

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

No d'ordre:.....

Série:.....

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le Diplôme de Magister en Physique
Option: **Semi Conducteurs**

THEME

Elaboration et étude des propriétés structurales et
optiques de nanoparticules de PbS incorporées dans la
zéolithe Y

**PAR
TEBANI HOUDA**

Soutenue le : / / 2015.

Devant le jury :

Président :	A. ROUSTILA	Prof.	Université Constantine 1
Rapporteur :	N. KEGHOUCHE	Prof.	Université Constantine 1
Examineur:	W. KAABAR	Prof.	Université Constantine 1

Remerciements

Je remercie tout d'abord *DIEU* le tout puissant qui m'éclaire le
Bon chemin.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Microstructures et Défauts dans les Matériaux (LMDM) du département de physique de l'université de Constantine 1.

Je tiens tout d'abord à adresser mes remerciements les plus sincères à mon encadreur Mme *N. REGHOUCHE*, Professeur au Département de Physique de l'Université de Constantine 1, pour m'avoir accueillie au Laboratoire (LMDM) et pour le temps précieux qu'elle m'a consacré, pour son sérieux et le fait de n'avoir ménagé aucun effort à mettre à ma disposition tous les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail.

Mes sincères remerciements à Melle *A. ROUSTILIA* et Mme *W. KAABAR* Professeurs à l'université Constantine 1 d'avoir accepté d'examiner et de juger mon travail.

Je présente un remerciement spécial à Mr *S. BOUCHAMA*, Maître Assistant au Département de Chimie de l'université de Constantine 1, Mr *L. CHEKOUR*, Melle *N. ROUAG*, professeurs membres de Laboratoire (LMDM) de l'université de Constantine 1 pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée.

Un grand merci à mes collègues de laboratoire *Nora, Sabrina, Nadia, Aicha, Noudjoud, Hayet, El Hadi*, notre ingénieur de laboratoire *Chahra*, et surtout *Kamel* pour leur gentillesse et leur soutien.

Enfin, je remercie vivement tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire, particulièrement mes parents, mes frères et sœurs pour leur soutien moral pendant toute cette période.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
-----------------------------	---

CHAPITRE I : LES NANO-OBJETS ET NANOPARTICULES SEMI CONDUCTRICES

I. Introduction	3
II. Les nano-objets	3
II.1. Généralités	3
II.2. Les matériaux nanoporeux	4
II.2.1. Adsorption dans les matériaux nanoporeux	5
II.2.2. Applications des matériaux nanoporeux.....	5
II.2.3. Les zéolithes	6
II.2.3.1. Structure	6
II.2.3.2. Applications	7
II.2.3.2.1. Echange ionique.....	7
II.2.3.2.2. Séparation et stockage.....	8
II.2.3.2.3. Catalyse.....	9
II.2.4. La faujasite	9
II.2.4.1. Structure	9
II.2.4.2. Sites cristallographiques	10
II.3. Méthodes de synthèse des nano-objets	12
II.3.1. La voie physique.....	12
a) Méthode laser pulsé	12
b) Ablation laser.....	13
c) Implantation ionique.....	13
d) Pyrolyse laser	13
II.3.1. La voie chimique.....	14
a) Méthode sol-gel.....	14
b) Synthèse par micelles.....	14
c) les réactions en phase vapeur CVD.....	15
III. Les nanoparticules semi-conductrices	15
III.1. Généralités.....	15
III.1.1. Différents types de semi-conducteurs.....	16
a) Semi-conducteurs intrinsèques.....	16
b) Semi-conducteurs extrinsèques.....	17
III.1.2. Les composés IV-VI.....	18
III.2. Semi-conducteurs à l'état divisé	19
III.2.1. Définition	19
III.2.2. Propriétés optiques.....	19
III.2.2.1. Absorption.....	19
III.2.2.2. Photoluminescence.....	20
III.2.2.3. Rendement quantique.....	20
III.2.2.4. Scintillement.....	20

III.2.3. Effet quantique de taille.....	21
III.2.4. Approches théoriques de l'effet quantique de taille	21
III.2.4.1 Approximation de la masse effective	21
III.2.4.2. Modèle des bandes hyperboliques	22
III.2.4.3. Approche de Nosaka	22
III.2.5. Effet de surface.....	23
III.3. Nanoparticules semi-conductrices piégées dans les zéolithes	24
III.4. Applications des nanoparticules semi-conductrices.....	24
IV. Conclusion	25

CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET TECHNIQUES D'ANALYSE DES ECHANTILLANTS NaY, PbY

I. Produits chimiques	26
II. Préparation des échantillons	26
II.1. Synthèse de la zéolithe Y par la méthode sol-gel	26
II.2. Préparation du complexe.....	27
II.3. Echange ionique entre Pb^{+2} et Na^{+}	28
II.4. Rajout de RSH à PbY	28
III. Calcination.....	29
IV. Techniques d'analyse et caractérisation	29
IV.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	29
IV.1.1. Principe.....	29
IV.1.2. Mode opératoire.....	30
IV.1.3. Appareillage.....	30
IV.2. Diffraction des rayons X	31
IV.2.1. Principe.....	31
IV.2.2. Loi de Bragg.....	32
IV.2.3. Appareillage.....	33
IV.3 Spectroscopie Infra rouge à Transformée de Fourier (FTIR)	34
IV.3.1. Principe.....	34
IV.3.2. Mode opératoire	34
IV.3.3. Appareillage.....	35
V. Conclusion	36

CHAPITRE III : ETUDE DES NANOPARTICULES DE PbS PIEGEES DANS LA FAUJASITE

I. Introduction	37
II. Etude de la morphologie par MEB	37
II.1. Caractérisation de la zéolithe NaY	37
II.2. Caractérisation de PbY	38
II.3. Caractérisation de RSH-PbY	38
II.4. Caractérisation de RSH-PbY après le traitement thermique.....	40
III. Etude structurale par diffraction des RX	43

III.1. Zéolithe NaY	43
III.2. Analyse de la zéolithe PbY	44
III.3. Préparation des échantillons.....	45
III.3.1. Spectre DRX pour divers rapports.....	46
III.3.2. Spectre DRX pour R = 1 à différentes températures de calcination.....	46
III.3.3. Spectre DRX pour R = 10 à différentes températures de calcination.....	55
III.4. Estimation de la taille des différentes particules.....	64
IV. Etude vibrationnelle par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR)	65
IV.1. Analyse de la zéolithe NaY.....	65
IV.2. Analyse de PbY.....	66
IV.3. Analyse après rajout de RSH.....	67
IV.4. Analyse après traitement thermique des échantillons.....	67
VI. Conclusion	70
Conclusion générale	71
Références.....	72

INTRODUCTION GENERALE

Une révolution est en cours dans les sciences et la technologie, basée sur la capacité de mesurer, de manipuler et organiser la matière à l'échelle nanométrique (1 à 100 milliardièmes de mètre); qui est une étape vers la miniaturisation dominé par la mécanique quantique. La nanoscience est un nouveau domaine de recherche très vaste concernant l'étude des phénomènes des processus dans la physique, la chimie, la biologie, la science des matériaux, et de l'ingénierie observés pour des objets dont la taille est de quelques nanomètres et dont les propriétés découlent spécifiquement de cette taille nanométrique [1]. Il existe dans les nanosciences deux approches principales dites « BOTTOM –UP» qui est Un domaine de recherche très vaste dans lequel le chimiste a des possibilités de créer une large gamme de nouveaux matériaux par la méthode d'assemblage des entités élémentaires par des voies chimiques [2-3]. Par contre l'approche «TOP-DOWN» qui relève plutôt de la physique, essentiellement basée sur une démarche technologique de miniaturisation, de la plus grande à la plus petite échelle (de l'échelle macroscopique à l'échelle nanométrique) [4].

Les nanoparticules ou « quantum dots » sont définis par l'assemblage d'un grand nombre d'atomes, formant des objets de taille nanométrique (1 à 100 nm), ou d'une manière plus générale on les appelle les « nano-objets » [5].

Les propriétés des matériaux de taille nanométrique ont un grand intérêt ces dernières années en raison de la science impliquée dans ces études et d'applications technologiques des nanoparticules, particulièrement les nanoparticules semi-conductrices luminescentes qui sont appliqués dans divers domaines tels que l'optoélectronique, photovoltaïque,

Les nanoparticules semi-conductrices ont été synthétisées par différentes méthodes, telles que: la méthode sol-gel [6], hydrothermique, pyrolytique, radiolytique... .

Beaucoup de travaux ont été fait par radiolyse [7-8], cette méthode permet la synthèse des nanoparticules de propriétés optiques, de taille, de forme et de structure contrôlées. Les propriétés optiques et structurales des nanoparticules de ZnS et PbS à l'état colloïdal induites par radiolyse ont été étudiées par A.H. Souici [8]. Une étude des caractéristiques optiques et structurales des nanoparticules de ZnS encagées dans la zéolithe Y a été réalisée par K. Djebli [9]. À la suite de cette étude, nous nous intéressons à l'étude des nanoparticules de sulfure de plomb incorporées dans les zéolithes, obtenues par traitement thermique. La première étape de notre travail s'intéresse à l'optimisation des conditions expérimentales de synthèse de nanoparticules de PbS

piégées dans des zéolithes de type Na-Y. La seconde étape, leurs propriétés optiques et structurales seront étudiées.

Les principaux résultats obtenus au cours de cette étude font l'objet de ce mémoire qui s'articule de la façon suivante.

Le premier chapitre présente une étude bibliographique basée sur la description des nano-objets (propriétés, méthodes de synthèses,...), particulièrement les matériaux nanoporeux (adsorption, application et zéolithes) comme une première partie. La seconde partie décrit les nanoparticules semi-conductrices (définition, propriétés, et applications).

Le deuxième chapitre est dédié au protocole de synthèse des échantillons et aux méthodes expérimentales ayant permis leur caractérisations (MEB, DRX, FTIR).

Les résultats et leur discussion font l'objet de troisième chapitre. Nous nous intéresserons dans ce chapitre à l'étude de la morphologie des échantillons par la microscopie électronique à balayage (MEB). Leur étude structurale sera effectuée par la diffraction des rayons X (DRX). Enfin, les propriétés vibrationnelles seront étudiées par spectroscopie FTIR.

A l'issue de ces trois chapitres, nous terminerons par une conclusion générale résume l'ensemble de ces travaux.

CHAPITRE I

LES NANO-OBJETS ET NANOPARTICULES SEMI- CONDUCTRICES

I. Introduction

Le présent chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les nano-objets et les nanoparticules semi-conductrices. Un intérêt particulier est dédié aux matériaux nano-poreux: propriétés, méthodes de synthèse et applications particulièrement les zéolithes. De même, les semi-conducteurs et les semi-conducteurs de composés IV- VI sont présentés. Nous terminons le chapitre par une brève conclusion.

II. Les nano-objets

II.1. Généralités

Le préfixe « nano », d'origine grecque, signifie « très petit ». Un nano mètre est une unité de mesure qui correspond au milliardième de mètre ou à un millionième de millimètre.

Les nano - objets sont des matériaux présentant une, deux ou trois dimensions externes dans le domaine nanométrique (entre 1 et 100 nm). On distingue les nanofils, les nano fibres ou nanotubes, et les nanoparticules ou particules ultra fines (figure I.1) [10-11]. Les nano-objets peuvent exister aussi sous une forme plus ou moins complexe (les agrégats) [12].

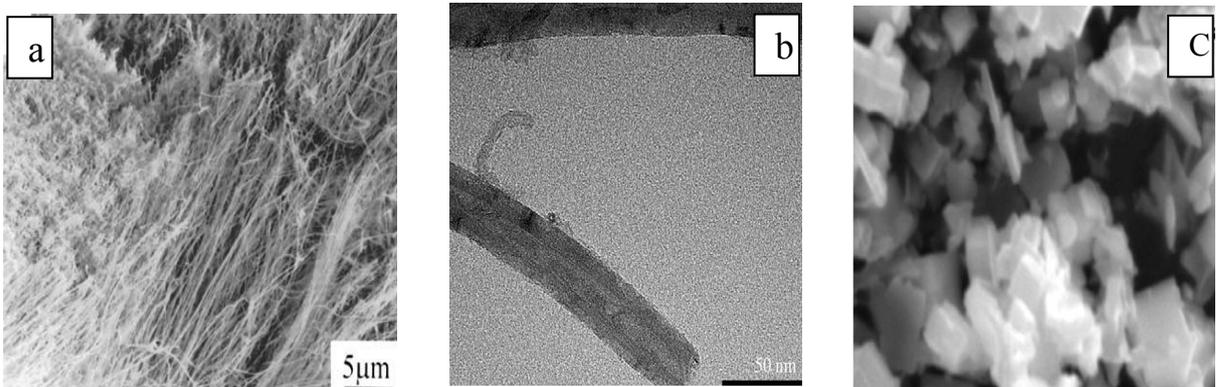


Figure. I.1 : (a) image MEB des nanofils de Si₃N₄ [13]; (b) des nanotubes de obtenus par MET [14]; (c) image MEB des nanoparticules de PbS [15].

On peut notamment citer les nanomatériaux, les nanoparticules, les nano système, les matériaux nano-poreux... [5].

II.2. Les matériaux nanoporeux

Les matériaux nanoporeux sont des matériaux dans lesquels les atomes laissent des pores de taille nanométrique qui peuvent être sous forme de « cages » ou de tubes, créant un volume poreux important. La conception de matériaux ayant une porosité uniforme et contrôlée à l'échelle nanométrique représente un réel intérêt pour de nombreuses applications telles que dans les domaines de la catalyse [16], de la filtration et de l'adsorption.

Les nanomatériaux poreux sont classés suivant leur composition chimique, ils peuvent être regroupés selon trois familles : les matériaux organiques, les matériaux inorganiques et matériaux mixtes organique-inorganique [9], Parmi ces derniers, on peut citer:

- les MOF (Metal Organic Frameworks) [17-18].
- les matériaux organo-siliciques.

On peut citer Les matériaux de type oxyde, les charbons actifs [19] et autres matériaux à base de carbone, plus ou moins ordonnés, les composés binaires et les matériaux constitués d'un seul élément, comme des exemples des matériaux inorganiques. On cite aussi les polymers qui font parti; des matériaux organiques.

Les matériaux nanoporeux sont classés aussi selon la taille de leurs pores. On distingue trois types de matériaux [20]:

- Les matériaux microporeux (la taille des pores est inférieure à 2 nm), comme les zéolithes.
- Les matériaux mésoporeux (la taille des pores varie de 2 à 50 nm).
- Les matériaux macroporeux (la taille des pores est supérieure à 50 nm).

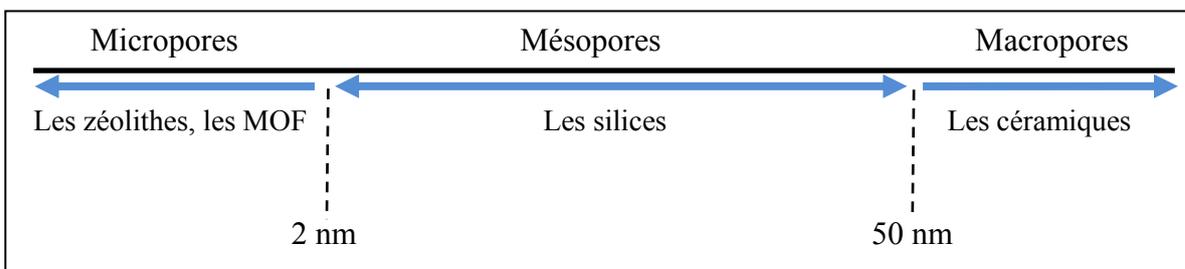


Figure. I.2 : Représentation des matériaux nanoporeux selon la taille de leurs pores.

II.2.1. Adsorption dans Les matériaux nanoporeux

L'adsorption, est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur une surface solide selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions de Van der Waals. Ce phénomène a une très grande importance dans l'évolution de nombreuses réactions chimiques des matériaux poreux, où l'adsorption d'un gaz par une matière poreuse est décrite quantitativement par un isotherme d'adsorption [19], la quantité de gaz adsorbée par le matériau à une température déterminée en fonction de la pression. Les isothermes sont classées par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) selon le type d'interaction et leur porosité en six types [21].

Les zéolites, qui occupent une grande partie de cette étude, et qui font partie des matériaux poreux ont des propriétés d'adsorption particulières, ce qui leur permis d'être utilisés dans des champs d'application très vastes.

II.2.2. Applications des matériaux nanoporeux

En raison de leur taille, de leur structure poreuse et de leurs propriétés d'adsorption importantes, les matériaux nanoporeux sont utilisés dans plusieurs domaines. En peut citer par exemple :

- Les charbons actifs sont des matériaux constitués essentiellement de matière carbonée à structure poreuse utilisés dans le domaine de filtration (systèmes de filtration de l'air contaminé, dans les installations de ventilation en circuit fermé, filtration de polluants organiques ...). Ils sont utilisés dans la chimie (stockage de l'hydrogène, support pour métaux catalytiques ultra divisés tel que le platine ou le nickel, élimination des hydrocarbures dans l'eau...).
- Les zéolithes, sont des minéraux microporeux appartenant au groupe des silicates. Elles sont utilisées comme adsorbants dans les opérations de séparation, de déshydratation et de purification de l'air. Elles sont employées aussi comme échangeurs d'ions, piège moléculaire, tamis moléculaire et catalyseurs.

II.2.3. Les Zéolithes

II.2.3.1. La structure

Une zéolithe (du grec Zéo : bouillir et lithos : pierre) est un minéral appartenant à la famille des aluminosilicates hydratés. Il existe deux sortes de zéolithes : les zéolithes naturelles et les zéolithes synthétiques [22], découvert en 1756 par le minéraliste suédois A. F. Cronsted. Les zéolithes connaissent un essor considérable depuis leur synthèse en laboratoire dans les années 1950. Elles résultent de l'assemblage de tétraèdres SiO_4^- et AlO_4^- liés entre eux par un atome d'oxygène commun. Cet arrangement tridimensionnel forme une structure parfaitement définie constituée de cages, de cavités et de canaux présentant une distribution en taille de pore très étroite. La famille des zéolithes s'est étendue depuis les années 80 avec l'apparition des aluminophosphates microporeux (AIPO) développés par Union Carbide Corporation et d'autres matériaux dérivés obtenus par incorporation de différents atomes, tels que du silicium (SAPO).



Figure. I.3 : Représentation schématique des unités de construction primaires des zéolithes, adapté de [23].

La structure cristalline crée un réseau de pores de tailles uniformes qui distingue les zéolithes des autres adsorbants microporeux où la composition générale d'une zéolithe est $\text{M}_{x/m}\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ [21]. Il existe de nombreuses structures de zéolithes qui diffèrent par l'agencement des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 . L'international Zéolithe Association (IZA-2007) référence à ce jour 176 structures cristallines identifiées par un code à trois lettres [24], à titre d'exemple FAU, MOR, BEA, MFI représentés sur le tableau I.1 [25].

Tableau I.1: Types de zéolithes les plus utilisées.

Nomenclature IZA	Nom commun	Nombre de tétraèdres formant les pores	Taille des pores (en Å°)	Dimensionnalité du réseau de canaux
FAU	Faujasite	12	7,4 x 7,4	3
MOR	Mordénite	12	6,5 x 7,0	1
BEA	Beta	12	5,7 x 7,7	3
MFI	ZSM-5	10	5,1 x 5,5	3

II.2.3.2. Applications

Les applications des zéolithes dans l'industrie sont nombreuses et variées selon leurs caractères. Parmi celles-ci, on cite les plus usuelles :

- Leur caractère hydrophile est employé dans le séchage des gaz.
- L'effet de tamis moléculaire est employé dans des procédés de séparation.
- La possibilité d'échanger le cation compensateur permet l'utilisation des zéolithes dans des procédés d'échange ionique tel que l'adoucissement de l'eau.
- Leurs propriétés d'adsorption sont employées dans des procédés de purification dans l'industrie pharmaceutique ou encore dans la protection de l'environnement par l'adsorption des composés organiques volatiles dans les effluents gazeux, les métaux lourds ou les polluants organiques.

- Dans l'industrie pétrochimique, elles sont notamment utilisées pour capter des composés organiques volatiles (COV) dans des fumées.

II.2.3.2.1. Echange ionique

C'est une méthode essentiellement appliquée aux zéolithes, dans laquelle les protons ou d'autres cations ou anions à la surface ou dans la structure du support sont remplacés par ceux de la phase active. Les zéolithes peuvent échanger leurs cations libres (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) contre des métaux lourds, des ions d'ammonium, des radio-isotopes ou d'autres cations (Cd^{2+} , NH_4^+ , Hg^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cs^+ , Sr^{2+} , Au^{3+}) pour lesquels la sélectivité est plus élevée [26,27,28,29]. L'échange de cations dépend de plusieurs facteurs [30], à savoir:

- La nature du cation échangé, son diamètre et sa valence;
- La température de l'échange cationique ;
- Les traitements thermiques préalables éventuels de la zéolithe ;
- La nature de la zéolithe ;
- La concentration de la solution d'échange cationique ;
- Le pH de la solution d'échange cationique ;
- Le temps de contact ;
- La nature du milieu d'échange cationique.

Les zéolithes sont largement utilisées dans la protection de l'environnement. Le tableau I.2 présente les principales applications des zéolithes échangeuses d'ions [31].

Tableau I.2: les principales applications des zéolithes échangeuses d'ions.

Applications	Zéolithes (type structural)	Rôles
Détergence	Zéolithe A (LTA) Zéolithe P (GIS)	Adoucissement de l'eau
Traitement des effluents d'origine nucléaire	Mordénite (MOR) Clinoptilolite (HEU)	Rétention : $^{137}\text{Cs}^+$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$
Traitement des eaux Usées	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabasite (CHA)	Rétention : NH_4^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}
Agriculture	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabasite (CHA)	Libération de cations fertilisants

II.2.3.2.2. Séparation et stockage

Les similitudes d'affinité chimique, de taille ou de forme entre une molécule et la porosité des différentes zéolithes permettent à ces dernières d'être utilisées comme tamis moléculaires (un terme utilisé pour désigner les zéolithes) dans la séparation et le stockage de molécules. A titre d'exemple, la séparation de gaz comme l'oxygène, l'azote et le

dioxyde de carbone d'une membrane liquide [32] est réalisée à travers la zéolithe Y (échangée au sodium). Les faujasites sont utilisées dans la séparation

Enfin, Le stockage des molécules de gaz, l'hydrogène par exemple est réalisé par la zéolithe ZSM-5 dans l'atmosphère ambiante [33].

II.2.3.2.3. Catalyse

Les catalyseurs zéolithiques présentent une activité catalytique importante [34,35,36]. Elles sont utilisées principalement dans l'industrie pétrochimique. La zéolithe Y est utilisée dans le processus de craquage des hydrocarbures, processus qui permet de réduire la taille des molécules d'hydrocarbure d'un mélange. La Pt-mordénite et la Pt-ZSM-5 sont utilisées dans l'isomérisation des alcanes linéaires en alcanes branchés et enfin la ZSM-5 est utilisée dans la transformation d'alcane en alcène.

II.2.4. La Faujasite

Le nom de faujasite dérive du celui d'un géologue et volcanologue français: Barthelemy Faujas de Saint Fond (1741-1819). C'est un aluminosilicate nanoporeux de maille cubique Fd3m. Deux familles principales de faujasite existent, la « X » et la « Y ».

II.2.4.1. Structure

Les zéolithes X et Y sont des faujasites de formule chimique générale :



avec n la charge portée par le cation compensateur, p le nombre d'atomes d'aluminium et r le nombre de molécules d'eau d'hydratation. Dans ces zéolithes, les charpentes ont la même topologie et diffèrent entre elles par leur nombre d'atomes d'aluminium, ou, en terme plus courant, par leur rapport Si/Al. Dans la 1^{ère} famille le rapport est compris entre 1 et 1.5, alors que dans la 2^{ème} il passe au delà de 1.5. On parle parfois d'une famille nommée LSX quand le rapport est très proche de 1. Elle a été échangée avec un grand nombre de cations extracharpentes différents comme (Tl^+ , NH_4^+ , Pb^{2+} , Co^{2+} , ...)[27].

La structure de la faujasite est caractérisée par deux types d'unités secondaires: les prismes hexagonaux et les cages sodalites dont la connexion particulière aboutit à la formation d'une large cavité dite supercage de diamètre intérieur d'environ 11 Å (Figure I.4). La largeur de cette cavité permet à de nombreuses molécules hôtes d'y pénétrer ce qui

n'est pas toujours le cas pour les prismes hexagonaux et les sodalites cages dont les diamètres de leurs orifices sont beaucoup plus petits.

La connectivité entre ces différentes unités et cavités est assurée grâce à trois types de fenêtres: les fenêtres hexagonales, appelées aussi fenêtres à 6T, qui lient les prismes hexagonaux avec les cages sodalites et/ou ces derniers avec les supercages, les fenêtres carrées (fenêtres à 4T) qui lient les prismes hexagonaux et/ou les cages sodalites à la supercage, et les fenêtres dodécaédriques (fenêtre à 12T) qui séparent les supercages entre elles.

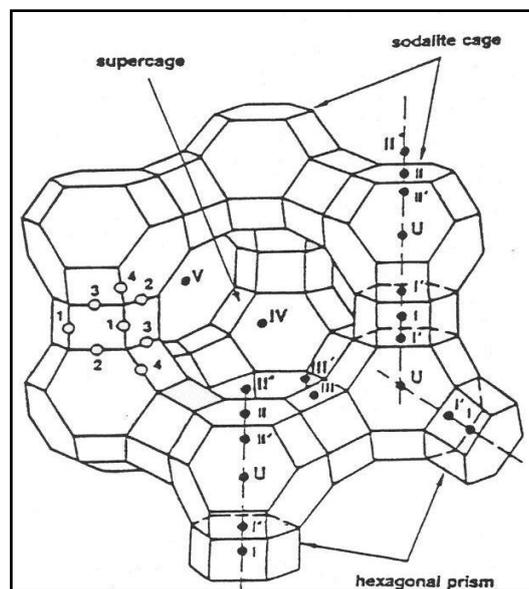


Figure. I.4 : Représentation schématique de la charpente de la faujasite [37].

II.2.4.2. Sites cristallographiques

Les différentes propriétés catalytiques, d'adsorption et de séparation que possèdent les zéolithes dérivent de leur topologie, mais aussi très fortement de la présence des cations extra-réseau. Plusieurs facteurs peuvent influencer les types de sites occupés et les taux d'occupation. Il peut s'agir de la nature des cations, l'environnement local autour des sites, le rapport des atomes Si/Al de la zéolithe, la distribution des atomes Al dans le réseau, la méthode de synthèse de la zéolithe, la température, la présence d'impuretés au sein de la zéolithe ainsi que la sélectivité du processus d'échange. Dans le cas de la faujasite, sept positions ou sites cristallographiques [21] ont été identifiées (Figure I.5):

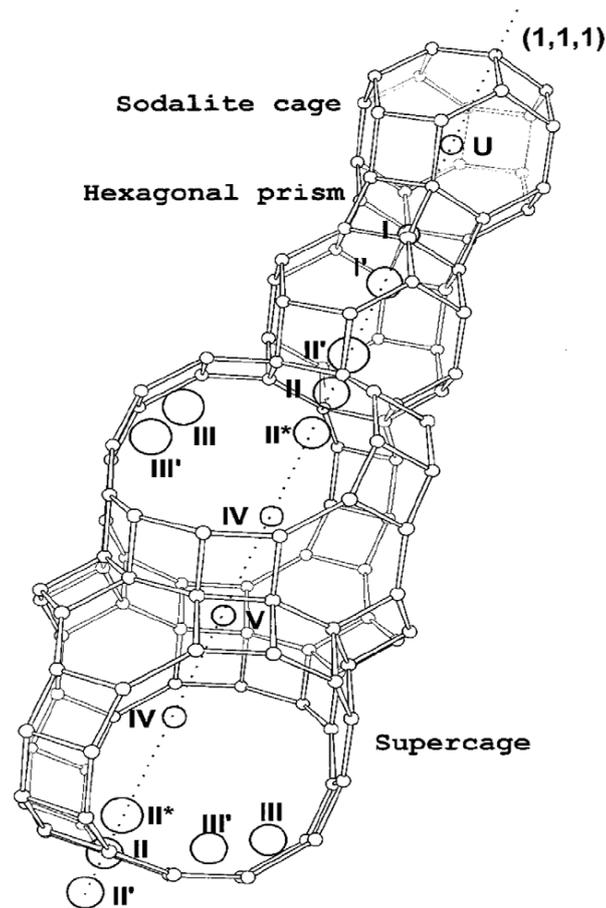


Figure. I.5 : Représentation des sites cristallographiques le long de l'axe [111] de la faujasite, la figure extraite de [38].

- Site I: situé au centre du prisme hexagonal sur l'axe d'ordre 3. La maille d'une faujasite contient 16 sites I. Le cation qui occupe ce site est lié à 6 atomes d'oxygène de la zéolithe.
- Site I': situé sur l'axe d'ordre 3 dans une cage sodalite adjacente à une fenêtre hexagonale séparant un prisme et une cage sodalite. Les sites I' sont au nombre de 32 par maille et le cation qui l'occupe est tri-coordonné.
- Site II: situé sur l'axe d'ordre 3 dans une supercage adjacente à une fenêtre hexagonale séparant une cage sodalite et la supercage. Les sites II sont au nombre de 32 par maille et le cation qui l'occupe est tri-coordonné aussi.
- Site II': situé sur l'axe d'ordre 3 dans une cage sodalite adjacente à une fenêtre hexagonale séparant une cage sodalite et une supercage. Il est au nombre de 32 par maille et le cation qui l'occupe est tri-coordonné avec les mêmes atomes d'oxygène du site II.

- Site III: situé dans la supercage face à une fenêtre carrée d'une cage sodalite. Il est au nombre de 48 par maille et le cation qui l'occupe est bicoordiné.
- Site III': situé dans la supercage près d'une fenêtre carrée d'un prisme hexagonal, Il est au nombre de 96 par maille et le cation qui l'occupe est bi-coordiné aussi.
- Site U : situé au centre de la cage sodalite, Il est au nombre de 8 par maille.
- Site IV : situé au centre des supercages, Il est au nombre de 8 par maille aussi.
- Site V : situé au centre de la fenêtre dodécagonale séparant deux supercages , Il est au nombre de 8 par maille.
- Site J : situé Dans la fenêtre dodécagonale, proche d'une fenêtre tétragonale, il est au nombre de 96 par maille.

II.3. Méthodes de synthèse des nano-objets

La synthèse des nano-objets est classée en deux grandes catégories : synthèse par voie physique et chimique. Les méthodes d'élaborations des nano-objets par voie physique les plus couramment utilisées sont : méthode laser pulsé, ablation laser, implantation ionique et pyrolyse laser. Les méthodes d'élaborations des nano-objets par voie chimique sont : méthode sol-gel, synthèse micellaire et les réactions en phase vapeur CVD.

II.3.1.La voie physique

a) Méthode laser pulsé

Le dépôt par laser pulsé (PLD) est un dépôt de film mince (plus précisément un dépôt en phase vapeur, PVD physique) technique où un faisceau laser pulsé de forte puissance est concentré dans une chambre à vide pour frapper une cible du matériau à déposer. Ce matériau est vaporisé à partir de la cible dans un panaché de plasma qui se dépose en couche mince sur un substrat (par exemple une tranche de silicium en face de la cible). Ce processus peut se produire dans le vide ultra élevé ou en présence d'un gaz ambiant, tel que l'oxygène qui est couramment utilisé au moment du dépôt des oxydes d'oxygéner entièrement les films déposés. Cette méthode a été utilisée pour déposer des nanoparticules d'argent sur des matrices d'hydroxyde de nickel [39].

b) Ablation laser

L'ablation laser est une technique de dépôt de couches minces. Elle complète la gamme des méthodes de dépôt physique de couches minces, telles l'évaporation, la pulvérisation cathodique ou le procédé sol-gel. La méthode consiste à focaliser un faisceau laser pulsé sur une cible constituée du matériau à déposer. L'interaction cible-faisceau entraîne l'arrachage de la matière constituant la cible, par pulvérisation, évaporation, voire fracturation mécanique, qui peut ainsi venir se déposer sur un substrat placé en vis-à-vis de la tache laser. Les conditions d'interaction, fluence (énergie de l'impulsion par unité de surface), durée d'impulsion, longueur d'onde, permettent de contrôler la voie d'ablation de la matière (plasma, vapeur, etc.) en modifiant les conditions d'absorption de l'énergie laser par la cible.

Les avantages liés à cette technique sont liés à la versatilité d'emploi du faisceau laser, autorisant un contrôle très précis des conditions d'utilisation. L'ablation peut prendre place sous ultravide ou atmosphère contrôlée, autorisant un contrôle précis de la stœchiométrie du dépôt. En pratique, il existe peu de limites sur les substrats employables étant donné l'énergie des espèces chimiques ablatées et les conditions de dépôt. En revanche, cette technique présente l'inconvénient d'être très directive, ce qui limite les dimensions des dépôts et la vitesse de dépôt.

Cette méthode a été utilisée dans la synthèse des films de ZnO nanostructurés poreux avec des tailles de 12.2 à 40.1 nm [40]. Des nanotiges de PbS et ZnS ont été synthétisées avec des diamètres de pointe de 70 à 80 nm [41].

c) Implantation ionique

L'implantation ionique est largement utilisée pour élaborer des nanoparticules piégées dans une matrice. Elle consiste à bombarder un matériau avec des ions accélérés à une certaine énergie (10-100 keV). Ces ions sont projetés sur une cible dont la température peut être contrôlée. Une forte fluence d'implantation permet de provoquer la nucléation de particules dans une région proche de la surface. Plusieurs éléments ont été implantés dans une matrice de silice comme le cobalt [42].

d) Pyrolyse laser

Le principe de cette méthode repose sur l'interaction en jet croisé entre l'émission d'un laser IR (CO₂) et un flux de réactifs dans un réacteur sous atmosphère contrôlée. Le

transfert d'énergie résonant provoque une élévation rapide de température dans la zone de réaction, les précurseurs sont dissociés et une flamme apparaît dans laquelle se forment les nanoparticules qui subissent ensuite un effet de trempe en sortie de flamme. Des nanoparticules d'oxyde de titane ont été synthétisées par cette méthode par S.Pardis [43].

II.3.2.La voie chimique

a) Méthode sol-gel

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Brièvement, un « sol » est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol », par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé « gel ».

Le procédé sol-gel permet de fabriquer un polymère inorganique par des réactions chimiques simples et à une température proche de la température ambiante (20 à 150 °C). La synthèse est effectuée à partir d'alcooates de formule $M(OR)_n$ où M est un métal ou le silicium et R un groupement organique alkyle C_nH_{2n+1} . De nombreuses nanoparticules d'oxydes ont été préparées par la méthode sol-gel, comme ZnO/TiO₂ [44], ZrO₂ [45]... .

b) Synthèse par micelles

Une micelle est un agrégat sphéroïdal de molécules, possédant une tête polaire hydrophile dirigée vers le solvant et une chaîne hydrophobe dirigée vers l'intérieur.

Les micelles inverses sont des gouttelettes d'eau dans l'huile stabilisées par un tensioactif. Elles sont formées dans les milieux non aqueux par les surfactants ioniques de chaînes alkyles doubles comme le diéthyle sulfosuccinate (DES) ou par mélange de surfactants ioniques et non ioniques avec de l'oxyéthylène dissous dans un solvant organique. Les groupes hydrophiles sont dirigés vers le cœur de la micelle et la chaîne hydrophobe vers le milieu extérieur (Figure I.6a).

Les micelles directes sont formées dans l'eau par des gouttelettes d'huile entourées par la chaîne hydrocarbonique du surfactant. La chaîne hydrophobe est orientée vers l'intérieur de la micelle et le groupe hydrophile reste en contact avec le milieu environnant (Figure I.6b).

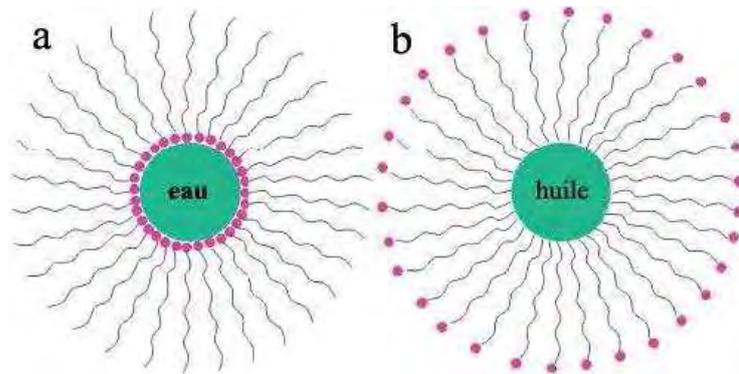


Figure. I.6 : Structure de la micelle inverse (a) et directe (b) [5].

c) les réactions en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition)

La méthode CVD est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides de haute performance, et de grande pureté. Ce procédé est souvent utilisé dans l'industrie du semiconducteur pour produire des couches minces. Dans un procédé CVD typique, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Fréquemment, des sous-produits de réactions, eux-mêmes en phase gazeuse, sont produits et évacués par le flux gazeux qui traverse en continu la chambre de réaction.

III. Les nanoparticules semi-conductrices

III.1. Généralités

Les semi-conducteurs sont des matériaux à structure cristalline. Il est bien connu que la cohésion des atomes au sein d'un cristal est assurée par la mise en commun des électrons de valence. Du fait de l'interaction des atomes, les états énergétiques des électrons d'un cristal non moléculaire se présentent en bandes d'énergies. Un cristal semi conducteur possède une bande de valence E_v et une bande de conduction E_c séparées par une bande interdite E_g , le gap, dont la largeur en énergie est de quelques eV ($E_g = E_c - E_v$, où les états ne sont pas permis); le gap correspond donc à l'énergie minimale nécessaire à la création d'une paire électron-trou. Ces deux porteurs peuvent se déplacer indépendamment dans le cristal massif, contribuant ainsi à la conductivité électrique. Si la température est abaissée de telle sorte que l'énergie thermique devient inférieure à une certaine barrière E_b , un électron et un trou d'une même paire peuvent également être liés par l'interaction coulombienne : la paire électron-trou appelée exciton, représente une

excitation élémentaire du cristal. Cet exciton peut être considéré comme un système hydrogénoïde décrit par le modèle de Bohr permettant de définir le rayon de Bohr a_b de l'exciton(I.1) et son énergie de liaison E_b (I.2):

$$a_b = \frac{4\pi\hbar^2\varepsilon}{\mu e^2} \quad \text{et} \quad E_b = \frac{\mu e^4}{32\pi^2\varepsilon^2\hbar^2} \quad (\text{I.1}), (\text{I.2})$$

Où μ est la masse réduite de l'exciton ($1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*$), m_e^* et m_h^* sont, respectivement, les masses effectives de l'électron et du trou, ε est la constante diélectrique du semi-conducteur [46].

La structure en bandes des semi-conducteurs est comparée à celles des isolants et métaux, à l'aide des diagrammes d'énergie sur (Figure I.7).

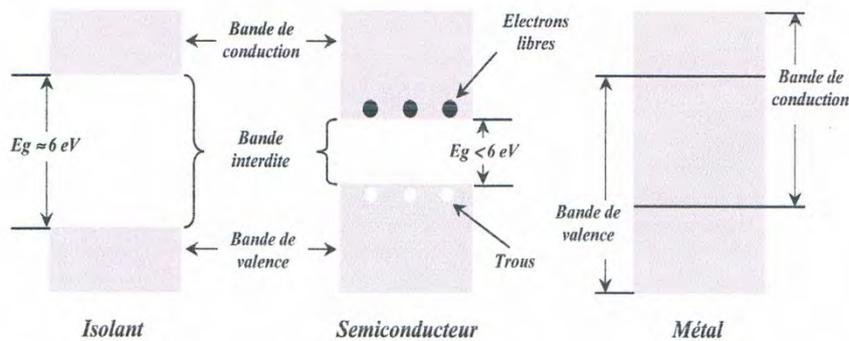


Figure. I.7 : Structure en bandes d'énergie des matériaux ; isolants, Semi-conducteurs et métaux, extraite de [8].

Les nanoparticules semi-conductrices ou les Quantum Dots (QDs) sont des particules cristallines de semi-conducteur ou du métal de forme sphérique et de dimension nanométrique, le diamètre pouvant varier de 1 à 10 nm. Cela correspond à quelques centaines voire dizaine de milliers d'atomes.

III.1.1. Différents types des semi-conducteurs

a) Les semi-conducteurs intrinsèques

Un semi-conducteur est dit intrinsèque lorsqu'il est pur : il ne comporte aucune impureté et son comportement électrique ne dépend que de la structure du matériau. Ce comportement correspond à un semi-conducteur parfait, c'est-à-dire sans défaut structurel ou impureté chimique. Dans un semi-conducteur intrinsèque, les porteurs de charge ne

sont créés que par des défauts cristallins et par excitation thermique. Le nombre d'électrons dans la bande de conduction est égal au nombre de trous dans la bande de valence.

Les semi-conducteurs intrinsèques ne sont pas intéressants car ils présentent une conductivité très faible, à moins d'être portés à très haute température.

b) Les semi-conducteurs extrinsèques

Ce sont des semi-conducteurs intrinsèques dans lesquels on a introduit des atomes étrangers qu'on appelle impuretés ce qui va modifier complètement leurs caractéristiques électriques. Cette opération d'injections d'impuretés s'appelle dopage d'un semi-conducteur. Ils sont de types n, si les atomes étrangers sont pentavalents (antimoine, phosphore, arsenic). Ils ont cinq électrons sur la couche périphérique (de valence). Parmi ces cinq électrons, quatre vont être mis en commun avec les atomes voisins pour assurer les liaisons de valence, le cinquième, resté libre, peut se déplacer et participer à la conduction. On dit que les impuretés utilisées sont des donneurs (d'électrons). Bien que l'électron devenu libre laisse un ion positif derrière lui, celui-ci (constitué de l'atome donneur) a huit électrons sur sa couche de valence, il n'a pas tendance à capter l'électron d'un atome voisin, ce n'est donc pas un trou (porteur) car il ne participera pas au courant de trous (par le mécanisme de déplacement de trou qui a lieu à chaque fois qu'un atome ionisé comportant un trou capte un électron de l'atome voisin pour compléter sa dernière couche). Le dopage par des atomes donneurs va donc favoriser la conduction par électrons libres au détriment de la conduction par trous. On dit que les électrons constituent les porteurs majoritaires. Comme ils sont porteurs de charge négative.

Par contre les semi-conducteurs sont de type p où les atomes d'impureté sont des accepteurs (bore, aluminium, gallium, indium). Ils ont seulement trois électrons sur la couche de valence. Si on les introduit dans un cristal intrinsèque, ils mettent en commun leurs 3 électrons avec les quatre atomes du semi-conducteur qui les entourent pour former les liaisons de valence. Ils se trouvent à la fin avec 7 (3+4) électrons sur la couche de valence, cette configuration est instable et aura tendance à capter un électron d'un atome voisin pour compléter sa couche à 8 électrons. Dès que cet électron est capté, l'atome accepteur devient un ion négatif et introduit un trou dans le cristal qui va participer à la conduction par trou. Aucun électron libre n'a été créé lors de la formation du trou, les trous sont donc beaucoup plus nombreux que les électrons, ils constituent les porteurs majoritaires.

III.1.2. Les composés IV-VI

Les semi-conducteurs de composés binaires peuvent être constitués de deux éléments de la même colonne IV de la classification périodique de Mendeleïev (Tableau I.3), à titre d'exemple SiGe [47,48], ou d'éléments des colonnes différentes IV et VI, notés composés IV-VI dont fait partie PbSe [49] et PbS [50,51] qui fait l'objet du présent travail.

Tableau I.3: Extrait du tableau périodique des éléments chimiques.

IVA	VA	VIA
6 C Carbone	7 N Azote	8 O Oxygène
14 Si Silicium	15 P Phosphore	16 S Soufre
32 Ge Germanium	33 As Arsenic	34 Se Sélénium
50 Sn Étain	51 Sb Antimoine	52 Te Tellure
82 Pb Plomb	83 Bi Bismuth	84 Po Polonium

Le sulfure de plomb cristallise en cubes ou en octaèdres dans la structure *halite* de NaCl (rock – salt), appelée *galène*, (Figure I.8). La structure réticulaire est simple constituée de deux réticules cubiques à faces centrées qui s'interpénètrent à moitié. Ce qui signifie que la galène est une alternance continue d'atomes de soufre et de plomb. Le paramètre de maille de PbS à l'état massif est $a = 5,9362 \text{ \AA}$ et son groupe d'espace est $Fm3m$.

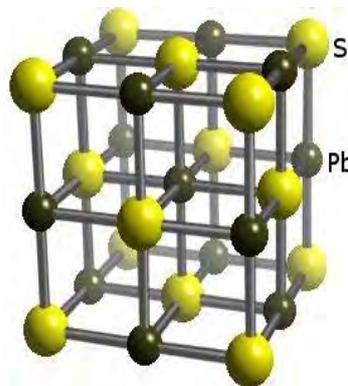


Figure. I.8: Structure galène de PbS.

III.2. Semi-conducteurs à l'état divisé

III.2.1. Définition

Une nanoparticule est un assemblage d'atomes dont au moins une des dimensions se situe à l'échelle nanométrique (1-100nm). Dans ce cas, la matière divisée présente des propriétés nouvelles et différentes de celles de l'état massif. Ces propriétés changent fortement quand la taille des particules se rapproche du nanomètre.

III.2.2. Propriétés optiques

III.2.2.1. Absorption

Les semi-conducteurs sont caractérisés par la largeur de la bande interdite et possèdent de multiples propriétés optiques. Le phénomène de l'absorption de la lumière d'énergie $h\nu$ met en jeu des niveaux d'énergie dont la différence est égale ou supérieure à E_g . C'est le phénomène de photo-génération de paires électron-trou. Cependant, si l'énergie de la lumière est insuffisante, c'est-à-dire inférieure au gap ($h\nu < E_g$), le semi-conducteur est donc transparent à ces photons. Si le rayon de Bohr effectif de l'exciton est plus grand que la taille de la particule, l'exciton est confiné (confinement quantique) dans la particule, et son énergie se trouve augmentée. D'un point de vue pratique ceci se traduit par un décalage aussi bien de l'absorption que de l'émission vers les hautes énergies lorsque la taille des particules diminue [8,52].

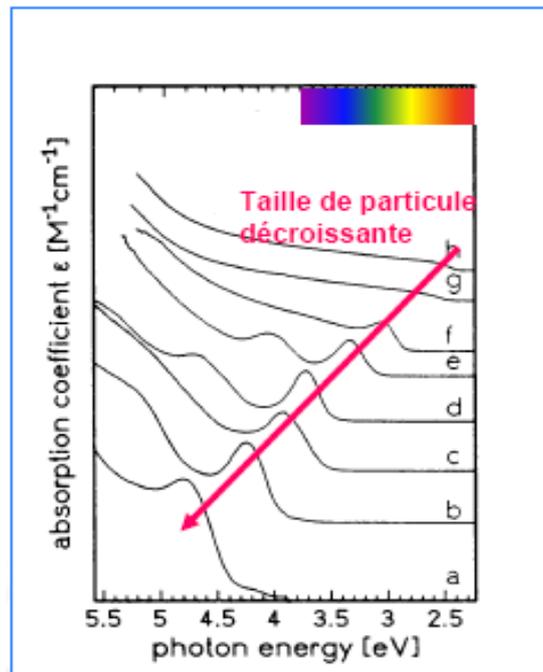


Figure. I.9: Absorption optique pour différentes tailles de nano-cristallites de CdSe [52].

III.2.2.2. Photoluminescence

La photoluminescence correspond à une émission dans le domaine visible, qui se trouve décalée vers les grandes fréquences (déplacement vers le bleu). Cet effet est observé dès que l'une au moins des dimensions cristallines est nanométrique. En effet, lorsque l'une des dimensions de l'espace de confinement devient inférieure au rayon de Bohr des excitons pour le matériau massif (puits quantique pour les nanoparticules) apparaît une quantification des niveaux d'énergie. Après l'absorption d'un photon par le nano-cristal, conduisant à la formation d'un exciton, le système peut retourner à son état fondamental via une recombinaison radiative d'électron-trou. Le spectre de photoluminescence (PL) correspondant présente une raie fine et symétrique qui se décale selon la taille des nano-cristaux semi-conducteurs [53].

III.2.2.3. Rendement quantique

Une émission efficace ne peut être obtenue que pour des nanoparticules avec une surface bien passivée. Si ce n'est pas le cas, la désexcitation via des canaux non radiatifs peut devenir plus probable que la recombinaison radiative. Pour quantifier l'efficacité de PL, on mesure le rendement quantique de fluorescence des nanoparticules, qui est le rapport entre le nombre de photons absorbés et le nombre de photons émis. Le RQ peut être amélioré par échange des ligands de surface ou par passivation par une coquille d'un autre semi-conducteur.

III.2.2.4. Scintillement

L'observation de nanoparticules uniques par le phénomène de fluorescence a mis en évidence un processus photophysique important: le scintillement (en anglais blinking). Ce phénomène correspond à l'émission intermittente de photons par une nanoparticule éclairée en continu qui alterne ainsi entre des périodes d'émission [9].

III.2.3. Effet quantique de taille

La réduction de l'espace disponible a son évolution spatiale conduit l'exciton à un état de confinement. Les effets seront plus ou moins importants suivant la taille du nanocrystal considéré, le rayon de Bohr étant la longueur de référence. Lorsque le rayon de Bohr de l'exciton est du même ordre, voire plus grand que celui de la nanoparticule, il y a un effet de confinement quantique des porteurs qui se traduit par une discrétisation des niveaux électroniques et par un élargissement de la bande interdite [54].

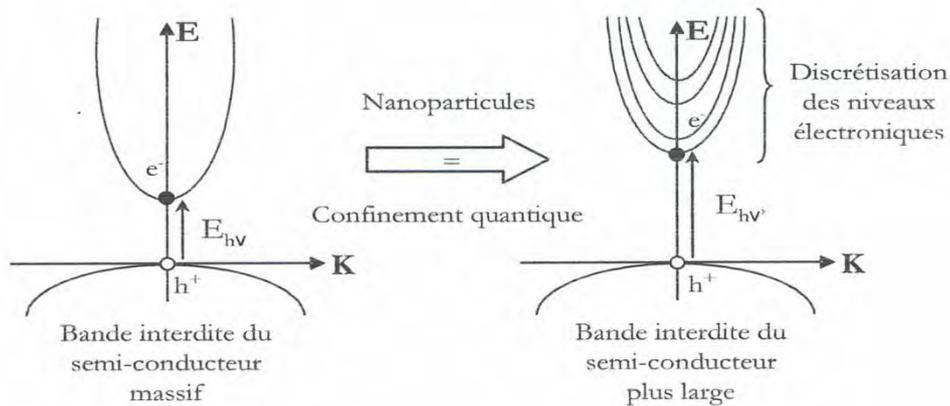


Figure. I.10: Courbes de dispersion représentant l'élargissement du gap et la discrétisation des niveaux électroniques lorsque la taille du semi- conducteur diminue [46].

III.2.4. Approches théoriques de l'effet quantique de taille

III.2.4.1. Approximation de la masse effective

Dans le cas où le diamètre des cristallites est plus petit que le rayon de Bohr de l'exciton du cristal massif, le confinement est très important et les niveaux d'énergie sont très espacés et le gap devient très grand. En effet, un décalage net vers les grandes énergies du seuil d'absorption optique a été observé. Pour expliquer ce phénomène, Brus a proposé un modèle dans le cadre de l'approximation de la masse effective où les bandes sont supposées paraboliques [55].

$$E_g(D) = E_{g.massif} + \frac{\hbar^2}{2D^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \frac{0.992 \pi^2 e^4}{2(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 \hbar^2 \left(\frac{1}{m_e^*} - \frac{1}{m_h^*} \right)} \quad (I.3)$$

m_e^* , m_h^* , $E_{g.massif}$ la masse effective de l'électron, du trou et la largeur de gap du cristal massif.

Ainsi le décalage du gap par rapport à celui du cristal massif est :

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{2D^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{2\pi\epsilon_0\epsilon_r D} - \frac{0.992\pi^2\epsilon^4}{2(\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 h^2 (1/m_e^* - 1/m_h^*)} \quad (I.4)$$

Cette équation met en évidence l'augmentation du gap lorsque la taille diminue. Le premier terme de l'équation de $\Delta E_g(D)$ représente l'énergie cinétique, le second terme est dû à l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou et le troisième terme représente les effets de corrélation spatiale. Ce dernier est très petit en valeur absolue et il est souvent négligeable sauf pour les semi-conducteurs de faible permittivité relative ϵ_r .

III.2.4.2. Modèle des bandes hyperboliques

A cause de l'approximation de la masse effective qui suggère des bandes paraboliques, le modèle théorique de Brus ne reflète pas tout à fait les résultats de l'expérience (Figure I.11). Si les bandes sont hyperboliques, le gap d'un nanocristal est donné par relation:

$$E_g(D) = \sqrt{E_{g,masse}^2 + \frac{h^2 E_g}{D^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)} \quad (I.5)$$

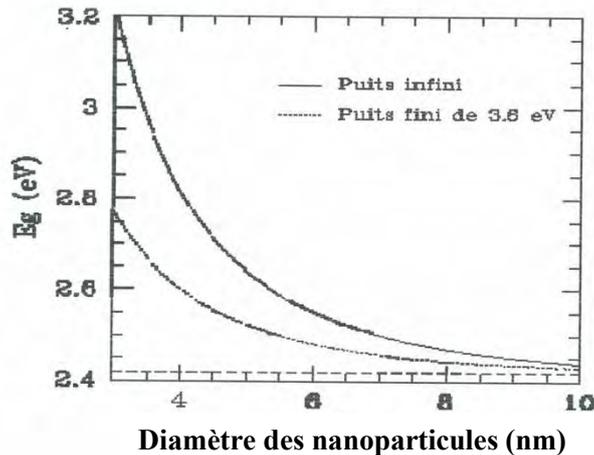


Figure. I.11: Variation du gap suivant les différents modèles [9].

III.2.4.3. Approche de Nosaka

Brus suppose un potentiel infini à l'extérieur du point quantique, si tel est le cas, les porteurs de charge ne peuvent traverser la surface du nanocristal. Pour y remédier, Nosaka

a supposé un potentiel très grand mais qui n'est pas fini. Les énergies d'excitation sont donc données par:

$$E_g(D) = E_g + E_{K,e}(D) + E_{K,h}(D) + E_{K,e-h}(D) \quad (I.6)$$

où les termes $E_{K,e}(D)$, $E_{K,h}(D)$ représentent respectivement les énergies cinétiques des électrons et des trous qui peuvent être calculés à partir de l'expression :

$$\frac{E_{k,e(h)}}{E_0} = a + \frac{b}{[(E_0 m_{e(h)}^*/m_0)^{1/2} D/2 + C]^2} \quad (I.7)$$

Les constantes a, b et c dépendent des masses effectives des particules chargées et E_0 est l'énergie potentielle finie (E_0 est égale à l'infini dans le modèle de Brus)

$$E_{K,e-h}(D) = - \frac{1.786 e^2}{2\pi \epsilon_0 \epsilon_r D} \quad (I.8)$$

$E_{k,e-h}$ représente l'énergie d'interaction coulombienne entre les électrons et les trous.

III.2.5. Effet de surface

La surface est un paramètre très important qui a un effet dominant sur des propriétés physico-chimiques des nanoparticules semi-conductrices. Il est directement lié à la taille de la particule. L'effet de surface est défini comme le rapport entre les atomes situés en surface et dans le volume ($N_{Surface}/N$). En effet, quand la taille de la particule est très petite et la surface est importante, les densités d'état sont modifiées et les propriétés de surface deviennent dominantes. Pour illustrer cet effet, considérons une nanoparticule de masse M . Le polyèdre formé par N atomes est assimilé à une nanoparticule sphérique de rayon R (Figure I.12).

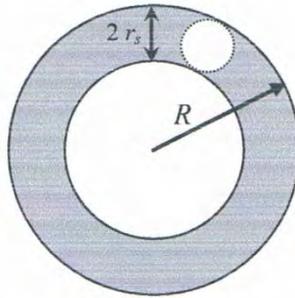


Figure. I.12: Epaisseur de la couche occupée par les atomes de surface dans une nanoparticule de rayon R [8].

L'évolution du rapport ($N_{Surface}/N$) dans le cas des nanoparticules semi-conductrices sphériques est d'autant plus importante que le diamètre d est très faible.

III.3. Nanoparticules semi-conductrices piégées dans les zéolithes

Une nouvelle classe de semi-conducteurs a été étudiée, on parle des semi-conducteurs piégés dans les zéolithes [56,57], dont on peut contrôler la structure, et les propriétés optiques. La formation de ces nanoparticules est influencée par la taille des cages et des canaux ainsi que la distribution, la nature et le nombre de cations présents dans les cages. Les super clusters sont caractérisés par la sodalite, la densité et le spectre d'absorption en fonction des cubes ou prismes formés dans les zéolithes.

Des nanoparticules de CdS piégées dans la mordenite (MOR) ont été préparées par H. Villavicencio Garcia et al et M.M. Garcia [58,59]. Elles sont incorporées aussi dans la zéolithe A [60,61] et dans la zéolithe LTL par A. souici et al [62].

Des nanoparticules de Ga₂S₃ piégées dans la zéolithe Y ont été préparées par F. Márquez et V. Fornés [63], ainsi que des semi-conducteurs de ZnS ont été synthétisées par K. Djebli [9], ces derniers sont aussi incorporés dans la mordenite [60].

Très peu de travaux ont porté sur les nanoparticules de PbS piégées dans les zéolithes précisément la zéolithe A [64] et la zéolithe Y [65,66].

Dans le présent travail, nous nous proposons d'utiliser le traitement thermique afin de synthétiser des nanoparticules de PbS/zéolithe Y de taille petite.

III.4. Applications des nanoparticules semi-conductrices

Les nanoparticules semi-conductrices ont une large bande d'absorption, qui permet d'exciter optiquement la nanoparticule au-dessus du gap et de filtrer efficacement l'émission de l'excitation, ce qui les distingue des fluorophores organiques. La bande d'émission est étroite et symétrique, sans les décalages vers le rouge dus aux niveaux vibrationnels dans les molécules organiques. La photostabilité des nanoparticules fluorescentes est bien supérieure à celle des fluorophores organiques. Toutes ces propriétés particulières leur favorisent de les utiliser comme sondes fluorescentes des milieux biologiques. Dans le cas de la cellule du vivant, les propriétés des molécules biologiques telles que les protéines ou les acides nucléiques (ADN et ARN), sont analysées par la détection de la fluorescence des nanoparticules couplées avec elles. Les différentes espèces

moléculaires peuvent alors être identifiées au sein d'un même échantillon à travers la couleur des sondes auxquelles elles se lient. Cette technique de détection, dite immunofluorescence, joue un rôle essentiel dans l'analyse biologique et le diagnostic médical.

Les nanoparticules semi-conductrices sont utilisées dans les diodes électroluminescentes ainsi que des LED à conversion de lumière dans lesquelles par exemple une LED bleue est recouverte d'une matrice de polymère isolant contenant des nanocristaux de CdSe/ZnS qui absorbent la lumière bleue et réémettent dans la couleur qui correspond à leur gap. Plus récemment, des LED blanches à base de nanocristaux ont été développées.

Les semi-conducteurs ont un grand intérêt au niveau des cellules photovoltaïques (PV) [67]. Elles sont composées de matériaux semi-conducteurs et transforment directement l'énergie lumineuse en énergie électrique. La plupart des cellules PV utilisent des semi-conducteurs pour récolter les paires électron-trou créées par la collision des photons dans le matériau.

IV. Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique sur les matériaux nanoporeux (leurs propriétés, applications dans différents domaines, méthodes d'élaboration), particulièrement les zéolithes.

Nous avons effectué aussi une synthèse bibliographique sur les nanoparticules semi-conductrices (propriétés et applications).

CHAPITRE II

SYNTHESE ET TECHNIQUES D'ANALYSE DES ECHANTILLONS

Na-Y, Pb-Y

I. Produits chimiques

Afin de préparer nos échantillons, nous avons utilisé des produits chimiques disponibles commercialement sans purification préalable, ils sont présentés dans le tableau (II.1). Nous avons utilisé de l'eau distillée comme solvant dans la préparation des échantillons.

Tableau II.1 : Produits chimiques

Produits	Symbole chimique	Masse molaire (g/mol)	Provenance	Remarque
Silicate de sodium	NaO ₂ Si	83.07	Biochem	Poudre
Aluminate de sodium	AlO ₂ Na	81.97	Synthétisé	Poudre
2-Mercaptoéthanol (RSH)	HOCH ₂ CH ₂ SH	78.13	Aldrich	Solvant
Hydroxyde de sodium	NaOH	39.99	Biochem	Poudre
Hydroxyde d'ammonium	NH ₄ OH	30	Prolabo	Solvant
Acétate de Plomb	Pb ₂ (C ₂ H ₄ O ₃) ₂	566.38	Biochem	Poudre

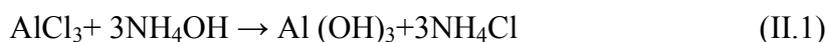
II. Préparation des échantillons

Pour synthétiser des nanoparticules PbS, incorporées dans la zéolithe Y, nous avons suivi les étapes suivantes :

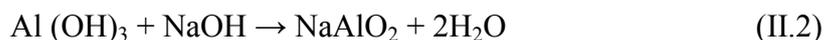
II.1. Synthèse de la zéolithe Y par la méthode sol-gel

La synthèse de la zéolithe Y de formule chimique Na₅₅(Al₅₅Si₁₃₇O₃₈₄), se fait en trois étapes : la préparation du gel de germination, la préparation du gel de croissance et enfin le mélange des deux gels. Pour cela nous avons suivi le protocole mis au point par K. Djebli [9]:

Au début de ce travail l'aluminate de sodium, qui est un constituant de base dans ce procédé, était non disponible commercialement. Il a alors été préparé à partir d'une solution contenant AlCl₃ (15,10x10⁻³M) et NH₄OH (5,25 x10⁻³ M), selon la réaction II.1:



La filtration du mélange permet d'obtenir une solution contenant uniquement l'hydroxyde d'aluminium (Al(OH)₃). On rajoute ensuite progressivement NaOH à Al(OH)₃ jusqu'à ce que la solution devienne très claire, indiquant la formation de l'aluminate de sodium (NaAlO₂) (réaction II.2). La solution est filtrée et lavée à l'eau distillée sur bûcher et, enfin, séchée en étuve à 100°C. Ces étapes sont effectuées sous agitation à 80°C.



La synthèse de la zéolithe Y se fait en trois étapes : la préparation du gel contenant les germes de croissance de la zéolithe (gel de germination), la préparation du gel dans lequel vont croître les germes (gel de croissance) et enfin le mélange des deux gels.

a. Gel de germination

Afin de préparer le gel de germination, on fait d'abord dissoudre AlOONa dans une solution NaOH. Le gel de germination est obtenu à partir d'une solution de NaOH ($5,13 \times 10^{-3}$ M) et AlOONa ($0,98 \times 10^{-3}$ M) à laquelle on rajoute très progressivement SiOONa ($11,73 \times 10^{-3}$ M). Cette solution est transvasée dans un récipient fermé et mise à murir à température ambiante pendant 24 h.

b. Gel de croissance

Dans une solution contenant NaOH ($1,67 \times 10^{-5}$ M) et AlOONa ($1,08 \times 10^{-3}$ M), on rajoute progressivement le silicate de sodium ($11,10 \times 10^{-3}$ M). La solution ainsi obtenue est mise à murir pendant 2 h. Après l'étape de murissement, on mélange la solution avec le gel de germination. Les trois étapes précédentes sont effectuées sous très forte agitation.

Le mélange est ensuite transvasé dans un récipient fermé et placé dans une étuve à 100°C pendant 24 heures. Après étuvage, la zéolithe est filtrée et lavée à l'eau distillée sur Büchner et enfin séchée en étuve à 100°C.

II.2. Préparation du complexe

Le complexe Pb₂(NH₃)₄(C₂H₄O₃)₂ est obtenu en rajoutant progressivement une faible quantité d'ammoniac (2 ml) à une solution contenant (1 g) d'Acétate de Plomb Pb₂(C₂H₄O₃)₂.

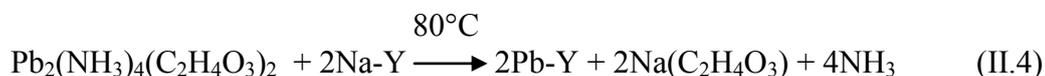
Le changement progressif de couleur lors de l'ajout de NH_4OH indique la formation du complexe $\text{Pb}_2(\text{NH}_3)_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3)_2$ selon la réaction II.3:



Nous avons choisi ce complexe pour les avantages suivants: d'une part, il possède une faible constante d'instabilité. D'autre part, la concentration de Pb^{+2} est très proche de celle du complexe, puisque la concentration de NH_3 est presque négligeable.

II.3. Echange ionique entre Pb^{+2} et Na^+

Après la formation du complexe $\text{Pb}_2(\text{NH}_3)_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3)_2$, on passe à l'échange ionique entre les ions Pb^{+2} du complexe et Na^+ de la zéolithe. Pour cela, on commence par diluer la zéolithe Y (2 g) dans l'eau distillée (20 ml) sous agitation à 80°C . Ensuite, la solution complexe est rajoutée progressivement à la zéolithe. Un changement de couleur de la solution est alors observé, cette opération se déroule pendant 2h. Après filtration puis calcination de la solution pendant 24h à 550°C dans une étuve, une poudre de PbY est alors obtenue selon la réaction II.4.



II.4. Rajout de RSH à PbY

Nous avons préparé plusieurs échantillons contenant de la zéolithe (PbY) et du thiol (RSH) pour divers rapports $R = [\text{RSH}] / [\text{PbY}]$. Pour cela, nous avons préparé des solutions mères de RSH (3×10^{-2} M). Dans quatre Becher de 20 ml qui contiennent chacun (0,01916 g) de zéolithe PbY, nous avons rajouté les volumes 0,33 ; 3,3 ; 6,6 et 10 ml de RSH respectivement, puis ajustés à 10 ml à l'aide d'eau distillée (dans une solution de 10ml nous avons 10^{-3} M de ions Pb^{+2}). Les concentrations des deux constituants, leur rapport ainsi que les pH des quatre échantillons sont reportés sur le tableau II.2.

Tableau II.2 : Condition de préparation des échantillons.

Nom de l'échantillon	[Pb ⁺²] (M)	[RSH] (M)	R= [RSH] / [Pb ⁺²]	pH
PbYRSH1	10 ⁻³	10 ⁻³	1	11.2
PbYRSH2	10 ⁻³	10 ⁻²	10	11.1
PbYRSH3	10 ⁻³	2x10 ⁻²	20	10.7
PbYRSH4	10 ⁻³	3x10 ⁻²	30	10.6

III. Calcination

La calcination est un traitement thermique effectué après le séchage, elle permet l'activation ou la réduction du précurseur métallique. Les paramètres réactionnels de cette étape sont la durée, la température atteinte et la nature de l'atmosphère ambiante. Ils peuvent avoir un effet non négligeable sur la dispersion des éléments actifs. La calcination peut être dans certains cas accompagnée d'une étape d'activation/réduction.

Les échantillons préparés ont été calcinés sous air dans un four programmé pendant deux heures à différentes températures 100, 250, 400, 550°C.

IV. Technique d'analyse et caractérisation

IV.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, et qui permet l'observation directe d'un échantillon à des grossissements qu'on ne peut pas atteindre en microscopie de lumière visible, avec une profondeur de champ importante ce qui donne accès à la topographie et la morphologie de l'échantillon.

IV.1.1. Principe

Le principe de la microscopie électronique à balayage repose sur l'irradiation de l'échantillon par un faisceau d'électrons focalisés, d'une énergie de quelques keV et la détection des électrons réémis par l'échantillon. Ce faisceau peut balayer la surface de l'objet en deux dimensions. Le signal détecté est transmis pour être visualisé sur un écran où le balayage est synchronisé avec celui du faisceau. Afin de créer et focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon, l'analyse doit être réalisée dans une chambre sous vide.

IV.1.2. Mode opératoire

Pour réaliser des images de bonne qualité au MEB, nous avons déposé une faible quantité de poudre sur un support métallique recouvert d'un adhésif en carbone. Ensuite Les échantillons sont revêtus d'une couche d'épaisseur environ (8 nm) de matériau conducteur (Au ou Ag), afin d'écouler les charges accumulées sous bombardement électronique. Cette étape est appelée métallisation des échantillons.

IV.1.3. Appareillage

Nous avons utilisé un Microscope Electronique à Balayage disponible au (LMDM) de marque TESCAN VEGA TS 5130 MM équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie EDS (EDS : Energy Dispersive Spectrometer) de marque RÖNTEC (Figure II. 1). Cet appareil permet de visualiser la morphologie et la taille des échantillons après chaque étape d'élaboration.



Figure II.1: Microscope électronique à balayage (MEB).

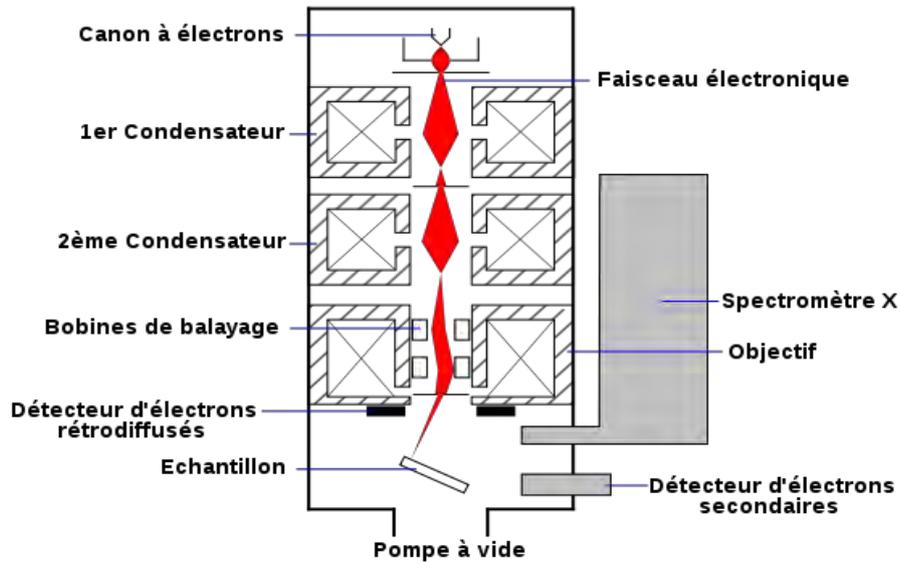


Figure II.2 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDS » (à dispersion d'énergie)

IV.2. Diffraction des rayons X

Les rayons *X* ont été découverts en 1895 par le physicien allemand W. Röntgen à Würzburg en Allemagne. Il lui donna le nom habituel de l'inconnue en mathématiques "*X*".

Les rayons *X* sont une forme de rayonnement électromagnétique à haute fréquence constitué de photons dont la longueur d'onde est comprise approximativement entre 0,01 nm et 10 nm (10^{-11} m et 10^{-8} m), c'est un rayonnement ionisant utilisé dans de nombreuses applications dont l'imagerie médicale (radiographie) et la cristallographie (Identification de phases, Détermination des paramètres de maille,...).

IV.2.1. Principe

Le tube à rayons *X* est une enceinte à vide poussé comportant deux électrodes, des électrons sont émis par un filament de tungstène dans lequel circule un courant électrique (Figure II. 3). Ils sont accélérés en direction d'une anode par un champ électrique créé par une différence de potentiel élevée (généralement de 10 à 50 kV) entre le filament (la cathode) et l'anode. Ces électrons entrent en collision avec la cible (le métal de l'anode). Des rayons *X* sont alors produits par deux mécanismes :

- Les électrons, se déplaçant à une vitesse très élevée, ont une énergie cinétique suffisante pour perturber les couches électroniques internes des atomes de la cible. Ces atomes, dans un état excités, vont alors émettre des rayons *X* en retournant à leur état fondamental.

- Le ralentissement des électrons dans la matière produit un rayonnement de freinage comportant des rayons X.

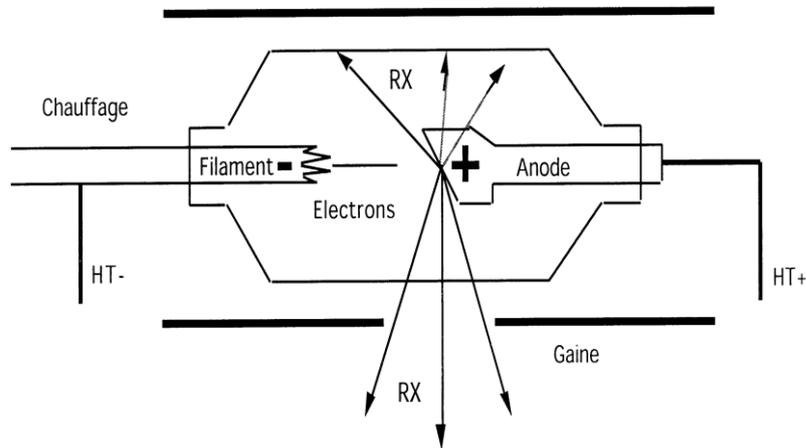


Figure II.3 : Schéma d'un tube à rayons X [68]

IV.2.2. Loi de Bragg

Si une radiation électromagnétique frappe un plan réticulaire du cristal, la radiation incidente est partiellement réfléchiée par le plan d'atomes. L'intensité absorbée par un plan réticulaire est très faible et le phénomène de réflexion partiel se reproduit en cascade sur l'ensemble des plans d'atomes du cristal. On n'observe cependant une réflexion que pour une valeur bien définie de l'angle d'incidence θ . Pour que les ondes réfléchies soient en phase au moment où elles atteignent le détecteur, il faut que leur différence de marche δ soit égale à $n\lambda$ ($n \in \mathbb{N}$).

Donc : le rayonnement est diffracté si la relation de **Wulff-Bragg** est vérifiée :

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

Où n est l'ordre de réflexion, λ longueur d'onde, θ l'angle d'incidence et d_{hkl} la distance entre deux plans réticulaires, caractéristique du matériau.

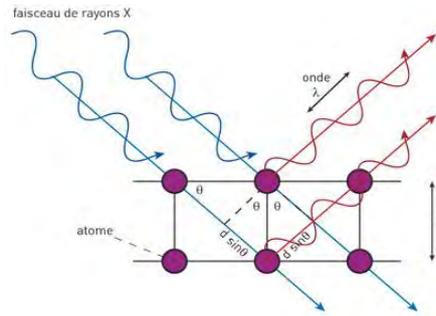


Figure II.4: Représentation des conditions de Bragg dans un cristal.

IV.2.3. Appareillage

Les analyses ont été effectuées par la technique de diffraction sur poudre, à l'aide d'un diffractomètre de marque (EMPYREAN) du Laboratoire de Microstructures et Défauts dans les Matériaux (LMDM) du département de physique de l'université de Constantine 1, lié à un microordinateur. Le faisceau des rayons X est généré par une anticathode de cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, en utilisant la radiation K_{α} dans l'intervalle d'angle 2θ situé entre 10° à 140° .

Nous avons travaillé avec une haute tension du générateur de rayons X de 45 kV et une intensité du courant de 40 mA (Figure II. 5).



Figure II.5: Diffractomètre de marque EMPYREAN.

IV.3. Spectroscopie Infra rouge à Transformée de Fourier(FTIR)

IV.3.1. Principe

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

IV.3.2. Mode opératoire

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La technique d'échantillonnage que nous avons utilisé (technique de pastillage) consiste à faire des pastilles des poudres à analyser. Les pastilles sont constituées de 1% en masse de l'échantillon produit préalablement broyé et dispersé dans 100% de KBr. Le mélange est pastillé sous une pression de 10 tonnes par cm^2 (10 kbars). La pastille à analyser alors placée dans le trajet du faisceau lumineux et dont le nombre d'onde varie entre 4000 et 400 cm^{-1} .

IV.3.3. Appareillage

Nous avons utilisé un Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) de type JASCO FT/IR-6300 (Figure II. 6) disponible au laboratoire de Cristallographie du département de physique de l'université de Constantine 1.

Les spectres enregistrés $A = f(\nu)$ présentent des bandes caractéristiques. L'axe des ordonnées représente l'absorbance et l'axe des abscisses représente les nombres d'ondes.

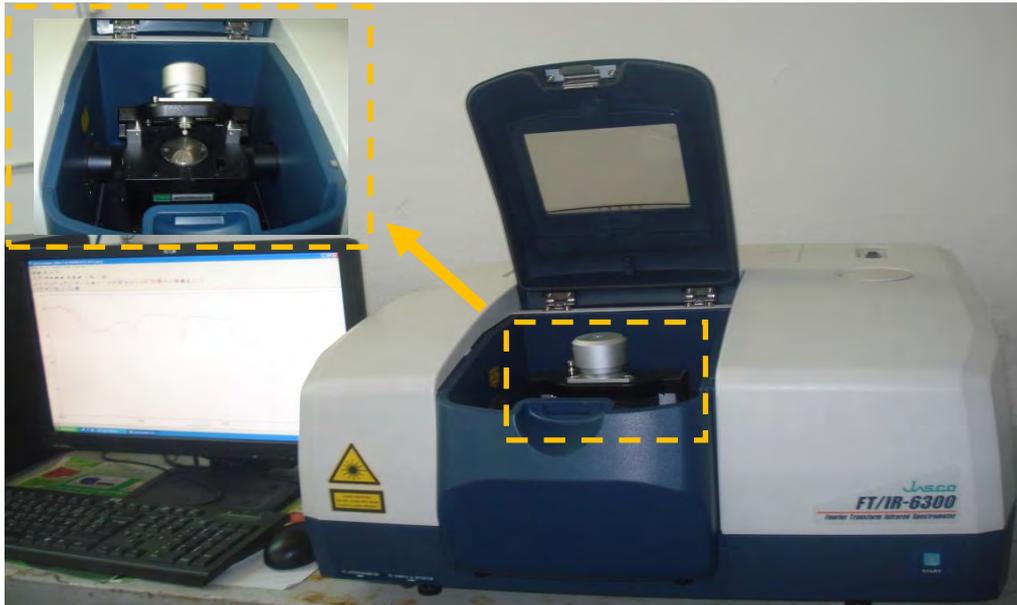


Figure II.6: Spectromètre Infrarouge de marque JASCO FT/IR-6300.

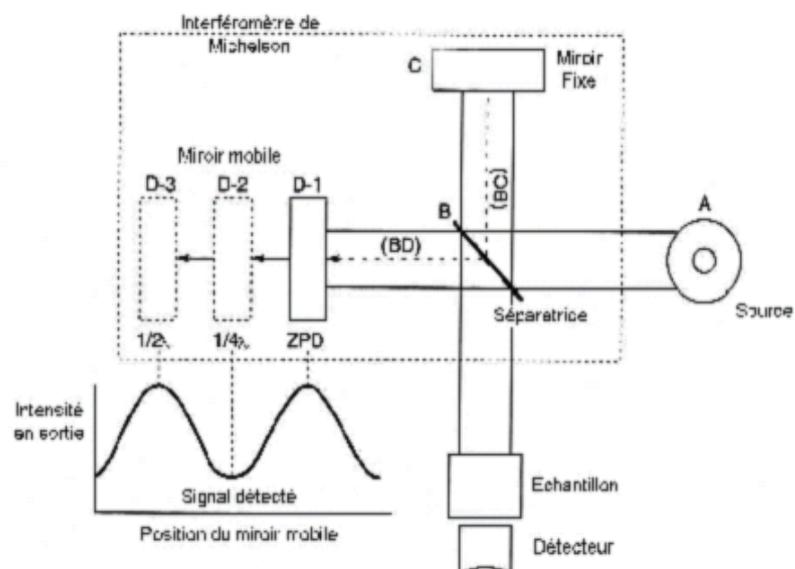


Figure II.7: Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier [69].

V. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté les produits chimiques utilisés, le protocole de préparation de la zéolithe PbY et des nanoparticules PbS, ainsi que les méthodes expérimentales de caractérisation: MEB, DRX, FTIR des échantillons.

CHAPITRE III

ETUDE DES NANOPARTICULES DE PbS PIEGEES DANS LA FAUJASITE

I.Introduction

Dans ce chapitre nous étudions la morphologie, les propriétés structurales, et vibrationnelles des nanoparticules de PbS incorporées dans la faujasite synthétisées selon le protocole présenté dans le chapitre II, aux divers stades de leur élaboration.

II. Etude de la morphologie par MEB

II.1. Caractérisation de la zéolithe NaY

La morphologie de la faujasite, synthétisée selon le protocole cité dans le paragraphe (II.1) du chapitre II, est caractérisée par microscopie électronique à balayage(MEB). La zéolithe NaY se présente sous forme poreuse, la taille des pores observable par cette technique est de l'ordre de 2 à 3 μm .

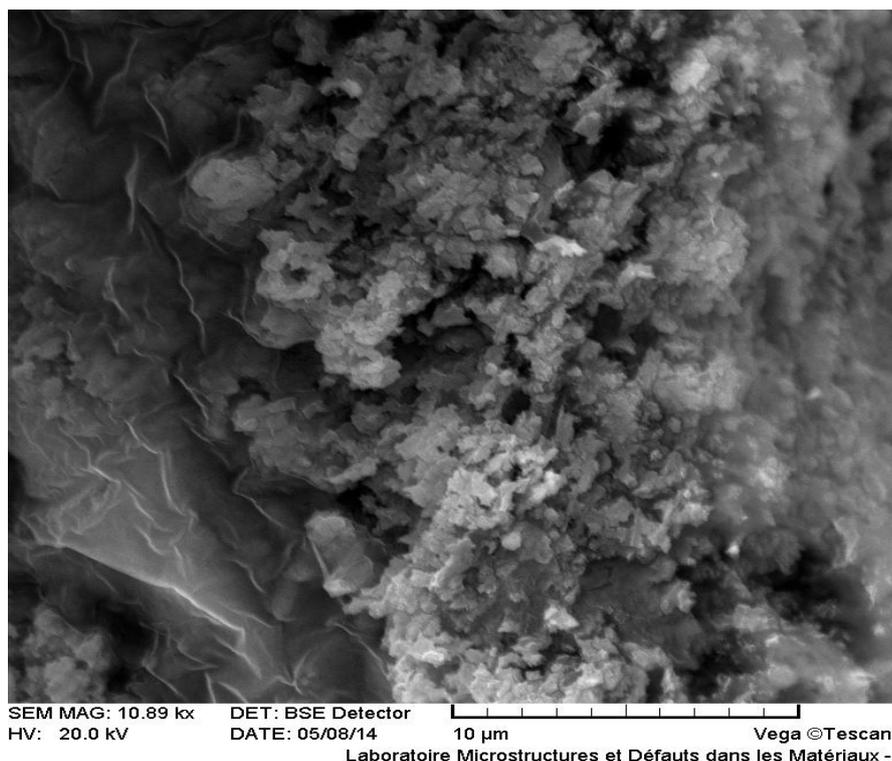


Figure.III.1 : Image MEB de La zéolithe NaY.

II.2. Caractérisation de PbY

La morphologie de la zéolithe obtenue après échange ionique (notée PbY) est tout à fait différente de celle de NaY. On constate un allongement selon une direction privilégiée des cristallites. La surface apparaît plus lisse.

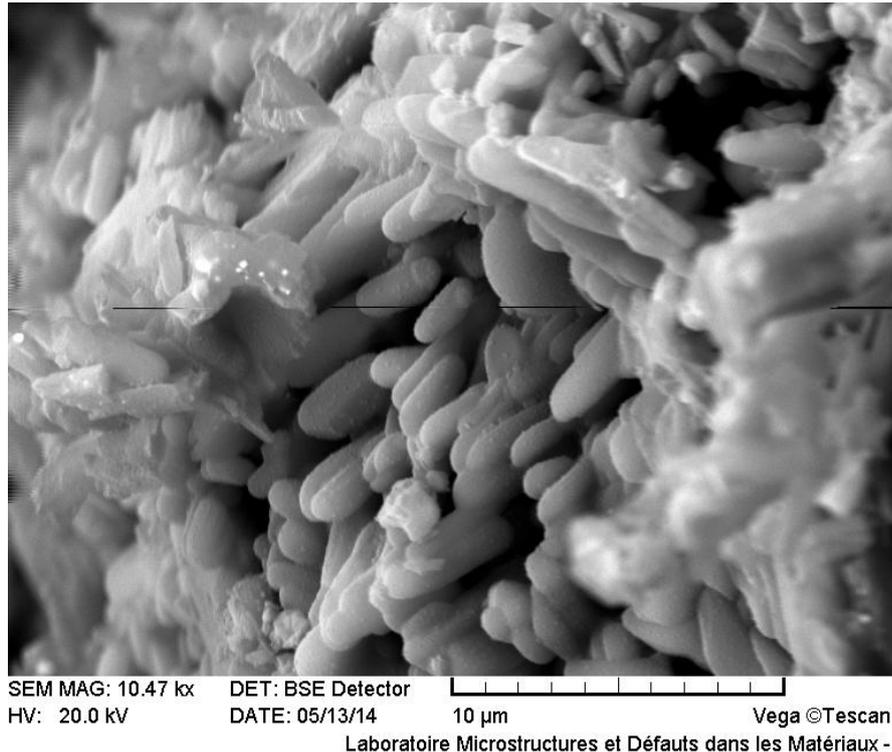


Figure.III.2 : Image MEB de La zéolithe PbY.

II.3. Caractérisation de RSH-PbY

Après rajout de thiol (RSH), nous observons un changement de morphologie des échantillons. La surface des échantillons devenue non homogène, la forme allongée des cristallites disparaît, et la porosité augmente par rapport à PbY. On observe des taches de contraste clair réparties uniformément, (Figures III.3.a et III.3.d).



Figure III.3.a: Image MEB de la zéolithe PbY après rajout de RSH pour un rapport $[RSH]/[Pb^{+2}] = 1$

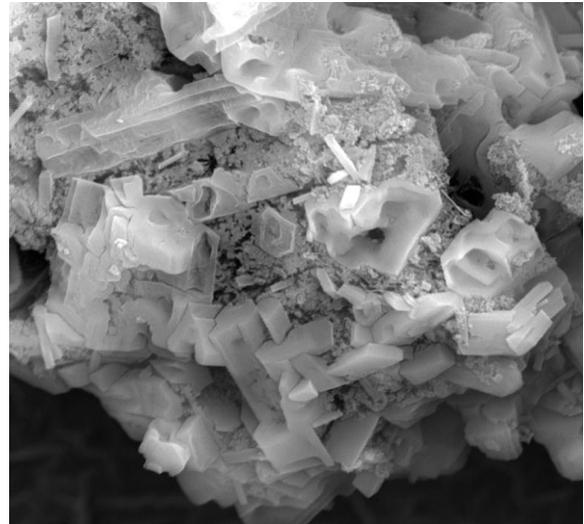


Figure III.3.b: Image MEB de la zéolithe PbY après rajout de RSH pour un rapport $[RSH]/[Pb^{+2}] = 10$

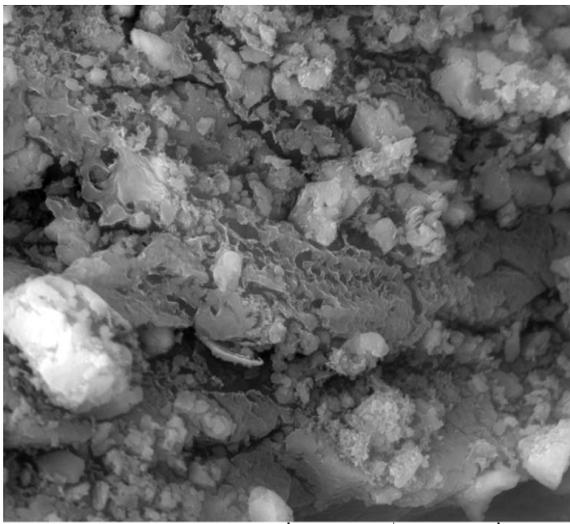


Figure III.3.c: Image MEB de la zéolithe PbY après rajout de RSH pour un rapport $[RSH]/[Pb^{+2}] = 20$

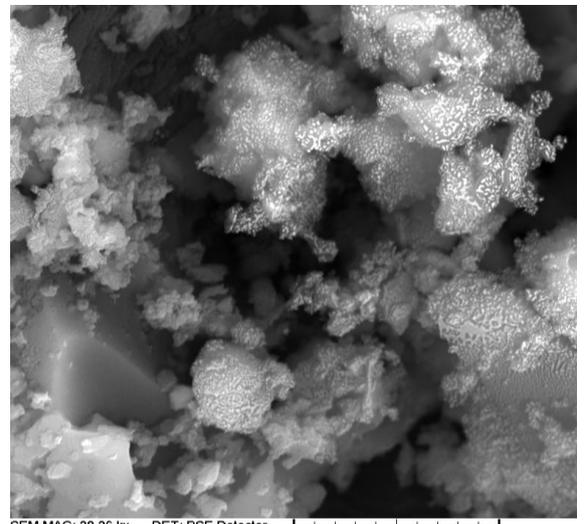
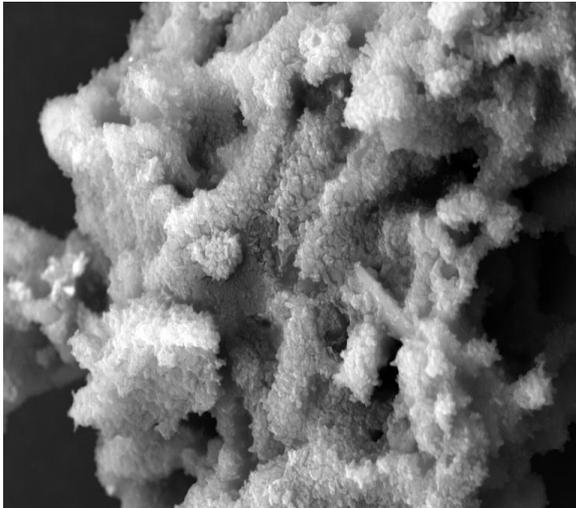


Figure III.3.d: Image MEB de la zéolithe PbY après rajout de RSH pour un rapport $[RSH]/[Pb^{+2}] = 30$

II.4. Caractérisation de RSH-PbY après le traitement thermique

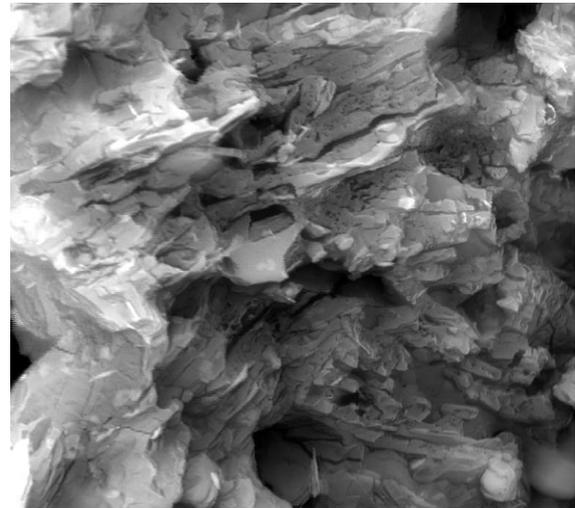
II.4.1. Pour R=1

Après calcination de l'échantillon de rapport R=1 à 100°C, des cristallites de forme bâtonnet sont initialement formés ont été observés.



SEM MAG: 10.14 kx HV: 20.0 kV DET: BSE Detector DATE: 11/11/14 10 µm Vega ©Tescan
Laboratoire Microstructures et Défauts dans les Matériaux -

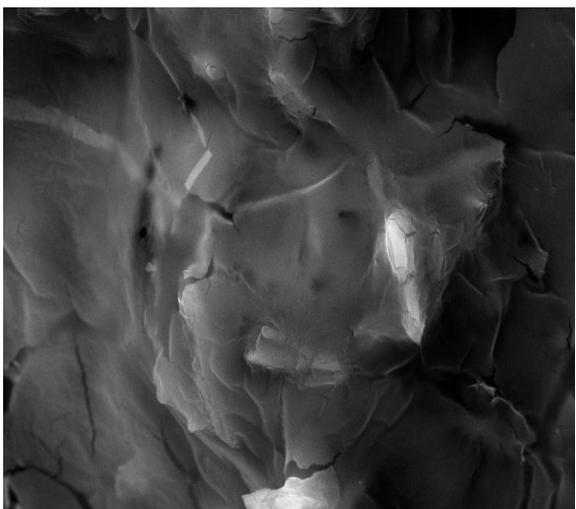
Figure III.4.a: Image MEB de la zéolithe PbY calcinée à 100°C.



SEM MAG: 20.42 kx HV: 20.0 kV DET: BSE Detector DATE: 10/06/14 5 µm Vega ©Tescan
Laboratoire Microstructures et Défauts dans les Matériaux -

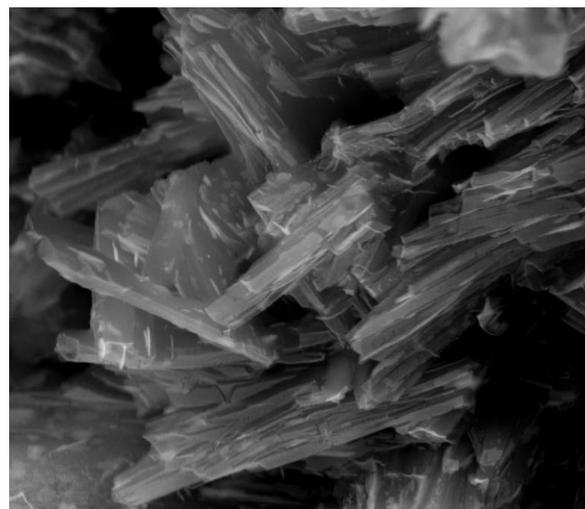
Figure III.4.b : Image MEB de la zéolithe PbY après rajout de RSH pour un rapport R = 1, calcinée 100°C.

Après calcination de l'échantillon de rapport R=1 à T= 250, 400 et T = 550°C, nous avons observé un nombre important des cristallites de forme allongée.



SEM MAG: 10.86 kx HV: 20.0 kV DET: BSE Detector DATE: 11/11/14 10 µm Vega ©Tescan
Laboratoire Microstructures et Défauts dans les Matériaux -

Figure III.5.a: Image MEB de la zéolithe PbY calcinée à 250°C.



SEM MAG: 20.37 kx HV: 20.0 kV DET: BSE Detector DATE: 10/06/14 5 µm Vega ©Tescan
Laboratoire Microstructures et Défauts dans les Matériaux -

Figure III.5.b : Image MEB de la zéolithe PbY après rajout de RSH pour un rapport R = 1, calcinée à 250°C.

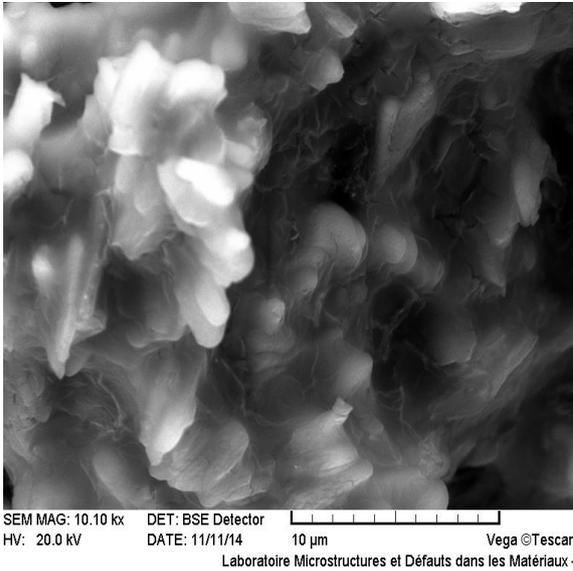


Figure III.6.a: Image MEB de la zéolithe PbY calcinée à 400°C.

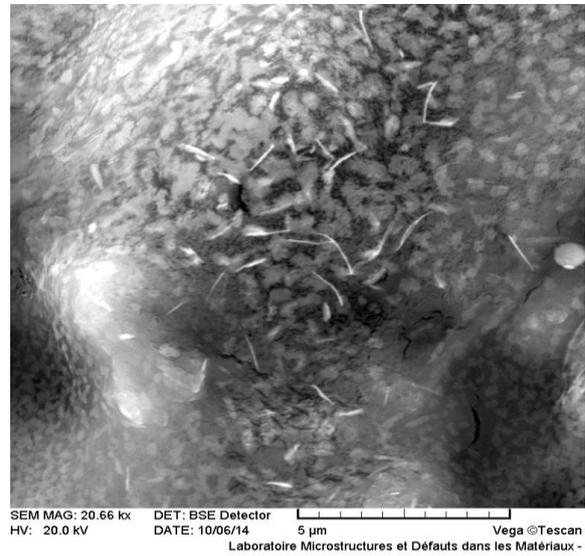


Figure III.6.b : Image MEB de la zéolithe PbY après rajout de RSH pour un rapport R = 1, calcinée à 400°C.

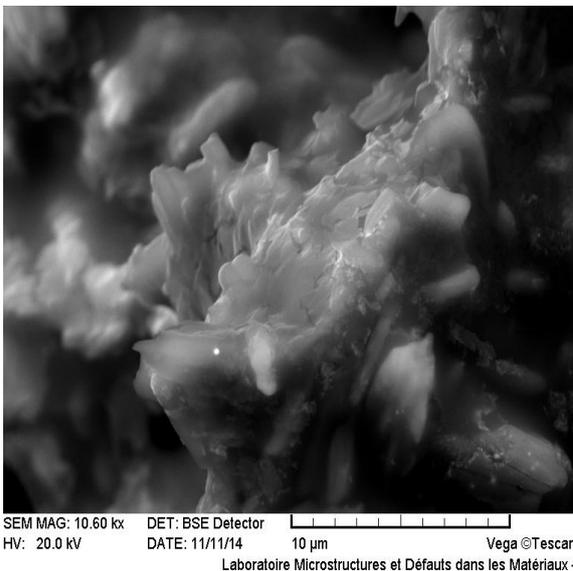


Figure III.7.a: Image MEB de la zéolithe PbY calcinée à 550°C.

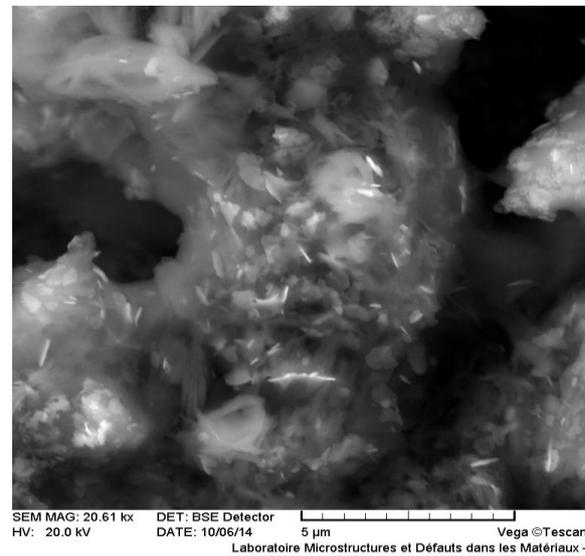


Figure III.7.b : Image MEB de la zéolithe PbY après rajout de RSH pour un rapport R = 1, calcinée à 550°C.

II.4.2. Pour R=10

Après calcination de l'échantillon de rapport $R = 10$ à $T = 100^{\circ}\text{C}$, nous avons observé un changement de la morphologie de la surface de l'échantillon par rapport à la surface de l'échantillon avant calcination.

A $T = 250^{\circ}\text{C}$, nous observons un nombre important des cristallites sous forme de bâtonnets lorsque la température de calcination augmente ($T = 400^{\circ}\text{C}$ et 550°C), ces derniers se regroupent constituant des amas.

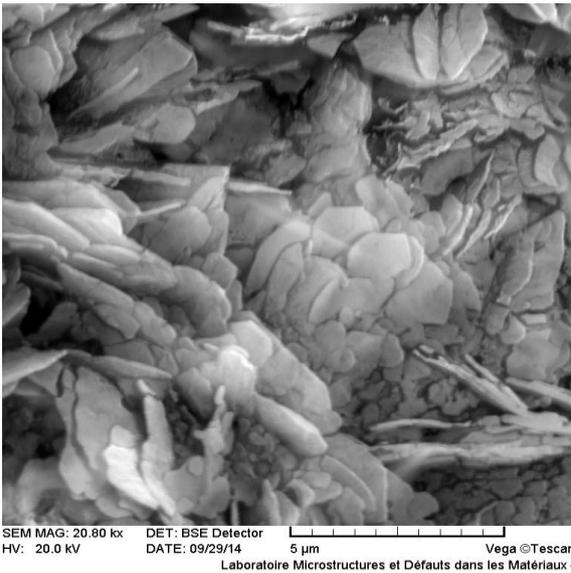


Figure III.8.a : Image MEB de la zéolithe PbY après rajout de RSH pour un rapport $R = 10$, calcinée à 100°C .

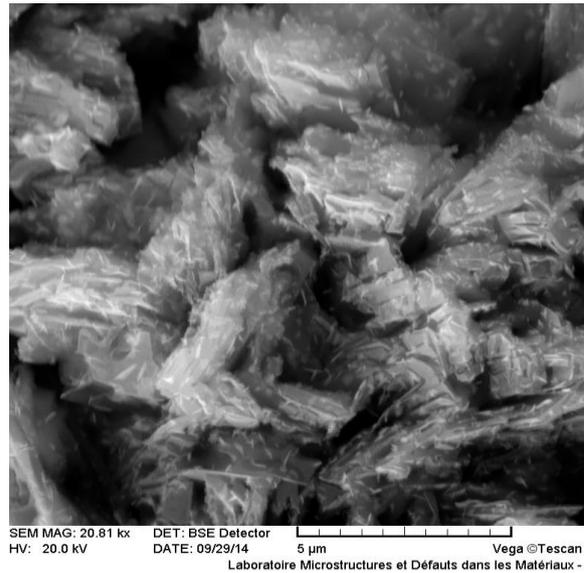


Figure III.8.b : Image MEB de la zéolithe PbY après rajout de RSH pour un rapport $R = 10$, calcinée à 250°C .

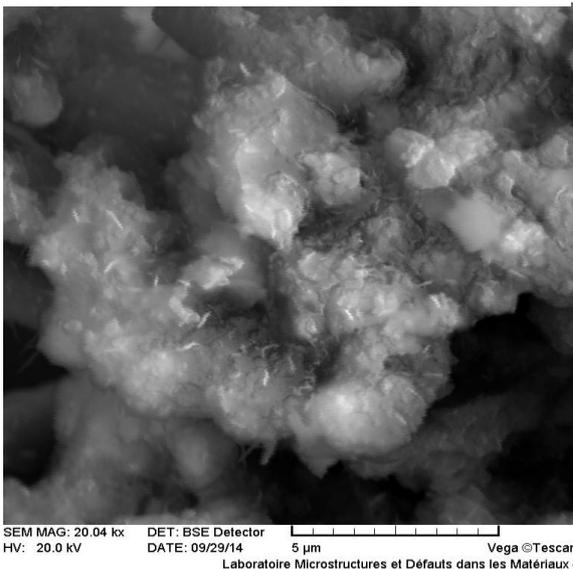


Figure III.8.c : Image MEB de la zéolithe PbY après rajout de RSH pour un rapport $R = 10$, calcinée à 400°C .

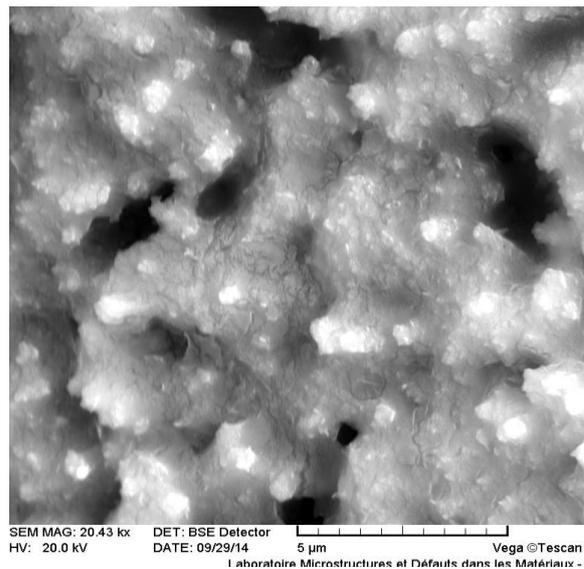


Figure III.8.d : Image MEB de la zéolithe PbY après rajout de RSH pour un rapport $R = 10$, calcinée à 550°C .

III. Etude structurale par diffraction des rayons X

III.1. Zéolithe NaY

Le spectre de diffraction la zéolithe NaY présente un grand nombre de pics, indiquant qu'elle est assez bien cristallisée.

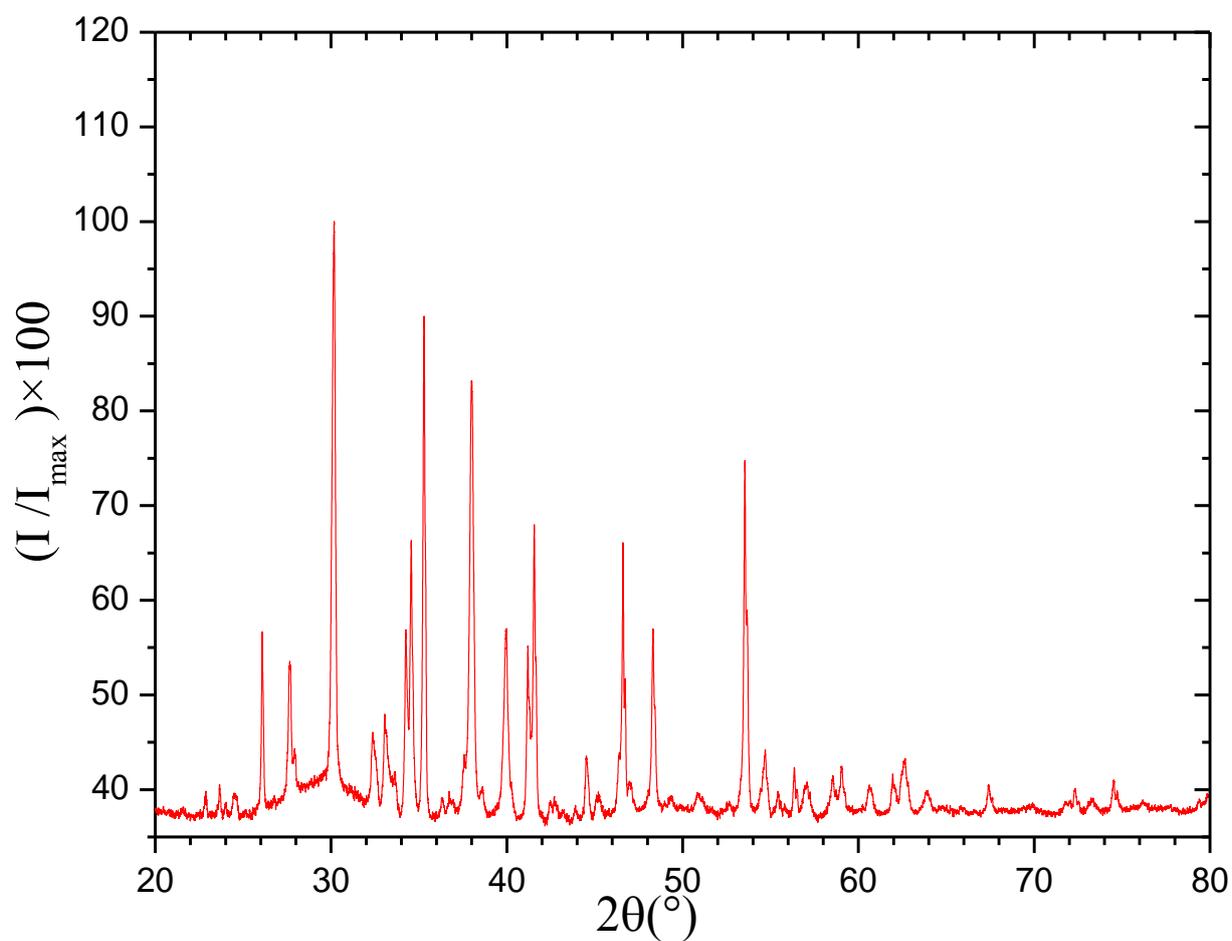


Figure III.9: Spectre de diffraction des rayons X de la zéolithe NaY.

III.2. Analyse de la zéolithe PbY

Le spectre de diffraction de rayons X de la poudre PbY est représenté sur la figure III.10. Le spectre est enregistré sur un intervalle 2θ allant de 20° à 80° représente une structure bien cristallisée.

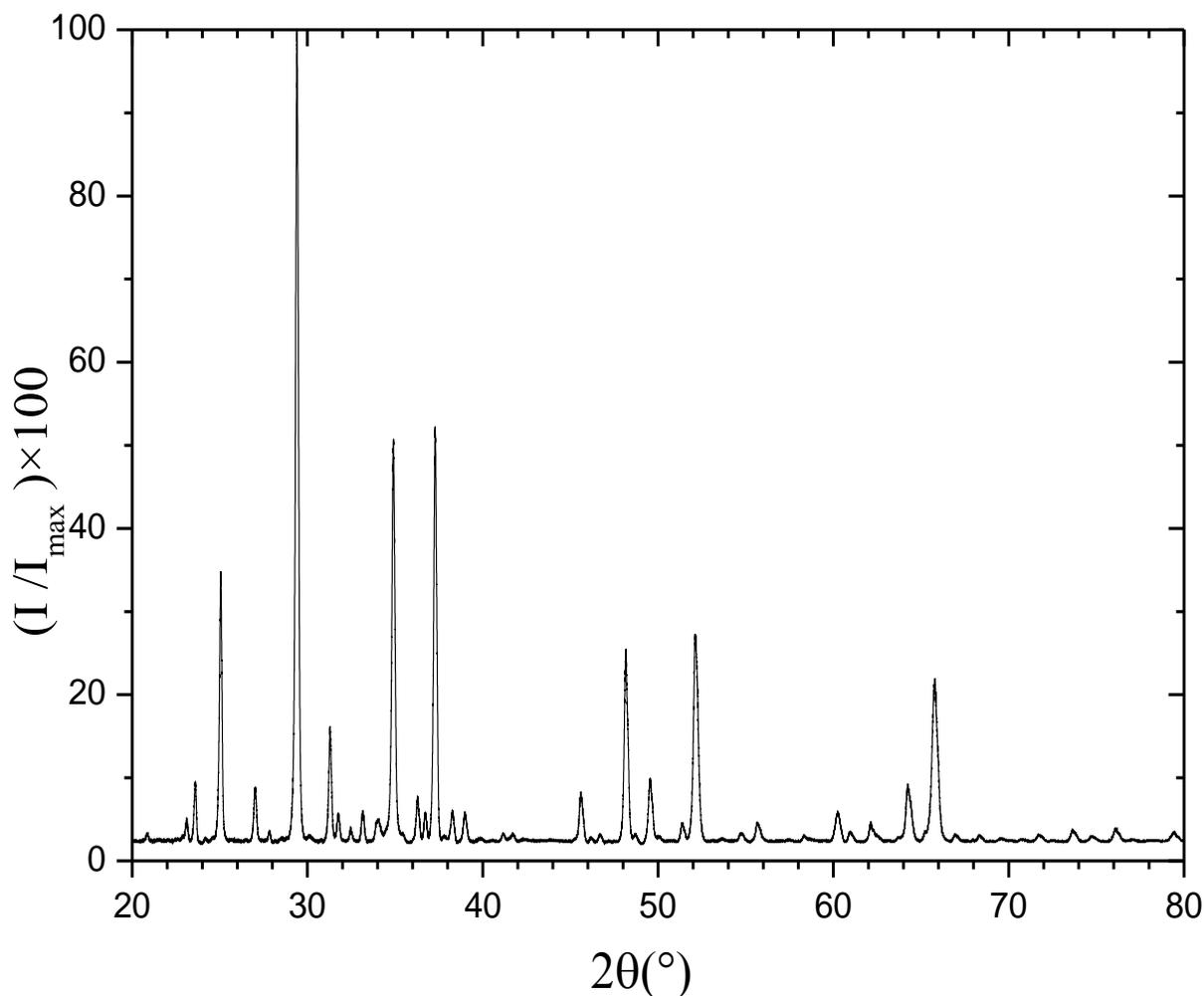


Figure III.10: Spectre de diffraction des rayons X de la zéolithe PbY calcinée.

En comparant le spectre de diffraction de rayons X de la zéolithe PbY à celui de NaY (figure III.11), nous observons une légère diminution de la largeur de quelques pics, un déplacement des pics. Ceci indique une meilleure cristallisation de PbY par rapport NaY et une déformation de la zéolithe après échange ionique. Par ailleurs, la disparition de certains pics au détriment d'autres pics, indiquant la formation d'une nouvelle phase.

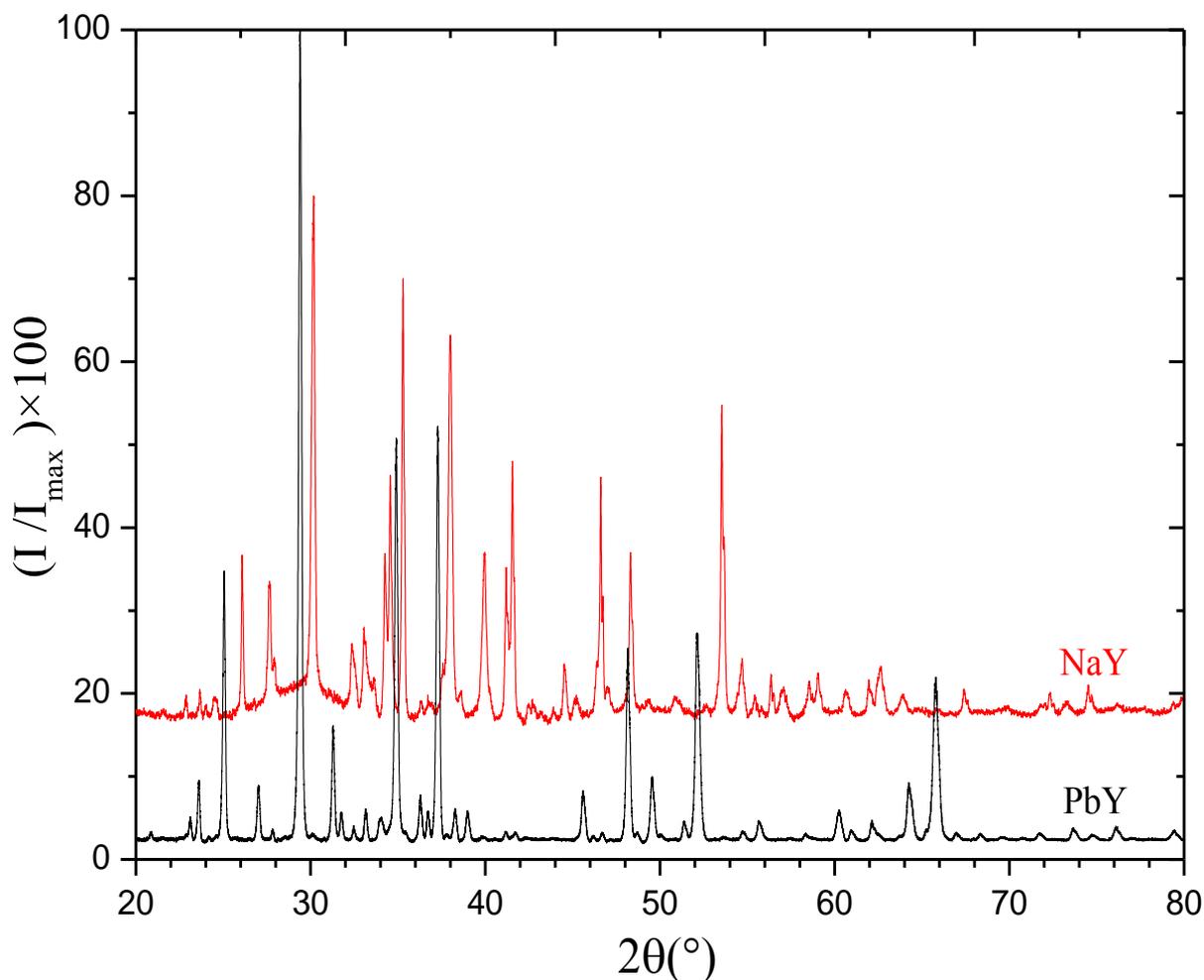


Figure III.11: Spectre de diffraction des rayons X de la zéolithe NaY et PbY.

III.3. Préparation des échantillons

Nous avons préparé quatre solutions contenant PbY de concentration constante (10^{-3} M) et de thiol à concentration variable (10^{-3} ; 10^{-2} ; 2×10^{-2} et 3×10^{-3} M). Ces quatre concentrations correspondent aux rapports ($R = [\text{RSH}]/[\text{Pb}^{+2}]$) respectifs 1; 10; 20 et 30. La solution obtenue est séchée dans une étuve à 60°C pour obtenir une poudre permettant d'effectuer l'analyse par diffraction de rayons X. Les échantillons correspondant au rapports $R=1$ et 10 ont subi un traitement thermique à diverses températures et analysés par la même technique.

III.3.1. Spectre DRX pour divers rapport

Le spectre de diffraction de rayons X des échantillons PbY et RSH-PbY ($R = 1, 10, 20$ et 30) non calcinés, est représenté sur la (figure III.12). Ce spectre est enregistré sur un intervalle 2θ allant de 20° à 80° .

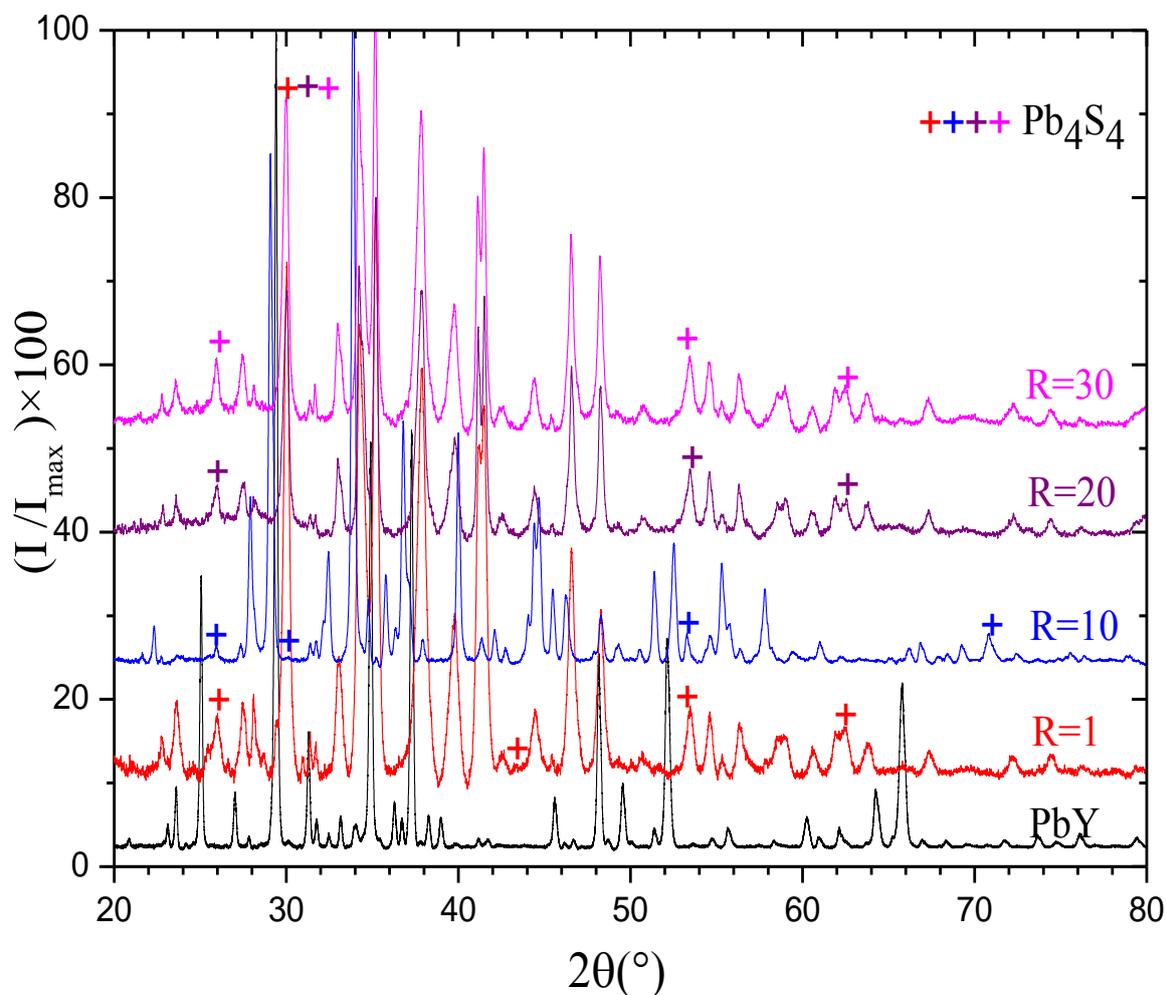


Figure III.12: Spectre de diffraction des rayons X des échantillons PbY et RSH-PbY non calcinés pour divers rapports.

III.3.2. Spectre DRX pour $R = 1$ à différentes températures de calcination

Le spectre de diffraction de rayons X des échantillons correspond au rapport $R = 1$, calcinée au divers températures ($T=100^\circ\text{C}$, 250°C , 400°C et 550°C) est représenté sur la (figure III.13). Le spectre enregistré sur un intervalle 2θ allant de 20° à 80° .

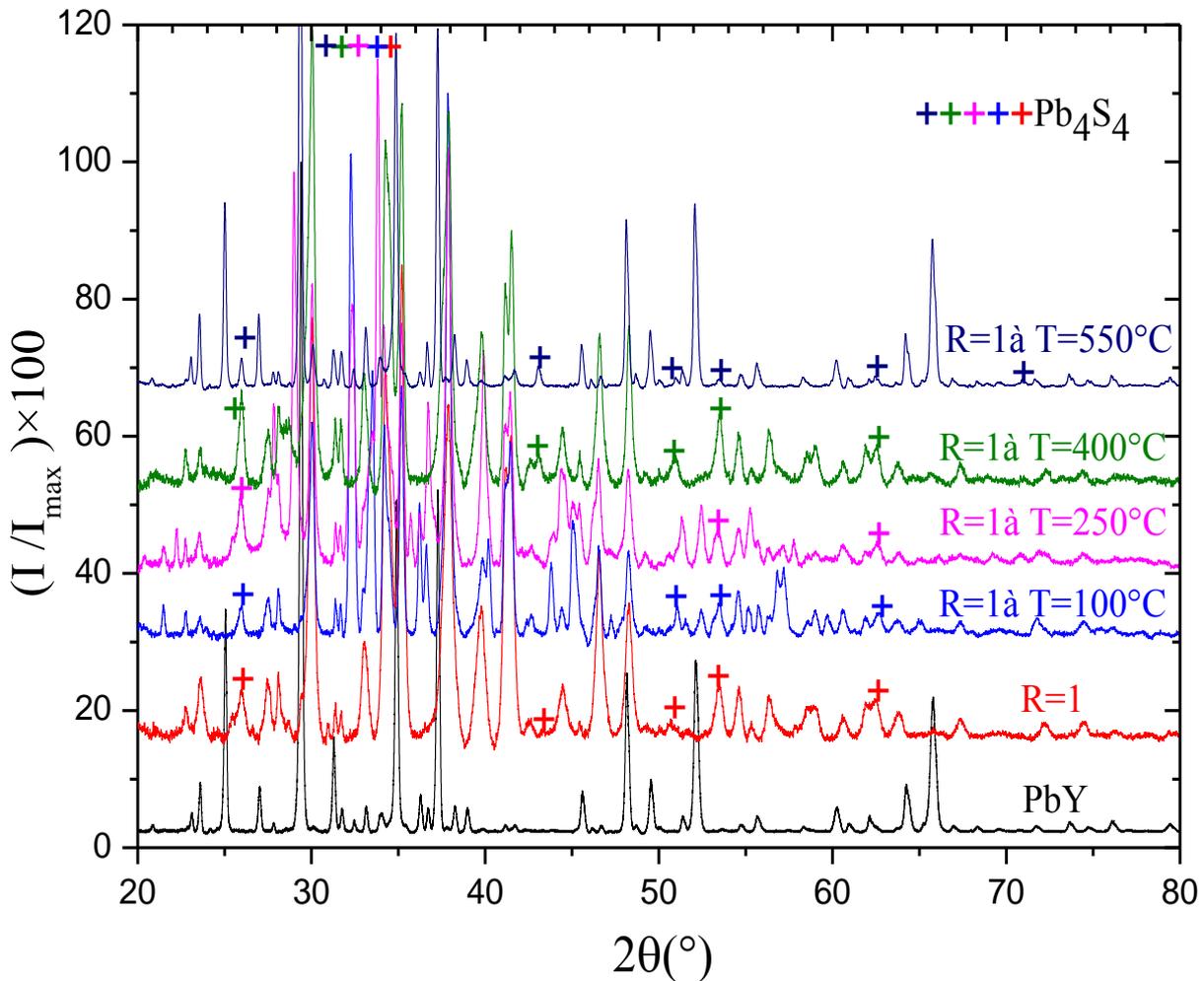


Figure III.13: Spectre de diffraction des rayons X des échantillons correspond au R = 1 pour divers températures de calcination.

a) Spectre DRX Pour R=1

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon R=1, représenté sur la (figure III.14), montre la présence de plusieurs pics. Ceux qui sont situés aux positions angulaires: 26,003; 30,073 ; 43,268 ; 50,794 ; 53,545 et 62,466, correspondant respectivement aux plans (111), (002), (022), (113), (222) et (004), (galène) du semi-conducteur Pb_4S_4 de structure cubique à faces centrées selon la fiche N° 96-900-8695 groupe d'espace Fm-3m [70] de la base de donnée du logiciel Highscore. Le paramètre de maille selon cette fiche est: $a = 0,5936$ nm.

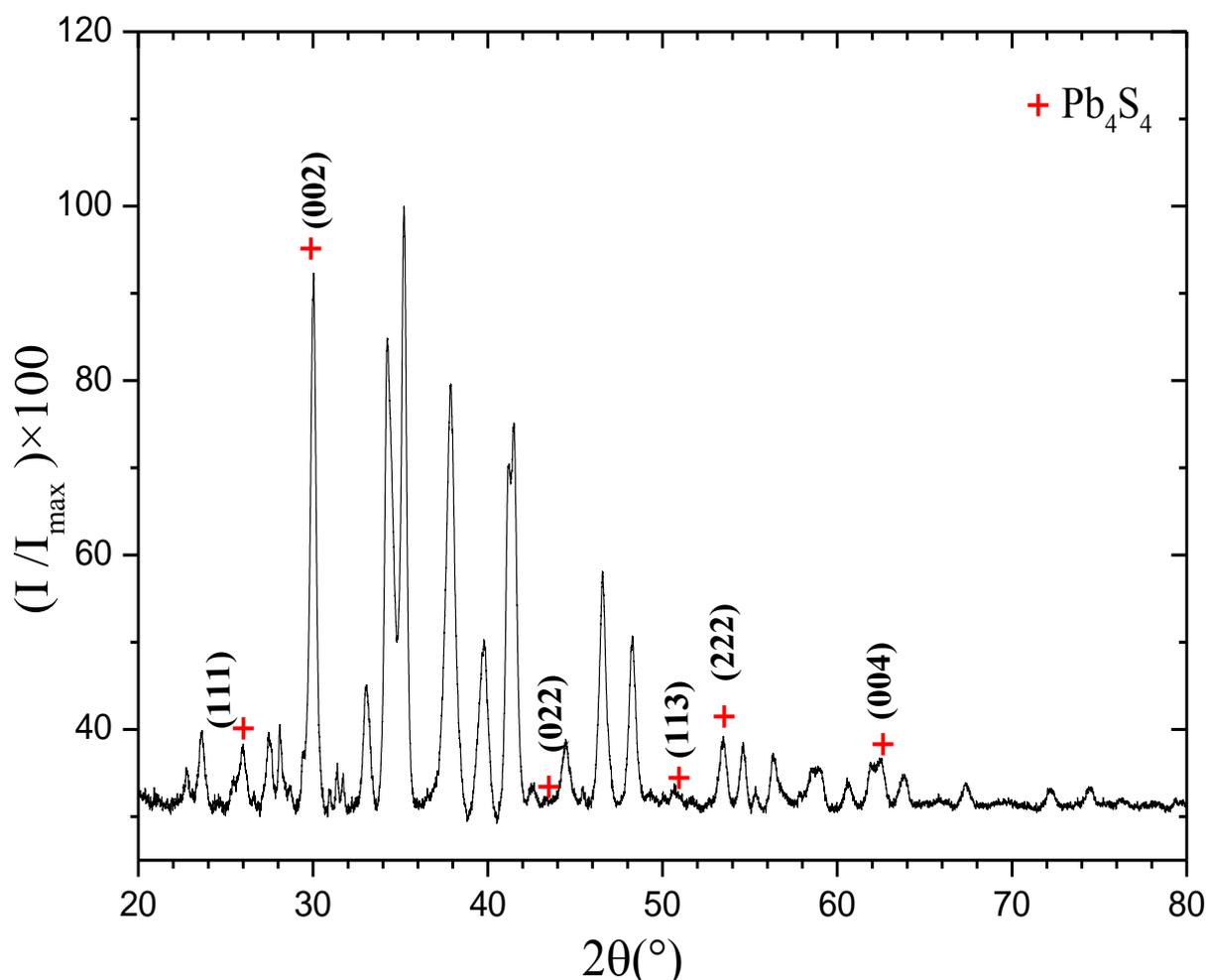


Figure III.14: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon correspond au R=1 non calciné.

Le tableau III.1 regroupe les positions des pics, les plans correspondants, ainsi que les valeurs calculées des distances interréticulaires (d) et du paramètre de maille (a). Une estimation du paramètre de maille donne une valeur moyenne $a = 0,5936$ nm. Celle-ci est égal à la valeur du paramètre de maille du sulfure de plomb à l'état massif ($a = 0,5936$ nm).

Tableau III.1: Identification des pics de diffraction X de l'échantillon $[RSH]/[Pb^{+2}] = 1$.

Phase	2 θ (°)	Plan hkl	d (nm)		a (nm)
			Valeurs calculées	Fiche (base de donné)	
Pb ₄ S ₄	26,003	(111)	0,3425	0,3427	0,5932
	30,073	(002)	0,2971	0,2968	0,5942
	43,268	(022)	0,2090	0,2098	0,5911
	50,794	(113)	0,1797	0,1789	0,5959
	53,545	(222)	0,1711	0,1714	0,5927
	62,466	(004)	0,1486	0,1484	0,5944
< a > (nm)					0,5936

b) Spectre DRX Pour R = 1 calciné à T = 100°C

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon R=1 sous l'effet de la Température, représenté sur la (figure III.15), montre la présence des pics qui sont situés aux positions angulaires: 25,964; 30,124 ; 51,011 ; 53,494 et 62,581, correspondant respectivement aux plans (111), (002), (113), (222) et (004), (galène) du semi-conducteur Pb₄S₄ de structure cubique à faces centrées . Le calcul du paramètre de maille donne une valeur a = 0,5934 nm, inférieure à celle du sulfure du plomb à l'état massif et à celle de Pb₄S₄ non calciné.

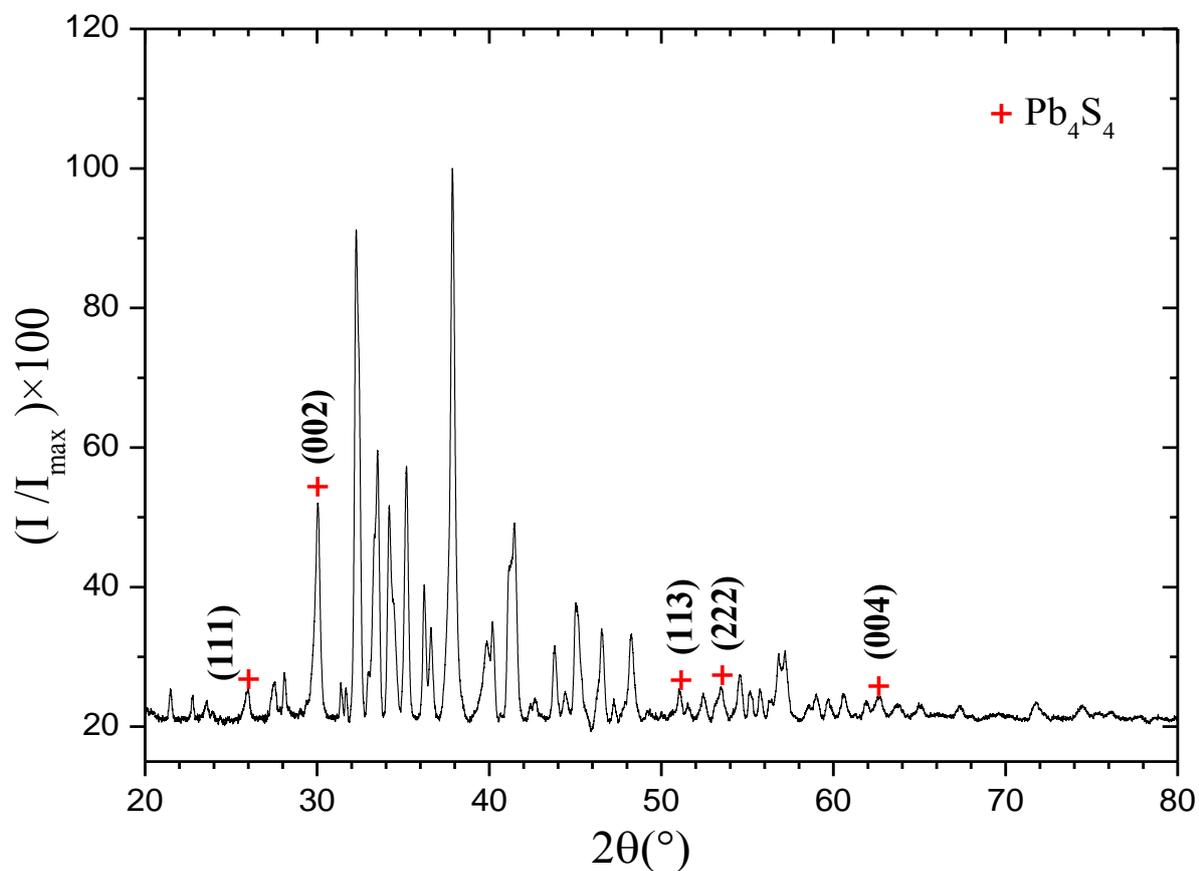


Figure III.15: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon correspond au R = 1 après calcination à T = 100°C.

Tableau III.2: Identification des pics de diffraction X de l'échantillon [RSH]/[Pb⁺²] = 1, calciné à T = 100°C.

Phase	2θ (°)	Plan hkl	d (nm)		a(nm)
			Valeurs calculés	Fiche (base de donné)	
Pb ₄ S ₄	25,964	(111)	0,3431	0,3427	0,5943
	30,124	(002)	0,2965	0,2968	0,5930
	51,011	(113)	0,1789	0,1789	0,5933
	53,494	(222)	0,1712	0,1714	0,5930
	62,581	(004)	0,1483	0,1484	0,5932
	< a > (nm)				

c) Spectre DRX Pour R=1 calciné à T=250°C

Pour l'échantillon $[RSH]/[Pb^{+2}] = 1$, calciné à $T = 250^{\circ}C$, un diagramme de diffraction des rayons X obtenu, représenté sur la (figure III.16), montre la présence des pics qui sont situés aux positions angulaires: 25,964; 30,073 ; 53,494 et 62,529, correspondant respectivement aux plans (111), (002), (222) et (004), de la phase Pb_4S_4 . Le paramètre de maille calculé est de 0,5938 nm.

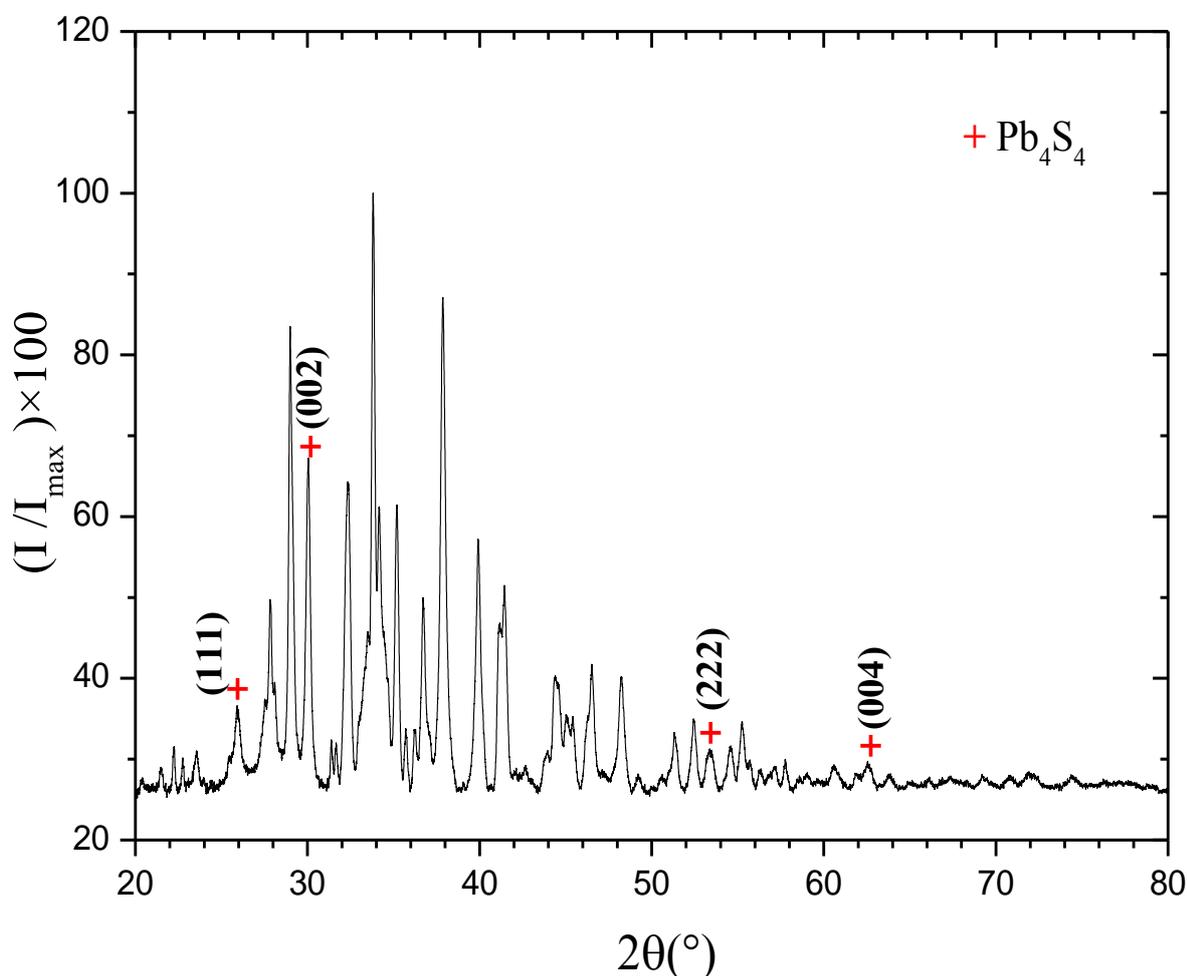


Figure III.16: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon correspond au R = 1 après calcination à $T = 250^{\circ}C$.

Tableau III.3: Identification des pics de diffraction X de l'échantillon [RSH]/[Pb⁺²] = 1, calciné à T = 250°C.

Phase	2θ (°)	Plan hkl	d(nm)		a(nm)
			Valeurs calculés	Fiche (base de donné)	
Pb ₄ S ₄	25,964	(111)	0,3431	0,3427	0,5943
	30,073	(002)	0,2970	0,2968	0,5940
	53,494	(222)	0,1712	0,1714	0,5931
	62,529	(004)	0,1485	0,1484	0,5940
	< a > (nm)				

d) Spectre DRX Pour R = 1 calciné à T = 400°C

Pour l'échantillon [RSH]/[Pb⁺²]=1, calciné à T=400°C, un diagramme de diffraction des rayons X été obtenu, représenté sur la (figure III.17), montre la présence des pics qui sont situés aux positions angulaires: 26,028; 30,021 ; 43,050 ; 50,845 ; 53,494 et 62,529, correspondant respectivement aux plans (111), (002), (022), (113), (222) et (004), de la phase Pb₄S₄ de structure cubique à faces centrées. La tendance de la diminution du paramètre de maille observée précédemment est maintenue (a = 0,5940nm).

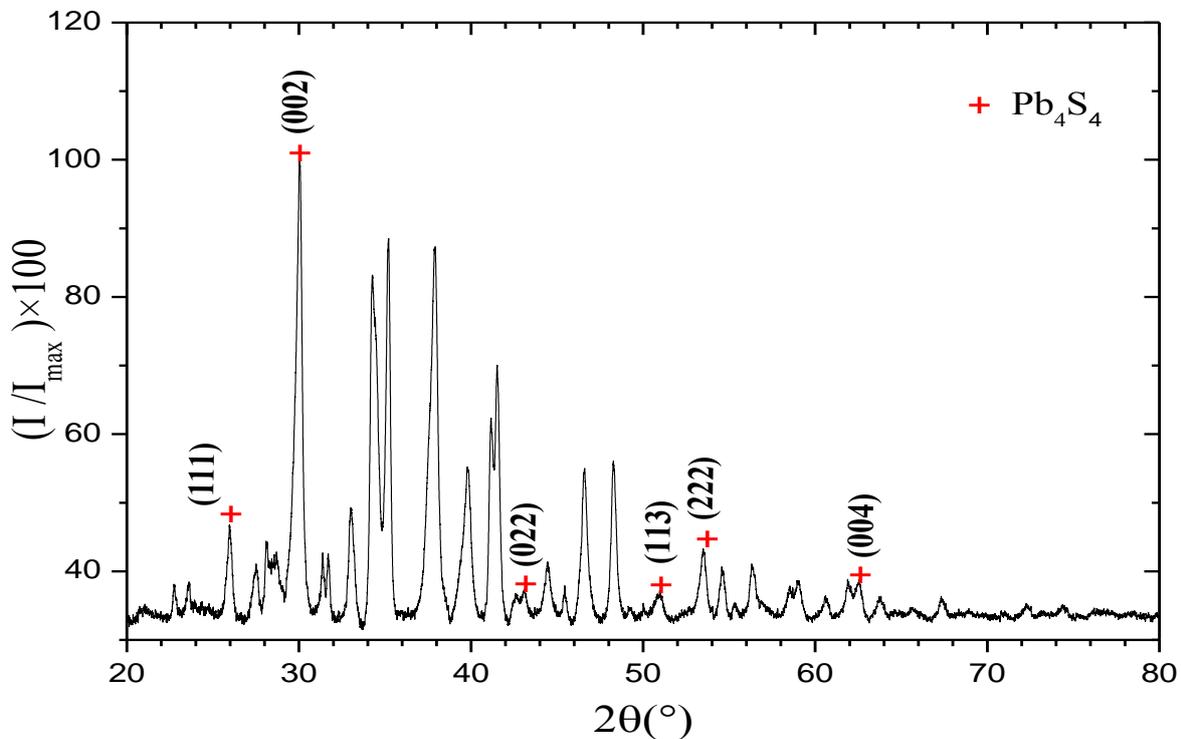


Figure III.17: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon correspond au R = 1 après calcination à T = 400°C.

Tableau III.4: Identification des pics de diffraction X de l'échantillon [RSH]/[Pb⁺²]=1, calciné à T=400°C.

Phase	2θ (°)	Plan hkl	d(nm)		a(nm)
			Valeurs calculés	Fiche (base de donné)	
Pb ₄ S ₄	26,028	(111)	0,3422	0,3427	0,5927
	30,021	(002)	0,2975	0,2968	0,5950
	43,050	(022)	0,2100	0,2098	0,5939
	50,845	(113)	0,1795	0,1789	0,5953
	53,494	(222)	0,1712	0,1714	0,5930
	62,529	(004)	0,1485	0,1484	0,5940
	< a > (nm)				

e) Spectre DRX Pour R=1 calciné à T=550°C

Pour l'échantillon [RSH]/[Pb⁺²]=1, calciné à T=550°C, un diagramme de diffraction des rayons X été obtenu, représenté sur la (figure III.18), montre la présence des pics qui sont situés aux positions angulaires: 25,951; 30,111 ; 43,088 ; 50,909 ; 53,404 ; 62,555 et 70,875, correspondant respectivement aux plans (111), (002), (022), (113), (222) et (004), (024) de la phase Pb₄S₄. Le paramètre de maille a la même valeur que celui calculé pour une température de calcination T = 400°C (a = 0,5940 nm).

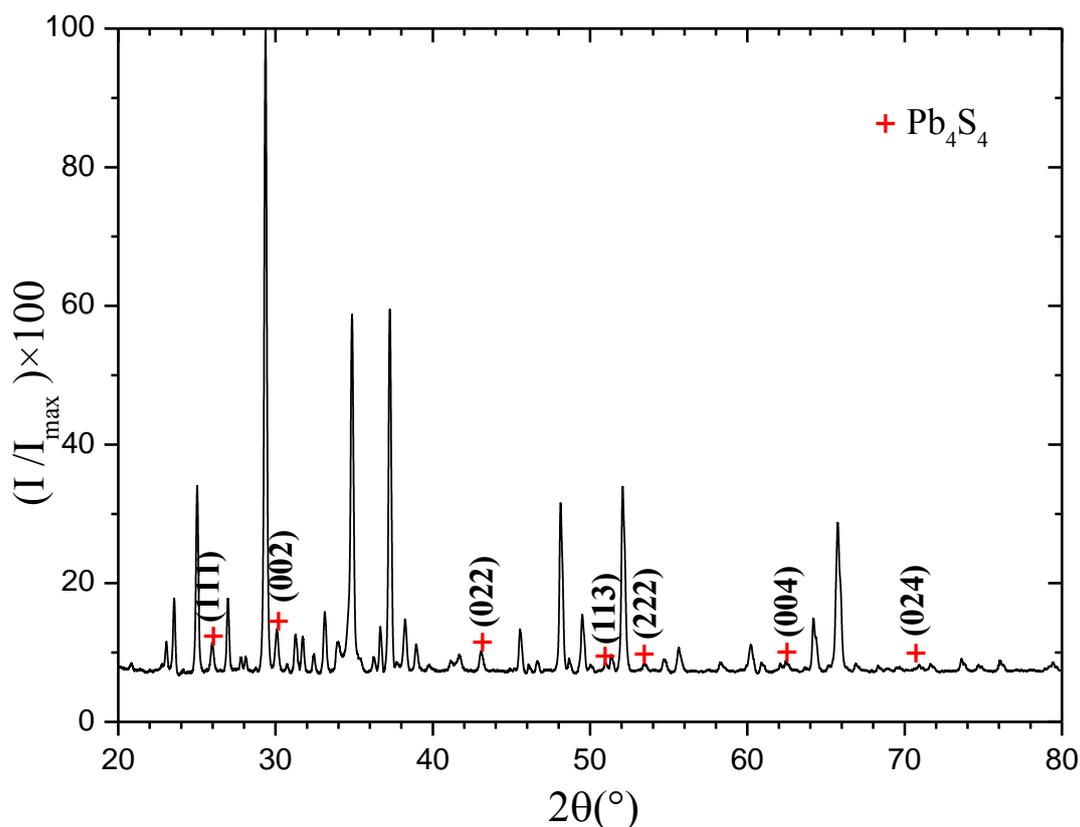


Figure III.18: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon correspond au R = 1 après calcination à T = 550°C.

Tableau III.5: Identification des pics de diffraction X de l'échantillon [RSH]/[Pb²⁺] = 1, calciné à T=550°C.

Phase	2θ (°)	Plan hkl	d(nm)		a(nm)
			Valeurs calculés	Fiche (base de donné)	
Pb ₄ S ₄	25,951	(111)	0,3432	0,3427	0,5944
	30,111	(002)	0,2967	0,2968	0,5934
	43,088	(022)	0,2099	0,2098	0,5937
	50,909	(113)	0,1793	0,1789	0,5947
	53,404	(222)	0,1715	0,1714	0,5941
	62,555	(004)	0,1484	0,1484	0,5936
	70,875	(024)	0,1329	0,1327	0,5943
< a > (nm)					0,5940

III.3.3. Spectre DRX pour R = 10 à différentes températures de calcination

Le spectre de diffraction de rayons X des échantillons correspond au rapport R = 10, calcinée aux divers températures (T=100, 250, 400 et 550°C) est représenté sur la (figure III.19). Le spectre enregistré sur un intervalle 2θ allant de 20° à 80°.

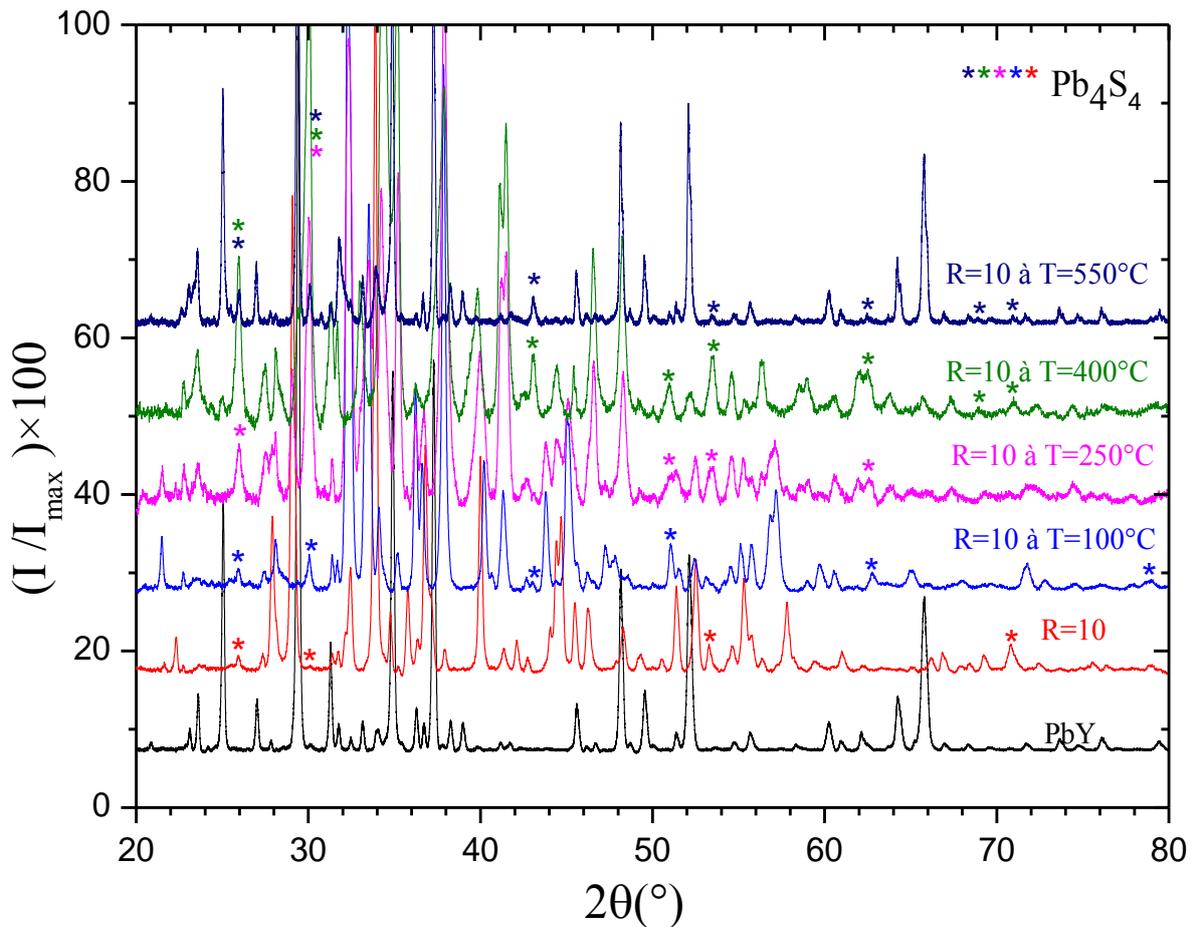


Figure III.19: Spectre de diffraction des rayons X des échantillons correspond au R = 10 pour divers températures de calcination.

a) Spectre DRX Pour R = 10

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon R=10, représenté sur la (figure III.20), montre la présence de plusieurs pics. Ceux qui sont situés aux positions

angulaires: 25,964; 30,059 ; 53,392 et 70,811, correspondant respectivement aux plans (111), (002), (222) et (024), (galène) du semi-conducteur Pb_4S_4 massif de structure cubique à faces centrées selon la fiche N° 96-900-8695 groupe d'espace Fm-3m [70]. Le paramètre de maille selon cette fiche est: $a = 0,5936 \text{ \AA}$.

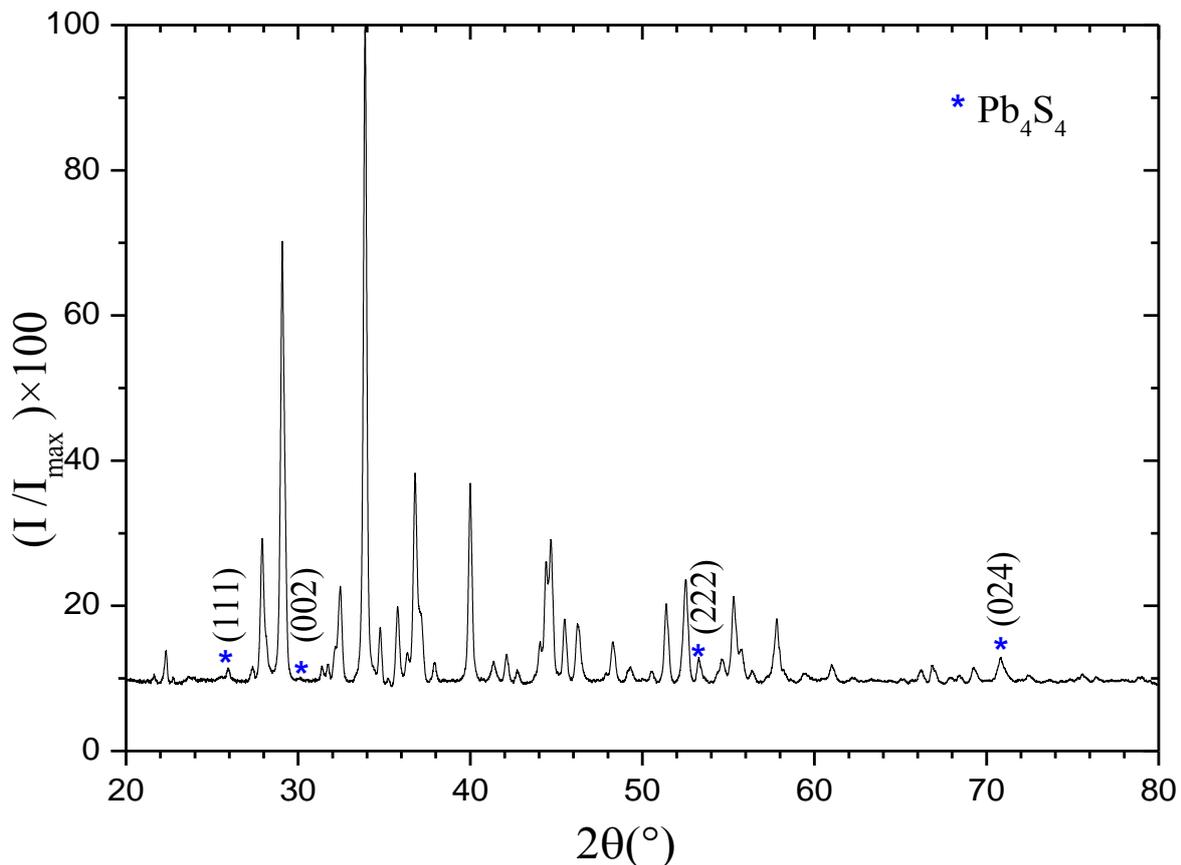


Figure III.20: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon correspond au R = 10 non calciné.

Le tableau III.6 regroupe les positions des pics, les plans correspondants, ainsi que les valeurs calculées des distances interréticulaires (d) et du paramètre de maille (a). Une estimation du paramètre de maille donne une valeur moyenne $a = 0,5944 \text{ nm}$. Celle-ci est supérieure à la valeur du fiche cité précédemment ($a = 0,5936 \text{ nm}$) et indique une dilatation du réseau de sulfure de plomb par rapport à l'état massif.

Tableau III.5: Identification des pics de diffraction X de l'échantillon [RSH]/[Pb⁺²] = 10, non calciné.

Phase	2 θ (°)	Plan hkl	d(nm)		a(nm)
			Valeurs calculés	Fiche (base de donné)	
Pb ₄ S ₄	25,964	(111)	0,3431	0,3427	0,5943
	30,059	(002)	0,2972	0,2968	0,5944
	53,392	(222)	0,1715	0,1714	0,5941
	70,811	(024)	0,1330	0,1327	0,5948
	< a > (nm)				0,5944

b) Spectre DRX Pour R=10 calciné à T=100°C

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon R=10 sous l'effet de la Température, représenté sur la (figure III.21), montre la présence des pics qui sont situés aux positions angulaires: 25,887; 30,021; 43,102 ; 51,024 ; 62,837 et 78,873 correspondant respectivement aux plans (111), (002), (022), (113), (004) et (224), (galène) du semi-conducteur Pb₄S₄. Nous constatons une diminution du paramètre de maille du sulfure de plomb par rapport à l'échantillon non calciné (a = 0,5939 nm).

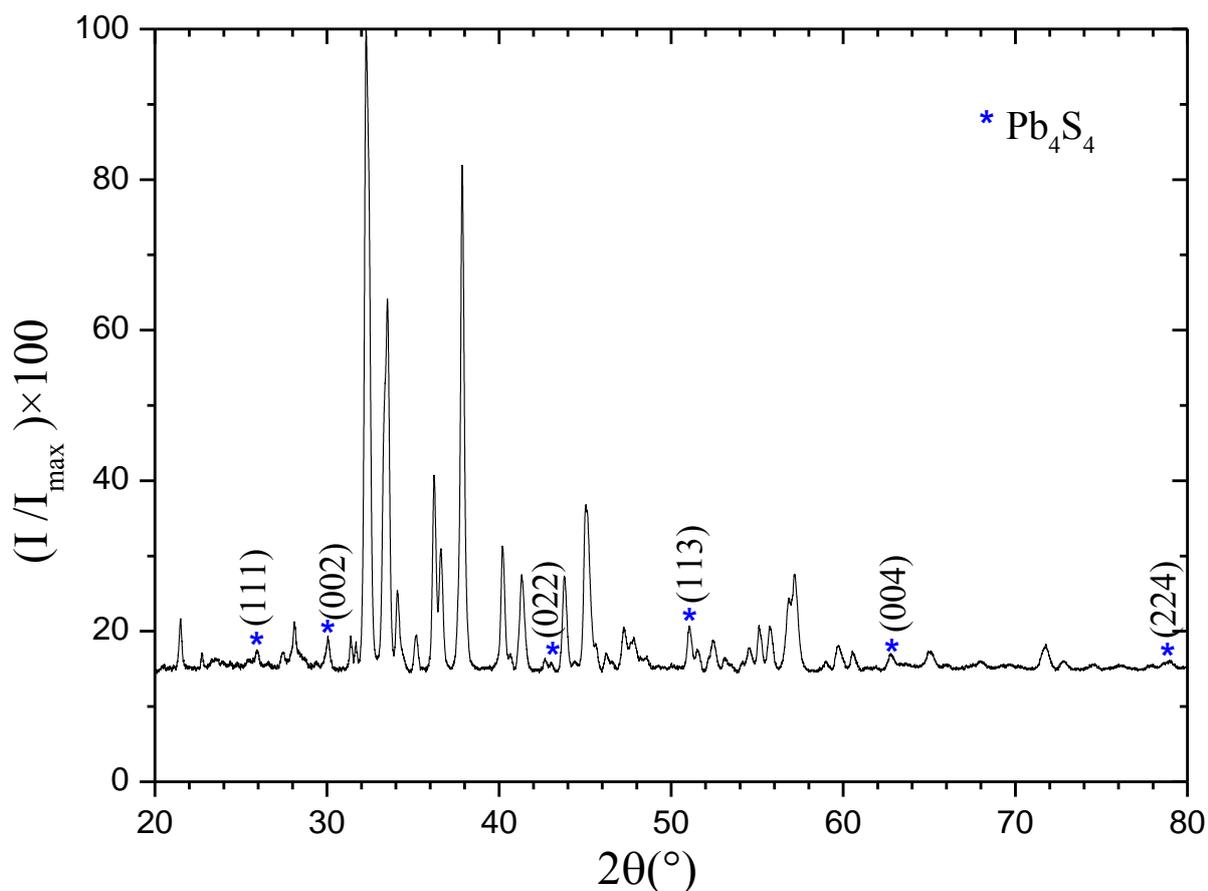


Figure III.21: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon correspond au R = 10 après calcination à T = 100°C.

Tableau III.6: Identification des pics de diffraction X de l'échantillon [RSH]/[Pb⁺²] = 10, calciné à T = 100°C.

Phase	2θ (°)	Plan hkl	d(nm)		a(nm)
			Valeurs calculés	Fiche (base de donné)	
Pb ₄ S ₄	25,887	(111)	0,3441	0,3427	0,5960
	30,021	(002)	0,2976	0,2968	0,5952
	43,102	(022)	0,2098	0,2098	0,5934
	51,024	(113)	0,1789	0,1789	0,5933
	62,837	(004)	0,1478	0,1484	0,5912
	78,873	(224)	0,1213	0,1211	0,5942
< a > (nm)					0,5939

c) Spectre DRX Pour R=10 calciné à T = 250°C

Pour l'échantillon $[RSH]/[Pb^{+2}] = 10$, calciné à $T = 250^\circ C$, un diagramme de diffraction des rayons X été obtenu, représenté sur la (figure III.22), montre la présence des pics qui sont situés aux positions angulaires: 25,964; 30,124 ; 51,113 ; 53,391 et 62,530, correspondent respectivement aux plans (111), (002), (113) et (222), (004) de la phase Pb_4S_4 . Le paramètre de maille calculé est de 0,5933 nm.

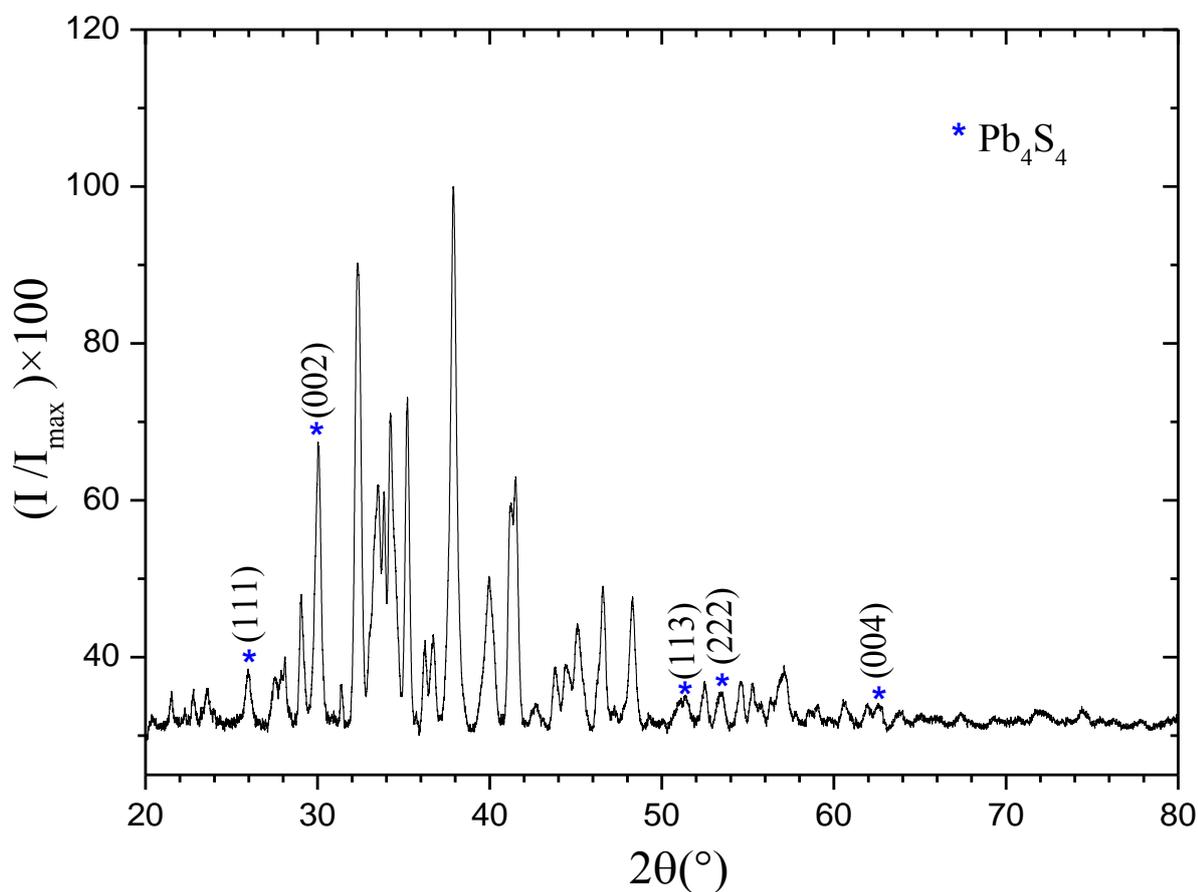


Figure III.22: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon correspond au R = 10 après calcination à $T = 250^\circ C$.

Tableau III.7: Identification des pics de diffraction X de l'échantillon [RSH]/[Pb⁺²] = 10, calciné à T = 250°C.

Phase	2θ (°)	Plan hkl	d(nm)		a(nm)
			Valeurs calculés	Fiche (base de donné)	
Pb ₄ S ₄	25,964	(111)	0,3431	0,3427	0,5943
	30,124	(002)	0,2966	0,2968	0,5932
	51,113	(113)	0,1786	0,1789	0,5923
	53,391	(222)	0,1715	0,1714	0,5941
	62,730	(004)	0,1481	0,1484	0,5924
	< a > (nm)				

d) Spectre DRX Pour R = 1 calciné à T = 400°C

Pour l'échantillon [RSH]/[Pb⁺²] = 10, calciné à T = 400°C, un diagramme de diffraction des rayons X été obtenu, représenté sur la (figure III.23), montre la présence des pics qui sont situés aux positions angulaires: 25,964; 30,073 ; 43,102 ; 50,947 ; 53,443 ; 62,427 ; 68,916 et 71,028, correspondant respectivement aux plans (111), (002), (022), (113), (222) et (004), (133), (024) de la phase Pb₄S₄. Le paramètre de maille est a = 0,5940 nm. L'intensité des pics est beaucoup plus importante que dans celle enregistrée dans les autres cas.

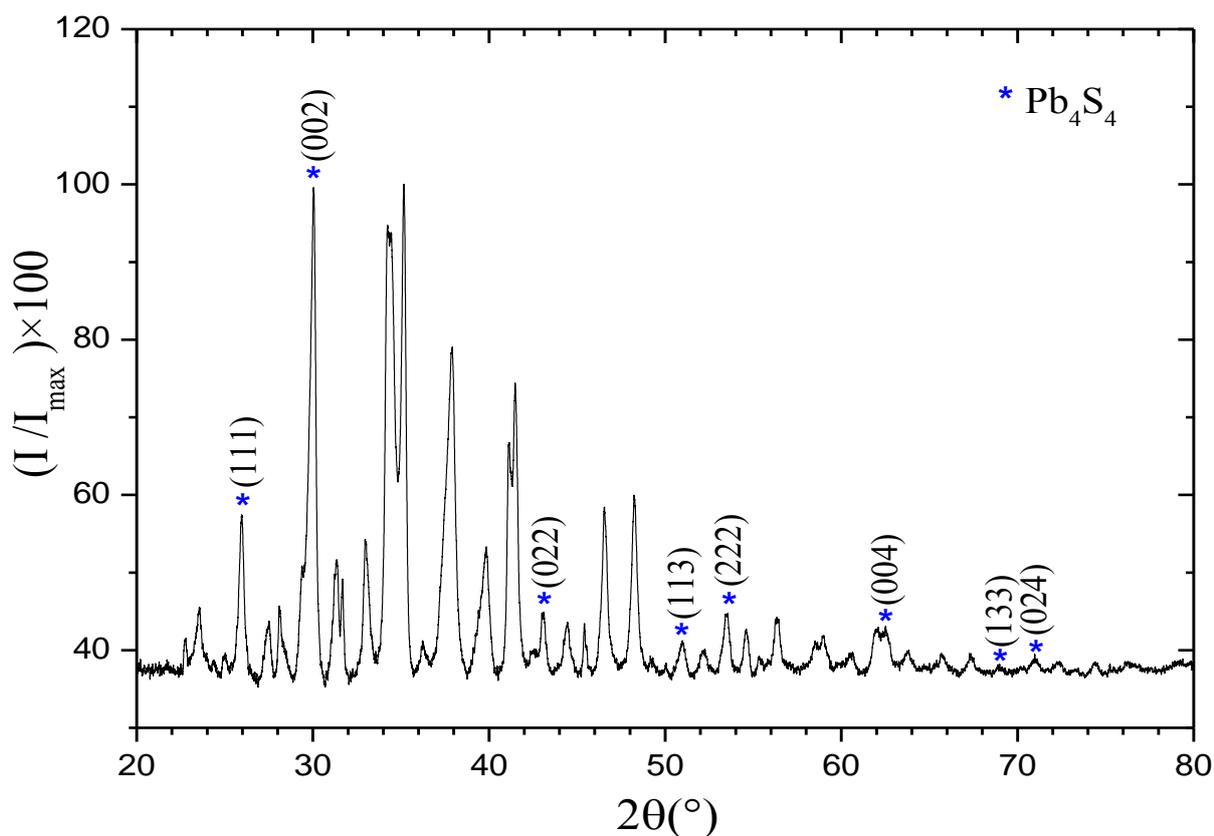


Figure III.23: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon correspond au R = 10 après calcination à T = 400°C.

Tableau III.8: Identification des pics de diffraction X de l'échantillon [RSH]/[Pb⁺²] = 10, calciné à T = 400°C.

Phase	2θ (°)	Plan hkl	d(nm)		a(nm)
			Valeurs calculés	Fiche (base de donné)	
Pb ₄ S ₄	25,964	(111)	0,3431	0,3427	0,5943
	30,073	(002)	0,2971	0,2968	0,5942
	43,102	(022)	0,2098	0,2098	0,5934
	50,947	(113)	0,1792	0,1789	0,5943
	53,443	(222)	0,1714	0,1714	0,5937
	62,427	(004)	0,1487	0,1484	0,5948
	68,916	(133)	0,1362	0,1362	0,5937
	71,028	(024)	0,1327	0,1327	0,5935
< a > (nm)					0,5940

e) Spectre DRX Pour R=1 calciné à T=550°C

Pour l'échantillon [RSH]/[Pb⁺²]=10, calciné à T=550°C, un diagramme de diffraction des rayons X été obtenu, représenté sur la (figure III.24), montre la présence des pics qui sont situés aux positions angulaires: 26,027; 30,073 ; 43,102 ; 51,113 ; 53,507 et 62,479, 68,916, 70,913 correspondant respectivement aux plans (111), (002), (022), (113), (222), (004), (133), (024) de la phase Pb₄S₄. Une estimation du paramètre de maille donne la même valeur que celle du sulfure de plomb massif (a = 0,5934 nm).

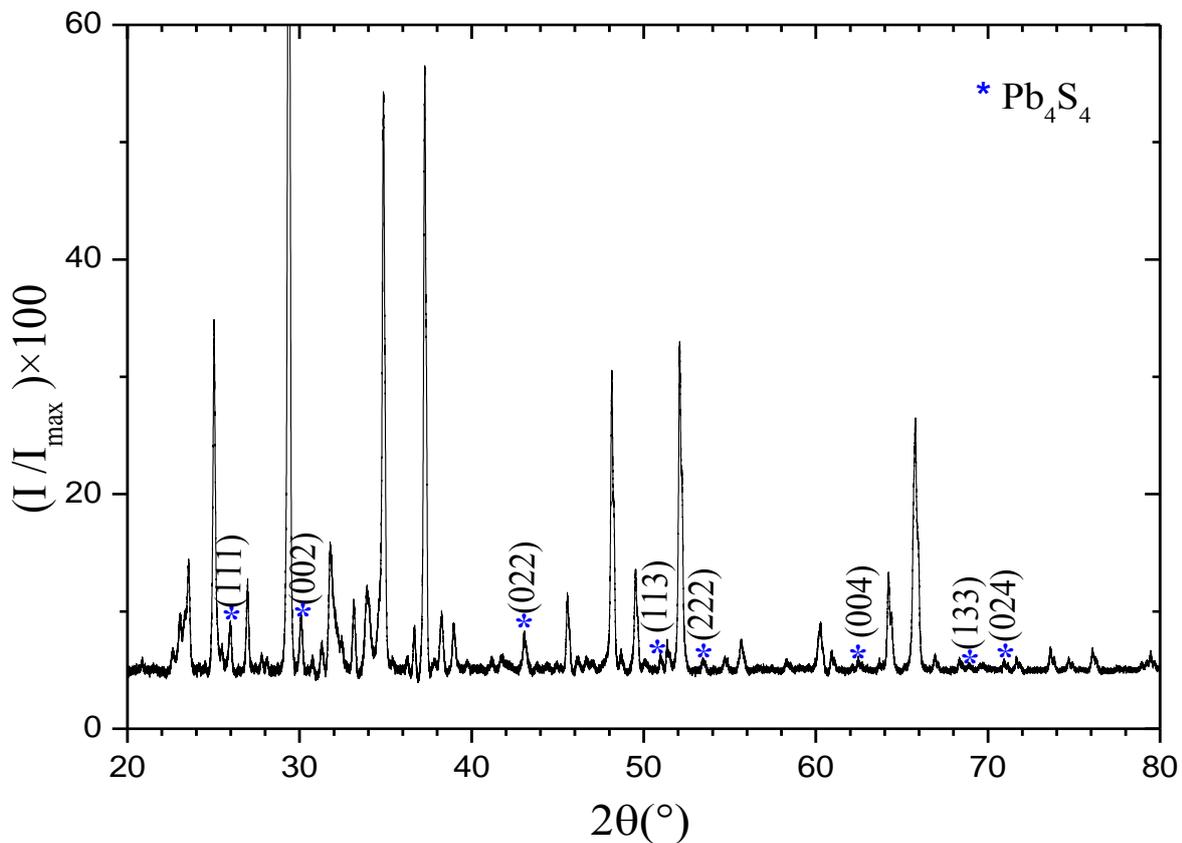


Figure III.24: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon correspond au R=10 après calcination à T=550°C.

Tableau III.9: Identification des pics de diffraction X de l'échantillon [RSH]/[Pb⁺²] = 10, calciné à T = 550°C.

Phase	2θ (°)	Plan hkl	d(nm)		a(nm)
			Valeurs calculés	Fiche (base de donné)	
Pb ₄ S ₄	26,067	(111)	0,3417	0,3427	0,5918
	30,073	(002)	0,2971	0,2968	0,5942
	43,102	(022)	0,2098	0,2098	0,5934
	51,113	(113)	0,1786	0,1789	0,5923
	53,507	(222)	0,1712	0,1714	0,5931
	62,479	(004)	0,1486	0,1484	0,5944
	68,916	(133)	0,1362	0,1362	0,5937
	70,913	(024)	0,1328	0,1327	0,5939
< a > (nm)					0,5934

Tableau III.10: Le paramètre de maille pour R = 1 et 10 pour diverses température de calcination.

Le rapport	Température (°C)	a (nm)
R = 1	100	0,5934
	250	0,5938
	400	0,5940
	550	0,5940
R = 10	100	0,5939
	250	0,5933
	400	0,5940
	550	0,5934

III.4. Estimation de la taille des différentes particules

Le pic le plus intense a été utilisé pour l'estimation de la taille des particules Φ (nm), par la relation de Scherrer à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction X:

$$\Phi \text{ (nm)} = \frac{0.94 \lambda}{\beta(2\theta) \cos \theta} \quad \text{(III.1)}$$

où $\beta(2\theta)$ est la largeur à mi hauteur du pic, exprimée en radians, λ est la longueur d'onde des rayons X utilisés λ ($K\alpha\text{Cu}$) = 1,54056 Å et θ l'angle de diffraction.

Tableau III.11: Valeurs des tailles estimées pour divers rapports avant calcination.

Echantillon	β (2 θ)	Φ (nm)
[RSH]/[PbY] = 1	0,40	21
[RSH]/[PbY] = 10	0,19	47
[RSH]/[PbY] = 20	0,34	25
[RSH]/[PbY] = 30	0,29	30

Tableau III.12 : Valeurs des tailles estimées pour R = 1 et 10 après calcination.

R=1			R=10		
Température (°C)	β (2 θ)	Φ (nm)	Température (°C)	β (2 θ)	Φ (nm)
100	0,33	26	100	0,26	35
250	0,28	30	250	0,37	23
400	0,40	21	400	0,44	20
550	0,21	41	550	0,17	50

IV. Etude spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR)

IV.1. Analyse de la zéolithe NaY

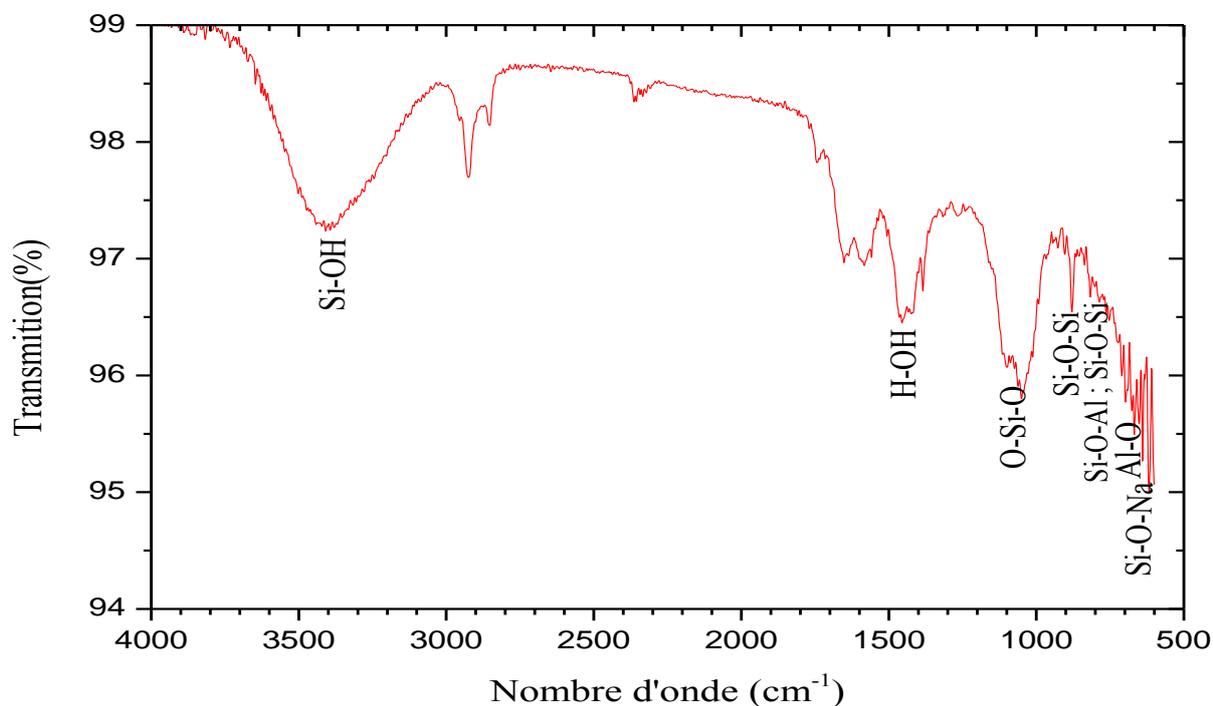


Figure III.25: Spectre FTIR de la zéolithe NaY

Le spectre FTIR de la faujasite NaY présente deux types de bandes caractéristiques des vibrations inter et intra tétraèdres zéolithiques [9].

Tableau III.13 : Identification des fréquences de vibration [9] de la zéolithe NaY.

v (cm-1)	Type de vibration
624	Elongation symétrique des groupements Si-O-Na
679	Déformation angulaire des liaisons Al-O
782	Elongation symétrique des groupements Si-O-Al ou Si-O-Si
874	Elongation asymétrique des groupements Si-O-Si
1079	Elongation asymétrique des groupements O-Si-O
1368-1734	Déformation des liaisons H-OH
3467	Groupements hydroxyle Si-OH

IV.2. Analyse de PbY

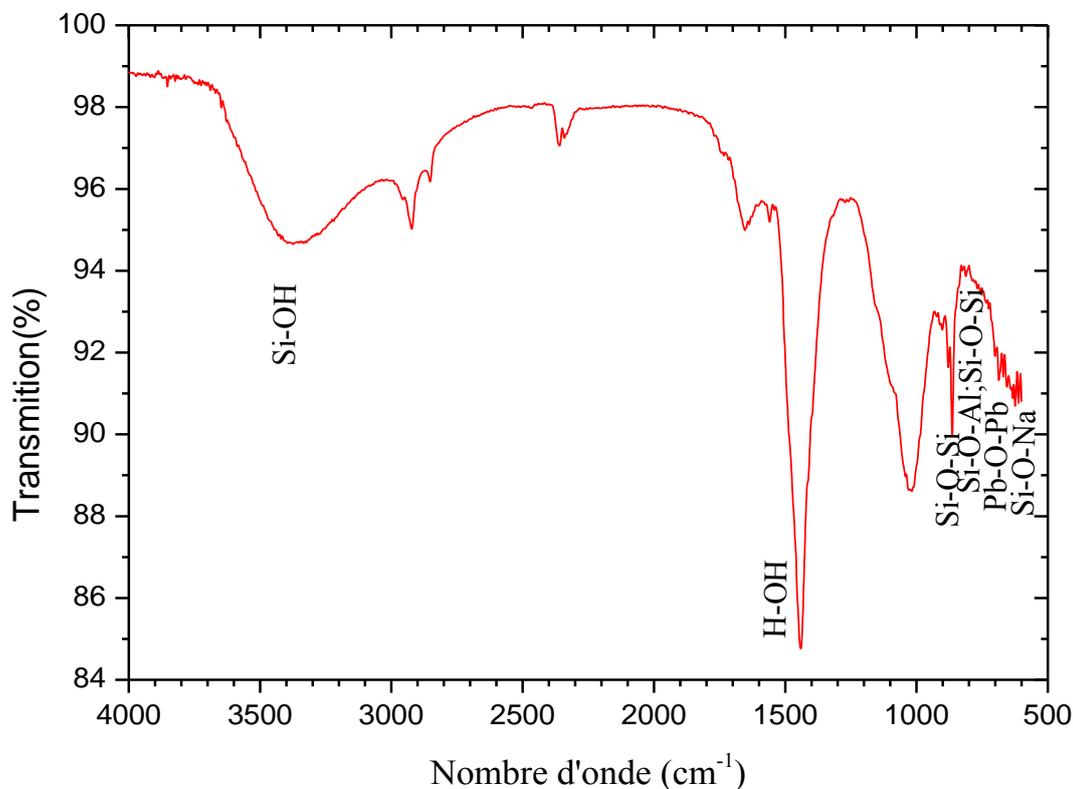


Figure III.26: Spectre FTIR de la zéolithe PbY

Dans le domaine 600 -700 cm⁻¹, une nouvelle bande de vibration, située à 625 cm⁻¹. Nous l'attribuons à la vibration d'élongation de la liaison Pb-O-Pb [71].

Tableau III.14 : Identification des fréquences de vibration de PbY.

v (cm-1)	Type de vibration
624	Elongation symétrique des groupements Si-O-Na
625	Elongation asymétrique des groupements Pb-O-Pb
679	Déformation angulaire des liaisons Al-O
782	Elongation symétrique des groupements Si-O-Al ou Si-O-Si
874	Elongation asymétrique des groupements Si-O-Si
1368-1734	Déformation des liaisons H-OH
3467	Groupements hydroxyle Si-OH

IV.3. Analyse après rajout de RSH

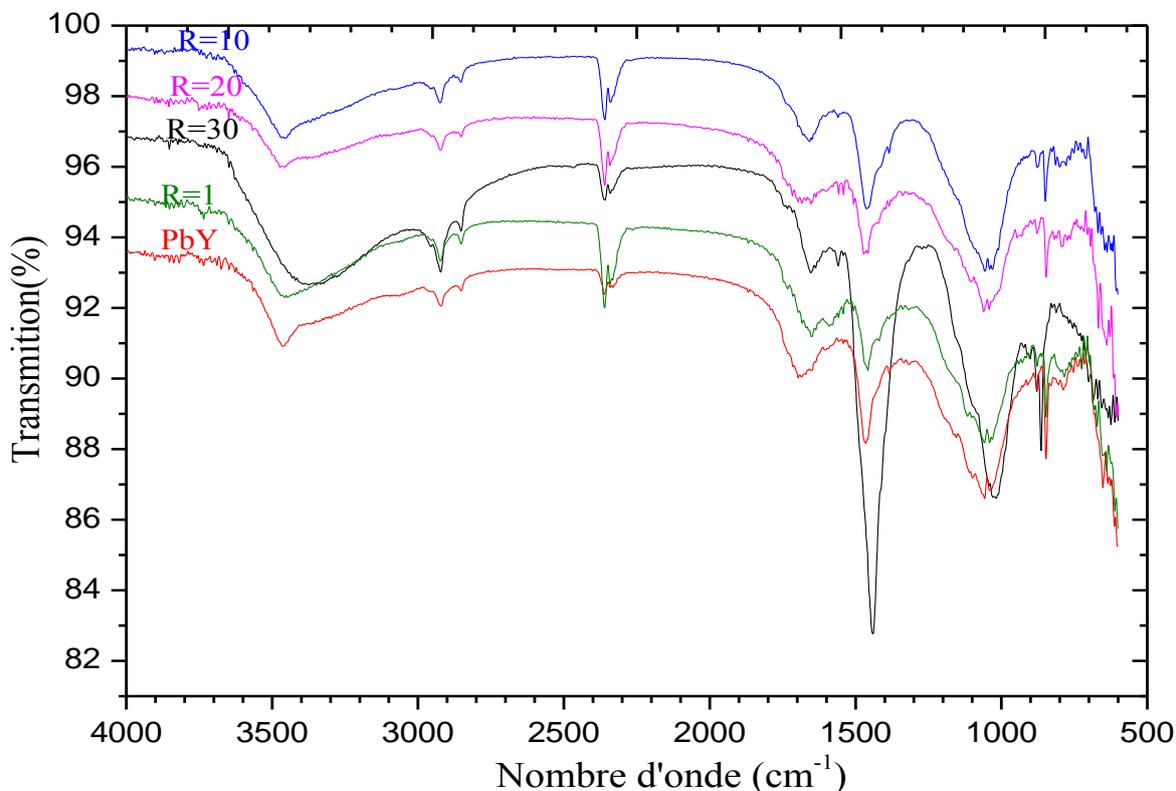


Figure III.27: Spectre FTIR des échantillons pour divers rapports.

IV.4. Analyse après traitement thermique des échantillons

a) Pour le rapport R=1

Dans le domaine $900 - 1400 \text{ cm}^{-1}$, une nouvelle bande de vibration, située à $1038 ; 1059 ; 1050 ; 1047$ et 1031 cm^{-1} correspond aux échantillons R=1 non calciné, R=1 calciné à $T=100, 250^\circ\text{C}, 400^\circ\text{C}$ et 550°C respectivement, que nous attribuons à la vibration d'élongation de la liaison S-O [72].

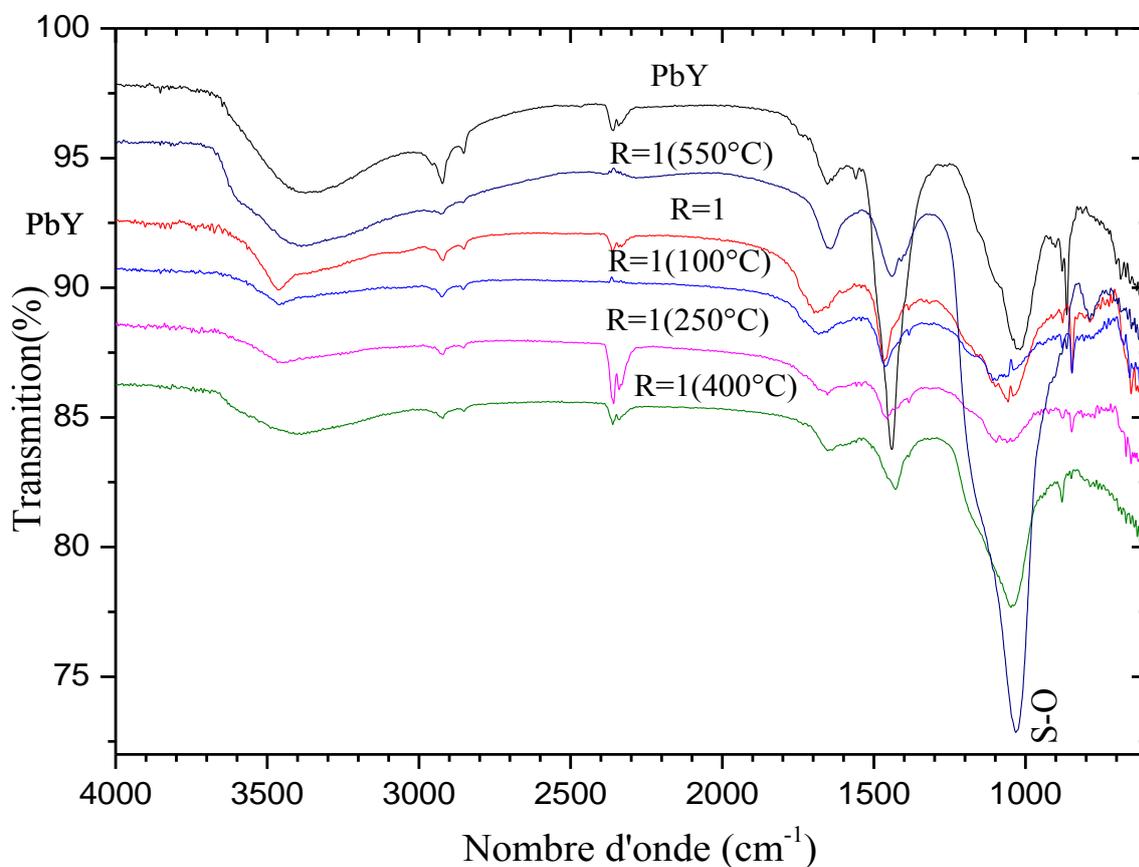


Figure III.28: Spectre FTIR des échantillons correspond au rapport R = 1 pour divers températures de calcination.

Tableau III.15 : Identification des fréquences de vibration.

ν (cm ⁻¹)	Ech R = 1 non calciné	Echs R = 1 calcinés				Identification
		100°C	250°C	400°C	550°C	
624	x					Si-O-Na (élongation)
625	x	x	x	x	x	Pb-O-Pb (élongation)
679		x	x	x	x	Al-O (déformation)
782	x	x	x	x	x	Si-O-Al ou Si-O-Si (élongation)
874	x	x	x	x	x	Si-O-Si(élongation)
900-1400	x	x	x	x	x	S-O (élongation)
1368-1734	x	x	x	x	x	H-OH (déformation)
3467	x	x	x	x	x	Si-OH

b) Pour le rapport R=10

Dans le domaine $900 - 1400 \text{ cm}^{-1}$, nous observons une nouvelle bande de vibration, située à $1053 ; 1040 ; 1047 ; 1038$ et 1028 cm^{-1} pour les échantillons non calciné à $T=100, 250, 400$ et $T = 550^\circ\text{C}$ respectivement. Nous attribuons cette bande à la vibration d'élongation de la liaison S-O [72].

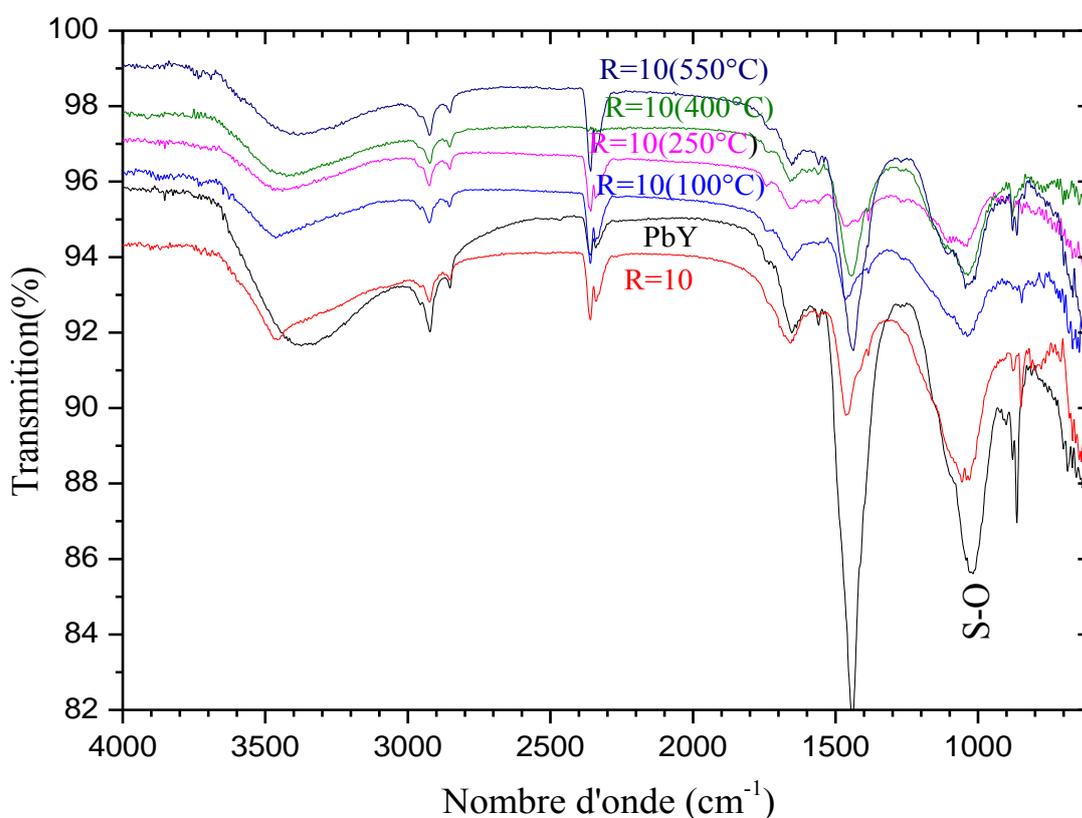


Figure III.29: Spectre FTIR des échantillons correspond au rapport R=10 pour divers températures de calcination.

Tableau III.16 : Identification des fréquences de vibration.

ν (cm ⁻¹)	Ech R=10 non calciné	Echs R=10 calcinés				Identification
		100°C	250°C	400°C	550°C	
625	x	x	x		x	Pb-O-Pb (élongation)
679	x	x	x	x		Al-O (déformation)
782	x			x		Si-O-Al ou Si-O-Si (élongation)
874	x	x		x	x	Si-O-Si(élongation)
900-1400	x	x	x	x	x	S-O (élongation)
1368-1734	x	x	x	x	x	H-OH (déformation)
3467	x	x	x	x	x	Si-OH

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la synthèse et à la caractérisation structurale et vibrationnelle des nanoparticules de PbS, piégées dans des zéolithes Y, obtenues par traitement thermique.

Après l'élaboration de la zéolithe Y, une observation par MEB a permis d'observer un allongement des cristallites après fixation des ions Pb⁺², et la formation de cristallites sous formes bâtonnet après rajout de thiol et calcination. Les spectres FTIR de la faujasite NaY présentent deux types de bandes caractéristiques des vibrations inter et intra tétraèdres zéolithiques. Après échange ionique, il y a apparition d'un nouveau pic aux nombres d'onde 625 cm⁻¹. Celui-ci a été attribué aux vibrations des groupements Pb-O-Pb. Après rajout du thiol, les échantillons ayant subi un traitement thermique présentent un nouveau pic attribué aux vibrations de groupements S-O. Le spectre DRX indique la formation des nanoparticules Pb₄S₄ de structure cubique à faces centrées (galène). Pour le rapport R = 1, une déformation de la maille cristalline du sulfure de plomb suite au traitement thermique, est observée. Cependant, un comportement inverse est observé, pour le rapport R = 10.

CONCLUSION GENERALE

Les nanotechnologies constituent un champ de recherches et de développements technologiques impliquant la fabrication de structures, de dispositifs et de systèmes à partir d'objets de taille nanométrique ou nanoobjets. Les nanomatériaux poreux ainsi que les nanoparticules semi-conductrices attirent une attention croissante des chercheurs en raison de leurs applications multiples.

Au début de ce travail notre objectif était d'étudier des nanoparticules semi-conductrices, nous nous intéressons plus particulièrement à la synthèse et l'étude des propriétés structurales et vibrationnelles des nanoparticules de PbS piégées dans la faujasite Y obtenues par traitement thermique. Diverses techniques sont utilisées pour la caractérisation des échantillons aux divers stades de leur élaboration (MEB, DRX, FTIR).

Dans un premier temps, nous avons synthétisé les zéolithes NaY par voie sol-gel. L'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) confirme le caractère poreux de la zéolithe synthétisée. Le spectre FTIR de la faujasite NaY présente deux types de bandes caractéristiques des vibrations inter et intra tétraèdres zéolithiques. Le spectre DRX montre que NaY est bien cristallisée.

Dans une seconde étape, nous avons fixé les ions de Pb^{2+} sur le support zéolithique, par échange ionique avec les ions Na^+ . Le spectre de rayons X de la poudre PbY, calcinée à $550^{\circ}C$, montre qu'à ce stade est bien cristallisée. La spectrométrie FTIR a permis d'observer les bandes de vibration des liaisons Pb-O-Pb.

La troisième étape a consisté à soumettre PbY en présence de thiol et à un traitement thermique. Des cristallites de formes bâtonnets ont été observées par microscopie électronique à balayage, Ces résultats semblent indiquer que des nanoparticules de PbS sont formées. La diffraction X des échantillons confirme la présence de PbS de structure cubique à faces centrées (galène).

Les spectres DRX ont permis d'estimer la taille des cristallites de PbS. La formule de Scherrer donne une taille variante de 20 à 50 nm pour des rapports $[RSH] / [Pb^{+2}]$ variant ($R=1$ et $R=10$) calcinés à différentes températures ($T=100, 250, 400$ et $550^{\circ}C$). La spectrométrie FTIR a permis d'observer les bandes de vibration des liaisons S-O.

Pour le rapport $R = 1$, une déformation de la maille cristalline du sulfure de plomb suite au traitement thermique, est observée. Cependant, pour le rapport $R = 10$, un comportement inverse est observé.

REFERENCES

- [1] J.L. Pautrat, C. R. Physique 12 (2011) 605-613.
- [2] R. Corriu, J. Organometallic Chemistry 686 (2003) 32-41.
- [3] A. Biswas, I. S. Bayer, A. S. Biris, T. Wang, E. Dervishi, F. Faupel, J. Advances in Colloid and Interface Science 170 (2012) 2-27.
- [4] C.V. Cojocaru, F. Ratto, C. Harnagea, A. Pignolet, F. Rosei, J. Microelectronic Engineering 80 (2005) 448-456.
- [5] W. Djeghboub, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine (2010).
- [6] A. J. Ruys, Y.W. Mai, J. Materials Science and Engineering A265 (1999) 202-207.
- [7] A. Lehoux, Thèse de Doctorat, Université Paris Sud (2012).
- [8] A. Souici, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine (2009).
- [9] K. Djebli, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine (2011).
- [10] C. Bai, M. Liu, J. Nano Today (2012) 7, 258-281.
- [11] D.J. Belfennache, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine (0000).
- [12] A. Aouina, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine (2007).
- [13] Y. Zhang, J. Zhu, J. Micron 33 (2002) 523-534.
- [14] L. Bokobza, J. Polymer 48 (2007) 4907-4920.
- [15] E. Sathiyaraj, S. Thirumaran, J. Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy 97 (2012) 575-581.
- [17] David J. Tranchemontagne, Joseph R. Hunt, Omar M. Yaghi, J.Tetrahedron 64 (2008) 8553–8557.
- [18] I.Ahmed, S. H. Jhung, Materials Today 17 (2014).
- [19] L.M. Sun, Université Pierre et Marie Curie, F Meunier, Conservatoire national des arts et métiers (CNAM), J2730.
- [20] Z. Dai, H. Ju, Analytical Chemistry 39 (2012).
- [21] M. Jeffroy, Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud 11 (2010).
- [22] K. Na, M. Choi 1, R. Ryoo, Microporous and Mesoporous Materials 166 (2013) 3–19
- [23] E. SOY, Mémoire de Master, Middle East Technical University (2011).
- [24] Ch. Baerlocher, L.B. McCucker, D.H.Olson, Elsevier Science (2007).
- [25] K. Philippe, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg (2011).
- [26] M. Zahmakıran, S. Ozkar, Materials Chemistry and Physics 121 (2010) 359–363.
- [27] D. Nibou, S. Amokrane, C. R. Chimie 13 (2010) 527–537.
- [28] V. Nastro, P. Melisa, Journal of Molecular Structure 734 (2005) 99–105.
- [29] I. Sökmen, F. Sevin, Journal of Colloid and Interface Science 264 (2003) 208–211.

- [30] N. GOURINE, Mémoire de Magister, Université M'hamed Bougara -Boumerdes (2003).
- [31] Y. Bouizi, Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace (2005).
- [32] M. Asadollahi, D. Bastani, H. Kazemianb, Separation and Purification Technology 76 (2010) 120–125.
- [33] M. Fujiwara, Y. Fujio, H. Sakurai, H. Senoh, T. Kiyobayashi, Chemical Engineering and Processing 79 (2014) 1–6.
- [34] J. Weitkamp, Solid State Ionics 131 (2000) 175–188.
- [35] A. Corma, Journal of Catalysis 216 (2003) 298–312.
- [36] P. Dégé, L. Pinard, P. Magnoux, M. Guisnet, Chemistry 4 (2001) 41–47.
- [37] J.A. KADUK, J. FABER, the RIGAKU Journal 12 / NO. 2 (1995).
- [38] T. Frising, P. Leflaive, Microporous and Mesoporous Materials 114 (2008) 27–63.
- [39] Y. Jinga, H. Wanga, X. Chena, X. Wanga, H. Weib, Z. Guob, Applied Surface Science 316 (2014) 66–71.
- [40] C. Sima, C. Grigoriub, C. Besleagaa, T. Mitrana, L. Iona, S. Antohea, Materials Science and Engineering B 177 (2012) 1188–1193.
- [41] F. Tian, J. An, H. Cao, S. Guo, Journal of Alloys and Compounds 574 (2013) 161–164.
- [42] C. D'orleans, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg I (2003).
- [43] P. Simon, Thèse de Doctorat, Université Paris Sud XI (2011).
- [44] N.T. Nolan BSc, Thèse de Doctorat, Dublin Institute of Technology (2010).
- [45] A.J. Ruys, Y. Mai, Materials Science and Engineering A265 (1999) 202–207.
- [46] k. Raulin-Woznica, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille (2008).
- [47] J.M. Hartmann, V. Benevent, M. Veillerot, A. Halimaoui b, Thin Solid Films 557 (2014) 19–26.
- [48] S.A. Mollick, D. Ghose a, S.R. Bhattacharyya, S. Bhunia, N.R. Ray a, M. Ranjan, Vacuum 101 (2014) 387-393.
- [49] U.Kumara, S.N. Sharmaa, S. Singhb, M. Kara, V.N. Singhc, B.R. Mehtac, R. Kakkard, Materials Chemistry and Physics 113 (2009) 107–114.
- [50] P. Baláž, P. Pourghahramani, M. Achimovičová, E. Dutková, J. Kováč, A. šatka, J. Jiang, Journal of Crystal Growth 332 (2011) 1–6.
- [51] A.O. Nejo, A.A. Nejo, Rajasekhar V.S.R. Pullabhotla, N. Revaprasadu, Journal of Alloys and Compounds 537 (2012) 19–23.

- [52] B. Harieche, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine (2006).
- [53] N. Baghdadli, Thèse de Doctorat, Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen (2013).
- [54] K.K. Nanda , S.N. Sahu, *Adv. Mater.* (2001), 13, No. 4.
- [55] M. G. Bawendi, M.L. Steigerwald, L.E. Brus, *Phys. Chem.* (1990). 41:477-96.
- [56] F. Iacomi, *Surface Science* 532–535 (2003) 816–821.
- [57] Y.V. Meteleva, F. Roessner, G.F. Novikov, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 196 (2008) 154–158.
- [58] H. V. Garcia, M. H. Vélez, O. S. Garrido, J.M. Martinez Duart, J. Jiménez, *Solid-State Electronics* 43 (1999) 1171-1175.
- [59] M.M. Garcia, H. Villavicencio, M. H. Vélez, O. Sanchez, J.M. Martinez-Duart, *Materials Science and Engineering C* 15 (2001). 101–104.
- [60] R. O. Landin, M. F. Acosta, R. R. Bon, H. A. Chavez, M. S. Lerma, F.F. C. Barraza , *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64 (2003) 2245-2251.
- [61] A.N. Ejhieh, Z. Banan, *Desalination* 279 (2011) 146–151.
- [62] A. Souici, K.L. Wong, V, De Waele, J.L. Marognier, T.H. Metzger, N. Keghouche, S. Mintova, M. Mostafavi, *Journal Physical Chemistry* 118 (2014) 6324-6334.
- [63] F. Márquez, V. Fornés, *Solid State Communications* 112 (1999) 17–20.
- [64] M. F.Acosta, M. S.Lerma, H. A.Chavez, F.F. C.Barraza, R. R.Bon, *Solid State Communications* 128 (2003) 407–411.
- [65] K. Moiler, Th. Bein, N. Herron, W. Mahler, Y. Wang, *Inorg. Chem.* (1989), 28, 2914-2919.
- [66] W. Chen, Z. Wang, Z. Lin, J. Qian, L. Lin, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 68, No. 14(1996).
- [67] A. Kunioka, Y. Sakai, *Solid-state electronics Pergamon Press* (1965), vol 8, pp 961-965.
- [68] L. Chekour, *Eléments de diffraction des Rayons X, Travaux Pratiques*, Université Mentouri-Constantine.
- [69] F. Bouanaka, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine (2008).
- [70] Wyckoff R W G, *Crystal Structures*, 1, 85-237, (1963).
- [71] E Culea, L Pop, M Bosca, T Rusu, P Pascuta , S Rada, *Journal of Physics: Conference Series* 182 (2009) 012061.
- [72] AS Gilbert, Elsevier Ltd, (1999), vol 2, pp 1035–1047.

Elaboration et étude des propriétés structurales et optiques de nanoparticules de PbS incorporées dans la zéolithe Y

Résumé

Dans ce travail, des nanoparticules semi-conductrices de PbS piégées dans la zéolithe Y ont été étudiées. Dans une première étape, nous avons synthétisé la faujasite NaY par voie sol-gel. Dans une seconde étape, les ions Pb^{2+} ont été fixés sur la zéolithe par échange ionique. La dernière étape a consisté à soumettre PbY en présence de thiol à une calcination à divers Températures ($T=100, 250, 400$ et 550 °C). Des nanoparticules de PbS sont ainsi obtenues.

Plusieurs techniques expérimentales (MEB, DRX, FTIR,) ont été utilisées afin de caractériser nos échantillons aux divers stades de l'élaboration. Un allongement des cristallites a été observé par microscopie électronique à balayage après fixation des ions Pb^{2+} . Les spectres FTIR de la faujasite NaY présentent deux types de bandes caractéristiques des vibrations inter et intra tétraèdres zéolithiques. Après échange ionique, il y a apparition de d'un nouveau pic aux nombres d'onde 625 cm^{-1} . Ceci-ci a été attribué aux vibrations des groupements Pb-O-Pb. Le spectre de rayons X de la poudre PbY, calcinée à 550°C , montre que la zéolithe était bien cristallisée.

Après traitement thermique, la zeolithe PbY en présence du thiol se présente sous forme bâtonnets observées par MEB. Le spectre FTIR présente un pic attribué aux vibrations des groupements S-O. Les spectres DRX indiquent la formation des nanoparticules PbS de structure cubique à faces centrées (galène) de taille comprise entre 20 et 50 nm.

Mots clés : Zéolithe NaY, faujasite; nanoparticule semi conductrices; PbS; zéolithe PbY, thiol.

Study of structural and optical properties of PbS nanoparticles incorporated in zeolite Y

Abstract

In this work, the semi-conductor nanoparticles of PbS trapped in Y zeolite were investigated. As a first step, we synthesized NaY faujasite by the sol-gel route. As a second step, the Pb^{2+} were fixed on the zeolite by ionic exchange. The last step consisted of submitting PbY in the presence of thiol to a calcination at various temperatures ($T = 100, 250, 400$ and 550°C). PbS nanoparticles are thus obtained.

Several experimental techniques (SEM, XRD, FTIR) were used to characterize our samples at various stages of development. An elongation of the crystallites was observed by scanning electron microscopy after fixation of Pb^{2+} ions. FTIR spectra of faujasite NaY have two types of bands characteristic vibrations inter and intra zeolite tetrahedron. After ionic exchange, there is occurrence of a new peak at wave numbers 625 cm^{-1} . This was attributed to the vibrations of Pb-O-Pb groups. The X-ray spectrum of the PbY powder, calcined at 550°C , shows that the zeolite was well crystallized.

The zeolite in the presence of thiol PbY has undergone a heat treatment, a new form rod-shaped crystallites observed by SEM, the FTIR spectra of the samples show a peak corresponding to the vibration of the groups S-O. XRD spectra indicate the formation of PbS nanoparticles of cubic centered surfaces structure (galena) of a size between 20 and 50 nm.

Keywords: Zeolite NaY faujasite; semi-conductor nanoparticles; PbS; zeolite PbY, thiol.

رواسة الضوا الضوئية بنى وليلق بجنوي ئبت SbP لم حملة على الزوي يث Y

لم خص

يضى فوانب ذئخ بنض يش ودلسات ص فان بقم PSb ا ندم عهه نظيرى ج Y، حى أ ال
حذض يش نظيرى ج NaY بلس طئح قئ تسى محبى نفي ل شده تئقئى تحى ضي ج ئوبلوش ص بص
 Pb^{2+} عهه نظيرى ج سخ عبل قئ تلئخ بدل الؤى ي. و ئئها عش ضئى نظيرى ج PbY ع ئئى لانى
ك هس ئبأ خ هفس ج بئ ن ذئساة (100، 250، 400، 550° و). هكز اعن ذص ل عهه ئى ج ضئى بئ
ان ص قهه تنه - PbS.

اسخ عه ج عذئ قئ ج جئى ي ثم ان اعن ك خش و ئن بئس خ الل ش عت حذ ج ان شاء و
اعش الل ش علق سئى نلس تان عئب ئانخ ج حذض يش بئى هظس خ عبل ان اعن ك خش و ئن بئس خ
خاطبىن تفلىن بوس انب عذئى ج ئوبلوش ص بص Pb^{2+} بي طي فلق ش عت حذ ج ان شئ نظيرى ج
NaY و جى دئى عئى ئن ع ص بئبئنى ضة ن ال فاصلات داخ و بي سببى عب ال س طئح نظيرى جئ.
ال دظ عئى بدل الؤى ي ظهس خ طئف جئى ضه فاصلات ان جئ عت bP-O-bP. بي ظش طئف
ال ش عت X ه عئى YbP ب اعن خك هس ع ذئس جت ش لة 550° و ان نظيرى ج حى ش بئس ك م جئ.
بذع عش ضئى نظيرى ج YbP ع ئئى ان عئج تئل ناضى ت، ظهش ان اعن ك خش و ئن بئس خ
شك م بهس ات جئ ذة عهه ش ك م ع ص بئبئنى ب RITF نه عئبئ حظش طئف ي فلق ل فاصلات
ان جئ عت O لئى ب ا طئف RD لئى شى حش ك م ئى ج ضئى بئ SbP رانئى ئت ل ك بعت
شؤك ض قاس طئى ب اعن بئس او جئ 20 و 50 mm .

لائق بئل ائى لى قئ نظيرى ج YbP، ص بئس ج، ئى ج ضئى بئ ص فان قهه ت، SbP، نظيرى ج YbP،
ائى ل.