



Centre d'Etudes Doctorales
Sciences Fondamentales & Appliquées

Ecole Doctorale
Sciences de la matière ED 482

THÈSE DE DOCTORAT EN COTUTELLE

Présentée par

Mohamed BENCHIKHI

En sciences physiques

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

Titre : Élaboration par chimie douce et caractérisations de semi-conducteurs nanométriques à base de sulfures et d'oxydes

Soutenue publiquement : le 20 Novembre 2012 à 10h, **Amphi I**, *Faculté des Sciences-Aïn Chock* devant le Jury :

Pr. R. MOUSSA	Faculté des Sciences Aïn Chock, Casablanca- Maroc	Président
Pr. B. ELOUADI	Université de la Rochelle, France	Rapporteur
Pr. M. MAAZAZ	Faculté des Sciences Semlalia, Marrakech-Maroc	Rapporteur
Pr. M. TAIBI	Ecole Normale Supérieure Takaddoum, Rabat-Maroc	Rapporteur
Dr. S. GUILLEMET-FRITSCH	CR-CNRS, Université de Toulouse - France	Examineur
Pr. L. ER-RAKHO	Faculté des Sciences Aïn Chock, Casablanca- Maroc	Examineur
Pr. B. DURAND	Université de Toulouse - France	Co-directeur de thèse
Pr. R. EL Ouatib	Faculté des Sciences Aïn Chock, Casablanca- Maroc	Co-directeur de thèse
Pr. K. KASSMI	Faculté des Sciences Oujda- Maroc	Invité

Thèse de doctorat en cotutelle

Université Hassan II de Casablanca - Université de Toulouse

Présentée par

Mohamed BENCHIKHI

Titre : **Élaboration par chimie douce et caractérisations de semi-conducteurs Nanométriques à base de sulfures et d'oxydes.**

Directeurs de thèse : Rachida EL OUATIB et Bernard DURAND

Lieu et date de soutenance : Faculté des sciences Ain Chock-Casablanca,

20 Novembre 2012 à 10 h.

Résumé

L'intérêt porté sur la miniaturisation des systèmes par la communauté scientifique est grand, que ce soit pour des raisons d'économie d'énergie, de mobilité ou d'innovation technologique. Le travail présenté dans ce manuscrit concerne l'élaboration par chimie douce et la caractérisation structurale, morphologique et physiques des semi-conducteurs à base de:

- Sulfures métalliques CuInS_2 , $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_2$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$,
- Oxydes métalliques CuMoO_4 , $\text{CuMo}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_4$.

La première partie de cette thèse est consacrée à l'élaboration des nanoparticules de CuInS_2 et $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Deux méthodes de synthèse ont été considérées pour l'élaboration de ces sulfures, purs ou dopés, sous la forme de poudre nanométrique. La première méthode consiste à faire réagir les chlorures métalliques dans un milieu de thiocyanate de potassium fondu (400°C), méthode utilisée pour la première fois pour la synthèse de CuInS_2 et $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Dans la seconde voie nous avons employé le procédé polyol, qui consiste en une précipitation en milieu éthylène glycol à 200°C suivi d'un traitement thermique en milieu thiocyanate de potassium fondu.

La deuxième partie de ce travail concerne l'étude du molybdates $\text{CuMo}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_4$ (avec $0 \leq x \leq 0,12$). Quatre voies de synthèse ont été utilisées pour l'élaboration de ces molybdates: la voie solide, le procédé glycine - nitrate (G.N.P), la voie acrylate (prise au piège stérique) et la voie citrate. Les conditions optimales de synthèse ont été déterminées par la diffraction des rayons X et par d'analyse thermique. La granulométrie et la morphologie des poudres obtenues dépende de plusieurs paramètres: la méthode de synthèse, les conditions opératoires (la source de cuivre, pH, rapport acide citrique/cuivre (Cit/Cu), et température de calcination) et la concentration en tungstène.

La dernière partie de ce travail est consacrée à l'étude de frittage des poudres de molybdate de cuivre. Deux méthodes de frittage ont été étudiées: le frittage conventionnel et le frittage par Spark Plasma Sintering (SPS). Les densifications obtenues pour molybdate non dopé sont respectivement de 95% et 98%. La céramique obtenue par SPS présente une taille des grains ($0,5\mu\text{m}$) largement inférieur à celle obtenue de façon conventionnelle ($2\mu\text{m}$).

Mots clés : CuInS_2 , $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, CuMoO_4 , chimie douce, semi-conducteur, nanoparticules, frittage SPS, largeur de bande interdite, morphologie.