

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

جامعة عمار تليجي الأغواط

UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT

كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم: علوم المادة

Département : Science de la matière



## MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Option : Physique appliquée

Présenté par : M<sup>elle</sup>. Chaib Fatima Zahra

### THEME

## **Synthèse et caractérisation de composé ternaire chalcogène**

Soutenu Publiquement devant le jury composé de :

Mr. GUIBADJ Abdenacer

professeur

Président

Mr. BOUCHENAFI Mohamed

M.C.B

Encadreur

Mr. MAABED Said

M.A.A

Examineur

Promotion : 2019/2020

## Remerciements

---

Avant tout, je tiens à remercier chaleureusement l'Université de Ammar Telidji de Laghouat.

Il m'est très difficile d'exprimer en ces quelques lignes toute ma gratitude et reconnaissance à mon encadreur bouchnafa Mohamed, à l'Université de Laghouat d'avoir proposé et dirigé ce travail, mais surtout d'avoir ménagé son temps pour mettre à ma disposition Tous les moyens nécessaires. Je suis très reconnaissant envers lui pour son aide, ses conseils, sa compétence, mais aussi pour sa bonne humeur et sa haute modeste.

Mes plus sincères remerciements vont également pour tous leurs conseils, leurs aides techniques le professeure saidat Aboubaker

Un grand merci aux laboratoires de recherche (de Laghouat et carpc) qui nous ont aidés à mener notre expérience malgré les circonstances actuelles covide-19

Nos remerciements vont aussi à tous les enseignants et toute la famille du département **SPETIALMENT** le professeur GUIBADJ Abdenacer pour présider le jury de se mémoire.et MR. MAABED Said pour examiner se travaille

Enfin, j'exprime toute ma gratitude à ceux qui, de près ou de loin, Chacun à sa manière, ont contribué de mémoire.

## Dédicace

À mon premier commandement  
À qui lui demander une étoile qui viendra à moi et me portera le  
ciel!

À mes yeux simplement, pour celui qui s'est construit à partir de  
vous, j'étais **mon père Ahmed**, mon patron et mon compagnon étaient  
tout.

Voici mon père ... en toute honnêteté, vous êtes la beauté papa !! Je  
m'excuse quand vous mentionnez votre nom, m'oublie et ne m'aide  
pas sauf si je regarde ses lettres.

Il m'a appris que le bien n'a pas besoin d'une récompense.  
A celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, Qui s'est  
sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à **ma**  
**mère** ma ravissent de vivre **oumolkaïr dassi**

A mon marie : **nasro meamrie**

A ma **grande mère** : **Tourkia chekom**

A mes frères : **Zakaria nouh thamer.**

A mes sœurs : **Sarah Houria. Safia Hayat.**

Ma mère a toujours dit que ton amie était ta fortune  
Merci ma sœur **nour el houda djellouli** d'être riche en  
amitié.

Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui  
étaient toujours à mes côtés **Ilham. Karima. et thamer dassi**  
En ce qui concerne les remerciements, qui sont d'un genre spécial,  
Aux **hanene fatiha anfel et maria mes plus belles sœurs**  
Nous le dirigerons vers tous ceux qui nous sommes arrêtés sur notre.  
Chemin ou avons essayé de nous empêcher de marcher. Nous vous  
dirions que si vous n'étiez pas là, nous n'aurions pas ressenti le plaisir  
de chercher.

Tous ceux qui me sont **chers...Merc**



**Fatima Zahra Chouaib**

## Table des matières

Remerciements .....	i
Dédicaces .....	ii
Liste des figures .....	v
La liste des tableaux .....	vii

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

### Chapitre I :étude Bibliographique

I.1. Introduction .....	3
I.2. La photocatalyse .....	4
I.2.1 defenition de la photocatalyse .....	4
I.2.2 Principe de la photocatalyse .....	4
I.2.3. Domaine d'application .....	4
I.2.4. Les avantage de photocatalyse .....	5
I.3. Les propriétés physiques du $Cu_2WS_4$ .....	5
I.3.1Structure de $Cu_2WS_4$ .....	6
I.3.2 Propriétés électroniques .....	8
I.3.3 Les propriétés optiques.....	8

### II. Chapitre II : les techniques d'elaborations et de caractérisation

II.1. Introduction .....	12
II.2.. Les méthodes d'élaboration de composé $Cu_2WS_4$ .....	12
II.2.1 Méthode hydrothermale .....	13
.2.2 Principe du procédé Hydrothermale.....	13
II.2.3.Avantages de la méthode de synthèse.....	14
II.3. Méthode de Solvothermale .....	14
II.3.1. La technique de Le spin-coating ou centrifugation .....	15
II.4.. Les rayons X.....	15
II.4.1.Définition .....	15
II.4.2 historique.....	16
II.4.3 Production des rayons X .....	17

II.4.4.Spectre de Rayons X .....	17
II.5 Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) .....	18
II.5.1.Conduction de Bragg .....	19
II.5.2.Exemple de montage expérimental pour une analyse DRX.....	19
II.6. .Spectrophomètre UV-visible. ....	20
II.6.1. Principe.....	21

### **Chapitre III : Resultas et discussions**

III.1. Protocole expérimentale .....	22
III.2. Méthodes de synthèse de $\text{Cu}_2\text{WS}_4$ .....	22
III.2.1Matériels de synthèse de $\text{Cu}_2\text{WS}_4$ .....	23
III.3. Les méthodes.....	23
III.3.1 Synthèse par Co-précipitation.....	24
III.3.2. Synthèse Hydrothermale .....	25
III.3.2.1 Préparation du $\text{Cu}_2\text{WS}_4$ .....	25
III.4. Méthode d'analyse du rayons XRD.....	26
III.4.1. Détermination des spectres XRD de $\text{Cu}_2\text{WS}_4$ .....	30
III.5. Analyse des spectres de $\text{Cu}_2\text{WS}_4$ en poudre .....	32
III.5.1. Calculs de distance interatomique.....	33
III.5.2. Calculs des paramètres structuraux.....	35
III.5.3 Calcul de la taille des cristallites de $\text{Cu}_2\text{WS}_4$ .....	36
III.6 Conclusion.....	37
<b>Conclusion générale</b> .....	38

### **Références bibliographiques**

### **Résumé**

## Liste des figures

- Figure I. 1 :** Principe de photo catalyseur d'oxyde de Titane (TiO<sub>2</sub>)
- Figure I.2 :** Différentes applications de la photo catalyse
- Figure I.3 :** Structure de Cu<sub>2</sub>WS<sub>4</sub>
- Figure I.4 :** Fiche ASTM de composé I-Cu<sub>2</sub>WS<sub>4</sub>
- Figure II.1 :** Les composants du procédé Hydrothermal
- Figure II.2 :** Schéma de principe de la configuration de synthèse Solvothermal
- Figure II.3 :** Schéma simplifié du procédé d'enduction centrifuge
- Figure II.4 :** Expérience de W. Röntgen
- Figure II.5 :** Tub et principe de production de Rayon X
- Figure II.6 :** Spectre continue de Rayon X
- Figure II.7 :** Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance  $d_{hkl}$ .
- Figure II.8 :** Diffractomètre BrukerD8 Advence
- Figure II.9 :** Microscope électronique à balayage (MEB)
- Figure II.10 :** Spectrophomètre UV-Vis à réflectance diffuse.
- Figure III.1 :** Différentes étapes de synthèse de poudre Cu<sub>2</sub>WS<sub>4</sub> par la méthode Co-précipitation.
- Figure III.2 :** Poudre de composés Cu<sub>2</sub>WS<sub>4</sub> synthétisé par la méthode Hydrothermale.
- Figure III.3 :** Différentes étapes d'analyse de la technique XRD.
- Figure III.4 :** Spectre de XRD enregistré par un diffractomètre.
- Figure III.5 :** Spectre de Fiche ASTM de composé I-Cu<sub>2</sub>WS<sub>4</sub>.
- Figure III.6 :** Spectre de composé de Cu<sub>2</sub>WS<sub>4</sub> synthétisé par la méthode Hydrothermale à 170°C

**Figure III.7** Spectre de composé de  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  synthétisé par la méthode Hydrothermale à  $200^\circ\text{C}$ .

**Figure III.8** Spectre de composé de  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  synthétisé par la méthode Hydrothermale à  $230^\circ\text{C}$ .

## La liste des tableaux

**Tableau I.1 :** Les propriétés optiques de  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$

**Tableau III.1 :** Matériels utilisés au laboratoire pour la synthèse de composés de  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$ .

**Tableau III.2 :** Produits utilisés au laboratoire pour la synthèse de composés de  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$ .

**Tableau III.3 :** Conditions d'élaboration de composé  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$

**Tableau III.4 :** Distances réticulaires des plans les plus intenses de  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$ , synthétisé par la méthode Hydrothermal.

**Tableau III.5 :** Paramètres de maille de  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$ , synthétisé par la technique Hydrothermale à différentes températures.

**Tableau III.6 :** Tailles des cristallites de poudre de  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$ , synthétisé par la méthode hydrothermale à différentes températures.

# **Introduction générale**

## Introduction générale

**L**es matériaux bidimensionnels (2D), parfois appelés matériaux monocouches, sont des matériaux cristallins constitués d'une seule ou plusieurs couches d'atomes. Depuis la découverte du graphène, premier matériau 2D en 2004, environ 700 matériaux 2D ont été prédits. Dans ce contexte, il faut souligner que ce domaine de recherche, les matériaux 2D, représente aujourd'hui le domaine en pleine croissance de la physique de la matière condensée, de la science et de l'ingénierie des matériaux et des applications [1].

Dans le domaine public, la littérature de recherche disponible est vaste sur ce sujet. Dans ce mémoire, seule une très petite fraction des sujets est couverte. En particulier, ce mémoire se concentre sur les matériaux  $\text{Cu}_2\text{MQ}_4$  ( $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$ ;  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ), qui sont quatre membres importants de la classe de matériaux ternaires chalcogénure métalliques. Les matériaux  $\text{Cu}_2\text{MQ}_4$  sont utilisées dans nombreuses applications [1]. Ceci est due à l'essentiellement à la stabilité et la sensibilité de la conductivité électrique en surface au contact de certain Gaz.

La recherche sur la synthèse et les propriétés des chalcogénure métalliques a été motivée par la possibilité de produire des matériaux avec une variété de propriétés potentiellement exploitables. Ces matériaux traditionnellement ont été synthétisés par des méthodes à haute température, bien qu'il y ait beaucoup d'intérêt pour leur préparation par des méthodes à basse température comme voies hydrothermale et à flux fondu. Il y a plusieurs rapports sur l'utilisation de méthodes hydrothermale pour produire un certain nombre de systèmes binaires et des composés plus complexes contenant des métaux du groupe principal tels que le germanium, étain, et l'indium. Les méthodes hydrothermales sont moins utilisables pour produire des chalcogénure métalliques contenant uniquement les métaux de transition.

Dans ce travail, on s'intéresse à la synthèse des matériaux ternaires chalcogénures à base de métaux Mo et W par différentes voies chimiques. Nous avons cherché à synthétiser ces matériaux « nanométrique ou micrométrique » par des voies chimiques plus courante, concernant l'hydrothermale et la Co-précipitation.

Le  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  a été utilisé pour la première fois comme photo-catalyseur pour la production d'hydrogène. La méthode hydrothermale évite l'utilisation traditionnelle de  $\text{H}_2\text{S}$  pour la préparation de ce chalcogénures, ce qui garantit un processus qui respecte l'environnement.

La poudre de  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  a été synthétisée par la méthode hydrothermale et caractérisée par la technique de diffraction des rayons X (DXR), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectrophotométrie UV-Vis.

Nous avons présenté dans le chapitre 1 l'état de l'art sur les composés  $\text{Cu}_2\text{MQ}_4$  et donné une description sur la procédure de synthèse et les conditions expérimentales. Dans le chapitre 2 on s'intéresse aux techniques de caractérisations utilisés pour étudier quelques propriétés (structurales, électroniques et optiques) de poudre de  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$ . Les propriétés étudiées sont présentées dans le chapitre 3.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale.

# **Chapitre I**

## **Etude bibliographique**

## I. Introduction

Les analogues du graphite (matériaux 2D) ont attiré un grand nombre d'attention en raison de leurs propriétés physiques et chimiques uniques [2, 3]. Nano feuillets ultra-minces de ce matériau, qui sont quelques couches atomiques épaisses ou même une seule couche d'épaisseur peuvent être obtenu par clivage mécanique, exfoliation liquide et chimique, ou d'autres méthodes [4, 5].

Au cours des dernières années, les chalcogénure de métaux de transition en couches (TMC), tels que ( $\text{MoS}_2$ ), ( $\text{WS}_2$ ), ( $\text{TiS}_2$ ) ( $\text{VS}_2$ ), ( $\text{MoSe}_2$ ) et ( $\text{WSe}_2$ ) ont été largement étudié [6, 7]. Il convient de souligner que parmi les matériaux bidimensionnels les plus intéressants, le  $\text{MoS}_2$  vient juste après le Graphene. Le matériau  $\text{MoS}_2$  a une bande interdite importante change d'indirect pour diriger en une seule couche. Ses propriétés permettent une application dans des dispositifs tels que les transistors, photo détecteurs et électroluminescents [6, 8]. En outre, il joue également un rôle important. Actuellement, peu de rapports ont été consacrés aux TMC en couches ternaires probablement en raison de la difficulté en synthétisant des échantillons de haute qualité de ces matériaux [9].

Les matériaux  $\text{Cu}_2\text{MX}_4$  (où  $M = \text{Mo}$  ou  $\text{W}$  et  $X = \text{S}$  ou  $\text{Se}$ ), est une nouvelle famille de TMC en couches ternaires ; ils ont généralement deux phases, une cristallise dans le groupe spatial  $P4_2m$  et un autre dans le groupe spatial  $I 4_2m$ . Contrairement les matériaux bidimensionnels traditionnels qui forment généralement un réseau hexagonal, cette classe de matériaux ont un réseau tétragonale [10]. Le composé  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  a été le premier membre de la famille signalé ; il a été synthétisé par Prusse et coll. [11]. Les composés  $\text{Cu}_2\text{MoS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{MoSe}_4$  et  $\text{Cu}_2\text{WSe}_4$  ont ensuite été synthétisés par Cross et al [12, 13]. Selon l'analyse de diffraction des rayons X, ils ont une structure similaire à  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  [13]. On signale que des informations limitées sur leurs propriétés physiques et chimiques sont disponible.

Récemment, Guo et ses collaborateurs [14, 15] et Tran et al. Ont étudié  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  et  $\text{Cu}_2\text{MoS}_4$  comme nouveaux photo catalyseurs ou électro catalyseurs. En tant qu'exemple, le  $\text{Cu}_2\text{MoS}_4$  présente une bonne activité catalytique dans la réaction de dégagement d'hydrogène (HER) avec une faible surtension exigence ; il présente également une excellente stabilité pendant l'électro catalytique [16]. Cependant, les applications sont limitées car une stratégie respectueuse de l'environnement pour la production de masse des systèmes  $\text{Cu}_2\text{MX}_4$  à haute cristallinité n'existe pas encore.

Le chalcogénure  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  est l'un des plus appréciés qui a trouvé une grande importance par les chercheurs, bien qu'il soit quelque peu compliqué et que son importance réside dans ses

nombreuses applications dans l'énergie solaire. Environnement, photo catalyseurs, etc. Plusieurs expériences lui ont été appliquées, notamment la méthode hydrothermale, la méthode Solvothermale et la méthode de Spin-coating.

## I.2. La photocatalyse

### I.2.1. Qu'est-ce que la photocatalyse ?

La photocatalyse est un phénomène naturel dans lequel une substance, le photocatalyseur, initie une réaction chimique grâce à l'action de la lumière, sans se dégrader lui-même. On peut le dire qu'est une technique d'oxydation fondée sur l'absorption de lumière, solaire ou ultraviolette, par un catalyseur semi-conducteur.

### I.2.2. Principe de la photo catalyseur

Son principe est simple : il réside dans la décomposition et la dégradation de la matière sous l'action des rayons lumineux principalement ultraviolets. L'action ne se produit qu'en surface. Des réactions d'oxydation et de réduction peuvent ainsi se produire entre les électrons capturés et les substances chimiques absorbées. Le photo catalyseur lui-même n'est pas dégradé mais permet d'augmenter considérablement la vitesse de la réaction.

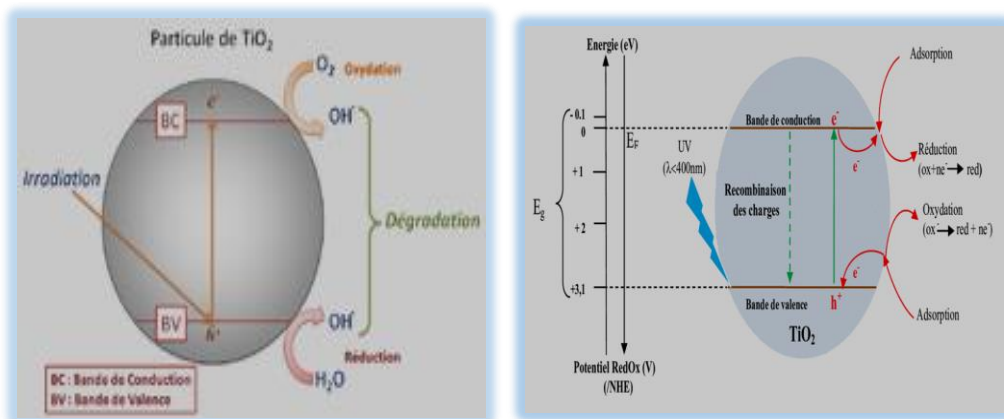
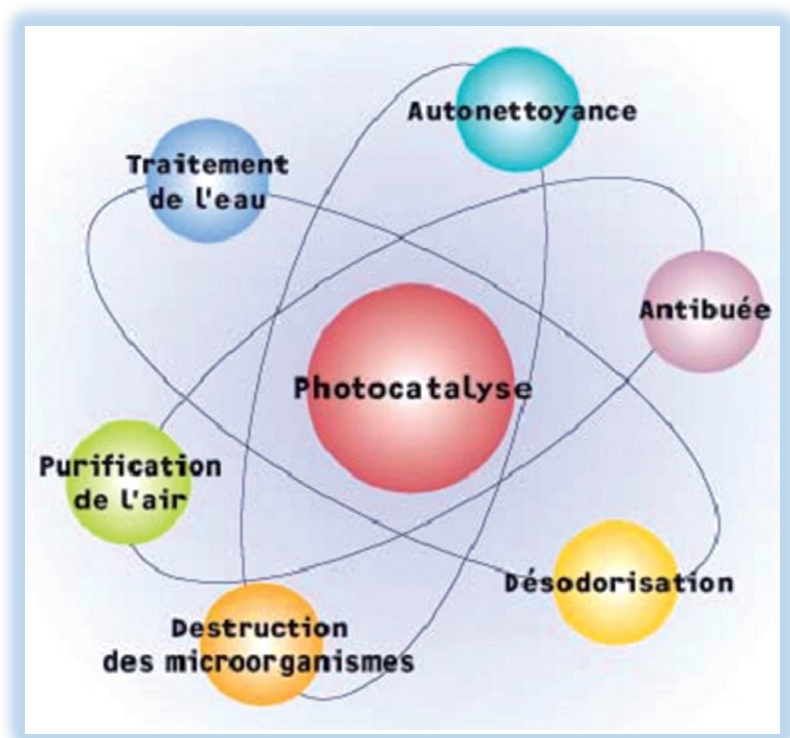


Figure I.1. Principe de photo catalyseur d'oxyde de Titane (TiO<sub>2</sub>)

### I.2.3. Domaine d'application

La photocatalyse trouve particulièrement ses lettres de noblesse dans la dépollution de notre environnement. En effet, La photo catalyse permet ainsi de décomposer les taches de polluants organiques : pollution automobile et industrielle, mousses, moisissures, algues, lichen, bactéries. Ce principe est notamment utilisé dans le milieu médical, notamment dans le matériel bien connu et désigné par le nom de "filtre UV". La technologie photo catalytique s'insère au cœur de multiples applications (Figure 2).



**Figure I.2.** Différentes applications de la photo catalyse

Utilisée pour le traitement des eaux, la photocatalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'environnement : la purification de l'air intérieur et extérieur, comme par exemple l'élimination des oxydes d'azote atmosphériques (NO<sub>x</sub>) qui provoquent des pluies acides, l'élimination des odeurs, l'application dans les revêtements autonettoyants de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments, etc.). La photocatalyse est aussi utilisée pour le traitement du cancer, la production d'hydrogène et la synthèse de composés organiques [20].

#### **I.2.4. Les avantages de photocatalyse**

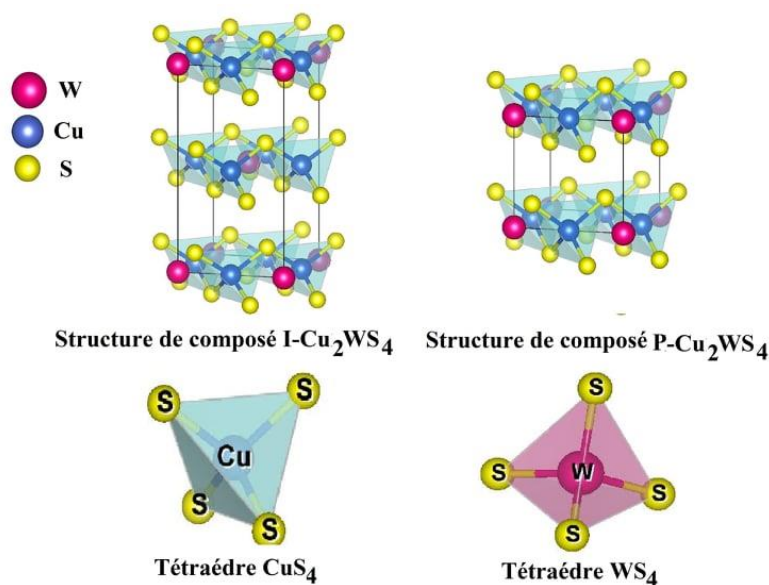
La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

- C'est une technologie destructive et non sélective
- Minéralisation totale possible : formation de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> et autres espèces
- Elle fonctionne à température et pression ambiante
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques.
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants. Elle nécessite une faible consommation d'énergie.

### **I.3. Les propriétés physiques de Cu<sub>2</sub>WS<sub>4</sub>**

#### **I.3.1. Structure de Cu<sub>2</sub>WS<sub>4</sub>**

Le matériau  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  est un nouveau polymorphe, cristallise dans deux phases de même structure Tétraгонаle. L'une de groupe d'espace ( $P4_2m$ , N° : 111) et l'autre ( $I4_2m$ , N° : 121) non Centro-symétrique. La deuxième phase, elle a une cellule unitaire qui est centrée, et par conséquent, elle désignera par la suite la forme I- $\text{Cu}_2\text{WS}_4$ , tandis que la forme découverte par Pruss sera désignée par la forme P- $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  (Figure I.3).



**Figure I.3.** Structure de  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$

La nouvelle forme du matériau I- $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  contient des couches alternées de tétraèdres  $\text{WS}_4$  et  $\text{CuS}_4$  partageant les arrêts, séparés par un espace de van der Waals. Les couches adjacentes sont décalées les unes des autres d'une demi-cellule unitaire dans les directions a et b. La disposition atomique de ce matériau est représentée sur la Figure (I.3) et une vue du remplissage de la couche est donnée sur la figure (I.4).

Cette structure de ce matériau est basée sur un réseau cubique compact d'atomes de soufre avec des atomes de métal occupant des sites tétraédriques dans ce réseau. Seuls les sites en couches alternées sont occupés ; à l'intérieur de ces couches, 3/4 des sites disponibles sont remplis, soit 3/8 d'occupation au total. Les paramètres structures de composé du  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  de la phase tétraгонаle contre ( $I4_2m$ ) sont illustrés dans la figure (I.5). Les longueurs et les angles de liaison de la phase I-  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  sont donnés dans le tableau I.1 existe des différences faibles mais significatives entre les valeurs de celle-ci et celles rapportées pour la phase P- $\text{Cu}_2\text{WS}_4$ . Prus a rapporté des longueurs de liaison W-S de 2,354 Å, tandis que les longueurs de liaison dans le nouveau polymorphe (2,189 Å), sont significativement plus courtes et plus

**Name and formula**

Reference code: 01-074-3742  
 Compound name: Copper Tungsten Sulfide  
 Common name: Copper(I) tetrathiotungstate  
 ICSD name: Copper Tungsten Sulfide

Empirical formula:  $\text{Cu}_2\text{S}_4\text{W}$   
 Chemical formula:  $\text{Cu}_2(\text{WS}_4)$

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Tetragonal  
 Space group: I-42m  
 Space group number: 121

a (Å): 5,4442  
 b (Å): 5,4442  
 c (Å): 10,0687  
 Alpha (°): 90,0000  
 Beta (°): 90,0000  
 Gamma (°): 90,0000

Calculated density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ): 4,89  
 Volume of cell ( $10^6 \text{ pm}^3$ ): 298,44  
 Z: 2,00

**References**

Crossland C.J., Evans J.S.O.: *Synthesis and characterization of a new high pressure polymorph of  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$* . Chemical Communications (Cambridge) (2003) 2292-2293

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]
1	0	0	2	5,03497	17,60
2	1	0	1	4,79201	18,51
3	1	1	2	3,05590	29,20
4	1	0	3	2,85372	31,32
5	2	0	0	2,72012	32,91
6	0	0	4	2,71220	35,63
7	2	0	2	2,51839	37,52
8	2	1	1	2,37076	37,92
9	1	1	4	2,10637	42,90
10	2	2	0	1,96733	46,10
11	1	0	5	1,92402	47,21
12	2	0	4	1,89554	48,13
13	3	0	1	1,84616	49,32

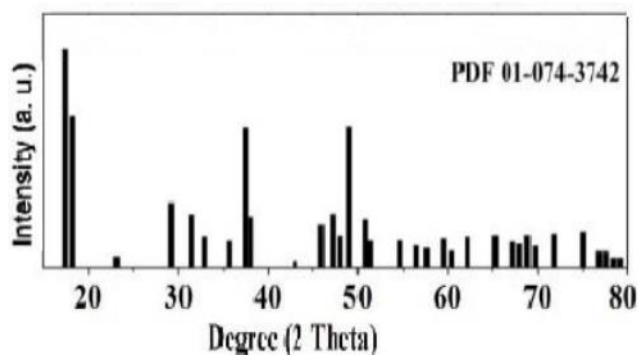


Figure I.4. Fiche ASTM de composé I- $\text{Cu}_2\text{WS}_4$

Proches de la longueur de liaison de 2,177 Å observée dans le tétraèdre  $WS_4$ - isolé. La longueur de la liaison Cu-S (2,268 Å) est également légèrement plus courte que celle observée par Prus (2,356). Une détermination plus récente de la structure de  $P-Cu_2WS_4$  par Hickey a cependant suggéré des longueurs de liaison W-S et Cu-S de 2,260 Å et 2,336 Å respectivement. Ceux-ci sont légèrement plus proches de ceux du polymorphe I que ceux rapportés précédemment par Pruss. Les tétraèdres  $WS_4$  présentent un léger écart par rapport à la géométrie tétraédrique, la plage des angles de liaison S - W - S est de  $107,4^\circ$  à  $113,8^\circ$ . Il y a plus de distorsion dans les tétraèdres  $CuS_4$ , avec des angles S-Cu-S allant de  $102,1^\circ$  à  $116,3^\circ$ .

Tableau.I.1. Valeurs des longueurs de liaison et des angles de  $Cu_2WS_4$

	I- $Cu_2WS_4$	P- $Cu_2WS_4$
W-S Å°	2,189 Å	2,260 Å° [2.177]
Cu-S Å°	2,268 Å	2,336 Å° [2.356]
S - W - S/°	107,4 ° à 113,8°	
S-Cu-S/°	102,1° à 116,3 °	

### I.3.2. Propriétés électroniques

Les propriétés magnétiques et électriques de  $Cu_2WS_4$  ont été étudiées. La variation de la magnétisation de l'échantillon de  $Cu_2WS_4$  avec le champ appliqué a confirmé que le matériau était diamagnétique, comme prévu pour un matériau contenant les états  $Cu(d^{10})$  et  $W(d^{10})$ .

Des tentatives ont été faites pour mesurer la dépendance à la température de la conductivité de  $Cu_2WS_4$  en utilisant une technique de mesure à deux sondes. L'aluminium, l'indium et l'or ont tous été essayés comme matériaux de contact possibles, mais de simples expériences I-V à température ambiante ont montré que les contacts n'étaient pas de nature ohmique. Une indication approximative de l'amplitude de la résistance peut être obtenue à partir des mesures I-V ; cela suggère une valeur de  $\sim 106 \Omega$  à température ambiante [17].

### I.3.3. Les propriétés optiques

Les paramètres optiques définissent l'interaction de la lumière émise avec le matériau à travers lequel la lumière passe, et la réflexion et la transmittance déterminent les constantes optiques de ce matériau. Avec l'augmentation de l'indice de réfraction, la vitesse de la lumière dans le matériau diminue. Puisque la fréquence est fixe, une réduction de la longueur d'onde avec une diminution de la vitesse se produit. Le coefficient d'extinction de l'onde décrit

l'énergie perdue dans le matériau et l'environnement est directement lié au coefficient d'absorption. L'ensemble de paramètres sont liés au fonctions diélectrique  $\varepsilon$  [18].

### I.3.3.1. La fonction diélectrique

La fonction diélectrique d'un matériau décrit sa réponse optique lorsqu'il est soumis au champ électrique oscillant d'une onde électromagnétique. Cette grandeur physique dépend sensiblement de la structure des bandes d'énergie du matériau considéré et elle est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de valence et les bandes de conduction. Elle est constituée d'une partie réelle et d'une autre imaginaire, et elle est donnée par (1)

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \dots\dots\dots (1)$$

### I.3.3.2. L'indice de réfraction

L'indice de réfraction  $n(0)$  d'un matériau est défini par le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide  $c$  à la vitesse de la lumière dans le matériau  $v$  selon :

$$n = \frac{c}{v} \dots\dots\dots (2)$$

La réfraction d'un milieu peut être décrite par une seule quantité appelée l'indice de réfraction complexe. Il est généralement présenté par le symbole  $N$  défini par l'équation :

$$N = n + ik \dots\dots\dots (3)$$

La partie réelle de  $N$ , à savoir  $n$ , est la même que l'indice de réfraction en incidence normal. La partie imaginaire de  $N$ , à savoir  $k$ , est appelé le coefficient d'extinction. Les deux grandeurs sont liées à la fonction diélectrique par les deux relations suivantes [18] :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \dots\dots\dots (4)$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \dots\dots\dots (5)$$

### I.3.3.3. Le coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  indique la fraction de l'énergie perdue par l'onde quand elle traverse le matériau. Il peut être défini en fonction du coefficient d'extinction  $k(\omega)$  par la relation [18], suivante :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \dots\dots\dots (6)$$

Où  $\lambda$  représente la longueur d'onde de la lumière dans le vide.

### I.3.3.4. La réflectivité

La réflexion d'un rayonnement sur une surface est décrite par le coefficient de réflexion ou de la réflectivité. Ceci est habituellement désigné par le symbole  $R(\omega)$  et est définie comme le rapport de l'intensité réfléchie à l'intensité incidente sur la surface [18], cette propriété définit les couleurs des métaux. La réflectivité est calculée à partir de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction par la relation suivante (7) :

$$R(\omega) = \frac{n+ik-1}{n+ik+1} \dots \dots \dots (7)$$

Le tableau suivant résume les valeurs de propriétés optiques [18] et l'Energie de gap (expérimentale et théorique) [19] :

Tableau I.2. Propriétés électroniques et optiques théoriques et expérimentales de composé Cu<sub>2</sub>WS<sub>4</sub>

Composé		I-Cu <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub>	I-Cu <sub>2</sub> MoSe <sub>4</sub>	I-Cu <sub>2</sub> WS <sub>4</sub>	I-Cu <sub>2</sub> WSe <sub>4</sub>
<b>E<sub>g</sub>(eV)</b>	Cal	1.16	0.90	1.56	1.23
	Exp	1.76	/	2.15	/
<b>ε<sub>1</sub>(0)</b>		/	/	2.45	/
<b>α(cm)<sup>-1</sup></b>		/	/	10 <sup>5</sup>	/
<b>T(%) [Visible]</b>		/	/	/	/
<b>n</b>				1.58	/

# **Chapitre II**

## **Les techniques d'élaborations et de caractérisations**

## II.1. Introduction

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

Ce chapitre a pour objectif d'expliquer les machines que caractérisé notre matériau.

Parmi Les techniques de caractérisations utilise dans notre expérience :

- Les rayons x
- Le microscope électronique à balayage
- Le spectrophotomètre UV visible

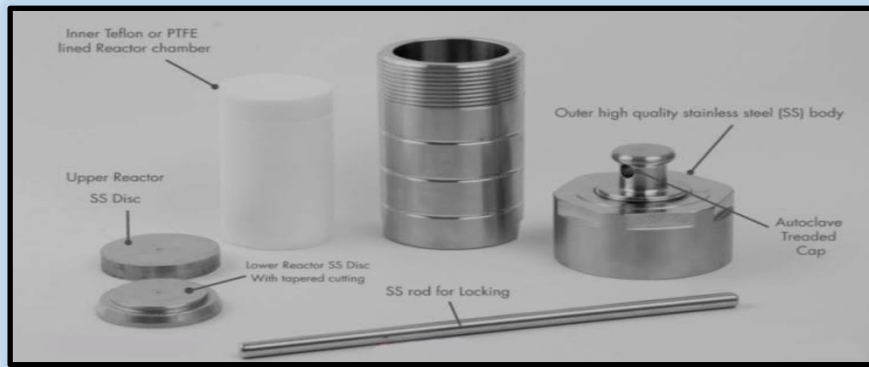
## II.2. Les méthodes d'élaboration de composé $\text{Cu}_2\text{WS}_4$

Les méthodes de synthèse hydrothermale et Solvothermal consiste à utiliser l'une des nombreuses techniques de cristallisation des substances. La nanotechnologie en est l'une des facteurs les plus critiques parce que le progrès technologique nous rapproche de l'innovation. Les sciences avancées classent la nanotechnologie comme l'une des forces motrices susceptibles de révolutionner la science des matériaux. Pour la synthèse des nanoparticules, les procédés hydrothermale et Solvothermal sont de plus en plus favorisés à l'échelle mondiale, largement par les industries que par les laboratoires de recherches.

Le procédé hydrothermal, et plus généralement la Solvothermal, joues un rôle primordial dans l'élaboration des solides. Il est nécessaire de contrôler, non seulement la nature mais aussi la taille et/ou la morphologie des objets qui en sont issus [21]

### II.2.1 Méthode hydrothermale

La méthode de synthèse hydrothermale consiste à utiliser l'une des nombreuses techniques de cristallisation des substances. Il le fait généralement à un niveau de pression de vapeur élevé et en utilisant une solution aqueuse à haute température ; il est donc appelé « Hydro » + « Thermal » = méthode hydrothermale. Les constituants de la méthode Hydrothermale sont illustrés au figure 1.

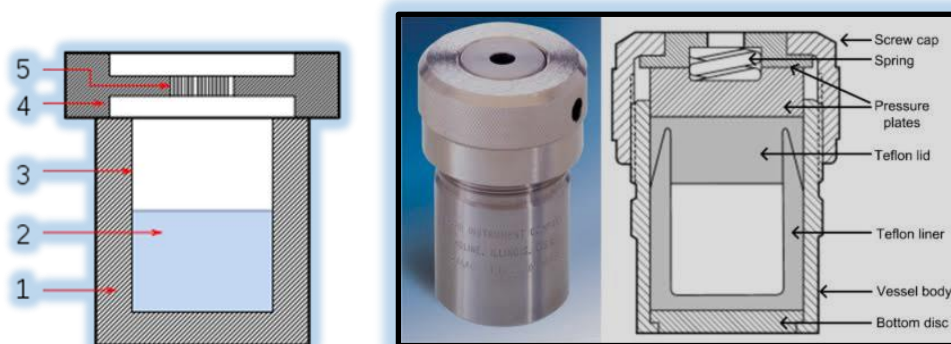


**Figure II. 1.** Les composants du procédé Hydrothermal.

En termes simples, la synthèse hydrothermale est décrite comme un moyen artificiel de synthétiser le matériau. En outre, cela dépend de la solubilité de la solution aqueuse sous l'eau chaude et des niveaux de température plus élevés. Un contenant solide dans le réacteur hydrothermal « Autoclave » et rempli avec une solution. Le processus veut un maintien constant de la différence de température entre les extrémités opposées du compartiment de cristallisation.

### II.2.2 Principe du procédé Hydrothermale

La technique hydrothermale pour la synthèse des nanoparticules doit utiliser une instrumentation spéciale, appelée réacteur autoclave hydrothermal (**figure 2**). C'est un style spécifique de navire solide que nous avons l'intention de faire face à des températures élevées et à de meilleurs niveaux de pression de l'intérieur.



**Figure II. 2.** Schéma de principe de la configuration de synthèse Solvothermale

(1) Autoclave en acier inoxydable

(2) Solution de précurseur

(3) Revêtement en téflon

(4) Couvercle en acier inoxydable

(5) Ressort

Le réacteur autoclave est constitué de cuves cylindriques épaisses et à parois en acier à fermeture hermétique. De même, cela l'aide à supporter des niveaux élevés de chaleur et de pression régulièrement et en toute sécurité, pendant une longue période. De plus, le tissu de l'autoclave doit également être résistant aux solvants. Alors que la partie la plus vitale du réacteur autoclave hydrothermal est probablement la « fermeture ». En dehors de cela, les joints sont une partie successive nécessaire de l'autoclave.

### **II.2.3. Avantages de la méthode de synthèse**

Voici quelques-uns des principaux avantages de l'utilisation de la méthodologie de synthèse hydrothermale des nanoparticules, par rapport à d'autres méthodes, pour la cristallisation et la synthèse des nanomatériaux [21] :

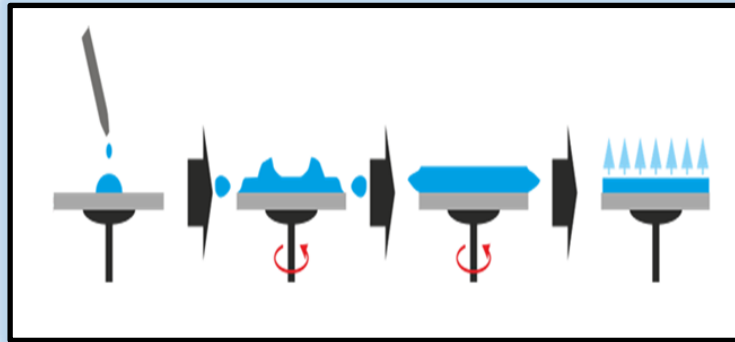
- ❖ Capable de produire des phases cristallines qui ne sont pas stables à des températures plus élevées en toute sécurité.
- ❖ Fait pousser des matériaux connus pour avoir une pression de vapeur plus élevée à mesure que leur point de fusion se rapproche.
- ❖ Crée des cristaux et des nanoparticules de plus grande taille et de haute qualité, avec un contrôle sur leur contenu et leur composition.

### **II.3. Méthode Solvothermale**

La synthèse Solvothermale est une méthode de production de composés chimiques. Elle est très similaire à la voie hydrothermale (où la synthèse est réalisée dans un autoclave en acier inoxydable), la seule différence étant que la solution de précurseur est généralement non aqueuse. L'utilisation de la voie Solvothermale permet d'obtenir les avantages à la fois des voies sol-gel et hydrothermales. Ainsi, la synthèse Solvothermale permet un contrôle précis de la taille, de la distribution de forme et de la cristallinité des nanoparticules d'oxyde métallique ou des produits de nanostructure. Ces caractéristiques peuvent être modifiées en changeant certains paramètres expérimentaux, notamment la température de réaction, le temps de réaction, le type de solvant, le type de tensioactif et le type de précurseur.

## II.4. La technique de Le spin-coating ou centrifugation

Consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge (Figure 3). L'épaisseur de la couche déposée dépend de plusieurs facteurs :



**Figure II.3** : Schéma simplifié du procédé d'enduction centrifuge

**A) Facteurs liés au spinner** : l'augmentation des paramètres suivant diminue l'épaisseur de la couche :

- ✓ Vitesse angulaire
- ✓ Accélération
- ✓ Temps de l'opération

**B) Facteurs liés au composé déposé** :

- ✓ La quantité de solution déposée (en général une ou quelques gouttes)
- ✓ La concentration des espèces dans le/les solvant(s)
- ✓ La masse molaire
- ✓ La viscosité
- ✓ La volatilité des solvants

## II.5. Les rayons X

### II.5.1. Définition

Le rayon X est un rayonnement électromagnétique composé de photons de 5 pico mètres à 10 nanomètres. Utilisé dans la cristallographie et l'imagerie médicale, il fut découvert en 1895 par le physicien Wilhelm Röntgen.

### II.5.2. Historique

La découverte des rayons X est basée sur celle, en 1869, des rayons cathodiques par Hittorf. Les physiciens du monde entier se penchent sur cette invention sans y trouver la moindre application pratique. En 1895, Röntgen décide de plonger un tube de Crookes dans un

caisson opaque. Il se rend alors compte que le rayonnement traverse la matière, et que les éléments métalliques sont visibles en négatif. Il en déduit que les rayons sont invisibles et qu'ils sont émis dans la direction des électrons de ce tube. Ne trouvant pas de dénomination adéquate, il les nomme « rayons X » en raison de leur nature inconnue.

Un premier cliché est effectué sur la main d'Anna Bertha Röntgen le 22 décembre 1895 : à la suite d'une pose de vingt minutes, le cliché affiche clairement la bague à son doigt. Il s'agit de la première radiographie. Grâce à cette découverte, Röntgen obtient le premier prix Nobel de physique [22].



Figure II. 4. Expérience de W. Röntgen

### II.5.3. Production des rayons X

Les rayons X sont produits par l'interaction d'électrons avec une cible métallique dans des tubes sous vide qui sont soit scellés soit démontables (Figure 5). Les électrons sont émis par un filament chauffé par effet Joule (électrons thermiques). Ces électrons sont accélérés par une différence de potentiel et dirigés vers une cible métallique (anode ou anticathode)

La production de photons X est due à la décélération rapide des électrons lors de leur impact sur la cible. Remarquons que le rendement de production des rayons X est faible, typiquement de l'ordre de 0,2% ; le reste de l'énergie se dissipe sous forme de chaleur. Il est donc nécessaire d'évacuer cette chaleur (nécessité d'un système de refroidissement) et d'utiliser des matériaux de cible bons conducteurs thermiques et de point de fusion élevé (métaux réfractaires : tungstène, molybdène ou très bons conducteurs : cuivre).

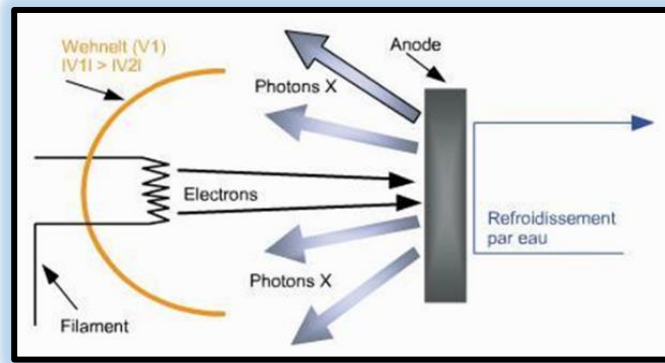


Figure II .5. Tub et principe de production de Rayon X

### II.5.4: Spectre de Rayons X

Supposons que l'on bombarde une cible de Mo avec des électrons accélérés sous des tensions croissantes. Étudions pour chaque tension d'accélération la répartition du spectre obtenu, c'est à dire l'évolution de l'intensité des rayons X émis en fonction de leur longueur d'onde (Figure 6). Jusqu'à une tension de 20 KV, on obtient un spectre continu qui s'arrête vers les courtes longueurs d'onde. A partir de 25 KV, des raies d'émission très intenses apparaissent ; elles se détachent du spectre continu : **ce sont les raies caractéristiques**.

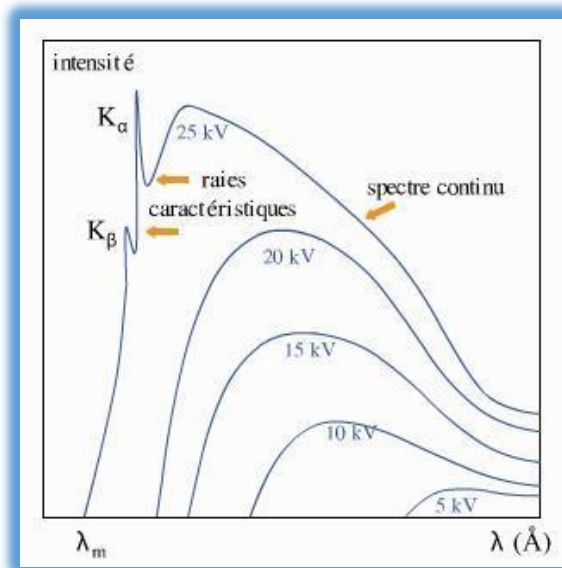


Figure II. 6. Spectre continue de Rayon X

Le spectre continu est dû à la décélération des électrons incidents lorsqu'ils entrent en contact avec l'anticathode. Certains électrons, stoppés net par un seul choc, transmettent toute leur énergie et donnent naissance à des photons X dont l'énergie  $h\nu$  est égale à l'énergie eV des électrons incidents.

$$\lambda_m = \frac{hc}{eV} \Rightarrow \lambda_m (A^{\circ}) = \frac{12400}{V(\text{volt})}$$

Où  $\lambda_m$  est la valeur limite de la longueur d'onde des photons X émis.

La longueur d'onde des photons émis ne peut être inférieure à  $\lambda_m$  qui décroît quand la tension croît. On remarque que cette longueur d'onde est indépendante de la cible et ne dépend que de la tension d'accélération des électrons.

D'autres électrons transmettent leur énergie à la suite de plusieurs chocs et donnent naissance à des photons de moindre énergie, de longueur d'onde supérieure qui composent le spectre continu.

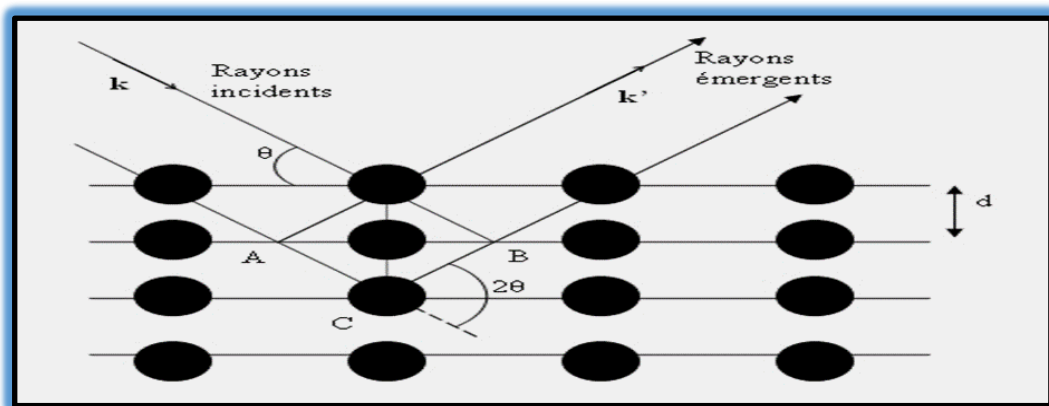
## II.6. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (Métaux et alliages métalliques, roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement des atomes constitutifs de façon périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels.

Les domaines d'application de la diffraction par Rayon X sont très variés et peuvent concerner aussi la recherche (valider un nouveau matériau, une réaction chimique ou physique, étudier des roches, ou des structures protéiques...), l'industrie (contrôle qualité d'un produit) ou l'art (analyse de peinture).

### II.6.1. Conduction de Bragg

Un cristal peut être vu comme la répétition périodique tridimensionnelle d'éléments (atomes ou molécules), appelés nœuds, repérés par des disques noirs (figure 7).



**Figure II.7.** Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance  $d_{hkl}$ .

Le schéma représente une coupe de plans réticulaires passant par les centres de ces éléments, espacés d'une distance  $d$ . L'angle  $\theta$  (angle de Bragg) détermine l'incidence d'un faisceau parallèle de rayons X sur ces plans réticulaires. La différence de chemin optique entre les deux rayons lumineux particuliers représentés vaut  $AC + CB = 2 d \sin \theta$ .

Le rayonnement X diffusé élastiquement par un échantillon cristallin présente des interférences constructives dans un nombre très limité de directions. Ce phénomène de diffraction est modélisé par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda, \text{ où}$$

- $d_{hkl}$  désigne la distance inter-réticulaire des plans de la famille (hkl),
- $\theta$  est l'angle d'incidence pris à partir de la surface des plans (hkl)
- $\lambda$  la longueur d'onde des photons diffusés.

Cette loi exprime le fait que la diffraction a lieu quand la différence de marche entre les rayons réfléchis par deux plans consécutifs est égale à  $\lambda$  (d'interférences constructives entre les ondes diffusées). Lorsqu'une famille de plans (hkl) est en condition de diffraction, les faisceaux de rayons X incident et diffracté se trouvent dans une géométrie de réflexion sur ces plans.

### II.6.2. Exemple de montage expérimental pour une analyse DRX

Le montage expérimental est constitué d'un diffractomètre deux cercles ( $\theta$ - $2\theta$ ) utilisé en spectromètre à l'aide d'un monocristal analyseur (**Figure 8**).



**Figure II 8.** Diffractomètre Bruker D8 Advence

### II.7. Spectrophotomètre UV-Vis

Est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm -1100 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Cette spectroscopie fait partie des méthodes de spectroscopie électronique. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et à l'état solide. Dans notre travail, nous avons utilisés un spectrophotomètre UV-Vis à réflectance diffuse Model SPECORD 200 Analytique Jena (figure II.10).



**Figure II.10.** Spectrophotomètre UV-Vis à réflectance diffuse.

# **Chapitre III**

## **résultats et discussions**

### III.1. Protocole expérimentale

Ce chapitre est partagé en deux parties. Dans la première partie, on s'intéresse à la préparation des matériaux ternaires chalcogénure à base de métaux Mo et W par deux voies chimiques : l'hydrothermale et la Coprécipitation. La deuxième partie est consacré à l'étude de la structure cristalline (système cristallin, paramètre de maille, taille des cristallites.....) effectuée par la technique de diffraction de rayons X. En parallèle, on a effectué des analyses par le spectrophotomètre UV-visible à réflectance diffuse pour déterminer le gap optique de poudre de  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$ . Dans ce chapitre, nous avons décrit les produits et matériels utilisés au procédé expérimental.

### III.2. Méthodes de synthèse de $\text{Cu}_2\text{WS}_4$


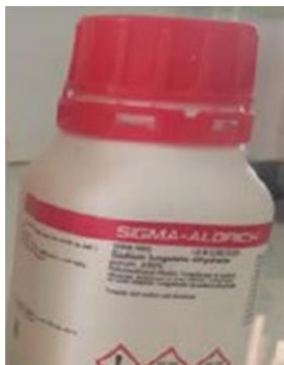

#### III.2.1. Matériels de synthèse de $\text{Cu}_2\text{WS}_4$

Dans les deux méthodes de synthèse, Nous avons utilisé plusieurs matériels et différents produits chimiques dont l'objectif d'élaborer un composé ternaire chalcogénure  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$ . Tous les produits chimiques utilisés sans purification supplémentaire. Nous avons utilisé les **Thioacetamide ( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ )**, **Tungstate de sodium ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )** et **Chlorure de cuivre (I) ( $\text{CuCl}$ )** comme précurseurs ainsi que la calcination à différentes températures afin d'obtenir des phases bien cristallisées, selon différentes conditions réactionnelles. Différentes méthodes de caractérisation ont été employé afin de maîtriser bien l'élaboration de composé ciblés et faire l'identification des phases obtenues. Les tableaux **III .1** et **III .2** regroupent 'respectivement' les matériels et les produits utilisés dans ce travail :

Tableau III.1. Matériels utilisés au laboratoire pour la synthèse de composés de  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$ .

Matériels		
Synthèse		Caractérisation
		
<b>Nacelles</b>	<b>Pipette</b>	
		
<b>Agitateur magnétique</b>	<b>Balance</b>	
		 <b>SPECTROPHOTOMETRE UV-VIS A REFLECTANCE DIFFUSE</b> •Analyse qualitative et quantitative des substances organiques, inorganiques ou biochimiques (échantillons liquides et solides). •Etude des cinétiques des réactions chimiques.
<b>Bombe Hydrothermale</b>	<b>Etuve</b>	
		
<b>Bain marie</b>		<b>Spectrophotomètre UV-vis</b>

III.2. Produits utilisés au laboratoire pour la synthèse de composés de  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$ .

Produits	
Précurseurs	Solvants
<ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>Thioacetamide</b> <math>\text{CH}_3\text{CSNH}_2</math></li> </ul> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>Ethanol</b></li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>Tungstate de sodium</b> <math>\text{Na}_2\text{WO}_4</math></li> </ul> 	
<ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>Chlorure de cuivre (I)</b></li> </ul> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>Eau</b></li> </ul>

## III.3. Les méthodes

## III.3.1. Synthèse par Co-précipitation

Comme mentionné précédemment, il s'agit d'une technique basée sur le mélange d'un groupe de composés minéraux tout en fournissant des facteurs de mélange et de chaleur. C'est une réaction chimique de précipitation simultanée de deux métaux différents en présence d'un agent précipitant. Elle a deux effets température et pressions. Elle était parfois instantanée (sans traitement thermique) et parfois il faut le chauffer.

Dans cette méthode, les quantités de matériaux réactifs ( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CuCl}$ ) de quantités **1.878g**, **1.649g** et **0.99g**, respectivement, doivent être mélangées avec 20ml d'eau/Ethanol (1/1). Le mélange est placé sous une agitation magnétique pour former une solution homogène. Puis chauffé pendant 30 min à une température de 80 °C jusqu'à la formation d'un précipité noir. Figure III.1 représente le protocole expérimental.

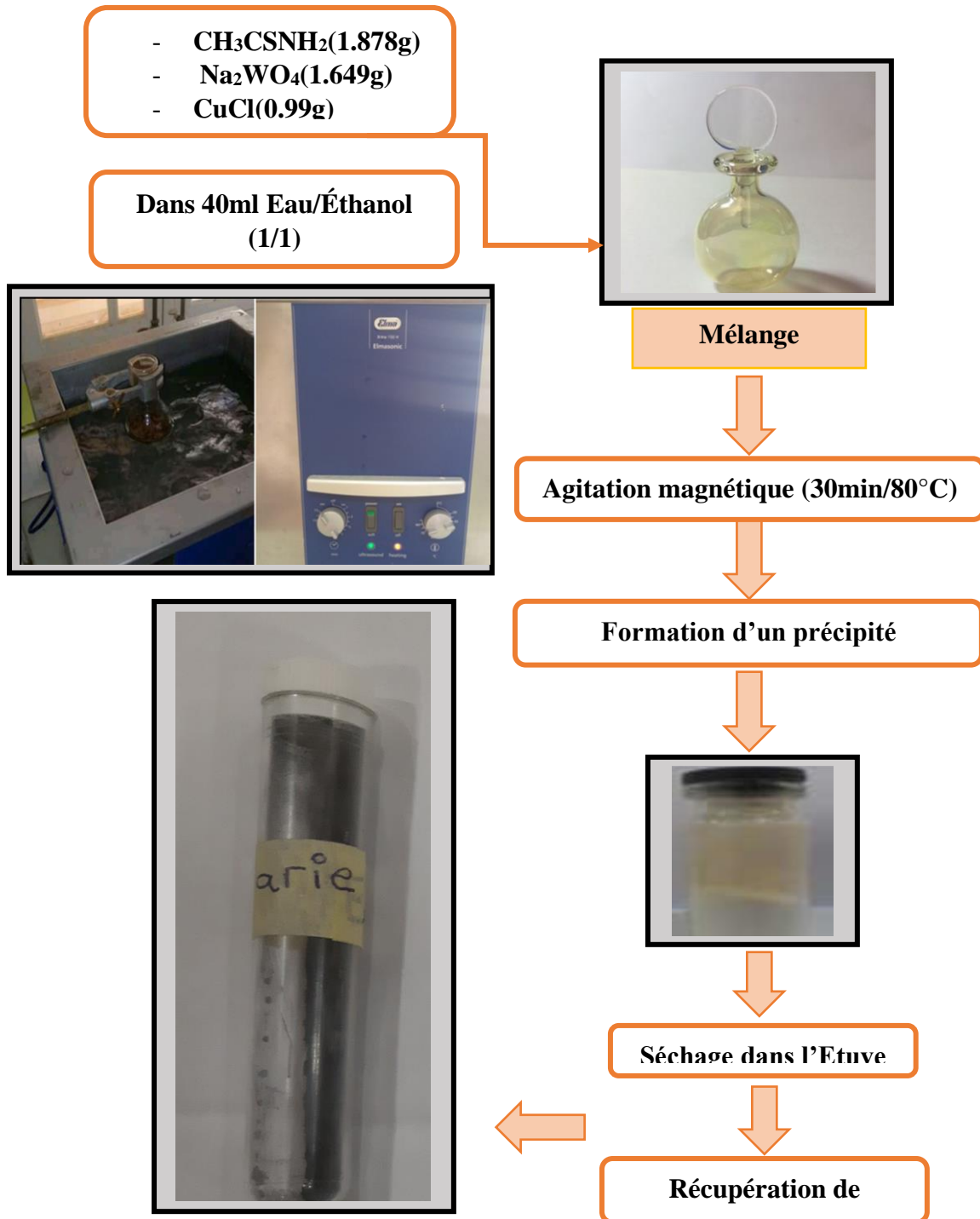


Figure III.1. Différentes étapes de synthèse de poudre  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  par la méthode Co-précipitation.

### III.3.2. Synthèse Hydrothermale

Les réactions hydrothermales peuvent être définies comme des réactions où des transformations de composés chimiques dans un système, en présence d'un solvant, au-delà de sa propre température d'ébullition. D'une manière générale, elle est une technologie pour la cristallisation de matériaux directement à partir d'une solution aqueuse, et grâce à un contrôle approprié des variables thermodynamiques (température, pression et composition).

#### III.3.2.1. Préparation de $\text{Cu}_2\text{WS}_4$

La poudres de composé ternaire de chalcogénure de cuivre à base de tungstène  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  a été synthétisé à l'aide d'un dispositif de synthèse hydrothermale. Nous avons utilisé une bombe de (47 ml) dans laquelle ont inséré les réactifs (la solution homogène sans chauffe). Le volume de la solution ne doit pas dépasser les deux tiers (2/3) du volume de la bombe, soit environ 31.33 ml. Suivant une procédure typique, des quantités stœchiométriques de Thioacetamide  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ , Tungstate de sodium ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et Chlorure de cuivre ( $\text{CuCl}$ ) de quantité massique de 1.878g, 1.649g et 0.99g, respectivement (Tableau III.3).

Tableau III.3. Conditions d'élaboration de composé  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$

Méthodes de synthèse		Conditions d'élaboration	
Bain marie	Echantillon 1	Masse	$\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ (1.878g)
			$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.649g)
			$\text{CuCl}$ (0.99g)
		Temps(min)	30
		Volume d'eau(ml)	20
		Volume d'éthanol(ml)	20
Température (°C)	80		
Hydrothermale	Echantillon 2	Masse	$\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ (1.878g)
			$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.649g)
			$\text{CuCl}$ (0.99g)
		Temps(h)	72
		Volume d'eau(ml)	15
Volume d'éthanol(ml)	15		
Hydrothermale	Echantillon 3	Masse	$\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ (1.878g)
			$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.649g)
			$\text{CuCl}$ (0.99g)
		Temps(h)	72
		Volume d'eau(ml)	15
		Volume d'éthanol(ml)	15
Température (°C)	200		
Hydrothermale	Echantillon 4	Masse	$\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ (1.878g)
			$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.649g)
			$\text{CuCl}$ (0.99g)
		Temps(h)	72
		Volume d'eau(ml)	15
		Volume d'éthanol(ml)	15
Température (°C)	230		

Le mélange soluble dans un volume de 15ml d'eau et 15ml d'éthanol et après une agitation magnétique pendant une heure, transféré dans un autoclave en téflon. La réaction thermique a été réalisée à différentes températures ( $T=170^{\circ}\text{C}$ ,  $T=200^{\circ}\text{C}$  et  $T=230^{\circ}\text{C}$ ) pendant 72 heures. Après cette durée la bombe est laissée dans le four éteint pour un refroidissement lent pendant une 72 heures. Un précipité marron ou noire récupéré puis lavé et filtré avec l'eau distillé (Figure III.2).



Figure III.2. Poudre de composés  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  synthétisé par la méthode Hydrothermale.

#### III.4. Méthode d'analyse de rayons XRD

Nous avons utilisé pour la diffraction des rayons X dans ce travail un diffractomètre de type D8 BRUKER ADVANCED ( $\text{Ge-K}_{\alpha} = 1,54059\text{\AA}$ ). Ce dispositif fonctionne dans le but de connaître les propriétés structurales du composé (structure cristalline, paramètres cellulaires et granulométrie) afin que l'intensité du courant soit de 50 mA et sous une tension de 40 KV. Ce dispositif fourni avec un système de refroidissement, après quoi l'échantillon préalablement préparé a été placé à l'intérieur de l'appareil par le porte-échantillon (nettoyé à l'éthanol). La figure III.3. Représente les différentes étapes d'analyse de XRD. Les rayons incidents sortant du tube à rayons X ont une seule longueur d'onde  $\lambda_{(\text{Ge})}(\text{K}_{\alpha}) = 1,54059$ , où l'angle de diffraction dans la plage de  $10^{\circ}$  à  $50^{\circ}$  a été étudié pendant une heure pour nos échantillons de poudre de  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$ . Il convient de rappeler que la porte en verre de diffractomètre Bruker D8 Advence est soutenue par une couche de plomb, dans le but d'absorber ces rayons et de protéger le manipulateur (l'utilisateur).



Figure III.3. Différentes étapes d'analyse de la technique XRD.

Le Bruker D8 Advanced est équipé d'un système automatisé d'enregistrement du spectre de diffraction des rayons X en poudre sur l'écran de l'ordinateur connecté à l'appareil, ce qui représente l'intensité des niveaux de la grille en termes d'angle  $2\theta$  (figure III.4).

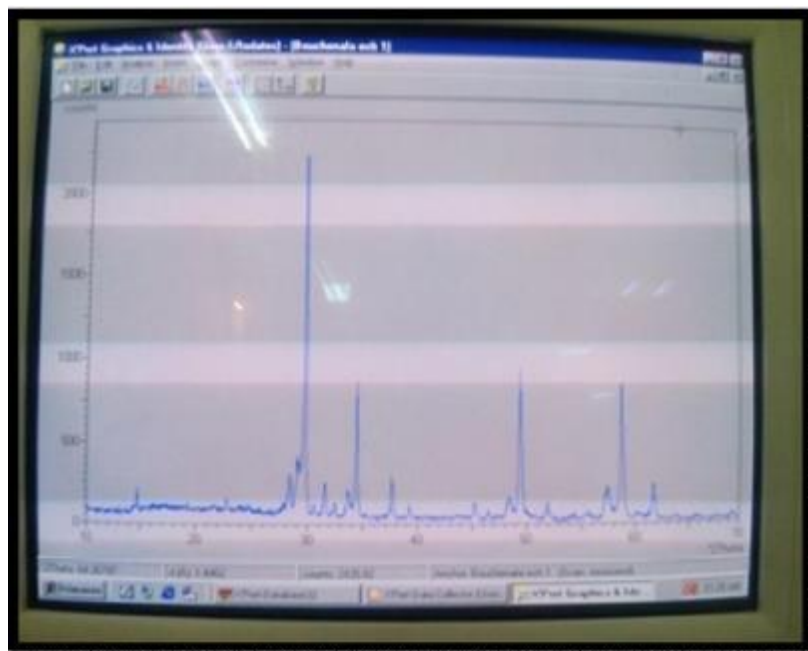


Figure III.4. Spectre de XRD enregistré par un diffractomètre.

### III.4.1. Détermination des spectres XRD de $\text{Cu}_2\text{WS}_4$

Pendant le processus de détermination du spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon. Ils s'appuient sur le grand nombre de spectres théoriques trouvés dans les fichiers (American Standards of Technical Material) (ASTM). Pour déterminer le spectre de rayons X de la poudre de  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  préparée à la fois par la méthode du bain-marie et par la méthode Hydrothermale, l'une des deux méthodes peut être utilisée.

#### ✚ Méthode de recherche automatisée

Cette méthode est basée sur un ordinateur qui gère la base de données des spectres théorique des rayons X (ASTM), où elle fait ressembler ces spectres avec le spectre expérimental enregistré, et ici il convient de noter la durée et l'effort.

#### ✚ Méthode de recherche manuelle

Lors de cette méthode, le tableau périodique des éléments chimiques est utilisé, et ici nous sommes pleinement conscients des conditions expérimentales (réactifs, dispositifs utilisés ...). La sélection et l'identification des éléments du composé en basant sur le tableau périodique et essayer de faire coïncider les spectres expérimentaux sur le spectre expérimental et enregistré le. Cette méthode est beaucoup plus rapide.

### III.5. Analyse des spectres de $\text{Cu}_2\text{WS}_4$ en poudre

L'analyse structurale des poudres de  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  est effectuée par diffraction RX (XRD). Pour cela nous avons utilisé un diffractomètre D8 BRUKER ADVANCED ( $\text{Cu-K}_\alpha = 1,54059\text{\AA}$ ) équipé d'un système d'analyse des spectres de diffraction. L'indexation des raies, la structure cristalline et la distance réticulaire sont déterminés par identification aux fiches ASTM selon la référence (01-074-3742 Figure III.5).

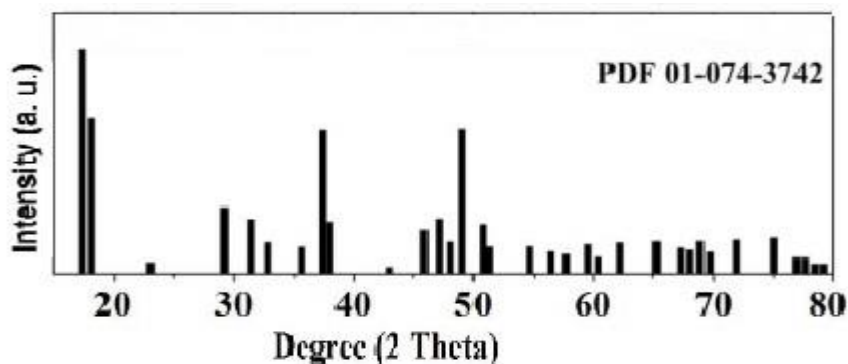


Figure III.5. Spectre de Fiche ASTM de composé I- $\text{Cu}_2\text{WS}_4$ .

Afin d'étudier l'influence des conditions expérimentales (la température) sur les propriétés structurales de notre poudre de  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$ , nous avons tracé des spectres de diffraction en fonction de la température d'élaboration (figures III.6, III.7, III.8).

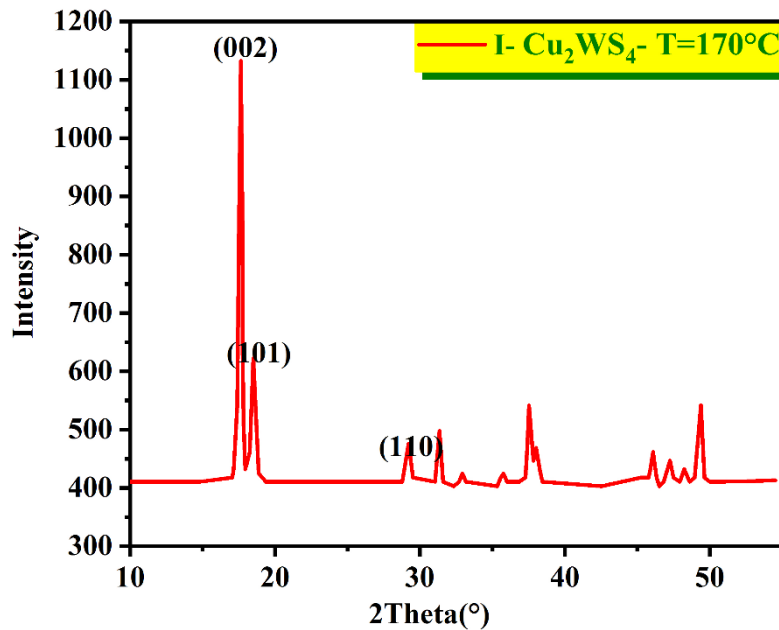


Figure III.6. Spectre de composé de  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  synthétisé par la méthode Hydrothermale à  $170^\circ\text{C}$ .

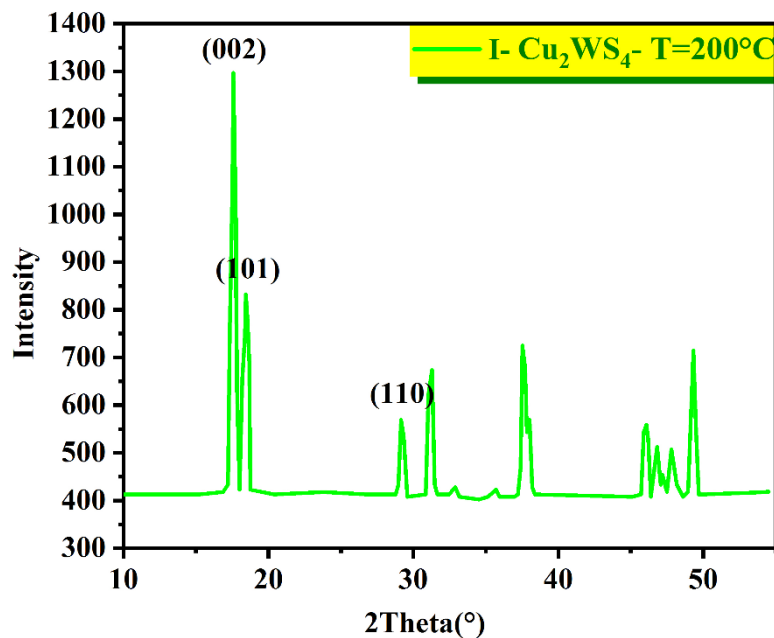


Figure III.7. Spectre de composé de  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  synthétisé par la méthode Hydrothermale à  $200^\circ\text{C}$ .

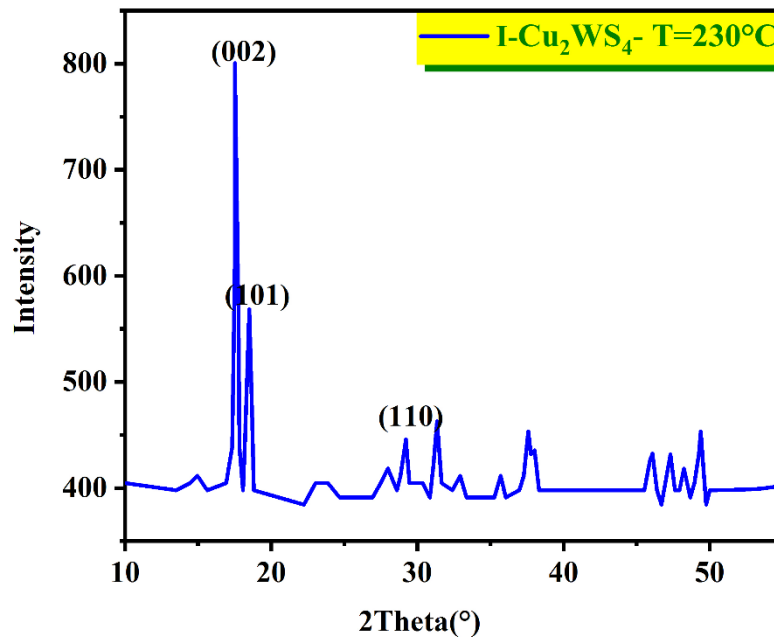


Figure III.8. Spectre de composé de  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  synthétisé par la méthode Hydrothermale à  $230^\circ\text{C}$ .

L'existence des pics d'intensité de diffraction montre que les échantillons de  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  ne sont pas amorphes. La superposition des spectres de diffraction des figures III.6, III.7 et III.8 avec les spectres étalon des fiches ASTM (01-074-3742) montre que  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  synthétisés par la méthode hydrothermale à différentes températures cristallisent dans la phase tétragonale (I- $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  de GS N° : 121). Le système cristallin est tétragonale de symétrie  $I4_2m$ . Les plans réticulaires, indexés sur les raies caractéristiques des spectres de diffraction sont donnés également par les fiches ASTM. Les orientations préférentielles respectives des structures cristallines de  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  sont (002), (101) et (110). Nos résultats sont confrontés à des autres travaux [26.27].

L'analyse des spectres de diffraction représentés aux figures III.6, III.7 et III.8 montrent que la variation de la température est sans effet sur la position des pics de diffraction. Nous constatons que les pics situés dans la même position sont de même indices (hkl). Il en résulte que les systèmes cristallins de  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  synthétisés par la techniques Hydrothermale sont identiques. Dans l'ensemble les pics de diffraction intenses sont situés dans l'intervalle des positions  $10^\circ$ - $55^\circ$ , à partir la position  $\theta = 50^\circ$ , l'intensité des pics atténuées. L'influence de la température se manifeste essentiellement dans l'amplitude des pics de diffraction (002), (101) et (110). Leur intensité relative varie en fonction de la température. L'augmentation de l'intensité de pics est

attribuée à l'amélioration de la cristallinité et à la croissance de la taille des grains. On notera également que les pics de diffraction de  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  élaboré à la température de 170°C et 200°C sont plus intenses que ceux de  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  élaboré à 230°C. Nous concluons que la poudre de  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  est la plus cristalline et améliorée à 200 ° C.

### III.5.1. Calculs de distance interatomiques

En basant sur le logiciel Origin 17pro, les spectres de de diffraction des rayons X de la poudre de  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  ont été réalisées en utilisant la longueur d'onde  $\lambda_{(\text{Ge})}(\text{K}(\alpha_1)) = 1,54059\text{Å}$ , dans un intervalle de 10 ° à 50 °. Cette technique permet de déterminer les plans de diffractions et de connaître la distance réticulaires ( $d_{hkl}$ ), en utilisant la loi de Bragg selon la relation suivante :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \dots \dots \dots (1)$$

Les valeurs des distances réticulaires ( $d_{hkl}$ ) obtenues par la méthode hydrothermale sont tabulés au tableau III.4.

Tableau III.4. Distances réticulaires des plans les plus intenses de  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$ , synthétisé par la méthode Hydrothermal.

$d_{hkl}(\text{Å}^\circ)$	$\text{Sin}(\theta)$	Angle ( $\theta$ )	Angle $2\theta$	Température (°C)	Méthode d'élaboration	
$d_{002}$	5.0237	0,1533	8.82	17.645	T=170°C	<b>Méthode Hydrothermale</b>
	5.0407	0.1528	8.79	17.58	T=200°C	
	5.0578	0.1522	8.76	17.52	T=230°C	
$d_{101}$	4.7921	0.1607	9.25	18.50	T=170°C	
	4.8075	0.1602	9.22	18.44	T=200°C	
	4.8127	0.1600	9.21	18.42	T=230°C	

D'après les résultats obtenus, on peut dire que cette légère incertitude calculée pour la méthode est due à des erreurs de mesure dépendant de la projection dans la détermination des valeurs de l'angle de diffraction, ainsi que les différentes conditions expérimentales. En comparant les valeurs expérimentales de chacune des valeurs de la distance réticulaire  $d_{hkl}$  et l'angle de

diffraction et les valeurs théoriques des fichiers ASTM, on constate que les valeurs sont proches à la limite des erreurs de mesure.

**III.5.2. Calculs des paramètres structuraux**

Les paramètres de maille (tableau III.5) pour différentes températures sont calculés à partir de la relation :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \dots\dots\dots (2)$$

Tableau III.5. Paramètres de maille de Cu<sub>2</sub>WS<sub>4</sub>, synthétisé par la technique Hydrothermale à différentes températures.

<b>d<sub>hkl</sub>(A°)</b>		<b>a(A°)</b>	<b>c(A°)</b>	<b>Température (°C)</b>	<b>Méthode de synthèse</b>
d <sub>002</sub>	5.0237	5.4521	10.0474	T=170°C	<b>Méthode Hydrothermale</b>
d <sub>101</sub>	4.7921				
d <sub>002</sub>	5.0407	5.4694	10.0814	T=200°C	
d <sub>101</sub>	4.8075				
d <sub>002</sub>	5.0578	5.4716	10.1156	T=230°C	
d <sub>101</sub>	4.8127				
Exp[ ]		5.45	10.08		

Les valeurs obtenues montrent que les paramètres de maille a et c varient très peu en fonction de la température de synthèse. On notera que les valeurs des paramètres de maille que nous avons obtenue sont très proches de celles des autres travaux expérimentaux et théorique [20]. Une légère augmentation de la valeur du paramètre de réseau a et avec la différence de température par rapport à la valeur théorique a<sub>cal</sub> = 5,4442A° et expérimental a<sub>Exp</sub> = 5,45A°. Pour le paramètre c, on note une augmentation de sa valeur à la température T = 200°C et T = 230°C et a diminué sa valeur à la température T = 170°C en utilisant la méthode d’hydrothermale par rapport à la valeur théorique et expérimentale où c = 10,0687A° et c = 10,08A°.

**III.5.3. Calcul de la taille des cristallites de Cu<sub>2</sub>WS<sub>4</sub>**

Les calculs de la taille des cristallites de différents échantillons de poudre de Cu<sub>2</sub>WS<sub>4</sub> par la diffraction des rayons X au plan le plus intense en appliquant la relation Sherrer [16].

$$\delta = \frac{0.9\lambda}{\Delta\theta_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \dots\dots\dots$$

$\delta$  : Taille des cristallites(nm)

$\lambda$  : Longueur d'onde utilisé au diffractomètre(A°)

$\theta_{hkl}$  : Angle de diffraction (°)

$\Delta\theta_{hkl}$  : plage de mi-hauteur de pic (Rad)

Les résultats obtenus de taille des cristallites de poudre de Cu<sub>2</sub>WS<sub>4</sub>, synthétisé par la technique hydrothermale sont enregistrés au tableau III.6.

*Tableau III.6. Tailles des cristallites de poudre de Cu<sub>2</sub>WS<sub>4</sub>, synthétisé par la méthode hydrothermale à différentes températures.*

$\delta$ (nm)	$\Delta\theta_{002}$ (rad)	Angle (°)	Température (°C)	Méthode d'élaboration
28.72	0,00488	8.82	T=170°C	Méthode Hydrothermale
30.933	0.00453	8.79	T=200°C	
47.30	0.00296	8.76	T=230°C	

Grâce à ces résultats documentés, nous avons pu préparer de la poudre de Cu<sub>2</sub>WS<sub>4</sub>, où la taille des particules varie de 28 nm à 47 nm en utilisant la méthode de préparation hydrothermal. Ces résultats sont jugés excellents et encourageants.

### III.6. Propriétés optiques

Les propriétés optiques du Cu<sub>2</sub>WS<sub>4</sub> synthétisé par la méthode hydrothermale à T= 200°C ont été mesurées à la température ambiante avec un spectromètre UV-Visible réflectance diffuse. Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance (%) et l'absorption en fonction de la longueur d'onde (nm) sont illustrés dans la figure. Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption on fonction de la longueur d'onde. On définit par la suite le gap optique E<sub>g</sub> Selon la loi de Beer-Lamert :

$$T = e^{-\alpha d}$$

$$A = Ln \frac{1}{T}$$

$\alpha$ : Coefficient d'absorption.

d : Epaisseur couche.

A : L'absorbance.

T : La transmission.

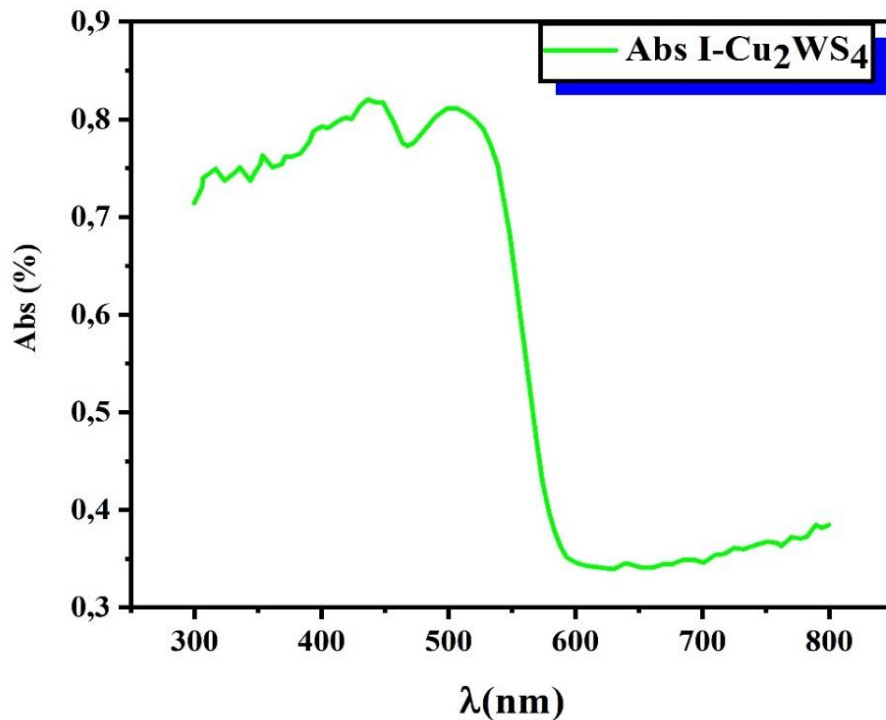


Figure III.9 ... Spectre d'absorption de I-Cu<sub>2</sub>WS<sub>4</sub>

L'évolution de Absorption (Abs) et de Transmission (T) de nos échantillons, indique que notre matériau admet une valeur de 80% d'absorbance dans le domaine UV-Visible et de 65% de transmission dans le domaine proche Ultra-Violet.

A partir d'un spectre d'absorption dans le visible, on peut rapidement déterminer le gap optique ( $E_g$ ) selon l'équation suivante [23.24] :

$$(h\nu\alpha) = (h\nu - E_g)^x$$

$h\nu$  : L'énergie d'un photon.

$E_g$  : Gap optique.

Le paramètre  $x$  est définie par le type de transition permise entre la bande de valence et de conduction. Pour un matériau semiconducteur de à transition direct tel que le Cu<sub>2</sub>WS<sub>4</sub>, la valeur de  $x$  est égale  $\frac{1}{2}$ . Ainsi la valeur de  $E_g$  peut être estimée par extrapolation de la partie linéaire de la courbe.

$$(h\nu\alpha)^2 = (h\nu - E_g)$$

La valeur de  $E_g$  estimée par extrapolation de la partie linéaire de la fonction  $(h\nu\alpha)^2$  sur l'axe des énergies  $h\nu$  se situe à 2. 1eV.cette valeur accorde bien avec le résultat de l'article [25]

# **Conclusion Générale**

## Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons synthétisé le composé  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  en poudre par deux méthodes, par co-précipitation et Hydrothermale.

Nous concluons de ce qui précède que la présence et l'emplacement des plans indexés par les spectres de diffraction des rayons X ne sont pas aléatoires.

La mise en correspondance des spectres de diffraction obtenus selon la méthode hydrothermale avec les spectres enregistrés dans les fichiers ASTM (American Society for the Selection of Materials) montre que le composé  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  cristallise selon le système tétragonale centré (GS : I42m ; N° :121).

Les valeurs obtenues expérimentalement des paramètres structuraux a et c montrent une légère différence si on varie la température, en utilisant la méthode hydrothermale. La poudre la plus cristallisée est préparée par le procédé hydrothermal à une température de 200 ° C.

On peut dire que les valeurs expérimentales des paramètres de maille sont très proches des valeurs théoriques enregistrées dans les fichiers ASTM et expérimentales.

A partir des mesures optiques, Nous avons montrés que le composé de  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  en poudre est transparent dans le domaine Proche d'Ultra-Violet et admet une forte absorption dans le domaine Visible. La valeur du gap est égale 2.1eV.

En fin ; on signale que notre travail a été menés dans une circonstance particulière (la pandémie Covide 19), ce qui nous a obligé à éliminer la partie d'étude morphologique. J'espère que le travail réalisé dans ce mémoire de master permettra d'ouvrir de nouvelles perspectives de la synthèse et la caractérisation des matériaux TMC.

## Référence

- [1] M. S. Xu, T. Liang, M. M. Shi, H. Z. Chen, *Chem. Rev.* (2013), 113, 3766.
- [2] L. Song, Z. Liu, A. L. M. Reddy, N. T. Narayanan, J. T. Tijerina, J. Peng, G. H. Gao, J. Lou, R. Vajtai, P. M. Ajayan, *Adv. Mater.* (2012).
- [3] V. Nicolosi, M. Chhowalla, M. G. Kanatzidis, M. S. Strano, J. N. Coleman, *Science* (2013), 340, 1420.
- [4] X. D. Zhang, Y. Xie, *Chem. Soc. Rev.* (2013), 42, 8187.
- [5] Q. H. Wang, K. K. Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, M. S. Strano, *Nat. Nanotechnol.* (2012), 7, 699.
- [6] K. Xu, P. Z. Chen, X. L. Li, C. Z. Wu, Y. Q. Guo, J. Y. Zhao, X. J. Wu, Y. Xie, *Angew. Chem.* (2013), 52, 10477.
- [7] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L. Li, K. P. Loh, H. Zhang, *Nat. Chem.* (2013), 5, 263.
- [8] K. Ramasamy, H. Sims, W. H. Butle, A. Gupta, *J. Am. Chem. Soc.* (2014), 136, 1587.
- [9] L. Y. Gan, U. Schwingenschlogl, *Phys. Rev. B.* (2014), 89, 125423.
- [10] E. A. Pruss, B. S. Snyder, A. M. Stacy, *Angew. Chem.* (1993), 32, 256.
- [11] C. J. Crossland, J. S. O. Evans, *Chem. Commun.* (2003), 2292.
- [12] C. J. Crossland, P. J. Hickey, J. S. O. Evans, *J. Mater. Chem.* (2005), 15, 3452.
- [13] H. R. Liang, L. J. Guo, *Int. J. Hydrogen Energy.* (2010), 35, 7104.
- [14] D. W. Jing, M. C. Liu, Q. Y. Chen, L. J. Guo, *Int. J. Hydrogen Energy.* (2010), 35, 8521.
- [15] P. D. Tran, M. Nguyen, S. S. Pramana, A. Bhattacharjee, S. Y. Chiam, J. Fize, M. J. Field, V. Artero, L. H. Wong, J. Loo, J. Barber, *Energy Environ. Sci.* (2012), 5, 8912.
  
- [17] Crossland, Clare J. Solvothermal routes to new chalcogenide materials, Durham theses, Durham University. (2004).
- [18] Li-Yong Gan and Udo Schwingenschl PSE Division, King Abdullah University of Science and Technology (KAUST), Thuwal 23955-6900, (2014).
- [19] Murat Yıldırım<sup>1</sup> · Faruk Özel<sup>2</sup> · Adem Sarılmaz<sup>2</sup> · Abdalaziz Aljabour<sup>3</sup> · İmren Hatay Patır<sup>1</sup>, *Science+Business Media New York* (2017).

- [20] Romain Piolet. Synthèse hydrothermale de nanoparticules de ZnO au-delà du point critique : compréhension des étapes de germination et de croissance. Chimie-Physique [physics. chem-ph]. Université de Bourgogne, 2014. Français. FNNT : 2014DIJOS004f
- [21] Wilhelm Röntgen (1845-1923). « Sur une nouvelle sorte de rayons » (trad. de « Über eine neue Art von Strahlen »), Comptes-rendus des réunions de la Société physico-médicale de Würzburg, (28 décembre 1895).
- [22] J. Philibert. La microscopie électronique à balayage et ses applications métallurgiques. Revue de Physique Appliquée, (1968).
- [23] A.A.M. Farag, S.M.S. Haggag, M.E. Mahmoud, Spectrochim. Acta Part A 82, 467 (2011)
- [24] H.M. Zeyada, M.M. EL-Nahass, S.A. Samak, J. Non-Cryst. Solids 358, 915 (2012)
- [25] Qiong Jia Yong Cai Zhang, Jing Li, Yan Chen, Bin Xu Hydrothermal synthesis of Cu<sub>2</sub>WS<sub>4</sub> as a visible-light-activated photocatalyst in the reduction of aqueous Cr (VI), Materials Letters, Pages 24-27
- [26] Clare J. Crossland and John S. O. Evans Department of Chemistry, University of Durham, South Road, Durham, UK DH1 3LE. (2003)
- [27] Clare J. Crossland, Peter J. Hickey and John S. O. Evans (2005)

## Résumé

Le but de cette recherche est la synthèse de poudre du composé semi-conducteur  $Cu_2WS_4$  par la méthode d'hydrothermale et Co-précipitation a déférent températures l'analyse des spectres de diffraction de rayons x montre que le composé  $Cu_2WS_4$  cristallisé dans le système tétragonale centré les paramètres de maille varient  $a=5.4521A^\circ-5.4694A^\circ$   $c=10.0474A^\circ-10.1156A^\circ$ . Ces résultats sont très proches aux résultats théoriques et expérimentales. Nous avons calculé la distance réticulaire et la taille de Grains, d'après les mesures optiques nous avons montré que le composé  $Cu_2WS_4$  on poudre est transparent dans le domaine proche de l'ultra violeté et admet une forte absorption dans le domaine visible. La valeur de gap est égale 2.1 ev

**Mots clés :** structure cristalline, photocatalyse, semi-conducteur, hydrothermale, coprécipitation, diffraction des rayons X

## Abstract

The aim of this research is synthesizes and studies the crystalline semiconductor compound powder  $Cu_2WS_4$  in two ways hydrothermal method and co- precipitation method. We find the crystalline properties by X-ray diffraction, after analysis of the spectra in different temperatures. this compound crystallizes a ccording to the centered tetragonal system, the cell parameters valiated  $a=5.4521A^\circ-5.4694A^\circ$  and  $c=10.0474A^\circ-10.1156A^\circ$  ; these results are verry close to the theoretical and exprimental results.such aswe calculated intermediate distance and size of grains. and calculate optical measurements, We have shown that the powdered  $Cu_2WS_4$  compound is transparent in the Near Ultra-Violet range and admits strong absorption in the Visible range. The value of the gap is equal to 2.1eV.

**Key words :** crystalline structure, Photocatalysis, semiconductor, hyrothermal, co-precipitation, X-ray diffraction

## المخلص

قمنا خلال هذا العمل بتحضير مسحوق لشبه ناقل  $Cu_2WS_4$  بطرقتي الإماهة الحرارية والترسيب (الحمام المائي). تمت دراسة الخواص البلورية بجهاز حيود الأشعة السينية. بعد تحليل أطيف حيود الأشعة السينية في مختلف درجات الحرارة. تم تحديد النظام البلوري لمسحوق  $Cu_2WS_4$  على انه نظام رباعي مركز اين تراوحت الوسائط الشبكية  $a = 5.4521A^\circ - 5.4785$  و  $c = 10.0248A^\circ - 10.1156A^\circ$  و هي نتائج جد قريبة من النتائج النظرية و التجريبية. كما قمنا بحساب المسافات البينية وحجم الحبيبات. حسب الخواص الضوئية استطعنا ان نتعرف على ان مسحوق  $Cu_2WS_4$  شفاف في نطاق الاشعة فوق البنفسجية القريبة وله معامل امتصاص قوي في النطاق المرئي. قيمه الفجوة .ev 2.1

**الكلمات المفتاحية:** البنية البلورية، المحفز الضوئي، أشباه النواقل، الإماهة الحرارية الترسيب المشترك حيود الاشعة السينية.