

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministre de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université A.Mira-Bejaia



Département de physique

Mémoire de Master

Spécialité : matériaux et nano-composites

Thème

Synthèse et caractérisation de nanoparticules semi-conductrice de CuS : Effet de l'EDTA

Présenté par :

M^{elle} Guendouzen Naima

Soutenu le 04/07/2017 devant le jury composé de :

BOUFALA Khaled	MCB	Univ. Bejaia	Président
OUHENIA Salim	MCA	Univ. Bejaia	Examineur
SOUICI Abdelhafid	MCA	Univ. Bejaia	Encadreur

Année Universitaire: 2016-2017

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de physique atomique du département de physique de la faculté des sciences exactes, Université Abderrahmane Mira de Bejaia, sous la direction de monsieur SOUICI.

Après des mois de travail et de sacrifices, on est arrivé à mener à terme ce modeste mémoire de master par l'aide d'Allah le tout puissant, dont on le doit de le remercier pour toute la volonté et le courage qu'il nous a donné pour l'achèvement de ce travail.

Je désire adresser, un merci tout particulier à mon encadreur M. SOUICI, maitre de conférences classe A de l'université de Bejaia, pour m'avoir dirigé tout au long de cette période. Sa disponibilité, ses conseils et son encouragement m'ont permis de mener à terme ce travail.

Aussi, je tiens à remercier monsieur OUHENIA, maitre de conférences classe A de l'université de Bejaia, pour son aide et d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie également monsieur BOUFALA d'avoir accepté d'être le président de jury de ce travail.

Sans oublier, je tiens à exprimer tous mes remerciements :

- aux doctorantes de madame KEGHOUCHE Nassira du laboratoire de microstructure et défauts dans les matériaux, Université de Constantine 1, pour leur aide à l'analyse par DRX et MEB de nos échantillons.

- le technicien de laboratoire de physique atomique, département de physique, pour avoir met tout à notre disposition.

Le témoin de mes sincères gratitude va vers tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de notre travail.

Liste de figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	01

**Chapitre I : Propriétés physiques des nanoparticules semi-conductrices :
Etude bibliographique**

I.1 : Les nanoparticules	03
I.2 : les semi-conducteurs.....	04
I.2.1 : Définition des milieux semi-conducteurs intrinsèque.....	05
I.2.2 : Les semi-conducteurs intrinsèques à gap direct et indirect et transition inter bande....	05
a- Semi-conducteur intrinsèque à gap direct.....	05
b- Semi-conducteur intrinsèque à gap direct.....	05
I.2.3. Les semi-conducteurs extrinsèques.....	06
a- Semi-conducteurs type P.....	06
b- Semi-conducteurs type N.....	06
I.3 : Transitions inter-bandes.....	06
I.3.1 : Les transitions directes.....	06
I.3.2 : Les transitions indirectes	06
I.4 : Nanoparticules semi-conductrices.....	07
I.4.1 : L'effet de surface.....	07
I.4.2 : L'effet quantique de taille	08
a- Confinement faible.....	09
b- Confinement fort.....	09
c- Confinement intermédiaire.....	09
I.5 : Propriétés optiques des semi-conducteurs.....	10
I.6 : Le semi-conducteur de CuS.....	12
I.6.1 : Propriétés structurales de sulfure de cuivre.....	12
I.6.2 : Propriétés électroniques de sulfure d'argent.....	14
I.6.3: Propriétés optiques de CuS.....	14
I.7 : Méthodes de synthèse des nanoparticules.....	15
a- Méthode sol-gel.....	15
b- Synthèse en solution.....	15

I.8 : Applications des nanoparticules semi-conductrices de CuS.....	16
Conclusion.....	16

Chapitre II : Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation des nanoparticules de CuS

II.1 : Méthode de synthèse des nanoparticules semi-conductrices de CuS.....	17
II.2 : Mécanismes de stabilisation des nanoparticules semi-conductrices de CuS	18
II.2.1 : Stabilisation électrostatique	18
II.2.2 : Stabilisation stérique.....	19
II.2.3 : Stabilisation « électrostérique ».....	19
II.3 : Principes de croissance des nanoparticules.....	20
a- la nucléation.....	21
b- la croissance.....	21
d- Murissement d'Ostwald	21
II.4 : La synthèse	21
II.4.1 : Produits chimiques et matériels utilisés.....	21
II.4.2 : Protocole de la synthèse	22
II.5 : Synthèse de CuS et analyse avec spectrophotométrie UV-Visible.....	24
II.5.1 : Synthèse de CuS sans molécules organique.....	24
II.5.2 : Synthèse de CuS avec molécules organique	25
II.6 : Protocole de préparation des poudres de CuS	26
II.6.1 : Synthèse de CuS sans molécules organique	26
II.6.2 : Synthèse de CuS en présence des molécules organique (EDTA).....	26
II.7 : Techniques de caractérisation.....	29
II.7.1 : Spectrophotométrie UV-Visible.....	29
II.7.2 : Spectrophotométrie Infrarouge.....	32
II.7.3 : Diffraction des rayons X (DRX).....	34
II.7.4. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	36
II.7.5. Méthode de Rietveld.....	38
Conclusion.....	39

**Chapitre III : Synthèse et caractérisation de nanoparticules de CuS :
Effet de l'EDTA**

III.1. Caractérisation des solutions mères par spectrophotométrie UV-visible.....	40
III.2. Nanoparticules de CuS synthétisées sans présence d'EDTA.....	42
III.2.1. Propriétés optiques des nanoparticules de CuS sans EDTA : suivie de la formation par spectrophotométrie UV-Visible.....	42
III.2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) des nanoparticules de CuS synthétisées sans EDTA.....	43
III.2.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) des nanoparticules de CuS synthétisées sans EDTA.....	45
III.3. Nanoparticules de CuS synthétisées en présence de l'EDTA.....	48
III.3.1. Propriétés optiques des nanoparticules de CuS en présence de l'EDTA: suivie de la formation par spectrophotométrie UV-Visible.....	48
III.3.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) des nanoparticules de CuS synthétisées en présence de l'EDTA.....	49
III.3.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) des nanoparticules de CuS synthétisées en présence de l'EDTA.....	51
III.3.4. Caractérisation par infrarouge des nanoparticules de CuS synthétisées en présence de l'EDTA.....	53
Conclusion.....	54
Conclusion générale.....	55
Référence bibliographique	56

Liste de figures

Figure I.1 : Le nano- monde dans l'échelle des dimensions.....05

Figure I.2 : Structure en bandes d'énergie des matériaux isolant, semi-conducteur et métal.....05

Figure I.3 : structure schématique d'un semi-conducteur à gap direct (a) et à gap indirect (b).....06

Figure I.4 : Présentation schématique des transitions inter-bande (a) directe, (b) indirecte08

Figure I.5 : Représentation schématique des possibilités de confinement dans un semi-conducteur.....11

Figure I.6 : Absorption des photons (a), émission spontanée(b) et émission stimulée(c).....12

Figure I.7 : Les trois possibilités d'absorption d'un photon par un semi-conducteur.....12

Figure I.8 : a) Structure hexagonale groupe d'espace P 63/mmc (N°194) et de paramètres de maille $a = 3.79600\text{Å}$, $b = 3.79600\text{Å}$, $c = 16.36000\text{Å}$ et $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. b) représentation des polyèdres formés par les atomes de soufre.....13

Figure I.9 : Schéma de niveau d'énergie d'absorption des nanoparticules de sulfure de cuivre Synthétisé par une méthode solvothermique.....14

Figure II.1 : Représentation schématique de la stabilisation électrostatique des nanoparticules.....18

Figure II.2 : Représentation de stabilisation stérique des nanoparticules.....19

Figure II.3 : Représentation de stabilisation électrostérique des nanoparticules.....19

Figure II.4 : Représentation schématique de processus de nucléation et de croissance des nanoparticules.....20

Figure II.5 : La cellule à gauche représente la solution de CuS sans molécules organique et celle de la droite représente la cellule référence contient de l'eau distillé (a) juste après la préparation de la solution, (b) après 1 minute de la préparation de la solution.....24

Figure II.6 : La cellule à gauche représente la solution de Cus en présence de l'EDTA celle de la droite représente la cellule référence contient de l'eau distillé, (a) : la solution de CuS contenant 2µl d'EDTA, (b) : la solution de CuS contenant 10µl d'EDTA.....25

Figure II.7 : Précipité de CuS sans molécules organiques.....27

Figure II.8 : Solution contenant des nanoparticules de CuS synthétisée à deux concentrations différentes d'EDTA28

Figure II.9 : Images décrivant les différentes étapes de la préparation des poudres de CuS..29

Figure II.10 : Représentation schématique de la lumière traversant la solution.....31

Figure II.11 : Schéma de principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-Visible ...31

Figure II.12 : Image montrant l'appareillage de spectrophotomètre UV-Visible.....32

Figure II.13 : Image montrant l'appareillage de spectrophotomètre infrarouge a transformée de Fourier (FT-IR).....33

Figure II.14 : Présentation des plans atomiques d'un cristal34

Figure II.15 : Principe de fonctionnement de la DRX.....35

Figure II.16 : Diffractomètre DRX.....36

Figure II.17 : Schéma de fonctionnement de MEB.....37

Figure II.18 : Appareille MEB.....37

Figure III.1: Spectre d'absorption UV-visible de la solution mère de thioacétamide.....41

Figure III.2: Spectres d'absorption des solutions mères de précurseurs utilisées : Sulfate de cuivre (CuSO_4 ; 10^{-2}M) et EDTA ($2 \times 10^{-2}\text{M}$).....41

Figure III.3 : Spectres d'absorption des nanoparticules de CuS formées sans présence de l'EDTA.....	42
Figure III.4 : Evolution de l'absorbance à trois longueurs d'onde différentes ; 310, 340 et 400 nm.....	43
Figure III.5 : Les cercles noirs représentent le spectre expérimental de diffraction des rayons X des nanoparticules de CuS. En rouge le spectre de diffraction simulé à partir d'un fichier (cif) et après affinement par MAUD d'une structure cristallographique initiale de groupe d'espace $P6_3/mmc$ (n°194).....	44
Figure III.6 : Diagramme théorique de la structure monoclinique de CuS de groupe d'espace $P6_3/mmc$ (n°194), représenté par le programme VESTA de la structure cristallographique (voir site Crystallographic Open Data base).....	45
Figure III.7 : Images de microscopie électronique à balayage (MEB) des nanoparticules de CuS synthétisées sans EDTA.(a) 100 μ m, (b) 20 μ m.....	46
Figure III.8 : Images de microscopie électronique à balayage (MEB) des nanoparticules de CuS synthétisées sans EDTA. (a) et (b) 10 μ m.....	47
Figure III.9 : Spectres d'absorption des nanoparticules de CuS formées en présence de l'EDTA (8ml).....	48
Figure III.10 : Spectres d'absorption des nanoparticules de CuS formées en présence de l'EDTA (10ml).....	49
Figure III.11 : Les cercles noirs représentent le spectre expérimental de diffraction des rayons X des nanoparticules de CuS en présence d'EDTA (8ml). En rouge le spectre de diffraction simulé à partir d'un fichier (cif) et après affinement par MAUD d'une structure cristallographique initiale de groupe d'espace $P6_3/mmc$ (n°194).....	50
Figure III.12 : Les cercles noirs représentent le spectre expérimental de diffraction des rayons X des nanoparticules de CuS en présence d'EDTA (10ml). En rouge le spectre de	

diffraction simulé à partir d'un fichier (cif) et après affinement par MAUD d'une structure cristallographique initiale de groupe d'espace $P6_3/mmc$ (n°194).....51

Figure III.13 : Images de microscopie électronique à balayage (MEB) des nanoparticules de CuS synthétisées en présence de l'EDTA (10ml). (a) $20\mu m$, (b) $10\mu m$52

Figure III. 14 : Spectres infrarouges de CuS sans et avec EDTA (10 ml, 8 ml).....53

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Représente les caractéristiques générales de l'EDTA.....20

Tableau II.2 : Caractéristiques générales des produits utilisés22

Tableau II.3 : Les masses des poudres utilisées23

Tableau III.1 : Les différentes bandes de vibration de la poudre des nano-cristaux de CuS préparées sans et avec EDTA.....54

Introduction générale

Introduction générale

Dans le domaine des nanosciences, l'élaboration de nouveaux nanomatériaux possédant de nouvelles propriétés physico-chimiques est considérée l'un des axes de recherche fondamentaux durant les trois dernières décennies. Les nanoparticules semi-conductrices en particulier, occupent une place d'une grande importance dans ce domaine en raison de leurs caractéristiques d'émission et d'absorption de photons dans différentes gammes de longueurs d'onde. À cette échelle de taille nanométrique, leurs propriétés physiques notamment les propriétés électroniques et optiques sont modifiées.

Ces dernières années, de nombreuses méthodes d'élaboration ont été développées afin d'améliorer leurs propriétés physico-chimiques et aussi pour mieux les exploiter dans les différents domaines d'applications en particulier en nanotechnologie et en médecine. Cependant, la synthèse de nanomatériaux avec des propriétés contrôlées et qui répondent aux besoins technologiques reste encore loin d'être maîtrisée, d'où la difficulté de ce domaine.

Le présent travail porte sur l'élaboration et la caractérisation des nanoparticules de CuS, préparées par voie chimique. Afin d'étudier l'effet de molécules organiques sur les différentes propriétés physiques de ces nanoparticules nous avons dans un premier temps procédé à la synthèse des nanoparticules de CuS en absence de la molécule puis en présence d'EDTA comme agent stabilisant dans un second temps.

Ce travail est organisé en trois principaux chapitres :

Le premier chapitre est consacré aux rappels de quelques généralités sur les nanoparticules, nous nous sommes intéressés à l'étude théorique des différentes propriétés physiques, plus précisément aux propriétés physiques de CuS. À la fin de ce chapitre, nous présentons une synthèse bibliographique des méthodes de préparations des catalyseurs constitués de nanoparticules supportées.

Le deuxième chapitre sera consacré à l'étude des nanoparticules de CuS, nous nous intéresserons à la synthèse par voie chimique et la caractérisation des nanoparticules de CuS

par spectrophotométrie UV-visible, diffraction des rayons X et la spectrophotométrie infrarouge ainsi qu'à la microscopie électronique à balayage

Le troisième chapitre sera consacré à la présentation et la discussion des résultats obtenus de la caractérisation par différentes techniques d'analyse et on termine par une conclusion générale et des perspectives.

Chapitre I :

**Propriétés physiques des
nanoparticules semi-conductrices :
Etude bibliographique**

CHAPITRE I :

Propriétés physiques des nanoparticules semi-conductrices : Etude bibliographique

Introduction

Les nanoparticules ont des propriétés thermiques, électroniques, magnétiques et optiques différentes de celles du matériau à l'état massif ou de celles de l'atome individuel. Ces nouvelles propriétés occupent un état intermédiaire entre l'atome et le cristal. C'est cette particularité de ces propriétés qui rend le monde des nanoparticules un domaine de recherche en évolution continue en développant différentes méthodes de synthèse et de caractérisation de ces nanomatériaux.

I.1. Les nanoparticules

Une nanoparticule désigne un nano-objet dont les trois dimensions sont à l'échelle nanométrique, elles sont comprises entre 1 et 100 nm, constituées de quelques dizaines à plusieurs centaines de milliers d'atomes. Le grand intérêt est porté sur les nanoparticules de taille inférieure à 10 nm appelées points quantiques à cause de leur taille réduite. À cette échelle des nanoparticules, manifeste un effet considérable sur les propriétés physico-chimiques et les propriétés thermiques, électroniques, magnétiques et optiques de matériaux solides qui est traduit par le rapport de dispersion surface/volume. Plus la nanoparticule est de taille réduite plus le rapport surface/volume est élevé.

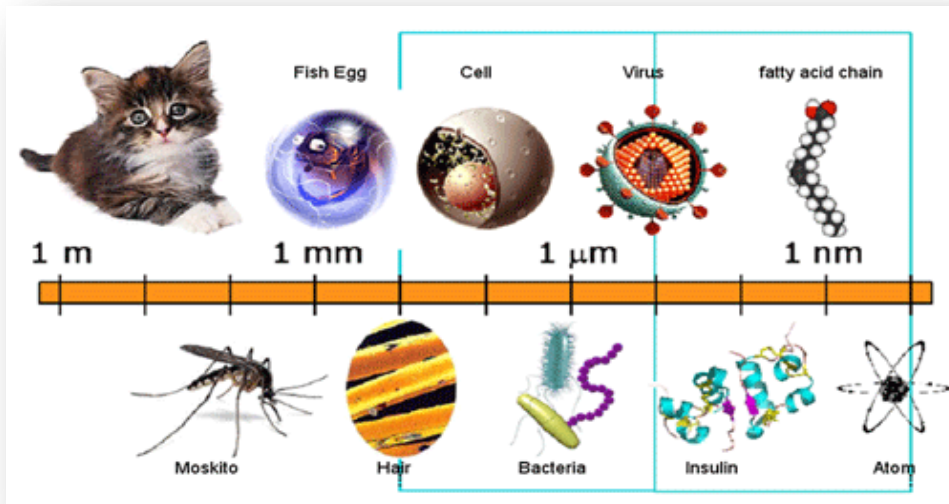


Figure I.1 : Le nano- monde dans l'échelle des dimensions.

I.2. Les semi-conducteurs

Cette classe de matériaux se situe entre les métaux conducteurs et les isolants. Ces matériaux semi-conducteurs sont caractérisés par une résistivité qui varie entre 10^{-3} et 10^{+4} Ω .cm et d'une énergie du gap comprise entre 1 et 6 eV, avec une bande de valence presque pleine et la bande de conduction presque vide. Après excitation, un électron peut acquérir une énergie suffisante pour passer de la bande de valence à la bande de conduction, un trou est alors généré dans la bande de valence donc une paire électron-trou est créée « c'est l'exciton ». Elle est caractérisée par le rayon de Bohr de l'exciton. Un semi-conducteur peut être soit intrinsèque, c'est un semi-conducteur pur, ou un semi-conducteur extrinsèque, dit semi-conducteur dopé.

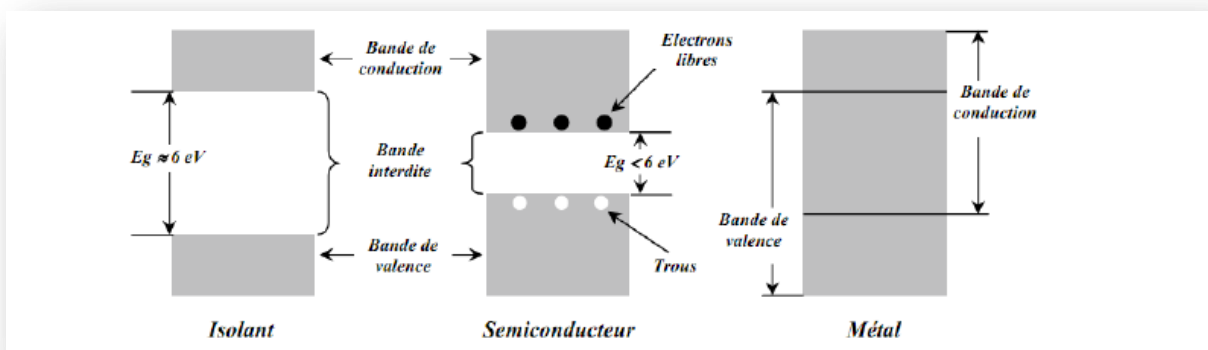


Figure I.2 : Structure en bandes d'énergie des matériaux isolants, semi-conducteurs et métaux. [09]

I.2.1. Définition des milieux semi-conducteurs intrinsèques : Deux types de matériaux semi-conducteurs intrinsèques :

- Semi-conducteur intrinsèque simple : constitué d'un seul élément
- Semi-conducteur intrinsèque composé : constitué d'au moins deux types d'atomes différents qu'on peut distinguer selon la classe ou ses éléments constituants.

En 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 composés quaternaires.

I.2.2. Les semi-conducteurs intrinsèques à gap direct et indirect et transition inter-bande

- semi-conducteur intrinsèque à gap direct :** ce sont les semi-conducteurs dont le maximum de la bande de valence correspond au minima de la bande de conduction, il correspond ou même vecteur d'onde \vec{K} . c'est-à-dire $\Delta\vec{K}=\vec{0}$.
- semi-conducteur intrinsèque à gap indirect :** c'est les semi-conducteurs dont le maximum de la bande de valence est décalé par rapport au minima de la bande de conduction, il ne correspond pas au même vecteur d'onde $\vec{K} \neq \vec{0}$, c'est-à-dire $\Delta\vec{K} \neq \vec{0}$.

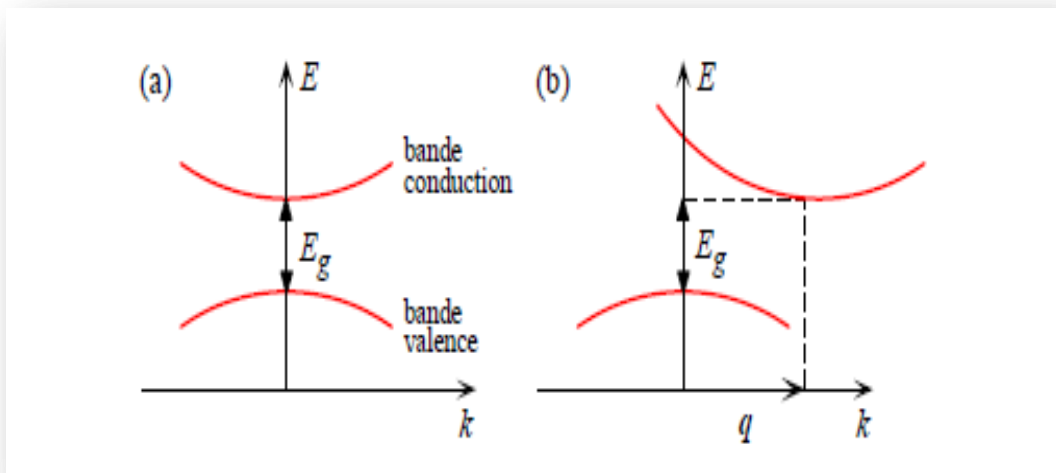


Figure I.3 : Structure schématique d'un semi-conducteur à gap direct (a) et à gap indirect (b). [09]

I.2.3. Les semi-conducteurs extrinsèques

Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques qui permettent de modifier le nombre de porteurs libres et lui confèrent des propriétés électriques adaptées aux applications électroniques souhaitées tout en choisissant le type de conduction :

- a) **Semi-conducteur extrinsèque type P** : c'est un semi-conducteur intrinsèque dans lequel on a introduit des impuretés de type accepteur. Ces impuretés sont ainsi appelées par ce qu'elles acceptent un électron de la couche externe pour réaliser une liaison avec le cristal semi-conducteur. La conduction dans ce cas est réalisée par les trous.

- b) **Semi-conducteur extrinsèque type N** : c'est un semi-conducteur intrinsèque dans lequel on a introduit des impuretés de type donneur. Ces impuretés sont ainsi appelées parce qu'elles cèdent un électron à la bande de conduction pour réaliser une liaison avec le cristal semi-conducteur. Ce type d'impuretés privilégie la conduction par électrons plutôt que par trous.

I.3. Transitions interbande : Lors de l'interaction d'un photon avec un semi-conducteur les transitions interbande sont classées selon la configuration des semi-conducteurs en transitions directes ou indirectes.

I.3.1. Les transitions directes : un photon est absorbé par les atomes de cristal accompagné de création d'une paire électron-trou comme le maxima de la bande de valence correspond au minima de la bande de conduction la transition optique aura lieu sans changement de vecteur d'onde \vec{k} .

I.3.2. Les transitions indirectes : dans le processus de l'absorption indirecte, la largeur de la bande interdite fait intervenir des électrons et des trous séparés par un vecteur d'onde $\vec{k} \neq \vec{0}$, dans ce cas une transition indirecte aura lieu et ce processus fait intervenir en plus des électrons et des photons un phonon.

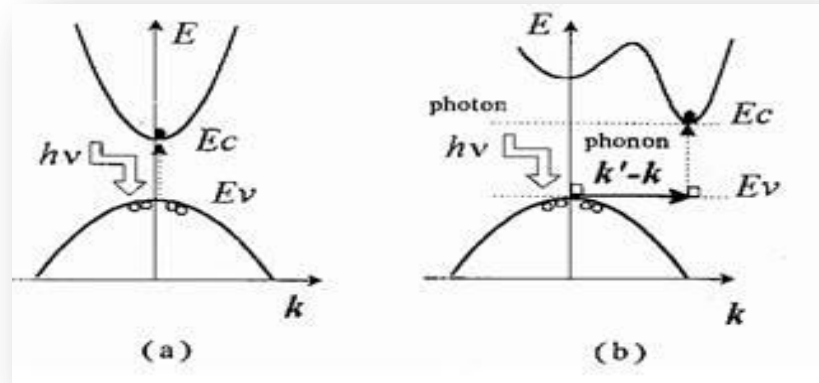


Figure I.4 : Présentation schématique des transitions inter-bande (a) directe, (b) indirecte. [09]

I.4. Nanoparticules semi-conductrices

Les nanoparticules sont des éléments unitaires de taille caractéristique comprise entre 1 et 100 nm, elles peuvent être à base des métaux nobles (Ag, Au,...), semi-conducteur (CdSe, ZnSe,...) ou des oxydes (ZnO, TiO₂,...). Dans notre travail on s'intéresse aux nanoparticules semi-conductrices de CuS. Le grand intérêt de ces nanoparticules est porté sur ces propriétés que leur confère leur taille. Deux principaux effets sont à l'origine de ces nouvelles propriétés :

- l'effet de surface
- l'effet quantique de taille

I.4.1. L'effet de surface :

À l'état de massif les propriétés physiques dépendent essentiellement des atomes de volume, alors qu'à l'état du nano on trouve les atomes de surface en grande proportion à la surface, ce qui rend le rapport (surface/volume), le paramètre le plus important à l'échelle de nanomètre. Ces atomes de surface présentent des liaisons pendantes dont le nombre de liaisons formées dépend du nombre d'atomes en surface et le rapport (surface/volume) dépend aussi du nombre d'atomes en surface c'est-à-dire plus le nombre d'atomes en surface est grand plus le rapport (surface/volume) augmente. La réduction de la taille de la nanoparticule entraîne une augmentation du rapport surface /volume et les effets de surface peuvent devenir

prépondérants pour les particules de petite taille. Ceci qui veut dire que les propriétés de la surface sont essentiellement responsables des propriétés optiques et électroniques des nanoparticules.

I.4.2. L'effet quantique de taille

Une paire électron-trou peut être créée dans un cristal semi-conducteur lorsque celui-ci absorbe un photon d'énergie supérieure à sa bande interdite. La cohésion de cette paire électron-trou, est assurée par l'interaction coulombienne entre les porteurs de charges lorsque les dimensions de la nanoparticule semi-conductrices sont réduites, l'exciton est donc dans un état de confinement. Le confinement quantique se manifeste lorsqu'on passe d'un continuum d'énergie pour le semi-conducteur massif à une structure discrète, c'est-à-dire discontinue.

Le confinement quantique est dû à la discrétisation des états d'énergie. L'interaction coulombienne, qui varie en $1/R$ est alors en compétition avec le confinement quantique qui varie lui en $1/R^2$, R étant le Rayon du nano-cristal.

Selon la valeur de R comparée au rayon de Bohr a_B^* de l'exciton dans le rayon de Bohr caractérise la distance électron-trou (qui dépend de semi-conducteur utilisé) est défini par l'équation (1) :

$$a_{B.exc} = \epsilon \frac{m}{m^*} a_0 \dots \dots \dots (1)$$

Avec ϵ la constante diélectrique du semi-conducteur, m la masse de l'électron libre, m^* la masse effective réduite de l'exciton et a_0 rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène. Trois régimes de confinement se révèlent :

- a) si $a_B^* < R$, le confinement est dit faible.

L'énergie correspondante à la première transition excitonique est déterminée par la quantification de l'énergie cinétique, exprimée par l'équation (2) :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_g - \mathbf{E}_{ex} = \mathbf{E}_g - \frac{\pi^2 \hbar^2}{2MR^2} \mathbf{M} = m_e^* + m_h^* \dots \dots \dots (2)$$

b) si $a_B^* > R$, le confinement est dit fort

L'énergie de la première transition correspond à la somme des énergies de confinement de l'électron et du trou (équation (3)) :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu R^2} \dots \dots \dots (3)$$

c) Confinement intermédiaire :

Le rayon de Bohr est compris entre les deux extensions spatiales, $a_h^* < R < a_e$

$$a_e = \frac{4 \pi \epsilon_0 \epsilon \hbar^2}{m_e e^2} \quad \text{et} \quad a_h = \frac{4 \pi \epsilon_0 \epsilon \hbar^2}{m_h e^2}$$

- L'énergie de la première transition fait intervenir la contribution de l'énergie coulombienne selon l'équation (4):

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_g + \frac{(\frac{h}{2\pi})^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \left(\frac{1.8e^2}{\epsilon R} \right) \dots \dots \dots (4)$$

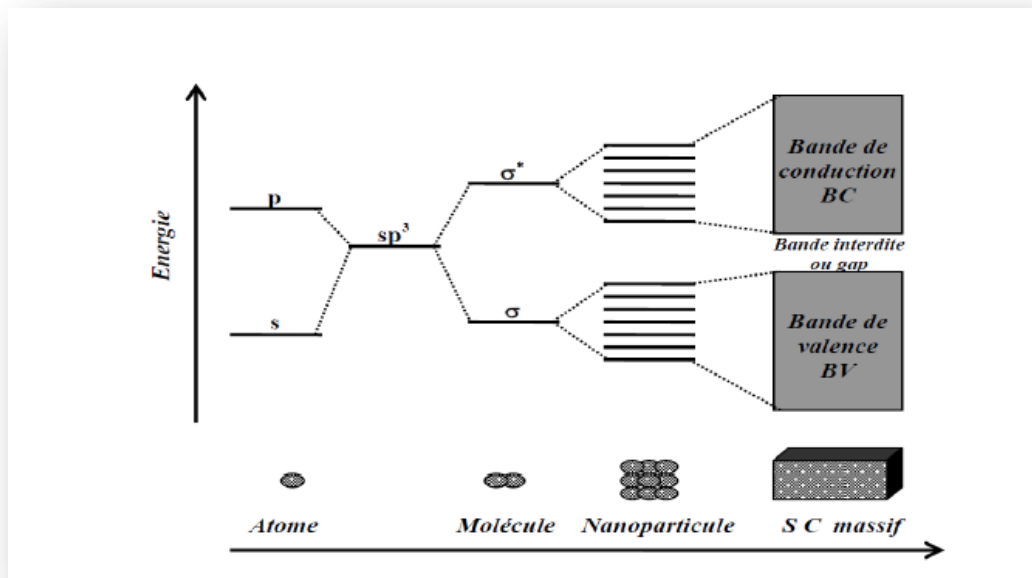


Figure I.5 : Densification des niveaux d'énergie en fonction de la taille. [09]

I.5. Propriétés optiques des semi-conducteurs

Le développement des méthodes de synthèse des nanoparticules semi-conductrices est particulièrement motivé par leurs propriétés optiques dont ces propriétés optiques dépendent fortement de leur taille. Afin de comprendre ces propriétés, il est indispensable de passer par la structure électronique de leurs états excités. Dans ce qui suit nous traiterons particulièrement le cas de CuS.

➤ Absorption et émission par un semi-conducteur :

Structure de bande

Lorsqu'un photon d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite interagit avec les atomes de semi-conducteur, trois processus vont avoir lieu :

- 1- L'absorption du photon par un électron de la bande de valence et son passage vers la bande de conduction, entraînant l'apparition d'un trou dans la bande de valence, cette paire électron-trou est appelée exciton.
- 2- L'émission spontanée d'un photon par retour de l'électron excité de la bande de conduction vers la bande de valence et sa recombinaison avec le trou. Dans ce cas, l'énergie cédée par l'électron est sous forme d'un photon.

- 3- L'émission stimulée d'un photon avec retour de l'électron excité vers la bande de valence et sa recombinaison avec un trou. Le photon émis est identique, en longueur d'onde et en phase, au photon incident, il est dans le même état de polarisation.

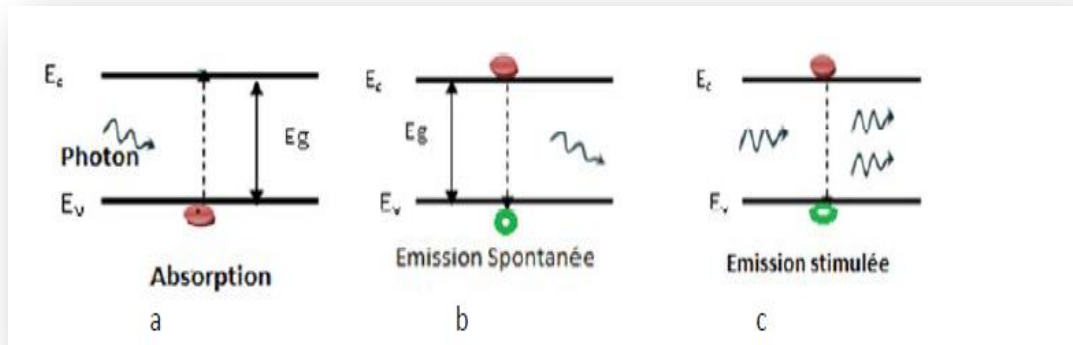


Figure I.6 : Absorption des photons (a), émission spontanée(b) et émission stimulée(c). [06]

On peut obtenir un effet photoélectrique en dopant le semi-conducteur afin d'avoir la dégénérescence, trois possibilités d'absorption sont illustrés dans la figure ci-dessous

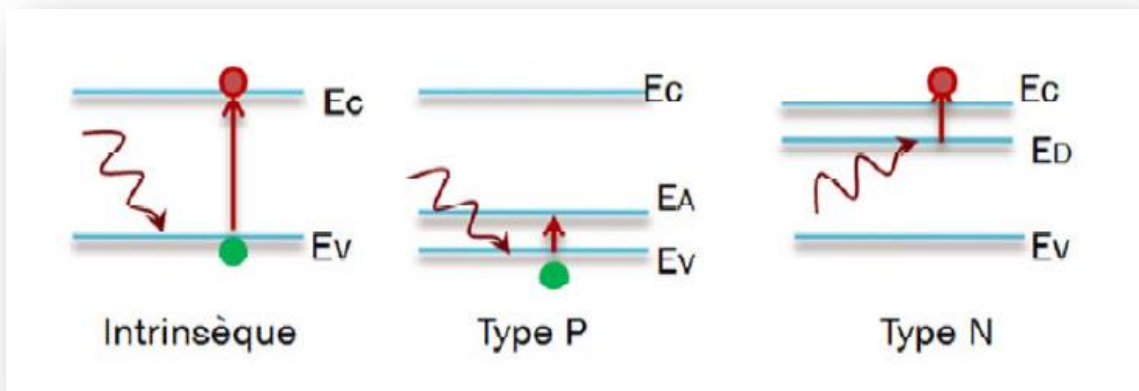


Figure I.7: Les trois possibilités d'absorption d'un photon par un semi-conducteur. [09]

I.6. Le semi-conducteur de CuS

L'étude des nanoparticules semi-conductrice/métal formés de quelque atomes à quelques milliers d'atomes constitue un thème important de la recherche actuelle. Nous présenterons dans ce qui suit les nanoparticules semi-conductrices de CuS, le composé étudié dans ce travail.

Le sulfure de cuivre : le sulfure de cuivre est un semi-conducteur de type P dont il appartient à la famille I–VI de formule chimique CuS. Sa couleur est noire, ses liaisons établies entre les anions de sulfure (S^{2-}) et les cations de cuivre (Cu^{2+}) sont de nature ionique.

1.6.1. Propriétés structurales de sulfure de cuivre

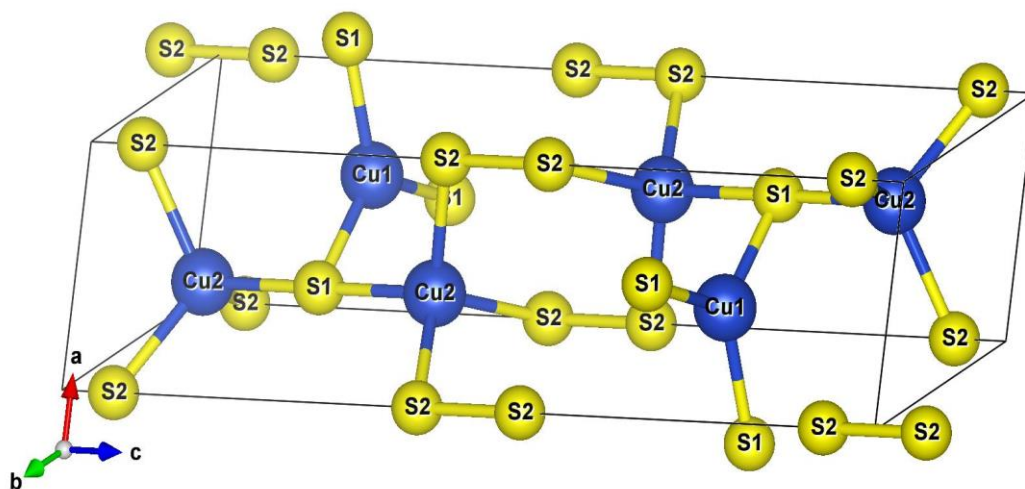
Le sulfure de cuivre cristallise principalement dans la structure hexagonale. La visualisation de la structure est réalisée par le logiciel VESTA (Visualization for Electronic and structural Analysis), figures I.8a et I.8b.

Cette structure hexagonale appartient au groupe d'espace P 63/mmc, numéro 194, ses paramètres de mailles sont les suivants :

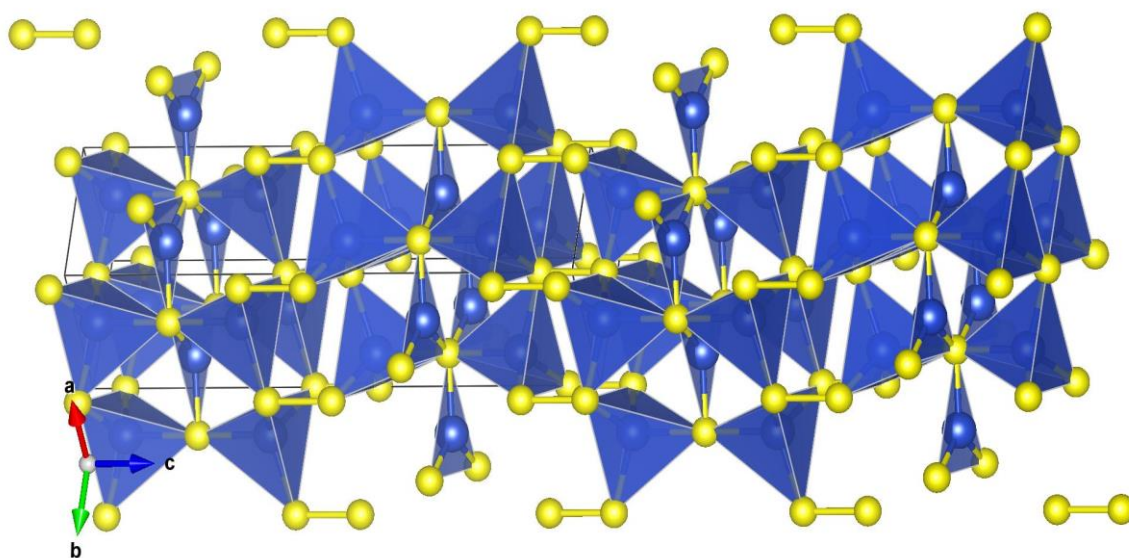
$$\begin{aligned} a &= 3.79600\text{Å}, \\ b &= 3.79600\text{Å}, \\ c &= 16.36000\text{Å} \\ \alpha &= \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ. \end{aligned}$$

Les positions atomiques ainsi que l'occupation, la symétrie et les différents sites (notation de Wyckoff) de chaque atome (Cu et S) sont indiquées ci-dessous :

		x	y	z	Occ.	B	Site	Sym
1	Cu Cu1	0.66667	0.33333	0.25000	1.000	1.000	2d	-6m2
2	Cu Cu2	0.33333	0.66667	0.10733	1.000	1.000	4f	3m.
3	S S1	0.33333	0.66667	0.25000	1.000	1.000	2c	-6m2
4	S S2	0.00000	0.00000	0.06337	1.000	1.000	4e	3m.



a)



b)

Figure I.8 : a) Structure hexagonale groupe d'espace P 63/mmc (N°194) et de paramètres de maille $a = 3.79600\text{\AA}$, $b = 3.79600\text{\AA}$, $c = 16.36000\text{\AA}$ et $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. b) représentation des polyèdres formés par les atomes de soufre.

I.6.2 Propriétés électroniques de sulfure de cuivre

Le sulfure de cuivre est un semi-conducteur de type I-VI dont le cuivre appartient à la colonne I de la classification périodique et le soufre à la colonne VI. La configuration électronique du cuivre est : $[\text{Cu}] = [\text{Ar}] 3d^{10}4s^1$ et la configuration électronique de soufre est : $[\text{S}] = [\text{Ne}] 3s^2 3p^4$.

L'énergie de gap des nanoparticules semi-conductrices de CuS dépend de la taille de la nanoparticule. Pour un gap direct, l'énergie de la bande interdite est estimée à 2.5eV. [17] Cette énergie de gap augmente avec la diminution de la taille de la nanoparticule, cela est dû au confinement quantique des charges dans un volume réduit.

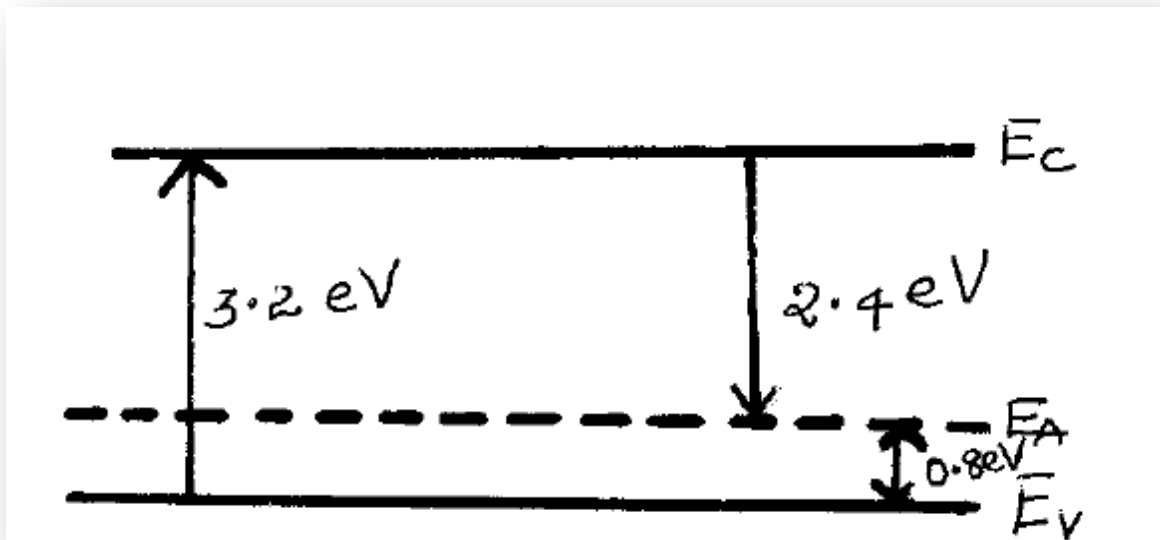


Figure I.9 : Schéma de niveau d'énergie d'absorption des nanoparticules de sulfure de cuivre Synthétisées par une méthode solvo-thermique. [12]

I.6.3. Propriétés optiques de CuS

L'absorption d'un photon lors de l'interaction avec des nanoparticules de semi-conducteurs de CuS est possible que si son énergie est supérieure au gap des nanoparticules de CuS. Dans ce cas les spectres d'absorption ou d'émission vont être modifiés selon la taille des nanoparticules et donc de leur gap. Ainsi le seuil d'absorption des nanoparticules de CuS est déplacé vers les petites longueurs d'onde. Autrement dit, le spectre d'absorption des nanoparticules de CuS possède un maximum d'absorption, sous forme d'un pic, qui se décale vers l'ultraviolet lorsque la taille diminue.

Le confinement quantique de charge est à l'origine de ce déplacement du maximum d'absorption. En effet la réduction de volume est illustrée de manière spectaculaire par l'évolution des propriétés optiques des nanomatériaux semi-conducteurs de CuS en fonction de la taille des nanoparticules de CuS. Le confinement quantique induit par la réduction de la taille a pour conséquence la discrétisation des bandes d'énergie et l'augmentation de la largeur de la bande interdite donc l'énergie pour extraire un électron de la bande de valence vers la bande de conduction va être grande, ce déplacement vers les petites longueurs d'onde est appelé bleu shift ou déplacement vers le bleu.

1.7. Méthodes de synthèse des nanoparticules

Ces dernières années, de nombreux efforts ont été réalisés dans le domaine de fabrication des nouveaux matériaux pour des applications dans différents domaines de la nanotechnologie avec des caractéristiques particulières de non-toxicité et d'abondance. C'est pour cela la diversité des méthodes de synthèse est énorme vu les paramètres élevés pour obtenir un matériau de haute qualité et de performance.

a) **Méthode sol-gel** : un procédé issu dans l'élaboration de matériaux utilisés dans différents domaines, ce procédé s'effectue dans des conditions appelées de chimie douce, qui repose sur une succession de réactions d'hydrolyse-condensation à température modérée proche de l'ambiante. Il existe deux voies de synthèse sol-gel [11] :

- voie inorganique ou colloïdale,
- voie métallo-organique.

b) **Synthèse en solution** : Cette méthode consiste à arrêter la précipitation d'un mélange de deux solutions, la croissance des nanoparticules au cours de la réaction est arrêtée par l'augmentation de pH de la solution (milieu basique). Par ailleurs, l'ajout de molécules organiques permet de contrôler cette phase de formation entre les précurseurs durant la synthèse. Les paramètres influençant les réactions sont :

- le pH,
- la température,
- la concentration de précurseurs.

I.8. Applications des nanoparticules semi-conductrices de CuS

L'utilisation des nanoparticules semi-conductrices de CuS est liée aux singularités de ses propriétés optiques et électroniques. Le sulfure de cuivre a suscité plus d'attention en raison de sa propriété optique unique, de sa petite taille, de son faible coût de production et de sa faible cytotoxicité, sans oublier son absorption dans le domaine de proche infrarouge. On cite quelques exemples d'application des nanoparticules semi-conductrices de CuS : [16]

- plateforme pour l'ablation photothermique des cellules tumorales,
- de nombreuses nanoparticules peuvent désormais être synthétisées pour renseigner divers diagnostics (de détection ou d'imagerie) dans la gamme proche -infrarouge,
- d'énormes potentiels d'applications dans les cellules solaires et les filtres optiques.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique sur les propriétés physiques des semi-conducteurs à l'état massif avec une partie sur l'état nanométrique de cette classe de matériaux et leurs nouvelles propriétés physiques telles que le bleu shift de la bande d'absorption observée en fonction de la taille de la nanoparticule. Un intérêt particulier est donné aux nanoparticules semi-conductrices de CuS, de leurs méthodes d'élaboration aux différentes applications.

Chapitre II :

**Méthode de synthèse et techniques
de caractérisation des nanoparticules
de CuS**

CHAPITRE II :

Méthode de synthèse et techniques de caractérisation des nanoparticules de CuS

Introduction

Selon les propriétés physico-chimiques recherchées des nanoparticules, telle que la taille désirée ou l'environnement (poudre, en solution, introduites dans une matrice...) différentes méthodes de synthèse peuvent être utilisées. Le choix de cette méthode doit aussi prendre en compte d'autres critères, comme la nature de ce matériau, qualité (forme) et la quantité (concentration) des nanoparticules produites.

Ce chapitre a pour objectif d'expliquer la synthèse et le procédé de formation des nanoparticules semi-conductrices de CuS et les différentes techniques de caractérisation.

II.1 : Méthode de synthèse des nanoparticules semi-conductrices de CuS

Pour la préparation des nanoparticules semi-conductrices de CuS nous avons choisi la synthèse des nanoparticules en phase liquide et à température ambiante. Les éléments utilisés sont :

- ▶ Précurseur qui est le réactif
- ▶ Un agent réducteur
- ▶ Un agent stabilisant (EDTA)

Le contrôle de la vitesse de croissance et de la taille des nanoparticules se fait par le contrôle de différents paramètres de la réaction chimique notamment la concentration des précurseurs et de l'agent stabilisant. La recherche des conditions optimales peut conduire à la formation des nanoparticules de taille souhaitée.

II.2. Mécanismes de stabilisation des nanoparticules semi-conductrices de CuS

Pour éviter l'agrégation des nanoparticules semi-conductrices de CuS lors de leur préparation, l'utilisation d'un agent stabilisant est nécessaire afin de contrôler la taille et la forme des nanoparticules, il existe trois mécanismes de stabilisation : soit la stabilisation stérique, stabilisation électrostatique et la stabilisation électrostérique. [08]

II.2.1. Stabilisation électrostatique

La stabilisation électrostatique des colloïdes est donnée généralement par la théorie de Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek (DLVO). Elle suggère que la stabilité d'une particule dans une solution est dépendante de l'énergie d'interaction totale (forces d'attraction de Van der Waals et forces de répulsion). En effet, la stabilisation électrostatique est le résultat essentiellement de l'adsorption des molécules chargées à la surface des nanoparticules, ce qui entraîne une répulsion entre les particules de même charge.

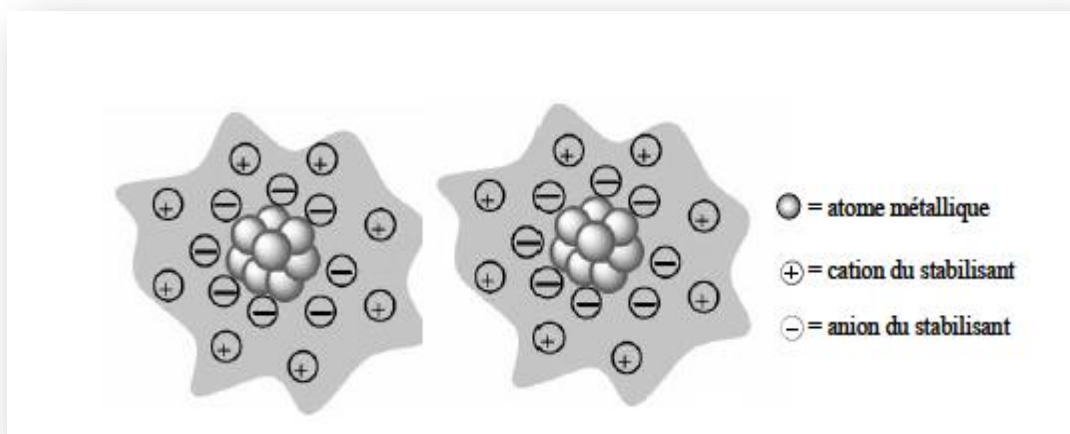


Figure II.1. Représentation schématique de la stabilisation électrostatique des nanoparticules. [08]

II.2.2. Stabilisation stérique

La répulsion stérique est un autre moyen de protéger les nanoparticules semi-conductrices. En effet, les ligands organiques (polymères) ou de macromolécules (copolymères, dendrimères) adsorbés à la surface des nanoparticules forment une couche protectrice qui diminue la réactivité de surface des nanoparticules. Contrairement à la stabilisation électrostatique (en milieux aqueux), la stabilisation stérique est efficace en milieu organique ou aqueux.

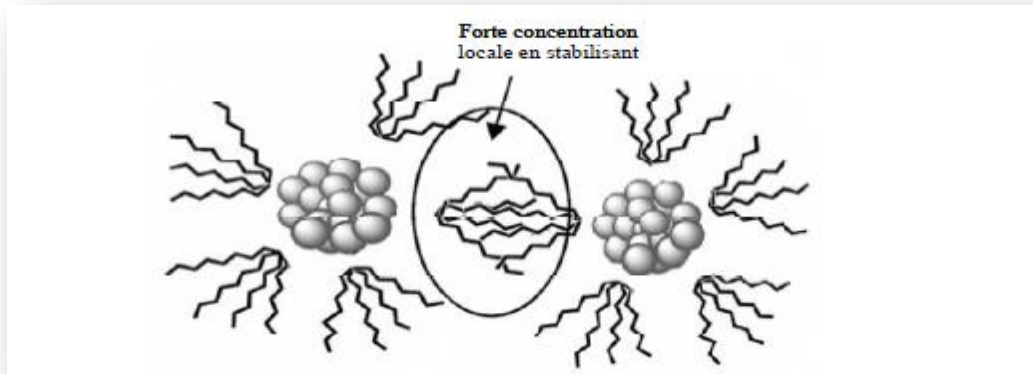


Figure II.2. Représentation de stabilisation stérique des nanoparticules. [08]

II.2.3. Stabilisation « électrosterique »

La stabilisation électrosterique est la combinaison des deux précédents mécanismes de stabilisation. Les ligands couramment employés sont généralement des composés organiques.

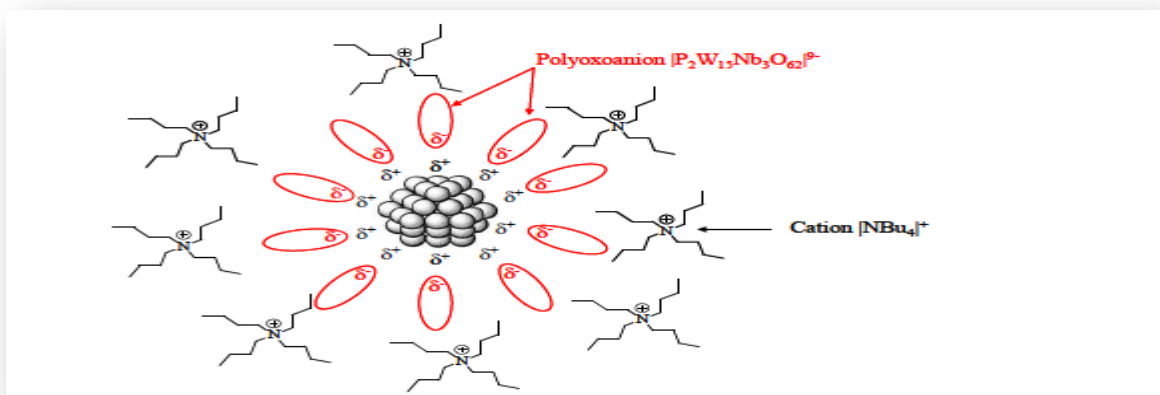
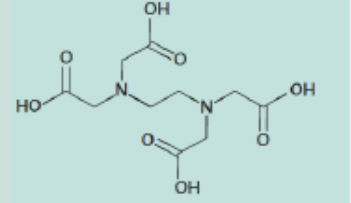


Figure II.3. Représentation de stabilisation électrosterique des nanoparticules [08]

Méthode de synthèse et techniques de caractérisation des nanoparticules de CuS

Dans notre travail la molécule utilisée comme stabilisant est l'éthylène-diamine-tétra acétique (EDTA) de formule chimique : "C₁₀ H₁₆ N₂ O₈" représentée dans le tableau II.1 :

Tableau II.1 : Caractéristiques générales de l'EDTA

Substance chimique	Synonyme	Forme physique
	Acide éditique -Acide éthylène-diamine-tétraacétique	Apparence solide Incolore à blanc Inodore

II.3. Principes de croissance des nanoparticules

Il s'agit d'un processus très complexe en raison des nombreux paramètres susceptibles d'intervenir dans la formation des nanoparticules. Il est difficile de prédire dans des conditions données, la taille des nanoparticules, leur distribution ainsi que la fore entre nanoparticules.

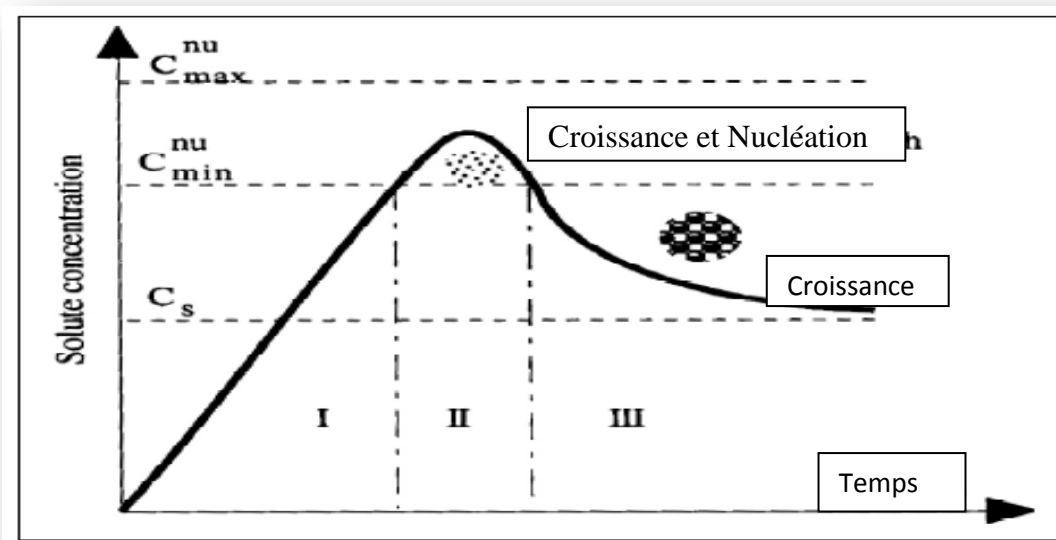


Figure II.4. Représentation schématique de processus de nucléation et de croissance des nanoparticules

Dans ce qui suit, nous allons détailler les trois phases de nucléation :

a- La nucléation se produit seulement lorsque la sursaturation atteint une certaine valeur plus grande que la solubilité, qui correspond à une barrière d'énergie décrite par l'équation ci-dessous :

$$\Delta G^* = (16\pi\gamma) / (3\Delta Gv)$$

ΔG^* : est la barrière d'énergie que le processus de nucléation doit vaincre.

b-Croissance :

Les nucléation, une fois formés, vont avoir tendance à croître pour se stabiliser. La croissance est l'étape au cours de laquelle les précurseurs vont venir se condenser sur les germes déjà formés. La croissance peut se poursuivre jusqu'à ce que la concentration en précurseur soit au niveau de la solubilité de la phase solide (C_s), alors que la nucléation n'a plus lieu en dessous de C_{min}

c-Murissement d'Ostwald :

Une fois les particules primaires obtenues, celles-ci ne sont toujours pas stables du point de vue thermodynamique, et elles vont donc continuer à évoluer. Elles peuvent continuer de croître, mais d'autres phénomènes peuvent intervenir à la place ou en plus de la croissance petites particules vont se redissoudre et se recondenser sur les particules plus grosses, d'où un décalage de la distribution de taille des particules.

II.4. La synthèse

II.4.1. Produits chimiques et matériels utilisés

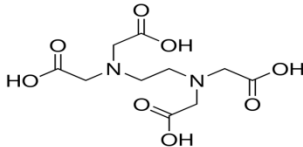
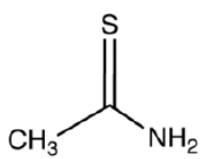
Les matériels utilisés dans ce travail sont :

- balance électronique de précision, étuve, Centrifugeuse, Agitateur magnétique.
- béchers, micropipette, spatules

Méthode de synthèse et techniques de caractérisation des nanoparticules de CuS

Les produits chimiques utilisés Lors de la synthèse des nanoparticules de CuS sont rassemblés dans le tableau ci-dessous, l'eau est utilisée comme solvant:

Tableau II.2 : Caractéristiques générales des produits utilisés

Produit chimique	Symbole	Massa molaire (g/mol)	L'état d'utilisation	Solubilité
Sulfate de cuivre	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	249.69	Poudre	soluble
Éthylène Diamine Tétra-Acétique (EDTA) 	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{K}_4\text{N}_2\text{O}_8$	292.24	Poudre	Peu soluble
Thioacétamide 	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$	75.13	Poudre	soluble

II.4.2. Protocole de la synthèse

Avant de commence la synthèse de CuS, premièrement nous avons préparé la verrerie qu'on a besoin, on la bien nettoyé avec un détergent et l'eau par la suite afin d'éviter toute contamination et présence impureté, nous l'avons nettoyé avec de l'eau distillée ensuite avec de l'éthanol puis une deuxième fois rincée avec de l'eau distillée.

Méthode de synthèse et techniques de caractérisation des nanoparticules de CuS

La deuxième étape consiste à préparer les solutions mères avec une molarité de 0.01M par 100 ml. Pour l'EDTA la solution mère préparée est d'une molarité de 0.02M, selon l'équation suivante :

$$M = C. M. V$$

Avec :

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

M : masse molaire (g/mol).

C : concentration ou molarité.

V : volume de l'eau déminéralisé qui est égale à 100ml.

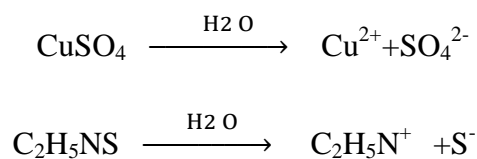
Les masses des poudres utilisées dans notre synthèse sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.3 : Les masses des poudres utilisées

Produits utilisés	Masse molaire (g/mol)	Masse utilisée (g)
Thioacétamide	75.13	0.07513
Sulfate de cuivre	249.69	0.2496
Éthylène Diamine Tétra- Acétique (EDTA)	292.24	0.584

Pour chaque solution mère, nous avons préparée 100ml, la dissolution totale des poudres est faite sous agitation magnétique et à température ambiante, les solutions obtenues sont parfaitement homogènes.

Les solutions mères sont :



II.5. Synthèse de CuS et analyse avec spectrophotométrie UV-Visible

Pour l'analyse par spectrophotométrie UV-Visible des nanoparticules de CuS, nous avons préparé deux solutions, une sans molécule organique et l'autre avec la présence de molécule organique.

II.5.1. Synthèse de CuS sans molécules organique

Pour la synthèse CuS sans molécules organique on a utilisé la méthode de Co-adition, dans une cellule en quartz, nous avons mélangé 200 μ l de CuSO₄ avec 200 μ l de thioacétamide dans un volume total d'eau de 2ml. Avant le changement de couleur de la solution, la cellule se trouve sur la trajectoire du faisceau d'analyse de spectrophotométrie UV-Visible. Toutes les analyses UV-visible sont faites par rapport à l'eau distillée prise comme référence. Les spectres d'absorption des nanoparticules de CuS en cours de formation sont enregistrés toutes les 15 secondes.

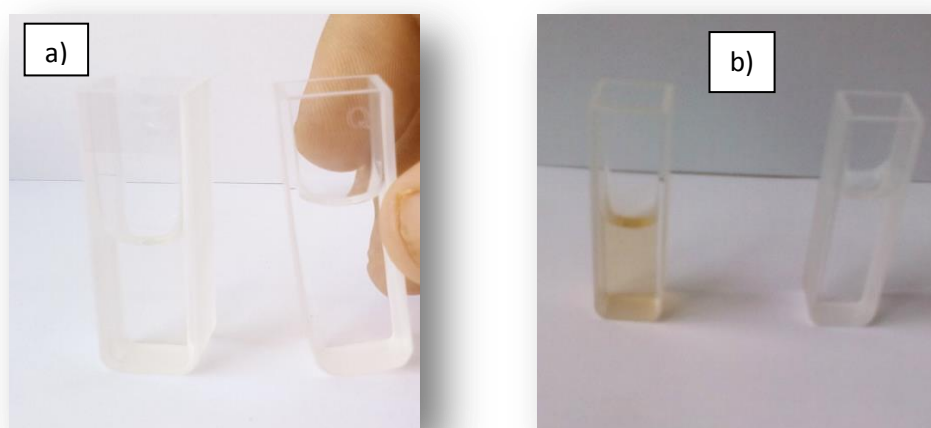


Figure II.5. La cellule à gauche contient la solution de CuS sans molécules organique et celle de la droite représente la cellule référence, elle contient de l'eau distillée (a) juste après la préparation de la solution, (b) après 1 minute de la préparation de la solution.

II.5.2. Synthèse de CuS avec molécules organique

Pour la synthèse de CuS avec molécules organique, la molécule organique utilisée est l'EDTA, le protocole suivi est comme suit:

La méthode utilisée est la même que celle de la préparation sans EDTA, méthode Co-addition, où nous avons pris deux concentrations différentes d'EDTA. Dans une cellule en quartz nous avons mélangé 200 μ l de CuSO₄ avec 200 μ l de Thioacétamide et 2 μ l d'EDTA, avant la formation de précipité, la cellule est placée sur la trajectoire du faisceau d'analyse échantillon du spectrophotomètre UV-Visible. Les spectres d'absorption des nanoparticules de CuS en cours de formation sont enregistrés toutes les 15 secondes.

On refait la même étape mais cette fois ci on ajoute 10 μ l d'EDTA.

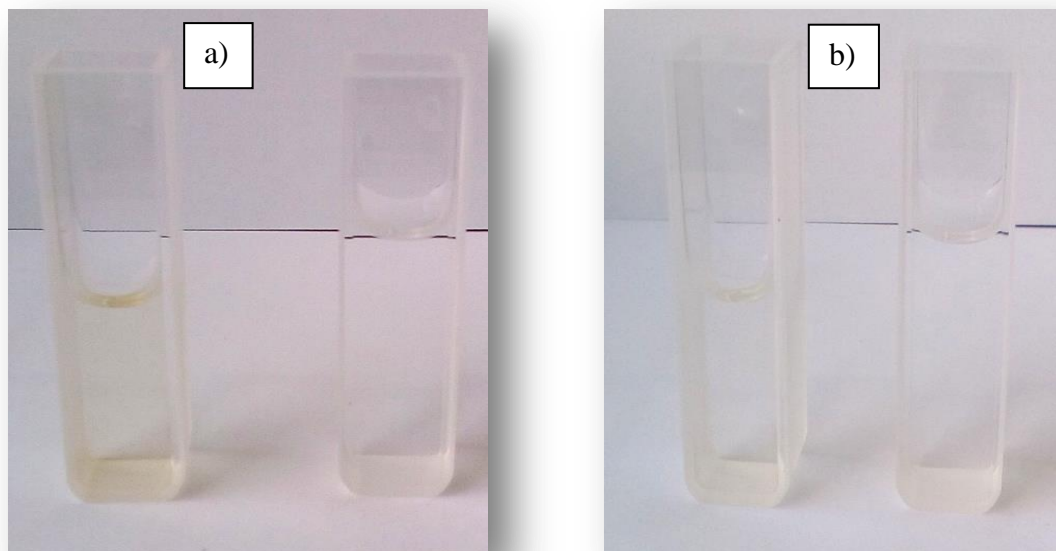
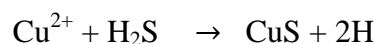
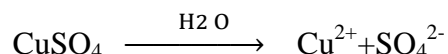


Figure II.6. La cellule à gauche contient la solution de Cus en présence de l'EDTA et celle de la droite représente la cellule référence, elle contient de l'eau distillé, (a) : la solution de CuS contenant 2 μ l d'EDTA, (b) : la solution de CuS contenant 10 μ l d'EDTA

II.6. Protocole de préparation des poudres de CuS

II.6.1. Synthèse de CuS sans molécules organique

Pour la synthèse des nanoparticules de CuS sans molécules organique nous avons utilisé la méthode de Co-adition, nous avons mélangé 25ml de CuSO₄ de molarité 0.01M avec 25ml de Thioacétamide de molarité 0.01M puis on ajoute 50ml de l'eau distillé pour obtenir un volume total de 100ml. Les réactions chimiques mises en jeu afin de former les nanoparticules semi-conductrices de CuS sont les suivantes :



Après quelques secondes nous avons remarqué un changement de couleur, de la couleur bleu vers la couleur bleu turquoise. Après l'avoir chauffé sous 40 à 75°C, pendant 1h à 2h la couleur de la solution change vers la couleur orange. Enfin un précipité de couleur noir est formé, images de la figure II.7.

II.6.2. Synthèse de CuS en présence des molécules organique

Deux différentes concentrations de la molécule organique d'EDTA ont été utilisées.

Synthèse de CuS avec l'EDTA

Dans cette partie de synthèse, nous avons préparé deux solutions de 100 ml de deux différentes concentrations de l'EDTA. Dans la première solution, nous avons mélangé 25ml de CuSO₄ avec 25ml de thioacétamide et 5ml d'EDTA puis le volume est ajusté à 100 ml avec de l'eau distillé. La deuxième solution contient les mêmes concentrations en CuSO₄ et en thioacétamide avec 10ml d'EDTA et le reste du volume est ajusté avec de l'eau distillé jusqu'à 100 ml.

Après quelques secondes les nano-cristaux de CuS sont formés et environ une minute après un précipité de couleur noire a été formé, images de la figure II.8.



Figure II.7. Précipité de CuS sans molécules organique

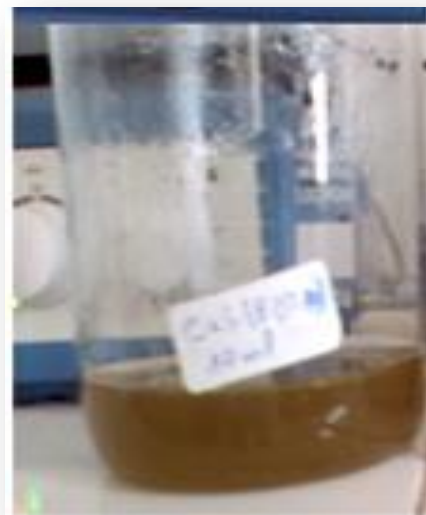


Figure II.8. Solution contenant des nanoparticules de CuS synthétisée à deux concentrations différentes d'EDTA

Afin de récupérer ces précipités sous forme de poudres, à l'aide d'une centrifugeuse nous avons pu séparer l'eau et le précipité en deux phases. Par la suite nous avons versé l'eau pour récupérer les poudres et on les a posées dans un réceptacle en verre. Afin d'éliminer les molécules d'eau restantes, ces poudres sont par la suite introduites dans une étuve sous 60°C

pendant 24h, figure II.9. Les poudres récupérées séchées sont ensuite analysées par la diffraction des rayons X (DRX) et la spectrophotométrie Infrarouge.



Figure II.9. Images décrivent les différentes étapes de la préparation des poudres de CuS, centrifugeuse et étuve.

II.7. Techniques de caractérisation

II.7.1 .Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible est une méthode non-destructive très commune dans les laboratoires d'analyse. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

➤ **Domaine spectrale :**

La gamme spectrale d'analyse est le domaine UV-Visible qui s'étend de 200nm à 1100nm

Ultraviolet : 200-400nm

Visible : 400nm-800nm

Proche Infrarouge : 800-1100nm

La spectrophotométrie UV-Visible nous a permis de suivre la croissance des nanoparticules de CuS au cours de temps. Le spectre enregistré représente la transmittance ou l'absorbance en fonction de la longueur d'onde et la bande d'absorption observée dans le domaine d'UV- visible est caractérisée par sa position de longueur d'onde λ_{\max} (nm) et par son intensité reliée au coefficient d'extinction molaire ϵ_{\max} .

Quand la lumière traverse la solution absorbante de concentration C contenue dans une cellule d'épaisseur (l), l'intensité de la lumière monochromatique traversant un milieu (solution) où elle est absorbée obéit à la loi de Beer-Lambert : (figure II.10)

$$I(\lambda, x) = I_0(\lambda)e^{-aXr}$$

Avec:

I_0 : intensité de la lumière incidente

I : intensité de la lumière transmise

X : longueur de trajet optique (m)

λ : longueur d'onde de la lumière

r : concentration de l'entité absorbante, atome ou molécule, dans le milieu (mol. m^{-1}).

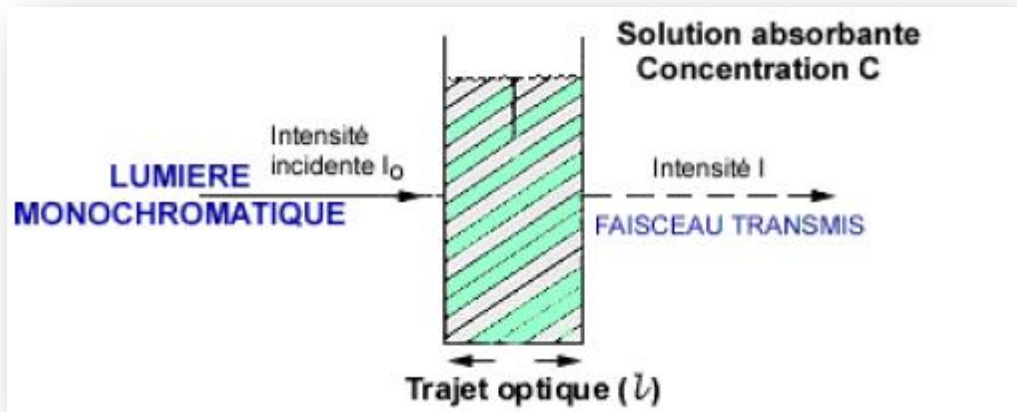


Figure II.10 représentation schématique de la lumière traversant la solution. [15]

➤ **Principe de fonctionnement d'une spectrophotométrie UV-Visible**

Les spectrophotomètres UV-Visible comporte une source de lumière (lampe) suivi d'un monochromateur, d'un compartiment pour placer les échantillons, puis d'un dispositif de réception associé à un dispositif de traitement des données permettant de tracer le spectre, (figures II.11 et II.12).

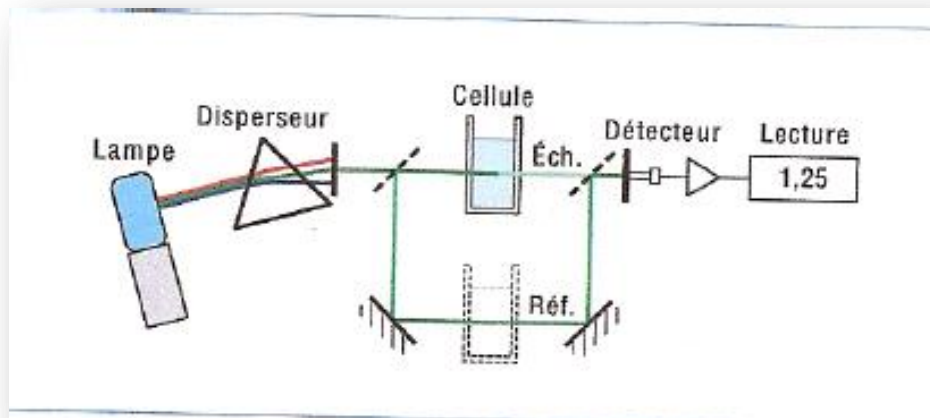


Figure II.11. Schéma de principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-Visible

Appareillage :

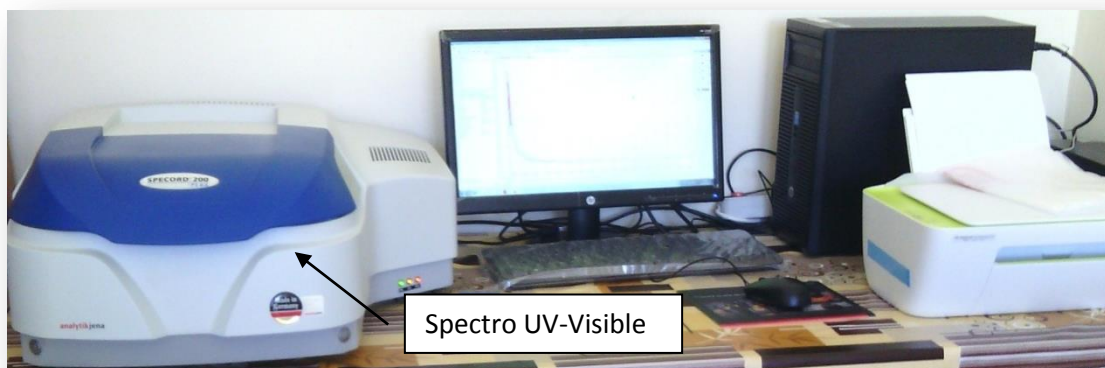


Figure II.12. Image montrant l'appareillage de spectrophotomètre UV-Visible

II.7.2 .Spectrophotométrie Infrarouge

La spectrométrie Infrarouge est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation et l'identification des molécules organiques vu sa sensibilité aux molécules existantes et la rapidité de caractérisation.

La spectrométrie Infrarouge est la mesure de la diminution de l'intensité du rayonnement qui traverse un échantillon en fonction de la longueur d'onde, dont le rayonnement Infrarouge dispense suffisamment d'énergie pour stimuler les vibrations moléculaires à des niveaux d'énergie supérieure. En plus du mouvement de vibration, chaque molécule diatomique possède un mouvement de rotation, d'énergie moindre qui induit l'existence d'une structure fine des transitions. [14]

Lorsqu'une molécule absorbe de l'énergie sous la forme d'un rayonnement IR, l'amplitude des vibrations moléculaire augmente, il existe plusieurs modes de vibration où chacun correspond à une fréquence caractéristique dont ces modes sont les responsables des principales bandes d'absorption.

L'absorption du rayonnement IR par les composés organiques correspond à deux principaux types de vibration :

- Vibration de valence : (allongement ou d'élongation) est le mouvement des atomes le long de l'axe de la liaison ce qui mène vers une variation de la distance interatomique, les vibrations de valence se distinguent en deux types de vibration :
 - vibration symétrique : conserve la symétrie moléculaire,
 - vibration asymétrique : avec perte d'un ou de plusieurs éléments de symétrie de la molécule et exige plus d'énergie.
- Vibration de déformation angulaire : mouvement des atomes en dehors de l'axe de la liaison, lors de ce mouvement la distance interatomique reste constante, elles peuvent se produire dans ou perpendiculairement au plan, elle nécessite un volume important et moins d'énergie.

Pour qu'il y ait absorption, en plus des règles de la mécanique quantique il faut qu'il ait une interaction avec le vecteur électromagnétique de la lumière incidente. Cette interaction n'est possible que si la vibration induit une variation dans le moment dipolaire de la liaison.

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones :

- proche infrarouge : $\lambda = 0,8$ à $2,5$ mm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1})
- moyen infrarouge : $\lambda = 2,5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}).
- lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).

Appareillage :



Figure II.13. Image montrant l'appareillage de spectrophotomètre infrarouge à transformé de Fourier (FT-IR).

II.7.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est indispensable de l'analyse de structure cristallographique dans le cadre d'identification de composés. Cette technique permet la caractérisation structurale des matériaux cristallisés massif ou sous forme de poudres.

Le principe est simple, un faisceau de rayon X monochromatique incident est diffracté par les plans atomiques de l'échantillon à certains angles spécifiques, suivant la loi de Bragg, figure II.14.

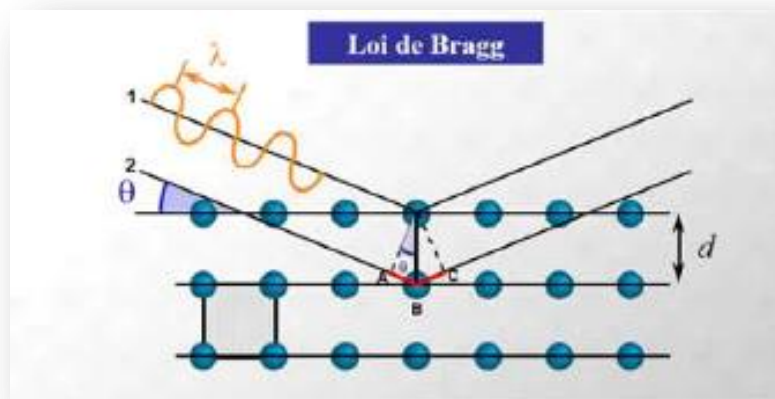


Figure II.14. Présentation des plans atomiques d'un cristal

Pour les rayons qui interfèrent d'une manière constructive, la différence de marche doit être un multiple de la longueur d'onde (λ) :

$$2. d.\sin\Theta = n. \lambda$$

Avec :

d : la distance interatomique

λ : la longueur d'onde des rayons incidents

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

Méthode de synthèse et techniques de caractérisation des nanoparticules de CuS

Cette relation permet, à partir des valeurs de l'angle d'incidence, de déterminer les équidistances des différentes familles de plans caractéristiques du matériau analysé. Les imperfections de la périodicité peuvent cependant limiter l'étendue des domaines diffractant en phase. Le domaine au sein duquel la périodicité est conservée est appelé domaine cohérent, figure II.15.

Il peut être déterminé en appliquant la formule de Sherrer :

$$D_{hkl} = (\Theta \lambda) / \beta \cos \Theta$$

Où :

D_{hkl} = la longueur du domaine cohérent selon la direction hkl ;

β = la largeur à mi-hauteur de la raie de la réflexion considérée (en radian) ;

λ = la longueur d'onde du rayonnement

Θ = l'angle de diffraction

Dans le cadre de ce travail, les mesures de diffraction X ont été effectuées sur des poudres ou Cette analyse a été réalisée au niveau de laboratoire de microstructure et défauts dans les cristaux de l'université de Constantine 1: (figure II.16)

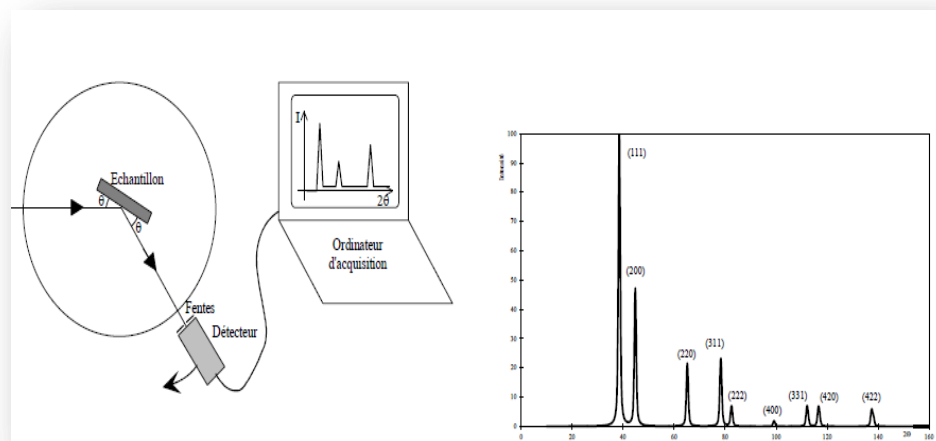


Figure II.15. Principe de fonctionnement de la DRX. [10]

Appareillage :



Figure II.16. Diffractomètre (DRX)

L'enregistrement du signal par un détecteur adapté permet de visualiser les angles et l'intensité des pics de diffraction obtenus. L'indexation de ces pics est réalisée à l'aide d'une base de données spécifique permettant l'identification des pics présents.

II.7.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB est une technique de caractérisation dont un échantillon est balayé par un faisceau d'électrons formant une sonde très fine qui est en parfaite synchronisation avec l'échantillon. L'image finale est constituée par le balayage complet de la zone observée. Le MEB est constitué essentiellement de : (figure II.17)

- Canon à électron
- Condenseur : focaliser le faisceau sur l'échantillon
- Diaphragme condenseur

Méthode de synthèse et techniques de caractérisation des nanoparticules de CuS

- Lentille objectif-bobine de balayage
- Détecteur (é secondaire, RX,.....)

Tous nos échantillons sont analysés au laboratoire de microstructure et défauts dans les cristaux de l'université de Constantine 1:

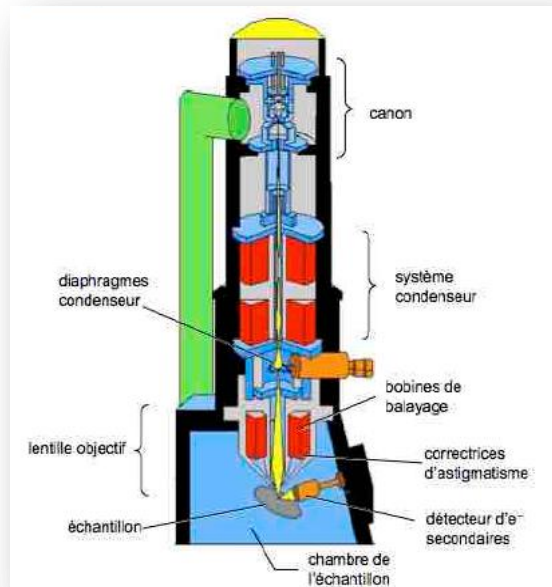


Figure II.17. Schéma des différentes parties d'un MEB

Appareillage :



Figure II.18. Appareille MEB

II-7-5. Méthode de Rietveld :

La méthode de Rietveld permet d'accéder à des informations structurales et microstructurales sur des composés cristallisés. Elle consiste à décrire 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 théorique. Cette méthode se base sur un affinement progressif des diagrammes de diffraction par la technique de moindre carrée, [19] la procédure d'affinement qui minimise la fonction est décrite dans l'équation (1) :

$$M = \sum_i W_i (Y_i - Y_{ci})^2 \dots\dots\dots(1)$$

Où :

- Y_i : est l'intensité mesurée au point i.
- Y_{ci} : est l'intensité calculée pour le point i.
- W_i : est un coefficient dépendant du taux de comptage ($W_i = 1/Y_{ci}$ lors de l'affinement).

La sommation porte sur tous les points de diagramme les intensités calculées sont déterminé par l'équation (2) :

$$Y_{ci} = Y_{bi} + \sum_{\phi=1}^{phases} S_{\phi} \sum_{K=K_i}^K j_{\phi K} L_{p\phi K} O_{\phi K} M |F_{\phi K}|^2 \Omega_{i\phi K} \dots\dots\dots(2)$$

- Y_{bi} est l'intensité du fond continu à la position de θ i.
- S est un facteur d'échelle, proportionnel à la fraction volumique de chaque phase affiné.
- 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 absorption.
- F_K est le module du facteur de structure.

- Ω_{iK} décrit la fonction d'approche du profil des pics; il représente les effets des paramètres Instrumentaux.

L'analyse par la méthode de Rietveld des poudres de CuS est faite par le logiciel Maud.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons illustré la méthode de synthèse les nanoparticules de CuS. Nous avons également illustré les différentes réactions chimiques qui conduisent à la formation de ces nanoparticules. Les différentes techniques de caractérisation utilisées sont aussi rappelées en détails, telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie UV-Visible, la spectrophotométrie Infrarouge, la microscopie électronique à balayage et aussi un bref rappel sur la méthode d'affinement de Rietveld.

Chapitre III :

**Synthèse et caractérisation de
nanoparticules de CuS :
Effet de l'EDTA**

CHAPITRE III :

Synthèse et caractérisation de nanoparticules de CuS : Effet de l'EDTA

Dans ce chapitre nous allons présenter et discuter les résultats obtenus sur les nanoparticules de CuS synthétisées sans et avec la présence de la molécule d'EDTA. Les techniques de caractérisation de ces nanoparticules utilisées dans cette étude sont : l'analyse par spectrophotométrie UV-visible pour l'étude de leurs propriétés optiques, la diffraction des rayons X pour la détermination de structure cristallographique et la microscopie électronique à balayage pour l'étude de morphologie. La spectrophotométrie infrarouge à transformation de Fourier (FTIR) en mode ATR et aussi utilisée pour l'analyse vibrationnelle et l'état de surfaces des nanoparticules de CuS.

III.1. Caractérisation des solutions mères par spectrophotométrie UV-visible

Les bandes d'absorption caractéristiques aux précurseurs utilisés, ions de cuivre (Cu^{2+}) et de soufre (S^{2-}), ainsi que celle l'EDTA ont été identifiées par spectrophotométrie UV-visible des solutions mères. Les figures III.1 et III.2 représente respectivement les spectres UV visible des solutions mères de thioacétamide (10^{-2}M), de sulfate de cuivre (10^{-2}M) et de l'EDTA (10^{-2}M). Le spectre d'absorption UV-Visible de la solution mère de thioacétamide montre deux bandes d'absorption observées à des longueurs d'onde inférieures à 300 nm ($\lambda \leq 300$ nm), la première est bien marquée avec un maximum à 260 nm et la deuxième moins intense observée à 210 nm. La figure III.2 illustre les bandes d'absorption des deux solutions mères. La solution de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) possède une bande située aux alentours de 210 nm et celle de l'EDTA à des longueurs d'onde inférieures à 250 nm.

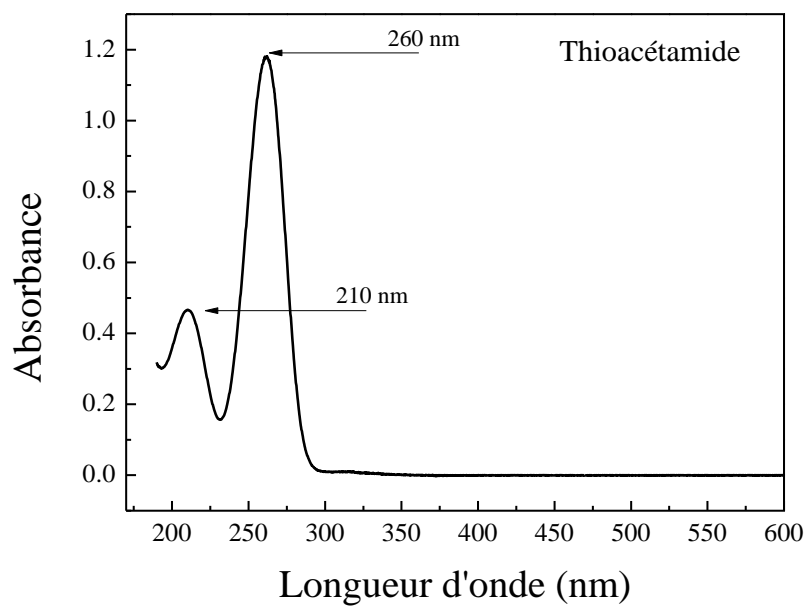


Figure III.1: Spectre d'absorption UV-visible de la solution mère de thioacétamide.

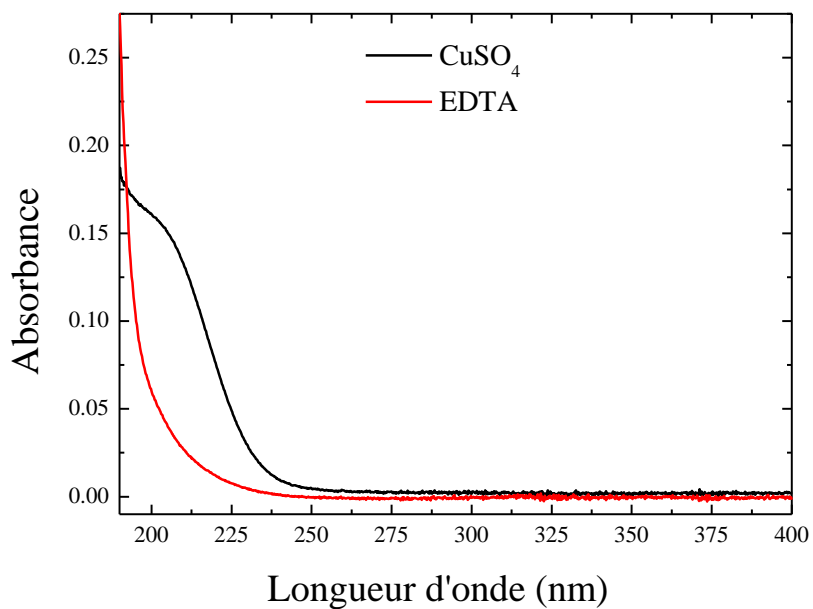


Figure III.2: Spectres d'absorption des solutions mères de précurseurs utilisées.

Sulfate de cuivre (CuSO_4 ; 10^{-2}M) et EDTA ($2 \times 10^{-2}\text{M}$)

III.2. Nanoparticules de CuS synthétisées sans présence d'EDTA

Dans la première partie expérimentale, nous avons synthétisé des nanoparticules de CuS sans présence d'EDTA. L'étude de la croissance des nanoparticules est effectuée par spectrophotométrie UV-visible pendant les premières minutes de leur formation.

III.2.1. Propriétés optiques des nanoparticules de CuS sans EDTA : suivi de la formation par spectrophotométrie UV-Visible

Les propriétés optiques des nanoparticules de CuS sont étudiées par spectrophotométrie UV-visible. Cette technique d'analyse permet non seulement le suivi de leur formation mais aussi elle est capable à partir de largeur des bandes d'absorption d'avoir une idée sur leur répartition en taille. La figure III.3 illustre la formation de la bande d'absorption caractéristique aux nanoparticules de CuS aux alentours d'un maximum de 320 nm. Le premier spectre pris entre 0 et 15 seconde montre une large bande formée entre 300 et 360 nm. Le déplacement de cette bande vers le rouge s'explique par l'effet quantique de taille. Il est bien clair que lorsque la taille de la nanoparticule augmente, la largeur de la bande interdite diminue. Ce phénomène d'évolution de la bande interdite est accompagné par un décalage de la bande d'absorption vers les faibles énergies.

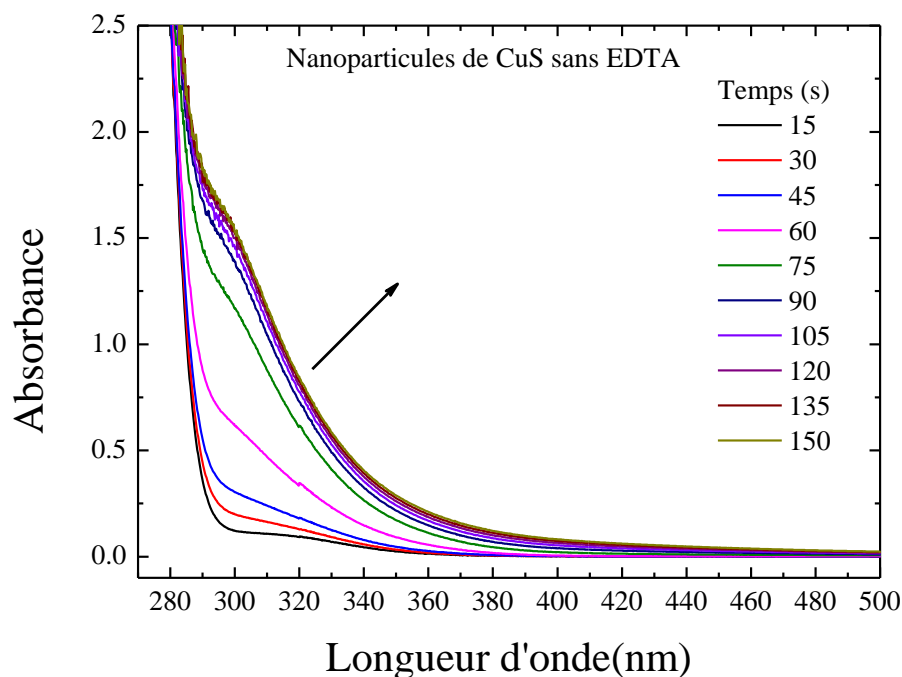


Figure III.3 : Spectres d'absorption des nanoparticules de CuS formées sans présence de l'EDTA.

La figure III.4 illustre l'évolution de l'absorbance à trois différentes longueurs d'onde 310, 340 et 400 nm. La courbe prise à 310 nm montre une faible évolution au début de la formation des nanoparticules entre 0 et 60s puis une évolution linéaire jusqu'à 150s. Au-delà l'absorbance est presque constante indiquant la fin de croissance des nanoparticules, mêmes observations de l'évolution à 340 et 400 nm.

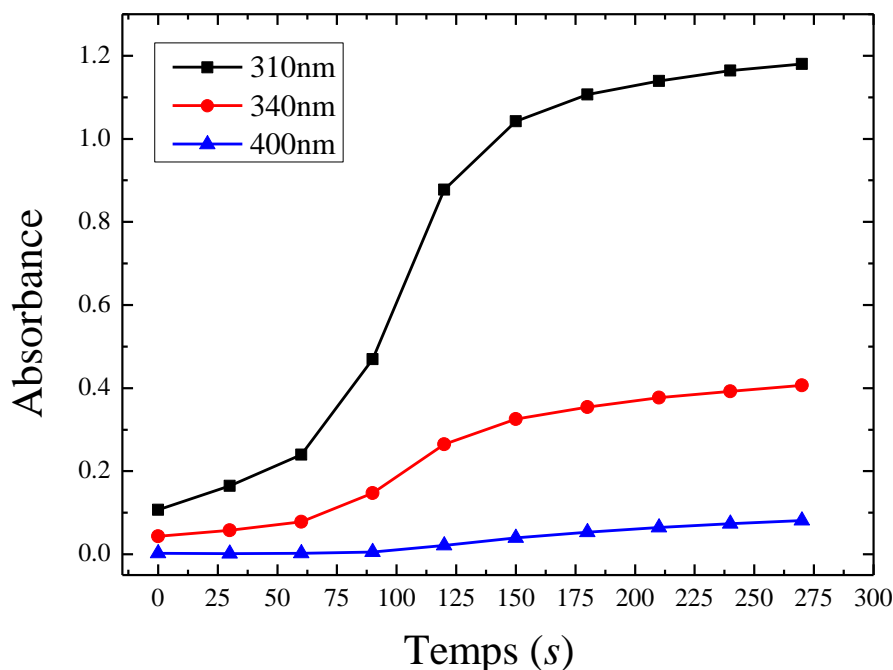


Figure III.4 : Evolution de l'absorbance à trois longueurs d'onde différentes ; 310, 340 et 400 nm.

III.2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) des nanoparticules de CuS synthétisées sans EDTA

Avant la caractérisation des poudres de CuS par la diffraction des rayons X et afin d'éviter toute présence de molécules d'eau, toutes les poudres sont bien séchées dans une étuve pendant plusieurs jours à une température d'environ 60°C. Les poudres des nanoparticules de CuS sont par la suite analysés par un diffractomètre de marque Panalytical de modèle empyrien, figure III.5.

Les spectres de diffraction des rayons X enregistrés par le diffractomètre sont ensuite traités par le programme X'PertHighScore pour identifier la phase formée. Après leur analyse, la

structure cristallographique des nanoparticules de CuS obtenus est une structure hexagonale de $P6_3/mmc$ de numéro (n°194).

La figure III.6 illustre de spectre calculé par VESTA à partir de la structure hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$ (n°194). Les principaux pics de diffraction observés autour de 30° en 2θ sont quasiment les mêmes pics de diffraction calculés. Le léger décalage observé en 2θ est dû principalement aux erreurs systématiques, décentrement de la poudre, problème du niveau zéro de la poudre et dérèglement du diffractomètre.

Après identification de la phase dans laquelle cristallisent les nanoparticules d'Ag₂S le spectre de diffraction est par la suite analysé par le programme MOUD qui utilise la méthode d'affinement de Rietveld. Les paramètres de maille calculés par MAUD sont respectivement : $a = b = 3.788 (2)\text{Å}$, $c=16.46 (1)\text{Å}$ et les angles $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma=120^\circ$ avec une taille moyenne des nanoparticules d'environ $105 (2)\text{Å} = 10.5\text{ nm}$.

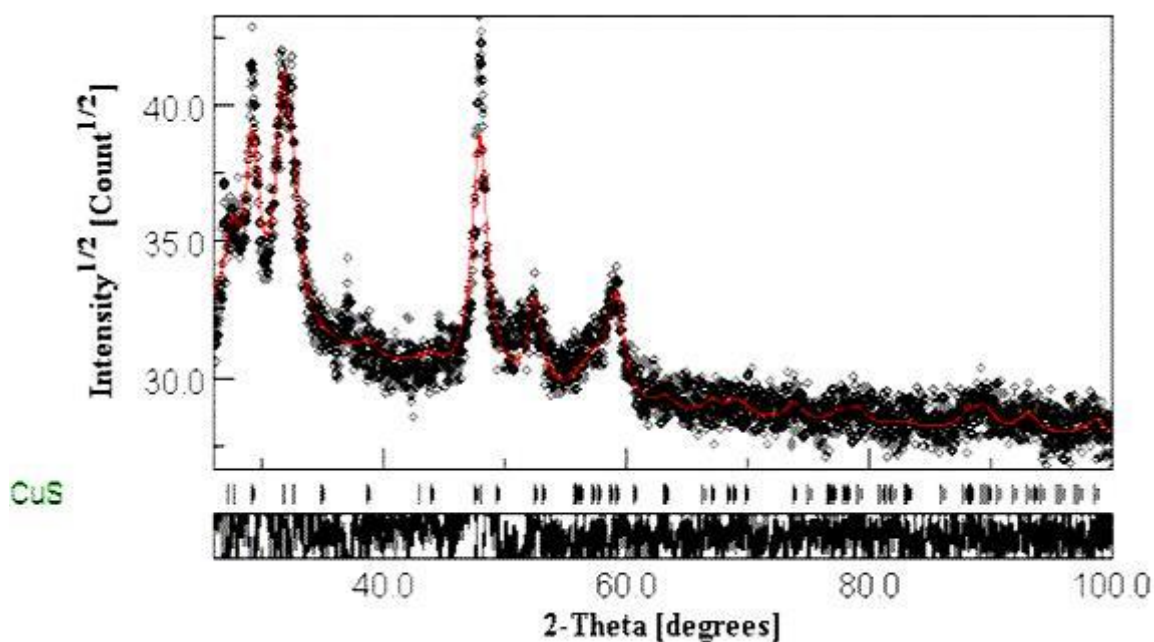


Figure III .5 : Les cercles noirs représentent le spectre expérimental de diffraction des rayons X des nanoparticules de CuS. En rouge le spectre de diffraction simulé à partir d'un fichier (cif) et après affinement par MAUD d'une structure cristallographique initiale de groupe d'espace $P6_3/mmc$ (n°194).

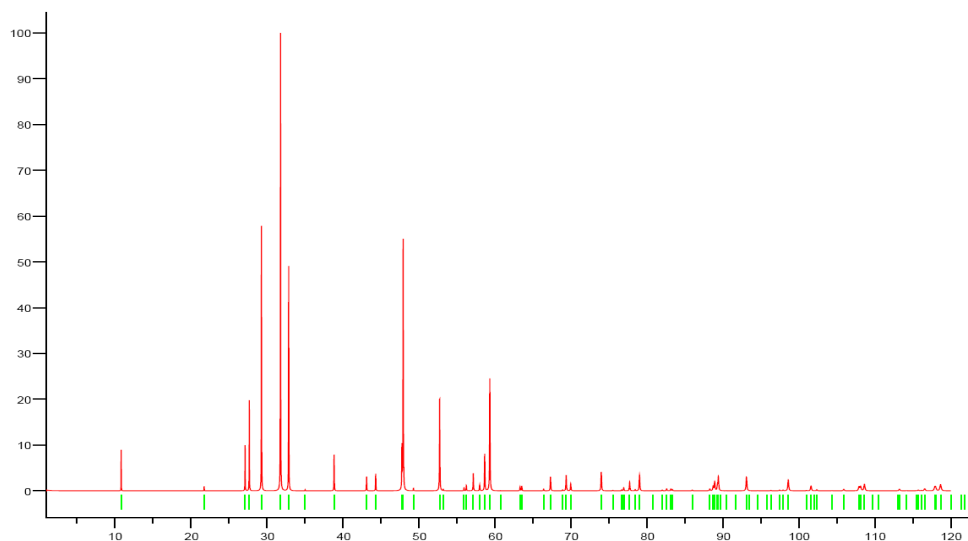
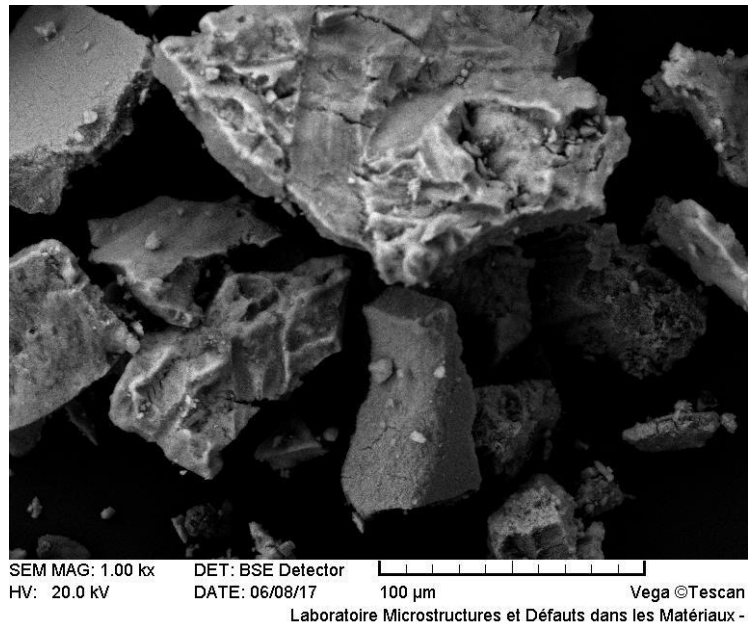


Figure III.6 : Diagramme théorique de la structure monoclinique de CuS de groupe d'espace $P6_3/mmc$ (n°194), représenté par le programme VESTA de la structure cristallographique. (Voir le site Crystallographic Open Database).

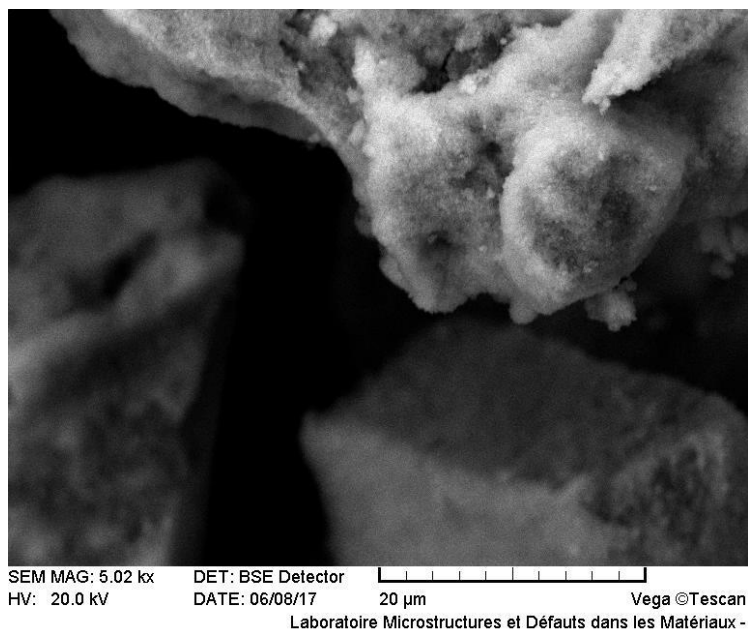
III.2.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) des nanoparticules de CuS synthétisées sans EDTA

Afin d'explorer d'autres propriétés liées à la structure des nanoparticules de CuS synthétisées avec et sans la présence de la molécule d'EDTA, telles que la morphologie et l'état de surfaces, une étude complémentaire a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les observations effectuées par microscopie électronique à balayage sur la poudre contenant les nanoparticules de CuS synthétisées sans EDTA confirment parfaitement leur formation en très petite taille. En effet, les images des deux figures III.7 et III.8 prises à plusieurs échelles de grossissement ($100\mu\text{m}$, $20\mu\text{m}$ et $10\mu\text{m}$) montrent clairement une poudre de nanoparticules de CuS extra-fine.

Ce résultat est en parfait accord avec le résultat obtenu à partir des spectres de diffraction des rayons X, taille d'environ 10 nm de diamètre. Il faut noter qu'il est impossible d'estimer la taille des nanoparticules avec une bonne précision à partir de ces images MEB. Cette structure extra-fine des nanoparticules nécessite une caractérisation par microscopie électronique en transmission (MET).

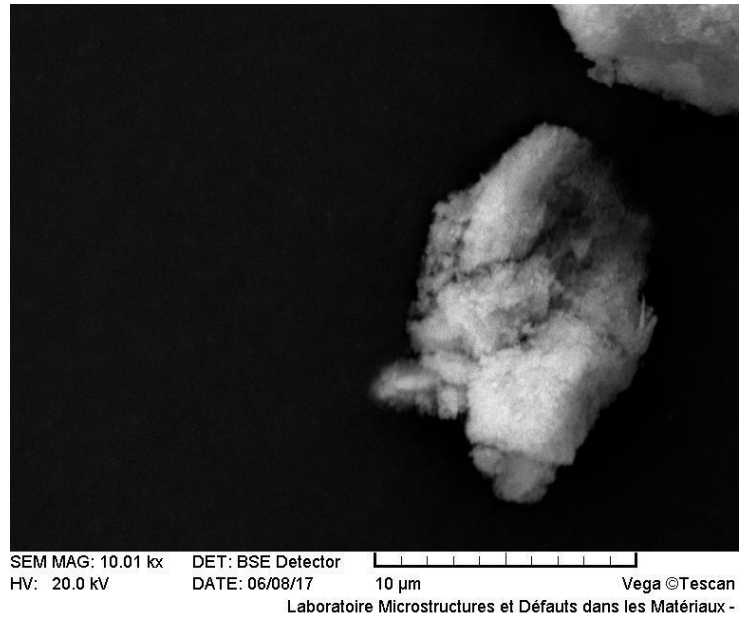


(a)

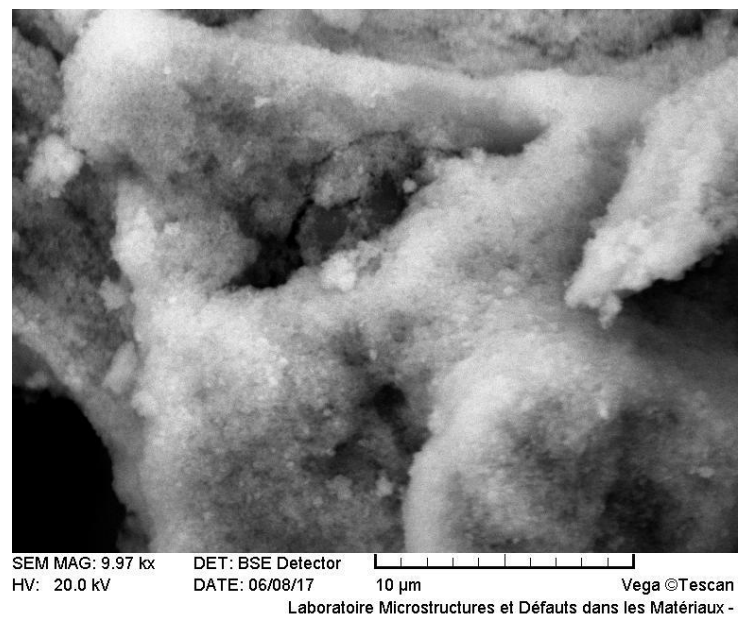


(b)

Figure III.7 : Images de microscopie électronique à balayage (MEB) des nanoparticules de CuS synthétisées sans EDTA.(a) 100μm, (b) 20μm.



(a)



(b)

Figure III.8 : Images de microscopie électronique à balayage (MEB) des nanoparticules de CuS synthétisées sans EDTA.(a) et (b) 10μm.

III.3. Nanoparticules de CuS synthétisées en présence de l'EDTA

Dans cette partie expérimentale nous allons étudier l'effet de l'EDTA sur les différentes propriétés physiques des nanoparticules de CuS.

III.3.1. Propriétés optiques des nanoparticules de CuS en présence de l'EDTA: suivi de la formation par spectrophotométrie UV-Visible

La figure III.9 illustre les spectres d'absorption des toutes petites nanoparticules de CuS formées en présence de l'EDTA. Ils montrent la formation de la bande d'absorption caractéristique aux nanoparticules de CuS entre 300 nm et 360 nm. Le premier spectre pris entre 0 et 15 seconde montre une large bande formée entre 300 et 360 nm. Nous observons clairement que le déplacement de cette bande vers le rouge est très faible et traduit l'effet de la molécule d'EDTA sur la croissance de ces nanoparticules. La présence de cette molécule ralentie la formation des nanoparticules grande taille. Dans ces conditions de synthèse en présence d'EDTA, les nanoparticules de CuS sont stables pendant plusieurs heures.

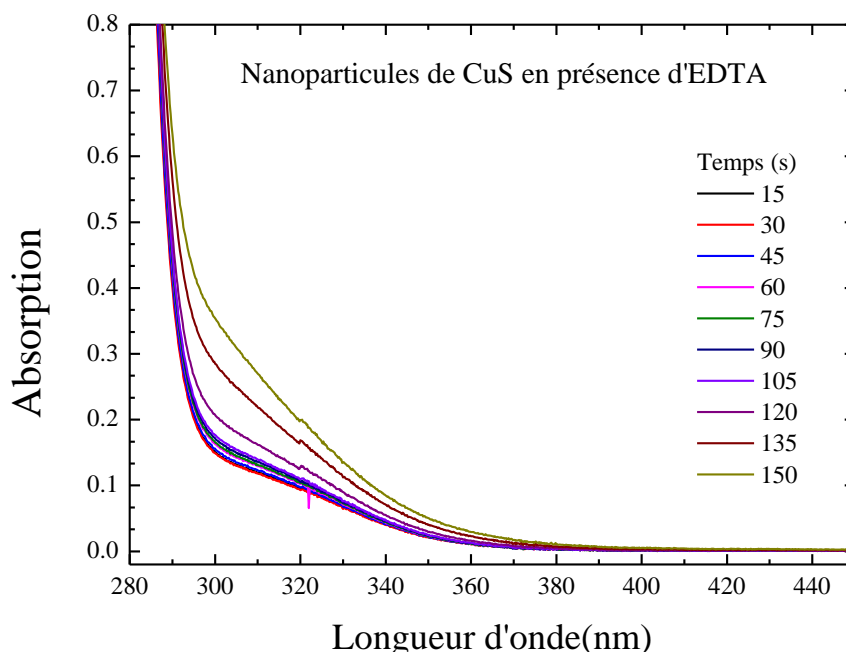


Figure III.9 : Spectres d'absorption des nanoparticules de CuS formées en présence de l'EDTA (2 μ l).

La figure III.10 illustre l'effet de la molécule d'EDTA sur les propriétés optiques des nanoparticules de CuS. Les spectres enregistrés entre 0 et 150 secondes présentent une très faible évolution de l'absorbance entre 300 et 360 nm. À cette forte concentration d'EDTA les nanoparticules de CuS se forment puis très rapidement la croissance est freinée.

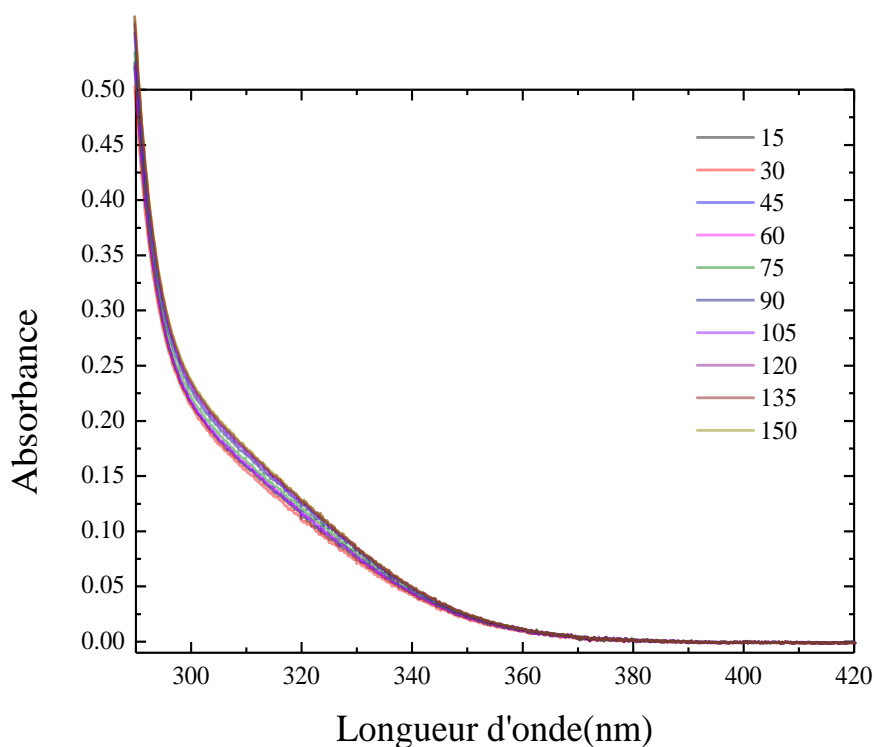


Figure III.10 : Spectres d'absorption des nanoparticules de CuS formées en présence de l'EDTA (10µl).

III.3.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) des nanoparticules de CuS synthétisées en présence de l'EDTA

Les deux figures III.11 et III.12 illustrent les spectres de diffraction des rayons X des nanoparticules de CuS synthétisées en présence d'EDTA, avec 5ml et 10ml, enregistrés et affinés par la méthode de Rietveld. L'analyse par le programme MOUD qui utilise la méthode d'affinement de Rietveld confirme la structure hexagonale des nanoparticules de CuS de groupe d'espace $P6_3/mmc$ (n°194).

Les paramètres de mailles sont respectivement :

- **Avec 5 ml EDTA** : $a=b=3,777$ (1) Å et $c=16,384$ (4) Å ainsi que $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma=120^\circ$ avec une taille moyenne des nanoparticules estimée à 98 (1) Å = $9,8$ nm.
- **Avec 10 ml EDTA** : $a=b=3,783$ (2) Å et $c=16,394$ (4) Å ainsi que $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma=120^\circ$ avec une taille moyenne des nanoparticules estimée à 88 (1) Å = $8,8$ nm.

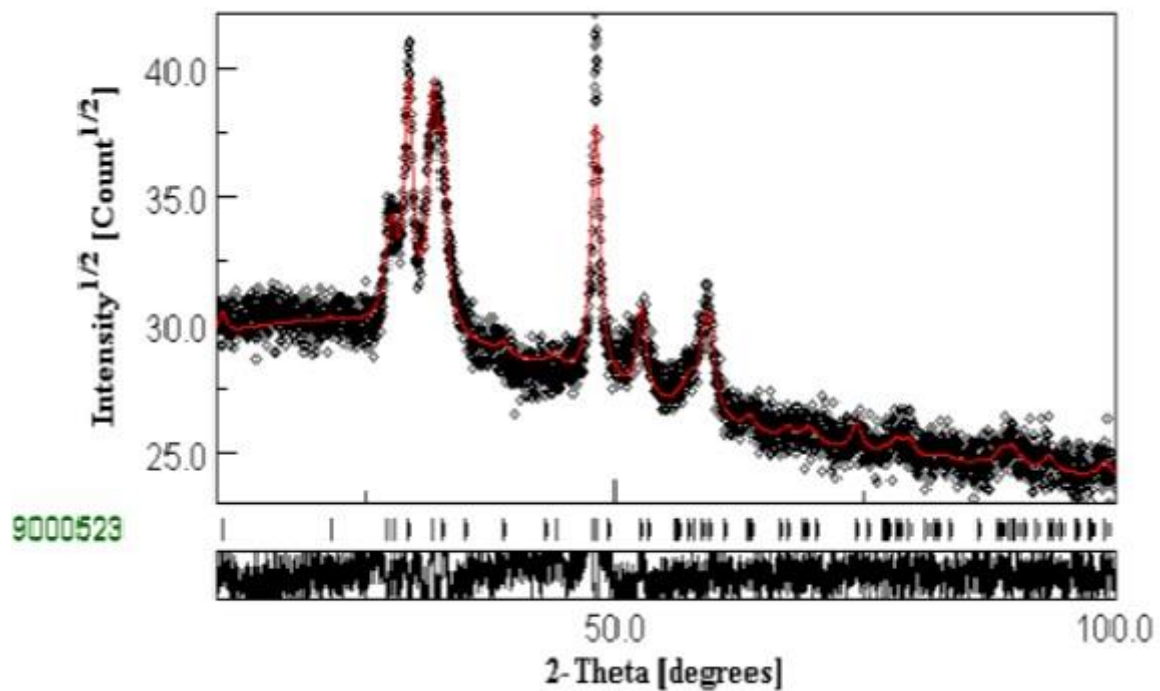


Figure III.11 : Les cercles noirs représentent le spectre expérimental de diffraction des rayons X des nanoparticules de CuS en présence d'EDTA (5ml). En rouge le spectre de diffraction simulé à partir d'un fichier (cif) et après affinement par MAUD d'une structure cristallographique initiale de groupe d'espace $P6_3/mmc$ (n°194).

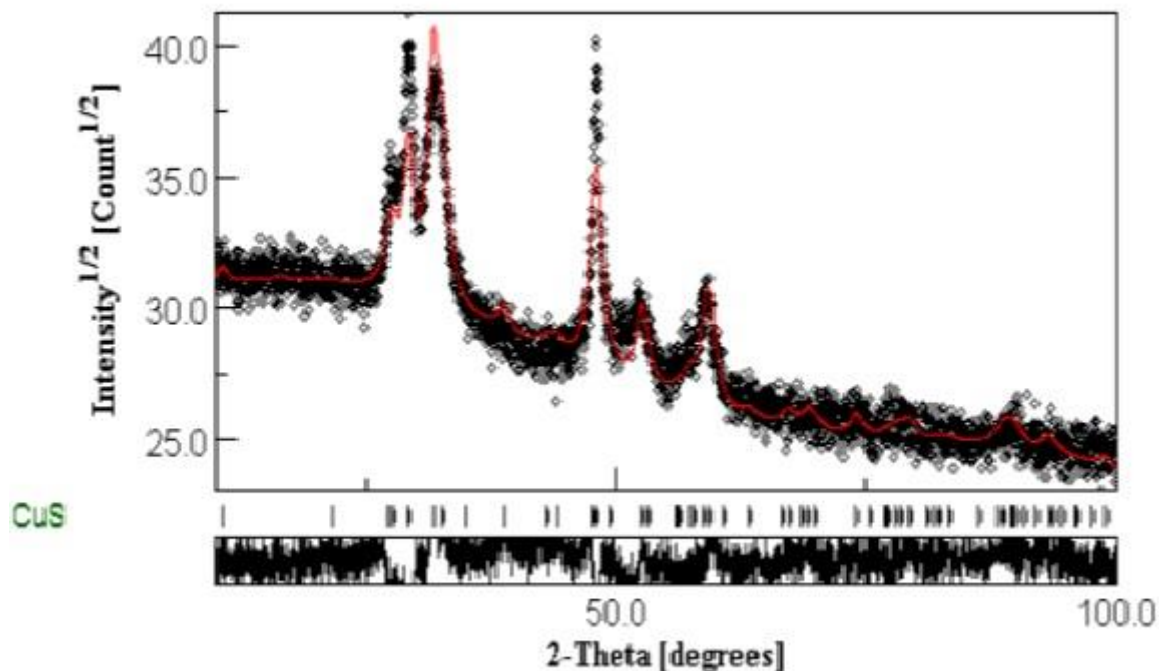
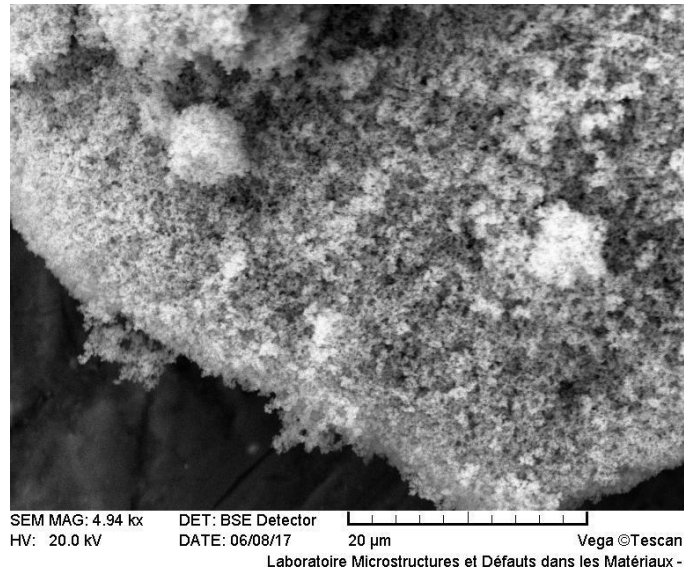


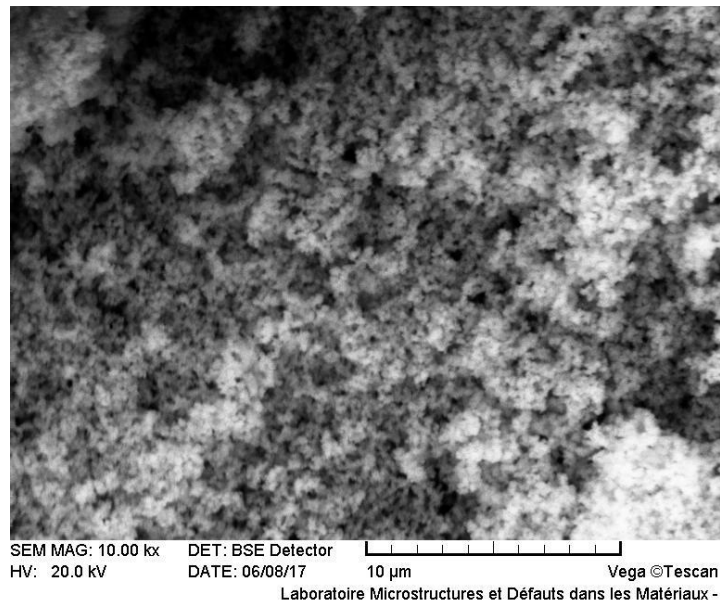
Figure III.12 : Les cercles noirs représentent le spectre expérimental de diffraction des rayons X des nanoparticules de CuS en présence d'EDTA (10ml). En rouge le spectre de diffraction simulé à partir d'un fichier (cif) et après affinement par MAUD d'une structure cristallographique initiale de groupe d'espace $P6_3/mmc$ (n°194).

III.3.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) des nanoparticules de CuS synthétisées en présence de l'EDTA

Les observations par microscopie électronique à balayage effectuées sur la poudre des nanoparticules de CuS synthétisées en présence de 10 ml d'EDTA montrent la formation de nanoparticules de forme sphérique, figure III.13b prise à une échelle de 10 μm . à cette échelle, il n'est pas possible d'estimer la taille moyenne des nanoparticules et de d'observer l'état de surface.



(a)



(b)

Figure III.13 : Images de microscopie électronique à balayage (MEB) des nanoparticules de CuS synthétisées en présence de l'EDTA (10ml).(a) 20µm, (b) 10µm.

III.3.4. Caractérisation par infrarouge des nanoparticules de CuS synthétisées en présence de l'EDTA

Cette analyse a été effectuée au sien du laboratoire de pédagogie du département chimie avec un spectrophotomètre infrarouge, en mode ATR, modèle cary 630 FTIR de Agilent Technologies. Les différentes poudres de CuS 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 analyse.

Les deux figures III.14 présente les spectres infrarouges pris entre 400 et 4000 cm^{-1} des nanoparticules CuS sans et avec molécules organiques. Les spectres de la poudre de CuS montrent que la bande observée à 1045 cm^{-1} disparaît avec la présence de l'EDTA. Ceci veut dire que cette molécule modifie l'état de surface des nanoparticules de CuS. Le tableau III.1 regroupe les différentes bandes infrarouges de la poudre des nanoparticules de CuS préparées sans et avec la molécule de l'EDTA. Les bandes non observées est probablement à cause de la présence de la molécule d'eau.

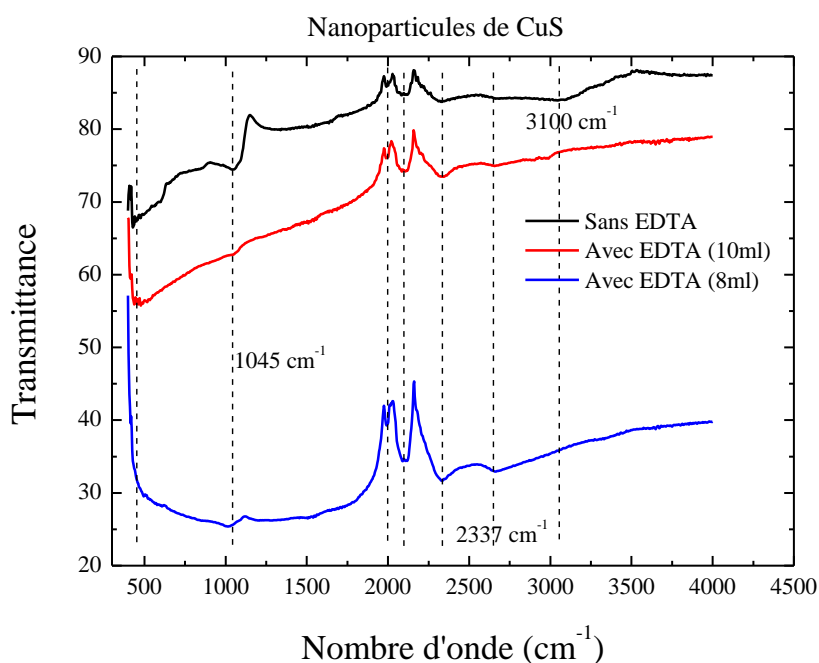


Figure III. 14 : Spectres infrarouges de CuS sans et avec EDTA (5 ml, 10 ml)

Tableau III.1 : Les différentes bandes de vibration de la poudre des nanoparticules de CuS préparées sans et avec EDTA.

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Liaison correspondante
1045	C-C, S-O 1000-1250 C-O 1000-1300 C-N 1000-1400
621	Cu-S
1435	C-H 1425-1470 N-H
1561	C=C 1550-1650
1645	C=O 1600-1800
2105	C≡C C≡N

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés optiques, structurales et vibrationnelles des nanoparticules de sulfure de cuivre (CuS) en présence d'Éthylène Diamine Tétracétique (EDTA). Les nanoparticules formées de CuS cristallisent dans la structure hexagonale de groupe d'espace P6₃/mmc (n°194). L'étude effectuée par UV-visible de ces nanoparticules au cours de leur formation a permis d'observer le déplacement de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde indiquant leur croissance. Les résultats de la diffraction des rayons X obtenus sur les différentes poudres montrent l'effet de l'EDTA sur la taille finale des nanoparticules, elle passe d'environ 10,5 nm sans présence d'EDTA à environ 8,8 nm pour 10ml. Les observations effectuées par microscopie électronique à balayage sont en parfaite accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X et par affinement Rietveld.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans notre travail, nous avons étudié l'effet de l'EDTA sur les propriétés optiques, structurales et vibrationnelles de nanocristaux de semi-conducteurs de sulfure de cuivre (CuS). Les précurseurs utilisés sont le sulfate d'argent (CuSO_4) et le Thioacétamide ($\text{CH}_3(\text{S})\text{NH}_2$) ainsi que l'Éthylène Diamine Tétra-Acétique (EDTA) comme agent stabilisant (EDTA). La méthode utilisée dans la synthèse a permis, en présence d'EDTA, la formation des nanoparticules de CuS de taille inférieure à 10 nm.

La spectrophotométrie UV-visible a permis d'observer les bandes d'absorption caractéristiques de chaque solution de CuS analysée dans les gammes ultraviolette et visibles pour suivre leur croissance et l'évolution de leurs propriétés optiques. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) nous a permis d'identifier la phase cristallographique hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$ (N°194) des nanoparticules de CuS formées. Les observations effectuées par microscopie électronique à balayage confirment la formation, en présence de l'EDTA à fortes concentrations (10ml), d'une poudre ultrafine des nanoparticules de CuS. Les analyses par infrarouge (FTIR) ont permis d'identifier les liaisons chimiques situées entre 400 et 4000 cm^{-1} .

La présence de molécules organiques, Ethylène Diamine Tétra-Acétique (EDTA), lors de la formation des nanocristaux de CuS synthétisées à des concentrations élevées conduit à une diminution de taille par rapport à celle des nanoparticules formées sans la molécule organique d'EDTA. La taille moyenne des nanoparticules de CuS est estimée à 10,5 nm. Les résultats obtenus par diffraction des rayons X montrent qu'en présence de l'EDTA la taille finale des nanoparticules peut être contrôlée par la concentration de cette molécule.

En perspective, la synthèse de nanocristaux de CuS peut être étendue à d'autres molécules organiques afin de les stabiliser à des tailles très réduites et d'améliorer considérablement leurs propriétés optiques.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[01] Nadine Millot, nanoparticules et pédiatre, thèse doctorat, Département Nanosciences, UMR 6303 CNRS/Université de Bourgogne

[02] SYLVIE DEL BUCCHLA, JEAN-CLAUDE JUMAS ET MAURICE, contribution à l'étude de sulfure d'étain (II) : Affinement de la structure de SnS, université des sciences et technique du Languedoc Montpellier, 1981.

[03] KENZA KAMLI, Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique: Effet des sources d'étain, université de Constantine, mémoire master, 2013,44, 45,47.

[04] Cécile Bouet, Synthèse et caractérisation de nano plaquettes Semi-conductrices : contrôle des dimensions, de la forme et de la composition, thèse doctorat Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2013 ,17

[05] BERROUAL NADIA, Caractérisation structurale et optique des nano-cristaux des semi-conducteurs GaAs et TiO₂ inclus dans les monocristaux de KCl et de KBr, mémoire master, université MENTOURI CONSTANTINE, 2005,13

[06] ABDELALI AOUINA, ROLE DU RAYONNEMENT DANS L'ELABORATION ET L'ETUDE DE NANOAGREGATS SEMI CONDUCTEURS DE ZnS, mémoire master, MENTOURI CONSTANTINE.

[07] I. Wang, Thèse de doctorat, Université Josèphe Fourier Grenoble1 (2002).

[08] Amine MEZNI, Synthèse et Caractérisation de Nanoparticules Métalliques Vers la Nanomédecine, thèse doctorat, université Toulouse, 2013,15.

[09] RABIA-BEN AHMED SAÏDA, composants optoélectronique, e-science.

- [10] Ayadi Brahim, « caractérisation et choix d'un schéma de traitement du minerai cuivre-fer de DOUAMIS (OUENZA) » ; Mémoire de magister, 2009-2010.
- [11] RESCOLL Centre Technologie, Dossier Technique, Sol-gel
- [12] T. Ben Nasr , H. Maghraoui-Meherzi , H. Ben Abdallah , R. Bennaceur , First principles calculations of electronic and optical properties of Ag₂S. *Journal of Alloys and Compounds*, 67, 2015.
- [13] Yejun Zhang, Controlled Synthesis of Ag₂S Quantum Dots and Experimental Determination of the Exciton Bohr Radius, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123 China, 2014, 4918.
- [14] HARIECHE BARKAHOUM, Etude des propriétés optiques des nano-cristaux du semi-conducteur CdS dispersés dans des films minces du polymère polystyrène et de la silice SiO₂, mémoire master université de Constantine, 2006, 10, 11.
- [14] A. El Hajji et S.Zaydoun, « spectroscopie infrarouge », cours, master sciences analytique,
- [15] Um5a_fsr/ Filière SMC /Cours de Spectroscopie/ Chapitre III/ F.GUEDIRA
- [16] J Am Chem Soc, A Chelator-Free Multifunctional (⁶⁴Cu)-CuS Nanoparticle Platform for Simultaneous Micro-PET/CT Imaging and Photothermal Ablation Therapy, 2011.
- [17] N. R. Mathews et autre, Synthesis of CuS nanoparticles by a wet chemical route and their photocatalytic activity Mou Pal, Universidad Nacional Autónoma de México, 2015.
- [18] R.SHEELA CHRISTY*, J. THAMPI THANKA KUMARAN , PHASE TRANSITION IN CuS NANOPARTICLES, Research centre, *Journal of Non-Oxide Glasses*. Vol. 6 Department of Physics, N. M. C. College, Marthandam, Tamil Nadu, India2014.
- [19] Melle. BEKHBEKH SOUHILA, Etude structurale par la méthode de Rietveld des précurseurs de faible stabilité thermique, mémoire master université de Constantine, 2012.

Résumé :

Ce travail traite la synthèse et l'étude des propriétés optiques, structurales et vibrationnelles de nanoparticules de CuS en absence et en présence de molécules organiques (EDTA). La caractérisation par diffraction des rayons X ainsi que les observations effectuées par microscopie électronique à balayage confirment la formation de la structure hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$ (N°194) de taille inférieure à 10 nm. Les différents résultats obtenus par spectrophotométrie UV-visible et d'infrarouge montrent que la présence de l'EDTA a un effet majeur sur les propriétés optiques des nanoparticules et leurs surfaces.

Abstract :

In this work we investigate the synthesis and the optical, structural and vibrational properties of CuS nanoparticles with and without the presence of EDTA molecules. The X-ray diffraction characterization and scanning electron microscopy (SEM) observations confirm the formation of CuS nanoparticles in hexagonal structure with space group $P6_3/mmc$ (N°194) and size lower than 10 nm. The UV-visible and infrared spectra show that the EDTA molecules play a fundamental role on the optical properties and their surface.

Mots clés:

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