

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA-BEJAIA



Département de PHYSIQUE

Mémoire de Master

Spécialité: physique des matériaux

Thème

**Propriétés optiques et structurales des nanoparticules
d'Ag₂S synthétisées par voie chimique**

Présenté par

Mlle. BORDJIHANE Lydia

Soutenu le:12/10/2020

Devant le Jury composé de:

CHELOUCHE	Azzedine	Professeur	Président
OUHENIA	Salim	Professeur	Examineur
SOUICI	Abdelhafid	MCA	Rapporteur

Année Universitaire : 2019/2020

Remerciements

Tout d'abord je tiens à remercier le bon *Dieu* tout puissant de m'avoir donné la force et la volonté d'accomplir ce modeste travail.

Je remercie mon encadreur Monsieur *Souici Abdelhafid*, pour m'avoir suivi durant mon travail de mémoire, pour ses conseils précieux et la compétence de son encadrement.

Je voudrais remercier tous les membres du jury, pour avoir accepté d'être des examinateurs de ce mémoire.

Je remercie tout particulièrement les enseignants qui ont contribué à ma formation durant l'année théorique et pendant la réalisation de ce travail.

Je tiens vivement à remercier tous mes amies et mes camarades pour leur aide morale durant toute la période de préparation.

Je tiens vivement à exprimer mes remerciements à mon conjoint Anis Bengana pour l'aide précieuse qu'il m'a rapporté pendant la réalisation de ce mémoire.

Enfin mes remerciements s'adressent à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Ce mémoire est dédié spécialement à ma chère mère et mon père. Qu'Allah vous bénisse dans toute la vie avec plein de bonheur et de bonne santé. Je vous aime trop !!

A mon seul et unique frère Sami, je te souhaite toute la réussite.

A ma petite sœur Nadjette je te souhaite la réussite dans votre baccalauréat.

Et pour finir, évidemment, un merci tout spécial pour mon conjoint, Anis bengana, et Merci pour votre support dans les moments plus durs et surtout merci pour votre patience lors des moments où j'ai été trop absorbé dans mes études. Vous me donnez la force d'avancer, vous donnez un sens à mon existence... bref, vous êtes la véritable lumière dans ma vie.

Table des Figures

Chapitre I

Figure I.1 : Ordre de grandeur des tailles de quelques créatures biologiques.....	02
Figure I.2: Le nanomètre vs le mètre.....	03
Figure I.3 : Diagramme énergétique schématique des matériaux conducteurs, semi conducteur et isolant. (ΔE = Ecart énergétique entre deux bandes (ou band gap en anglais) BC = bande de conduction ; BV = bande de valence.....	04
Figure I.4 : Evolution de la densité d'état avec la taille.....	06
Figure I.5 : Rapport surface/volume augmente à l'échelle nanométrique.....	07
Figure I.6: Structure Zinc blende.....	08
Figure I.7: les structures Wurtzite et Rocksalt.....	08
Figure I.8 : réseau triclinique primitif de l'espace tridimensionnel.....	09
Figure I.9 : Structure de bande de GaAs.....	10
Figure I.10 : Processus d'absorption.....	11
Figure I.11.b : (a) gap direct, (b) gap indirect.....	12
Figure I.12 : Processus d'émission.....	13
Figure I.13 : Cristaux de sulfure d'argent (acanthite) à l'état naturel.....	14
Figure I.14 : Structure monoclinique d'Ag ₂ S(N°14).....	15
Figure I.15 : Structure monoclinique d'Ag ₂ S(N°11).....	15
Figure I.16: Structure orthorhombique d'Ag ₂ S (N° 19).....	16
Figure I.17: Structure cubique d'Ag ₂ S (N° 229).....	16
Figure I.18 : Structure en bande d'énergie dans le cas d'Ag ₂ S.....	17
Figure I.19: Spectres d'absorption et d'émission des nanoparticules d'Ag ₂ S de taille d'environ 4.993 ± 0.732 nm de diamètre.....	18

Chapitre II

Figure II.1 : Représentation schématique de la croissance des nano-cristaux en trois phases(1) Nucléation, (2) Croissance et (3) Mûrissement d'Ostwald.....	22
--	----

Figure II.2 : Solutions mères de sulfate d'argent et de thioacétamide de concentration 0.01M.....	25
Figure II.3 : Précipité d'Ag ₂ S formé 5 jours après	26
Figure II.4 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV visible	28
Figure II.5 : spectrophotomètre de type SPECORD 200 PLUS du laboratoire de physique département physique, université Bejaia	29
Figure II.6 : Plans atomique d'un cristal.....	30

Chapitre III

Figure III.1 : spectre d'absorption des solutions thioacétamide et sulfate d'argent.....	31
Figure III.2 : spectres d'absorption de solution d'Ag ₂ S.....	33
Figure III.3 : Evolution de l'absorption des nanoparticules d'Ag ₂ S en cours de formation à plusieurs longueurs d'ondes	34
Figure III.4 : Représente $(\alpha h\nu)$ en fonction de $(h\nu)$ pour estimer le gap de nano-cristaux Ag ₂ S.....	36
Figure III.4 : diffractogramme expérimentale du sulfure d'argent Ag ₂ S.....	37
Figure III.5 : Diagramme théorique de la structure monoclinique d'Ag ₂ S de groupe d'espace P2 ₁ /n (n°14).....	38
Figure III.6.a) représentation de la maille.....	40
Figure III.6. b) représentation des polyèdres.....	40

Liste Des Tableaux :

Tableau I.1 : Propriétés physique du l'Ag ₂ S.....	14
Tableau II.1 : Les produits utilisés dans la synthèse	24
Tableau II.2 : Les masses utilisés dans la synthèse	25
Tableau III.1 : Taille des nano-cristaux d'Ag ₂ S calculé par différents plans de diffraction	39

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....01

Etude bibliographique

Chapitre I : Propriété physique des cristaux semi-conducteurs d'Ag₂S

I.1. Définition des nanoparticules.....	02
I.2. Généralités sur les semi-conducteurs.....	03
I.2.1 Les nanocristaux colloïdaux de semi-conducteur.....	05
I.3. Propriétés optiques des semi-conducteurs.....	05
a. Confinement quantique.....	05
b. Rapport surface/volume	06
I.4. Propriétés structurales des semi-conducteurs.....	07
a. Structure Zinc Blende.....	07
b. La constante de maille.....	09
I.5. Propriétés électroniques des semi-conducteurs.....	09
I.6. Propriétés optiques des semi-conducteurs	10
I.6. 1 Le processus d'absorption	11
a. L'absorption dans un semi-conducteur gap direct.....	11
b. L'absorption dans un semi-conducteur gap indirecte.....	11
c. Le coefficient d'absorption.....	12
I.6. 2 Le processus d'émission	13
I.7 Propriétés physiques du semi-conducteur de sulfure d'argent (Ag ₂ S).....	14
I.7.1. Propriétés structurelles d'Ag ₂ S.....	15
I.7.2. Propriétés électroniques : structure de bande.....	17

I.7.3. Propriétés optiques des nanoparticules d'Ag ₂ S : Absorption et émission	18
I.8 Domaines d'applications de semi-conducteur de sulfure d'argent (Ag ₂ S).....	19
Conclusion.....	19

Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques de caractérisation des nano-cristaux d'Ag₂S

II.1. Méthodes de synthèse des nanoparticules de semi-conducteur.....	20
a. Synthèse chimique	20
b. Lyophilisation et atomisation.....	20
c. Méthode de coprécipitation.....	21
d. Méthode sol-gel.....	21
II.2. Mécanisme de formation des nanocristaux.....	22
a. Nucléation-croissance des nanocristaux	22
b. Mûrissement	23
c. Croissance	23
II.3. Synthèses par voie chimique des nanoparticules de semi-conducteur Ag ₂ S	23
II.3.1. Produit chimique et matériel utilisés	24
II.3.2. Protocole de synthèse.....	25
II.4. Manipulation.....	26
a. Synthèse de nano-cristaux d'Ag ₂ S sans stabilisant.....	26
b. Mécanisme de formation des nanoparticules d'Ag ₂ S.....	26
II.5. Techniques de caractérisation des nanoparticules de semi-conducteur Ag ₂ S	27
II.5.1. Spectrophotométrie	27
II.5.2. Diffraction par rayons-X (DRX)	29
Conclusion	30

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des nanocristaux d'Ag₂S

III.1 Discussion les résultats obtenus par la technique Spectrophotomètre UV-Visible	31
a. Etude des propriétés optiques des nanoparticules d'Ag ₂ S.....	31
b. Estimation du gap des nanoparticules d'Ag ₂ S.....	34
III.2. Discussion les résultats obtenue par la technique Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	37
a. Etude des propriétés structurale des nanoparticules d'Ag ₂ S.....	37
b. Taille des nanoparticules d'Ag ₂ S	39
Conclusion générale.....	41
Références.....	42
Annexe.....	45
Résumé	

Introduction générale

Introduction générale

Ces dernières années, les semi-conducteurs de chalcogénures de taille nanométrique ont attiré l'attention en tant que composantes de la nanotechnologie, principalement en raison de leurs propriétés physiques et chimiques, fortement dépendantes de leur forme et de leur taille. L'Ag₂S se trouve parmi les chalcogénures les plus importants en raison de ses propriétés optoélectroniques uniques. Il a été largement étudié en raison de ses nombreuses applications potentielles dans les dispositifs optiques et électroniques, entre autres, les détecteurs infrarouges, les cellules photoconductrices, les capteurs de champ magnétique et les photoconducteurs, [1–2].

Les nanoparticules semi-conductrices possèdent des propriétés différentes de celles du matériau à l'état massif. En raison de la diminution de la taille, les niveaux d'énergie présentent un spectre discret qui est intermédiaire entre celui de l'atome et celui de la structure de bande.

L'Ag₂S est un matériau semi-conducteur efficace en raison de son coefficient d'absorption élevé et d'une bande interdite directe d'environ 0,9~1,05 eV. En plus, il subit une transition de phase structurelle au-dessus de 183 ° C.

Ce travail a pour objectif la synthèse et la caractérisation des cristaux semi-conducteurs d'Ag₂S par voie chimique. Nous nous sommes intéressés tout d'abord à la synthèse des nanoparticules d'Ag₂S sans l'un agent stabilisant, molécules organiques, puis aux différentes propriétés physiques de ses nanoparticules.

Ce manuscrit est structuré en trois chapitres. Dans le premier chapitre nous sommes intéressés à l'étude théorique des propriétés électroniques, optiques des semi-conducteurs et plus particulièrement le semi-conducteur d'Ag₂S. Le deuxième chapitre est consacré aux à la méthode de synthèse et aux différentes techniques de caractérisation. Pour cette étude nous avons utilisé la spectrophotométrie UV- Visible, la diffraction des rayons-X (DRX) et la caractérisation par spectrophotométrie infrarouge en mode ATR. Enfin, le troisième chapitre, sera consacré à la présentation et la discussion des différents résultats obtenus, suivie par une conclusion générale et perspectives.

Chapitre I

Propriétés physiques des cristaux de semi-conducteur d'Ag₂S

I.1. Les nanoparticules

Les nanoparticules sont des nano-objets dont les trois dimensions sont comprises entre un et cent nanomètres. La forme des nanoparticules n'a aucune importance dans cette définition seule la taille est considérée. Ainsi, il existe des nanoparticules de forme sphérique, allongée et aussi bien amorphe que cristalline. Certaines méthodes de synthèse, par exemple les torches à plasma, produisent dans certains cas des nano-objets à l'état vitreux. On peut également citer les fullerènes qui sont d'une forme cristalline particulière du carbone pur. Certains fullerènes tels que les « buckyballs » sont d'une forme sphérique et peuvent être qualifiés de nanoparticules. La figure I.1 illustre l'ordre de grandeur des tailles de quelques créatures biologiques.

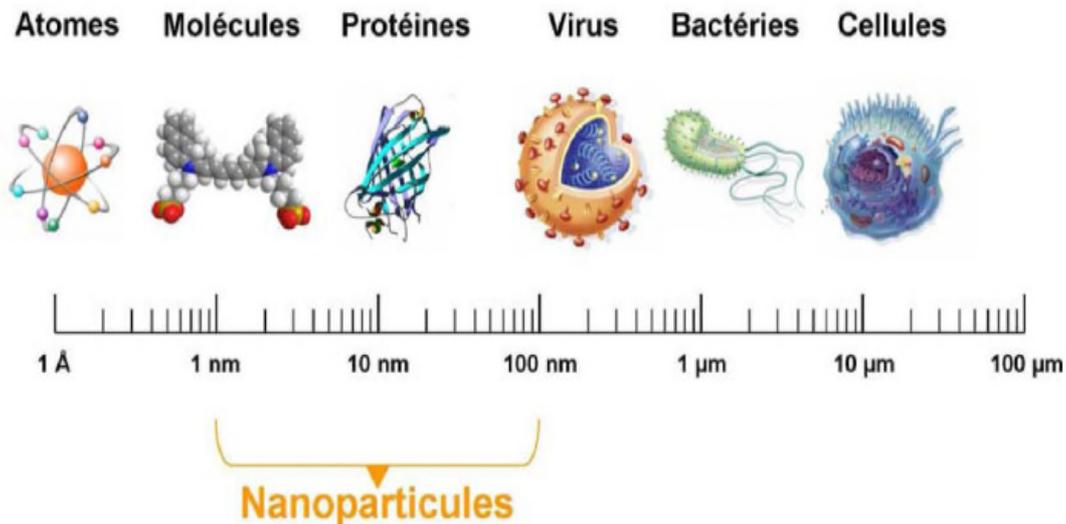


Figure I.1 : Ordre de grandeur des tailles de quelques créatures biologiques [3].

Qu'est que le nanomètre ?

Le nanomètre (1nm = 10⁻⁹ m), soit un milliardième du mètre, est l'unité du monde des nanosciences et des nanotechnologies, figure I.2.

Un nanomètre, c'est environ :

- 500 000 fois plus petit que l'épaisseur du trait de stylo à bille.
- 30 000 fois plus petit que l'épaisseur d'un cheveu.
- 100 fois plus petit que la molécule d'ADN.

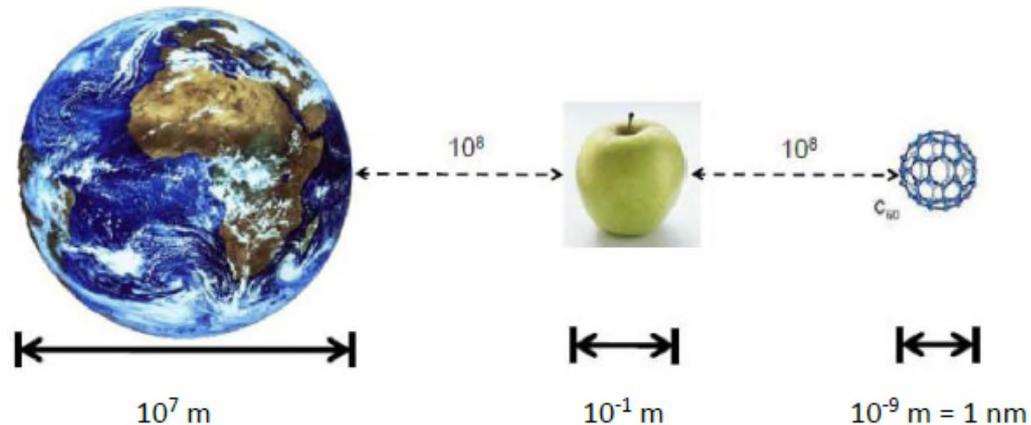


Figure I.2 : Le nanomètre vs le mètre [4].

I.2. Généralités sur les semi-conducteurs

Le comportement des matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants est décrit par la théorie des bandes. Ce modèle stipule qu'un électron dans un matériau pourra prendre diverses valeurs énergétiques regroupées en bandes permises séparées entre elles par des niveaux d'énergie non permis regroupés en bandes interdites, figure I.3. Parmi les bandes permises, deux d'entre elles jouent un rôle bien particulier [5] :

- La bande de valence (BV) est la bande permise la plus haute en énergie complètement remplie d'électrons.
- La bande de conduction (BC) est la bande permise la plus basse en énergie vide ou partiellement remplie d'électron.

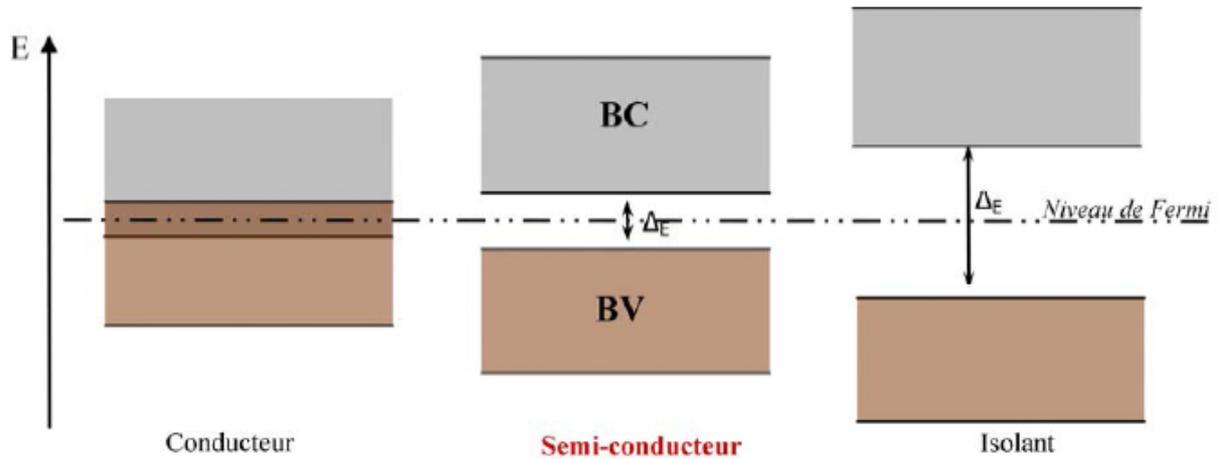


Figure I.3 : Diagramme énergétique des matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants.

(ΔE = Ecart énergétique entre deux bandes, ou band gap en anglais)

BC = bande de conduction et BV = bande de valence [6].

Remarque :

- Le niveau de Fermi est une caractéristique propre à un système, c'est le niveau de plus haute énergie occupée par les électrons du système à la température de 0°K.
- Les matériaux conducteurs possèdent des BC et BV qui se chevauchent permettant une conductivité électrique sans apport d'énergie. C'est le cas de la plupart des métaux de transition comme le fer ou le cuivre.
- Les matériaux semi-conducteurs nécessitent un apport d'énergie ΔE , figure I.3, suffisant pour exciter un électron de la BV vers la BC. Le silicium est le matériau de ce type le plus utilisé industriellement, son énergie de bande interdite est de 1,12 eV.

La seule différence entre matériaux semi-conducteurs et isolants est que l'énergie requise est tellement importante que les électrons ne franchissent pas la bande interdite, empêchant ainsi la conduction (par exemple, l'énergie de bande interdite du diamant est de 5,2 eV).

L'énergie apportée à l'électron pour assurer son transport de la BV à la BC peut se faire sous diverses formes : application d'un potentiel, chaleur ou encore lumière. Nous allons par la suite nous intéresser à l'énergie apportée sous forme de photons. En effet, le semi-conducteur possède la capacité d'absorber un photon ayant une énergie suffisante pour permettre le

passage de l'électron d'un niveau à l'autre. Cet électron peut alors revenir à son niveau d'origine en libérant l'énergie sous la forme d'un autre photon.

Energie d'un photon est exprimée selon la loi reliant énergie et la longueur d'onde donnée par la relation ; $E=hc/\lambda$, pour laquelle E est l'énergie associée au photon, h : la constante de Planck, c : la célérité de la lumière dans le vide et λ : la longueur d'onde associée au photon [7].

I.2.1. Les nanocristaux colloïdaux de semi-conducteur

Les nanocristaux de semi –conducteurs de quelques nanomètres de diamètre (appelés aussi « quantum dots ») sont des matériaux inorganiques dont les trois dimensions sont de l'ordre du nanomètre. Ces structures cristallines sont typiquement constituées de 100 à 10000 atomes. La principale caractéristique des nanocristaux semi-conducteurs (NCx), quantum dots (QDs), est la variation de la largeur de la bande interdite en fonction de la taille. En effet, si leur diamètre est inférieur au rayon de Bohr de l'exciton du matériau semi conducteur considéré, l'effet quantique de taille est important, c'est-à-dire, plus la taille est réduite la largeur de la bande interdite est grande [7-8].

I.3. Propriétés des semi-conducteurs

La transition des microparticules en nanoparticules entraîne un certain nombre de changement dans les propriétés physiques. Les principaux facteurs qui contribuent à ces changements sont l'augmentation du rapport surface /volume et la taille de la particule se déplaçant dans le domaine du confinement des porteurs de charges où les propriétés sont contrôlées par le confinement quantique. Les principaux facteurs par lesquels les matériaux nanométriques peuvent être distingués des matériaux macroscopiques sont :

a. Confinement quantique :

À l'échelle nanométrique les niveaux d'énergie électronique deviennent discrets, c'est-à-dire qu'il y a une densité finie d'états, en raison du confinement de la fonction d'onde électronique à la dimension physique des particules, figure I.4. Ce phénomène est appelé « **confinement quantique** ». Dans ce cas, le diamètre de la particule est de même ordre de grandeur que la longueur d'onde de la fonction d'onde électronique. Lorsque la taille des matériaux est à l'échelle nanométrique, leurs propriétés électroniques et optiques s'écartent considérablement de celle du matériau massif.

Les niveaux d'énergies deviennent discrets à l'échelle nanométrique. Lorsque la taille des particules semi-conductrices est grande par rapport à sa longueur d'onde de Broglie. L'effet quantique de taille est complètement négligeable. Dans cet état, la bande interdite reste inchangée, c'est-à-dire à son énergie d'origine en raison de l'état d'énergie continue. Par contre, pour des dimensions décroissantes, le spectre continu se transforme à un spectre énergétique discret, généralement à l'échelle nanométrique. Dans cette situation, la largeur de la bande interdite dépend de la taille. Expérimentalement, lorsque la taille de la particule diminue jusqu'aux tailles nanométriques, un décalage vers le bleu de la bande d'absorption optique est observé [9-10].

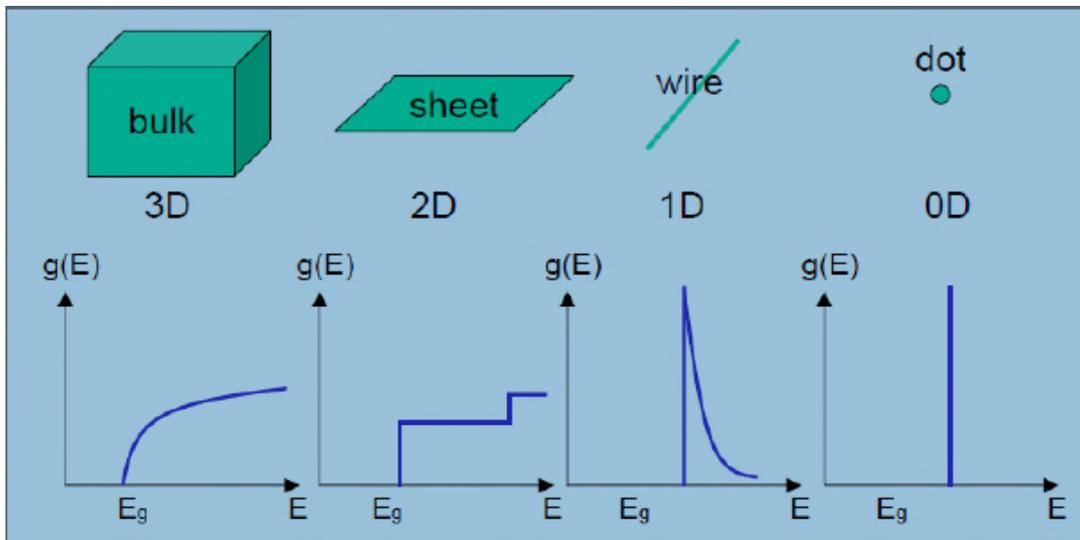


Figure I.4 : Evolution de la densité d'état avec la taille.

b. Rapport surface/volume:

L'effet du rapport surface/volume sur les propriétés physiques des nanoparticules semi conductrices est un concept important pour comprendre la physique à l'échelle nanométrique des matériaux. C'est un paramètre complémentaire à la compréhension de l'effet de la taille sur les propriétés et les comportements des porteurs de charges dans le domaine des nanosciences. De nombreuses propriétés nouvelles que le matériau présente à l'échelle nanométrique résultent de l'effet de taille et le rapport surface/volume (SA/V). Lorsque les réactions ont lieu à la surface d'un élément chimique d'un matériau, plus le rapport surface/volume est grand, la réactivité est importante, figure I.5.

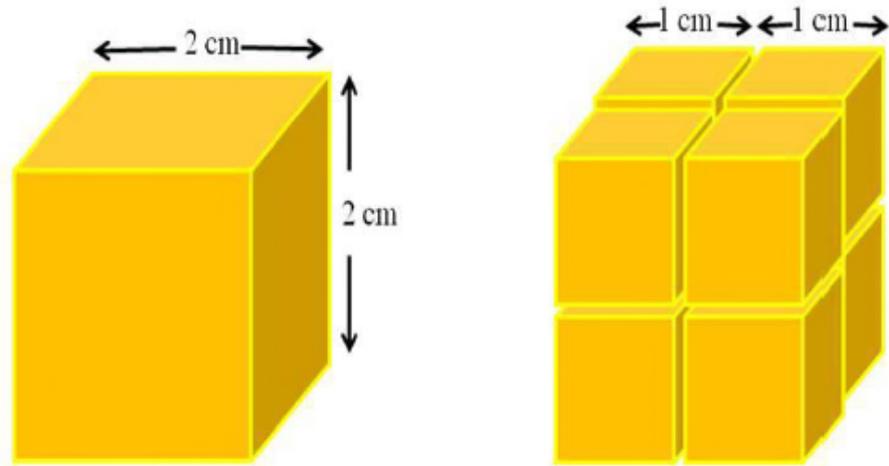


Figure I.5 : Rapport surface/volume augmente à l'échelle nanométrique.

I.4. Propriétés structurales des semi-conducteurs

Les matériaux semi-conducteurs sont exclusivement des solides cristallins. Leurs propriétés électroniques, optiques, mécaniques et thermiques sont donc liées à la géométrie particulière que représentent l'arrangement des atomes au sein du matériau, le réseau cristallin. L'état cristallin se distingue des autres états solides par le fait que, les atomes s'organisent suivant un ordre bien défini. Cet état est engendré par la répétition périodique d'atomes ou de groupement d'atomes, de même nature ou de nature différente, appelé motif du cristal ou maille, suivant les trois directions de l'espace et qui permet, par translation, de générer la structure cristalline. Le résultat est un ensemble ordonné de noyaux et d'électrons liés entre eux par des forces essentiellement coulombiennes. En général, les semi-conducteurs cristallisent dans l'une des structures suivantes : structure Diamant, structure Zinc Blende (cubique), structure Wurtzite (hexagonale), structure Rochesalt (NaCl) [11-12].

a. Structure Zinc Blende

La plupart des matériaux semi-conducteurs binaires ont une structure Zinc-Blende (ZB). Cette structure qui s'apparente à celle du diamant, est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, figure I.6.

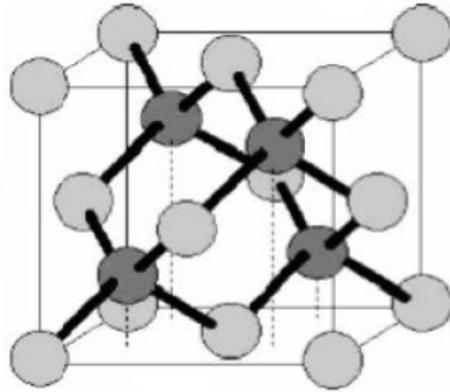
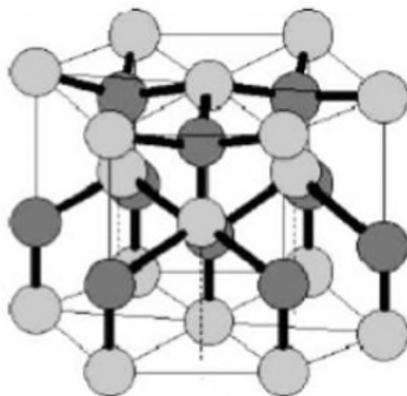


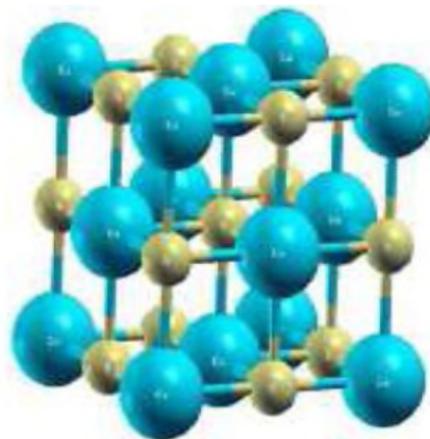
Figure I.6 : Structure Zinc blende.

Comme nous pouvons le voir sur la figure I.6 la maille blende revient à une structure cubique à faces centrées dans laquelle les sites tétraédriques sont tous occupés, soit une multiplicité de 8 atomes par maille, dont autant de cation que d'anions. Le rôle des deux ions étant symétriques, la maille blende se décompose donc en deux sous-réseaux cubiques à faces centrées imbriqués, décalés d'un quart de la grande diagonale du cube. L'un étant occupé par l'anion, tels que P, As ou Sb, l'autre par le cation, tels que Al, Ga ou In [13].

Il existe aussi des semi-conducteurs qui cristallisent dans la structure Wurtzite (hexagonale) ou Rock-Salt (NaCl). Les deux structures sont présentées dans la figure I.7 suivante :



La structure Wurtzite



La structure Rocksalt

Figure I.7 : les structures Wurtzite et Rocksalt.

b. La constante de maille

La maille cristalline est définie par trois paramètres (a , b , c) et par trois angles qu'ils font entre eux comme c'est présenté par la figure I.8. Suivant les valeurs relatives de six grandeurs on définit les différentes structures cristallines.

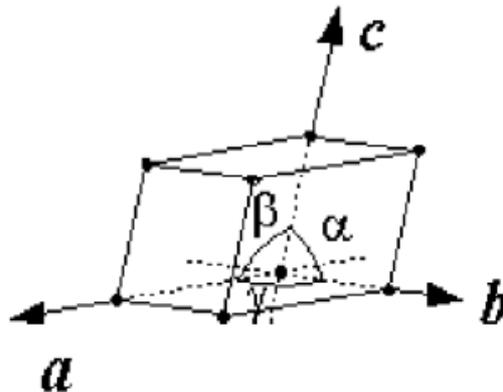


Figure I.8 : Réseau triclinique primitif de l'espace tridimensionnel.

La constante de maille est définie comme étant la distance séparant deux mailles consécutives, notée a . La détermination de la constante de maille est la première étape à faire pour déterminer la structure d'un cristal. La connaissance de cette constante de maille permet de calculer la densité des atomes et donc également la densité électronique, il peut varier en fonction de la température et de la pression [13-14].

I.5. Propriétés électroniques des semi-conducteurs III-V

Les matériaux semi-conducteurs III-V ont huit électrons par cellule unitaire contribuant aux liaisons chimiques. Les autres électrons n'interviennent pas dans les propriétés optiques des hétérostructures. Les orbitales de type s et p de chaque atome comme exemple le gallium Ga hybrident avec les orbitales des atomes d'arséniure As et forment des liaisons covalentes tétraédrique de type sp^3 : 4 orbitales liantes et 4 orbitales antillanités. Les quatre orbitales liantes donnent lieu à quatre bandes d'énergie, chacune deux fois dégénérée de spin, et forment la bande de valence. Cette bande est pleinement occupée par des électrons à $T=0\text{k}$ dans le cas semi-conducteur parfait. Les quatre autres orbitales antillanités donnent naissance à quatre bandes supérieures et forment la bande de conduction qui est inoccupée et séparée de la bande précédente par une bande d'énergie interdite de largeur E_g (gap). Pour les semi-conducteurs à gap direct, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au point Γ . Cependant les semi-conducteurs à gap indirect, le maximum de

la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne correspondent pas au même vecteur d'onde \vec{k} . Les propriétés électroniques des semi-conducteurs sont gouvernées par celles des électrons qui sont soumis à un potentiel périodique généré par les ions situés aux nœuds du réseau cristallin. Dans un cristal infini les porteurs de charges sont libres de se mouvoir suivant les trois directions de l'espace et le vecteur d'onde \vec{k} de l'électron peut prendre toutes les valeurs possibles dans la première zone de Brillouin [15-16].

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possible pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde. On les représente donc dans l'espace réciproque. Pour simplifier, dans les directions de plus haute symétrie de la première zone de Brillouin. Elle se décompose en bande de conduction la plus haute, la bande de valence la plus basse, et la bande interdite qui les sépare. Cette dernière détermine principalement les propriétés de transport du semi-conducteur, figure I.9 [17].

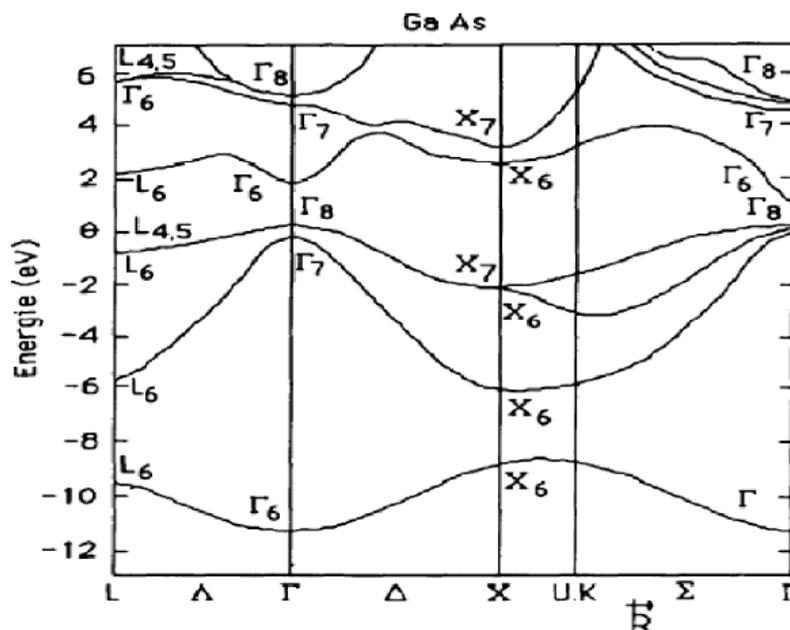


Figure I.9 : Structure de bande de GaAs.

I.6. Propriétés optiques des semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont caractérisés par leur bande interdite. Des niveaux interdits pour les électrons séparant deux ensembles de niveaux permis aux électrons, la bande de conduction complètement vide à 0k et la bande de valence pleine à 0k. La nature du gap joue un rôle fondamental dans l'interaction du semi-conducteur avec un rayonnement électromagnétique et par suite dans le fonctionnement du composant optoélectronique. Le semi-conducteur

présente des propriétés optoélectroniques remarquables qui leur confèrent une place tout à fait importante dans la technologie moderne [18-19].

I.6. 1. Le processus d'absorption

L'absorption optique dans le semi-conducteur est expliquée par un échange d'énergie des photons incidents vers les électrons de la bande de valence, provoquant leur excitation vers les niveaux d'énergie de la bande de conduction, figure I.10 [20].

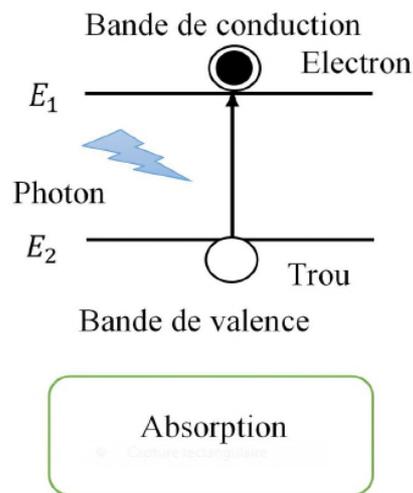


Figure I.10 : Processus d'absorption [20].

a. L'absorption dans un semi-conducteur à gap direct

Quand le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence coïncident dans l'espace du vecteur d'onde \vec{k} , il s'agit d'un gap direct et les transitions inter bandes s'effectuent verticalement, la figure I.11(a).

b. L'absorption dans un semi-conducteur à gap indirect

Dans le processus d'absorption indirect la largeur minimale de la bande interdite fait intervenir des électrons et des trous séparés par un vecteur d'onde non négligeable, figure I.11(b). Dans ce cas une transition directe correspondante à la largeur minimale de la bande interdite ne peut satisfaire à la condition de conservation du vecteur d'onde, ce processus fait intervenir en plus de l'électron et du photon, un phonon [21].

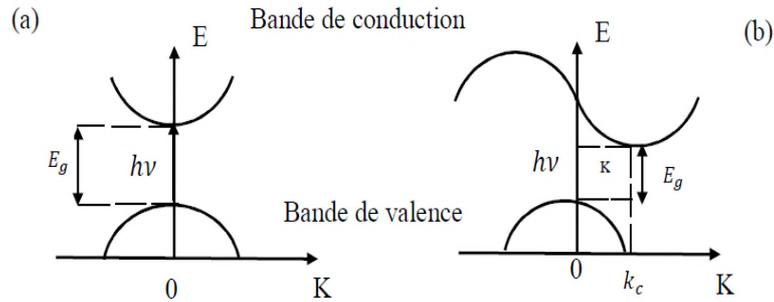


Figure I.11 :(a) gap direct (b) gap indirect

c. Le coefficient d'absorption

L'interaction entre les photons et les électrons se traduit par le coefficient d'absorption. Ce coefficient relié au nombre de photons absorbés par unité d'épaisseur du matériaux en fonction de la longueur d'onde, l'intensité de l'onde électromagnétique traversant le semi-conducteur est donnée par :

$$I = I_0 + \exp(-\alpha z) \quad (\text{I.1})$$

Ou

- α : est le coefficient d'absorption du semi-conducteur,
- I_0 : l'intensité du faisceau incident,
- Z : la profondeur.

Les semi-conducteurs à gap direct

Dans un semi-conducteur à gap direct le coefficient d'absorption des photons d'énergie supérieur au gap ($h\nu > E_g$) [21] est donné par :

$$\alpha(h\nu) = A \times (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{I.2})$$

Où ;

A : est une constante.

Les semi-conducteurs à gap indirect

Pour les semi-conducteurs à gap indirect, le coefficient d'absorption relatif à l'absorption d'un phonon d'énergie E_{ph} s'écrit :

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_{ph})}{e^{\frac{E_{ph}}{kT} - 1}} \quad (\text{I.3})$$

Le coefficient d'absorption relatif à l'émission d'un phonon d'énergie E_{ph} s'écrit :

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_{ph})}{1 - e^{-\frac{E_{ph}}{kT}}} \quad (I.4)$$

I.6. 2. Le processus d'émission

Dans le processus inverse à l'absorption, l'électron dans la bande de conduction se recombine avec un trou dans la bande de valence pour générer un photon (figure I. 12). Ces deux procédés sont d'une importance évidente pour les dispositifs de détection de lumière et d'émission de lumière. Ces processus sont contrôlés par les lois de conservation.

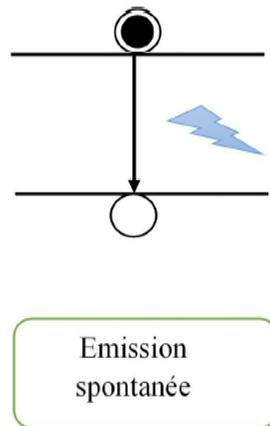


Figure I.12 : Processus d'émission.

Conservation de l'énergie

Dans le processus d'absorption et d'émission, l'énergie finale des électrons E_f est exprimée en fonction de leur énergie initiale E_i comme suit :

Pour l'émission : $E_f = E_i - h\nu \quad (I.5)$

Pour l'absorption : $E_f = E_i + h\nu \quad (I.6)$

Avec $h\nu$ l'énergie du photon.

Conservation de la quantité de mouvement

En plus de la conservation de l'énergie, on a aussi besoin de conserver le moment efficace k pour les électrons et le système de photons. La valeur k_{ph} du photon est donnée par équation suivant :

$$K_{ph} = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (I.7)$$

En raison de la conservation de valeur k, dans le semi-conducteur où la bande de valence et les bande de conduction sont à la même valeur $k=0$, les semi-conducteurs à gap direct, les transitions optiques sont fortes. Dans les matériaux indirects comme le si, Ge, etc., les transitions optiques sont très faibles près des bandes, car elles nécessitent l'aide de vibrations du réseau pour satisfaire la conservation de valeur k [22].

I.7. Propriétés physiques du semi-conducteur de sulfure d'argent (Ag_2S)

La masse moléculaire du sulfure d'argent est de l'ordre de 247.80 g avec 87.06 % d'argent(Ag) et 12.94 % de Soufre (S). L'essentiel des propriétés physiques de ce chalcogénure est résumé dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.1: Propriétés physiques du Ag_2S [23].

Formule brute :	Ag_2S
Masse atomique (u):	247.802
Couleur :	Gris de plomb noir
Clivage :	[001], [110]
Éclat:	Métallique
Système cristallin	Monoclinique
Transparence:	Opaque
Point de fusion :	825 °C
Densité (g/cm^3):	7,246
Magnétisme:	Aucun
Radioactivité:	Aucune



Figure I.13 : Cristaux de sulfure d'argent, acanthite, à l'état naturel [24].

I.7.1. Propriétés structurales d'Ag₂S

Le sulfure d'argent « Ag₂S » est un semi-conducteur de couleur noire. Il est formé par des liaisons ioniques établies entre les cations métalliques d'argent (Ag⁺) et les anions de Sulfure (S²⁻). Le sulfure d'argent cristallise dans différents systèmes cristallographiques, tels que monoclinique, l'orthorhombique et le cubique. L'argent est insoluble dans la plupart des solvants, mais il est dégradé par les acides forts. Le sulfure d'argent présente une liaison covalente, car il est composé d'argent (électro-négativité de 1,98) et de soufre (électro-négativité de 2,58) [25-26].

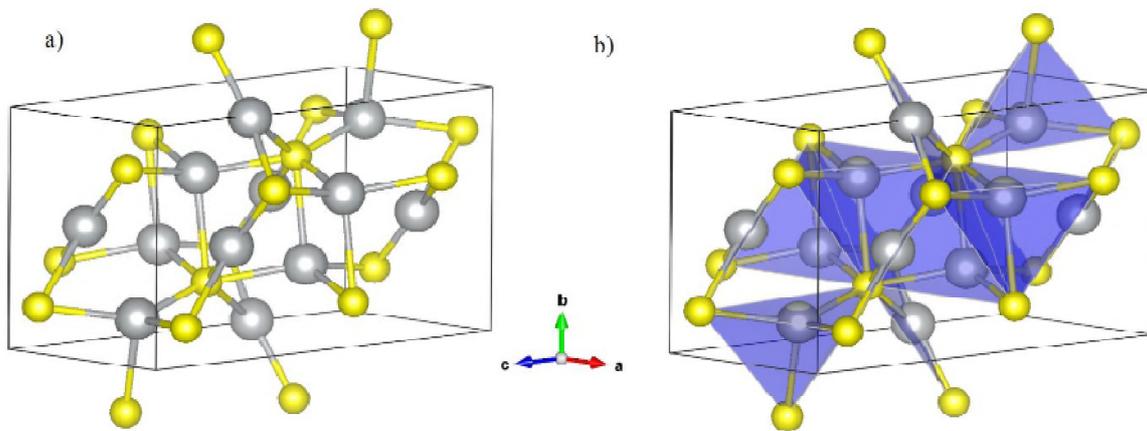


Figure I.14 : Structure monoclinique d'Ag₂S (*Ag sphères grises et S sphères jaunes*). a) Représentation de la maille. b) Représentation des polyèdres. Groupe d'espace P2₁/c (N° 14) et les paramètres de maille : $a = 4.231\text{\AA}$, $b = 6.93\text{\AA}$, $c = 9.52\text{\AA}$ ainsi que $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 129.48^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. (Les deux atomes d'Ag et S occupent les sites 4e).

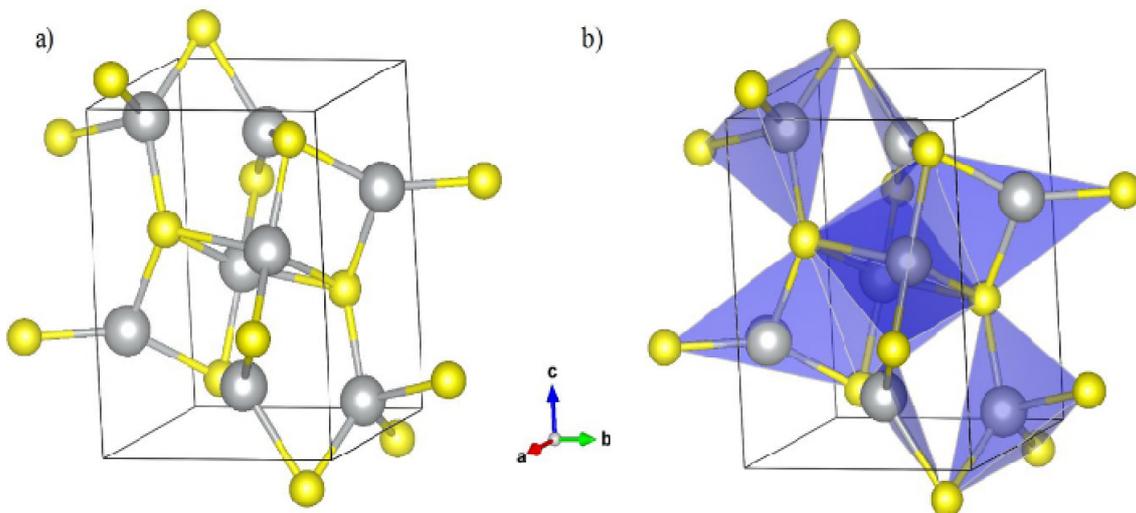


Figure I.15 : Structure monoclinique d'Ag₂S (N°11).

Une autre structure monoclinique d'Ag₂S la figure I.15. (Ag sphères grises et S sphères jaunes). a) Représentation de la maille. b) Représentation des polyèdres. Groupe d'espace P2₁/m(N° 11) et les paramètres de maille : $a = 4.126\text{\AA}$, $b = 6.698\text{\AA}$, $c = 7.838\text{\AA}$ ainsi que $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99.672^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. Les deux atomes d'Ag et S occupent les sites 4 e [27].

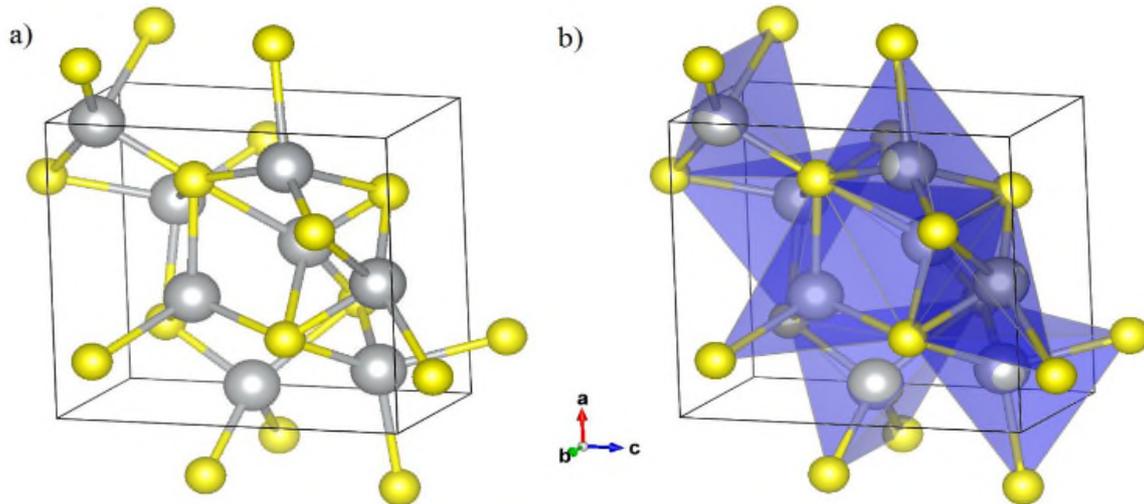


Figure I.16: Structure orthorhombique d'Ag₂S (N° 19).

Ag₂S cristallise également en structure orthorhombique, figure I.16. (Ag sphères grises et S sphères jaunes). a) Représentation de la maille. b) Représentation des polyèdres. Les deux atomes d'Ag et S occupent les sites 4a et le groupe d'espace P2₁2₁2₁(N°19), les paramètres de maille sont :

$$a = 6.7250\text{\AA}, b = 4.1479\text{\AA}, c = 7.29450\text{\AA}$$

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

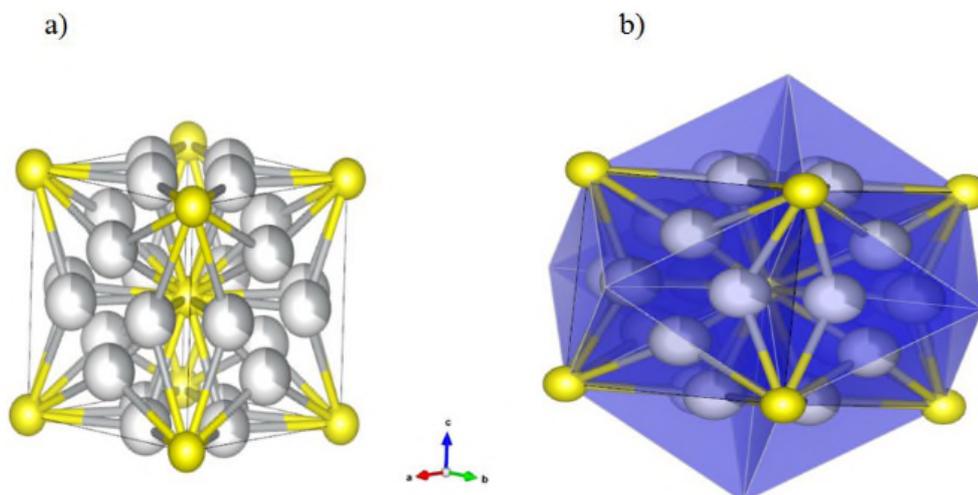


Figure I.17: Structure cubique d'Ag₂S (N° 229).

Structure cubique d'Ag₂S, figure I.17. (Ag sphères grises et S sphères jaunes). a) Représentation de la maille. b) Représentation des polyèdres. Le groupe d'espace (N°229) et les paramètres de maille sont : $a = b = c = 4.873\text{Å}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, Ag occupe le site $12d$ et S occupe le site $2a$ [27].

I.7.2. Propriétés électroniques d'Ag₂S : Structure de bande

A l'échelle nanométrique les propriétés électroniques d'un matériau changent considérablement ce qui induit à un confinement de l'énergie de liaison et l'énergie d'oscillateur de résonance de type exciton et aussi les propriétés optiques non linéaires des matériaux, c'est l'effet quantique de taille [28]. Les propriétés électroniques et optiques des nanoparticules de semi-conducteurs sont donc dues à leur structure électronique. L'Ag₂S est un semi-conducteur intrinsèque de la classe I-VI de la classification périodique des éléments. La structure électronique de chacun d'entre eux bien distinct, pour l'Ag ([Kr]5S²4d⁹), et pour le S ([Ne] 3S²3p⁶). Les interactions produites entre les orbitales de l'atome d'Ag et celles de soufre sont des interactions spin-orbite qui engendrent la dégénérescence de bande d'énergie. Le diagramme représenté par la figure I.11, illustre la structure en bande d'énergie dans le cas d'Ag₂S correspondante à la structure monoclinique de groupe d'espace P2₁/c, figure I.7. La largeur de la bande interdite E_g calculée pour une transition directe au point Γ , figure I.12, centre de la première zone de Brillouin est 1,2 eV qui est en très bon accord avec la valeur expérimentale ($E_g=1,1$ eV) [29-30].

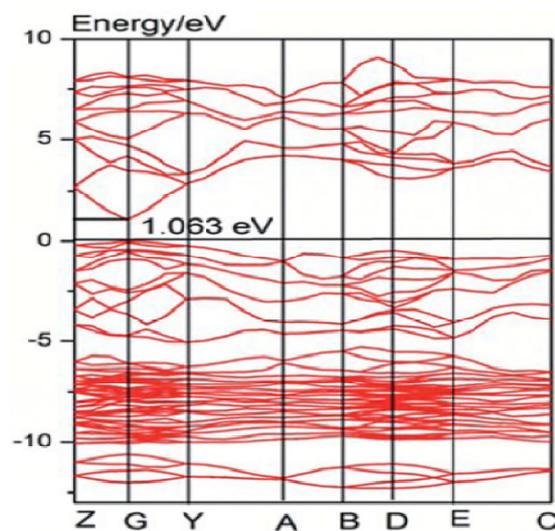


Figure I.18 : Structure en bande d'énergie dans le cas d'Ag₂S ;

I.7.3. Propriétés optiques des nanoparticules d'Ag₂S : Absorption et émission

L'absorption d'un photon dans les nanoparticules de semi-conducteur est un phénomène de transfère d'énergie du photon vers les nanoparticules. Les nanoparticules de semi-conducteurs sont caractérisées par une bande interdite plus large ($E_g = E_c - E_v$) supérieure au gap du cristal massif. Dans le cas d'Ag₂S massif, la bande d'absorption correspondante est située autour de 1130 nm ($E_g = 1,1$ eV). Lorsque la taille diminue, cas des nanoparticules, la bande d'absorption est observée dans la gamme visible indiquant un effet quantique de taille sur leurs propriétés d'absorption et d'émission. Il est évident que lorsque la largeur de la bande interdite augmente l'énergie nécessaire pour exciter un électron des niveaux de valence vers les niveaux de conduction de la nanoparticule augmente aussi. Ce déplacement de la bande d'absorption vers les petites longueurs d'ondes, appelée « bleu shift », est en étroite relation avec la taille de la particule et le degré de confinement des porteurs de charges, c'est-à-dire confinement faible ou fort.

La figure I.19 : représente les spectres d'absorption et d'émission des nanoparticules d'Ag₂S observée par MET de taille d'environ 4.993 ± 0.732 nm de diamètre. Les bandes d'absorption observées dans le visible sont situées autour de 550 et 700 nm alors que la bande d'émission autour de 750 nm [31].

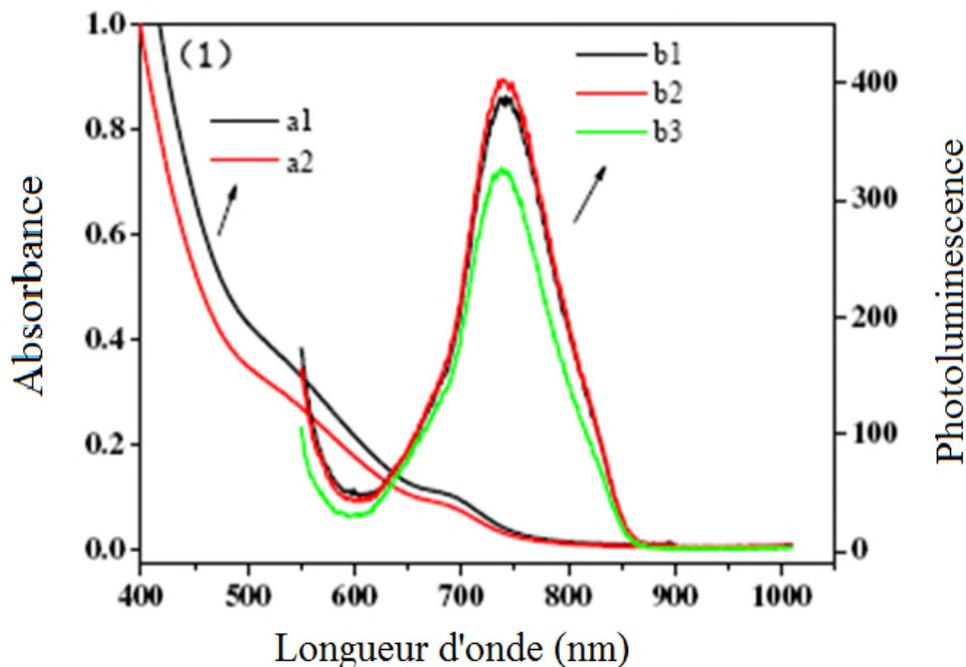


Figure I.19 : spectres d'absorption et d'émission des nanoparticules d'Ag₂S de taille d'environ 4.993 ± 0.732 nm de diamètre [31].

I.8.Domains d'applications de semi-conducteur de sulfure d'argent (Ag_2S)

Des efforts importants ont été investis dans la synthèse de nanocristaux de chalcogénure métallique en raison de leurs propriétés optiques séduisantes et de taille ajustable ainsi de leurs applications possibles dans divers domaines technologiques, notamment :

- Les diodes électroluminescentes,
- Les dispositifs photovoltaïques,
- Les marqueurs biologiques fluorescents,
- Cellules solaires et transistors.

Conclusion

Ce chapitre décrit une brève introduction aux nanosciences et aux nanotechnologies où nous avons illustré l'intérêt des propriétés physiques des semi-conducteurs et leurs importances en technologie. Et intérêt particulier est donné aux propriétés structurales, optiques et électroniques des nanoparticules d' Ag_2S ainsi qu'à leurs applications.

Chapitre II

Méthode de synthèse et techniques de caractérisation des nanocristaux d'Ag₂S

II.1. Méthode de synthèse des nanoparticules de semi-conducteurs

La formation en solution aqueuse des nanoparticules de semi-conducteurs repose sur la nucléation de la phase solide dans la solution. Dans le solvant, les éléments constitutifs de la particule ont des interactions entre eux plus fortes qu'avec le solvant dont ils tendent à se séparer. Le mécanisme de croissance consiste à former les monomères qui sont ensuite coalescent spontanément. La formation de nanoparticules de taille contrôlée ne peut être possible que si des agents complexant ou des ligands, minéraux ou organiques, sont capables de protéger les surfaces et empêchent leur croissance. Selon les propriétés souhaitées des nanoparticules, plusieurs méthodes d'élaboration ont été développées afin de permettre mieux contrôler la taille et la forme dans différents solvants [32].

a. Synthèse en solution

Dans ce milieu, le processus de croissance est essentiellement déterminé par son pH, les concentrations des réactifs et des ions précurseurs, généralement des ions métalliques. Durant la synthèse, l'ajout de molécules organiques permet le contrôle de cette phase de formation entre les réactifs et les ions. La taille finale des nanoparticules obtenues dépend non seulement des concentrations, mais aussi du pH et de la température du milieu dans lequel sont formées [33].

b. Lyophilisation et atomisation

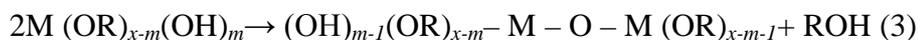
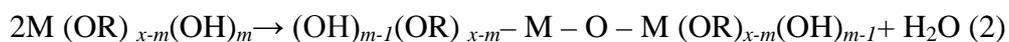
Lors du séchage par atomisation, des constituants appropriés dissous dans un solvant sont pulvérisés sous forme de fines gouttelettes dans une chambre chaude. Le solvant s'évapore instantanément, laissant derrière lui un mélange intime de réactifs qui, en chauffant à des températures élevées, donne le produit. Lors de la lyophilisation, les réactifs dans un solvant commun sont refroidis par immersion dans de l'azote liquide et le solvant est éliminé à basse pression.

c. Méthode de coprécipitation

Dans le procédé de coprécipitation, les cations métalliques nécessaires, pris sous forme de sels solubles, par exemple les nitrates, sont co-précipités à partir d'un milieu commun, généralement sous forme d'hydroxydes, de carbonates, d'oxalates ou de citrates [34-35]. En pratique, on peut prélever des oxydes ou des carbonates des métaux concernés avec un acide, généralement de l'acide nitrique, le réactif précipitant est ajouté. Le précipité formé après séchage est chauffé à la température requise dans une atmosphère contrôlée pour obtenir le produit final. De nombreuses cuprites supraconductrices ont été préparées par la méthode de coprécipitation [36]. La température de décomposition de ces précipités est généralement inférieure à celle des carbonates cristallins, des oxalates, etc. Une précipitation homogène peut donner un produit amorphe, non cristallin. Dans le cas de la méthode de coprécipitation, il est très difficile d'obtenir des poudres homogènes car, dans les systèmes multi-composants, divers composants précipitent à des valeurs de pH différentes. De plus, le précipité obtenu nécessite des calcinations à des températures plus élevées pour obtenir des poudres utiles.

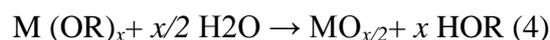
d. Méthode sol-gel

Cette méthode est basée sur les réactions inorganiques de polymérisation. Le processus sol-gel suit quatre étapes : l'hydrolyse, la polycondensation, le séchage et la décomposition thermique. Le précurseur (M) (métallique ou non-métallique) s'hydrolyse avec de l'eau ou de l'alcool suivant la réaction (1). Cette étape est suivie de la condensation, qui s'effectue soit en présence d'eau (réaction (2)) ou d'alcool (réaction (3)):



Où R est un radical organique

La réaction globale peut être exprimée par :



Selon le pH de la solution, par addition d'un acide ou d'une base, on peut favoriser l'hydrolyse de l'ion précurseur. Dans le cas du milieu acide, le précurseur réagit avec l'acide.



Après l'évaporation du solvant, la solution forme un gel. Dans le cas d'un solvant organique, des températures très élevées sont nécessaires pour sa décomposition. La taille des particules dépend des conditions opératoires telles que la composition de la solution, le pH et la température. Le contrôle de ces paramètres permet la formation de particules de taille désirée.

II.2. Mécanismes de formation des nanocristaux

Pour les systèmes les plus simples, la synthèse colloïdale peut être expliquée par la théorie de nucléation croissance établie par LaMer et Dinegar en 1950. Cette théorie mise en place avec la synthèse de nanoparticules de soufre à partir d'ions thiosulfate met en jeu trois phases pendant la réaction qui dépendent de la concentration en monomères dans la solution : nucléation, croissance et mûrissement. Les différentes étapes lors de la synthèse de nanocristaux sont mises en évidence dans la figure II.1 qui suit l'évolution de la concentration en monomères dans la solution au cours de la réaction.

a. Nucléation-croissance des nanocristaux

Quand la concentration en polymères augmente, la solution se sature en monomères jusqu'à atteindre un état métastable et une concentration critique à partir de laquelle il y a nucléation, c'est-à-dire formation de solide dans la solution. La nucléation est gouvernée par l'équilibre entre le gain d'énergie libre par unité de volume et entre le liquide et le germe (négligé car la phase solide est stable) et l'énergie nécessaire pour créer une interface solide-liquide (énergie de surface σ) [37].

L'énergie libre lors de la nucléation s'écrit :

$$\Delta G = 4\pi\sigma r^2 + 4\pi/3 Gvr^3 \quad (\text{II.1})$$

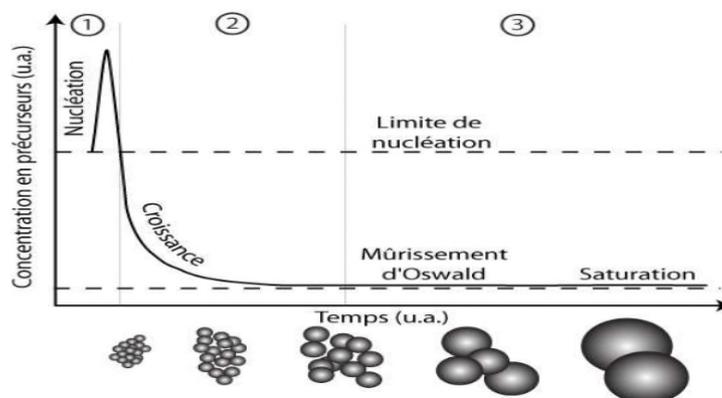


Figure II.1 : Représentation schématique de la croissance des nano-cristaux en trois phases (1) Nucléation, (2) Croissance et (3) Mûrissement d'Ostwald.

Le rayon critique est obtenu pour $d\Delta G/dr=0$ donc $r^*=-2\sigma/Gv$. Ce rayon critique r^* correspond au rayon minimal que les germes doivent atteindre pour devenir stables. Au-delà de ce rayon critique, la croissance des germes est favorable thermodynamiquement. Pour obtenir un échantillon homogène en taille, il est nécessaire de minimiser la durée de l'étape de nucléation pour arriver à un pic de nucléation. Ainsi, tous les germes sont formés en même temps et croissent de la même manière. S'ensuit une phase pendant laquelle la concentration en monomères est intermédiaire entre le seuil de solubilité et le seuil de sursaturation. Il n'y a alors plus de nucléation de nouveaux cristaux et les cristaux existants croissent par diffusion. Idéalement, la réaction est arrêtée quand la taille de particules souhaitée est obtenue et que ces particules sont en équilibre avec les précurseurs. Si la concentration en monomère n'évolue plus ou diminue, les particules peuvent entrer dans le régime de mûrissement d'Ostwald.

b. Mûrissement

Le phénomène de mûrissement apparaît quand la concentration en précurseurs diminue et qu'il n'y a plus d'équilibre entre les nanocristaux et les monomères. Ce phénomène est mis en jeu pour deux particules de diamètres différents dans une phase continue. La différence de pression entre ces deux particules provoque la dissolution de la plus petite particule au profit de la plus grosse. Transposé aux nanocristaux, le mûrissement provoque la croissance des plus gros objets aux dépens des plus petits.

c. Croissance

La croissance commence par l'agrégation des espèces puis il diffuse vers la surface, il y aura une adsorption de ses espèces sur la surface, une fois le rayon critique (r^*) atteint, les nanoparticules peuvent croître en consommant les monomères qui existent dans notre solution avec incorporation irréversible d'espèce sur la surface et ainsi on aura la création de cristaux [38].

II.3. Synthèses par voie chimique des nanoparticules de semi-conducteur Ag_2S

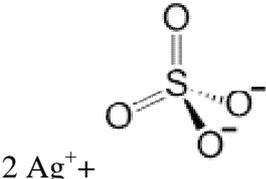
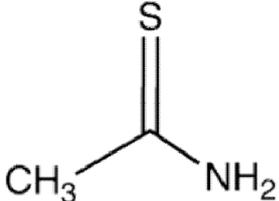
Les méthodes les plus courantes de synthèse des nanoparticules sont les techniques chimiques, ou la nucléation des particules dans une solution. Cette nucléation se produit lorsqu'un complexe d'ions argent, généralement Ag_2SO_4 , est réduit en argent colloïdal en présence d'un agent réducteur. Lorsque la concentration augmente suffisamment, les ions d'argent métallique se lient pour former une surface stable. La surface est énergétiquement

défavorable lorsque l'amas est petit, car l'énergie gagnée en diminuant la concentration de particules dissoutes n'est pas aussi élevée que l'énergie perdue en créant une nouvelle surface. Lorsque l'amas atteint une certaine taille, connue sous le nom de rayon critique, il devient énergétiquement favorable, et donc suffisamment stable pour continuer à croître. Ce noyau reste ensuite dans le système et se développe au fur et à mesure que davantage d'atomes d'argent diffusent à travers la solution et se fixent à la surface. Lorsque la concentration d'argent atomique est suffisamment faible, il n'est plus possible pour suffisamment d'atomes de se lier pour former un germe stable. À ce seuil de nucléation, de nouvelles nanoparticules cessent de se former, et l'argent dissous restant est adsorbé sur la surface des nanoparticules ce qui conduit à sa croissance en solution.

II.3.1. Produits chimiques et matériel utilisés

Les matériaux utilisés : Spectrophotomètre UV-Visible à double faisceaux de gamme spectrale entre 190 à 1100 nm, Deux cuves en quartz de parcours optique 1 cm, Un agitateur magnétique, Une balance électronique de précision, Ruban indicateur de pH, Bêchers de 200 ml.

Les produits chimiques : Sulfate d'argent (Ag_2SO_4), Thio-acétamide H_3CSNH_2 , eau distillée. Les précurseurs utilisés sont regroupés dans le tableau II.1.

Produits chimiques Représentation	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	L'état d'utilisation
<u>Nitrate d'argent</u>  2Ag^+	Ag_2SO_4	311,79	Poudre
<u>Thioacétamide</u> 	$\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$	75,13	Poudre

II.3.2. Protocole de synthèse

Avant de commencer la synthèse, tout d'abord nous avons préparé des solutions mères avec une molarité de 0.01M dans 200ml d'eau distillée. On calcule les masses des poudres avec l'équation suivante :

$$m = C . M . V \quad (\text{II.2})$$

Avec

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

C : Concentration (molarité), ici égale à 0,01 M .

M : Masse molaire. (g/mol)

V : Volume de l'eau déminéralisé qui est égal à 200 ml .

Les masses des poudres utilisées dans notre synthèse sont données dans le tableau II.2.

Produits utilisés	Masse molaire (g/mol)	Masses m (g)
Nitrate d'argent	311.79	0.6235
Thioacétamide	75.13	0.1502

Nous avons préparé 200ml de chacune des solutions mères. Pour une dissolution totale des poudres dans l'eau distillée, les pesées de poudres ont été dissoutes à température ambiante sous agitation magnétique. Les solutions obtenues sont parfaitement homogènes et transparentes.



Figure II.2 : Solutions mères de sulfate d'argent et de thioacétamide de concentration 0.01M.

II.4. Manipulations

La première étape avant de commencer la synthèse d'Ag₂S est la préparation de toute la verrerie nécessaire après l'avoir bien nettoyé avec de l'éthanol. Nous avons utilisé ensuite de l'eau distillée pour le dernier rinçage. Toute la verrerie est ensuite séchée dans l'étuve à une température de 180°C pendant 15 min.

a. Synthèse de nano-cristaux d'Ag₂S sans stabilisant

Pour la synthèse de l'Ag₂S sans stabilisant, nous avons mélangé 50ml d'Ag₂S de molarité 0.01M avec l'eau distillée puis on leur a ajouté 50ml de thioacétamide (C₂H₅NS) de 0.01M de molarité.

Les nano-cristaux sont obtenus juste après le mélange des deux précurseurs puis quelques secondes après un précipité de couleur noir commence de se former au fond du bécher. 5 jours étaient suffisants pour précipiter tous les nano-cristaux d'Ag₂S. La figure II.3 montre la formation du précipité d'Ag₂S, ensuite des analyses par spectrophotométrie UV-visible ont été effectuées.

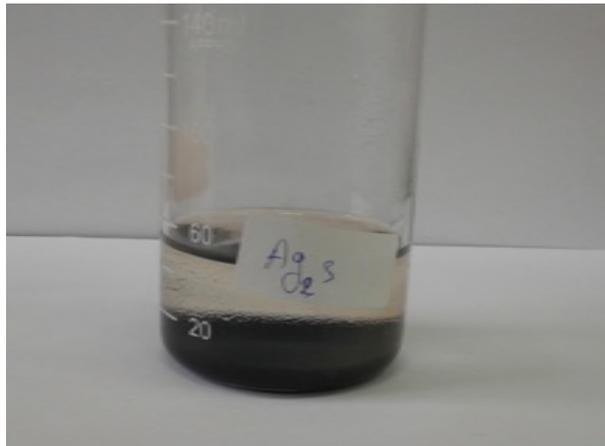
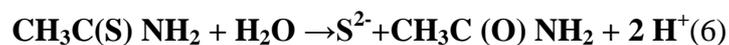


Figure II.3 : Précipité d'Ag₂S formé 5 jours après

Afin d'effectuer d'autres analyses et caractérisations pour étudier la structure et la morphologie des nano-cristaux formés, nous avons récupéré le précipité sous forme de poudre après avoir éliminé par évaporation sous 80°C, pendant 2heures, toutes les molécules d'eau.

b. Mécanisme de formation des nanoparticules d'Ag₂S

- ☐ Le thioacétamide est largement utilisée en analyse qualitative inorganique classique comme une source d'ions de sulfure. Ainsi, le traitement de solutions aqueuses de nombreux cations métalliques avec une solution de thioacétamide produit le sulfure métallique correspondant :



- ☐ La réaction chimique de sulfure d'argent :



- ☐ La réaction chimique globale (pour obtenir Ag₂S) :



II.5. Techniques de caractérisation des nanoparticules de semi-conducteur Ag₂S

II.5.1. Spectroscopie

Principe de fonctionnement

Le principe de la spectroscopie UV-Visible repose sur la transition d'un électron d'un état fondamental vers un état excité par excitation grâce à une interaction avec une onde

électromagnétique. Le passage d'un état électronique à un autre état électronique d'énergie plus élevée nécessite l'absorption d'énergie sous forme de photons. Ce qui entraîne évidemment la diminution de l'intensité du rayonnement transmis par le milieu, diminution qui dépend du nombre de molécules traversées par le rayonnement. Ceci se traduit par une loi, dite de Beer-Lambert. Le principe du spectromètre UV/Visible consiste en une source munie de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible : Lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes λ de 180 à 400 nm (UV). Lampe au tungstène qui émet des longueurs d'ondes λ de 400 à 800 nm (Visible). Un monochromateur (prisme, ou réseau ou les deux à la fois) permet de n'envoyer à travers la cuve qu'un faisceau monochromatique, il sert à sélectionner les longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde λ sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis le faisceau traverse l'échantillon ou la référence, puis un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission [39-40].

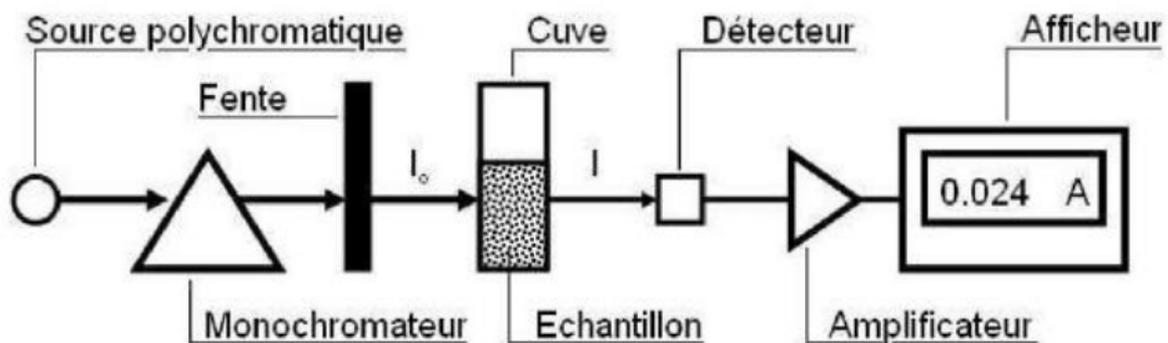


Figure II.4 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV Visible

Le spectre d'absorption ainsi obtenu est caractérisé par un coefficient d'extinction molaire ϵ pour chaque longueur d'onde λ . La loi de Beer-Lambert dit que l'absorption est proportionnelle à la concentration c des espèces absorbantes en solution et à la longueur l du chemin optique. Elle est décrite dans l'équation :

$$A(\lambda) = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{II.3})$$

Où A est l'absorbance du milieu à la longueur d'onde λ ; I_0 l'intensité de la lumière incidente; I est l'intensité de la lumière transmise (sortante) définie par : $I = I_0 e^{-\alpha lc} = I_0 10^{-\epsilon_{\lambda} lc}$ et $\alpha = \ln(10)\epsilon_{\lambda}$ avec α est le coefficient d'absorption en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

On peut donc en déduire l'expression de l'absorbance en fonction de l'épaisseur l de la cuve (en cm) et la concentration c (mol. L⁻¹) de la solution étudiée :

$$A(\lambda) = \epsilon_{\lambda} l c \quad (\text{II.4})$$

Où : ϵ_{λ} est le coefficient d'extinction molaire en (L.mol⁻¹.cm⁻¹).

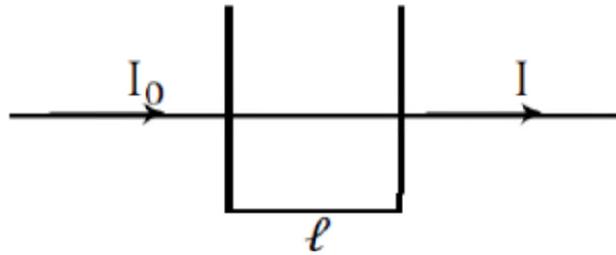


Figure II.5 : Spectrophotomètre de type SPECORD 200 PLUS du laboratoire de physique, département de physique, Université de Bejaia.

II.5.2. Diffraction par rayons-X (DRX)

La diffraction des rayons X est une puissante et efficace méthode pour l'analyse de structures cristallines. Grâce aux technologies modernes, elle permet d'identifier rapidement les phases cristallines présentes dans l'échantillon.

Dans notre travail pour la diffraction des rayons X nous avons utilisé ce procédé pour les poudres (méthode des poudres). Pour la diffraction des poudres, il est important d'avoir un

échantillon avec une surface plane lisse. L'échantillon idéal est homogène. La source des rayons X est un tube sous vide muni d'un dispositif permettant de sélectionner une seule longueur d'onde on utilise un filtre monochromateur. La diffraction des rayons X fonctionne en suivant la loi de Bragg [41].

On a des interférences constructives quand le maximum de l'amplitude s'additionne (le maximum de l'onde différents arrivantes au même point ensemble en même temps c'est à dire que la différence de marche entre les angles doit être un nombre entier ($n\lambda$) comme le montre la figure II.6.

La loi de Bragg :

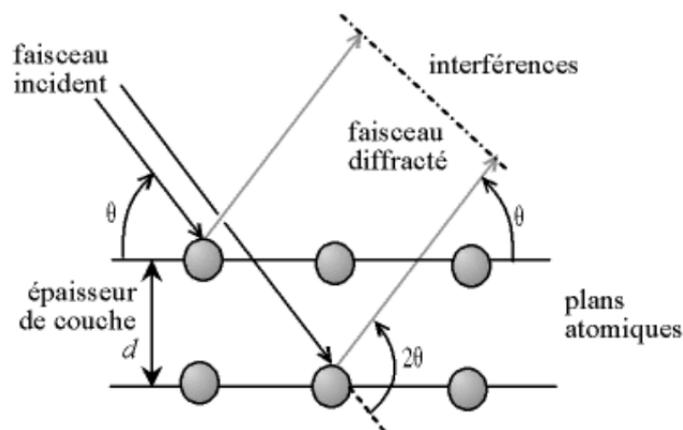


Figure II.6 : Plans atomique d'un cristal

Si les rayons diffusés interfèrent entre eux et si les atomes sont ordonnés alors les interférences vont être constructives dans certaines directions

$$2 d \sin\theta = n\lambda \text{ (III.5)}$$

d : la distance entre les plans réticulaires

λ : la longueur d'onde des rayons incidents

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

Conclusion

Dans ce chapitre Nous avons préparé avec succès des poudres nanométriques semi-conductrices Ag_2S en utilisant une technique de précipitation chimique par voie humide simple et peu coûteuse. L'analyse micro-structurale des échantillons a été effectuée par diffraction des rayons X (XRD) et aucune phase d'impureté n'a été observée dans le diagramme de diffraction des rayons X. Les propriétés optiques ont été étudiées par spectrophotomètre UV visible.

Chapitre III

Synthèse et caractérisation des nanocristaux d'Ag₂S

La synthèse des nanoparticules est la première étape qu'il faut réaliser avant de passer à l'étude et à la caractérisation de leurs propriétés physiques et chimiques. Comme nous l'avons exposé dans le deuxième chapitre, les différentes étapes du protocole de synthèse des nanoparticules d'Ag₂S ont été bien illustrées. Pour le troisième chapitre nous allons présenter et discuter les différents résultats obtenus sur les propriétés structurales et optiques après caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie UV – Visible des nanocristaux d'Ag₂S formés sans présence de molécules organiques.

III.1. Discussion des résultats obtenus par spectrophotomètre UV-Visible

a. Etude des propriétés optiques des nanoparticules d'Ag₂S

Pour étudier les propriétés optiques du sulfure d'argent, nous avons choisi une méthode appropriée pour la synthèse de nanoparticules à morphologie contrôlée, car les propriétés du matériau dépendent sensiblement de la taille et de la forme des particules. Par conséquent, nous rapportons ici l'obtention de nanoparticules de sulfure d'argent pures et par la méthode chimique humide sans la présence de molécules comme stabilisant. Afin d'étudier les propriétés optiques nous avons utilisé la technique du Spectrophotomètre UV-Visible à double faisceaux de gamme spectrale entre 190 à 1100 nm type SPECORD PLUS 200. Les spectres des précurseurs, thioacétamide et sulfate d'argent, avant le mélange sont représentés par la figure III.1.

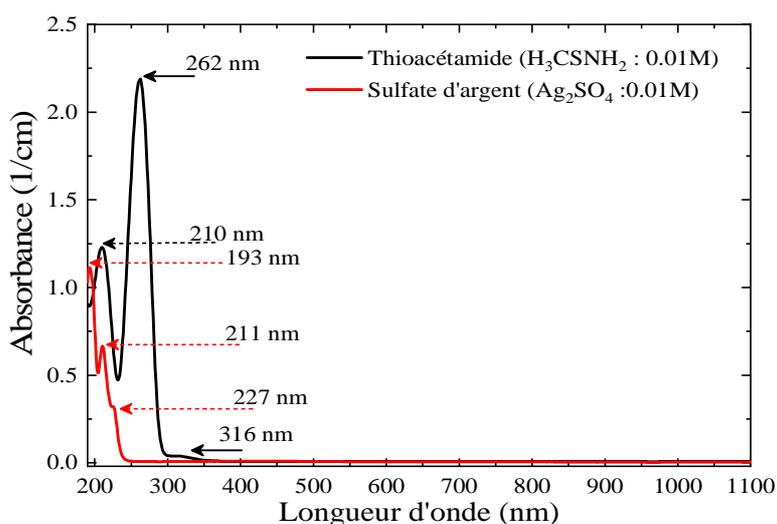


Figure III.1 : Spectres d'absorption des solutions de précurseurs : thioacétamide et sulfate d'argent.

La figure III.1 : montre les spectres d'absorption des deux solutions de thioacétamide (0,01 M) et de sulfate d'argent (0,01 M) avant le mélange. Les spectres sont enregistrés à l'aide d'une cellule optique en quartz de 1cm de parcours optique. Ces deux molécules ne possèdent aucune bande d'absorption dans la gamme visible. Cependant, des bandes d'absorption sont observées dans l'ultraviolet, longueurs d'ondes inférieures à 350 nm, avec en particulier une trois bandes à 193, 211 et 227 nm caractéristique au sulfate d'argent (Ag_2SO_4). Le thioacétamide possède deux bandes d'absorption, une de faible intensité à 210 nm, spectre en rouge, et une autre bande d'absorption de forte intensité observée à 262 nm, spectre en noir.

Après le mélange des deux solutions, de thioacétamide (0,01 M) et sulfate d'argent (0,01 M), nous avons observé un changement de couleur accompagné d'un déplacement de bande d'absorption de l'espèce formée. A la fin de la réaction une poudre est formée par précipitation. Afin de comprendre ces changements, nous avons enregistré plusieurs spectres d'absorption pendant environ 10 minutes pris avec un pas de 30 secondes. Selon le mécanisme de formation du sulfure d'argent les spectres enregistrés correspondent probablement aux nanoparticules d' Ag_2S . La figure III.2a et III.2b, illustrent les spectres de la solution de mélange.

Ils montrent clairement la formation d'une large bande d'absorption après plusieurs minutes de la réaction. Il est également clair que la réaction de formation se déclenche juste à près le mélange des deux précurseurs, c'est-à-dire dès les premières secondes. D'après la forme des spectres d'absorption, les nanoparticules de grande taille absorbent très peu dans la gamme visible vers les grandes longueurs d'ondes, de 600 à 800 nm, figure III.3. Elle nous renseigne également sur la formation d'une solution colloïdale des nanoparticules d' Ag_2S bimodale avec la présence de deux populations de taille différente. La première taille des nanoparticules absorbe aux alentours de 380-400nm et la deuxième taille aux alentours de 700 nm.

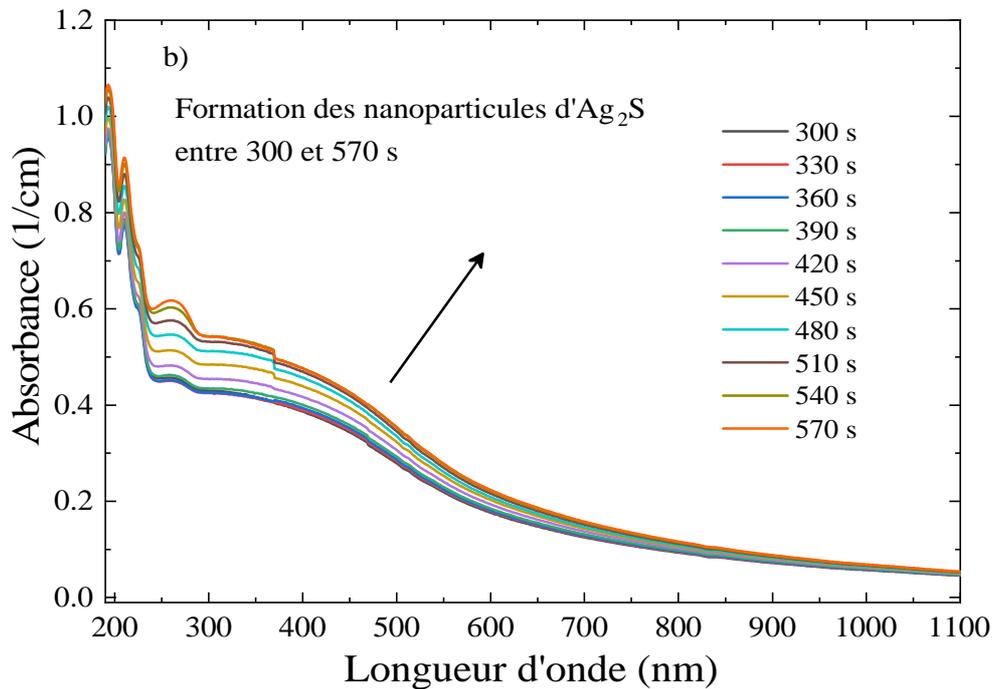
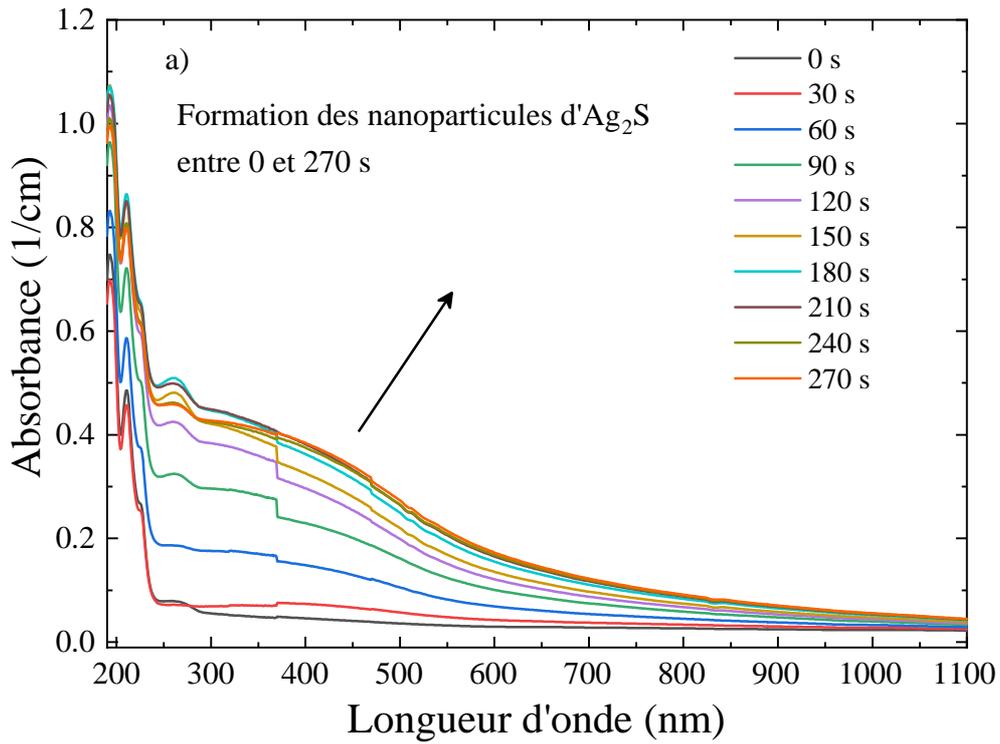


Figure III.2 : Spectres d'absorption des nanoparticules d'Ag₂S en cours de formation : a) spectres d'absorption pris entre 0 et 270 s, b) spectres d'absorption pris entre 300 et 570 s.

La figure III.3, illustre l'évolution des absorbances à plusieurs longueurs d'onde d'ondes : 300, 400, 500, 600, 700 et 800 nm.

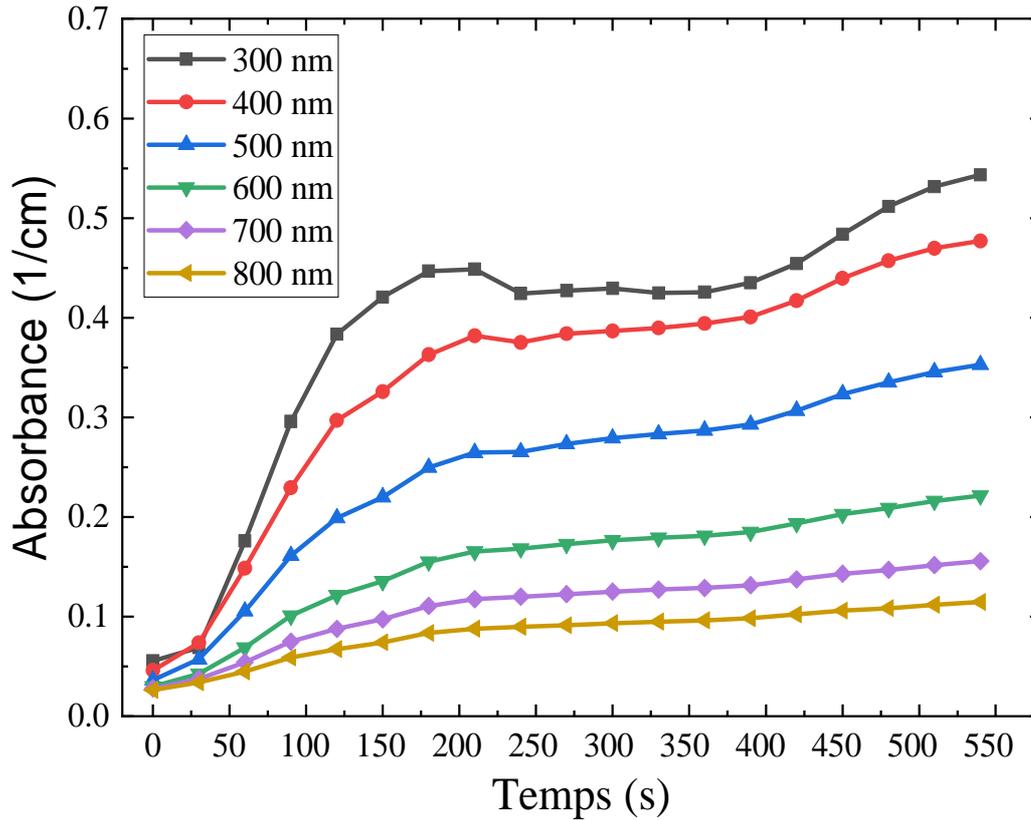


Figure III.3 : Evolution de l'absorption des nanoparticules d'Ag₂S en cours de formation à plusieurs longueurs d'ondes : 300, 400, 500, 600, 700 et 800 nm.

b. Estimation du gap des nanoparticules d'Ag₂S : Effet quantique de taille

A l'état massif, l'Ag₂S est un semi-conducteur à gap direct d'environ 1.1 eV avec une transition permise directe (n=2) La méthode de détermination du gap de Tauc/Davis Mot permet d'avoir une bonne estimation de sa largeur selon la relation suivante :

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (\text{III.1})$$

Où ;

$$\alpha = A \frac{(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (\text{III.2})$$

Où ;

α : Le coefficient d'absorption,

A : une constante d'absorption,

$n = 2$: dans le cas des semi-conducteurs à gap direct,

$n = 1/2$: dans le cas des semi-conducteurs à gap indirect.

La figure III.4 : représente l'évolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) en électro volt. L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe coupe l'axe des énergies au point E_g correspondant au gap des nanoparticules d'Ag₂S. La valeur du gap d'Ag₂S massif est 1.1 eV. Il est bien évident de trouver des valeurs supérieures à celle du massif. En effet, lors de la croissance des nanoparticules la largeur de la bande interdite diminue et tend vers la valeur du massif. Cet effet est connu pour les semi-conducteurs sous le nom effet quantique de taille. Les valeurs du gap calculé des nanoparticules formées à 60, 150, 270, 380, 480 et 540 s sont respectivement 2.23, 2.17, 2.07, 2.02, 1.95 et 1.90 eV. Remarquons clairement au cours de leur croissance des nanoparticules d'Ag₂S l'effet quantique de taille sur le gap [42].

La méthode utilisée dans le calcul du gap est celle de Tauc / Davis – Mott, la courbe tracée représente l'évolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie et la valeur du gap de la nanoparticule est estimée au point de $(\alpha = 1/2)$ [42]. A ce point, la valeur du gap E_g doit donc vérifier la condition $(h\nu - E_g = 0)$ et elle est toujours supérieure à celle correspondante au massif. Cette différence est due principalement au confinement des porteurs de charges dans un espace très réduit de quelques nanomètres seulement de diamètre.

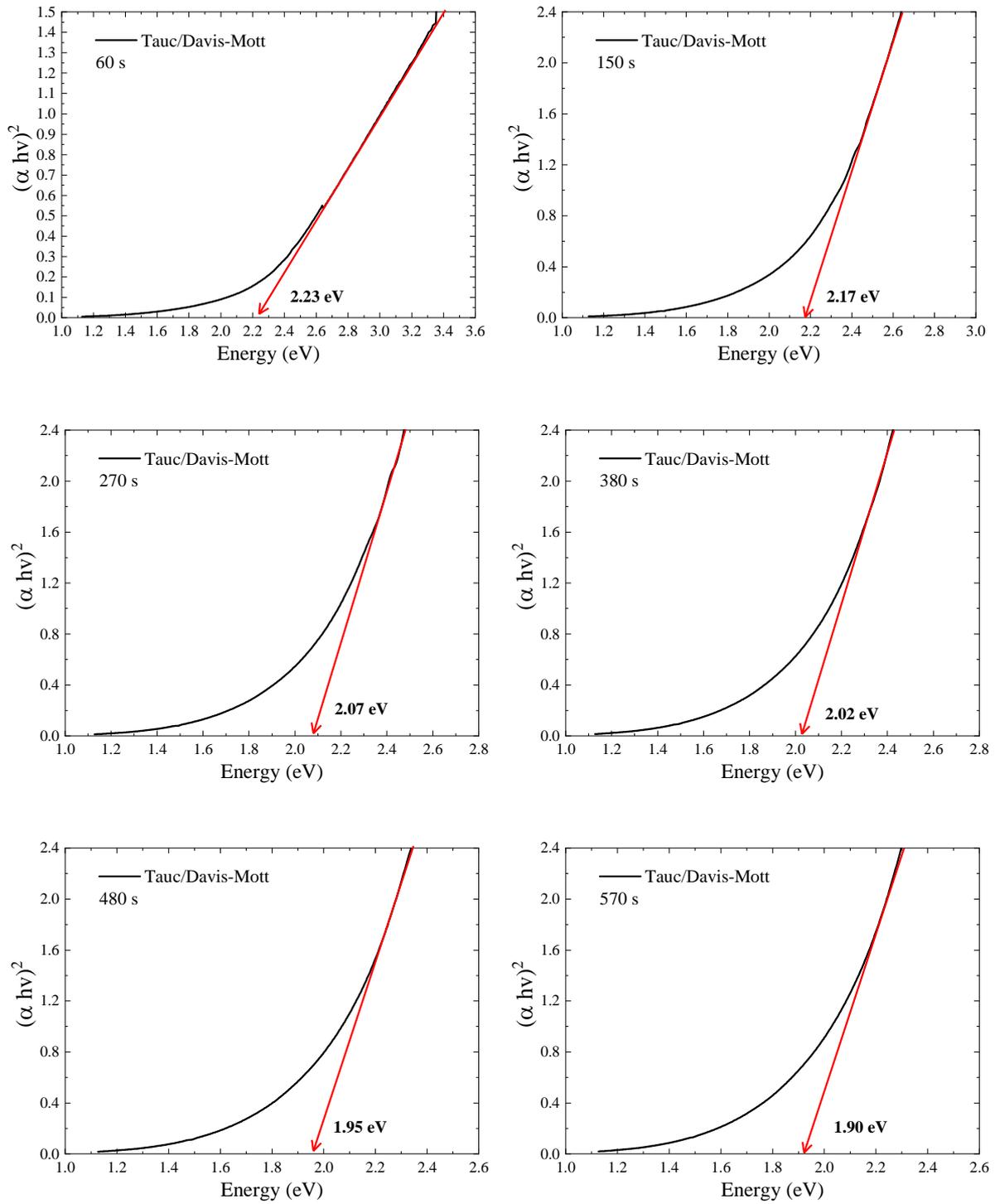


Figure III.4 : Représentation de (αhv) en fonction de (hv) et estimation du gap dans le cas des nanoparticules d' Ag_2S calculé à 60, 150, 270, 380, 480 et 570 s

III.2. Discussion des résultats obtenus par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse qui permet d'étudier les différentes phases de la matière ou d'un matériau cristallin. Elle permet d'accéder à de nombreuses informations contenues dans l'arrangement même des éléments au sein d'un matériau. L'analyse qualitative permet d'identifier le/ou les composés cristallisés présents dans un matériau ainsi que leurs formes cristallographiques. Cette méthode consiste à diffracter des rayonnements X, beaucoup plus énergétiques aux rayonnements ultraviolets, sur un échantillon. Le rayonnement X va donc pénétrer dans l'échantillon et se diffracter sur les différents plans atomiques du cristal.

a. Etude des propriétés structurales des nanoparticules d'Ag₂S

Après avoir enregistré le diffractogramme des rayons X des nanoparticules d'Ag₂S déposées sur un substrat en verre, entre 10 et 80°, on procède à la recherche de la phase de la manière suivante :

A l'aide du logiciel HighScore plus il, est possible de rechercher la phase cristallographique par comparaison avec celles de la base de données. Dans notre travail, nous avons utilisé la base des données.

La figure III.5 : montre le spectre expérimental en rouge avec celui de la phase correspondante en bleu.

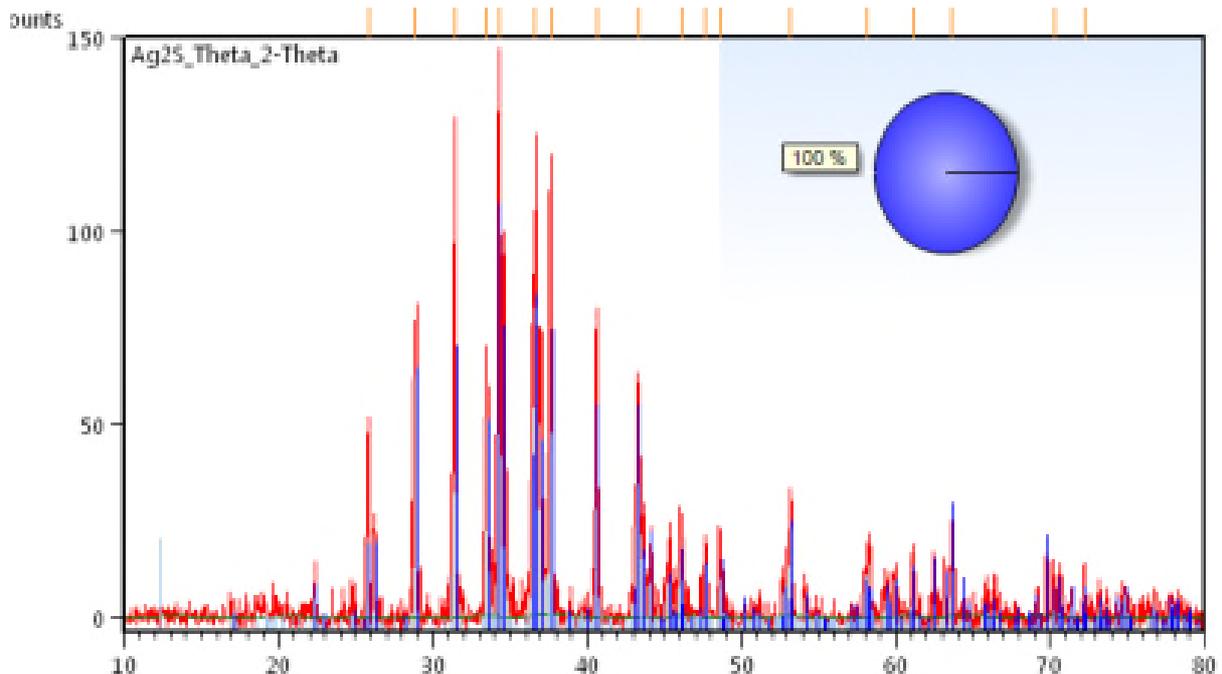


Figure III.5 : Diffractogramme expérimental du sulfure d'argent Ag₂S en rouge avec le diffractogramme de la phase monoclinique de groupe d'espace (P21/c), numéro (n°14).

Les résultats montrent que les nanoparticules d'Ag₂S formées cristallisent dans la phase monoclinique de groupe d'espace (P2₁/n), numéro (n°14) et de paramètres de maille, figure III.6, (voir annexe du chapitre III).

$$a = 4.2290\text{\AA}, b = 6.9310\text{\AA}, c = 8.2822\text{\AA}$$

$$\alpha = 90^\circ, \beta = 110.6180^\circ, \gamma = 90^\circ.$$

La figure III.6 : représente le diffractogramme théorique de la phase monoclinique d'Ag₂S cristallisés de croupe d'espace P2₁/n, (n°14). La maille est visualisée par le logiciel VESTA, figure III.7. Les positions des pics calculés coïncident parfaitement avec celles des pics du diffractogramme expérimental. Il est à noter que l'enregistrement réalisé représente des pics intenses des rayons X diffractés en fonction de l'angle 2θ entre 25 et 45°.

Les angles 2θ pour chaque pic de diffraction peuvent alors être converti en distance entre plans réticulaires *d*, en utilisant la formule de Bragg. La position des pics de diffraction permet l'identification des différentes structures ou des phases cristallines présentes dans un échantillon et la détermination de sa composition. On peut associer à chaque pic de diffraction une famille de plans réticulaires indexée les indices de Miller qui lui correspond.

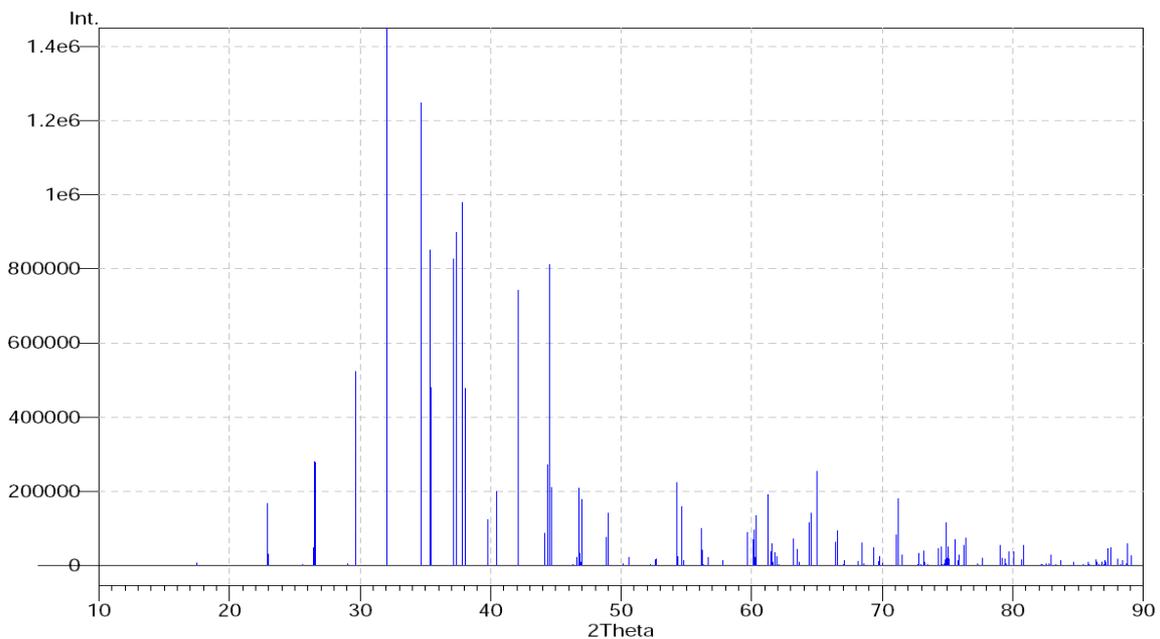


Figure III.6 : Diffractogramme théorique de la structure monoclinique d'Ag₂S de groupe d'espace P2₁/n (n°14)

Ce qui concerne la comparaison entre les deux figure III.5 et III.6, On voit clairement une ressemblance presque totale de deux spectres, avec seulement un léger décalage des angles de diffraction et une légère diminution des intensités des pics.

b. Taille des nanoparticules d'Ag₂S à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM)

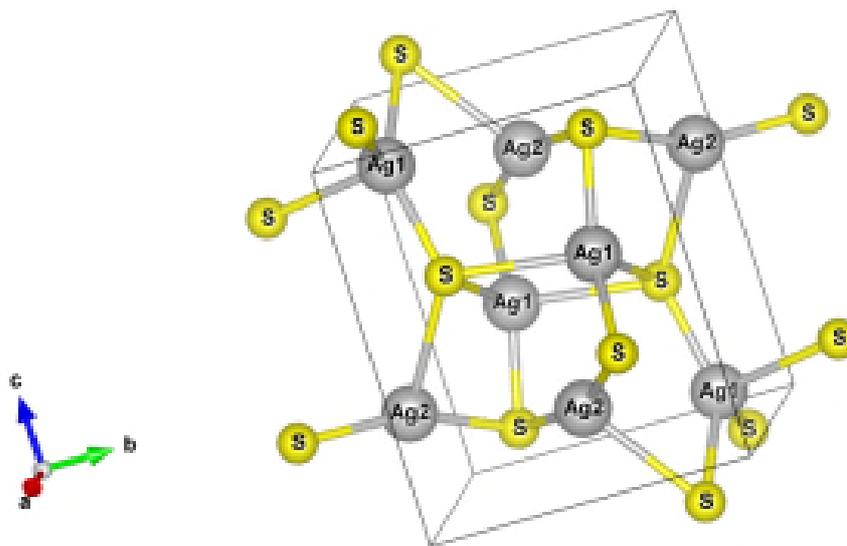
Le programme de Deby Scherer implémenté dans le logiciel HighScore permet de déduire la taille moyenne des nanoparticules à partir du diffractogramme. Pour chaque pic de diffraction il est possible de calculer sa largeur à mi-hauteur et puis une taille de la nanoparticule. Pour le pic le plus intense observé à $2\theta = 34,367^\circ$ la distance inter réticulaire est : $d(A) = 2,60$ et correspond aux plans $(hkl) = (120)$.

A l'aide de la relation de Deby Scherer suivante il est possible de calculer la taille moyenne des nanoparticules. La taille des nanoparticules formées à la fin de la réaction chimique est estimée à 155,4 nm. Le tableau III.1, regroupe les différents plans atomiques (hkl) avec la taille moyenne calculée.

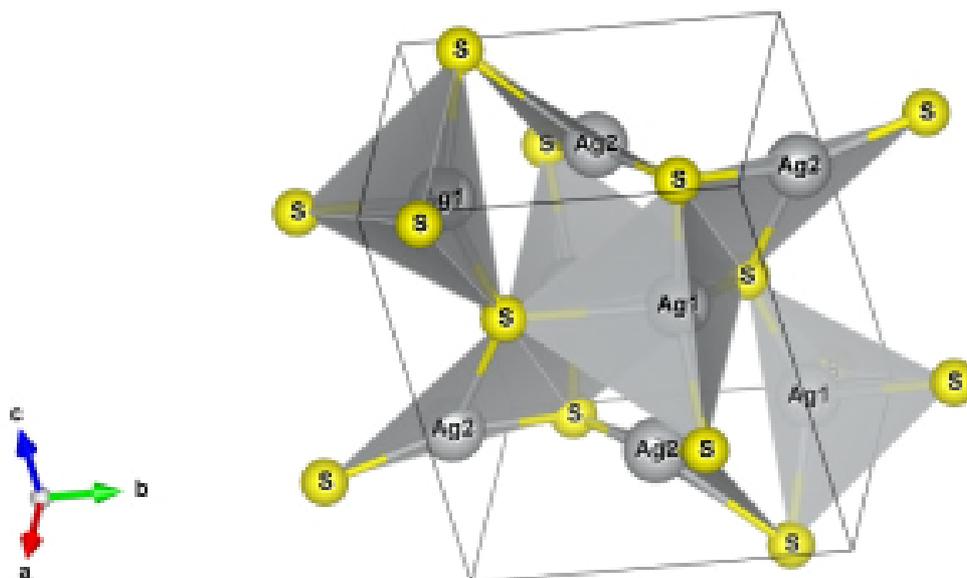
$$T = \frac{K\lambda}{\beta} \cos\left(\frac{2\theta}{2}\right) \quad (\text{III.3})$$

Tableau III.1 : Plans de diffraction et taille des nanoparticules d'Ag₂S calculée selon différents plans de diffraction.

number	h	k	l	multiplicity	D-spacing	Crystallite	Microstrain
1	0	1	1	4	5.156561118	1554.1184	3.012034E-4
3	0	0	2	2	3.956182369	1554.1184	3.012034E-4
4	1	1	0	4	3.858943255	1554.1184	3.012034E-4
5	0	2	0	2	3.796534238	1554.1184	3.012034E-4
6	1	0	1	2	3.469358178	1554.1184	3.012034E-4
7	-1	1	1	4	3.436598749	1554.1184	3.012034E-4
8	0	1	2	4	3.454823796	1554.1184	3.012034E-4
9	0	2	1	4	3.354328794	1554.1184	3.012034E-4
10	1	1	1	4	3.264897211	1554.1184	3.012034E-4
11	-1	1	2	4	2.836598471	1554.1184	3.012034E-4
12	1	2	0	4	2.665415498	1554.1184	3.012034E-4
13	-1	2	1	4	2.617659254	1554.1184	3.012034E-4
14	0	2	2	4	2.595364715	1554.1184	3.012034E-4



a) Maille monoclinique des nanoparticules d'Ag₂S



b) Représentation des polyèdres de la maille monoclinique.

Figure III.6 : Visualisation par VESTA de la structure monoclinique des nanoparticules d'Ag₂S formées par voie chimique : groupe d'espace (P₂/n), numéro (n°14) [43-45].

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Nous avons préparé avec succès des poudres nanométriques semi-conductrices d'Ag₂S en utilisant une technique de précipitation chimique par voie humide simple et peu coûteuse. Les propriétés structurales et optiques de ces nanoparticules de sulfure d'argent (Ag₂S) sont également étudiées. Les précurseurs utilisés sont le sulfate d'argent (Ag₂SO₄) et le thioacétamide (CH₃(S)NH₂) comme source d'atome de sulfure.

L'analyse par spectrophotométrie UV-visible a permis d'observer les bandes d'absorption caractéristiques aux plus petites nanoparticules d'Ag₂S dans la gamme l'ultraviolette et même dans le visible et L'analyse micro-structurale de l'échantillon a été effectuée par analyse de modèle DRX qui nous a permis de confirmer la formation d'Ag₂S et d'identifier la phase monoclinique de groupe d'espace P21/n et de paramètres de $a = 4.2290\text{\AA}$, $b = 6.9310\text{\AA}$, $c = 8.2822\text{\AA}$ avec des angles $\alpha = \gamma = 90$ et $\beta = 110.6180^\circ$. Aucune phase d'impureté n'a été observée dans le diagramme de diffraction des rayons X. Les nanoparticules d'Ag₂S synthétisées et elle s'est avérée être de 155,4 nm. Les constantes optiques des nanoparticules semi-conductrices Ag₂S préparées ont été évaluées dans le domaine visible par absorption.

En perspective, afin d'améliorer considérablement les propriétés optiques des nanoparticules d'Ag₂S, la synthèse de ces nanoparticules de taille nanométrique peut être réalisée en présence d'une molécule organique comme agent stabilisant. Cette molécule peut être utilisée pour la fonctionnalisation de la surface et modifier leurs propriétés absorption et d'émission.

Références

Références bibliographiques

- [1] Kear B, Skandan G. Overview: status and current developments in nanomaterials. *Int J Powder Metall.* 1999; 35:35–7.
- [2] JooJ, Na HB, Yu T, Yu JH, Kim YW, Wu F, et al. Generalized and facile, synthesis of semiconducting metal sulfide nanocrystals. *J Am Chem Soc.* 2003; 12:11100–5.
- [3] **V.P. Torchilin**, « Multifunctional nanocarriers ». *Advanced Drug Delivery Reviews*, 58 (14), 1532 (2006).
- [4] **C. Kumar**, « Biological and Pharmaceutical Nanomaterials ». *Nanotechnologies for life science*, Ed. C. Kumar. Vol 2, Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2006).
- [5]] R. Zamiri, H. A. Ahangar, A. Zakaria, G. Zamiri, M. Shabani, B. Singh, J. M. F [4] Alivisatos, A.P., *Science*, 1996, 271, 933_937.
- [6] Rogach, A.L. (ed.), *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots*, SpringerWien New York, "2008.
- [7] Image:http://www.chemie.uni_hamburg.de/pc/weller/
- [8] P. Holister, J. Weener, C. Roman, H. Tim, *journal of Nanoparticle*, October 2003, Published by Científica, Ltd.
- [9] Q. S. Chang, T. P. Chen, B. K. Tay, S. Li, H. Huang, Y. B. Zhang, L. K. Pan, S. P. Lau1, X. W. Sunj, *Phys. D:Appl. Phys.* 34 (2001) 3470
- [10] N. Bouarissa, M. Boucenna, *Phys. Scr.* 79 (2009) 015701.
- [12] N.Bouarissa, T.kobayasi, and H.Nara, *Solid. State. Commun.* 96 (1995) 689.
- [13] A. Bechiri, effets du désordre et du substrat sur la structure électronique dans les alliages
- [14] L. Vegard, *Z. Phys.* 5 (1921) 17.
- [15] S.Adachi, *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors*, Wiley, Chichester, (2009).
- [16] N. Bouarissa, Electronic properties of $Ga_xIn_{1-x}P$ from pseudopotential calculations, *Phys* 124 (2010) 336-341.
- [17] F.Mezrag, Thèse de magister, Univ de m'sila, Algeria (2003).
- [18] F. Mezrag, Optoelectronic and dielectric properties of $GaAs_xSb_{1-x}$ ternary alloys, *J Mater Sci* (2006) 41:5323–5328.

- [19] N. Bouarissa, Electronic properties of $Ga_xIn_{1-x}P$ from pseudopotential calculations, Phys 124 (2010) 336-341.
- [20] J L Polleux, C Rémalard. « Modélisation physique et coefficient d'absorption optique De photodétecteurs SiGe pour les applications opto-microondes ». Douzièmes Journées Nationales Microondes, JNM, Poitiers, France, 2001.
- Ferreira, Chemistry Central Journal 9 (2015) 28.
- [21] N M Ridene « Effet de la concentration des nanoparticules sur la fluorescence et l'électroluminescence de nanocomposites organiques-inorganiques : aspects expérimentaux et modélisation ».2016.
- [22] W Mohamed kara. « Les Structures de bandes électroniques et les propriétés relatives aux semi-conducteurs quasi binaires $(GaP)_{1-x}(ZnSe)_x$ ».Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra.2012.
- [23] M.Anani, C. Mathieu, S. Labid, Y. Amar, Z. Chama, H. Abid, Computational Materials Science 14 (2008) 570-575.
- [24] Physics and Chemistry of Minerals 32 (2005) 578-584.
- [25] Alfred J. Freuh, JR Zeitschrift für Kristallographie, Bd.110, S.136-144 (1958) .
- [26] M. Amlouk, N. Brunet. J. Phys III France 7 (1997) 1741-1753.
- [27] M. Souici mémoire Mlle. MOUHOU OUISSAM 2016.
- [28] Y. Kayaunuma, Solid state comm. 59, 405 (1985).
- [29] T. Ben Nasr, H. Maghraoui-Meherzi, H. Ben Abdallah, R. Bennaceur. Solid State Sciences 26 (2013) 65 – 71.
- [30] [Bilbao Crystallographic Server](http://www.cryst.ehu.es), <http://www.cryst.ehu.es>
- [31] Xiulan Wu, Lei Liao, Weilin Du, Aiming Qin. Procedia Engineering 102 (2015) 273 – 277.
- [32] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, Annu. Rev. Mater. Sci. (2000) 30, 545.
- [33] S. Sheen, Mater. Lett. (1991) 10, 489.
- [34] A. K. Himanshu, B. K. Choudhary, S. N. Singh, D. C. Gupta, S. K. Bandyopadhyay
- [35]] D. E. Dausch, G. H. Haertling, J. Mater. Sci., 1 (1996) 3409.
- [36] C. N. R. Rao, R. Nagarajan, R. Vijayaraghavan, Supercond. Sci. Tech., 6 (1993) 1
- [37] Cours M. Souici chapitre I.

- [38] AH. Souici, Etude des propriétés optiques et structurelles de nanoparticule de ZnS et PbS introduites par radiolyse, thèse de Doctorat, université de Mentouri, Constantine (2009).
- [39] S. Shrivastava, T. Bera, S. K. Singh, G. Singh, P. Ramachandrarao, D. Dash. ACS Nano. 3 (2009) 1357.
- [40] A. T. Le, P. T. Huy, P. D. Tam, T. Q. Huy, P. D. Cam, A. A. Kudrinskiy, Y. A. Krutyakov, Curr. Appl. Phys. 10 (2010) 910.
- [41] Bouabsalakhdar cour de la diffraction par rayon x (DRX) notion de base et application UBM Annaba .
- [42] J.Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, Phys. Status Solidi 15, 627–637 (1966).
- [43] K. Momma and F. Izumi (2006): Commission on Crystallogr. Comput., IUCrNewslett., No. 7, 106-119.
- [44] K. Momma and F. Izumi (2008): J. Appl. Crystallogr., 41, 653-658.
- [45] K. Momma and F. Izumi (2011): J. Appl. Crystallogr., 44, 1272-1276.

Annexe

Annexe Chapitre III

Name and formula

Reference code: 96-900-0254
Mineral name: Acanthite
Compound name: Acanthite
Common name: Acanthite
Chemical formula: $\text{Ag}_8.00\text{S}_4.00$

Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic
Space group: P 1 21/c 1
Space group number: 14

a (Å): 4,2290
b (Å): 6,9310
c (Å): 8,2822
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 110,6180
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 7,24
Volume of cell (10⁶ pm³): 227,21

RIR: 3,02

Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic
User Mineral

Quality: User From Structure (=)

Comments

Creation Date: 25/10/2014 18:49:49

Modification Date: 25/10/2014 18:49:49

Structure TIDY: TRANS -a,-b,a+c origin 1/2 1/2 1/2

Structure TIDY:REMARK Transformed from setting P 1 21/n 1.

Publication title:The crystal structure of the low-temperature form of silver selenide

COD database code: 9000253

References

Structure: Wieggers, G. A., American Mineralogist, **56**, 1882 - 1888,
(1971)

Peak list

h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	5,16684	17,148	0,7
2	1	0	3,95813	22,444	8,4
3	0	0	3,87586	22,927	1,2
4	1	1	3,57293	24,901	2,1
5	0	2	3,46550	25,686	0,1
6	1	0	3,44031	25,877	10,3
7	1	1	3,43714	25,901	18,1
8	0	1	3,38285	26,324	9,3
9	0	2	3,16373	28,184	0,4
10	1	1	3,08158	28,951	60,8
11	1	1	2,83705	31,509	65,9
12	1	2	2,66516	33,599	47,3
13	1	2	2,60736	34,367	100,0
14	0	2	2,58342	34,696	35,3
15	1	1	2,45765	36,532	38,9

16	1	2	-2	2,44152	36,782	77,4
17	0	1	3	2,42113	37,103	21,0
18	1	0	2	2,38160	37,742	69,0
19	1	2	1	2,31440	38,881	1,8
20	1	1	2	2,25234	39,998	2,5
21	0	3	1	2,21409	40,719	25,9
22	1	2	-3	2,09422	43,163	7,7
23	2	0	-2	2,08483	43,367	52,0
24	0	2	-3	2,07148	43,661	8,4
25	1	0	-4	2,04857	44,175	21,3
26	1	3	-1	2,02086	44,813	0,4
27	2	1	-1	2,01265	45,006	0,1
28	2	1	-2	1,99646	45,391	10,8
29	1	3	0	1,99530	45,419	0,0
30	0	3	-2	1,98452	45,680	0,9
31	2	0	0	1,97906	45,812	0,7
32	1	1	-4	1,96456	46,170	16,3
33	1	2	2	1,96278	46,214	3,0
34	0	0	4	1,93793	46,842	0,3
35	1	3	-2	1,91798	47,359	2,4
36	2	1	0	1,90301	47,755	13,6
37	0	1	-4	1,86635	48,753	7,2
38	2	1	-3	1,86278	48,853	0,0
39	1	3	1	1,85448	49,086	1,8
40	1	1	3	1,81583	50,202	5,1
41	2	2	-1	1,79803	50,734	2,9
42	2	2	-2	1,78646	51,086	1,9
43	1	2	-4	1,76350	51,800	0,1
44	1	3	-3	1,73528	52,707	0,1
45	0	4	0	1,73275	52,790	7,5
46	0	3	-3	1,72228	53,136	2,1
47	2	0	-4	1,72016	53,206	0,0
48	2	2	0	1,71857	53,259	23,1
49	2	1	1	1,71832	53,268	8,3

50	0	2	-4	1,69143	54,183	1,7
51	0	4	-1	1,69102	54,197	3,0
52	2	2	-3	1,68877	54,275	0,7
53	2	1	-4	1,66951	54,954	1,8
54	1	3	2	1,65827	55,358	0,2
55	1	2	3	1,65355	55,530	0,2

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	BisosofWyck.
1	Ag1	Ag	0,65000	0,32000	0,43500	0,5000 1,0000 4e
2	Ag2	Ag	0,04700	0,01500	0,30500	0,5000 1,0000 4e
3	S	S	0,27500	0,23900	0,13400	0,5000 1,0000 4e

Stick Pattern

