZNI, Synthèse et Caractérisation de Nanoparticules Métalliques Vers la Nanomédecine, Thèse Doctorat, Université Toulouse, 2013.
- [21] N.GUENDOUZEN, synthèse et caractérisation des nanoparticules semi-conductrices de CuS, Mémoire de Master, université de Bejaïa, 2017.
- [22] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, "Reduced Transition Metal Colloids: a Novel Family of Reusable Catalysts, *Chemical Reviews*, vol. 102, no. 10, pp. 3757-3778, 2002.
- [23] U. K Laemmli, (1970-08-15).” Cleavage of structural proteins during assembly of the head of bacteriophage T4”. *Nature*.227 (5259): 680-685.
- [24] T.Agner, Susceptibility of atopic dermatitis patients to irritant dermatitis caused by sodium lauryl sulphate, *Acta Derm. Venereol.* 1991, 71(4):296-300.
- [25] A.CHELOUCHE, Elaboration des nanocomposites ZnSe/silice, ZnO/silice, ZnSe/polystyrène et ZnO/polystyrène, caractérisation structurale et optique, Thèse de Doctorat, Université MENTOURI de Constantine, 2007.
- [26] B.ALMI, Cours techniques d'analyse et de caractérisation des matériaux, Université de Bejaia ,2017.

10:30:50

Name and formula

Reference code: 96-900-0524

Mineral name: Covellite

Compound name: Covellite

Common name: Covellite

Chemical formula: $\text{Cu}_{6.00}\text{S}_{6.00}$ **Crystallographic parameters**

Crystal system: Hexagonal

Space group: P 63/m m c

Space group number: 194

a (Å): 3.7940

b (Å): 3.7940

c (Å): 16.3410

Alpha (°): 90.0000

Beta (°): 90.0000

Gamma (°): 120.0000

Calculated density (g/cm³): 4.68Volume of cell (10⁶ pm³): 203.71

RIR: 2.99

Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic

User Mineral

Quality: User From Structure (=)

Comments

Creation Date: 25/10/2014 18:50:17

Modification Date: 25/10/2014 18:50:17

Publication title: Crystal structure refinement of covellite

COD database code: 9000523

ReferencesStructure: Evans, H. T., Konnert, J. A., American Mineralogist, **61**, 996 - 1000, (1976)**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	2	8.17050	10.820	6.3
2	0	0	4	4.08525	21.737	0.7
3	0	1	0	3.28570	27.117	10.3
4	0	1	1	3.22123	27.671	21.6
5	0	1	2	3.04844	29.273	62.5
6	0	1	3	2.81347	31.780	100.0
7	0	0	6	2.72350	32.859	32.8
8	0	1	4	2.56034	35.018	0.3

10:30:50

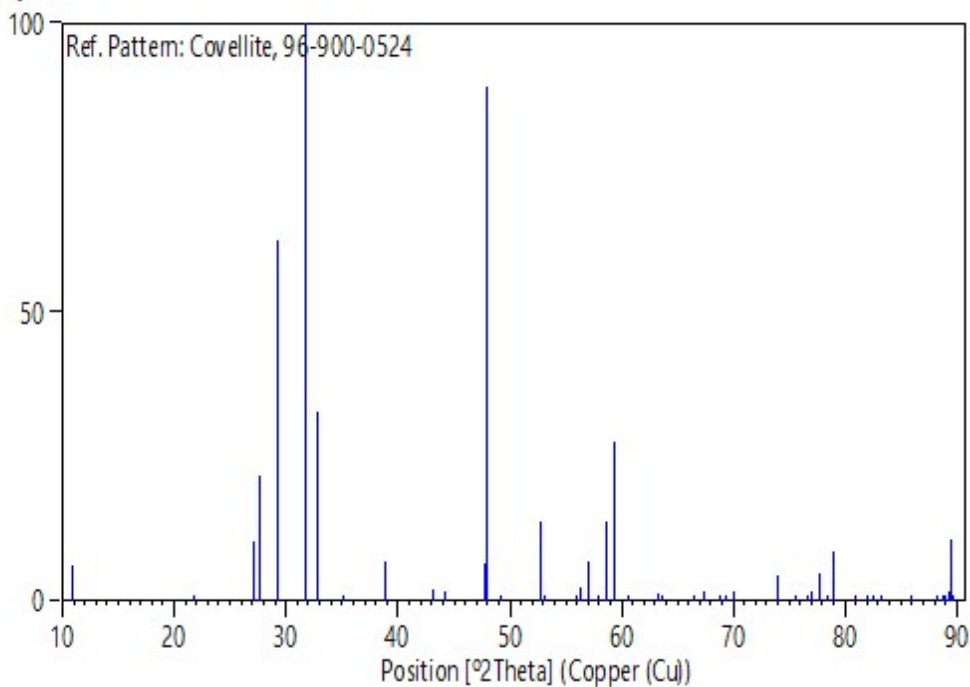
9	0	1	5	2.31713	38.834	7.0
10	0	1	6	2.09682	43.106	1.9
11	0	0	8	2.04262	44.310	1.5
12	0	1	7	1.90302	47.754	6.6
13	1	1	0	1.89700	47.915	88.9
14	1	1	2	1.84785	49.273	0.6
15	0	1	8	1.73473	52.725	13.9
16	1	1	4	1.72055	53.193	0.6
17	0	2	0	1.64285	55.923	1.1
18	0	2	1	1.63461	56.230	2.4
19	0	0	10	1.63410	56.249	0.1
20	0	2	2	1.61061	57.144	6.9
21	0	1	9	1.58917	57.988	0.6
22	0	2	3	1.57287	58.647	13.7
23	1	1	6	1.55662	59.320	27.6
24	0	2	4	1.52422	60.712	0.1
25	0	2	5	1.46783	63.308	1.2
26	0	1	10	1.46314	63.535	0.6
27	0	2	6	1.40673	66.402	0.3
28	1	1	8	1.39002	67.307	1.8
29	0	0	12	1.36175	68.898	0.0
30	0	1	11	1.35362	69.370	1.0
31	0	2	7	1.34351	69.968	1.8
32	0	2	8	1.28017	73.986	4.3
33	0	1	12	1.25799	75.516	0.0
34	1	2	0	1.24188	76.672	0.5
35	1	2	1	1.23831	76.933	1.8
36	1	1	10	1.23809	76.950	0.1
37	1	2	2	1.22778	77.716	4.9
38	0	2	9	1.21820	78.444	0.2
39	1	2	3	1.21081	79.016	8.7
40	1	2	4	1.18819	80.827	0.1
41	0	1	13	1.17402	82.010	0.0
42	0	0	14	1.16721	82.592	0.0
43	1	2	5	1.16089	83.141	0.8
44	0	2	10	1.15856	83.345	0.3
45	1	2	6	1.12995	85.955	0.2
46	1	1	12	1.10624	88.266	0.1
47	0	2	11	1.10187	88.708	0.4
48	0	1	14	1.09988	88.910	0.3
49	1	2	7	1.09639	89.269	1.7
50	0	3	0	1.09523	89.388	10.5
51	0	3	1	1.09278	89.643	0.0

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	Cu1	Cu	0.33333	0.66667	0.75000	0.5000	1.0000	2d
2	Cu2	Cu	0.33333	0.66667	0.10733	0.5000	1.0000	4f
3	S1	S	0.33333	0.66667	0.25000	0.5000	1.0000	2c
4	S2	S	0.00000	0.00000	0.06337	0.5000	1.0000	4e

Stick Pattern

Intensity [%]



Résumé

Ce travail traite la synthèse et les propriétés physiques des nanoparticules semi-conductrices de CuS synthétisés par précipitation en solution aqueuse à une température proche à 60°. Les propriétés optiques, structurales et vibrationnelles ont été étudiées sans et avec présence de molécules organiques CTAB et SDS. La caractérisation des nanoparticules de CuS par DRX confirme la structure hexagonale, covellite, de groupe d'espace $P6_3/mmc$ (N° 194). Les mesures d'absorption UV-visibles montrent que les molécules de CTAB et SDS ont des effets majeurs sur les propriétés optiques des nanoparticules.

Mots-clés : Nanoparticules de CuS, propriétés structurales, propriétés optiques, effets des molécules CTAB et SDS.

Abstract

This work treats the synthesis and the physical properties of the semiconductor nanoparticles of CuS synthesized by precipitation in aqueous solution with a close temperature with 60°. The optical, structural and vibrational properties were studied without and with presence of organic molecules CTAB and SDS. The characterization of the nanoparticles of CuS by DRX confirms the hexagonal structure, covellite, of group of space $P6_3/mmc$ (N° 194). The UV-visible measurements of absorption show that the CTAB and SDS have major effects on the optical and structural properties.

Key words: CuS nanoparticles, structural properties, optical properties, effects of CTAB and SDS molecules.