

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITÉ MENTOURI DE CONSTANTINE
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'INGÉNIEUR
DÉPARTEMENT D'ÉLECTRONIQUE**

N° d'Ordre :.....
Série :.....

MÉMOIRE DE MAGISTER

Présenté Par :

Mr. BENARIBA MOHAMED LAMINE

Option : MICRO-ÉLECTRONIQUE

THÈME :

ÉLABORATION DE NANO STRUCTURES

Examiné par le jury :

- | | | | |
|--------------|-------------------|------------|--------|
| • Président | : BOUMAZA touraya | Professeur | U. M.C |
| • Rapporteur | : HOBAR farida | Professeur | U. M.C |
| • Examineur | : LATRECHE Saida | Professeur | U. M.C |
| • Examineur | : REBIAI Saida | MC | U. M.C |

Année 2008

Remerciements

Remerciements

Je remercie Dieu de m'avoir aidé et illuminé ma voie vers le savoir et l'éducation, et qui a permis que ce modeste travail voit le jour.

J'exprime ma gratitude à ma directrice de thèse Madame le Professeur Hobar Farida de m'avoir accueillie chaleureusement et avec joie au sein de son laboratoire, et de son équipe de recherche et de m'avoir dirigé soutenu, aidé et conseillé tout le long de la période de la recherche malgré ses nombreuses obligations professionnelles.

Je remercie le Professeur Boumaxa Touraya d'avoir accepté de présider le jury chargé d'examiner ce travail.

Je suis très honoré que Mesdames le Professeur Latreche Saida et M. C. Relicai Saida aient accepté d'examiner ce travail et de faire partie du jury de soutenance. Qu'elles trouvent ici l'expression de mon profond respect.

Enfin j'exprime toute ma gratitude à tous mes enseignants et ma sympathie à mes collègues avec lesquels j'ai passé avec eux mes meilleurs années de formation pendant l'année théorique ainsi que les doctorants et chercheurs de notre laboratoire. Je remercie en particulier Myriam Moussaoui qui ma bien aidé et encouragé Sabah Benxeghda Soulaf Benghorien et Hamxa Lidjici tous pour leurs aides leurs conseils et leurs encouragements.

Dédicaces

Je dédie ce travail à ma famille:

Ma très chère mère,

Mon très cher père,

Mes chers frères et sœurs

A ma femme bien aimée:

*Pour leur soutien morale, leurs efforts et leur
patience.*

Sommaire

Chapitre I :

*Etude bibliographique :**Les nano particules, une approche théorique.*

| | |
|---|-----------|
| I. Introduction..... | 06 |
| II. Définition des nano particules..... | 06 |
| III. Propriétés physiques et chimiques des nano particules..... | 07 |
| III.1. Effets de la taille..... | 08 |
| III.1.a) Changement de la largeur du gap et taux de radiation optique... | 08 |
| III.1.b) Changement du paramètre de maille et la température de fusion. | 09 |
| III.2. Effets de la surface..... | 11 |
| III.2.a) Rapport de la surface sur le volume..... | 11 |
| III.2.b) Augmentation de la densité de stockage des donnés..... | 12 |
| III.2.c) Changement dans la solubilité d'équilibre..... | 12 |
| III.2.d) Changement dans la réactivité chimique..... | 12 |
| III.2.e) Changement dans les propriétés optiques et thermiques..... | 13 |
| III.2.f) Changement dans les propriétés mécaniques..... | 13 |
| III.3. Nature physico-chimique des surfaces solides..... | 13 |
| III.3.1. Énergie de surface..... | 15 |
| III.3.1.a) Réduction de l'énergie de surface au niveau atomique. | 16 |
| III.3.1.b) Réduction de l'énergie de surface des structures | |
| individuels..... | 17 |
| III.3.1.c) Réduction de l'énergie de surface au niveau du système | |
| globale..... | 17 |
| III.3.2. Effets de la forme de la nano particule..... | 19 |
| IV. Propriétés optiques des nano particules..... | 22 |
| IV.1. Excitons..... | 22 |
| IV.1.a) Excitons dans le vide..... | 22 |
| IV.1.b) Excitons dans le solide..... | 24 |
| IV.1.c) Effets des excitons..... | 26 |
| IV.2. Résonance plasmon de surface..... | 29 |
| IV.3. Interprétation des effets optiques des nano particules imprégnés dans le | |
| verre..... | 31 |

| | |
|---|----|
| IV.4. Clignotement..... | 33 |
| V. Nano particules et la mécanique quantique..... | 35 |
| VI. Effets quantiques de la taille..... | 35 |

Chapitre II :

Les méthodes de synthèse, de stabilisation et de caractérisation des nano particules.

| | |
|--|----|
| I. Introduction. sur la synthèse | 40 |
| II. Méthodes de synthèse des nano particules. | 42 |
| II.1. Synthèse en phase liquide. | 42 |
| II.1.a) Synthèse des nano particules semi-conductrices non oxydes et oxyde..... | 44 |
| a.1) Synthèse par la pyrolyse de précurseur(s) organométallique(s)... | 44 |
| a.2) Synthèse des nano particules semi-conductrices oxyde..... | 47 |
| II.1. b) Introduction au processus sol-gel..... | 47 |
| II.1. c) Synthèse des nano particules confinées cinétiquement..... | 50 |
| c.1) Synthèse dans les micelles ou les microémulsions..... | 50 |
| c.2) Synthèse par l'aérosol. | 52 |
| c.3) Pyrolyse par pulvérisation..... | 53 |
| II.2. Synthèse en phase vapeur (ou gazeuse)..... | 54 |
| II.3. Synthèse en phase d'état solide..... | 55 |
| II.3.a) Ségrégation en phase d'état solide..... | 55 |
| II.3.b) Synthèse par le broyage mécanique..... | 56 |
| III. Introduction sur la stabilisation..... | 59 |
| IV. Étapes principales de la synthèse..... | 59 |
| IV.1. Nucléation et croissance..... | 59 |
| IV.1.a) Nucléation..... | 59 |
| IV.1.b) Croissance..... | 59 |

| | |
|---|----|
| IV.2. Réactifs et solvants (solvants coordinants)..... | 60 |
| V. Couverture des nano particules..... | 60 |
| VI. Méthodes de stabilisation des nano particules..... | 63 |
| VI.1. Stabilisation des nano particules contre l'agglomération..... | 63 |
| VI.2. Synthèse du cœur..... | 66 |
| VI.3. Exemple de synthèse de la coquille..... | 66 |
| VI.4. Effets des ligands organiques..... | 66 |
| VII. Amélioration de la dispersion en taille des particules..... | 68 |
| VIII. Nano particules pour la nano bio photonique..... | 69 |
| VIII.1. Nano particules métalliques..... | 69 |
| VIII.2. Nano particules semi-conductrices..... | 71 |
| IX. Introduction sur la caractérisation..... | 73 |
| X. Méthodes de caractérisation..... | 73 |
| X.1. Méthodes de caractérisation structurales des nano particules..... | 73 |
| X.1.a) Diffraction par rayon X (XRD)..... | 74 |
| X.1.b) Microscope électronique a balayage (SEM)..... | 78 |
| X.1.c) Microscope électronique a transmission (TEM)..... | 79 |
| X.2. Méthodes de caractérisation chimiques des nano particules..... | 82 |
| X.2.a) Spectroscopies d'absorption et d'émission (ou transmission)..... | 82 |
| X.2.b) Photoluminescence (PL)..... | 84 |

Chapitre III :

Application expérimentale :

La synthèse de nano particules semi-conductrices (ZnO).

| | |
|--|----|
| I. Introduction..... | 87 |
| II. Première manipulation | 88 |
| II.1. Préparation des échantillons..... | 88 |
| II.1.a) Dispositifs pour la réalisation des synthèses..... | 88 |
| a.1) Dispositif de sécurité..... | 88 |
| a.2) Balance électronique..... | 89 |

| | |
|--|-----|
| a.3) Broyeur, creuset et pinces | 89 |
| a.4) Four a haute température | 90 |
| a.5) Étuve de recuit..... | 92 |
| II.1.b) Produits chimiques de la manipulation..... | 93 |
| II.2. Résultats et comparaison avec la littérature..... | 94 |
| a. Absorption..... | 94 |
| a.1 Absorption en fonction des concentrations | 94 |
| a.2 Absorption en fonction du traitement | 96 |
| b. photoluminescence | 98 |
| b.1 photoluminescence en fonction de la concentrations | 98 |
| b.2 photoluminescence en fonction du traitement | 98 |
| III. Deuxième manipulation < synthèses BM_15 et BM_25 >..... | 101 |
| III.1. Préparation des échantillons..... | 101 |
| III.1.a) Dispositifs pour la réalisation des synthèses..... | 101 |
| a.1) Balance électronique..... | 101 |
| a.2) Broyage « Pulverisette 6 FRITSCH »..... | 101 |
| III.1.b) Produit chimique pour la réalisation des synthèses..... | 103 |
| III.2. Caractérisation des échantillons..... | 104 |
| III.2.1. produits des synthèses..... | 104 |
| III.2.2 interprétation et discussion des résultats | 104 |

Conclusion générale, Annexes et Références

| | |
|---------------------------|--|
| Conclusion générale | |
| Annexe A. | |
| Annexe B. | |
| Annexe C..... | |
| Annexe D..... | |
| Annexe E..... | |

Introduction Générale

Préambule :

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
 ﴿٢٦﴾ إِنَّ اللَّهَ لَا يَسْتَحْيِي أَنْ يَضْرِبَ مَثَلًا مَّا بَعُوضَةً فَمَا فَوْقَهَا فَأَمَّا الَّذِينَ ءَامَنُوا فَيَعْلَمُونَ أَنَّهُ الْحَقُّ مِن رَّبِّهِمْ وَأَمَّا الَّذِينَ كَفَرُوا فَيَقُولُونَ مَاذَا أَرَادَ اللَّهُ بِهَذَا مَثَلًا يُضِلُّ بِهِ كَثِيرًا وَيَهْدِي بِهِ كَثِيرًا وَمَا يُضِلُّ بِهِ إِلَّا الْفَاسِقِينَ ﴿٢٧﴾ الَّذِينَ يَنْقُضُونَ عَهْدَ اللَّهِ مِن بَعْدِ مِيثَاقِهِ وَيَقْطَعُونَ مَا أَمَرَ اللَّهُ بِهِ أَن يُوصَلَ وَيُفْسِدُونَ فِي الْأَرْضِ أُولَٰئِكَ هُمُ الْخَاسِرُونَ ﴿٢٧﴾

26. Certes, Allah ne se gêne point de citer en exemple n'importe quoi: un moustique ou quoi que ce soit au-dessus; quant aux croyants, ils savent bien qu'il s'agit de la vérité venant de la part de leur Seigneur; quant aux infidèles, ils se demandent «Qu'a voulu dire Allah par un tel exemple?» Par cela, nombreux sont ceux qu'Il égare¹ et nombreux sont ceux qu'Il guide; mais Il n'égare par cela que les pervers.
27. qui rompent le pacte qu'ils avaient fermement conclu avec Allah, coupent ce qu'Allah a ordonné d'unir, et sèment la corruption sur la terre. Ceux-là sont les vrais perdants.

26. Verily, Allāh is not ashamed to set forth a parable even of a mosquito or so much more when it is bigger (or less when it is smaller) than it. And as for those who believe, they know that it is the Truth from their Lord, but as for those who disbelieve, they say: "What did Allāh intend by this parable?" By it He misleads many, and many He guides thereby. And He misleads thereby only those who are *Al-Fāsiqūn* (the rebellious, disobedient to Allāh^[1]).

27. Those who break Allāh's Covenant after ratifying it, and sever what Allāh has ordered to be joined (as regards Allāh's religion of Islāmic Monotheism, and to practise its laws on the earth and also as regards keeping good relations with kith and kin^[2]), and do mischief on earth, it is they who are the losers.

Un des miracles de notre grand dieu, sont les mouches (**Figure 01**), les moustiques, et d'autres créatures de dimensions plus petites [1] qui bougent seuls et vivent parmi nous, et que la science n'a pue les découvrir et voir leurs conception complexe et miniature, qu'après l'invention du microscope électronique, avec lequel on a pu remarquer; par exemple, que la mouche possède 3000 yeux (C'est la **nanotechnologie naturelle**, n'est ce pas !).

- **Figure 01 :**
Photos des yeux
de la mouche. [1]



Introduction Générale :

Les nano particules relèvent de la nanotechnologie, qui est un domaine fortement exploré et étudié ces dernières années par la communauté scientifique, par son aspect multidisciplinaire qui inclut différents domaines dont : la physique, la chimie, la médecine, la biologie, etc.

La microélectronique a presque atteint ses limites de miniaturisation, par l'apparition des effets quantiques qui sont insurmontables, et qui altèrent le bon fonctionnement des structures de faibles dimensions, dont les étapes de réalisation est devenue très coûteuse à l'industrie. Pour cela, et puisque tous les composants électroniques reposent sur les principes classiques, le désir des scientifiques est la réalisation de matériaux avec de nouvelles propriétés, ou l'amélioration de leurs propriétés physiques et chimiques, par l'ingénierie de matériaux au niveau presque moléculaire ou à l'**échelle du nanomètre**.

Ces nouveaux matériaux ; qui fréquemment montrent un comportement intermédiaire entre celui du solide massif (macroscopique) et celui du système moléculaire, fonctionnent sur les principes de la physique quantique, et on peut alors prédire leurs comportements, pour cela, **la synthèse des nano particules** représente la matière première pour ces réalisations, qui promettent des dispositifs plus petits et plus rapides avec un faible coût, et qui consomment une très faible énergie. Les nano particules semi-conducteurs et métalliques occupent alors un intérêt majeur pour les scientifiques, du fait de leurs natures électroniques et comportement unique : ils obéissent aux lois de la physique quantique, contrairement aux matériaux massifs ; qui suivent les lois de la physique classique [2].

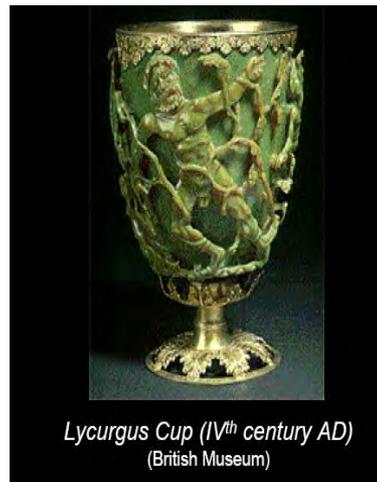
Dans la nature, les nano particules ont été observés dans l'**Oreille de mer** (Figure 02) ; surnommée **Abalone** [3]. Ce mollusque marin possède des coquilles ayant des surfaces internes irisées constituées de briques nano structurées de calcium carbonaté assemblées par une colle composée d'un mélange de protéines d'hydrate de carbone. A cause des briques nano structurées, les fissures provoquées à l'extérieur ne peuvent se propager à l'intérieur de la coquille. Cette architecture prouve que les structures fabriquées naturellement à partir de nano particules peuvent être très résistantes.

- **Figure 02 :**
Coquille de l'oreille de mer (l'Abalone). [3]



Historiquement, la synthèse des nano particules n'est pas aussi récente qu'on imagine, car dans le quatrième siècle après J-C, les artisans romains ont fabriqués des verres qui contenaient des métaux de dimensions nanométriques. Un objet datant de cette période ; appelé tasse de **Lycrugus** (Figure 03) se trouve dans un musée à Londres. La tasse, qui représente la mort du roi **Lycrugus**, est fabriquée à partir de verre qui contient des nano particules d'argent et d'or. La couleur de la tasse change selon l'éclairage : Si elle est éclairée par l'intérieur (lumière transmise), sa couleur devient rouge et si elle éclairée par l'extérieur (lumière réfléchie) sa couleur devient verte. [4]

• **Figure 03 :**
Tasse romaine
de Lycrugus [4]



La tasse de Lycurgus datant du 4^{ème} siècle après Jésus fabriquée par un verre imprégné avec des nano particules d'or; on voit (a) lumière transmise et (b) lumière réfléchie.

Dans les églises médiévales, les grandes variétés des belles couleurs des fenêtres, sont dues à la présence dans le verre de nano particules de métal, ayant une taille comparable à la longueur d'onde de la lumière. Les particules de différentes tailles, dispersent différentes longueurs d'onde de la lumière, donnant au verre différentes couleurs. La figure 04 représente les variétés de belles couleurs des fenêtres en verre, imprégné par des nano particules d'or ou d'argent. [5]

• **Figure 04 :**
Fenêtres en verre
des églises médiévales. [5]



La photographie est une technologie avancée et arrivée à maturité, développée dans le dix-huitième et dix-neuvième siècle, elle dépend de la production de nano particules d'argent sensibles à la lumière. Les films photographiques se composent d'une émulsion (couche mince de gélatine contenant des halogénures d'argent, comme le bromure d'argent, et d'une base d'acétate). La lumière décompose les halogénures d'argent, produisant ainsi des nano particules d'argent, ces derniers représentent les pixels de l'image.

James Clark Maxwell; qui est le majeur contribuant dans la théorie électromagnétique, a créé en **1861** la première photographie couleur. Vers **1883**, l'inventeur américain **George Eastman**; qui fonda plus tard la société **Kodak**, a produit un film qui consiste en une longue bande de papier, recouverte par une émulsion contenant des halogénures d'argent. Grâce à la transformation de cette bande de papier en un film flexible, la photographie est devenue accessible à beaucoup de gens.

En **1857 Michael Faraday**, a expliqué comment les particules de métal peuvent affecter la couleur des fenêtres des églises. En **1908, Gustav Mie**, était le premier à fournir une explication de la dépendance des couleurs des verres aux dimensions du métal, et de son type, en se basant sur les équations de **Maxwell**.

En **1960 Mr. Feynman** a donné sa vision dans l'assembler de la communauté physique d'Amérique sur les possibilités et les potentialités des matériaux de dimensions **nanométriques** et a travers son article intitulé *Il y a plein de place dans le fond (There is plenty of room at the bottom)*.

La synthèse, la visualisation, la manipulation et la caractérisation de façon concrète et pratique des nano structures et des nano particules, n'étaient possible qu'après la découverte de nouveaux procédés et de nouvelles méthodes, ainsi qu'à l'invention d'outils et de dispositifs spécifiques. Cette avancée technologique a permis l'étude des propriétés des matériaux, avec une résolution proche du niveau atomique (le rang de taille des nano particules se situe à un niveau intermédiaire entre le niveau atomique ou moléculaire et le matériau massif). Parmi tous ces dispositifs nous pouvons citer :

Le microscope à effet tunnel qui a été développé durant les années quatre vingt par **G.K Binning** et **H. Rohrer** (lauréats du prix Nobel en **1986**) dans les laboratoires de recherche de **IBM** à **Zürich**. L'invention du microscope à balayage à effet tunnel **STM** (scanning tunneling microscope), et le microscope à force atomique (**AFM**), offrent de nouveaux outils très performants pour l'étude complète des nano structures. En **1987, T.A. Fulton** et **G.J. Dolan** des laboratoires **Bell** ont fabriqués le transistor à un électron, et ont observés le phénomène du « blocage de **Coulomb** ». Cette période est marquée par le développement de

nouvelles méthodes de fabrication comme par exemple, la lithographie par faisceau d'électrons, capable de produire des structures de l'ordre de **10nm**, et par l'invention des nano tubes de carbone a base de **C₆₀** en **1990** par **Iijima**. [6]

Dans ce mémoire nous présenterons les différentes méthodes de synthèse, de stabilisation et de caractérisation pour l'étude des nano particules. Nous avons considéré, comme application pratique, « la synthèse des nano particules semi-conducteurs d'**oxyde de zinc (ZnO)** » par deux approches différentes : **bottom-up et top-down**

Le mémoire est constitué des chapitres suivants :

- **Le premier chapitre** est constitué d'une étude bibliographique, d'une introduction à la théorie générale des nano particules et des différents aspects et propriétés (physico-chimiques) caractérisant ces nano particules par rapport aux matériaux massifs. Quelques avantages et applications pratiques de cette technologie dans l'industrie seront rapportés dans ce même chapitre.
- **Le deuxième chapitre** traite des différentes méthodes de synthèse, de stabilisation et de caractérisation des nano particules, citons pour la synthèse : les procédés chimiques comme la méthode **sol gel** et physiques comme le broyage mécanique, et pour les méthodes de caractérisation comme la : **XRD**, la photoluminescence (**PL**), **TEM**, etc.
- **Le troisième et dernier chapitre** présente la synthèse et la caractérisation des nano particules semi-conductrices a base d'**oxyde de zinc (ZnO)** par les deux approches : **bottom-up et top-down**. Les résultats obtenus relatifs aux différentes manipulations réalisées ont été comparés et validés avec ceux rapportés dans la littérature existante. Pour la première approche, la synthèse à haute température dans une matrice de verre (le produit final est sous forme de verre), cette manipulation a été réalisée au sein de notre laboratoire de microélectronique (**LME**) tandis que la caractérisation a été faite à l'université de Saint Étienne. Enfin, pour la deuxième approche la synthèse par « broyage mécanique sec à billes en agates sous pression et température ambiante (**Ball Milling**) » ou le produit final est sous forme de poudre, ayant des grains de la taille du nanomètre. La synthèse a été réalisée au sein de notre laboratoire mais la caractérisation a été effectuée au niveau de l'université de Valenciennes au laboratoire **LMT** par la granulométrie laser à l'aide du **MALVERN MASTERSIZER 2000**.

Plusieurs annexes, figurant à la fin de ce mémoire, complètent l'étude théorique de ce travail.

Premier Chapitre :

Etude bibliographique :

*Les nanoparticules, une
approche théorique.*

I. Introduction :

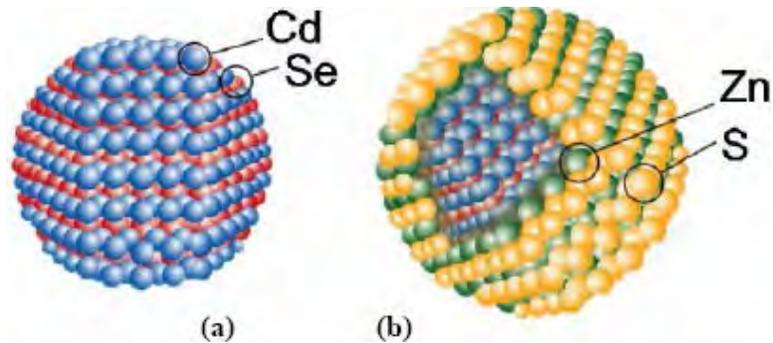
Ce qui rend les nano particules très intéressantes et les dotent de propriétés uniques, c'est que leurs tailles soient plus petites que les longueurs critiques qui caractérisent beaucoup de phénomènes physiques. Si les tailles des particules sont plus petites que ces longueurs caractéristiques, il est possible qu'il y aura lieu d'appliquer une nouvelle physique ou une nouvelle chimie. [6]

II. Définition des nano particules :

Dans le mot nano particule le terme **nano** veut dire (1×10^{-9}) mètre, les nano particules sont constituées par pas plus de 10^6 atomes, leurs propriétés sont différentes à celles des mêmes atomes liées entre eux pour former des matériaux massifs. Ils sont généralement considérés comme un nombre d'atomes ou molécules reliées entre eux avec un rayon inférieur à **100nm**. Vue comme une subdivision du matériau massif nous pouvons les définir d'une façon pratique comme étant un agrégat ou un ensemble d'atomes dont les dimensions sont comprises entre **1** et **100nm**. La figure I.1 schématise une nano particule de **CdSe** : (a) a surface non couverte et (b) a surface couverte par **ZnS**.

• **Figure I.1 :**

Schéma des nano particules de CdSe. [7]



La plupart des matériaux à l'échelle du micromètre présentent les mêmes propriétés physiques du matériau massif ; par contre à l'échelle du nanomètre ils peuvent posséder des propriétés physiques distinctement différentes du matériau massif [8]. Pour les particules de plus petites tailles ($<10\text{nm}$), les nano particules sont aussi nommées « **molécules artificielles** » ou **points quantiques (quantum dots QD)** quand elles manifestent un effet quantique, ou les **nano cristaux** quand elles ont une structure cristalline, ou encore les nano colloïdes quand ils sont dans les dispersions (quelles soient solides, liquides ou gazeuses).

III. Propriétés physiques et chimiques des nano particules :

Pour une bonne exploitation des applications potentielles des nano particules, et pour trouver un protocole de synthèse adéquat, il est important de connaître :

- Les propriétés particulières des nano particules, et le processus microscopique responsable de leurs comportements.
- La nature du milieu utilisé pour les piéger.
- La source d'énergie qu'on peut leur exposer.

En plus, on doit prendre en considération :

- Leurs réactivités spécifiques, pour prendre des précautions spéciales concernant leur manipulation, stockage et transport ; que ce soit en laboratoire ou en industrie.
- Leurs tailles, pour les utiliser comme matière première (ou comme blocs de construction) pour les structures plus ou moins complexes.
- Leurs propriétés particulières qui sont utiles car elles peuvent suggérer des méthodes appropriées pouvant être appliquées durant les différentes phases de synthèse, telle que la stabilisation des nano particules.

La réduction des matériaux massifs à un niveau des nano particules induit un effet dépendant de la taille qui en résulte :

- ✚ De l'augmentation significative du rapport **surface sur volume**, impliquant une grande augmentation de l'aire de l'interface et de la fraction des espèces à la surface.
- ✚ Du changement des propriétés physiques et chimiques des espèces à la surface, et à l'intérieur de la nano particule, à la différence du matériau massif.
- ✚ Du changement de la structure électronique des espèces composant la nano particule, ou la nano particule elle-même en globalité.
- ✚ Du changement dans l'arrangement (structure de maille, distance inter atomique) des espèces dans la nano particule et de la présence de défauts.
- ✚ Du confinement et de l'effet quantique de la taille (due au confinement des porteurs de charge) à une particule ayant une taille comparable avec la longueur de **De Broglie** de l'électron ou du trou.

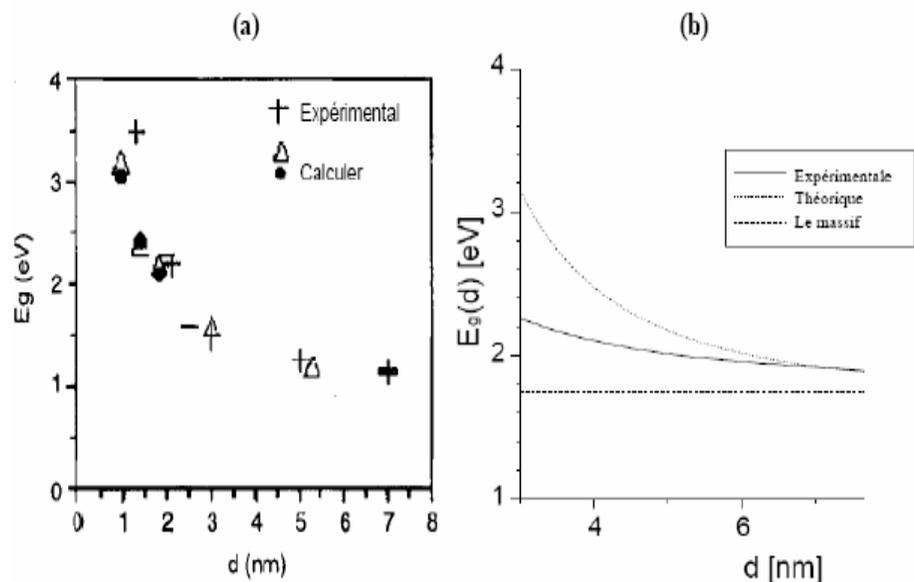
Ces variations ne se produiront pas de façon monotone en fonction de la taille de la particule, mais elles deviennent significatives avec la diminution de la taille de la particule en dessous d'un certain seuil de taille. On peut prendre comme valeur de référence grossière, un seuil de taille typique de **10nm**. De plus, dans les applications pratiques, les nano particules sont généralement incrustées (noyées ou imprégnées) dans un milieu qui les entourent comme par exemple une matrice ou une dispersion colloïdale ; par conséquent, il y a apparition de caractéristiques additionnelles dues aux espèces spécifiques en contact, et/ou adsorbées à la surface de la nano particule. [9]

III.1. Effets de la taille :

III.1.a) Changement dans la largeur du gap et le taux de radiation optique :

Le gap et le taux de radiation des excitations optiques des semi-conducteurs augmentent avec la diminution de la taille, par exemple, le gap du CdS peut être varié de 2,5 à 4eV alors que le taux de radiation du nanoseconde au picoseconde. Les semi-conducteurs couverts par un matériau ayant un plus grand gap, sont caractérisés par l'augmentation de leurs photoluminescences dues à l'inhibition des recombinaisons non radiatives de la paire trou/électron à la surface de la nano particule. Ces variations sont aussi accompagnées par des changements de couleur. La figure I.2 (a) montre la variation du gap des nano fils de silicium en fonction du diamètre des nano fils et La figure I.2 (b) montre la variation du gap des points quantiques de CdSe, en fonction de la taille. [2] [8] [9]

• **Figure I.2 :**
(a) Variation du gap des nano fils de silicium en fonction du diamètre des nano fils. [8]
et (b) Variation du gap des QD de CdSe, en fonction de la taille. [2]



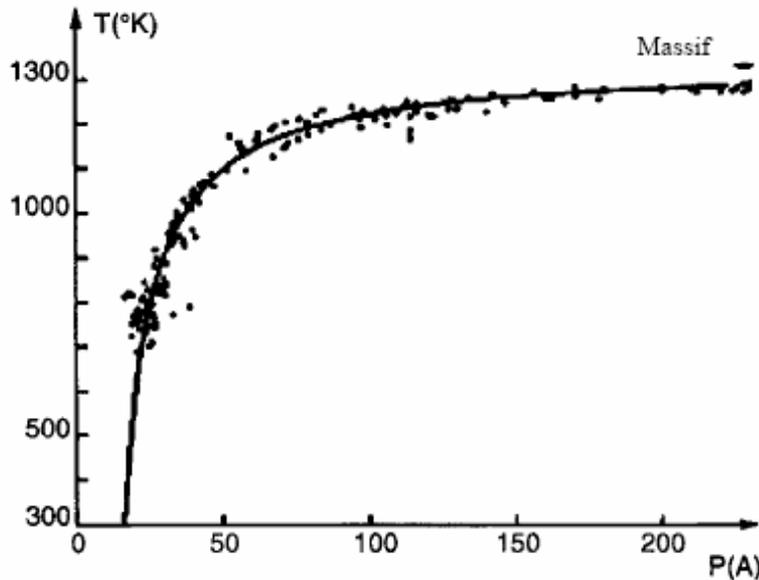
III.1.b) Changement dans le paramètre de maille et la température de fusion :

Le paramètre de maille des particules (diamètre $\leq 10\text{nm}$) est généralement distordu, d'autre part, la température de fusion des nanomatériaux est influencée par la taille des nano particules. Cet effet reflète la modification de la structure électronique des nano particules par rapport à celle du matériau massif ainsi que la présence d'une fraction significative des espèces à la surface. La température de fusion $T_{m(d)}$ des nano particules de diamètre d est donnée par :

$$T_{m(d)} = T_{m(\infty)} \exp\left(\frac{1-\alpha}{\frac{d}{d_0}-1}\right) \quad (1.1)$$

Où d_0 est le diamètre critique, $T_{m(\infty)}$ la température de fusion du matériau massif, et α un paramètre d'indépendance à la taille qui dépend de la nature de la nano particule et du milieu qui l'entour. On peut noter que si $\alpha < 1$, $T_{m(d)}$ décroît avec d , tandis que si $\alpha > 1$ un comportement opposé se produit . [9]

Les figures I.3, I.4, I.5 et I.6 illustrent les variations de ces différents paramètres. [8] [10]

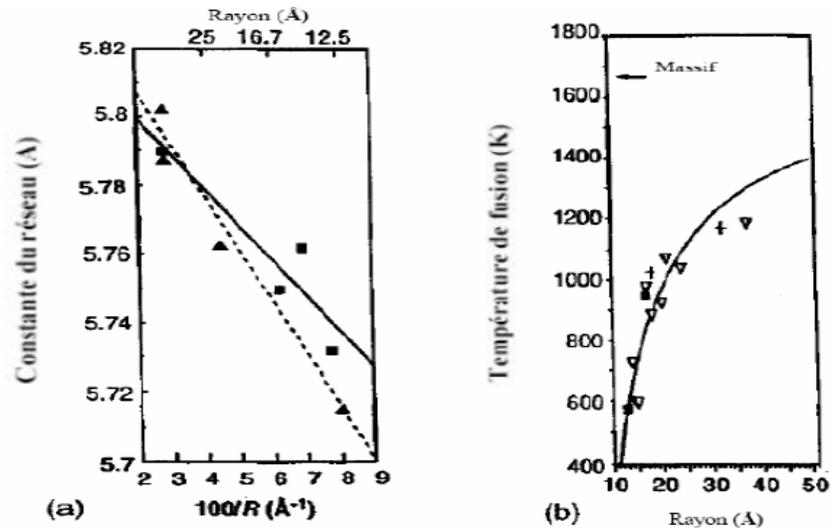


• **Figure I.3 : Variation du point de fusion, en fonction de la taille de l'or. [8]**

• Figure I.4 :

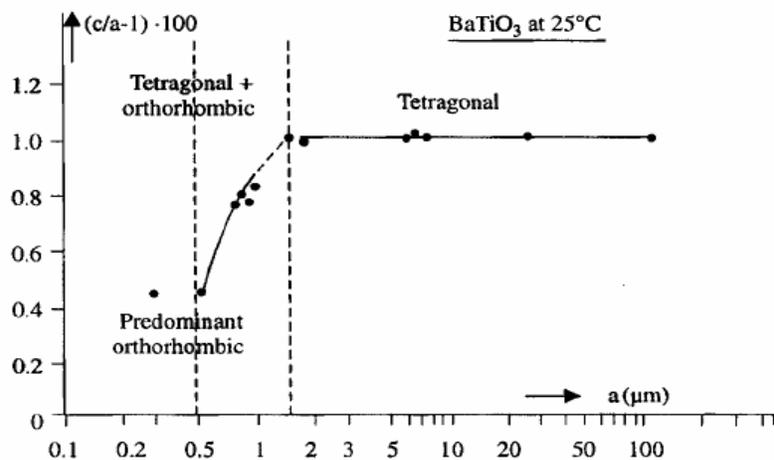
(a) Paramètre du réseau des nanocristaux de CdSe, en fonction de l'inverse du rayon des particules.

(b) Dépendance à la taille du point de fusion des nanocristaux de CdSe. [8]



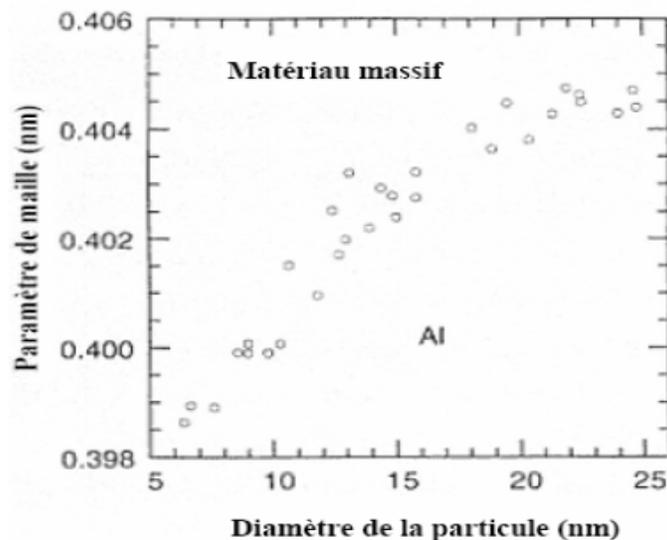
• Figure I.5 :

Dépendance du rapport de la constante du réseau du BaTiO₃ tétragone à la taille des particules. [8]



• Figure I.6 :

Variation du paramètre de maille du Al en fonction de la taille des particules. [10]



III.2. Effets de la surface :

En plus de l'effet spécifique sur la structure électronique, qui découle de la faible dimension des nano particules, d'autres effets peuvent dériver du grand rapport surface sur volume, de la forme, et de la topologie de la surface comme les coins, les bords et les défauts. La position des atomes de surface et leurs liaisons pendantes, leurs permettent d'interagir avec les espèces qui les entourent, établissant ainsi des interactions physiques ou chimiques spécifiques. [9]

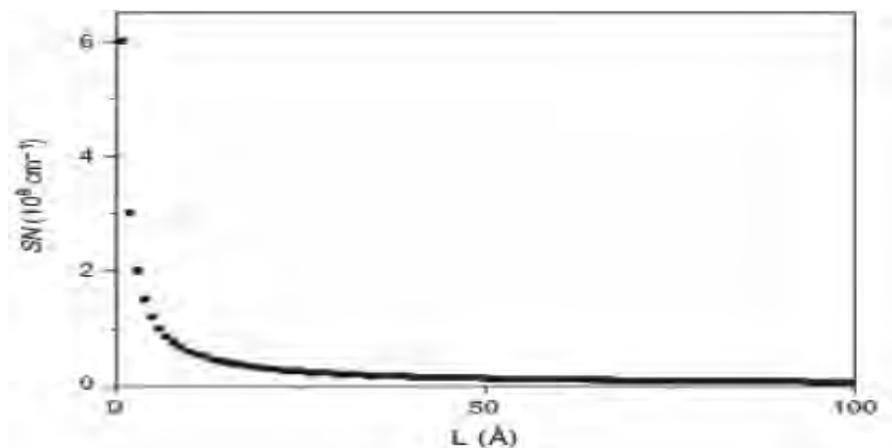
III.2.a) Rapport de la surface sur le volume :

Il est évident que la fraction d'atomes à la surface du matériau massif est négligeable ; de telle façon que les propriétés résultant du comportement moyen de toutes les espèces qui composent l'échantillon, sont déterminées par ceux des couches internes. Cependant, cette situation change d'une manière typique quand on diminue la taille de la particule, et le mode observé peut être décrit semi quantitativement en prenant quelques considérations géométriques très simples. Considérons le partitionnement d'un cube ayant un volume de 1cm^3 et une aire de surface de 6cm^2 en N cubes plus petits et de taille identique L , le volume de chaque nouveau cube devient donc L^3 et son aire de surface $6L^2$. En supposant que la subdivision ne produit pas de changement dans le volume global, le rapport surface sur volume est :

$$S/V = 6L^2/L^3 = 6L^{-1} \quad (1.2)$$

Ainsi, par exemple, si $L=100\text{\AA}$ l'aire de la surface totale augmente 10^6 fois et devient $6 \times 10^6\text{cm}^2$. La figure I.7 montre la dépendance de L à S/V dans la plage de taille de $0-100\text{\AA}$. On peut constater la faible variation de S/V dans une large plage de L , tandis qu'en dessous d'un seuil L , S/V augmente rapidement avec l'augmentation du degré de subdivision. Cette caractéristique est la base de l'utilisation des petits nano particules dans le champ de la catalyse. [9]

• **Figure I.7 :**
Dépendance de la taille
du rapport surface
sur volume S/V. [9]



III.2.b) Augmentation de la densité de stockage des données :

Dans un système de stockage des données, la subdivision de la matière en de petites particules, peut être perçue en considérant que chaque cube peut être pris comme bit d'information. Pour les systèmes bidimensionnels de 1cm^2 d'aire de stockage d'informations dans une surface subdivisée en N éléments carrés d'aire L^2 , le nombre d'éléments d'informations est L^2 . La plupart des densités d'informations récentes d'à peu près 10Gbit.cm^{-2} comportent un bit de taille d'environ 100nm ; elles peuvent être augmentées à 1Tbit.cm^{-2} ($T=10^{12}$) pour un bit de taille de 10nm et même à 100Tbit.cm^{-2} si un bit de 1nm peut être exploité. En plus, pour la réalisation de dispositifs tridimensionnels comme systèmes de stockage de données, la densité de stockage dépend là aussi fortement de la taille des bits, devenant égale à L^{-3} et avoisinant 10^9Tbit.cm^{-3} pour un bit de 1nm . Cela explique l'importance de la miniaturisation pour l'augmentation de la densité de stockage des données et la potentialité des nano particules comme blocs élémentaires pour la construction de systèmes de stockage de données. Lors des dernières années un bit d'information formé de moins de **100 atomes** été déposé dans des matrices appropriées par le microscope a force atomique (AFM). [9]

III.2.c) Changement dans la solubilité d'équilibre :

La solubilité d'équilibre augmente quand la taille des particules diminue et cet effet devient marquant de façon significative dans le régime de taille nanométrique. Pour de très petites particules ($<10\text{nm}$) l'énergie de surface augmente aussi avec la diminution de la taille. [9]

III.2.d) Changement dans la réactivité chimique :

On peut aussi augmenter fortement la réactivité chimique des matériaux massifs par la réduction de leur taille à la dimension des nano particules, cela a pour effet d'augmenter la fraction des espèces à la surface qui réagissent facilement avec les autres éléments chimiques. L'augmentation de la réactivité a un grand intérêt dans les champs de la catalyse, des capteurs, etc. La grande valeur du rapport de la surface sur le volume des nano particules mène à la production de nanomatériaux favorisant l'adsorption de substances spécifiques. Ce comportement peut être exploité pour beaucoup d'applications technologiques tel que les systèmes de stockage de l'hydrogène [9].

III.2.e) Changement dans les propriétés optiques et thermiques :

La dispersion des nano particules dans un substrat approprié peut générer d'autres phénomènes physiques, tel le confinement diélectrique, qui apparaît quand l'indice de réfraction des nano particules est plus grand que celui de la matrice qui l'entoure. Sous illumination, l'augmentation locale de l'intensité du champ, comparée à celui de la radiation incidente, conduit pour le composé, à des propriétés photo physiques intéressantes. Une autre propriété optique bien connue, est l'absence de la diffusion de la lumière si la taille de la particule est plus petite que sa longueur d'onde, conduisant à un milieu transparent et optiquement homogène. La conductivité thermique des particules dispersées dans un système liquide augmente de façon rapide quand la taille des particules diminue. Ce comportement est dû au mécanisme particulier du transport de la chaleur dans les nano particules qui permet la formation locale de chemins d'infiltration avec une grande conductivité thermique dans ces dispersions (les nano fluides). [9]

III.2.f) Changement dans les propriétés mécaniques :

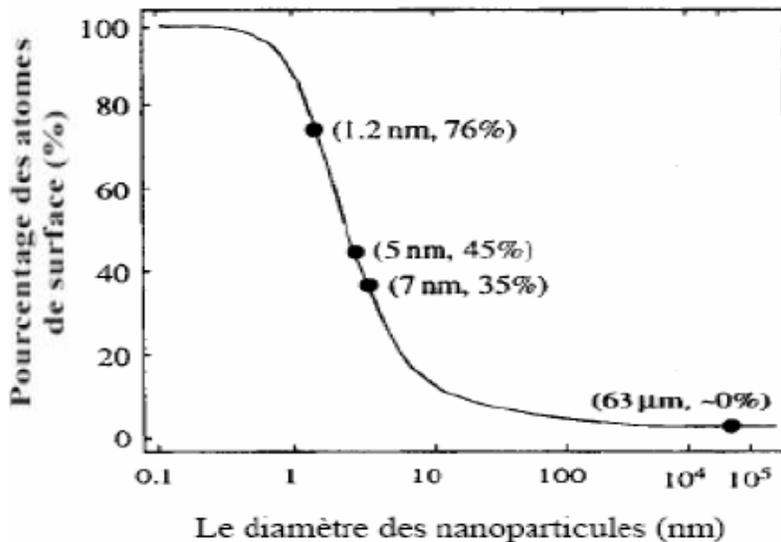
La dispersion des nano particules dans une matrice appropriée peut mener à la réalisation de nanomatériaux avec des propriétés mécaniques améliorées. Les composés biologiques naturels tels que les coquilles de mer (**l'Abalone**), les ossements et les dents constituent des exemples intéressants de cette propriété. Ces matériaux sont, par ce fait, caractérisés par une microstructure complexe constituée par des nano particules inorganiques noyées dans une matrice de protéine. [9]

III.3. Nature physico-chimique des surfaces solides :

Les nano particules possèdent une grande fraction d'atomes de surface par unité de volume. Le rapport des atomes de surface aux atomes internes change de manière remarquable, si on divise un objet macroscopique en de plus petites parties. Par exemple, pour un cube de fer de **1cm³**, le pourcentage des atomes de surface est seulement **10⁻⁵%**. Mais quand le cube est divisé en de plus petits cubes avec un bord de **10nm**, le pourcentage des atomes de surface augmente jusqu'à **10%**. Dans un cube de fer de **1nm³**, chaque atome est un atome de surface. La figure I.8 montre la variation du pourcentage des atomes de surface en fonction du diamètre des nano particules. Une telle augmentation remarquable dans le rapport des atomes de surface aux atomes

internes dans les nano particules montre que des changements de la taille au rang du nanomètre engendre des changements importants dans les propriétés physiques et chimiques des matériaux. [8]

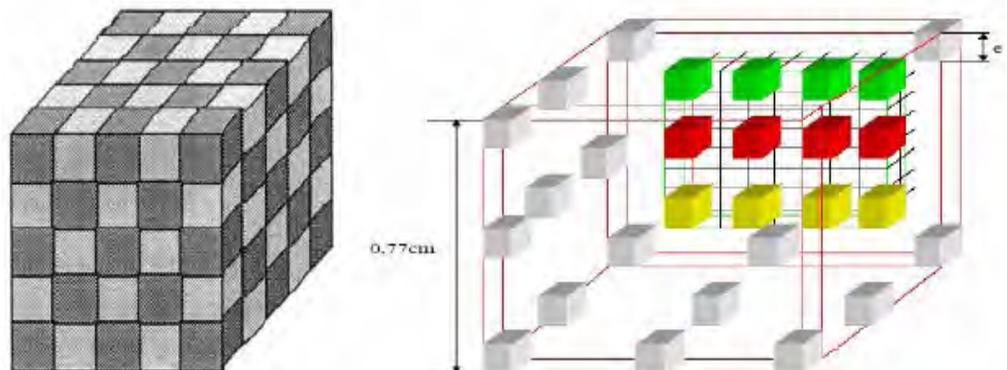
• **Figure I.8 :**
Pourcentage des atomes de surface en fonction du diamètre des nano particules. [8]



L'énergie de surface totale augmente avec l'aire de la surface globale, qui est fortement liée aux dimensions du matériau. Le **tableau (I.a)** indique comment varie l'aire de la surface spécifique et l'énergie de surface totale de **1g** de chlorure de sodium en fonction de la taille de la particule. Le calcul est basé sur les hypothèses suivantes : l'énergie de surface est $2 \times 10^{-5} \text{J/cm}^2$, l'énergie de bord est $3 \times 10^{-13} \text{J/cm}$ et le cube original de **1g** est successivement divisé en des cubes plus petits La figure I.9 représente le grand cube de **0,77cm** divisé en plus petits cubes de taille e , qu'on fait chaque fois varier selon le (tableau I.a).

On doit noter que l'aire de surface spécifique, et ainsi l'énergie de surface totale, est négligeable quand les cubes sont grands, mais elle devient significative pour les particules les plus petites. Quand la taille des particules change du centimètre au nanomètre l'aire et l'énergie de surface augmente d'un ordre de grandeur de sept fois. [11]

• **Figure I.9 :**
Le grand cube de 0,77cm.



| <i>Longueur de cote (e) (cm)</i> | <i>L'aire de la Surface totale (cm²)</i> | <i>Longueur totale des bords (cm)</i> | <i>L'énergie de surface (J/g)</i> | <i>L'énergie des bords (J/g)</i> |
|--------------------------------------|---|---|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 0,77 | 3,6 | 9,3 | $7,2 \times 10^{-5}$ | $2,8 \times 10^{-12}$ |
| 0,1 | 28 | 550 | $5,6 \times 10^{-4}$ | $1,7 \times 10^{-10}$ |
| 0,01 | 280 | $5,5 \times 10^4$ | $5,6 \times 10^{-3}$ | $1,7 \times 10^{-8}$ |
| 0,001 | $2,8 \times 10^3$ | $5,5 \times 10^6$ | $5,6 \times 10^{-2}$ | $1,7 \times 10^{-6}$ |
| $10^{-4}(1\mu\text{m})$ | $2,8 \times 10^4$ | $5,5 \times 10^8$ | 0,56 | $1,7 \times 10^{-4}$ |
| $10^{-7}(1\text{nm})$ | $2,8 \times 10^7$ | $5,5 \times 10^{14}$ | 560 | 170 |

- **Tableau I.a : Variations de l'aire et de l'énergie de surface totale en fonction de la taille de la particule. [8]**

La méthode de calcul de l'aire de la surface totale, et la longueur totale des bords qui sont résumés au (tableau I.a) sont détaillées en Annexe B. A cause de leur importante aire de surface, les nano particules possèdent une grande énergie de surface, et donc, ils sont instables du point de vue thermodynamique ou ils sont métastables (La **métastabilité** est définie dans l'Annexe A). Un des grands défis de la fabrication, la synthèse et le traitement des nano particules, est de surmonter cette énergie de surface et d'empêcher la croissance en taille des nano particules (soit l'agglomération, ou la coagulation ou la floculation) en réduisant totalement l'énergie de surface. Ainsi pour produire et stabilisé les nano particules, il est essentiel d'avoir une bonne compréhension de l'énergie et de la nature physico-chimique des surfaces solides. [8]

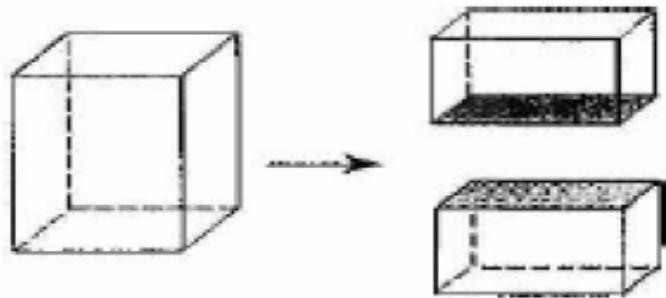
III.3.1. Énergie de surface :

Sur une surface solide, les atomes possèdent quelques voisins proches ou des nombres de coordinations, et donc, ils ont des liaisons pendantes ou non satisfaites exposées à la surface. A cause de ses liaisons pendantes, les atomes de surface sont soumis à des forces qui les dirigent, et la distance de liaison entre les atomes de surface et les atomes se situant sous la surface, est plus petite que la distance de liaison entre les atomes de surface et les atomes internes. Quand les particules solides sont très petites, une telle diminution des longueurs de liaisons devient significative, que ce soit pour les atomes de surface ou les atomes internes, et les constantes du réseau de tous les particules solides montrent une réduction appréciable, l'énergie extrême

possédée par les atomes de surface est appelée : l'énergie de surface, ou l'énergie libre de surface ou la tension de surface.

Supposons qu'on sépare un rectangle solide en deux parties comme cela est illustré à la figure I.10. Dans les nouvelles surfaces créées, et à cause des liaisons brisées à la surface, chaque atome est localisé dans un environnement asymétrique et doit bouger vers l'intérieur. Une force extrême est nécessaire pour maintenir les atomes de surface dans leurs positions d'origine. Une telle surface est idéale et elle est nommée « surface singulière ». D'après la thermodynamique : **n'importe quel matériau ou système est stable seulement si, il est dans un état avec la plus basse énergie libre de Gibbs.**

• **Figure I.10 :**
Schéma montrant deux nouvelles surfaces, créées en brisant un solide rectangulaire en deux parties. [8]



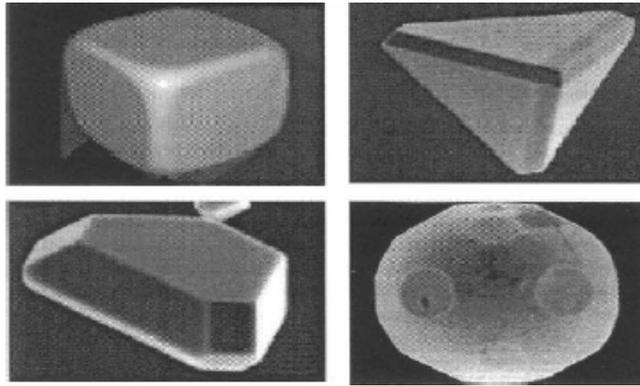
Par conséquent, le solide ou le liquide ont une forte tendance à minimiser l'énergie de surface totale. Il y a une variété de mécanismes, permettant de réduire l'énergie totale de surface. On peut groupé ces mécanismes : **au niveau atomique ou de surface, au niveau des structures individuels ou au niveau du système globale. [8]**

III.3.1.a) Réduction de l'énergie de surface au niveau atomique :

Pour une surface donnée, en fixant son aire, on peut réduire l'énergie de surface par les mécanismes suivants : (i) **La relaxation de surface** : les atomes de surface se décalent à l'intérieur, cela ce produit plus facilement en phase liquide qu'en milieu solide dont la structure est rigide, (ii) **La restructuration de la surface** : à travers la combinaison des liaisons pendantes de surface en de nouvelles fortes liaisons chimiques, (iii) **L'adsorption en surface** : à travers l'adsorption des espèces chimiques finales en surface, par la formation des liaisons chimiques ou de faibles forces d'attractions, comme les forces électrostatiques, ou les forces de **van der Waals**, et enfin (iv) **La ségrégation composée ou l'enrichissement des impuretés a la surface** : par la diffusion à l'état solide. [8]

III.3.1.b) Réduction de l'énergie de surface des structures individuels :

Par la réduction de l'aire de la surface globale, en supposant un matériau isotrope. C'est le cas pour les liquides et les solides amorphes qui ont une microstructure isotropique, et ainsi une énergie de surface isotropique. Cependant, pour un solide cristallin, les différentes facettes du cristal possèdent des énergies de surface différentes. Pour cela, une particule cristalline doit normalement former des facettes, au lieu d'avoir une forme sphérique, qui possède en général, une énergie de surface plus grande que la particule à facettes. La figure I.11 donne quelques images typiques de cristaux, avec des facettes équilibrées on voit : (en dessus a droite) l'argent, (en dessus a gauche) chlorure de sodium, (en dessous a droite) l'or et (en dessous a gauche) l'argent. Les particules d'or sont formées à **1000°C**. [8]



- **Figure I.11 : Des exemples de cristaux singuliers avec des facettes équilibrées.[8]**

III.3.1.c) Réduction de l'énergie de surface au niveau du système globale :

Au niveau du système global, les mécanismes utilisés pour la réduction de l'énergie de surface totale sont :

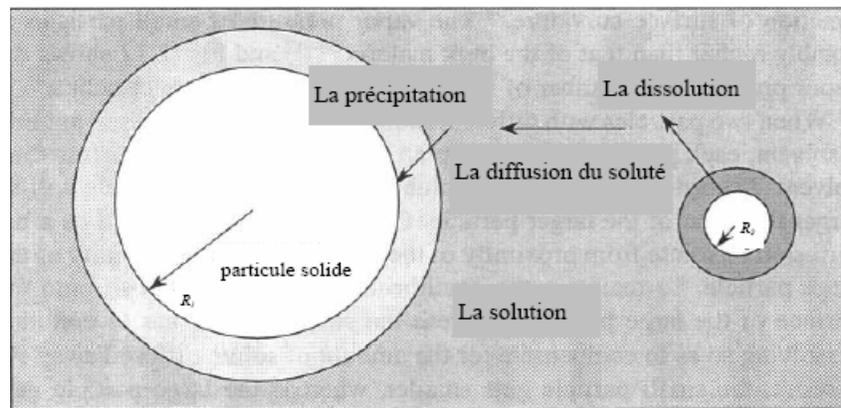
- (i) La combinaison des nano structures pour former des structures larges et ainsi réduire l'aire de la surface globale. La formation des structures larges inclus :

✚ **Le frittage (sintering)** : qui permet aux structures individuelles de se mélanger. En générale le frittage est négligeable à basse température et devient important quand les matériaux sont chauffés à hautes températures. Ce procédé doit être évité dans la fabrication et le traitement des nanomatériaux. En général, le frittage peut être considéré comme un processus permettant de

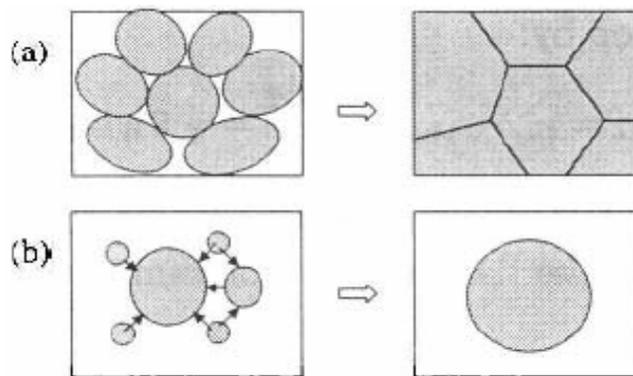
remplacer la surface solide-vapeur par une interface solide-solide en refaçonnant les nano structures, de telle façon qu'ils soient compactés, pour qu'il n'y aura plus de gap entre eux. [8]

✚ **La maturation (ou mûrissement) d'Ostwald (Ostwald ripening)** : Dans ce processus la croissance des structures relativement grandes s'effectue aux dépens des plus petites. Deux nano particules individuelles deviennent une nano particule singulière. La croissance de la grande nano particule s'effectue aux dépens de la plus petite jusqu'à la disparition totale de celle-ci. La maturation d'Ostwald se produit dans une large gamme de températures, et commence à des températures relativement basses quand les nano structures sont dispersées et ont une solubilité appréciable dans les solvants. La maturation d'Ostwald est un mécanisme différent de façon radicale de celui du frittage. La figure I.12 illustre le processus de la maturation d'Ostwald. [8]

• **Figure I.12 :
Maturation d'Ostwald. [8]**



Le produit du frittage est une structure poly-cristalline, tandis que la maturation d'Ostwald aboutisse à des structures uniformes et singulières. La figure I.13 montre schématiquement les deux différents processus dont le but est la réduction de l'énergie de surface totale : (a) Frittage (b) Maturation d'Ostwald. [8]



• **Figure I.13 : Combinaison des nano structures [8].**

(ii) L'agglomération des nano structures individuelles, sans toutes fois les altérés

Ce procédé est une autre voie pour la réduction de l'énergie de surface totale. Les nano structures sont associés les unes aux autres au niveau de l'interface par des liaisons chimiques ou des forces d'attraction physiques qui les maintiennent sous une forme d'agglomérat très résistantes. Pour les applications pratiques des nanomatériaux ce procédé doit être évité [8].

III.3.2. Effets de la forme de la nano particule :

Pour examiner cet effet nous considérons, le cas simple, d'un réseau cubique composé d'atomes de taille L_0 formant une nano particule cubique de taille L dans le vide (voir figure I.14 plus loin). Les différents atomes peuvent être divisés en quatre catégories selon leurs positions spécifiques. Nous pouvons distinguer les atomes des coins, ceux des bords, les atomes se situant en surface et enfin les atomes internes. Ces catégories sont caractérisées par différents nombres de proches voisins, ou le nombre de coordination ***c.n.*** (***coordination number***), en particulier :

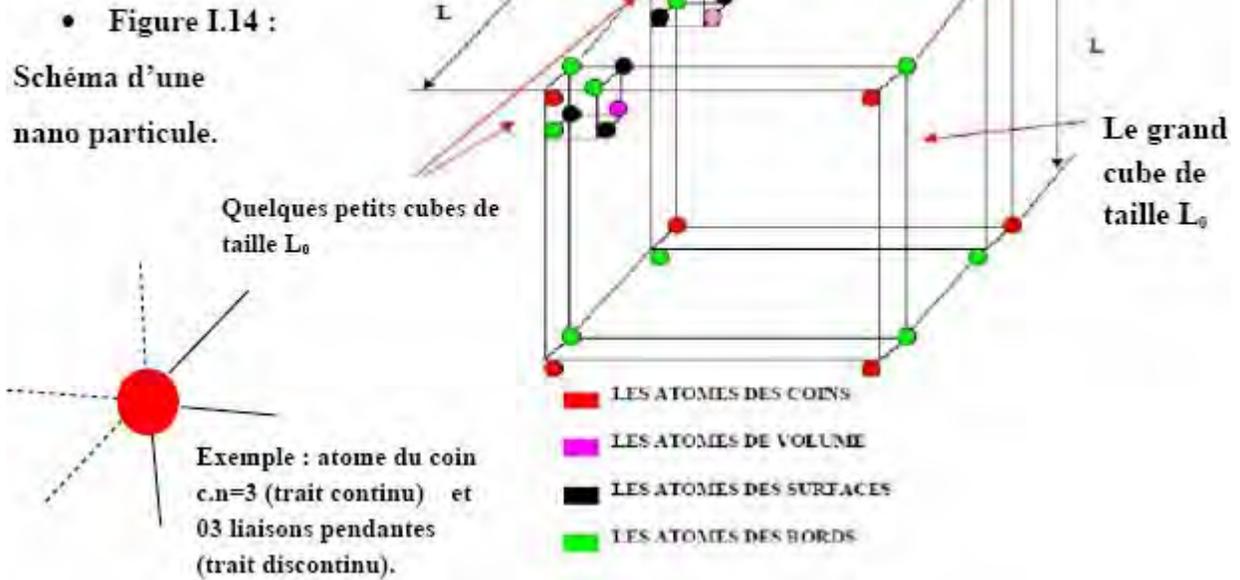
- Les atomes des coins ***c.n.*** = **3** et **3** liaisons pendantes.
- Les atomes des bords ***c.n.*** = **4** et **2** liaisons pendantes.
- Les atomes des surfaces ***c.n.*** = **5** et **1** liaison pendante.
- Les atomes internes ***c.n.*** = **6** et **0** liaison pendante.

Les fractions d'atomes f_3, f_4, f_5 et f_6 avec respectivement les nombres de coordination de 3, 4, 5 et 6 sont données par les relations suivantes (La méthode de calcul est détaillée en **Annexe C**) :

$$f_3 = \frac{8}{\left(\frac{L}{L_0}\right)^3} \quad (1.3)$$

$$f_4 = \frac{12 \frac{(L-2L_0)}{L_0}}{\left(\frac{L}{L_0}\right)^3} \quad (1.4)$$

$$f_5 = \frac{6 \left(\frac{(L-2L_0)}{L_0}\right)^2}{\left(\frac{L}{L_0}\right)^3} \quad (1.5)$$



La dépendance de la taille de la fraction totale des atomes de surface f_{sur} est définie par :

$$f_{sur} = f_3 + f_4 + f_5 = \frac{8}{\left(\frac{L}{L_0}\right)^3} + \frac{12 \frac{(L-2L_0)}{L_0}}{\left(\frac{L}{L_0}\right)^3} + \frac{6 \left(\frac{(L-2L_0)}{L_0}\right)^2}{\left(\frac{L}{L_0}\right)^3} \quad (1.6)$$

Après simplification et réorganisation des termes, on obtient finalement :

$$f_{sur}(L/L_0) = 6(L/L_0)^{-1} - 12(L/L_0)^{-2} + 8(L/L_0)^{-3} \quad (1.7)$$

Ou plus simplement :

$$f_{sur} = 6(L_0/L) - 12(L_0/L)^2 + 8(L_0/L)^3 \quad (1.8)$$

La figure I.15 représente les variations des fractions d'atomes de surface : f_3 , f_4 et f_5 ainsi que f_{sur} , en fonction de L/L_0 . Nous remarquons que la fraction des atomes de surface est négligeable pour les nano particules plus large que **100nm**, en dessous de cette valeur de seuil, cette fraction augmente de façon rapide. En remarque aussi l'augmentation préférentielle pour les espèces ayant un plus faible nombre de coordination, ou qui ont de plus grand nombre de liaisons pendantes (surtout les atomes des coins et des bords). Cela veut dire que la diminution de la taille des nano particules, mène aussi au changement des proportions relatives des variétés d'atomes de

surface, et cela implique des effets additionnels, comme il est résumé à la (**figure I.15**), ou le nombre de coordination moyen $c.n.$ en fonction de la taille est calculé par :

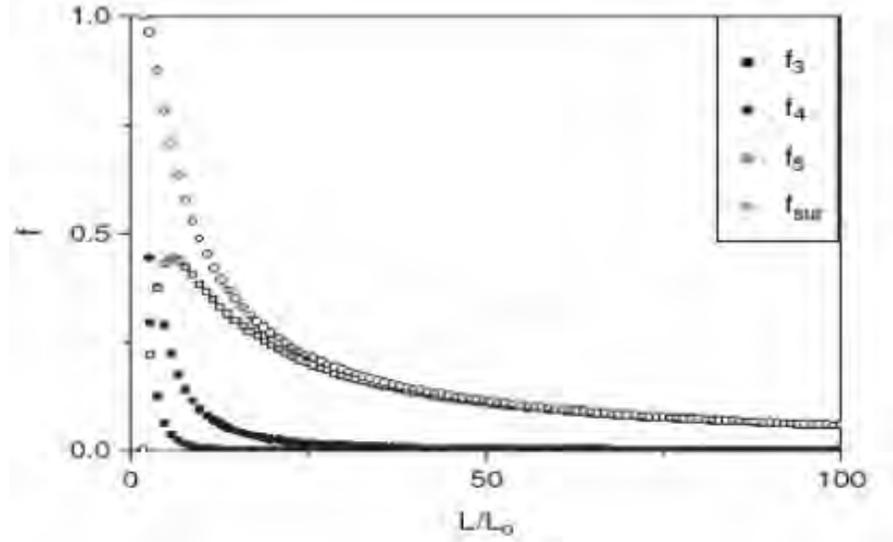
$$c.n. = 3f_3 + 4f_4 + 5f_5 + 6f_6 \quad (1.9)$$

A partir de l'équation (1.9), on a effectué le calcul analytique de f_6 :

$$f_6 = 1 - \frac{3}{\left(\frac{L}{L_0}\right)^3} - \frac{\frac{(L-2L_0)(5L-2L_0)}{L_0}}{(L)^3} \quad (1.10)$$

$$c.n.\left(\frac{L}{L_0}\right) = 6 \left[1 - \frac{1}{\left(\frac{L}{L_0}\right)^3} \left(8\left(\frac{L}{L_0} - 2\right) + 5\left[\left(\frac{L}{L_0} - 2\right)\right]^2 - L_0^2 \left(\frac{L}{L_0} - 2\right) \left(5\frac{L}{L_0} - 2\right) \right) \right] \quad (1.11)$$

• **Figure I.15 :**
Variation des fractions
d'atomes de surface,
en fonction de la taille
des nano particules. [9]



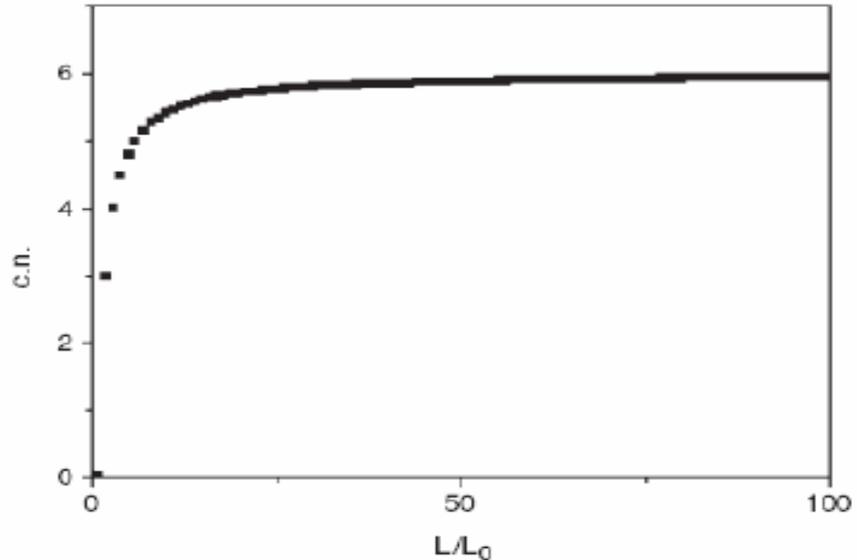
Donc le nombre de coordination moyen est finalement :

$$c.n.\left(\frac{L}{L_0}\right) = 6 \left[1 - \frac{\left(\frac{L}{L_0} - 2\right)}{\left(\frac{L}{L_0}\right)^3} \left(5\left[\left(\frac{L}{L_0} - 2\right)\right] - L_0^2 \left(5\frac{L}{L_0} - 2\right) + 8 \right) \right] \quad (1.12)$$

La surface joue un rôle important, que se soit pour les propriétés optiques ou chimiques des nano particules. En premier lieu, les espèces de surface et les défauts peuvent agir comme pièges stabilisateurs pour la paire électron-trou photo générée, ce qui augmente leur durée de vie. Les nano particules ne peuvent pas absorbées de photons additionnels, jusqu'à que la paire électron-trou soit annihilée. La figure I.16 montre la variation du nombre de coordination moyen en

fonction de la taille des nano particules, on remarque qu'elle tend vers $c.n. = 6$; donc le maximum de coordination, quand la taille des particules augmente. [9]

• **Figure I.16 :**
**Variation du nombre
de coordination moyen
en fonction de la taille
des nano particules . [9]**



IV. Propriétés optiques des nano particules :

La réduction des dimensions des matériaux a un effet prononcé sur les propriétés optiques. La dépendance à la taille peut être généralement classée en deux groupes : L'un est due à l'augmentation de la séparation du niveau d'énergie, quand le système devient de plus en plus confiné, et l'autre est relié à « la résonance plasmon de surface ». [8]

IV.1. Excitons :

Les excitons sont très importants pour la compréhension des effets optiques des nano particules, pour cela nous allons les étudier en détail :

IV.1.a) Excitons dans le vide :

Un électron ordinaire et un électron positive, appeler **positron**, exercent entre eux une force attractive appelée force de **Coulomb** qui a comme valeur :

$$-e^2/4\pi\epsilon_0 r^2 \tag{1.13}$$

Où e est la charge, ϵ_0 est la constante diélectrique de l'espace libre et r est la distance qui les sépare. Le calcul en mécanique quantique, montre que l'électron et le positron interagissent pour

Chapitre I : *Etude bibliographique : Les nano particules, une approche théorique*

former un atome appelé **positronium**, qui a des énergies des états de liaison donnée par la formule de **Rydberg**, introduite en **1913** par **Niels Bohr** pour expliquer l'atome d'hydrogène :

$$E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0 n^2} = -\frac{6,8}{n^2} \text{ eV} \quad (1.14)$$

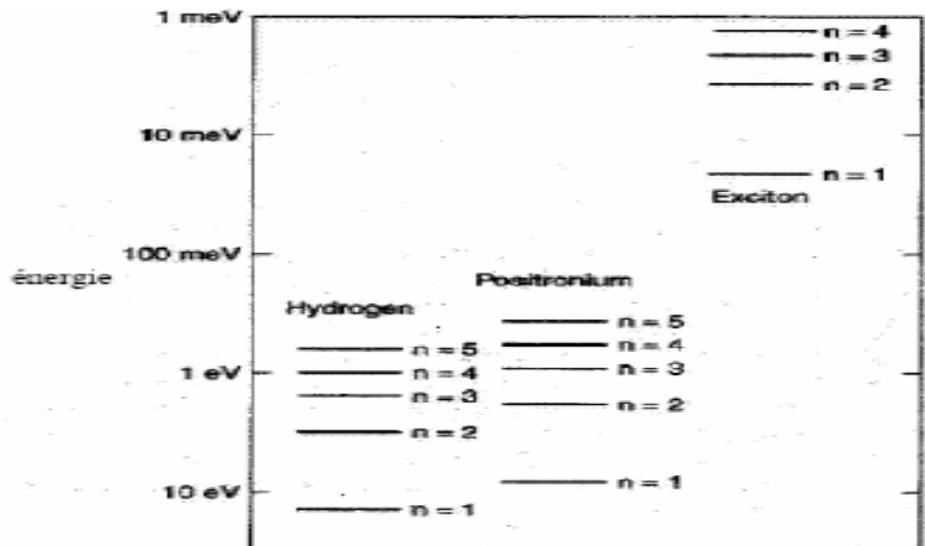
Où a_0 est le rayon de **Bohr** donné par :

$$a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / m_0 e^2 = 0,0529 \text{ nm} \quad (1.15)$$

m_0 est la masse de l'électron (et le positron) libre. Le nombre quantique principal n prend les valeurs $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$. Pour les énergies basses ou l'état fondamentale ; avec $n = 1$, l'énergie est **6,8eV**, qui est exactement la moitié de l'énergie de l'état fondamentale de l'atome d'hydrogène, car la masse effective de la liaison paire électron-positron est la moitié de celle de la masse effective de la liaison paire électron-proton dans l'atome d'hydrogène.

La figure I.17 montre les niveaux d'énergie du positronium en fonction du nombre quantique n , ces niveaux d'énergie sont les séries de **Rydberg**. La continuité en haut de la figure est la région des énergies positives, ou l'électron et le trou sont si loin l'un de l'autre que l'interaction **Coulombienne** n'a pas d'effet appréciable, et l'énergie est totalement de type cinétique (ou l'énergie de mouvement) : $\frac{1}{2}mv^2 = p^2/2m$, où v est la vitesse et $p = mv$ est la pulsation. Cette figure représente les quelques premiers niveaux d'énergie dans les séries de Rydberg de l'atome d'hydrogène (à gauche), les positroniums (au centre) et un exciton typique (à droite où sont représentés les niveaux d'énergie de l'exciton avec l'état fondamentale ($n=1$) $E_0=18\text{meV}$). [6]

• **Figure I.17 :**
Les quelques premiers niveaux d'énergie dans les séries de Rydberg de l'atome d'hydrogène. [6]



IV.1.b) Excitons dans le solide :

L'analogie du positronium dans le solide ; comme pour le semi-conducteur, est l'état de liaison de la paire électron-trou, appelée **EXCITON**. Pour le semi-conducteur, l'électron est dans la bande de conduction et le trou dans la bande de valence, l'électron et le trou ont respectivement une masse effective m_e et m_h , qui sont toutes les deux plus petites que celle de l'électron libre m_0 , alors la masse effective est donnée par :

$$m^* = m_e m_h / (m_e + m_h) \quad (1.16)$$

Quand la masse effective de l'électron est très petite devant celle du trou ($m_e \ll m_h$), la relation entre elles est écrite sous la forme réduite suivante :

$$m^* = \frac{m_e}{1 + (m_e/m_h)} \quad (1.17)$$

Dans ce cas m^* devient comparable à la masse de l'électron. Les constantes diélectrique relatives ϵ/ϵ_0 pour les matériaux **III-V** et **II-VI** sont comprises dans un intervalle tel que : $7,2 < \epsilon/\epsilon_0 < 17,7$, où ϵ_0 est la constante diélectrique de l'espace libre. Ces deux facteurs ont pour effet de diminuer l'énergie de liaison excitonique E_{exb} (exb = exciton binding energy) du positronium. Comme résultat, cette énergie est donnée par la relation :

$$E_{exb} = \frac{m^*/m_0}{(\epsilon/\epsilon_0)^2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0 n^2} = \frac{13,6}{(\epsilon/\epsilon_0)^2} \frac{m^*/m_0}{n^2} \text{ eV} \quad (1.18)$$

Comme il est montré sur la figure I.17 ci-dessus, ces facteurs augmentent le rayon effectif de **Bohr** de l'orbite de l'électron et devient :

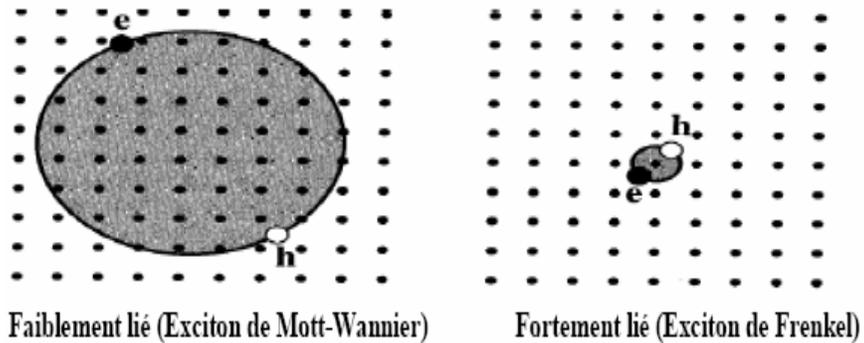
$$a_{eff} = \frac{(\epsilon/\epsilon_0)}{(m^*/m_0)} a_0 = \frac{0,0529 (\epsilon/\epsilon_0)}{(m^*/m_0)} \text{ nm} \quad (1.19)$$

En utilisant la masse effective de l'électron et celle du trou lourd (heavy hole m_{hh}) du GaAs ($m_e=0,067m_0$ et $m_{hh}=0,53m_0$), on obtient selon l'équation (1.17) : $m^*/m_0 = 0,059$ et avec $\epsilon/\epsilon_0 = 13,2$ on aura finalement pour le **GaAs** :

$$E_{exb0}=4,61 \text{ meV} \quad \text{et} \quad a_{eff}=11,84 \text{ nm}$$

Où E_{exb0} est l'état fondamental de l'énergie (pour $n=1$). Cela démontre que l'exciton s'étend à plus de quelques atomes du réseau, et son rayon dans le GaAs est comparable aux dimensions d'une nano structure. L'exciton possède les propriétés d'une particule; il est mobile et peut bouger autour du réseau, et présente aussi les caractéristiques du spectre optique. [6]

Techniquement parlant, l'exciton avec une liaison faible de la paire électron-trou, est appelé l'exciton de **Mott-Wannier**. La liaison forte ou serrée, appelée l'exciton de **Frenkle**, est similaire à un état excité durable de l'atome ou de la molécule. Il est aussi mobile et peut bouger autour du réseau par le transfert de l'excitation ou de la charge de l'état excité entre les atomes ou les molécules adjacentes. Presque tous les excitons rencontrés dans les semi-conducteurs et dans les nano structures sont du type **Mott-Wannier**. La figure I.18 montre les différents types d'excitons selon la liaison forte ou faible. [12]



• **Figure I.18 :**
Différents types
d'excitons. [12]

Le rayon de l'exciton a_{eff} peut être pris comme indice du degré de confinement de la nano particule. Deux régions limitant le confinement peuvent être identifiées à la base du rapport de la dimension d des nano particules au rayon de l'exciton a_{eff} :

- Le régime de faible confinement avec $d > a_{eff}$ (mais non pas $d \gg a_{eff}$ qui correspond au non confinement)
- Le régime de fort confinement avec $d < a_{eff}$.

Sous les conditions de faible confinement, l'exciton peut subir un mouvement de translation libre ou illimité ; comme dans le matériau massif, mais pour le fort confinement, ce mouvement de translation devient limité. Il y a une augmentation du chevauchement des fonctions d'onde des électrons et des trous quand la taille des particules diminue, cela a pour effet d'augmenter l'interaction électron-trou. En conséquence, la séparation en énergie entre les états des excitons radiatifs et non radiatifs, devient plus grande. L'indice optique du confinement est le décalage des limites d'absorption et l'énergie de l'exciton **vers le bleu** (petites λ ou le décalage vers les hautes

énergies), avec la diminution de la taille de la nano particule. Un autre effet du confinement, est l'apparition, à température ambiante, d'effets d'excitons dans le spectre d'absorption, et qui sont d'habitudes observés seulement à basse température dans le matériau massif. [6]

Donc la force de l'exciton (ou **l'énergie de liaison excitonique**), est une mesure de l'interaction de **Coulomb** entre les électrons et les trous, **pour un fort couplage électron-trou on aura des recombinaisons radiatives plus intenses**. Le (tableau I.b) montre quelques semi-conducteurs à grands gaps avec leurs forces de l'exciton (énergie de liaison excitonique), à température ambiante. Nous pouvons noter que le **ZnO** possède la meilleure énergie de liaison excitonique (**60meV**), cela a fait que ce matériau ait des applications optiques très intéressantes. [13]

| Matériau | GaAs | CdTe | ZnSe | GaN | ZnO |
|--------------------------|------|------|------|-----|-----|
| Force de l'exciton (meV) | 4,2 | 10 | 20 | 25 | 60 |

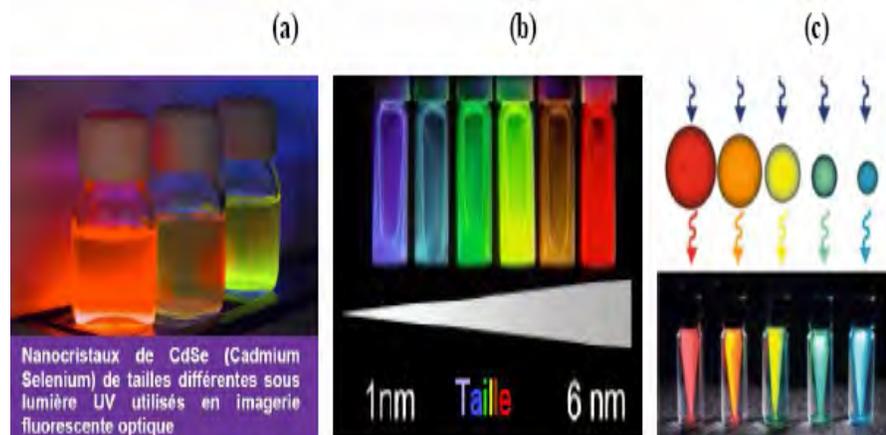

 Vers une stabilisation des excitons au delà de la température ambiante ; à $T_0=300K$, $K_B T=25meV$.

- **Tableau (I.b) : Energie de liaison excitonique, de quelques semi-conducteurs à grands gaps et à température ambiante. [13]**

IV.1.c) Effets des excitons :

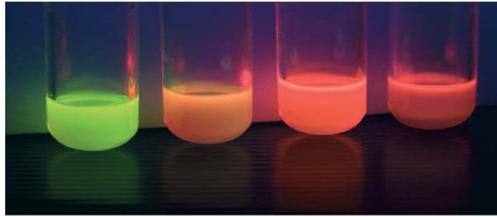
La plus importante caractéristique des nano particules, fabriquées par des éléments semi-conducteurs, est le changement prononcé de leurs propriétés optiques comparées à celles du matériau massif. Quand la taille de la particule diminue, il y a un déplacement conséquent dans le spectre d'absorption vers le bleu (les longueurs d'ondes courtes ou les hautes énergies). Les figures I.19 (a), (b) et (c) et la figure I.20 illustrent cet état de fait. [7]

- **Figure I.19 : Variation de la couleur du liquide constitué de nano particules. [7]**



- **Figure I.20 :**

La variation de la couleur des nanocristaux de tailles différentes éclairés en UV. [7]

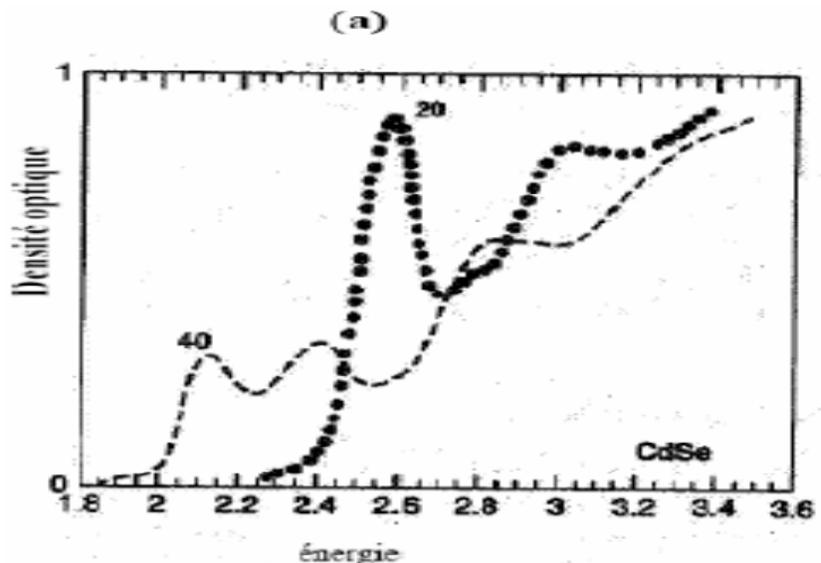


La figure I.21 (a) montre le spectre optique d'absorption des nano particules **CdSe**, avec deux tailles différentes (**20Å et 40Å**) à **10K**. On peut voir que la région d'absorption d'énergie la plus basse (limite d'absorption) est décalée vers les hautes énergies quand la taille de la particule diminue. Comme la limite d'absorption est due au **gap**, cela veut dire que celui-ci augmente quand la taille de la nano particule diminue. Nous pouvons remarquer aussi que l'intensité de l'absorption augmente quand la taille de la particule diminue. Les pics des hautes énergies sont associés aux excitons, et se décalent vers les hautes énergies avec la diminution de la taille de la particule. Ces effets sont le résultat du confinement de l'exciton ; quand on réduit la taille de la particule, le trou et l'électron sont forcés à se rapprochés et la séparation entre les niveaux d'énergies change. [6]

L'effet le plus intéressant dans les nano particules semi-conductrices est l'élargissement du gap E_g . Cela affecte directement les propriétés optiques des nano particules, ou les points quantiques (**QD**). L'énergie minimale nécessaire pour crée une paire électron-trou (donc un exciton), dans le **QD** est définie par E_g . La lumière, avec une énergie plus faible que E_g , ne peut pas être absorbée par la **QD**. Donc le gap ainsi que le début de l'absorption dépendent de la taille de la **QD**. La figure I.21 (b) montre que les plus petits **QD** (contrairement aux plus grands **QD** et aux matériaux massifs) ont un spectre d'absorption décalé vers les longueurs d'ondes courtes.

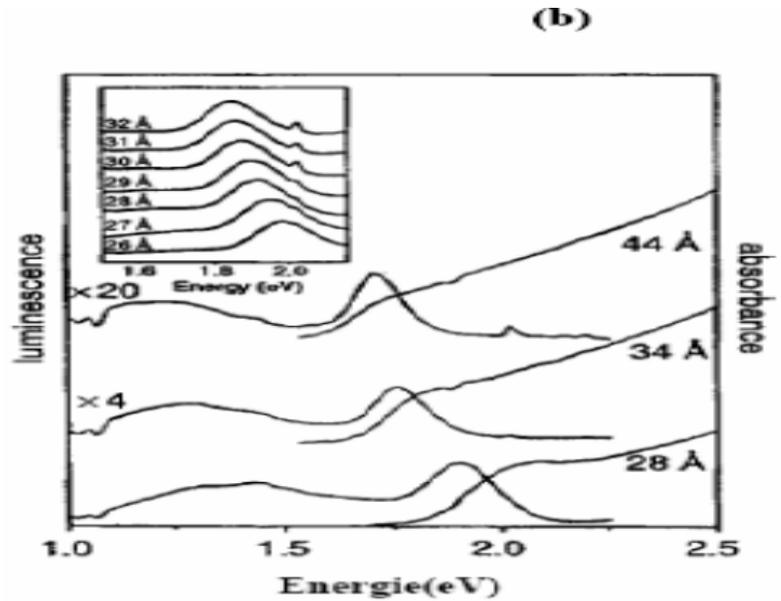
- **Figure I.21 :**

(a) Le spectre d'absorption optique du CdSe . [6]

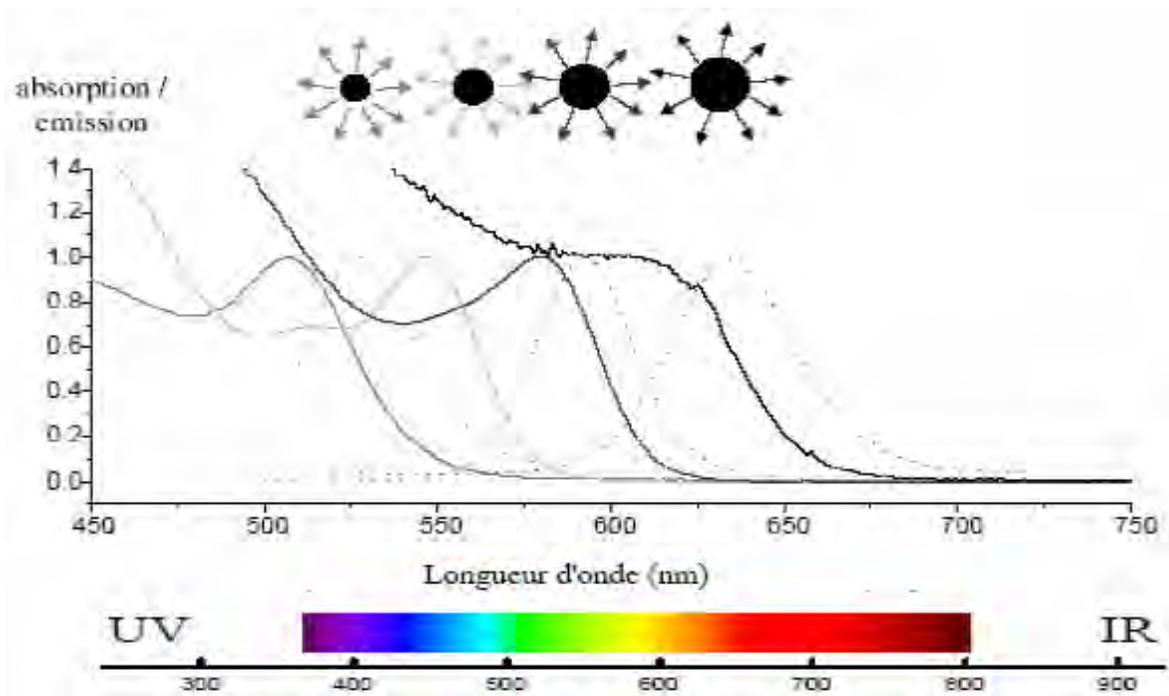


- Figure I.21 :

(b) L'absorption et la luminescence optique des nanoparticules InP. [8]



La figure I.22 représente les spectres d'absorption (traits continus) et d'émission (traits pointillés) des nano particules de CdSe. Les pics d'absorption des nanocristaux **vert/jaune/orange/rouge**, de diamètre : 2,3/4,0/3,8/4,6nm sont à 507/547/580/605nm. Les pics fluorescents sont à 528/570/592/637nm. [2]



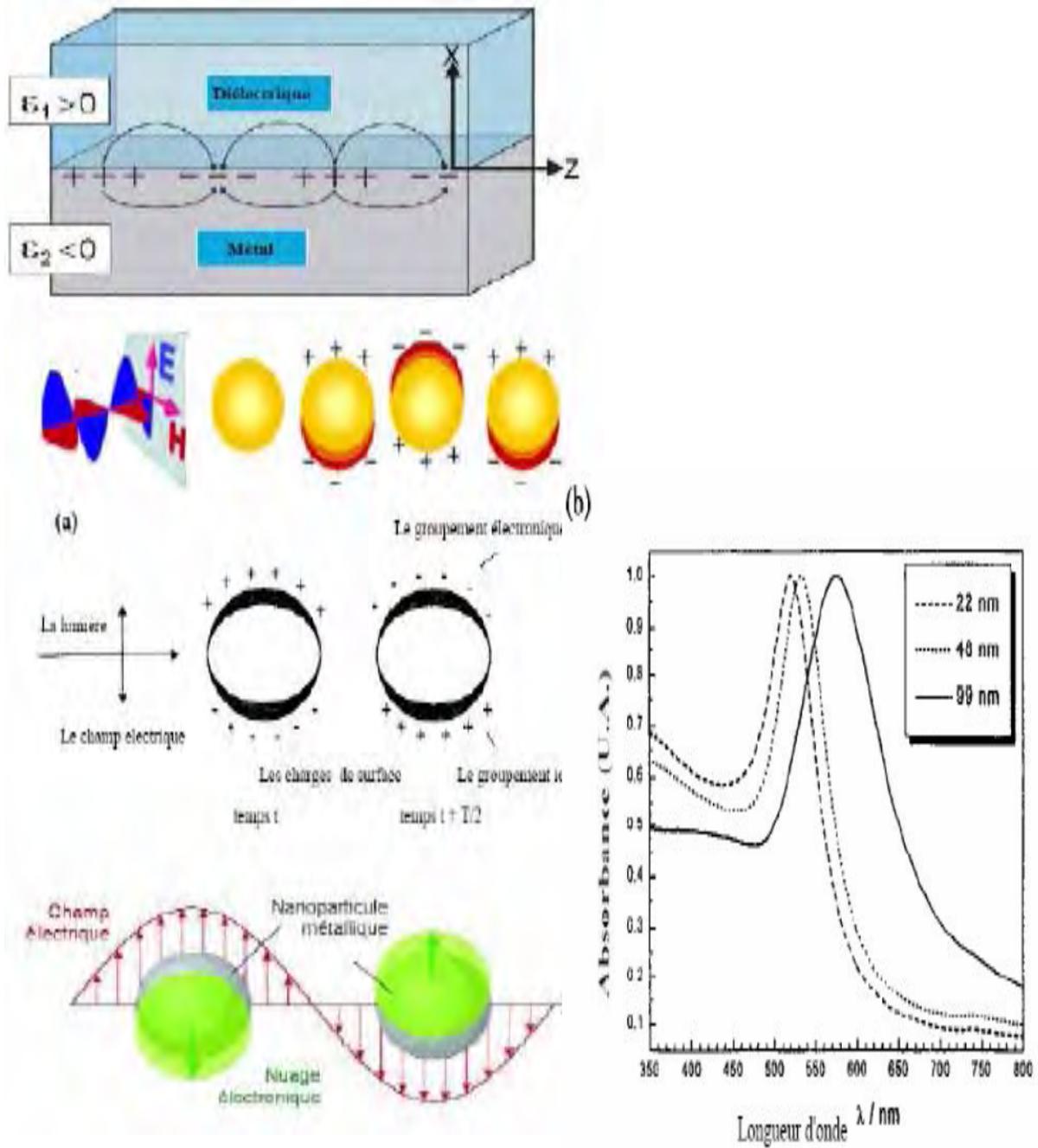
- Figure I.22 : Spectres d'absorption. des nano particules de CdSe. [2]

IV.2. Résonance plasmon de surface :

Pour un matériau conducteur, la résonance plasmon de surface est l'excitation cohérente de tous les électrons libres dans sa bande de conduction menant à une oscillation en phase. Quand la taille du nano cristal est plus petite que la longueur d'onde de la radiation incidente, une résonance plasmon de surface est générée. La figure I.23 montre d'une manière simple, comment une oscillation plasmon de surface d'une particule métallique est créée. Le champ électrique de la lumière qui arrive, induit la polarisation des électrons libres. La différence nette des charges se produit aux limites des nano particules (à la surface), qui à son tour agit comme force de rétablissement pour créer ainsi une oscillation dipolaire d'une certaine fréquence des électrons.

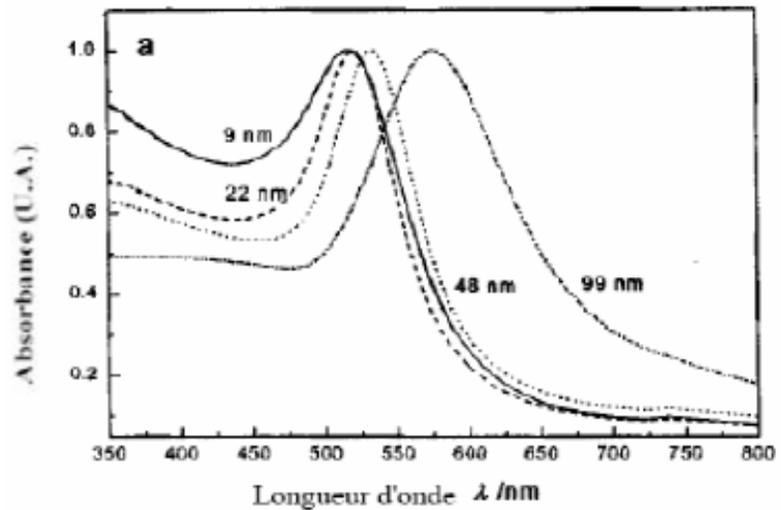
La résonance plasmon de surface est une excitation dipolaire de la particule en entier, entre les électrons libres chargés négativement et son réseau chargé positivement. L'énergie de la résonance plasmon de surface dépend de la densité des électrons libres et du milieu diélectrique qui entoure la nano particule. La largeur de la résonance varie avec le temps caractéristique avant la diffusion des électrons, pour les grands nano particules, la résonance devient aiguë quand la longueur de diffusion augmente.

Les métaux nobles ont des fréquences de résonance dans le domaine visible. En **1908, Mie** fut le premier à expliquer la couleur rouge des nano particules d'or colloïdales, en résolvant les équations de **Maxwell**, pour une onde de lumière électromagnétique interagissant avec des petites sphères métalliques. Il a déduit que la résonance plasmon dépend explicitement de la taille des particules, r , quand les particules deviennent plus grandes, les modes d'ordre plus grands deviennent important, jusqu'à que la lumière ne peut plus polariser les nano particules de façon homogène. Les pics de ces grands modes se situent aux faibles énergies. C'est pour cela que la bande du plasmon se décale vers le rouge en augmentant la taille de la particule. En même temps, la largeur de bande du plasmon augmente avec l'augmentation de la taille des particules, comme cela est montré à la figure I.24. [8]



- **Figure (I.23) : (a) L'absorption plasmon de surface des nano particules sphériques) et (b) la dépendance de l'absorption à la taille. [5] [8] [14]**

- **Figure I.24 :**
Spectre d'absorption
dans le domaine UV - visible
des nano particules d'or pour
différents diamètres plongés
dans l'eau. [8]



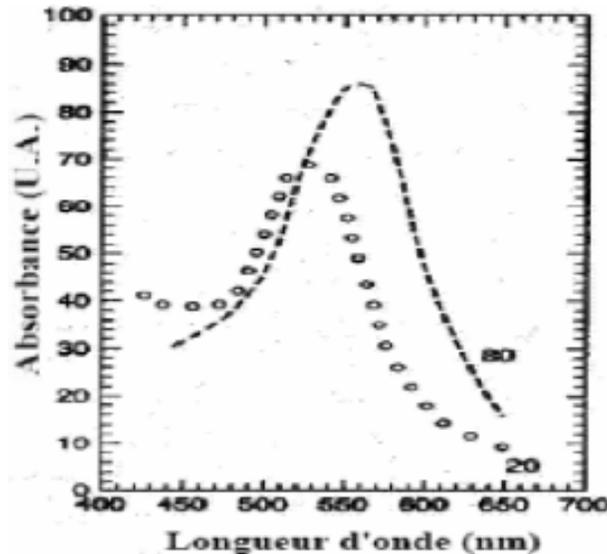
En modifiant la structure de la surface d'un métal, il est possible de contrôler les propriétés des plasmons de surface, en particulier leurs interactions avec la lumière, ce qui permet de développer de nouveaux types de dispositifs photoniques. Les applications potentielles sont nombreuses, elles comprennent notamment l'optique sub-longueur d'onde, le stockage de données, la spectroscopie non linéaire, la bio photonique, etc. [15]

IV.3. Interprétation des effets optiques des nano particules, imprégnées dans le

verre : Les fenêtres colorées en verre teinté dans les églises médiévales constituent un des exemples des plus anciennes applications de la nanotechnologie. Cette coloration est la conséquence des particules métalliques de taille nanométriques noyées dans le verre. Les verres contenant une faible concentration de nano particules dispersées, présentent une large variété de propriétés optiques ayant des applications potentielles. La longueur d'onde du pic d'absorption optique, qui détermine largement la couleur, dépend de la taille et de la nature du métal des particules. La figure I.25 montre un exemple de l'effet de la taille des nano particules d'or sur les propriétés de l'absorption optique du verre SiO_2 dans le domaine visible. Des données confirment que le pic du spectre d'absorption se décale vers les longueurs d'ondes courtes, quand la taille de la nano particule diminue de **80** à **20nm**. Le spectre est dû à l'absorption plasma dans les nano particules de métal : aux fréquences élevées les électrons de conduction dans le métal se comportent comme un plasma, cela est, comme un gaz électrique neutre, dans lequel les charges négatives sont les électrons mobiles, et les charges positives résident dans les atomes

stationnaires du fond. A condition que les nano particules soient plus petites que la longueur d'onde de la lumière visible incidente, et ils soient bien dispersés ; alors on peut considérer qu'ils n'interagissent pas entre eux, l'onde électromagnétique du faisceau lumineux induit l'oscillation des électrons du plasma, **le résultat est l'absorption de la lumière.** [6]

- **Figure I.25 :
Absorption optique des
nano particules d'or
de 20 et 80nm noyées
dans le verre.** [6]

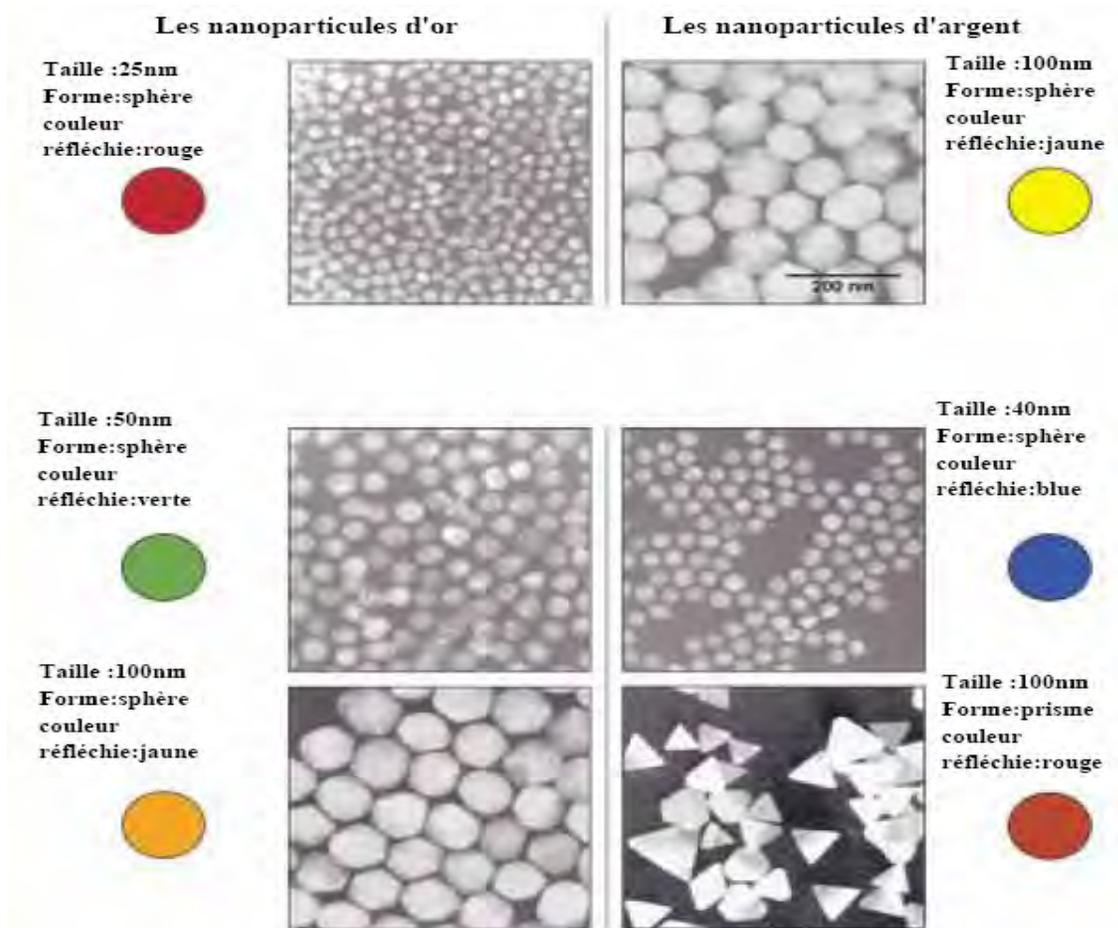


Pour calculer le coefficient α d'absorption en fonction de la longueur d'onde de la lumière, on utilise la théorie développée par **Mie**. Pour des petites particules métalliques sphériques noyées dans un milieu non absorbant, il est donnée par :

$$\alpha = \frac{18\pi N_S V n_0 \varepsilon_2^3 / \lambda}{[\varepsilon_1 + 2n_0^2]^2} + \varepsilon_2^2 \quad (1.20)$$

Où N_S est le nombre des sphères du volume V , ε_1 et ε_2 sont les parties réelles et imaginaires des constantes diélectriques des sphères, n_0 est l'indice de réfraction du verre isolant et λ est la longueur d'onde de la lumière incidente.

La figure I.26 montre Les couleurs réfléchies par les nano particules d'or et d'argent, de différentes tailles, imprégnées dans le verre. [5]

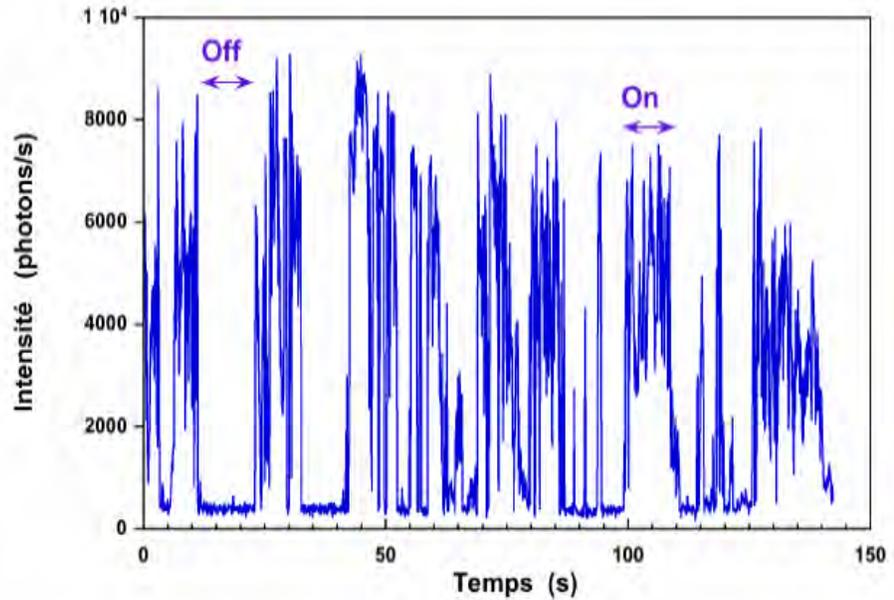


• **Figure I.26 : Couleurs réfléchies par les nano particules d'or et d'argent de différentes tailles imprégnées dans le verre. [5]**

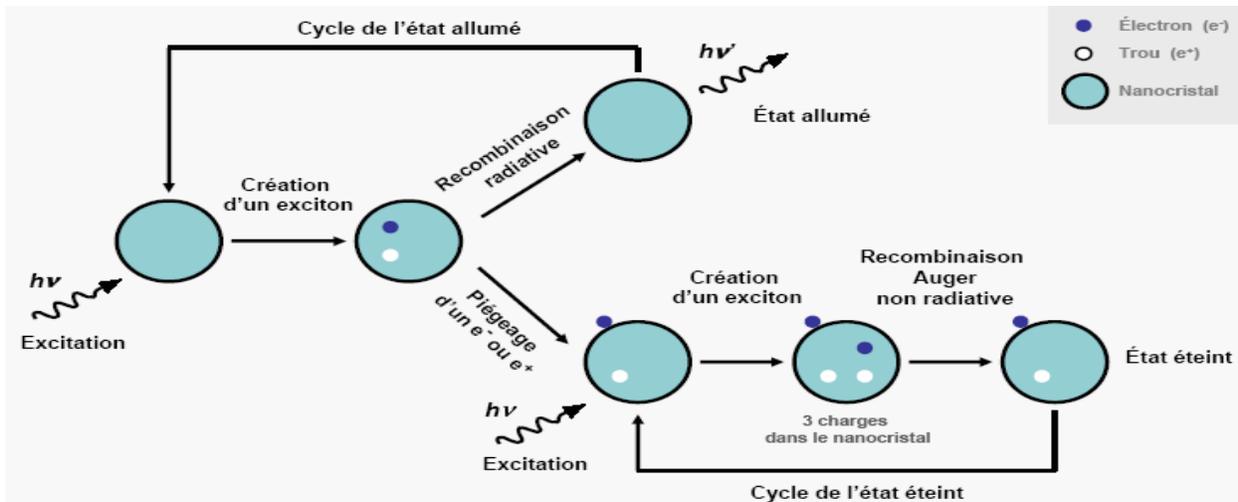
IV.4. Clignotement :

Parmi les caractéristiques physiques de la fluorescence des nanocristaux ; le clignotement est la plus facilement observable sur un nano cristal isolé. La fluorescence des nanocristaux commute aléatoirement entre un état allumé (brillant) et un état éteint (ou très peu de photons sont émis). Ce comportement intermittent s'observe dans une grande variété de conditions expérimentales, à température ambiante ou cryogénique (**10 K**), et dans des environnements très variés comme le verre, le quartz, les polymères, les milieux biologiques, les solvants organiques ou aqueux [16]. La figure I.27 montre le clignotement d'un nano cristal sous excitation continue à température ambiante. [17]).

• **Figure I.27 :**
Clignotement d'un
nano cristal . [17]



Le clignotement des nanocristaux, est un phénomène gênant pour la majorité des applications. Lorsqu'il s'agit d'utiliser les nanocristaux comme marqueurs fluorescents individuels, la gêne occasionnée par un émetteur tantôt allumé, tantôt éteint est évidente. Pour tout autre application, le clignotement agit sur le rendement quantique global des particules, c'est-à-dire sur leur capacité à émettre plus ou moins de la lumière. Si ce phénomène pouvait être minimisé ou totalement supprimé, les nanocristaux auraient un avantage décisif sur d'autres émetteurs. La figure (I.28) montre les mécanismes de recombinaison radiatifs et non radiatifs d'un nano cristal. [18]



• **Figure (I.28) :** Mécanismes de recombinaison radiatifs et non radiatifs d'un nano cristal. [17]

V. Nano particules et la mécanique quantique :

L'aspect fondamental de la mécanique quantique, est la dualité onde/particule introduite par **De Broglie**. N'importe quelle particule peut être associée à une onde, dont la longueur est inversement proportionnelle au moment linéaire de la particule. Chaque fois que la taille du système physique devient comparable à la longueur d'onde des particules qui interagissent avec un tel système, le comportement des particules est bien décrit par les lois de la mécanique quantique [2]. Il est possible de quantifier le mouvement des électrons (respectivement les trous) du cristal en restreignant, suivant au moins une des directions de l'espace, leur déplacement sur une distance L , inférieure à leur longueur d'onde de **De Broglie** définie par :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e^*E}} < \frac{h}{\sqrt{2m_e^*k_B T}} \quad (1.21)$$

Où E est l'énergie de l'électron (resp. trou), par rapport au bas de la bande de conduction (resp. haut de celle de valence), supérieure à l'énergie thermique $k_B T$ (sinon la quantification est occultée par l'agitation thermique), λ est typiquement de l'ordre de quelques dizaines de **nm**. [18]

VI. Effets quantiques de la taille :

L'origine des effets quantiques de la taille est la variation progressive des niveaux d'énergie et de la densité des électrons quand la taille du système est réduite. Cela implique la capacité de régler le comportement d'un matériau par un simple changement de son degré de subdivision. Comme tendance générale, en dessous d'un seuil spécifique de la substance, une diminution du nombre d'atomes composants la nano particule, implique une plus basse densité des niveaux d'énergie électronique, des largeurs de bandes plus serrés et des gaps d'énergie inter bandes plus larges. Ces changements influencent à leurs tours la distribution électronique entre les niveaux d'énergie des nano particules à l'état fondamentale, aussi bien que les énergies nécessaires pour leurs excitations. Ces effets deviennent significatifs quand la taille de la nano particule est plus petite que le rayon de l'exciton **de Bohr** R_B , donné par :

$$R_B = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r h^2}{\pi m^* e^2} = \frac{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r h^2}{e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (1.22)$$

Où ε_0 et ε_r sont respectivement, les permittivités du vide et du nanomatériau, m^* est la masse réduite : $m^* = m_e / (1 + m_e/m_h)$, et e est la charge électronique. Pour la plupart des substances, le

rayon de **Bohr** est de l'ordre de quelques nanomètres et il est considérablement plus grand que la valeur correspondante de l'atome d'hydrogène, car les masses effectives des trous et des électrons sont plus petites que la masse m_0 de l'électron libre et la constante diélectrique du semi-conducteur est plus grande que celle du vide. La valeur de R_B des semi-conducteurs les plus connus varie entre **1** et **10nm**. [9] [19]

Dans le cas des nano particules semi-conducteurs, l'absorption de photon avec une énergie égale ou plus grande que le gap, fait promouvoir un électron de la bande de valence à la bande de conduction, laissant derrière lui un trou. Puisque le vecteur d'onde du photon est petit, la loi de conservation de la quantité de mouvement conduit à la règle de sélection de ses transitions électroniques, c'est à dire le vecteur d'onde $k=2\pi/\lambda$ doit être conservé. Les semi-conducteurs à gap direct sont caractérisés par des transitions avec la conservation de k et de grands coefficients d'absorption, tandis que les semi-conducteurs à gap indirect, sont caractérisés par des transitions avec un grand changement du vecteur d'onde de l'électron et de faibles coefficients d'absorption. L'absorption d'un photon ayant une énergie convenable, peut mener à la génération d'une liaison électron/trou (**exciton de Wannier**). Quand ces espèces sont confinées à l'intérieur d'une nano particule, leur interaction dépend fortement de la taille de la nano particule, et donc c'est également l'énergie nécessaire pour l'excitation. Un modèle simple du gap pour un système de taille finie proposé par **Brus** [20] conduit à l'équation :

$$E(R) = E_{g(\text{massif})} + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \frac{\pi^2}{R^2} - 1,786 \frac{e^2}{\varepsilon R} - 0,248 E^*_{\text{Rydberg}} \quad (1.23)$$

Où le premier terme E_g est le gap du matériau massif. Le deuxième terme est l'énergie cinétique, avec R le rayon de la nano particule, m_e^* et m_h^* sont respectivement les masses effectives de l'électron et du trou. Le troisième terme apparaît à cause de l'interaction **Coulombienne** entre l'électron et le trou, avec $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ la constante diélectrique de la nano particule, et e la charge électrique. Enfin le dernier terme (défini plus loin) est dû a la corrélation spatiale entre l'électron et le trou, qui est généralement petite en comparaison avec les autres termes (c'est la constante spécifique de la substance). L'énergie d'exciton ou l'énergie excitonique fondamentale confinée, E_{ex} est :

$$E_{ex} = E_{g(\text{massif})} - E_{exb} + \frac{2\pi^2 \hbar^2}{(m_e^* + m_h^*) R^2} = E_{g(\text{massif})} - \frac{13,6 m^*/m_0}{(\varepsilon/\varepsilon_0)^2} + \frac{2\pi^2 \hbar^2}{(m_e^* + m_h^*) R^2} \quad (1.24)$$

Chapitre I : *Etude bibliographique : Les nano particules, une approche théorique*

La conséquence de la création de l'exciton, et de la paire électron-trou libre est que le spectre d'absorption des nanocristaux semi-conducteurs a gap direct contient un pic de résonance prononcé à l'énergie :

$$h\nu = E_g - E^*_{Rydberg} \tag{1.25}$$

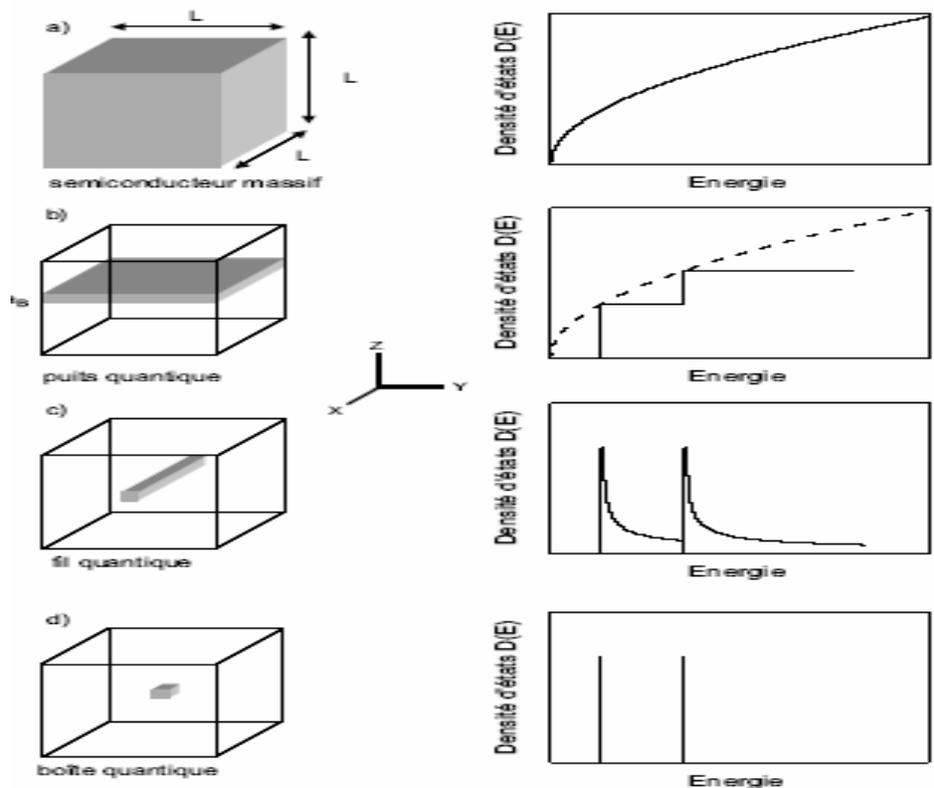
Avec ν la fréquence et l'énergie de **Rydberg**, est définie par :

$$E^*_{Rydberg} = \frac{e^2}{2\epsilon R_B} \tag{1.26}$$

L'énergie de **Rydberg** est plus petite que l'énergie thermique $K_B T$ ($E^*_{Rydberg} \ll K_B T$). Quand le rayon de la particule avoisine le rayon de l'exciton **de Bohr** R_B , il apparaît un confinement quantique et des bandes discrètes. [9] [19] [20]

Quand la taille des nano particules est plus petite que la longueur d'onde de **De Broglie**, les électrons et les trous sont confinés dans l'espace. Des dipôles électriques se créent et des niveaux d'énergie électronique discrets se forment dans tout le matériau. Quand on diminue les dimensions, l'énergie séparant entre les niveaux adjacents augmente, comme une particule dans une boîte. La figure I.29 schématise la discrétisation de la configuration électronique des films minces, des nano fils et des nano particules (ou quantum dot **QD**), qui est très différente du matériau massif. [8]

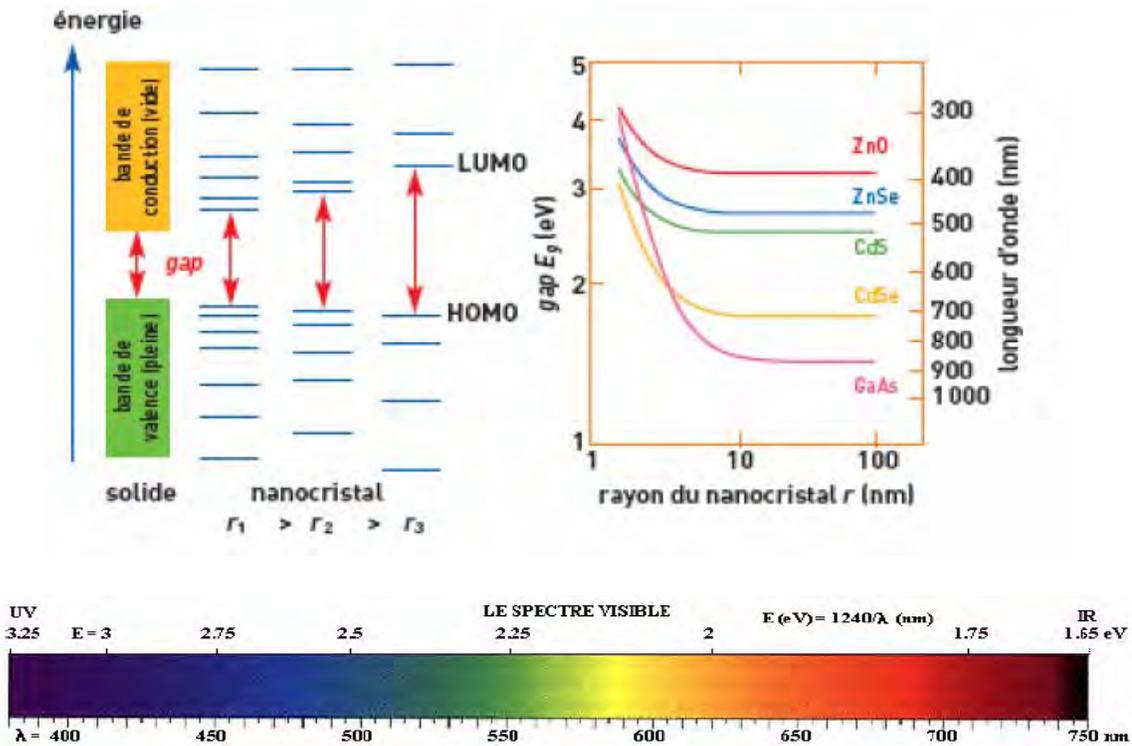
• **Figure (I.29) :**
Schéma illustrant la discrétisation des niveaux d'énergie quand la taille diminue. [21]



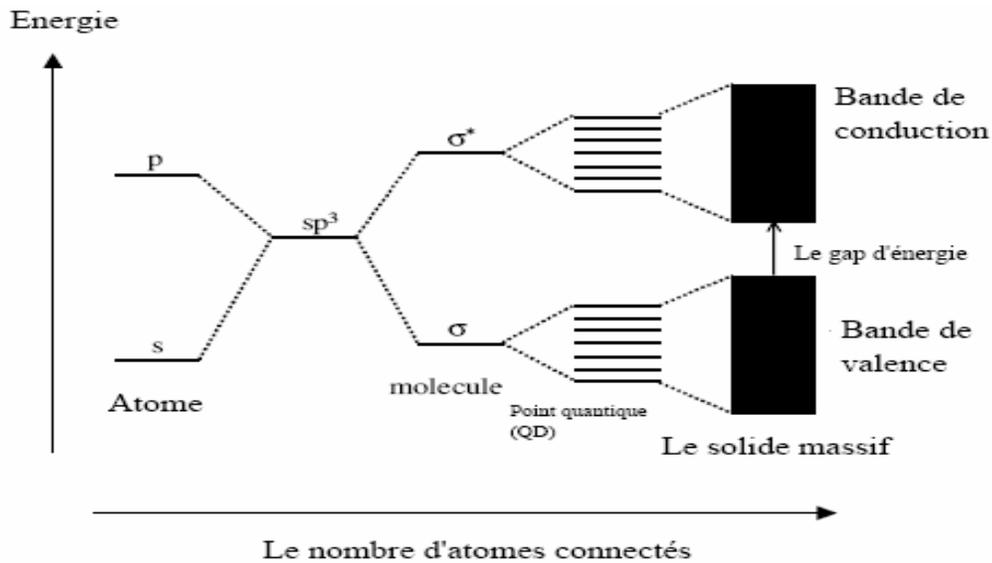
Chapitre I : Etude bibliographique : Les nano particules, une approche théorique

Lorsque des matériaux semi-conducteurs sont préparés sous forme de grains nanométriques des effets quantiques apparaissent du fait de leurs faibles dimensions. Éclairés en ultraviolet ces nanocristaux émettent de la lumière dont la couleur varie en fonction de leurs tailles. Il devient ainsi possible de fabriquer toute la palette des couleurs. Dotés de cette propriété, les nanocristaux des semi-conducteurs, souvent appelés **quantum dots (QD)**, peuvent par exemple être utilisés comme marqueurs luminescents de systèmes biologiques (suivit de l'évolution du processus biologique dans les cellules vivantes), d'objets précieux ou de produits commerciaux. [7]

La diminution de la taille de la particule à quelques nanomètres conduit à la situation atypique, l'exciton est plus grand que les dimensions du cristal. Pour pouvoir pénétrer dans le nano cristal, les porteurs doivent accepter une énergie cinétique plus élevée, ce qui conduit à une augmentation du gap et à un confinement des niveaux énergétiques en valeurs discrètes « le confinement quantique ». En raison de cette diminution de la taille, la structure énergétique passe d'une structure de bande, à une structure à niveaux discrets. C'est pourquoi la description des nanocristaux à l'aide de la théorie des orbitales moléculaires peut être plus appropriée, en utilisant les termes **HOMO** (orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie), et **LUMO** (orbitale moléculaire vide de plus basse énergie), au lieu de bande de valence et bande de conduction. L'ambiguïté de ces termes montre que les propriétés des nanocristaux sont intermédiaires de celles du matériau massif correspondant et des molécules isolées. Suivant le type du matériau semi-conducteur utilisé, on peut couvrir une large gamme d'énergie de gap, ce qui correspond à une gamme spectrale allant du proche infrarouge au proche ultraviolet, tout cela est illustré aux figures I.30 et I.31. [22]



- Figure I.30 : Variation du gap en fonction du rayon, de différents nanocristaux semi conducteurs. [7]



- Figure I.31 : Variation des niveaux d'énergie électronique, en fonction des liaisons atomiques [2].

Deuxième Chapitre :

*Les méthodes de synthèse, de
stabilisation et de
caractérisations des
nanoparticules.*

I. Introduction sur la synthèse :

Depuis plusieurs décennies, un effort important de la recherche sur les nanomatériaux est consacré au développement et à l'amélioration des méthodes de synthèse. En effet, l'obtention de matériaux de taille et de forme contrôlées à l'échelle nanométrique, est un pré-requis nécessaire à de nombreuses applications dans des domaines aussi variés que l'électronique (stockage de l'information...), l'optique (effet laser...), la catalyse ou bien encore la médecine (marquage cellulaire, ...).

De nombreuses méthodes de synthèse aussi bien physiques que chimiques, ont été développées, pour permettre l'obtention de tels matériaux. Les méthodes physiques dites « **top-down** », sont basées sur la décomposition d'un matériau massif afin d'en réduire la taille.

L'approche **top-down** comprend : le crénelage et l'attrition ou le broyage, le trempage répété et la lithographie. Avec l'attrition ou le broyage on peut fabriquer des nano particules dont le diamètre varie d'une dizaine à plusieurs centaines de nanomètre. Cependant, les nano particules produites par le broyage ont une distribution en taille relativement grande et une variété de formes géométriques de la particule. En plus, ils peuvent contenir une quantité considérable d'impuretés provenant du moyen de broyage ou les défauts de broyage. [8]

Les méthodes chimiques dites « **bottom-up** » ; quant à elles, sont plus aisées à mettre en oeuvre et consistent à faire croître les particules, en utilisant des molécules comme entités de départ. Les principales voies utilisées sont la réduction de sels métalliques, ou la décomposition de précurseurs inorganiques. Une particularité de ces techniques reste tout de même la présence de molécules des stabilisants autour des particules, n'offrant pas une surface « nue ». Les particules obtenues sont des matériaux hybrides, constitués d'un coeur inorganique habillé par une couche de molécules organiques (la coquille). La présence de molécules organiques en surface des nano particules, va en assurer **la stabilisation** par encombrement stérique; ou par répulsions électrostatiques. De plus, ce matériau hybride pourra être manipulé aussi bien en milieu aqueux qu'organique, en fonction des molécules greffées sur sa surface (la fonctionnalisation).

Les particules d'oxydes métalliques peuvent être obtenues directement par l'une de ces méthodes, ou bien après oxydation des particules métalliques déjà formées. La stabilité de la plupart des particules d'oxydes métalliques dans des conditions standard de pression et de température, permet d'envisager leur utilisation directe dans de nombreux domaines, sans avoir recours à un traitement à posteriori, tel que leur enrobage par un matériau isolant. [23]

Chapitre II : Les méthodes de synthèse, de stabilisation et de caractérisation des nano particules.

Pour la synthèse des nano particules, l'approche **bottom-up** est de loin la plus populaire, où plusieurs méthodes sont développées. Par exemple, les nano particules sont synthétisés par la **nucléation homogène** à partir d'un liquide ou d'une vapeur, ou par la nucléation hétérogène sur les substrats. Les nano particules ou les points quantiques (**quantum dots**) peuvent aussi être préparés par la ségrégation de phase des matériaux désigner, à travers le recuit à haute température appropriée (comme pour les matrices de verre).

Les nano particules peuvent être synthétisées par le confinement des réactions chimiques, les processus de croissance et de nucléation dans un espace restreint tel que les micelles. Les variétés des méthodes ou des techniques de synthèse peuvent être groupées en deux catégories : l'approche d'équilibre thermodynamique et l'approche cinétique.

Dans l'approche thermodynamique le processus de synthèse consiste en :

- 🧩 La génération de sursaturation,
- 🧩 La nucléation
- 🧩 La croissance subséquente (la croissance qui s'effectue de façon continue).

Dans l'approche cinétique, la formation des nano particules, est accomplie par la limitation de la quantité du précurseur disponibles pour la croissance, comme cela est utilisé pour l'épitaxie par faisceau moléculaire, ou le confinement du processus dans un espace restreint comme pour la synthèse de l'aérosol ou la synthèse de micelle. Pour la fabrication des nano particules, obtenir une petite taille n'est pas la seule exigence. Pour n'importe quelle application pratique, les conditions de traitements doivent être contrôlées, de telle manière que les nano particules résultantes auront les caractéristiques suivantes :

- (i) La taille identique de toutes les particules (aussi appelée à monotaille ou avec une distribution en tailles uniformes ou monodispersées en taille),
- (ii) La forme ou la morphologie identique,
- (iii) La composition chimique identique, et la structure cristalline désirée entre les différentes particules et pour les particules individuelles doivent être les même, pour le cœur et la composition chimique de la surface,
- (iv) La dispersion individuelle ou **la monodispersion**, c'est-à-dire pas d'agglomération (ou pas de coagulation ni de floculation). [8]

Il existe de nombreux exemples de nano particules, allant de cellule à base de métaux (**Ag, Au**), via les semi-conducteurs élémentaires (**Si**) et composés, jusqu'aux oxydes (**TiO₂**). Dans ce mémoire un intérêt particulier pour les nano particules semi-conducteurs **II-VI**, c. à d. des semi-conducteurs constitués d'éléments ayant deux électrons de valence (la colonne **12**

Chapitre II : Les méthodes de synthèse, de stabilisation et de caractérisation des nano particules.

du tableau périodique), et les calcogènes ayant six électrons de valence (la colonne 16), et plus précisément les nano particules de ZnO. Le **tableau II.a** récapitule quelques types de nano particules avec des exemples de leurs propriétés les plus remarquables. [22].

| Type de nanoparticule | Exemple | Particularité |
|------------------------------|--|--|
| Semi-conducteur élémentaire | Si, Ge | Absorption et émission dans le visible et le proche infrarouge |
| Semi-conducteur II-VI | ZnSe, CdSe, CdS | Absorption et émission dans l'UV-visible |
| Semi-conducteur III-V | InP, InAs, GaAs | Absorption et émission dans le visible et le proche infrarouge |
| Semi-conducteur VI-VI | PbSe, PbS | Absorption et émission dans l'infrarouge |
| métaux | Cu, Ag, Au, | Plasmon de surface |
| | Co, Fe, Ni, | Propriétés magnétiques |
| | Pd | Propriétés catalytiques |
| Bi-métallique (alliages) | FePt, CoPt ₃ | Propriétés magnétiques |
| Oxydes métalliques | TiO ₂ , ZnO, SnO ₂ | Absorption UV |
| Oxydes de terres rares dopés | Gd ₂ O ₃ :Eu ⁺² | Emission |

- **Tableau (II.a) : Quelques types de nano particule. [22]**

II. Méthodes de synthèse des nano particules :

II.1. Synthèse en phase liquide :

La préparation d'une solution colloïdale de nano particules, se fait par synthèse chimique en phase liquide. Ce type de synthèse se classe selon deux grandes catégories :

1. Synthèse à température ambiante : Les nano particules sont précipitées en milieu aqueux, soit en présence de stabilisants, soit dans des micelles inverses :

- ❖ Dans le premier cas, les nano particules sont formées dans une solution aqueuse homogène contenant les réactifs appropriés et les ligands ou polymères stabilisants, ces derniers se lient à la surface de la nano particule et la stabilisent, en produisant un encombrement stérique et/ou une répulsion électrostatique.
- ❖ Dans le deuxième cas, la synthèse est réalisée dans un système composé d'eau, d'huile et de surfactant. Le surfactant est une molécule amphiphile (c.-à-d. qui possède une partie polaire (hydrophile) et une partie apolaire (hydrophobe)). Pour des raisons thermodynamiques, les molécules de surfactant s'assemblent en solution pour former

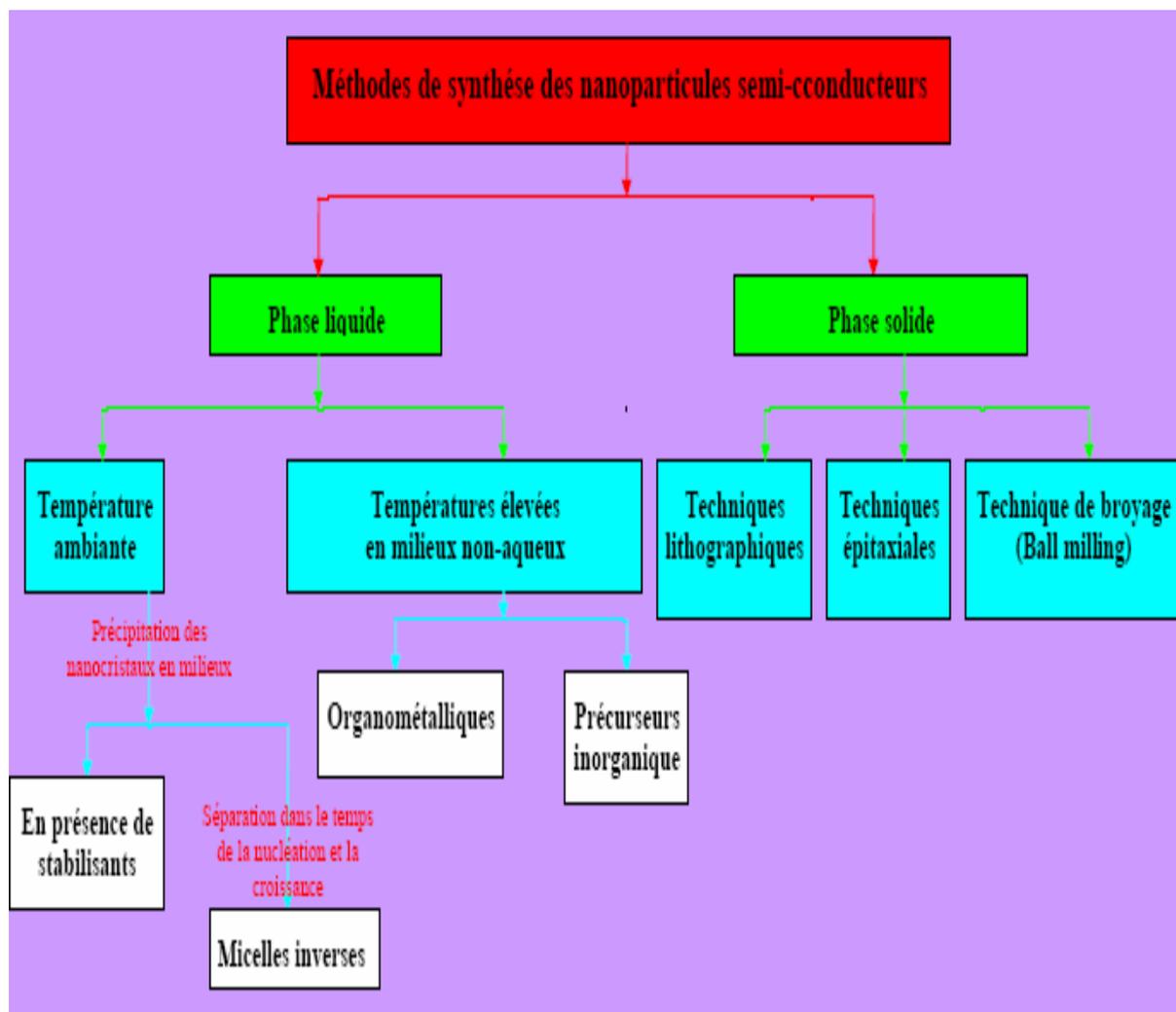
des agrégats appelés micelles inverses : il s'agit de gouttelettes d'eau emprisonnées par le surfactant dans de l'huile, qui font office de microréacteurs pour la synthèse de nano particules. Aucun ligand n'est nécessaire pour éviter l'agglomération des particules, car les surfactants et l'huile forment une carapace de protection pour chaque nano particule.

Ces deux méthodes utilisent une approche expérimentale simple, mais elles présentent néanmoins un inconvénient : la dispersion en taille des nano particules dépasse généralement les **15 %**.

2. Synthèse à haute température : elle se réalise en milieu non aqueux en se basant sur la séparation dans le temps de la nucléation et de la croissance des nano particules. On utilise soit des précurseurs organométalliques (synthèse organométallique), soit des complexes de précurseurs inorganiques (synthèse par précurseurs inorganiques).

- ❖ dans le premier cas, la nucléation se fait par l'injection rapide des réactifs (un précurseur organométallique et un précurseur chalcogène approprié), dans un solvant coordonnant à haute température. La concentration de précurseurs dans le milieu réactif augmente alors au-dessus du seuil de nucléation (sursaturation). La nucléation réduit immédiatement la sursaturation et, par la suite, aucun germe ne se forme. Dans le cas de figure idéale, tous les germes de cristaux sont formés au même moment et subissent une croissance identique, jusqu'à ce que les précurseurs de la solution soient consommés. A ce stade de la réaction, il est possible d'effectuer des injections successives de précurseurs pour augmenter la taille moyenne des nano particules.
- ❖ dans le deuxième cas, le principe est identique à la synthèse organométallique, à la différence que les précurseurs utilisés sont des composés inorganiques tels que des oxydes ou des sels de métaux.

Ces deux types de synthèse offrent de multiples possibilités, puisqu'il existe une grande variété de systèmes précurseurs/solvants coordonnants, dont les interactions peuvent être modulées, pour obtenir les meilleures conditions de synthèse. [21]. La **figure II.1** schématise et récapitule quelques méthodes de synthèse de nano particules semi-conducteurs déjà discutés.



• **Figure (II.1) : Schéma de quelques méthodes de synthèse. [22]**

II.1.a) Synthèse des nano particules semi-conductrices non oxydes et oxyde :

a.1) Synthèse par la pyrolyse de précurseur(s) organométallique(s) :

La synthèse par la décomposition de précurseur(s) organométallique(s) a d'abord été développée dans les équipes de **M. Bawendi, P. Alivisatos et P. Guyot-Sionnest** puis s'est perfectionnée afin de fournir des particules sphériques dont la dispersion en taille est faible, généralement inférieure à 5 %. [7]

Généralement, les nano particules semi- conductrices non oxydes sont synthétisées par la pyrolyse de précurseur(s) organométallique(s), dissout dans des dissolvants d'anhydrite à des températures élevées dans un environnement fermé, en présence de polymère stabilisateur ou matériau de couverture. Dans la synthèse des nano particules semi-conductrices, les polymères sur la surface sont généralement nommés les polymères stabilisateurs. Les

Chapitre II : Les méthodes de synthèse, de stabilisation et de caractérisation des nano particules.

matériaux de couverture sont reliés à la surface des nano cristallites par une liaison covalente par exemple. La formation des nano cristallites semi-conductrices monodispersées est généralement réalisée par les approches suivantes :

- ✚ **Premièrement**, une nucléation temporaire discrète est atteinte, par une augmentation rapide de la concentration du réactif à injection, donnant une sursaturation abrupte.
- ✚ **Deuxièmement**, la maturation d'**Ostwald** qui favorise durant l'augmentation de la température la croissance des grandes particules aux dépens des petites particules, réduisant ainsi la distribution en taille.
- ✚ **Troisièmement**, la précipitation sélective en taille est appliquée pour augmenter d'avantage l'uniformité en taille. [8]

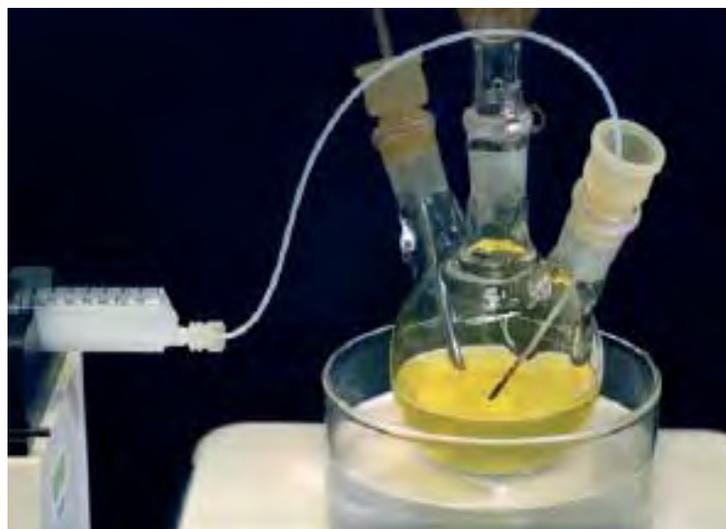
Murray et ses collaborateurs ont développé une méthode consistant à injecter une solution contenant le précurseur organométallique dans un solvant organique à reflux, en présence du ou des stabilisants (voir les figures II.2, 3 et 4) qui schématisent le principe de cette méthode. [4] [7] [23]

- **Figure (II.2) :**
Schéma de la méthode de synthèse développée par Murray et ces collaborateurs
[23]



La (figure II.3) : montre la synthèse de nano cristaux de semi-conducteurs, où est effectué un enrobage de nano cristaux de CdSe par une coquille de ZnSe/ZnS pour améliorer leurs propriétés optiques. [7]

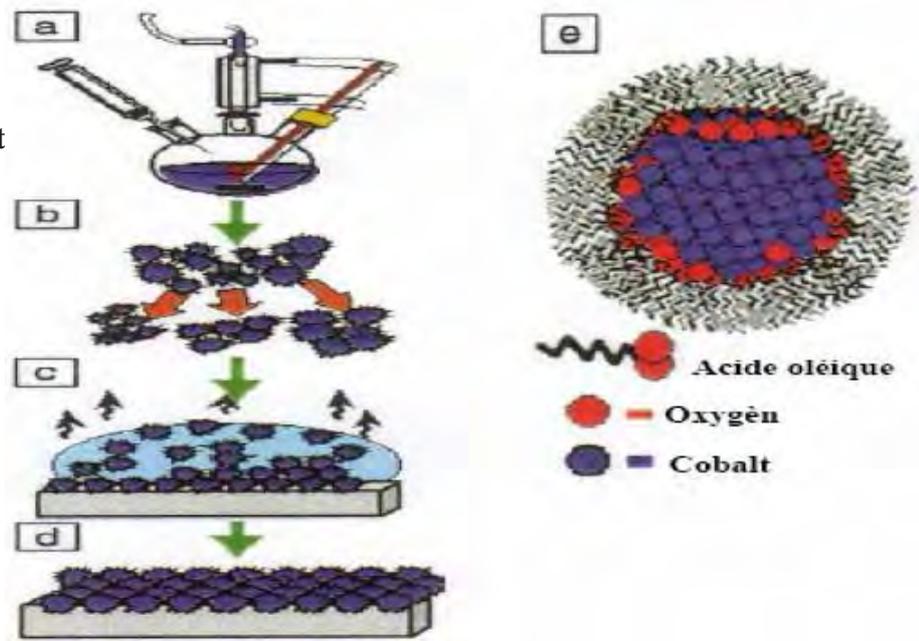
- **Figure (II.3) :**
Synthèse de nanocristaux de semi-conducteurs. [7]



Chapitre II : Les méthodes de synthèse, de stabilisation et de caractérisation des nano particules.

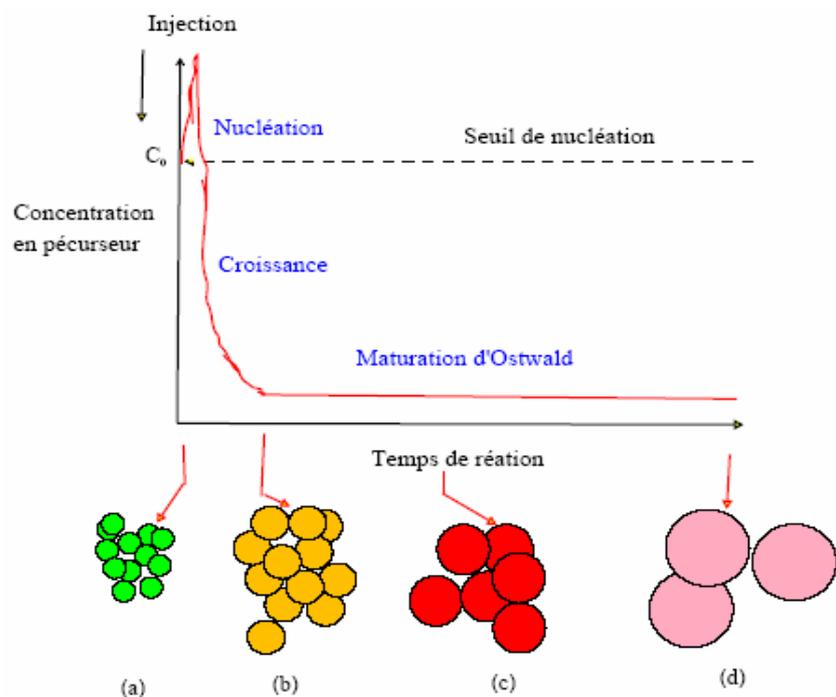
La (figure II.4) : montre un schéma représentant : (a) des nano particules synthétisés par des méthodes en phases liquide à haute température, (b) la précipitation sélective de la taille, utilisée pour uniformiser la distribution en taille des nano particules, (c) l'auto assemblage des nano particules, (d) la formation d'ensembles de nano particules ordonnés, et (e) modèle d'une nano particule cœur-coquille par stabilisant organique (surfactant). [4]

- **Figure (II.4) :**
Schéma représentant les étapes de la synthèse. [4]



A La (**figure II.5**) la synthèses des nano particules comporte les étapes suivantes : (a) et (b) nucléation homogène des germes initiés par l'injection rapide des précurseurs. (c) croissance des germes en consommant les précurseurs en solution. (d) puis finalement la croissance par dissolution des germes plus petits (Maturation d'Ostwald) et saturation. [22]

- **Figure (II.5) :**
Les étapes de la synthèse des nano particules.
[22]



a.2) Synthèse des nano particules semi-conductrices oxydes :

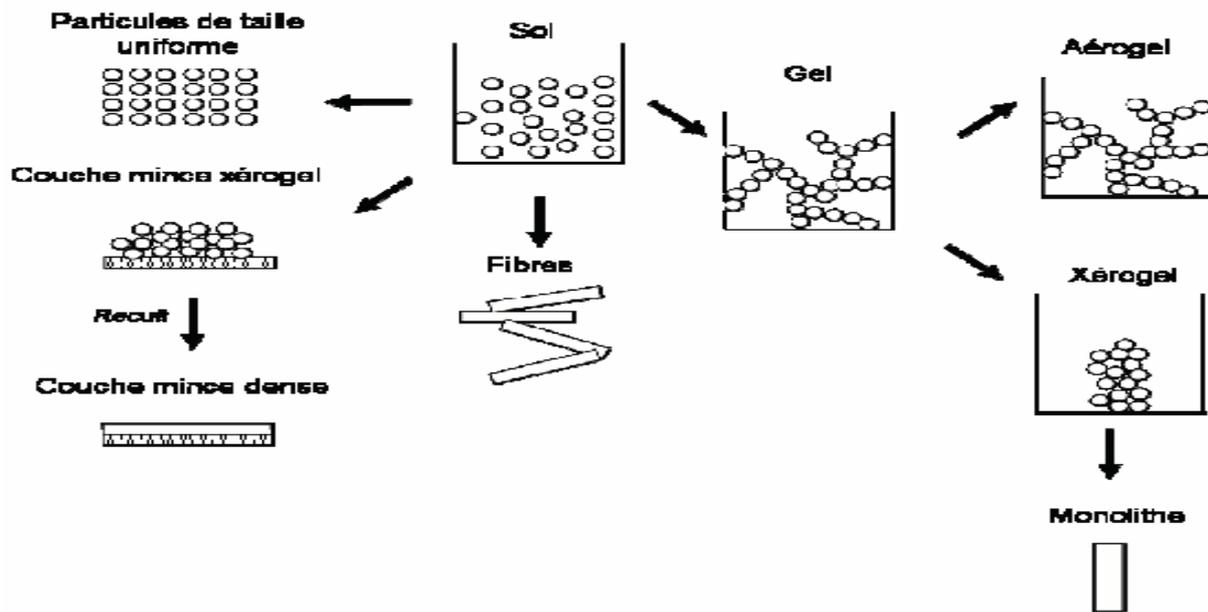
Comparés à la synthèse des nano particules non oxydes, les approches utilisées dans la fabrication des nano particules oxydes sont moins élaborées, et il y a moins de stratégies générales définies pour la réalisation de distribution monotaille. Bien que toutes les considérations fondamentales, incluent un éclatement de la nucléation homogène et la croissance subséquente contrôlée par la diffusion sont applicables aux systèmes oxydes, les approches pratiques varient notablement d'un système à un autre.

La réaction et la croissance dans la formation des nano particules oxyde sont plus difficiles à manipuler, comme les oxydes sont en général thermiquement et chimiquement plus stables que la plupart des semi-conducteurs et des métaux. Par exemple, La maturation d'**Ostwald** est appliquée pour la synthèse des nano particules oxydes pour réduire la distribution en taille; le résultat est moins efficace que pour d'autres matériaux. L'exemple des colloïdales oxyde les plus étudiés et bien établis sont les colloïdales de verre et une variétés de nano particules oxydes sont étudiées. Généralement les particules oxydes dans les dispersions colloïdales, sont synthétisés par le processus **sol-gel**. Ce processus est généralement utilisé dans la fabrication d'une variété de nano structures cœur-coquille. Avant d'étudier les approches générales pour la synthèse des nano particules oxydes, on étudiera en premier lieu le processus **sol-gel**. [8]

II.1. b) Introduction au processus sol-gel :

Historiquement, le procédé **sol-gel** est apparu dès le milieu du **19^{ème} siècle**. **J. J. Ebelmen** montre que sous l'action d'une atmosphère humide, un ester silicique se solidifie en une masse transparente. En particulier, l'hydrolyse en milieu acide d'alcoxydes de silicium (Si(OR)_4 où R est un groupement alkyle) conduit à la formation d'oxydes de silicium **SiO₂**, présentant une très bonne transparence optique. En **1939**, un premier brevet est déposé par la société **Schott Glaswerke** sur le dépôt de films minces sur le verre par trempage. L'industrie commence alors à développer ce type de matériau sous forme de couches minces, plus faciles à mettre en forme et présentant un temps de séchage rapide contrairement aux gels massifs, appelés xérogels. En effet, cette mise en forme permet d'éviter les problèmes classiques de fissuration du gel lors du séchage. Ainsi, des revêtements de silice par étalement de solutions colloïdales d'acide silicique sur une plaque de verre, ont été élaborés par la compagnie allemande **Scott & Genossen**.

Dans les années **1950-1960**, le procédé **sol-gel** permet de synthétiser de nombreux matériaux céramiques à base d'oxydes d'aluminium, de silice, de titane ou de zirconium dont la fabrication était impossible avec les méthodes traditionnelles d'élaboration de céramiques. Depuis une vingtaine d'années, ils suscitent un intérêt croissant car le contrôle des différentes étapes allant du précurseur au matériau permet d'élaborer des matériaux sur mesure, avec une grande variété de mise en forme, la figure II.6 illustre les différents étapes de la méthode sol-gel. [24]



• **Figure II.6 : Les différents étapes de la méthode sol-gel. [24]**

Le processus **sol-gel** est une voie chimique humide, pour la synthèse de dispersions colloïdales des matériaux : hybrides organiques et inorganiques, les particules oxydes et hybrides a base d'oxydes. A partir de telles dispersions colloïdales, on peut facilement préparer : des poudres, des fibres, des couches minces et monolithe. Bien que la fabrication de différents formes de produits finaux demandent quelques considérations spécifiques, les approches générales et fondamentales dans la synthèse des dispersions colloïdales sont les mêmes. Les processus **sol-gel** offrent beaucoup d'avantages, comme : les faibles températures de traitement et l'homogénéité au niveau moléculaire. Ce processus est particulièrement très utilisé dans la fabrication : des oxydes métalliques complexe, des matériaux hybrides organique–inorganique sensibles à la température et thermodynamiquement défavorables ou les matériaux métastables.

Chapitre II : Les méthodes de synthèse, de stabilisation et de caractérisation des nano particules.

Un processus **sol-gel** typique, consiste en l'hydrolyse et la condensation de précurseurs : les précurseurs peuvent être soit un métal alkoxydes, ou les sels inorganiques ou organiques. Les dissolvants organiques ou aqueux doivent être utilisés pour dissoudre les précurseurs, et les catalyses sont souvent ajoutées pour favoriser l'hydrolyse et les réactions de condensation :

L'hydrolyse :



La condensation :

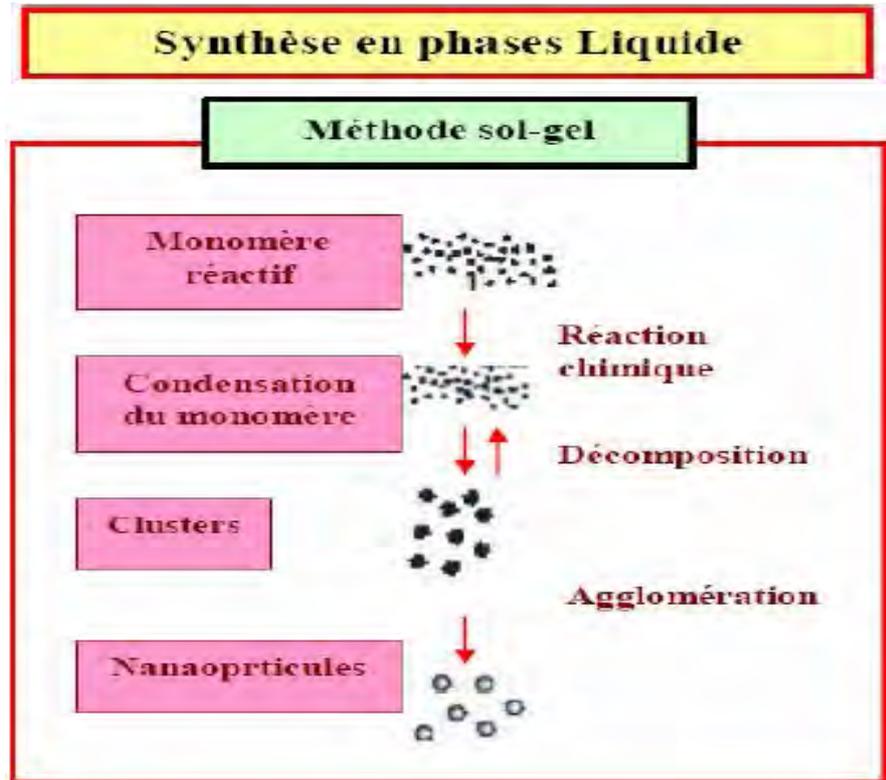


Les nano particules dispersées **dans une matrice de verre**, peuvent être bien synthétisées à travers le processus **sol gel**. Pour cela il y a deux approches :

- (i) Le mélange de la dispersion colloïdale pré synthétisée, avec la matrice sol avant la gélification, et
- (ii) Produire initialement un sol homogène contenant les ions désirés, pour la formation des nano particules et ensuite le recuit du produit solide a des températures élevées.

Par exemple, les verres de silicium dopés avec **Cd_xZn_{1-x}S**, sont préparés par l'hydrolyse et la polymérisation de tétraethoxysilane, Si(OC₂H₅)₄, **TEOS**, l'acétate de cadmium, Cd(CH₃COO)₂.2H₂O, l'acétate de zinc, Zn(CH₃COO)₂.2H₂O dans le dimethylsulfoxide (**DMSO**), qui sert à la fois comme dissolvant et comme précurseur de soufre. Initialement, les précurseurs de cadmium et de zinc sont dissous dans le **DMSO**. Lorsque la solution homogène est atteinte, le **TEOS** et l'eau sont ajoutés. Le mélange est chauffé au reflux à **80°C** pendant **2jours**. Les gels secs sont initialement traités par chauffage à **350°C** à l'air pour éliminer les organiques résiduelles et aussi chauffé une autre fois à **500** et **700°C** dans l'azote pendant **30min** pour chaque température. Les gels sont moins colorés ou transparentes avant leur cuisson à des températures élevées, indiquant ainsi la phase de verre homogène en absence de nano particules de **Cd_xZn_{1-x}S**. Les verres deviennent jaune, quand ils sont chauffés à **500°C** dans l'azote, indiquant ainsi la formation de nano particules de **Cd_xZn_{1-x}S**. [8]. La (figure II.7) schématise la méthode **sol-gel**.

• **Figure (II.7) :**
Schéma de la
méthode sol-gel.



II.1. c) Synthèse des nano particules confinées cinétiquement :

La croissance contrôlée cinétiquement, est de confiner la croissance spatialement de sorte que la croissance s'arrête quand la quantité limitée des matériaux de source est consommée, ou l'espace disponible soit rempli. Beaucoup de confinements spatiaux sont établies pour la synthèse des nano particules. En générale, le confinement spatial peut être divisé en plusieurs groupes parmi eux :

- ✚ Les gouttelettes de liquide dans la phase en gaz, comprenant la synthèse aérosol et la pyrolyse par évaporation (ou pulvérisation),
- ✚ Les gouttelettes de liquide dans le liquide, telles que les micelles et la synthèse par microémulsion (c'est une émulsion dont les particules sont dispersés sans apport d'énergie externe mais seulement par l'agitation thermique). [8]

c.1) Synthèse à l'intérieur des micelles ou dans les microémulsions :

La synthèse des nano particules, peut être réalisée par le confinement des réactions dans un espace restreint. L'exemple de cette méthode est illustré par la synthèse des nano particules, à l'intérieur des micelles ou dans la microémulsion :

Dans la synthèse des micelles, les réactions se déroulent entre les réactifs qui sont disponibles seulement à l'intérieur de la micelle et la croissance de la particule s'arrête quand les réactifs sont consommés. On donne ci-dessous, un bref descriptif de la formation des

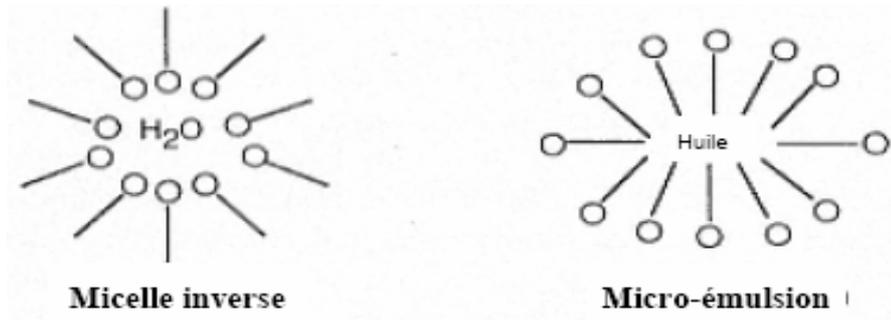
Chapitre II : Les méthodes de synthèse, de stabilisation et de caractérisation des nano particules.

micelles : quand les surfactant (ou les agents tensioactifs) ou les blocs de polymères se constituent elles sont séparées en deux parties l'une hydrophile et l'autre hydrophobique, sont dissoutes dans un dissolvant, elles s'auto-assemblent préférentiellement aux interfaces air/soluté ou entre la solution hydrocarboné/soluté. La partie hydrophile est tournée vers le soluté, quand la concentration des surfactant (ou les agents tensioactifs) ou les blocs de polymères excèdent un niveau critique, ils s'auto-assemblent de telle manière qu'ils forment des micelles. Les surfactant (ou les agents tensioactifs) ou les blocs de polymères, résideront à l'interface séparant la solution hydrocarboné et le soluté.

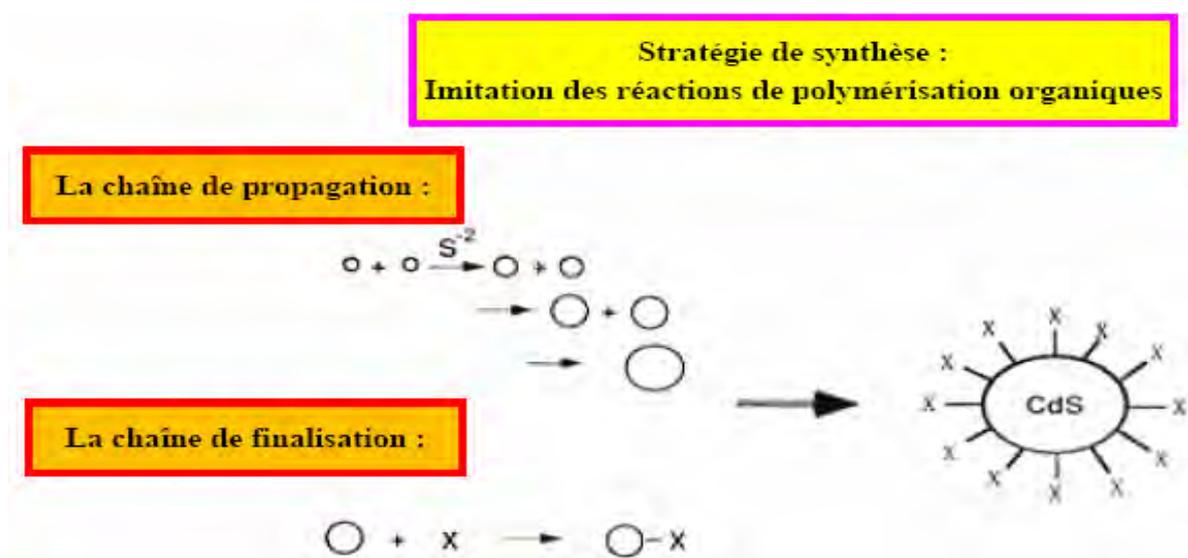
La microémulsion est la dispersion de fines gouttelettes de liquide de la solution organique dans le soluté. Un tel système de microémulsion, peut être utilisé pour la synthèse des nano particules. Les réactions chimiques peuvent avoir lieu, soit à l'interface entre les gouttelettes organiques et le soluté (quant les réactifs sont introduits séparément dans deux solutions qui ne se mélangent pas) ou à l'intérieur des gouttelettes organiques, quand tous les réactifs sont dissous dans les gouttelettes organiques. [8] La **figure II.8** schématise la méthode des micelles et respectivement les **figures II.9 et II.10** schématisent la micelle inverse et la microémulsion, ainsi que la stratégie de synthèse. [10]

- **Figure II.8 :**
Schéma de la
méthode des micelles.





• Figure II.9 : Schéma de la micelle inverse et la microémulsion. [10]



• Figure II.10 : Stratégie de synthèse. [10]

c. 2) Synthèse par la méthode aérosol :

La formation des nano particules par la méthode aérosol, diffère des autres méthodes sur plusieurs aspects :

- ✚ **Premièrement**, la méthode aérosol peut être considérée comme une approche **top-down**, comparée à d'autres méthodes, qui sont une approche **bottom-up**.
- ✚ **Deuxièmement**, les nano particules peuvent être polycristallines
- ✚ **Troisièmement**, les nano particules préparées ont besoin d'être collectées et re-dispersées pour beaucoup d'applications.

Dans cette méthode, un précurseur liquide est initialement préparé. Le précurseur peut être simplement un mélange de solution d'éléments bien choisis, ou une dispersion colloïdale. A l'aide d'un tel précurseur liquide on fabrique un aérosol liquide, c.-à-d. la dispersion de gouttelettes de liquide uniformes dans le gaz, qui peut simplement se solidifier à travers

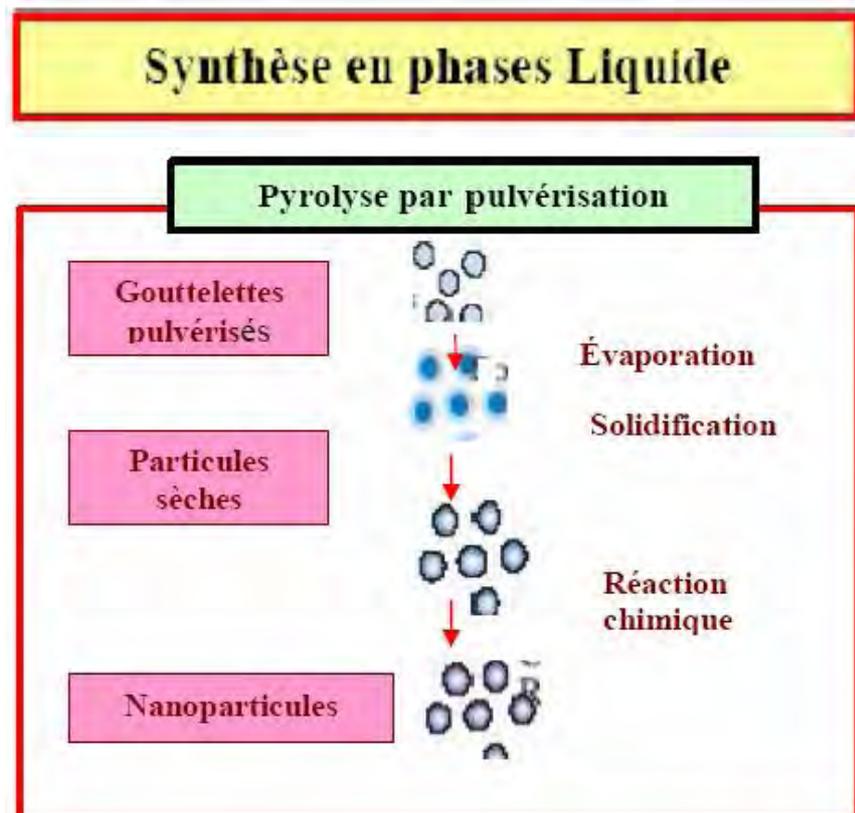
l'évaporation du solvant, ou réagir d'avantage avec les produits chimiques qui se trouvent dans le gaz. Les particules résultantes sont sphériques, et leur taille est déterminée par la taille des gouttelettes du liquide initial et la concentration du solide. La technique aérosol, peut aussi être utilisée dans la préparation des colloïdales de polymères. [8]

c.3) Pyrolyse par pulvérisation :

La pyrolyse par pulvérisation est basée sur la préparation d'une solution, ce processus est largement utilisé dans la préparation de poudres de métal et d'oxydes de métal. Le processus peut être décrit simplement par la transformation de gouttelettes d'un liquide de taille de l'ordre du micron, d'un précurseur ou d'un mélange de précurseurs dans les particules solides à travers le chauffage. En pratique la pyrolyse par pulvérisation comporte plusieurs étapes :

- (i) La génération de gouttelettes d'un liquide de taille du micron d'un précurseur ou d'une solution précurseur,
- (ii) L'évaporation du solvant,
- (iii) La condensation du soluté,
- (iv) La décomposition et la réaction du soluté, et
- (v) Le frittage des particules solides. [8]

La **figure II.11** schématise la méthode de la pyrolyse par pulvérisation.



• **Figure (II.11) :**
Schéma de la pyrolyse par pulvérisation.

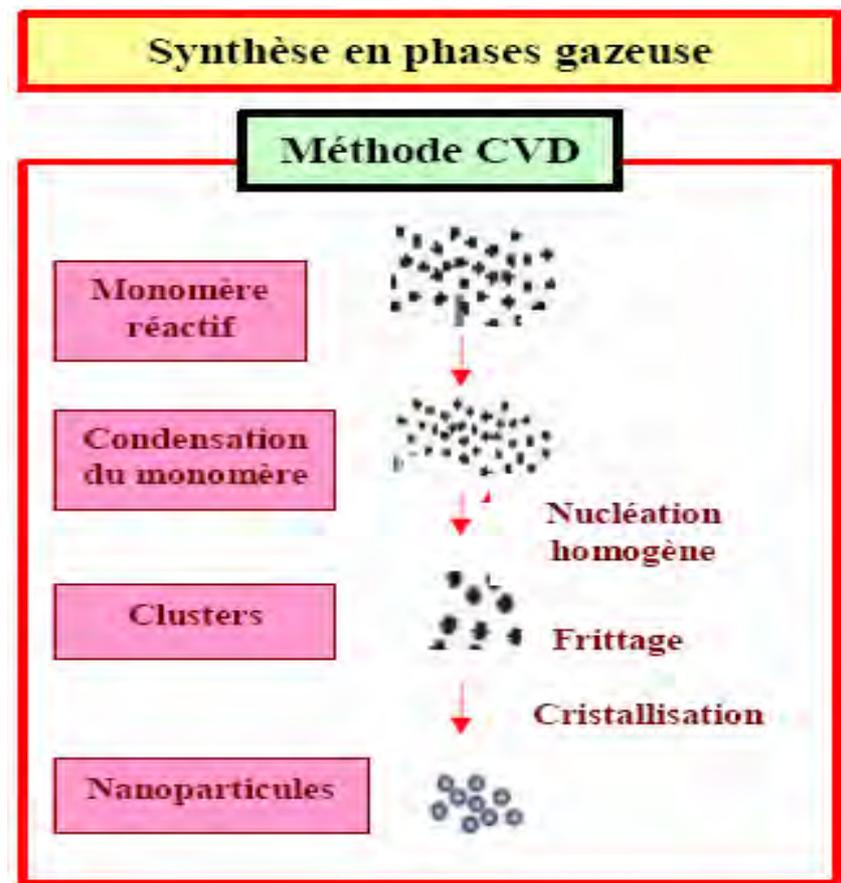
II.2. Synthèse en phase vapeur (ou gazeuse) :

Les nano particules peuvent aussi être synthétisées par les réactions en phase vapeur, suivant les mêmes mécanismes discutés dans la synthèse des nano particules au moyen de liquides. En général, la réaction et la synthèse sont exécutées à des températures élevées et sous vide. Le vide est nécessaire pour assurer une faible concentration des espèces en croissance afin de favoriser la croissance contrôlée par la diffusion. Les nano particules en croissance, sont normalement collectées dans un substrat porté à une température relativement faible. Évidemment, une petite fraction seulement de nano particules se fixe sur la surface du substrat. Par ailleurs, les nano particules qui se sont fixés, peuvent ne pas présenter la réelle distribution en taille des particules. C'est aussi difficile d'introduire un mécanisme stabilisateur durant la synthèse, pour éviter la formation d'agglomérations.

Malgré les défis précités, il a été démontré qu'une variété de nano particules peut être synthétisée par les réactions en phase vapeur. Par exemple, la technique d'agrégation de gaz, était employée pour la synthèse de nano particules d'argent de **2-3nm** de diamètre. Un autre exemple, est la production de particules de verre hautement dispersées, avec moins de **100nm** de diamètre, par la combustion du tetrachlorure de silicium dans une torche d'hydrogène. Il faut noter que les nano particules qui se forment à travers la nucléation homogène, et ensuite se déposent sur le substrat, peuvent migrer et s'agglomérer. On trouve deux types d'agglomération : l'un pour les particules sphériques à grande taille, et l'autre pour les particules en forme de flèche.

Les nano particules de **GaAs**, peuvent être synthétisées par la nucléation en phase vapeur homogène, par des précurseurs organométalliques. Le triméthyl gallium et AsH_3 sont utilisés comme précurseurs, et l'hydrogène est utilisé comme un gaz porteur aussi bien comme agent réducteur. La réaction et la nucléation se produisent à une température de **700°C**, à la pression atmosphérique. Les nano particules de **GaAs** sont collectées dans un film de carbone troué ou percé, porté à une température de **350°C**. Les nano particules sont composées par des cristaux singuliers à facettes, avec des diamètres allant de **10 à 20nm**. En plus, l'augmentation de la température de la réaction et de la nucléation, conduit à l'augmentation des tailles des particules. Toutefois, le changement de la température et de la concentration du précurseur, a une influence négligeable sur la morphologie des nano particules. [8]. La (**figure II.12**) schématise la méthode **CVD**.

- **Figure (II.12) :**
Schéma de la
méthodes CVD.



II.3. Synthèse en phase d'état solide :

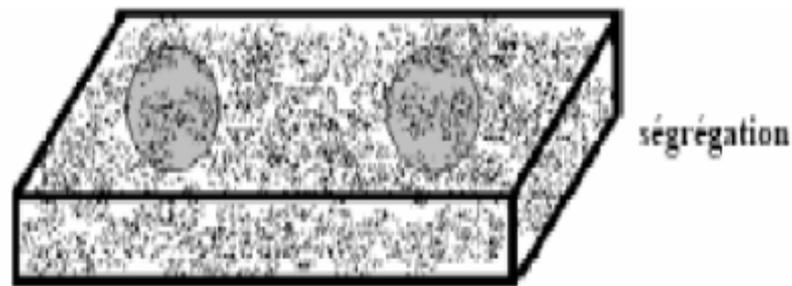
II.3.a) Synthèse par la ségrégation en phase d'état solide :

Les nano particules de métal et de semi-conducteurs dans les matrices de verre, sont généralement formées par la nucléation homogène à l'état solide : initialement, les précurseurs désirés du métal ou du semi-conducteur, sont introduits et distribués de façon homogène dans un liquide de verre en fusion à haute température durant la production du verre, avant de les trempés à la température ambiante. Le verre est ensuite recuit à une température au point de transition du verre, et maintenu pour une période de temps déterminée au préalable. Durant le recuit, les précurseurs de métal ou de semi-conducteurs, sont convertis en métal ou en semi-conducteur. On obtient ainsi des métaux ou des semi-conducteurs sursaturés, formant des nano particules à travers la nucléation et la croissance subséquente par la diffusion à l'état solide. Les verres homogènes, sont fabriqués par la dissolution de métaux en forme d'ions dans les verres en fusion, et rapidement refroidis à la température ambiante.

Les nano particules métalliques peuvent aussi se nucléer par les radiations : UV, les rayons X ou les rayons γ , si un ion sensible à la radiation est présent comme le cérium. La croissance subséquente des nucléons prend place, par la diffusion à l'état solide. Par exemple,

Chapitre II : Les méthodes de synthèse, de stabilisation et de caractérisation des nano particules.

les verres avec des nano particules d'or, d'argent et de cuivre peuvent tous être préparés avec une telle approche. Bien que les ions métalliques puissent être hautement solubles dans la fusion de verres ou dans les verres, les atomes métalliques ne sont pas solubles dans les verres. Quand ils sont chauffés à de hautes températures, les atomes métalliques ont besoin d'acquérir une diffusivité pour migrer à travers les verres, et former de façon subséquente des nucléons. Ces nucléons vont croître d'avantage, pour former des nano particules de tailles variées. Puisque la diffusion à l'état solide est lente, il est relativement facile d'avoir une croissance contrôlée par la diffusion, pour la formation de particules monodispersées en tailles. La **figure II.13** schématise du produit de la synthèse par ségrégation en phases solide. [8]



- **Figure II.13 : Schéma du produit de la synthèse par ségrégation en phases solide. [8]**

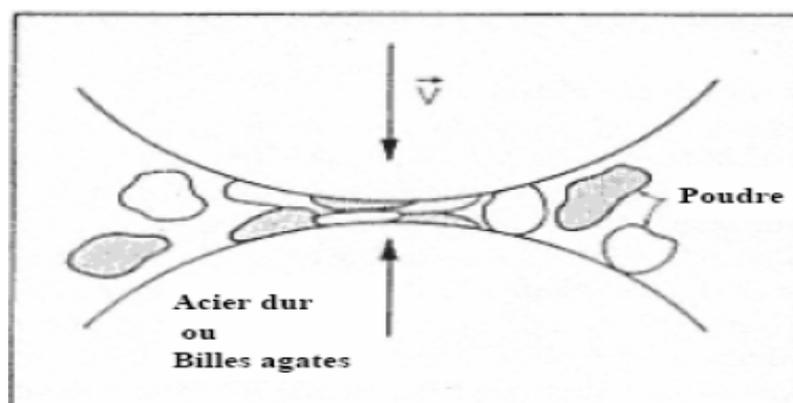
II.3.b) Synthèse par le broyage mécanique :

Le but du broyage est :

- La réduction de la taille de la poudre,
- Le mélange des matériaux, et
- Le changement de la forme des particules.

En pratique, on trouve une variété de machines de broyage : les broyeurs centrifuges, d'attritions, planétaires, etc. La procédure de base du broyage est illustrée à la **figure II.14**.

- **Figure II.14 : Schéma de la procédure de base du broyage mécanique. [10]**



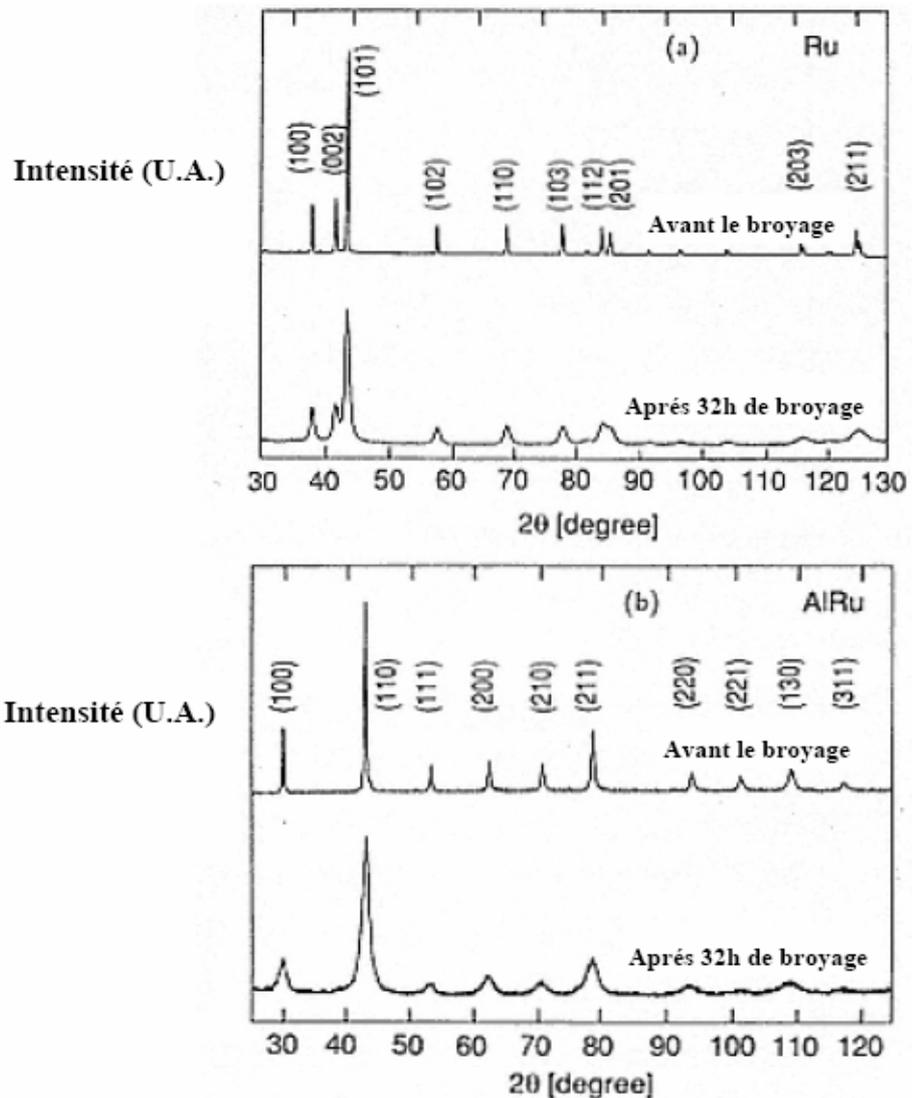
Chapitre II : *Les méthodes de synthèse, de stabilisation et de caractérisation des nano particules.*

La poudre avec un diamètre typique de 50µm avec un certain nombre de billes en agate, en acier dur ou couvertes par le carbure de tungstène, sont placés dans un récipient scellé et bien fermé et qui sera secoué ou agité violemment. Le rapport de la masse des billes à celle de la poudre est généralement de 5 à 10. L'inconvénient d'une telle procédure est que :

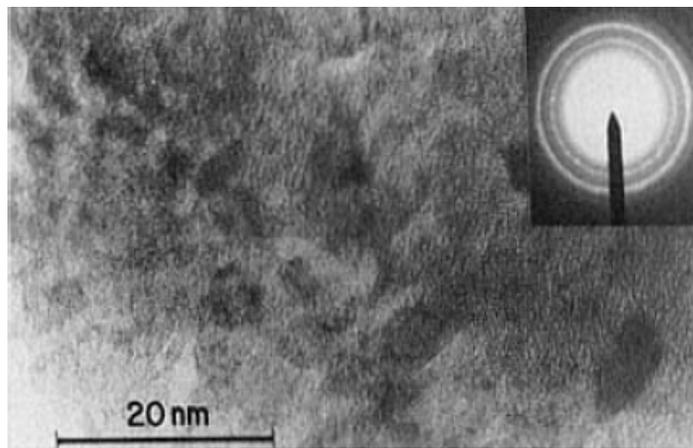
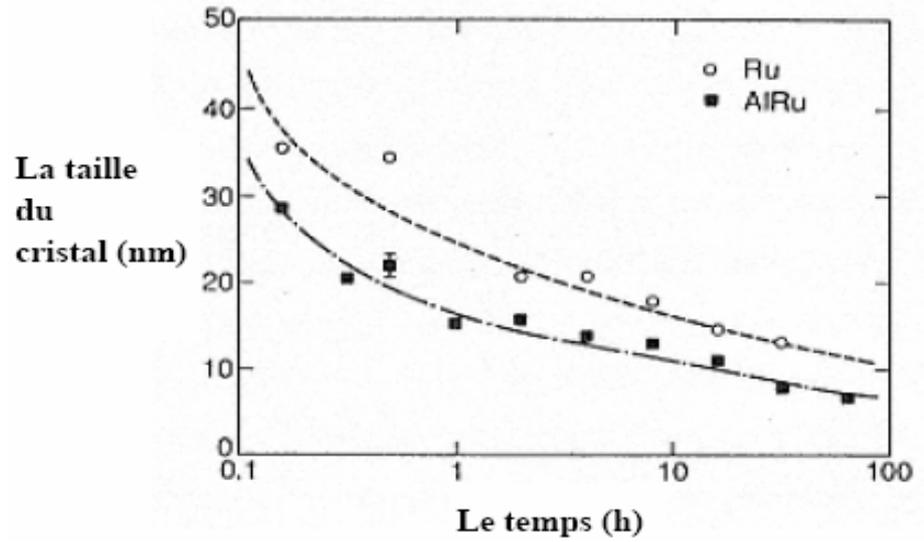
- ❖ Durant le processus de broyage, il y a une augmentation de la température due surtout aux collisions des billes avec le récipient qui peut atteindre **200°C**.
- ❖ La contamination de la poudre par les déchets de broyage tel que le fer par exemple, ainsi que l'oxygène et l'azote. Ces contaminations peuvent être minimisées par la réduction du temps de broyage, et surtout par l'utilisation de poudre la plus pure que possible ou en effectuant le broyage sous un gaz inerte.

En augmentant le temps de broyage, en prenant les précautions nécessaires pour la réduction de la contamination, et en travaillant avec un système de refroidissement adéquat, on peut obtenir des spectres **XRD**, qui montrent l'élargissement des pics de diffraction, en fonction du temps de broyage par la diminution de la taille de cristal. Tout cela, est illustré aux **figures II.15 à 18 [10]**.

• **Figure (II.15)**
Les spectres XRD,
Avant et après 32h
de broyage. [10]

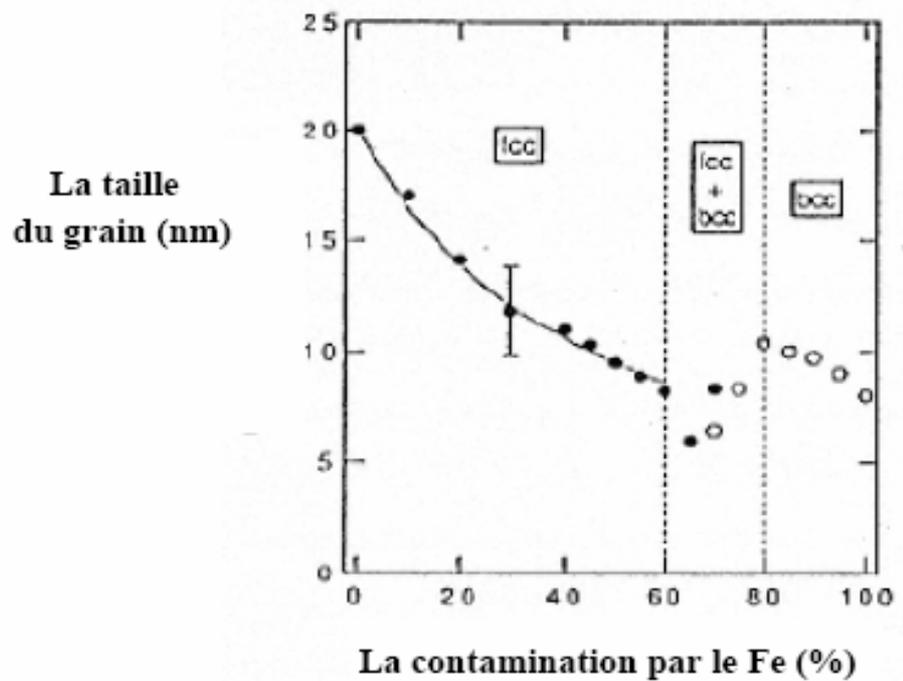


- **Figure (II.16) :**
La variation de la taille du cristal en fonction du temps de broyage. [10]



- **Figure (II.17) :** Photo TEM après 64h de broyage. [10]

- **Figure (II.18)**
Le pourcentage de Fe, en fonction de la taille du grain [10]



III. Introduction sur la stabilisation :

Avant d'entamer l'étude concernant la couverture et la stabilisation des nano particules, on a préféré mettre un ordre sur les idées, en faisant un petit rappel résumant les différentes étapes de la synthèse, jusqu'à la stabilisation en passant par les différentes étapes.

IV. Étapes principales de la synthèse :

IV.1. Nucléation et croissance :

La synthèse à haute température, repose sur la séparation dans le temps de la nucléation et de la croissance des particules, que les réactifs soient des complexes inorganiques ou des précurseurs organométalliques. Cette différenciation est la clé de l'obtention d'une faible dispersion en taille. [17]

IV.1.a) Nucléation :

Si on considère un solvant et un soluté donné, on ne peut dissoudre dans ce solvant qu'une quantité maximale de ce soluté. Cette quantité est fonction de la température et définit le seuil de saturation. L'addition d'un excès de soluté par rapport au seuil de saturation se traduit par la précipitation de celui-ci et donc par la formation de petits cristaux dans la solution : c'est la nucléation. La synthèse des particules de **CdSe**, est basée sur ce principe. L'injection rapide des réactifs dans le milieu réactionnel, provoque l'augmentation soudaine de la concentration en soluté, bien au-dessus du seuil de saturation. La sursaturation provoque de façon quasi instantanée la nucléation des germes de **CdSe**, ce qui ramène la concentration en soluté au-dessous du seuil de saturation, et interdit la formation de tout nouveau germe. [18]

IV.1.b) Croissance :

Dans le cas de figure idéal, il s'en suit une croissance identique pour tous les germes de **CdSe** formés, jusqu'à la consommation des réactifs présents en solution. A ce stade de la réaction, on peut ajouter des précurseurs pour obtenir des nanocristaux de plus grande taille. Une fois les réactifs consommés, la croissance est suivie par un second processus, appelé maturation d'**Ostwald** qui consiste en la dissolution ; due à leur grande énergie de surface, des plus petites particules au profit des plus grandes. Ce processus, entraîne une augmentation de la dispersion en taille. Il est donc nécessaire d'arrêter la croissance avant d'arriver à ce stade de la réaction [17]. Le lecteur peut revenir à la (**figure II.5**), qui schématise et récapitule les différents étapes de synthèse. [22]

IV.2. Réactifs et solvants (solvants coordinants) :

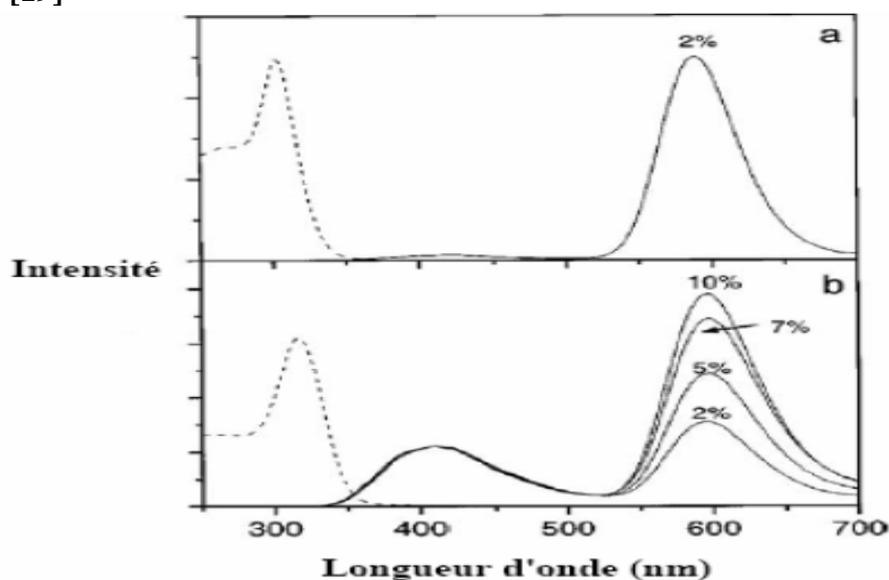
Le solvant et les réactifs, interviennent directement dans la nucléation et dans la croissance des particules. Le choix de ces paramètres est déterminant pour l'obtention de nanocristaux de taille et de forme désirées, [17] comme en va le constater par la suite.

Le choix du solvant est d'une importance capitale, car il conditionne la réactivité des précurseurs aussi bien que la cinétique de la croissance. Le choix se porte généralement sur des solvants coordinants, mais récemment certains solvants non-coordinants ont fait leur apparition. Un exemple de solvant coordinant : l'oxyde de trioctylphosphine (**TOPO**), qui présente plusieurs avantages dont un point d'ébullition élevé, une bonne stabilité et une basicité appropriée. [17]

V. Couverture des nano particules :

Comme on la déjà vu au premier chapitre, les surfaces des nanocristaux, jouent un rôle clé dans la plupart des propriétés : de la transformation structurale, à l'émission de la lumière à la solubilité. **Le contrôle de la surface, est la solution particulière pour avoir des nano particules de haute luminescence.** Pour cela, des produits organiques sont utilisés pour les couvrir. Un des facteurs limitant la luminescence des nano particules, est les recombinaisons moins radiatives des électrons et des trous aux états défectueux à la surface de la particule, à cause des liaisons pendantes. La (**figure II.19**) représente le spectre d'émission (les lignes continues) enregistrés pour $\lambda=300\text{nm}$, et le spectre d'excitation (les lignes en pointillés), enregistrés pour $\lambda=590\text{nm}$, pour les nano cristaux **Zn** dopés par **Mn**, qu'on note (**Zn:Mn**) fabriqués en utilisant : (a) la méthode organométallique, et (b) une méthode de synthèses inorganique. Dans la figure est montré le pourcentage du précurseur en magnésium (qui joue le rôle de couverture) relative au Zn, on remarque bien l'augmentation de la fluorescence quant ce rapport augmente. [19]

• **Figure (II.19) :**
Spectres d'émission
enregistrés pour
 $\lambda=300\text{nm}$, et le
spectre d'excitation
[19]

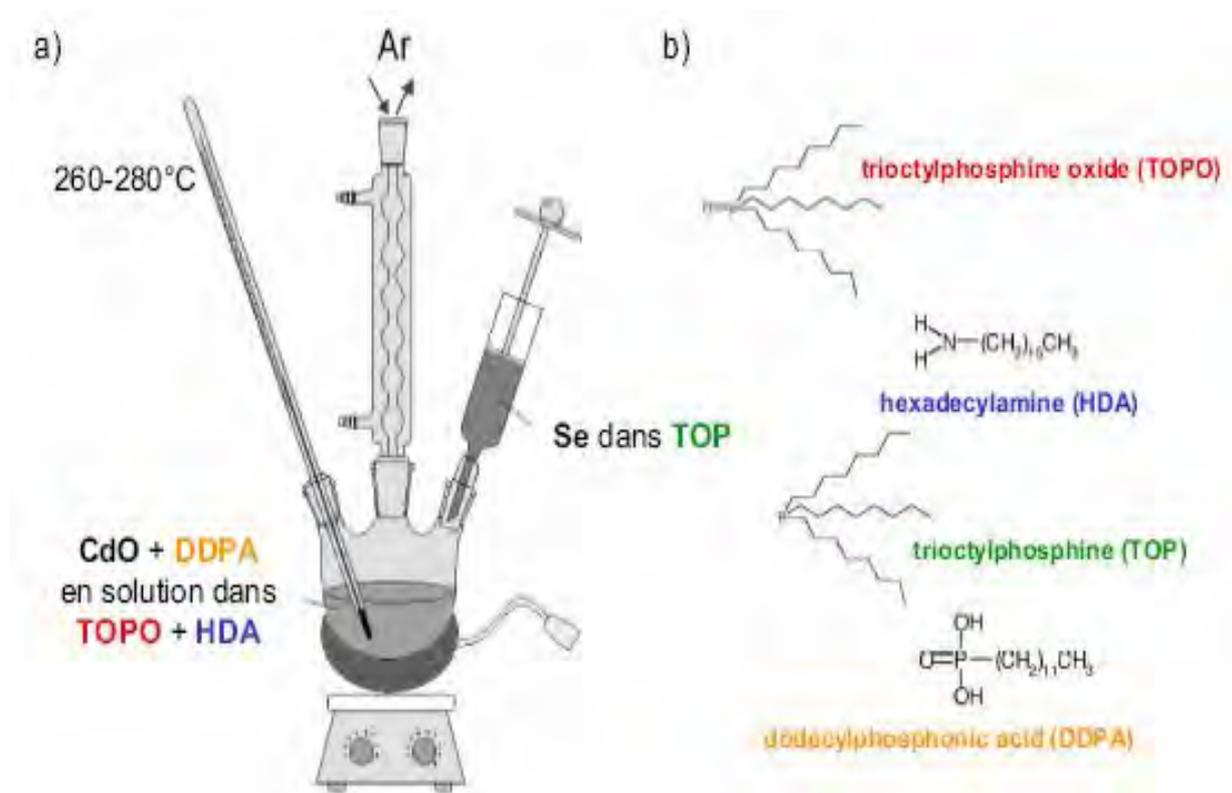


Chapitre II : Les méthodes de synthèse, de stabilisation et de caractérisation des nano particules.

La saturation de ses liaisons avec des couvertures inorganiques, mène à une augmentation remarquable dans la fluorescence quantique. Pour une bonne performance de la couverture, on procède en premier étape à la synthèse des nano particules; et ensuite la coquille est précipitée dans une seconde étape. Le matériau de la coquille utilisé ; pour de telles particules, doit nécessairement avoir deux conditions :

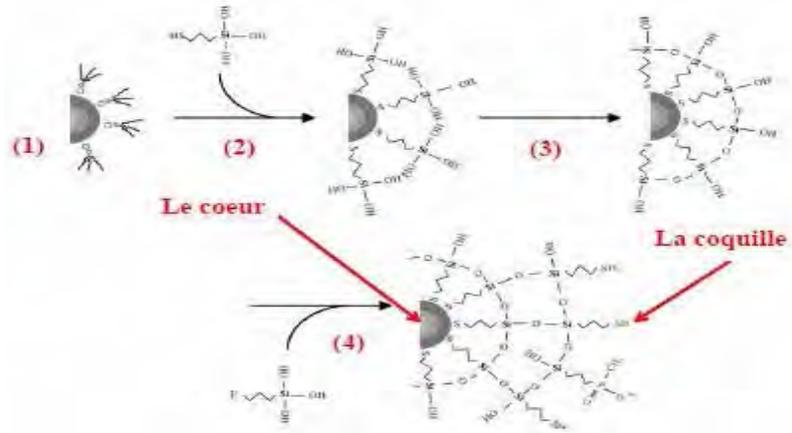
- ✚ La première, est qu'il doit être un matériau ayant un gap plus grand que celui du cœur, sinon on excite la coquille mais pas le cœur.
- ✚ La deuxième, est qu'il doit y avoir un accord de maille suffisant, entre le matériau du cœur et celui de la coquille.

Ces deux conditions mentionnés ci-dessus, nous mène au problème de la couverture des matériaux à grand gap ; comme le **ZnS** et le **ZnO**, et puisque il n'y a pas de matériaux ayant un gap suffisant pour les couvrir, une des solutions est la couverture par le **SiO₂** comme **matrice**, par la méthode de **Stöber**. Pour les autres matériaux, les méthodes de couvertures les plus connus, sont par exemple la couverture par la méthode des **micelles inverses** ou **CdSe** est couvert par une coquille de **ZnS**, elle est notée : (**CdSe@ZnS**), et aussi la méthode utilisant le **TOP/TOPO** qui donne **ZnSe@ZnS** (voir les figures II.20 à 24) [19].

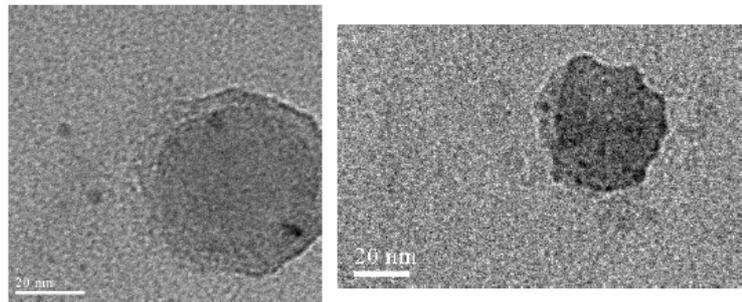


- Figure (II.20) : a) Synthèse de nanocristaux par précurseurs inorganiques.
b) Les molécules utilisées au cours de la synthèse. [21]

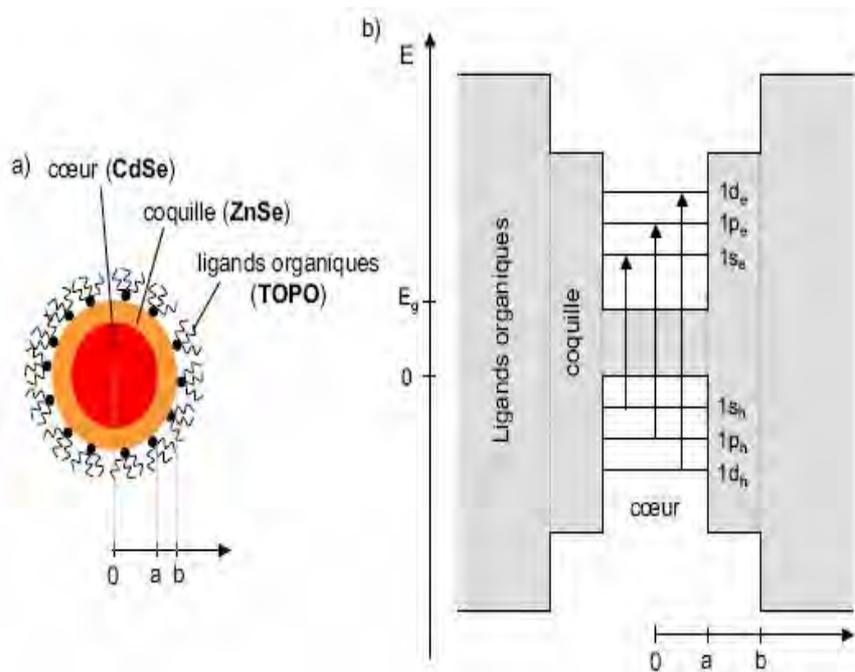
- **Figure (II.21) :**
Schéma de l'utilisation de TOP/TOPO pour obtenir des nano particules : CdSe@ZnS. [19]



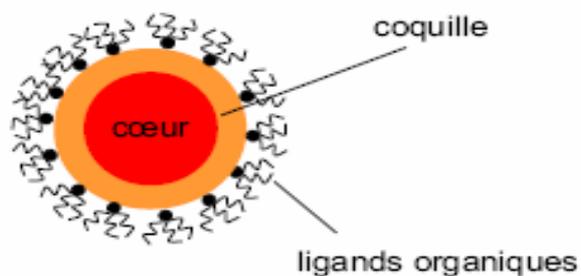
- **Figure (II.22) :**
Photo TEM des nano particules ZnSe@Mn, après l'étape de couverture. [19]



- **Figure (II.23) :**
a) Nanocristal composé d'un coeur, d'une coquille et d'une couche de ligands organiques.
b) Les niveaux d'énergie de ce nanocristal. [21]



- **Figure (II.24) :**
Nanocristal, composé d'une coquille d'un cœur et une surface recouverte de ligands organiques. [21]



VI. Méthodes de stabilisation des nano particules :

VI.1. Stabilisation des nano particules contre l'agglomération :

Puisqu'ils ont une aire de surface immense, les petites particules ; surtout dans le rang du nanomètre, s'agglomèrent toujours pour former soit des morceaux ou des particules secondaires, pour minimiser l'énergie de surface totale ou d'interface du système. Quand les particules sont fortement coincés ou bloqués ensemble, ces agglomérations dures sont nommées l'**agrégation**.

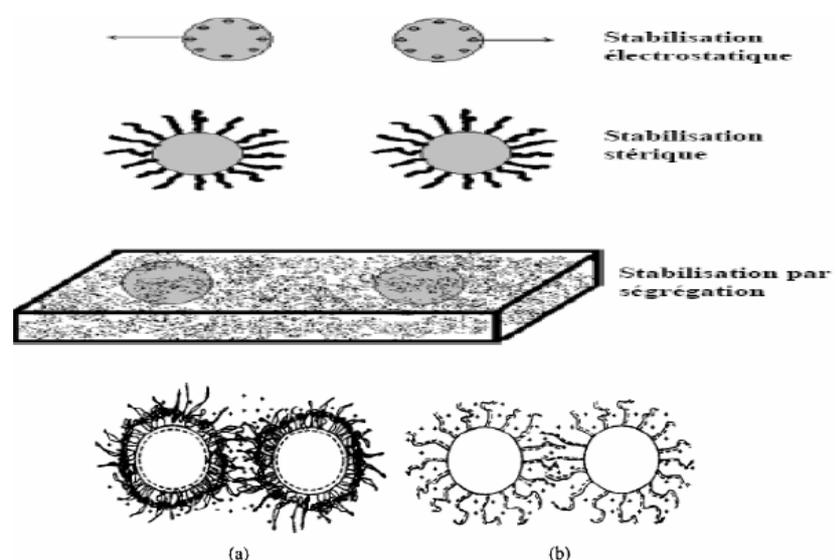
L'agglomération des particules fines est causée par la force attractive de **Van der Waals**, ou le force de dérive qui tend à minimiser l'énergie de surface totale du système. Les forces répulsives entre les particules, sont nécessaires pour prévenir ou empêcher l'agglomération de ces particules. Généralement, deux méthodes sont utilisées :

✚ **La première méthode fournie la dispersion par la répulsion électrostatique.** Cette répulsion résulte des interactions entre les doubles couches électriques entourant les particules. Il existe toujours une distribution de charge inégale entre les particules de surface et le solvant. La stabilisation électrostatique d'une dispersion existe toujours, quand la force de répulsion électrostatique surmonte la force attractive de **Van der Waals** entre les particules. Cette méthode de stabilisation est généralement effective, dans les systèmes dilués des milieux organiques aqueux ou polaire. Cette méthode est très sensible à la concentration électrolytique, puisque un changement dans la concentration peut détruire la double couche électrique, qui en conséquence conduit a l'agglomération des particules.

✚ **La deuxième méthode** de stabilisation implique **les forces stériques** : les molécules du surfactant peuvent adsorbés sur la surface des particules. Cette méthode est moins sensible aux impuretés que la stabilisation électrique. La figure (II.25) représente Les différents mécanismes permettant la stabilisation en taille des nano particules. (a) et (b) stabilisation électrostatique.

[8] [9][10]

• **Figure (II.25) :**
Les mécanismes de la stabilisation en taille des nanopaticules. [8] [9]



Chapitre II : Les méthodes de synthèse, de stabilisation et de caractérisation des nano particules.

La surface du coeur est naturellement passivée par les ligands de synthèse adsorbés. Cette couverture est cependant instable et ne concerne ; au plus, que **40 à 60 %** de la surface. Il reste donc de nombreuses liaisons pendantes au voisinage du coeur, qui forment autant de pièges favorisant les recombinaisons non-radiatives de l'état excité. Le rendement quantique de fluorescence de tels nanocristaux est donc peu élevé, de l'ordre de **10%**.

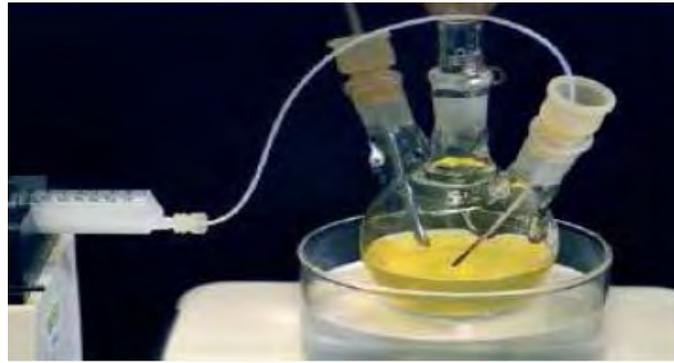
Pour supprimer efficacement et durablement les centres de recombinaison non-radiative à la surface du coeur, on dépose sur celui-ci (par une méthode analogue à celle utilisée pour la réalisation du coeur) une à deux monocouches d'un semi-conducteur, de paramètre de maille similaire et de plus grande bande interdite (généralement **CdS**, **ZnS** ou **ZnSe**). La coquille ainsi réalisée, passive toutes les liaisons pendantes à la surface du coeur, et constitue une barrière tunnel entre les porteurs (électrons et trous) du coeur et la surface extérieure de la coquille, limitant l'influence du milieu extérieur sur les porteurs dans le coeur du nano cristal. L'extérieur de cette coquille est naturellement passivé par les ligands de synthèse adsorbés (**TOPO**). Les solutions de nanocristaux **CdSe/ZnSe** ont alors un rendement quantique pouvant atteindre jusque **85%**, et peuvent se conserver plusieurs années. [16]

Lors de la synthèse, la maturation d'**Ostwald** tend à élargir la distribution de tailles. En arrêtant la réaction, ainsi des nanocristaux ayant une dispersion en taille de quelques pour-cent sont obtenus pour le **CdSe**. Les échantillons se présentent sous forme d'une solution colloïdale de nano particules, avec un coeur cristallin (**CdSe...**), passivé par une couche de **ligands** organiques **hydrophobes** (La passivation est un phénomène naturel ou provoqué de modification de la surface d'un matériau, et qui le rend capable de s'opposer à un processus actif. La couche de passivation (ligands organiques), qui entoure le coeur évite le transfert de l'excitation (la paire électron-trou), vers des centres de recombinaison non radiative situés à l'interface avec le milieu extérieur.).

Le rendement quantique de fluorescence, qui correspond à la probabilité d'émission d'un photon par fluorescence après excitation du nano cristal par un premier photon, est limité à quelques % à température ambiante, du fait d'une passivation incomplète de la surface par les ligands. La croissance épitaxiale d'une coquille d'un semi-conducteur de gap supérieur autour des nanocristaux améliore cette passivation, et permet d'atteindre des rendements quantiques supérieurs à **50%** pour des nanocristaux de **CdSe** recouverts de **ZnS**. La figure (II.26) montre la synthèse de nano cristaux de semi-conducteurs, ou est effectué un enrobage de nanocristaux de CdSe, par une coquille de ZnSe ou ZnS pour améliorer leurs propriétés optiques. [7]

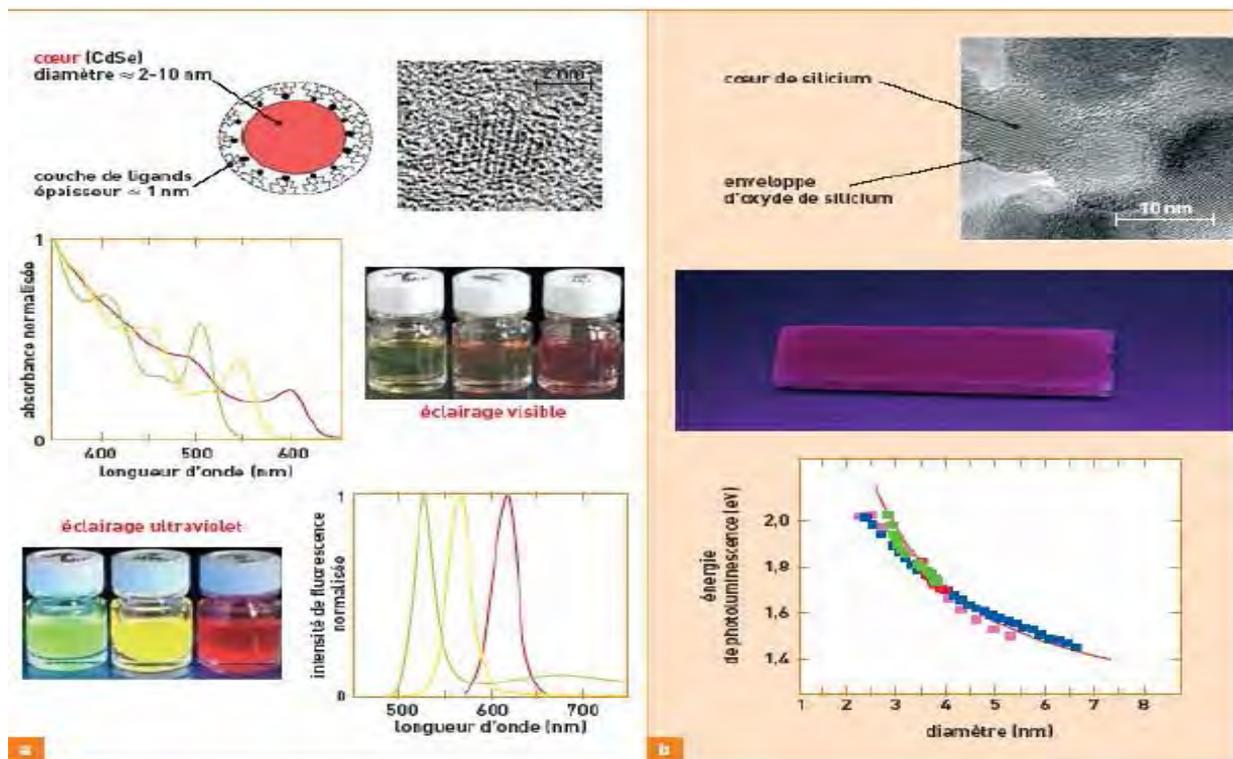
- **Figure (II.26) :**

Synthèse et stabilisation de nano cristaux de semi-conducteurs. [7]



La figure II.27 représente les caractérisations de couches de nano cristaux de CdSe : La figure (a) en haut représente l'image par microscopie électronique à transmission (TEM) d'un nanocristal de CdSe (coeur seul) en dessous, les spectres d'absorption et de fluorescence à température ambiante de dispersions colloïdales de nano cristaux de CdSe de diamètre 2,8 nm (vert), 3,8 nm (jaune) et 5 nm (rouge) avec en regard les flacons.

La figure (b) en haut, représente le cliché de TEM de nano cristaux de silicium, présentant un coeur de silicium pur et une coquille de silice (oxyde de silicium) liée à l'oxydation partielle du nanocristal. Au milieu, nous avons des photographies montrant la caractérisation des cristaux de silicium photoluminescents, sous éclairage ultraviolet. En bas, nous exposons la variation de l'énergie du pic de photoluminescence lorsque la taille diminue (carrés), comparée à la prédiction du modèle de confinement quantique (ligne continue). [7]



- **Figure (II.27) : Les caractérisations de couches de nano cristaux de CdSe . [7]**

VI.2. Synthèse du cœur :

Les différentes méthodes de synthèse du cœur ont été déjà discutées, le lecteur est invité à les consulter dans le paragraphe ci-dessus : méthodes de synthèse.

VI.3. Exemple de synthèse de la coquille :

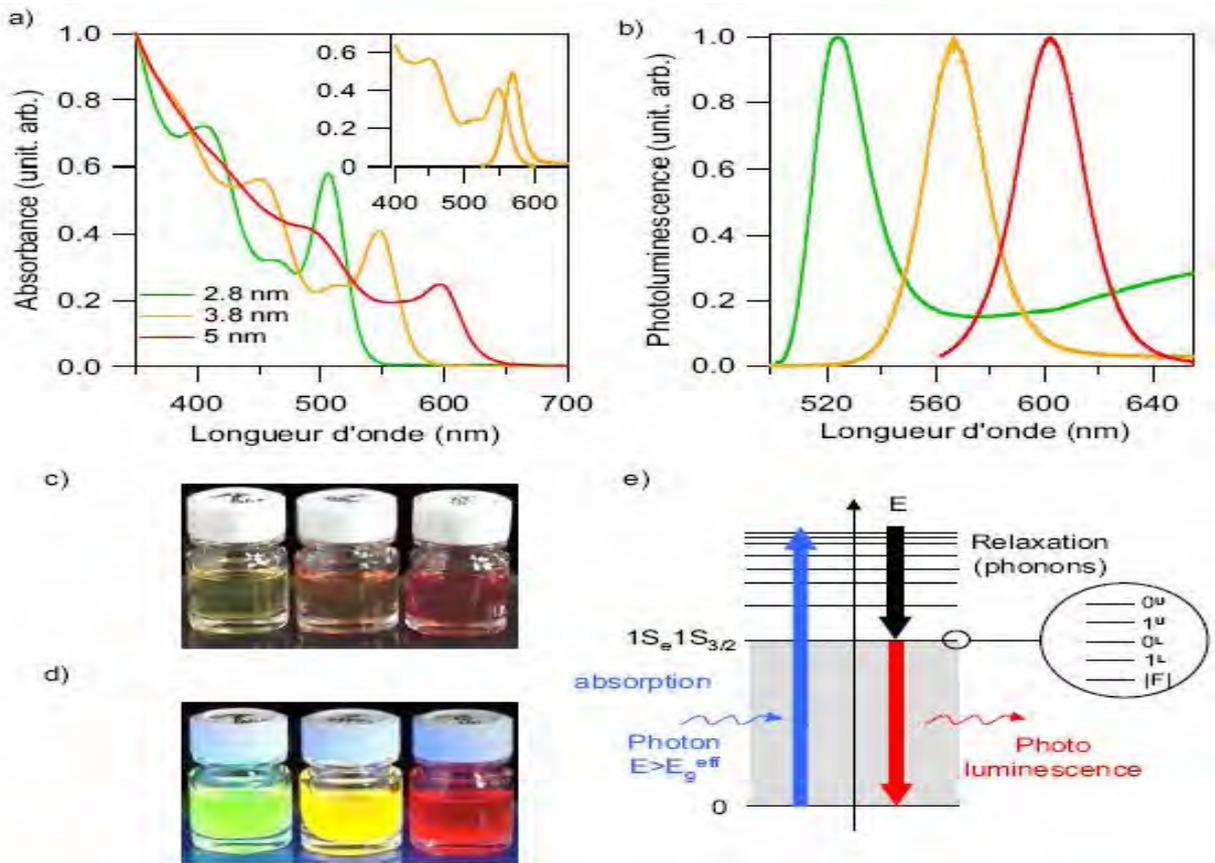
La présence d'une coquille semi-conductrice recouvrant le cœur de la nano particule, améliore de façon significative ses propriétés optiques, comme par exemple le rendement quantique. Le sulfure de zinc **ZnS** a été abondamment étudié, car il possède un alignement de bande favorable avec le **CdSe**. Néanmoins, l'utilisation de semi-conducteurs de gap plus élevé est envisageable, et le séléniure de zinc (**ZnSe**) s'avère être un bon candidat. La principale raison de ce choix est que le désaccord de maille, relatif au **CdSe** est plus faible pour le **ZnSe (0.07 %)** que pour le **ZnS (0.11 %)**, ce qui diminue la formation de défauts structuraux à la surface du cœur lors de la croissance, principale cause de l'existence de centres de recombinaison non radiatifs. Dans ce cas, le cœur des nanocristaux est recouvert d'une à deux monocouches de **ZnSe** et de **ZnS**. La croissance de la coquille autour du cœur est similaire à la méthode de préparation par précurseurs inorganiques. Les précurseurs utilisés sont le stéarate de zinc ($\text{Zn}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH})_2$), le sulfure de bis(triméthylsilyl) ($(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$) et la poudre de sélénium. L'injection des précurseurs dans le milieu contenant les nano particules se fait de manière lente, à une température beaucoup plus basse (**160 à 220°C**). Ces dispositions sont nécessaires pour favoriser un dépôt épitaxial des composants de la coquille sur le cœur, et pour éviter toute nucléation de germe (**ZnS** ou **ZnSe**). Au final, une à deux monocouches sont déposées. [22]

VI.4. Effets des ligands organiques :

Une fois la synthèse terminée, la nano particule **cœur/coquille** présente à sa surface des ligands organiques. Ceux-ci facilitent la mise en solution des nano particules dans plusieurs solvants organiques (toluène, heptane, chloroforme, . . .), et empêchent l'agglomération. D'autre part, ces ligands peuvent être échangés pour fonctionnaliser les nano particules en vue de diverses applications (passage d'un état hydrophobe à un état hydrophile, greffage sur des macromolécules, . . .). La figure (II.28) représente : a) Les spectres d'absorption de solutions colloïdales de nanocristaux de CdSe de tailles différentes : 2.8nm (**vert**), 3.8nm (**orange**) et 5nm (**rouge**).

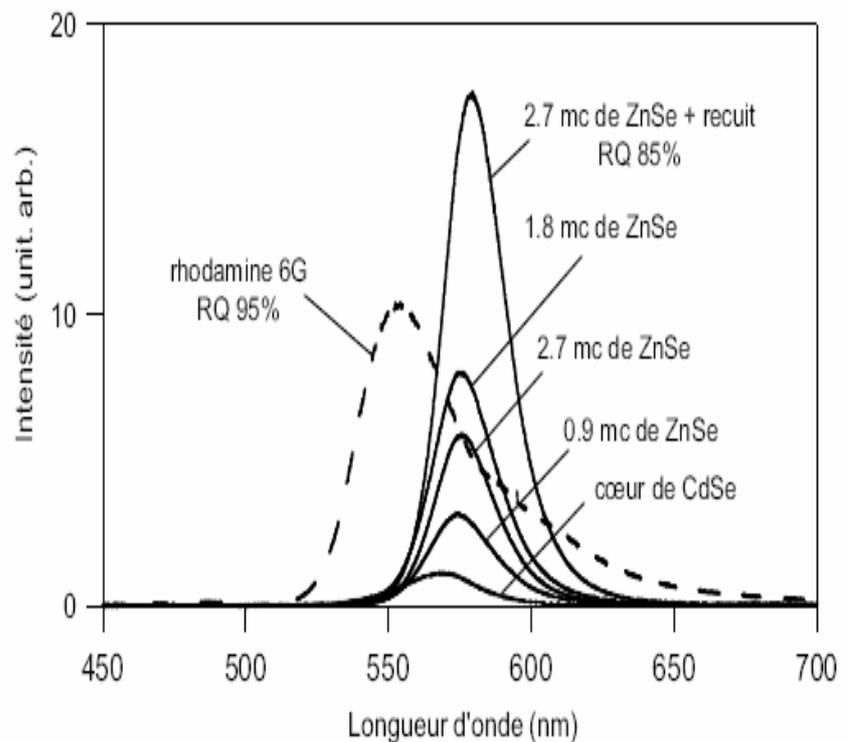
b) Les spectres de photoluminescence associés aux trois solutions colloïdales. c) Absorption de chaque solution sous éclairage visible. d) Photoluminescence de chaque solution sous

éclairage UV. e) Représentation de la structure du premier état excité. Et la figure (II.29) montre l'évolution du spectre de photoluminescence en fonction du nombre de monocouches de ZnSe déposées. [21]

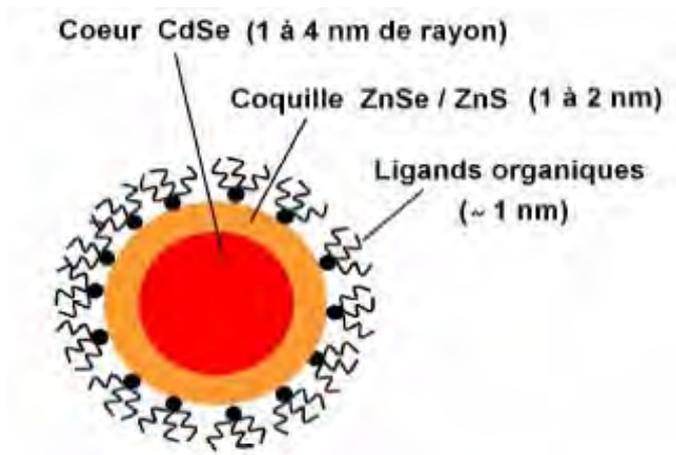


• **Figure (II.28) : Les spectres d'absorption et de photoluminescence. [21]**

• **Figure (II.29) : Evolution du spectre de photoluminescence. [21]**



La figure (II.30) représente un schéma d'un nano cristal de semi-conducteurs de type cœur/coquille. [17]



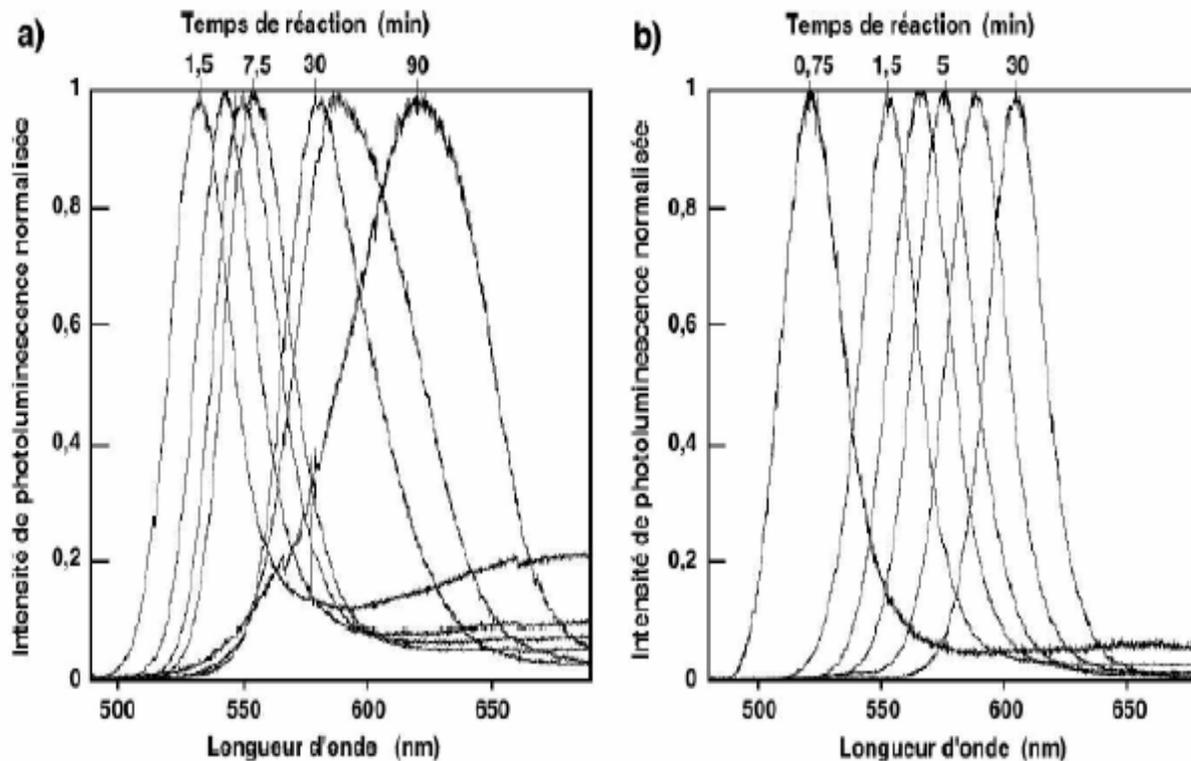
- **Figure (II.30) : Schématique d'un nanocristal de semi-conducteurs de type cœur (coquille). [17]**

VII. Amélioration de la dispersion en taille des particules :

La taille des nanocristaux, conditionne pour l'essentiel la longueur d'onde à laquelle ces particules émettent de la lumière. Il est donc très intéressant de pouvoir maîtriser la croissance, de façon à obtenir des nanocristaux émettant à **une longueur d'onde donnée**. Pour certaines applications, obtenir des colorants sélectifs en longueur d'onde est crucial. Par exemple, lorsqu'on veut suivre en même temps différentes macromolécules (protéines, ADN...), marquées avec des nanocristaux émettant à différentes longueurs d'onde : la séparation des spectres de **PL**, est nécessaire pour distinguer chaque couleur associée à un type de molécule.

Plus généralement, une dispersion étroite en taille, reflète un ajustement adéquat des paramètres de synthèse. Une dispersion en taille améliorée des nanocristaux en sortie de synthèse, a été obtenue en ajoutant de l'**HDA** au solvant coordinant **TOPO**. La (**figure II.31**) présente les spectres de **PL** à température ambiante, de prélèvements effectués pendant les deux synthèses. On observe nettement que pour la synthèse utilisant le **TOPO** pur, la largeur à mi-hauteur, augmente avec le temps de synthèse, c'est-à-dire avec la taille des particules. A l'inverse, avec le mélange **TOPO/HDA**, la largeur à mi-hauteur reste à peu près constante pendant la synthèse. A la fin de la réaction, la largeur à mi-hauteur est égale à **65 nm**, pour le **TOPO** seul, à comparer avec seulement **27nm** pour le mélange dans cette figure on voit l'évolution du spectre de photoluminescence pendant la synthèse de nanocristaux CdSe à

250°C dans : **a)** un solvant TOPO seul, **b)** un mélange de solvant **TOPO/HDA** en proportion 1 : 4 molaire. [17]



- **Figure (II.31) : Évolution du spectre de photoluminescence pendant la synthèse de nanocristaux CdSe . [17]**

Donc, une façon plus efficace de passiver la surface, consiste à recouvrir le nano cristal d'une à deux monocouches d'un semi-conducteur **II-VI**, de plus grand gap que le coeur de **CdSe**. Cette couche, appelée « **coquille** », constitue une barrière de potentiel pour les électrons et les trous entre le coeur et la surface extérieure de la coquille. La fonction d'onde excitonique est dans ce cas « **confinée** » dans le coeur, limitant l'influence du milieu extérieur sur les porteurs de charge. La coquille est elle-même passivée par les ligands organiques, qui recouvraient le cristal de **CdSe**. [17]

VIII. Nano particules pour la nano bio photonique :

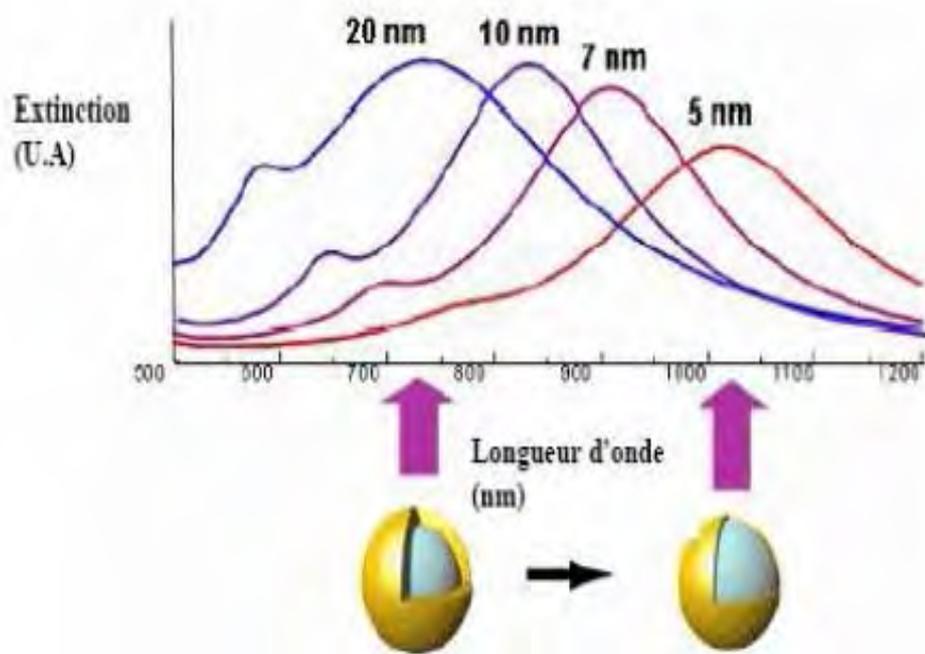
VIII.1. Nano particules métalliques :

Les nano particules métalliques les plus couramment utilisées en nano photonique, sont celles constituées de matériaux nobles, tels que l'or ou l'argent. Les propriétés optiques de ces objets sont dominées par le phénomène de résonance plasmonique de surface, qui est une

oscillation collective des électrons de conduction. La position spectrale et la largeur de la bande plasmonique dépendent d'un grand nombre de facteurs, comme la taille et la forme des particules, mais aussi de leur environnement.

Ces nano particules qui sont le siège d'une diffusion intense, sont donc utilisables pour le développement de capteurs chimiques et biochimiques. Leur surface peut aussi être fonctionnalisée, de façon à ce que ces nano particules puissent s'accrocher à des espèces moléculaires particulières, et servir ainsi de marqueur optique. On peut aussi les cibler pour qu'elles s'accrochent à des cellules cancéreuses, et ensuite les irradier au moyen d'un rayonnement infrarouge, afin que l'échauffement localisé qui en résulte permette la destruction thermique de la cellule malade.

Une famille particulière de nano particules métalliques a été développée par le groupe de **Naomi Halas**, à **Houston (Rice University)**, appelées nano shells (pour nano coquilles) en raison de leur structure obtenue à partir de nano sphères de silice, entourées d'une couche de quelques nanomètres d'or. Ces nano particules sont très bien calibrées en taille, et le choix de l'épaisseur de la coquille d'or, permet d'ajuster la position de leur spectre d'absorption. La **figure II.32** montre l'évolution des spectres optiques de nano shells d'or, avec l'épaisseur de la couche métallique. [15]

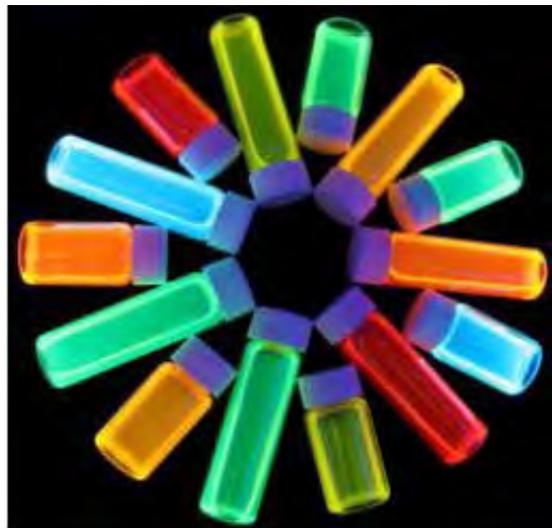


- **Figure (II.32) : Evolution des spectres optiques de nano shells d'or, avec l'épaisseur de la couche métallique. [15]**

VIII.2. Nano particules semi-conductrices :

Les nano particules semiconductrices ou Quantum Dots (**QD**), sont des cristaux semi-conducteurs à trois dimensions constitués d'atomes formant une sphère d'un rayon de quelques nanomètres, à plusieurs centaines de nanomètres. Les premières recherches sur les **QD** menées par **Aleksey Ekimov (Nanocrystals Technology)**, **Louis E. Brus (Columbia University)** et **Alexander L. Efros (Naval Research Laboratory)**, dans les années **1990**, ont permis de mettre en évidence le confinement dans les trois directions de l'espace induit par les **QD**, d'où le nom de **dot (point en français)**.

Ce confinement important confère aux **QD** un spectre d'énergie discret quantifié, et ainsi des propriétés quantiques très intéressantes pour des utilisations en nano photonique. Ainsi, leurs spectres d'émission et d'absorption peuvent être décalés en longueur d'onde, en changeant leurs dimensions. La (**figure II.33**) donne un exemple des différentes couleurs, obtenues pour des solutions de nanocristaux de différentes tailles. Les nanocristaux semi-conducteurs sont très souvent constitués de l'association de **2** matériaux différents, dans une structure où le matériau de plus grand gap, recouvre comme une coquille le coeur constitué du matériau de plus petit gap, comme par exemple les nanocristaux de **CdSe** enveloppés dans **ZnS**. [15]

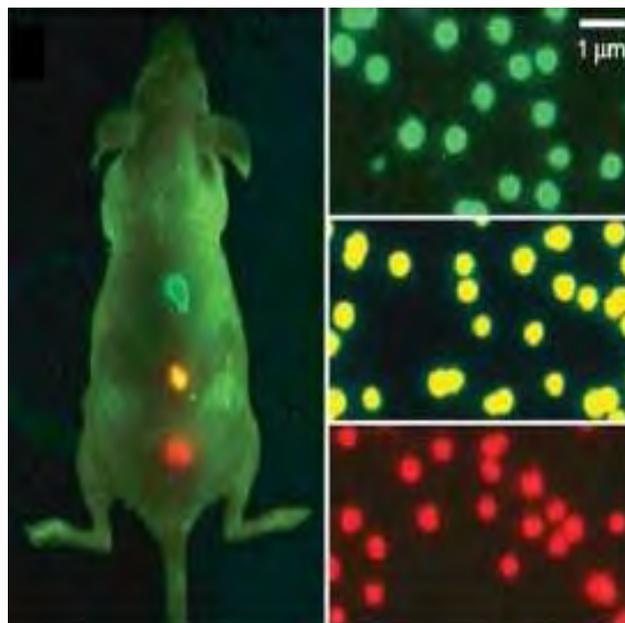


- **Figure (II.33) :**
Solutions de boîtes quantiques
de divers diamètres constituées
de nanocristaux CdSe/CdTe. [15]

Les composés les plus couramment développés sont constitués de semi-conducteurs de type **II-VI** tels que : **ZnS**, **CdSe**, **CdTe**, et **PbSe**. D'autres nanocristaux moins courants, possèdent un coeur semi-conducteur et une enveloppe organique ou d'oxyde minéral. L'emploi des nanocristaux en imagerie biomédicale est actuellement l'application la plus avancée. Aux Etats-Unis, les groupes leaders de ce domaine sont certainement ceux du Professeur **Alivisatos à Berkeley (Université de Californie)** et du Professeur **Bawendi au MIT**. On exploite les propriétés de fluorescence des **QD** pour le marquage moléculaire, en

accrochant des nanocristaux à des molécules biologiques, comme on le fait avec des colorants organiques. Il y a plusieurs avantages à utiliser les nanocristaux à la place des colorants : leur spectre d'absorption est ajustable par le choix de la taille du nano cristal, et l'émission se fait dans une bande spectrale bien plus étroite qu'un colorant. On n'observe pas non plus de phénomène de **blanchiment (bleaching)**, qui se produit lorsque la molécule organique se dégrade et arrête d'émettre. Par ailleurs, la surface des nanocristaux peut être « habillée » d'une couche organique, qui peut être fonctionnalisée pour cibler une molécule ou des cellules particulières.

Les nano cristaux ont également un comportement optique non-linéaire, ce qui permet de les utiliser en imagerie par absorption de deux photons. L'utilisation **in vivo**, des nanocristaux pour l'imagerie, a déjà été développée chez la souris par plusieurs équipes et notamment celle du professeur **Gao** de l'Université de **Washington (figure II.34)**. Avant de pouvoir passer à l'expérimentation humaine, des études de toxicité sont nécessaires : comme le souligne le Professeur **Hardman (Université de Duke)** qui s'intéresse à ces aspects, l'utilisation de nanocristaux risque d'être nocive à long terme, ne serait-ce qu'en raison de la nature de leurs constituants, et du caractère toxique des produits utilisés lors de leur fabrication. La **figure (II.34)** montre l'utilisation de nano cristaux en imagerie in vivo chez la souris, les couleurs verte, jaune et rouge, sont émises par des nano cristaux différents, localisés sur des organes de la souris. [15]



- **Figure (II.34) : Utilisation de nano cristaux en imagerie in vivo chez la souris.**
[15]

IX. Introduction sur la caractérisation :

Récemment, un des défis critiques que rencontrent les chercheurs et les scientifiques dans le champ de la nanotechnologie et de la nano science, est l'incapacité et le manque d'instruments pour observer, mesurer et manipuler les matériaux au niveau nanométrique. Dans le passé les études ont été concentrées principalement sur le comportement collectif et les propriétés d'un grand nombre de matériaux nano structurés. Les propriétés et les comportements observés sont typiquement des groupes de caractéristiques.

Pour une bonne compréhension fondamentale et à cause de la variétés des applications potentielles qui demandent d'avantage d'aptitude et d'instruments pour observer, mesurer et manipuler les nano particules individuelles, qui n'exigent pas seulement une sensibilité et une précision extrême, mais aussi une résolution au niveau atomique on doit utiliser une variété de microscopes qui vont jouer un rôle majeur dans les mesures et la caractérisation au niveau nanométrique.

La miniaturisation des instruments n'est pas évidemment le seul défi ; les nouveaux phénomènes, les propriétés physiques et les forces à courte portée, et qui n'ont pas un rôle notable dans la caractérisation au niveau macroscopique, doivent avoir un impacte signifiant à l'échelle du nanomètre. Le développement de nouveaux outils et instruments est l'un des grands défis dans la nanotechnologie. [8]

X. Méthodes de caractérisation :

X.1. Méthodes de caractérisation structurales des nano particules :

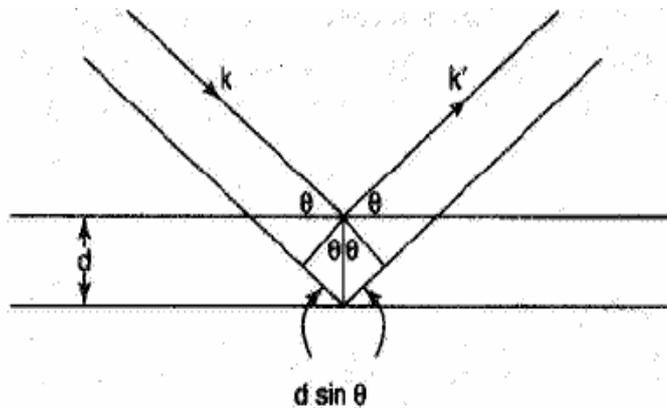
La caractérisation des nano particules est largement basée sur les techniques de l'analyse de surfaces, développées pour les matériaux massifs. Par exemple le **XRD** (la diffraction par rayon **X**) a été largement utilisée pour la détermination de la cristallinité, la structure cristalline et les constantes du réseau des nano particules, le **SEM** (microscope électronique à balayage) et le **TEM** (microscope électronique à transmission) avec la diffraction des électrons sont utilisés généralement pour la caractérisation des nano particules ; la spectroscopie optique, est utilisée pour déterminer la taille des QD (**Quantum Dots**) semi-conducteurs. [8]

X.1.a) Diffraction par rayon X (XRD) :

La **XRD**, est une technique expérimentale très importante, qui est utilisée depuis longtemps pour traiter tous les problèmes reliés à la structure cristalline des solides, concernant les constantes du réseau et la géométrie, l'identification des matériaux inconnus, l'orientation des cristaux singuliers, l'orientation préférentielle des poly-cristaux, les défauts, les stresses, etc.

En **XRD**, un faisceau collimateur de rayons **X**, avec une longueur d'onde typiquement dans l'intervalle de **0,7Å** a **0,2Å**, est incidente sur un échantillon, elle est diffusée par les phases cristallines de l'échantillon. La figure (II.35) montre La réflexion d'un faisceau de rayon X incident d'un angle θ sur deux plans parallèles séparés par une distance d . [6]

• **Figure (II.35) :**
La réflexion d'un faisceau de rayon X. [6]



Selon la loi de **Bragg** on a :

$$\lambda = 2d \sin \theta \tag{2.1}$$

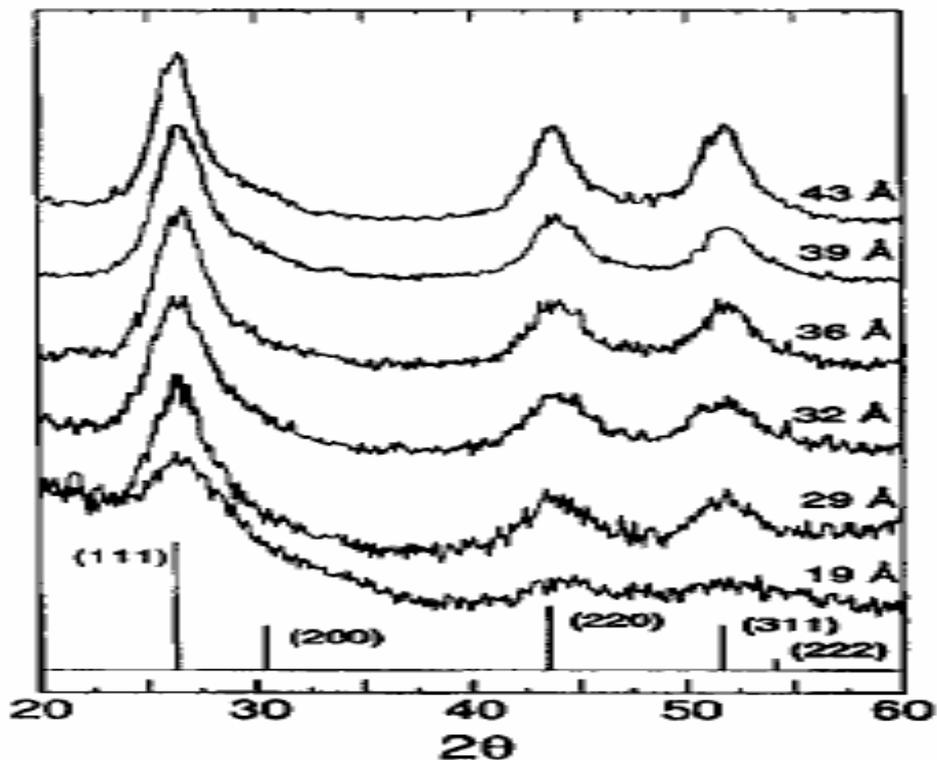
Où d est l'espace entre les plans atomiques dans la phase cristalline, et λ , est la longueur d'onde du rayon **X**. L'intensité du rayon **X** réfléchi, est mesurée en fonction de l'angle de diffraction 2θ et l'orientation de l'échantillon. Le figure de la diffraction, est utilisé pour identifier les phases cristallines de l'échantillon, et pour mesurer ces propriétés structurales. La **XRD** est non destructive, c'est la cause de sa grande utilisation pour la caractérisation des matériaux.

Les positions des pics de diffraction, sont mesurées avec précision avec **XRD**, ce qui la rend la plus bonne méthode pour la caractérisation du stress homogène et inhomogène. Le stress élastique uniforme ou homogène, fait déplacer la position des pics de diffraction. A partir du déplacement de la position des pics, on peut calculer la distance d , qui est le résultat du changement de la constante du réseau sous le stress. Le stress inhomogène varie d'un cristal a un autre, ou a l'intérieur d'un cristal singulier, et cela cause **un élargissement des pics** de diffraction qui augmente en fonction de $\sin \theta$.

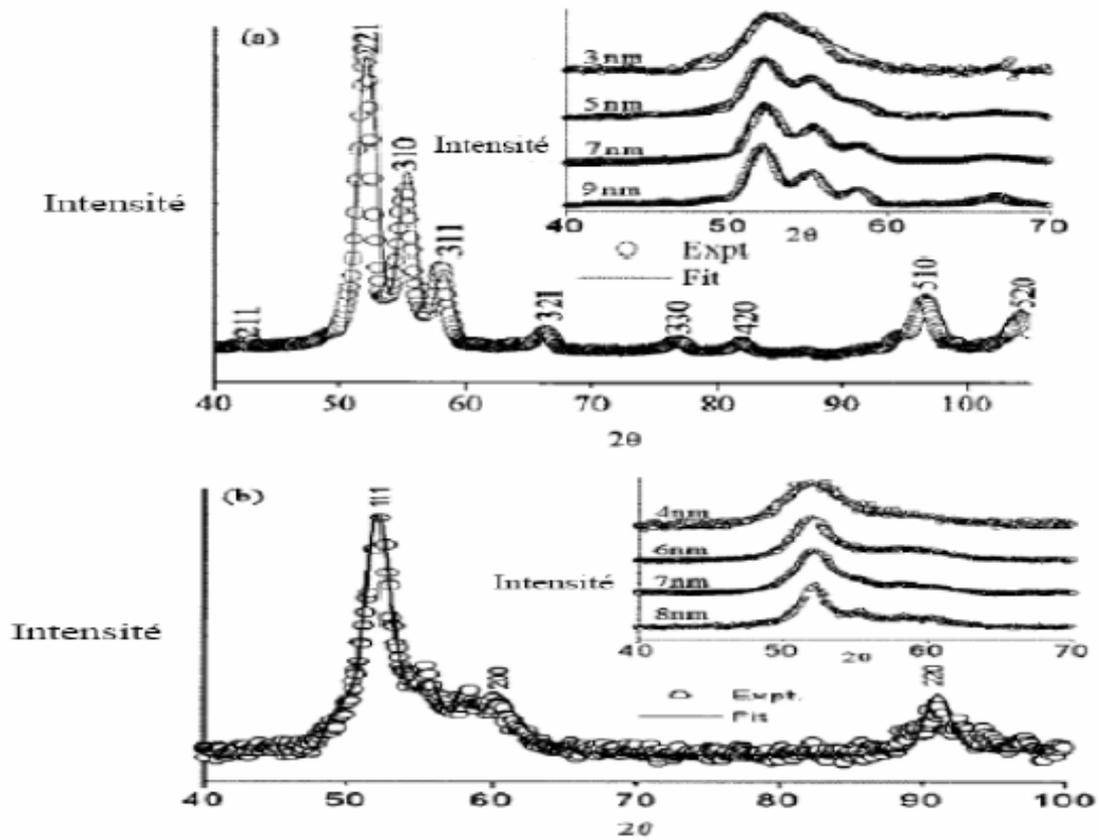
S'il n'y a pas de stress inhomogène, la taille des cristaux, L , qui est la longueur de cohérence relié au diamètre D de la particule peut être estimée à partir de la largeur des pics à l'aide de la formule de **Debye-Scherrer** :

$$L = \frac{K\lambda}{B \cos \theta_B} \quad \text{et} \quad D = \frac{4}{3}L = \frac{4}{3} \frac{K\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (2.2)$$

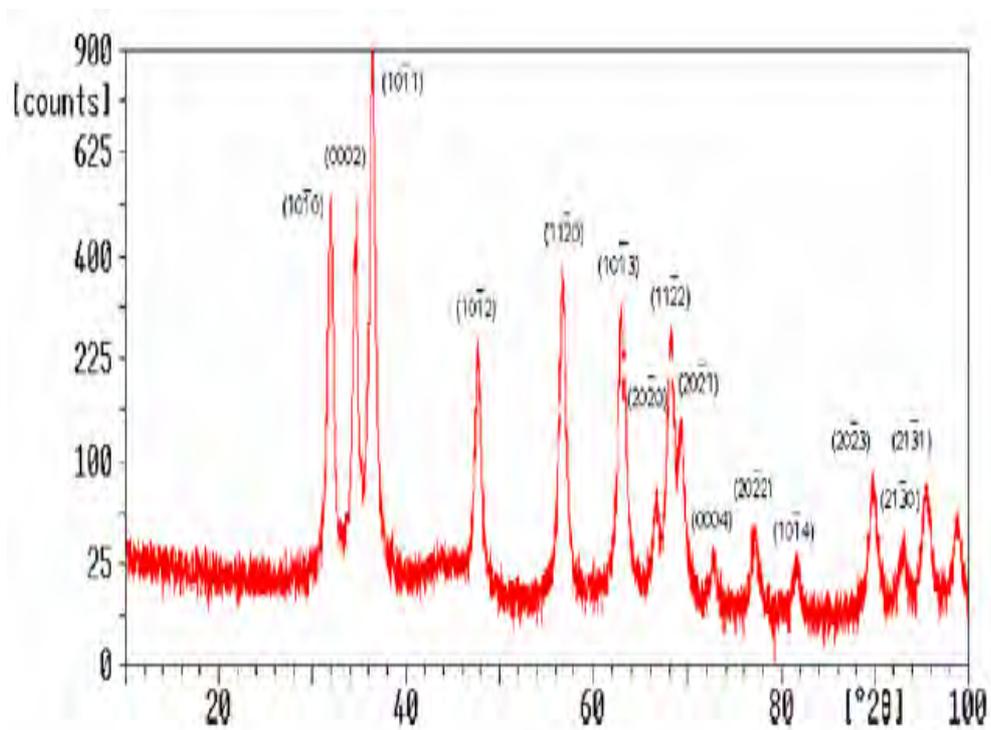
Où λ est la longueur d'onde du rayon X , B est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (Full width at half maximum **FWHM**), θ_B est l'angle de diffraction, et K est la constante de **Scherrer** dont la valeur est de l'ordre de l'unité pour les cristaux usuels, elle est généralement égale à **0,9**. Cependant, les résultats peuvent être altérés par le fait que les nano particules forment toujours des structures jumelles; pour cela la formule de **Scherrer** peut donner des résultats différents des tailles réelles des particules. En plus, la diffraction par rayon X nous donne seulement des informations collectives des tailles des particules. On doit noter que l'estimation doit fonctionner seulement pour les très petites particules, cette technique est très utilisée pour la caractérisation des nano particules. Les figures II.36 et II.37 montrent le spectre XRD et la figure II.38 : Les spectres XRD d'une série de nano particules. [2] [8] [23] [25]



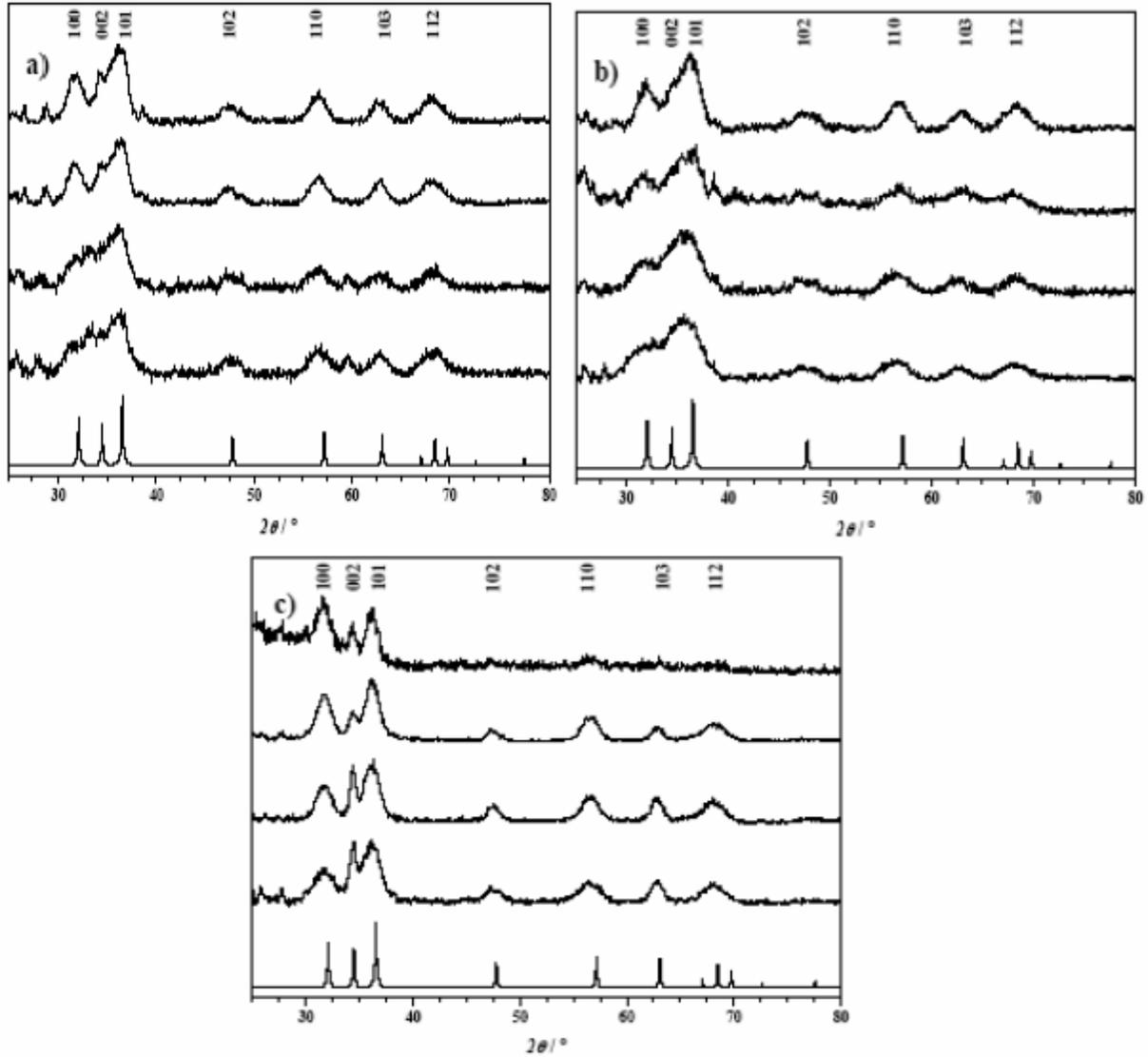
- **Figure (II.36) : Le spectre XRD de la poudre, d'une série de nano particules d'InP avec différentes tailles [8]**



- **Figure (II.37) : (a) et (b) Les données XRD (en cercles) des nano particules de cobalte et leurs correspondant en simulation (la ligne continue). [2] [26]**



- **Figure II.38 : Les spectres XRD d'une série de nano particules. [23]**



• **Figure II.38 (suite) : Les spectres XRD d'une série de nano particules. [23]**

Le Tableau (II.b) récapitule les valeurs des largeurs à mi-hauteur pour les pics de diffraction ainsi que l'estimation de la taille des nano particules (a), (b) et (c) de la figure II.38. [23]

• **Tableau (II.b) : Récapitulatif des valeurs des largeurs à mi-hauteur pour les pics de diffraction [23]**

| | % | FWHM (°) (pic de diffraction hkl) (± 0.10°) | | Taille estimée (nm) (pic de diffraction hkl) | |
|-----|----|---|-------|---|------------|
| | | (100) | (002) | (100) | (002) |
| (a) | 1 | 1.58 | 1.63 | 4.8 ± 0.3 | 4.6 ± 0.3 |
| | 2 | 1.55 | 1.68 | 4.9 ± 0.3 | 4.5 ± 0.3 |
| | 5 | 1.76 | 2.57 | 4.3 ± 0.2 | 2.9 ± 0.1 |
| | 10 | 1.50 | 2.89 | 5.1 ± 0.4 | 2.6 ± 0.1 |
| (b) | 1 | 1.08 | 1.86 | 7.2 ± 0.8 | 4.1 ± 0.2 |
| | 2 | 1.96 | 2.46 | 3.9 ± 0.3 | 3.1 ± 0.2 |
| | 5 | 2.31 | 2.85 | 3.3 ± 0.2 | 2.6 ± 0.1 |
| | 10 | 3.20 | 2.86 | 2.4 ± 0.1 | 2.6 ± 0.1 |
| (c) | 1 | 1.34 | 0.61 | 5.7 ± 0.4 | 13.4 ± 2.0 |
| | 2 | 1.71 | 0.82 | 4.4 ± 0.2 | 9.6 ± 1.2 |
| | 5 | 1.66 | 0.69 | 4.6 ± 0.3 | 11.6 ± 1.5 |
| | 10 | 1.92 | 0.68 | 3.9 ± 0.3 | 11.8 ± 1.5 |

X.1.b) Microscope électronique a balayage (SEM) :

La **SEM** est l'une des techniques les plus utilisées pour la caractérisation des nano particules. La résolution de la **SEM** atteint quelques nanomètres, et les instruments peuvent fonctionner en amplification, et qui peut être ajuster facilement de **~10 a 300.000 (voir figure (II. 39) [27])**. La **SEM** ne produit pas seulement des informations topographiques comme le font les microscopes optiques, mais aussi elle nous donne des informations de la composition chimique près de la surface. Dans une **SEM** typique, une source d'électrons est focalisée en un faisceau, avec un spot fin de taille **~5nm**, avec une énergie comprise dans un intervalle allant de quelques centaines d'électron **Volts a 50KeV**, a l'aide des bobines de déflexion le faisceau balaye l'échantillon en trame en dessus de sa surface. Quand les électrons frappent et pénètrent dans la surface, il se produit beaucoup d'interactions qui résulte de l'émission des électrons et des photons de l'échantillon, et les images du **SEM** sont produites par la collecte des électrons émies par le tube a rayon cathodique (**CRT**). Les variétés des techniques **SEM** différent sur la base de ce qui est détecté et visualisé, et les principales images produites dans la **SEM** sont de trois types :

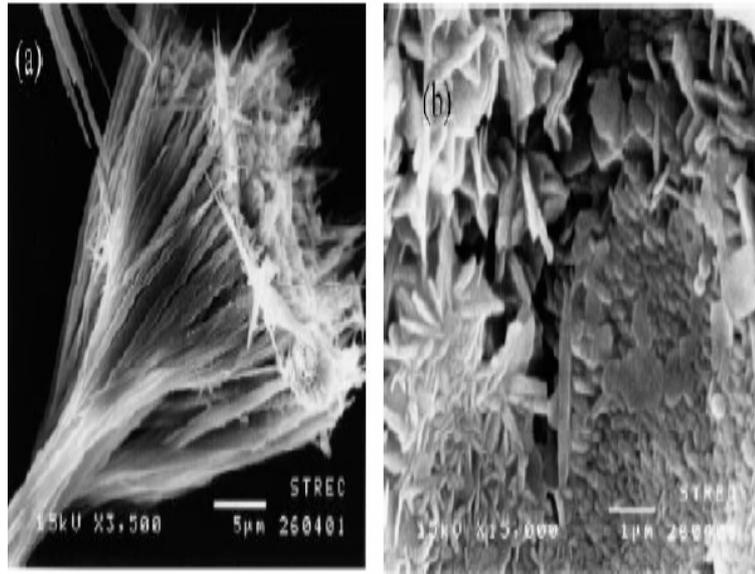
- ✚ Les images des électrons secondaires.
- ✚ Les images des électrons diffusés en arrière (backscattered).
- ✚ Les cartes de rayons **X** élémentaires. [8]



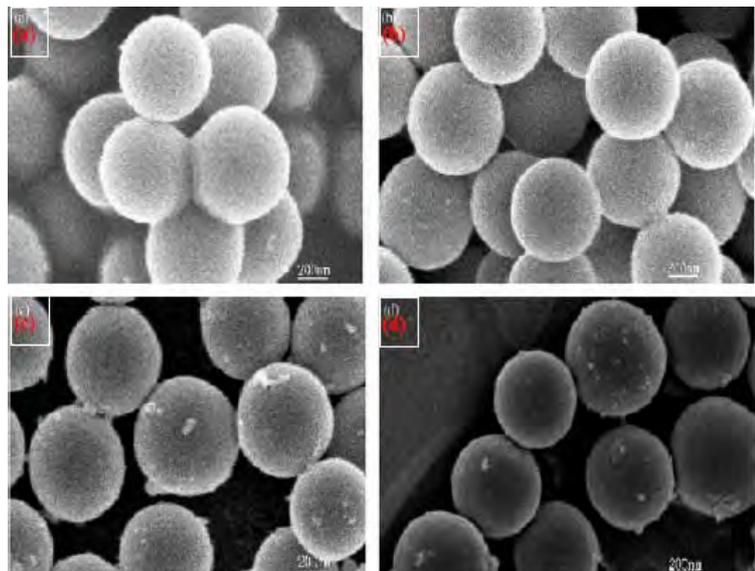
• **Figure (II. 39) : Photo d'un dispositif SEM. [27]**

Les (figure II.40 et II.41) montrent les photos SEM des nano particules. [28] [29]

- **Figure (II.40) :**
La photo SEM des nano
particules de ZnS. [28]



- **Figure (II.41) :**
Les photos SEM des
nano particules :
(a) Ag, (b) CdS,
(c) ZnS et (d) TiO₂.
[29]



X.1.c) Microscope électronique a transmission (TEM) :

Dans la **TEM**, les électrons sont accélérés jusqu'à **100KeV** et plus (jusqu'à **1MeV**), projetés sur des échantillons minces (moins que **200nm**) a l'aide d'un système de lentilles de concentration, et pénètrent l'épaisseur de l'échantillon que se soit pour les non réfléchies ou les réfléchies. Les grands avantages offrent par de la **TEM** sont la haute amplification qui va de **50** a **10⁶** et son aptitude a donner en même temps des images et des informations de l'échantillon. Le processus de diffusion exprimé par les électrons durant leur passage a travers l'échantillon détermine la nature des informations qu'on peut obtenir. La diffusion élastique implique qu'il n'y a pas d'énergie perdue, et donne une allure augmenter a la figure de la

Chapitre II : Les méthodes de synthèse, de stabilisation et de caractérisation des nano particules.

diffraction. Les interactions inélastiques, entre les électrons primaires et les électrons de l'échantillon, aux endroits hétérogènes tels que : les limites des grains, les dislocations, les défauts, les variations de densités, etc., sont la cause des effets d'absorption et de diffusion complexes, menant à une variation spatiale dans l'intensité des électrons transmis. La haute amplification ou la résolution de tout le **TEM**, est le résultat des petites longueurs d'ondes effectives des électrons, λ , qui est donnée par la relation de **De Broglie** :

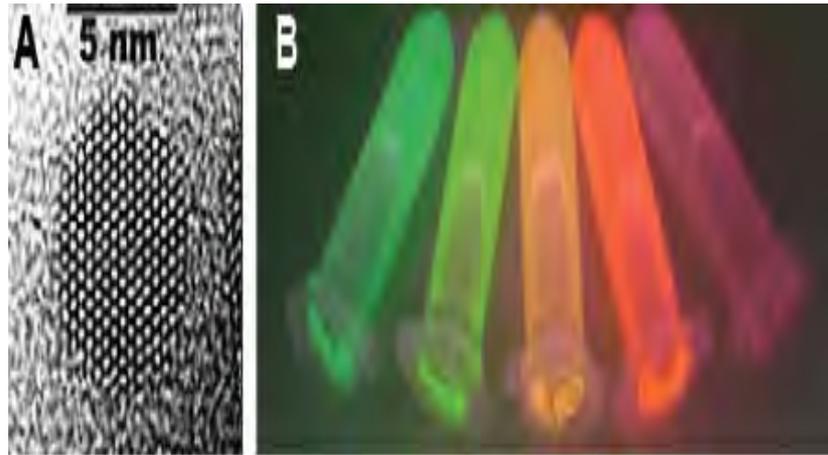
$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \quad (2.3)$$

Où m et e sont respectivement, la masse et la charge de l'électron, h est la constante de **Planck** et V est la différence de potentiel à travers laquelle les électrons sont accélérés. Par exemple, les électrons ayant une énergie de **10KeV** ont des longueurs d'onde de **0,37nm**, et ils sont capables d'une transmission effective de **~0,6µm** dans le silicium. En augmentant la tension de l'instrument **TEM**, on aura une résolution latérale spatiale plus grande. Les **figures II.42 à 46** montrent un dispositif **TEM** et les photos **TEM** de différents nano particules [8] [11] [23] [26] [30] [31].

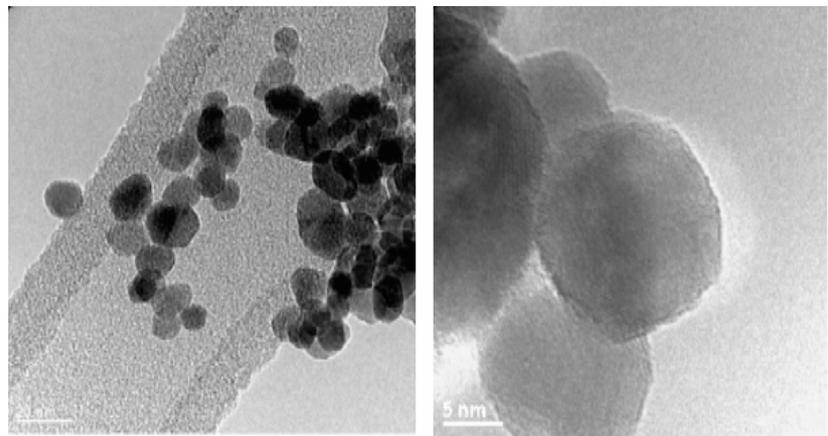


• **Figure (II.42) : Photo d'un dispositif TEM. [30]**

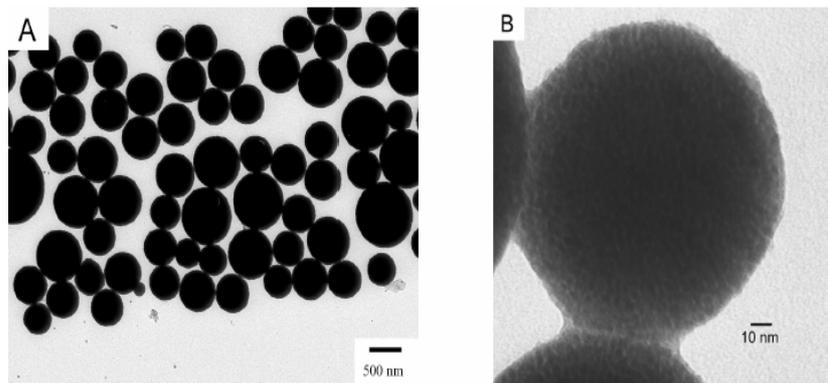
- **Figure (II.43) :**
A. La structure d'un nanocrystal de CdSe par TEM.
B. La variation de la couleur en fonction de la taille. [11]



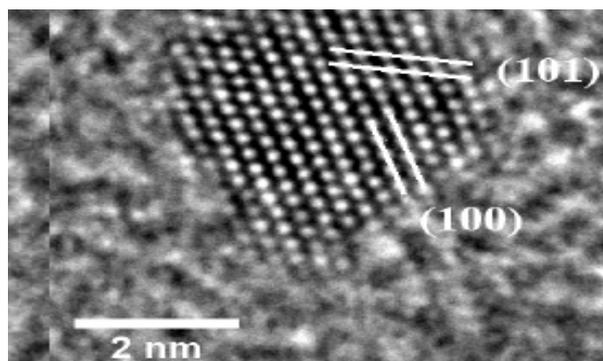
- **Figure (II.44) :**
Micrographe TEM des nano particules de ZnO. [26]



- **Figure (II.45) :**
Micrographe TEM des nano particules. [31]



- **Figure (II.46) :**
La structure d'un nanocrystal de ZnO par TEM. [23]



X.2. Méthodes de caractérisations chimiques des nano particules :

La caractérisation chimique est utilisée pour déterminer les atomes de surface et les atomes internes, et la nature de leurs compositions, ainsi que leurs distribution spatiale. Dans cette section on traitera que les méthodes de caractérisation optiques les plus populaires : [8]

Cette technique est largement utilisée pour la caractérisation des matériaux, elle peut être généralement catégorisée en deux groupes :

- ✚ La spectroscopie d'absorption et d'émission,
- ✚ La spectroscopie vibrationnelle (**Raman**) (dans ce mémoire on ne traitera pas cette méthode).

La spectroscopie d'absorption et d'émission détermine la structure électronique des atomes, des ions, des molécules ou des cristaux, à travers l'excitation des électrons des états initiaux vers les états excités (absorption), et la relaxation de l'excitation vers les états excités (émission). [8]

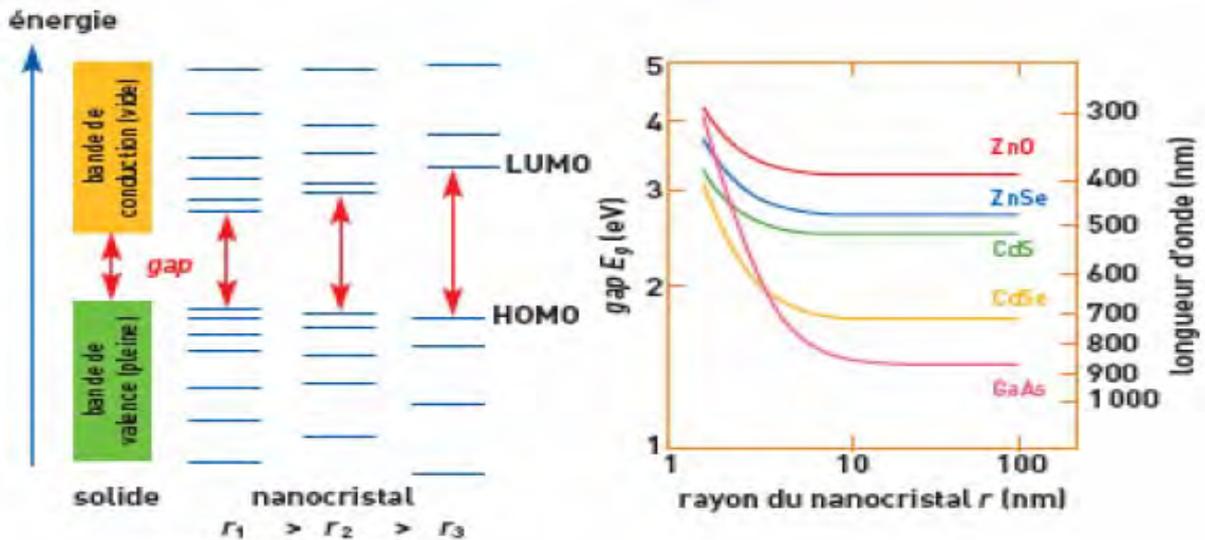
X.2.a) Spectroscopies d'absorption et d'émission (ou transmission) :

Les lignes caractéristiques observées dans les spectres d'absorption et d'émission, des atomes presque isolés et des ions, due aux transitions entre les niveaux quantiques sont extrêmement nettes ou très marqués. En conséquence, leurs longueurs d'onde ou les énergies des photons peuvent être déterminés avec précision.

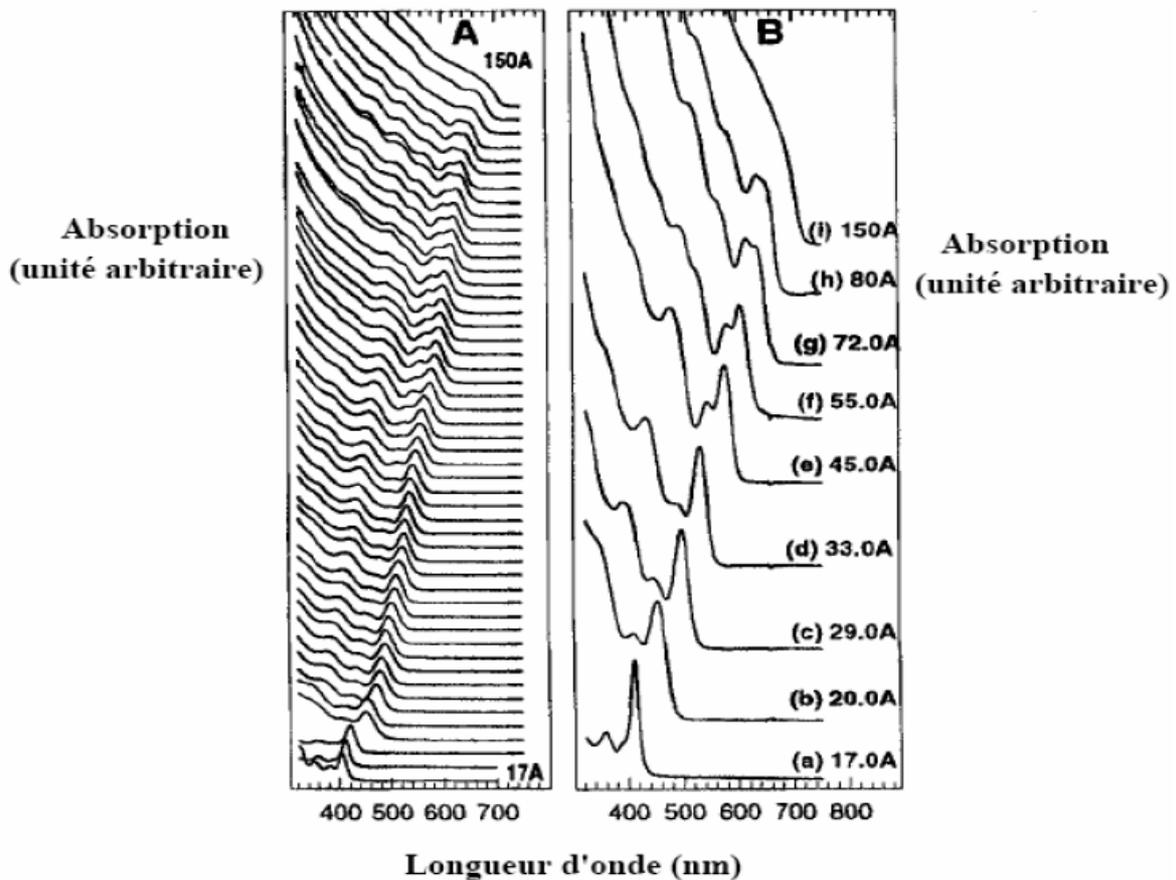
Les lignes sont la caractéristique d'une atome ou d'un ion particulier, et peuvent être utilisés dans le but de leurs identifications. Les spectres moléculaire, qui sont bien que usuellement, moins nettes que les spectres atomiques, sont aussi relativement bien marqués. Les positions des lignes spectrales peuvent être déterminer avec précision suffisante pour vérifier la structure électronique des molécules. Dans les solides, la grande dégénérescence des niveaux atomiques, est divisée par les interactions en des bandes quasi-continues (la bande de conduction et de valence), et font que leurs spectres optiques soient un peu larges. La différence d'énergie entre la plus haute orbite moléculaire occupée; **HOMO**, et la plus basse orbite moléculaire inoccupée; **LUMO**, est désignée par **le gap fondamental**.

La profondeur de pénétration de la radiation électromagnétique, est de l'ordre de **50nm** à travers la plupart du spectre optique (la lumière visible). Une telle profondeur de pénétration, limite les applications de la spectroscopie d'absorption optique pour la caractérisation des solides massifs; cependant, cette technique est applicable aisément pour la caractérisation des nano particules. La (**figure II.47**) montre l'augmentation du gap pour différents diamètres et les transitions électroniques discrètes quand les nanocristaux deviennent plus petits, et la

(figure II.48) : (A) et (B) représentent le spectre d'absorption optique des nano cristaux de CdSe pour différents tailles des particules, comme cela est indiqué par le décalage vers le bleu du spectre d'absorption [8]



- Figure (II.47) : La variation du gap de différents nano cristaux. [7]



- Figure (II.48) : (A) et (B) représentent le spectre d'absorption optique des nano cristaux de CdSe. [8]

Donc la spectrométrie d'absorption sonde les niveaux d'énergie excités des objets présents dans la solution. Cette technique permet, tout d'abord, de vérifier la formation de nanocristaux dans le mélange réactionnel puisque ces objets possèdent des niveaux d'énergie discrets, ce qui se traduit par la présence de pics d'absorption sur le spectre. La position des pics d'absorption donne ensuite l'énergie des niveaux excités. La forme et la largeur à mi-hauteur de ces pics nous renseignent essentiellement sur la dispersion en taille des particules. [8]

X.2.b) Photoluminescence (PL) :

La caractéristique de la luminescence, est l'émission de la lumière par un matériau à travers n'importe quel processus autre que la radiation du corps noir. L'émission de la lumière résulte d'une variété de stimulations. Par exemple, quand l'émission résulte de la stimulation électronique, on la nomme **la luminescence cathodique (CL)**. Un autre exemple, est la fluorescence par rayon **X**, quand un photon à haute énergie, est utilisé pour exciter l'échantillon. Dans la **PL** on peut mesurer les propriétés physiques et chimiques des matériaux, en utilisant les photons pour induire des états électroniques excités dans le système matériel et analysé l'émission optique quand ses états se relaxent. Typiquement, la lumière est dirigée sur un échantillon pour l'exciter, et la luminescence émise est collectée par des lentilles et passe à travers un spectromètre optique sur un détecteur de photon.

La distribution spectrale et la dépendance dans le temps de l'émission sont reliées aux probabilités de transitions électroniques dans l'échantillon, et elle peut nous fournir des informations qualitatives et quelques fois quantitatives sur : la composition chimique, la structure, les impuretés, le processus cinétique et le transfert d'énergie. La sensibilité est l'une des options puissante de la technique **PL**, elle permet d'analyser de très petites quantités de matériaux (nano grammes) ou des faibles concentrations (parties par trillion **PPT**).

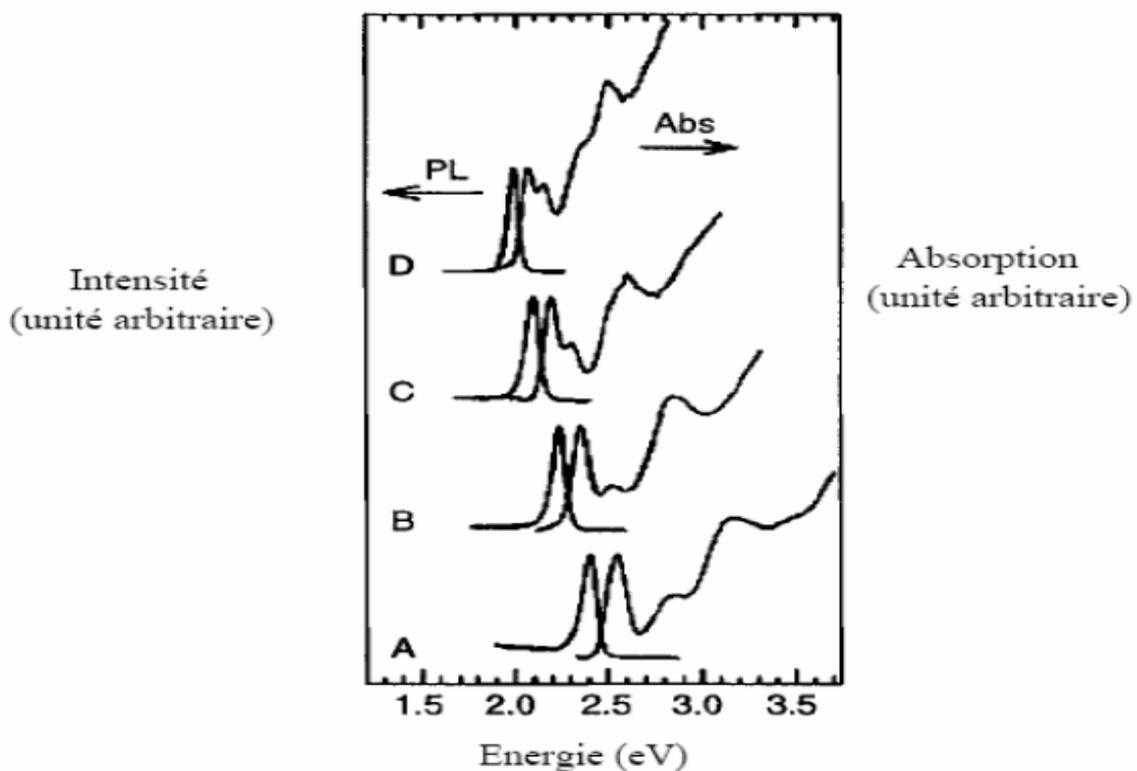
Dans la **PL**, un matériau gagne de l'énergie par l'absorption de photon à quelques longueurs d'onde en élevant un électron ; d'un niveau de faible énergie, à un niveau d'énergie plus grand. Cela peut être décrit, ou d'une façon similaire, comme si en faisait une transition pour un atome ou une molécule, du niveau fondamental à un état excité, ou pour un cristal semi-conducteur, de la bande de valence à la bande de conduction (la création d'une paire électron-trou). Le système subit ensuite une relaxation interne; non-radiative, impliquant des interactions avec le cristal ou les molécules vibrantes, et l'électron excité se déplace à un niveau plus excité mais stable ; comme le bas de la bande de conduction, ou l'état de vibration

Chapitre II : Les méthodes de synthèse, de stabilisation et de caractérisation des nano particules.

moléculaire le plus faible. Après une durée de vie caractéristique dans l'état excitée, l'électron doit retourner au niveau fondamental.

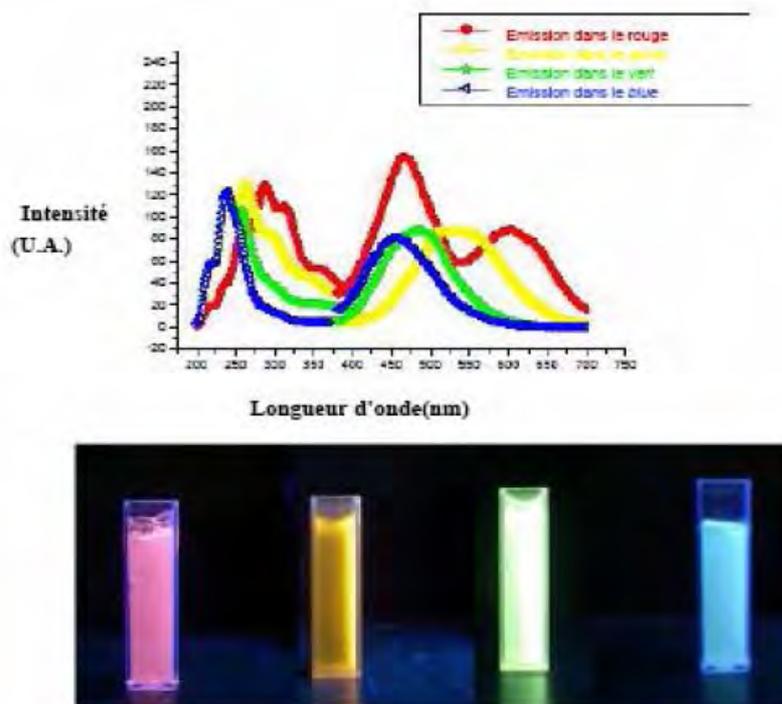
On doit noter que selon la caractéristique de la durée de vie de l'émission, la **PL** rapide, avec un durée de vie en dessous du microseconde est aussi appelée **fluorescence**, tandis que, la **phosphorescence**, est pour les plus lents, 10^{-4} a 10 s.

L'absorption optique et le spectre de la photoluminescence, sont généralement utilisés pour la caractérisation de la taille des nano particules. Par exemple, la (figure II.49) montre l'absorption optique et le spectre de la photoluminescence à **10K** des nano cristaux de **CdSe.**, en fonction de la taille des nano cristaux : (A) **30,3Å**, (B) **39,4Å**, (C) **48,0Å** et (D) **62,1Å**, et elle démontre clairement que le gap du **CdSe**, augmente quand la taille des particules diminue. [8], et la figure (II.50) montre la photoluminescence des nano particules de CdS émettant dans le rouge, le jaune, le vert et le bleu. [32]



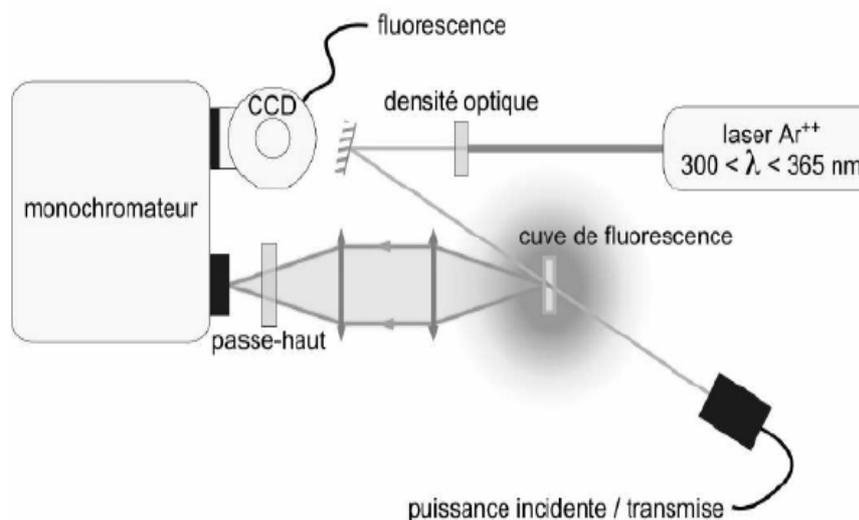
- **Figure (II.49) : L'absorption optique et le spectre de PL à 10K des nanocristaux de CdSe . [8]**

- **Figure (II.50) :**
La photoluminescence
des nano particules
de CdS. [32]



la spectroscopie de photoluminescence (**PL**) nous permet d'étudier la distribution en énergie des photons émis par un ensemble de nanocristaux. **La position du maximum du spectre de photoluminescence nous renseigne sur la valeur moyenne de l'énergie des excitons présents dans les nanocristaux et la forme du spectre donne des indications sur leur dispersion en taille.** La **PL** se mesure à température ambiante sur des nanocristaux en solution. Le dispositif expérimental de **PL** à température ambiante est présenté sur la (**figure II.51**). Comme source d'excitation, un laser argon continu de classe 4, émettant dans l'ultraviolet ($\lambda = 303\text{nm}, 335\text{nm}, 365\text{nm}$) est utilisé. Ces longueurs d'onde permettent d'exciter efficacement les nanocristaux de **CdSe** de toute les tailles, même les plus petits émettant à **480nm**. La densité de puissance utilisée est de l'ordre de quelques mWcm^{-2} . L'énergie des photons incidents est plus grande que le gap, on travaille donc en photoluminescence hors résonance.

- **Figure (II.51) :**
Schéma du
dispositif de PL. [17]



Troisième Chapitre :

*Application expérimentale :
La synthèse de nano
particules d'Oxyde de Zinc
(ZnO).*

I. Introduction :

Le **ZnO** est un semi-conducteur à grand gap (**3,37eV** à **T=300K**) et son énergie de liaison excitonique est **60meV** même à cette température, une telle énergie de liaison fait mettre en hors action le rôle des phonons, puisqu'elle est **2,4** fois plus grande que l'énergie thermique ($k_B T = 26 \text{meV}$ à **T=300K**), ce qui lui confère des propriétés optiques remarquables. C'est la cause de son utilisation dans diverses applications : pour les dispositifs optoélectroniques (**bleu et UV**), piézo-électriques, transducteurs, varistors et guides d'ondes optiques contrairement à d'autres matériaux dans sa catégorie qui ont une énergie de liaison excitonique plus faible, et par conséquent leurs électrons ont des transitions radiatives très faibles dues à la destruction de ces liaisons par l'agitation thermique. En plus de son grand gap, le **ZnO** a d'excellentes qualités cristallines, stabilité chimique et thermique.

Il y a plusieurs méthodes pour la synthèse de nano particules, comme cela est déjà mentionné au deuxième chapitre. Pour notre application, nous avons choisi deux méthodes selon le matériel disponible à notre niveau à l'université Mentouri Constantine au laboratoire microélectronique (**LMI**) ou on a effectuée seulement la synthèse selon les deux approches :

 **Approche Bottom Up** : qui est la première manipulation : par la ségrégation en phase solide et ensuite par la précipitation des nano particules semi-conductrices dans une matrice de verre ce qui produit des matériaux optiques pratiques et efficaces qui sont mécaniquement robustes et stable dans les environnement qui sont chimiquement ou thermiquement hostiles aux particules « nues » ou couvertes par des matériaux organiques. La taille des particules est contrôlée par le traitement thermique et la concentration des réactifs. Dans la préparation de plusieurs filtres en verres commerciales, une faible quantité du précurseur semi-conducteur (comme **Zn, Cd,..**) sont ajoutés à la plupart des composants du verre (**SiO₂, B₂O₃,...**) et sont fusionnés en haute température. La fusion est trempée et les cristallites sont ensuite précipitées à travers une solution solide supersaturée par le contrôle de la température de traitement. Lors de leur formation les nano particules subissent une nucléation homogène jusqu'à atteindre un rayon critique (le nombre de particules augmentent par contre l'apport des réactifs diminue) ensuite une maturation (le rayon critique des particules augmente au dépend de l'apport des réactifs qui diminue) cela affecte aussi la composition des particules.

Dans notre cas on effectue la synthèse à haute température dans une matrice de verre (inorganique), pour différentes concentrations : **2%, 3%** et **4%** de **ZnO**, pour chaque manipulation on effectue la pesée, le mélange des éléments qui composent le matériau, la fusion dans le four à haute température et ensuite le traitement : sous l'effet de températures

Chapitre III : Application expérimentale : La synthèse des nano particules de ZnO.

adéquates et/ou sous traitement **UV**, les différents éléments s'assemblent pour démarrer la nucléation et la croissance. On peut préparer ainsi des nano particules avec un rayon moyen contrôlé et une dispersion donnée. A cause de la haute température (**1500°C**), les échantillons doivent être trempés et traités thermiquement pour diminuer le stress thermique

En ce qui concerne les caractérisations optiques par absorption et par photoluminescence des échantillons, leurs préparations après la synthèse et le recuit (traitement thermique et **UV**) et leurs mesures ont été réalisées en collaboration avec le laboratoire **Hubert Curien** de l'université Jean Monnet de **Saint-Étienne**,

 **Approche Top Down :** c'est la deuxième manipulation, la synthèse par broyage mécanique centrifuge à sec à température et pression ambiantes par des billes (Ball Milling), pour un broyage de **15** heures et **25** heures qu'on note respectivement **BM_15** et **BM_25**, la poudre non broyée est notée quant à elle **BM_00**.

Les résultats de la caractérisation pour cette deuxième approche proviennent de l'université de **Valencienne** du laboratoire **LMT**, par la granulométrie laser à l'aide du **MALVERN MASTERSIZER 2000** (une description de cette méthode et le dispositif utilisée est détaillée dans l'**Annexe E**).

Enfin, on doit noter que la synthèse des échantillons est probablement l'étape la plus importante dans l'élaboration de nano particules. La justesse des poids, la précision des gestes et la technique des opérations sont des facteurs essentiels au bon déroulement de l'opération. Il est évident que les outils de travail avant et après chaque manipulation sont soigneusement nettoyés avec de l'eau minérale, puis de l'alcool et enfin de l'acétone, tout cela à l'aide de chiffons propres. Par ailleurs pendant et après la manipulation de la poudre, un masque de protection et des gants sont utilisés pour nous protéger et prévenir la contamination, que se soit par les produits chimiques pendant la synthèse ou après, par les nano particules obtenues à cause de leurs faibles taille, car elles peuvent pénétrer même à travers la peau.

II. Première manipulation :

II.1. Préparation des échantillons :

II.1.a. Dispositifs pour la réalisation des synthèses :

a1. Dispositif de sécurité :

Puisqu'on travaille à de hautes températures, qui peuvent atteindre **1500°C**, un dispositif complet de protection contre le feu, surtout pour les mains et les irradiations lumineuses pour protéger les yeux, nous a été prêté par la direction de la **Protection Civile**.

a2. Balance électronique :

Pour effectuer un pesage précis des produits chimiques, on a utilisé une balance électronique de type **Explorer OHAUS**. Après son calibrage et sa mise à zéro (le tarage), on pose le moyen de pesage avec la quantité de poudre à peser, jusqu'à obtenir le poids désiré. La **figure III.1** montre les photos de la balance utilisée pendant toutes les manipulations.



- **Figure (III.1) :**
Les photos de la balance
utilisée pour le pesage.



a3. Broyeur, creuset et pinces :

Après la pesée avec précision de chaque produit chimique, ces derniers sont placés dans le broyeur centrifuge à billes de type « **Pulverisette 6** » (ce type de broyeur est illustré et détaillé dans la deuxième manipulation), où ils seront broyés et mélangés à sec et à température et pression ambiantes pour former une poudre homogène, qu'on fait passer ensuite à travers les tamis de différentes dimensions, pour réduire et uniformiser la taille des grains. Pour la fusion, on place la poudre finale dans un creuset en alumine de type « **Sigma-Aldrich, Coors crucible, high form, 20ml, high alumina** » qu'on introduit à l'intérieure du four en le posant soigneusement au milieu du porte creuset (car la température est maximale à cet endroit). Quant on atteint la température maximale voulue cette dernière est stabilisée pour une heure, ensuite le creuset est retiré à l'aide de pinces en bois. La **figure III.2** montre les photos : du creuset, du broyeur « **Pulverisette 6** » avec ses accessoires et les pinces en bois utilisées.

Chapitre III : Application expérimentale : La synthèse des nano particules de ZnO.

- **Figure (III.2) :**
Les photos : du creuset,
du broyeur « Pulverisette 6 »
et les pinces en bois.



a4. Four à haute température :

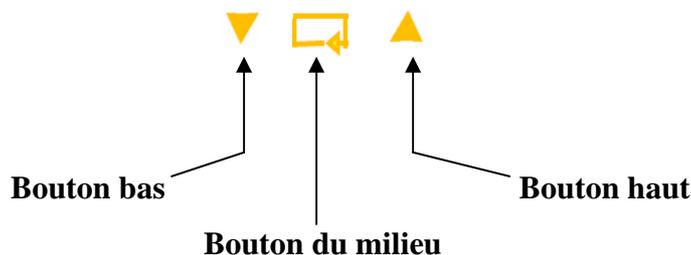
Le four dont dispose notre laboratoire est du type « **VECSTAR furnaces, modèle 91e** », (voir la **figure III.3**) qui exige un prééglage spécifique (dont le détail est résumé ci-dessous, pour un réglage de la pente de température qu'on a choisie de **10°C/minute** (cela est pour éviter d'un coté le choc et les contraintes thermiques, et de l'autre s'assurer qu'il y aura une bonne fusion entre les éléments chimiques constituant la matrice de verre).

- **Figure (III.3) :**
Les photos du four
à haute température
et son moyen de réglage.



Chapitre III : Application expérimentale : La synthèse des nano particules de ZnO.

A sa mise en marche, le four commence à faire un **auto-test** et à fonctionner directement selon son pré-réglage. Pour modifier les paramètres de réglage, on doit appuyer sur la boîte carrée de réglage (qui se situe le plus à droite), juste en dessus de la mention **EUROTHERM**, il apparaît alors trois boutons lumineux oranges, comme ceux la :



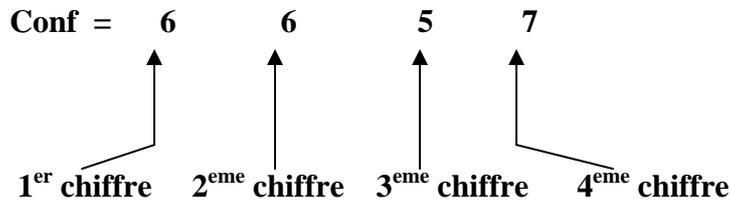
Le bouton du milieu sert à consulter les différents paramètres réglés auparavant, et les deux autres (haut et bas) pour modifier ces paramètres (quand on entre dans le menu seulement). Pour entrer dans le menu on appui sur le bouton orange du milieu, jusqu'à ce que le **mnémonique AL.SP** apparaît, en appuyant avec le doigt entre les lettres **L** et **P** (**Le bouton secret**) on entre dans le menu. Toujours à l'aide du bouton orange du milieu on fait apparaître les **mnémoniques** et on peut ainsi les modifier à l'aide des boutons haut et bas, dont le réglage dans notre cas est récapitulé dans le **tableau III.a** ci-dessous :

| Mnémonique | Le code numérique | Interprétation |
|------------|--------------------|---------------------------------------|
| Conf | 6657 | Code de configuration* |
| Id | 91 E | Modèle du four |
| Prop | 9 | Bande proportionnelle |
| Int.t | 121 | Constant du temps intégrale |
| dErt | 20 | Constant du temps dérivative |
| OFst | 0.0 | Calibrage de fin de réglage |
| Sp.Hi | 1000, 1300 et 1500 | Température maximale |
| Sp.Lo | 0 | Température minimale |
| Sp.rr | 10 | Rampe : 10°C/minute |
| H.ct | 0.2 | Temps du cycle de chauffage (minimum) |
| H.PL | 100 | Limite de puissance maximale (%) |
| Lp.br | OFF | Constante du temps de la boucle |
| Line | 50 | Fréquence du secteur (Hz) |

- **Tableau (III.a) : Récapitulatif du réglage du four dans notre cas.**

Chapitre III : Application expérimentale : La synthèse des nano particules de ZnO.

* En ce qui concerne le code de la configuration (**Conf**), ses chiffres seront choisis selon la température de fonctionnement comme cela :



- ✚ **Le 1^{er} chiffre** : c'est un entier, qu'on peut faire varier de 0 à 7 (dans notre cas 6).
- ✚ **Le 2^{eme} chiffre** : c'est un entier, qu'on peut faire varier de 0 à 7 (dans notre cas 6) et on peut aussi le varier avec des lettres **A**, **B** et **C**.
- ✚ **Le 3^{eme} chiffre** : c'est un entier, qu'on peut faire varier de 0 à 5 (dans notre cas 5).
- ✚ **Le 4^{eme} chiffre** : c'est un entier, qu'on peut faire varier de 0 à 7 (dans notre cas 7 pour le chauffage).

a5. Étuve de recuit :

Le type de l'étuve est « **MEMMERT UM 200** ». Le but du recuit est de **réduire le stress du verre**. La température de recuit utilisée dans toutes les synthèses est de **200°C** : avant presque une heure de la fin de la procédure de fusion dans le four, on place un morceau de marbre dans l'étuve chauffée à **200°C**, cela permet de verser le contenu du creuset qu'on retire du four à haute température directement sur ce morceau chaud de marbre, par trempage à température ambiante où l'échantillon est presque instantanément refroidit, évitant ainsi les contraintes thermique au verre. La rapidité de cette dernière manipulation fixe la quantité de verre que nous pouvons récupérer. La **figure III.4** montre les photos de l'étuve et de son moyen de réglage.

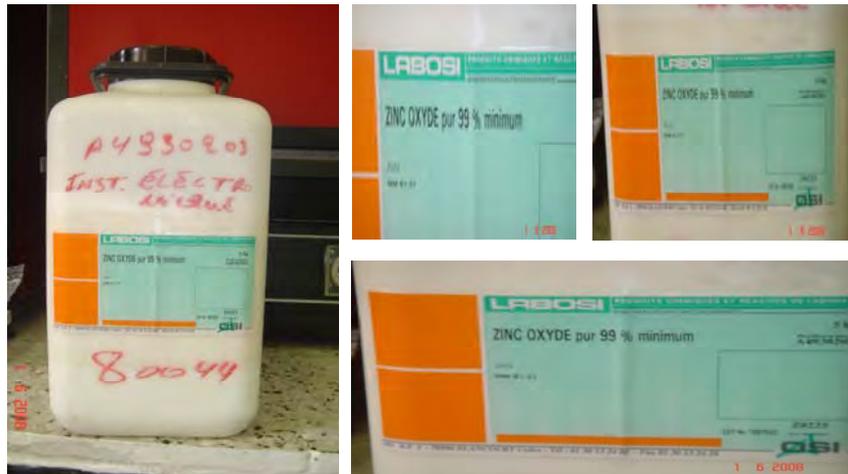
- **Figure (III.4) :**
Photos de l'étuve
et de son moyen
de réglage.



II.1.2. Produits chimiques de la manipulation :

Les échantillons des synthèses, sont préparés à partir de différents produits chimiques pour la réalisation de la matrice de verre et pour des nano particules de **ZnO** imprégnés ou noyées dans la matrice de verre, qui est utilisée comme méthode de synthèse (**par ségrégation en phase solide**), et constitue le support ou le moyen de stabilisation et de passivation des nano particules (voir le deuxième chapitre). Le **ZnO** utilisé dans toutes les synthèses, à une pureté de **99%** au minimum, il est fabriqué par le laboratoire Français **LABOSI**, avec une référence **A4930203** (voir la figure III.5).

- **Figure (III. 5) :**
Les photos du bidon contenant le ZnO.



Pour tous les concentration de **ZnO** (**2%, 3% et 4%**) : la composition du verre est constituée des éléments suivants : **SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, CaCO₃, Na₂CO₃ et K₂CO₃**, avec un poids totale de tous les élément y compris le **ZnO** de **20g**. La **figure (III. 6)** montre les photos des différents produits chimiques, les pinces et le marbre utilisés dans les synthèses.

- **Figure (III. 6) :**
Les photos des différents produits chimiques, les pinces et le marbre utilisés dans les synthèses.



II.2. Résultats et comparaison avec la littérature :

Dans un premier temps, pour la caractérisation optique des échantillons obtenus par voie de fusion, après découpage et polissage les verres dopés **ZnO** sont soumis à un traitement thermique et/ou **UV** adéquat afin d'élaborer et précipitée les nano particules : de manière plus générale, en chimie et en métallurgie, la **précipitation** est la formation d'une phase hétérogène au sein d'une autre phase, par exemple la formation d'un cristal solide dans un liquide, ou bien la formation d'un cristal de composition différente dans un alliage En chimie, une différence est faite entre précipitation et cristallisation. La cristallisation est un processus maîtrisé consistant à faire cristalliser un produit lentement, afin de le purifier ou de lui conférer les propriétés désirées (taille de particules, morphisme...). La précipitation est un procédé de cristallisation rapide (par ajout d'un solvant rendant le produit insoluble, en modifiant le pH, ...). Le produit piège des impuretés ou du solvant dans les cristaux, ceux-ci sont de petites tailles.

Dans un second temps, des mesures optiques sont effectuées par absorption et par photoluminescence pour faire le suivi de leur croissance en fonction des traitements. De plus, lorsque les nano particules sont chauffées, on observe des variations de leurs formes et de leurs tailles. Plusieurs interprétations de ce phénomène sont proposées ; parmi elles, les nano particules fondent complètement sous l'effet de la température, puis recristallisent sous diverses structures.

Donc après la synthèse, les échantillons doivent être soigneusement préparés. La préparation comporte deux étapes : la découpe en petits morceaux et le polissage, pour ce dernier on procède par étapes successives avec des abrasifs de plus en plus fins. Le but de toutes ces opérations de surfacage est de diminuer au maximum la rugosité de la surface et de donner ainsi à nos échantillons un bon **poli optique**.

Les échantillons sont en premier lieu caractérisés sans aucun traitement (**en fonction des concentrations seulement**) ensuite on procède à un traitement par recuit à **650°C** seul et un autre par **650°C** et **UV** pour chaque concentration. Les résultats obtenus sont résumés ci-dessous :

a. Absorption :

a1. Absorption en fonction des concentrations :

 **Pour les spectres de la figure III.7 (sans traitement variation de la concentration):**

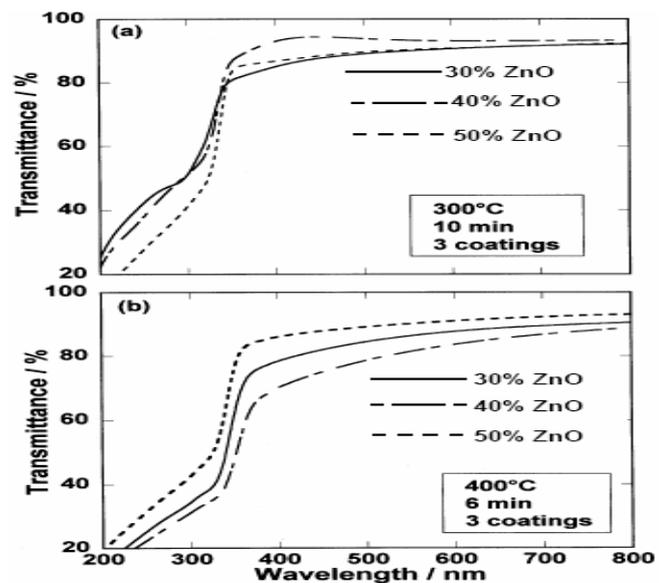
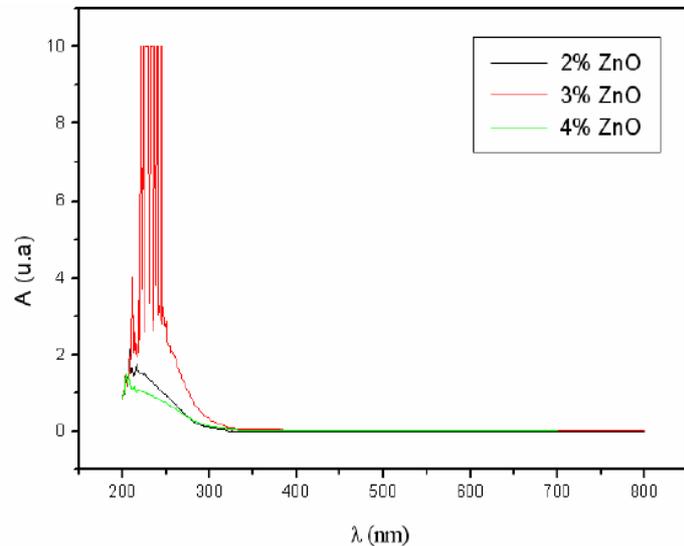
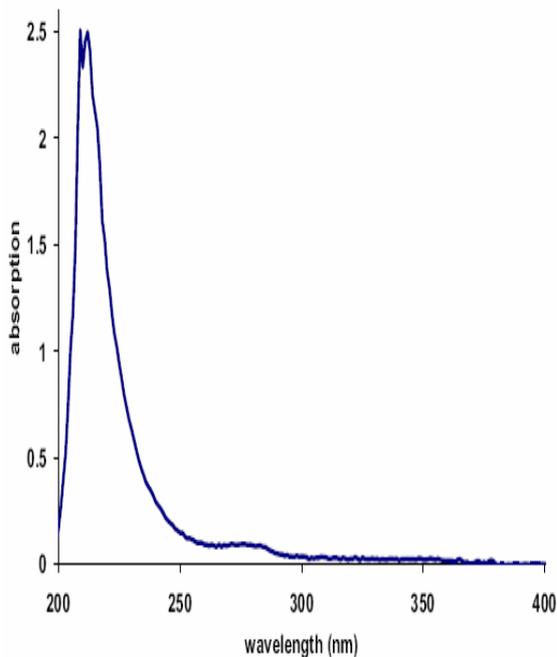
- Pour **2%** et **4% ZnO** les figures des spectres d'absorption sont bien marquées et facilement interprétables, on remarque que quand le dopage augmente une faible diminution

Chapitre III : Application expérimentale : La synthèse des nano particules de ZnO.

de l'intensité des pics d'absorption se situant aux alentours de **210nm** qui représente la **caractéristique ou la signature d'absorption du ZnO.**

- Pour **3% ZnO** un spectre moins marqué que pour **2%** et **4% ZnO** mais avec plusieurs pics d'absorption, l'un aux alentours de **210nm** et les autres dans une bande spectrale allant environs de **215nm** à **250nm** avec une intensités des pics d'absorption très fortement supérieures (presque quatre fois) comparés aux autres spectres déjà discutés.
- Pour les trois spectres un décalage vers le bleu des limites d'absorption (the blue-shifted absorption edge) par le décalage des pics d'absorption vers les longueurs d'onde courtes (ou vers les hautes énergies) quand on augmente le concentration en **ZnO** ce indique l'effet quantique de la taille du **ZnO** de taille nanométrique confirmant la formation des nano particules. Tout cela est en très bon accord avec la littérature selon la **figure III-8. [48]**

- **Figure (III. 7) :**
Les spectres d'absorption en fonction des concentrations (nos résultats).



- **Figure (III. 8) : Les spectres d'absorption (littérature) [45] [48]**

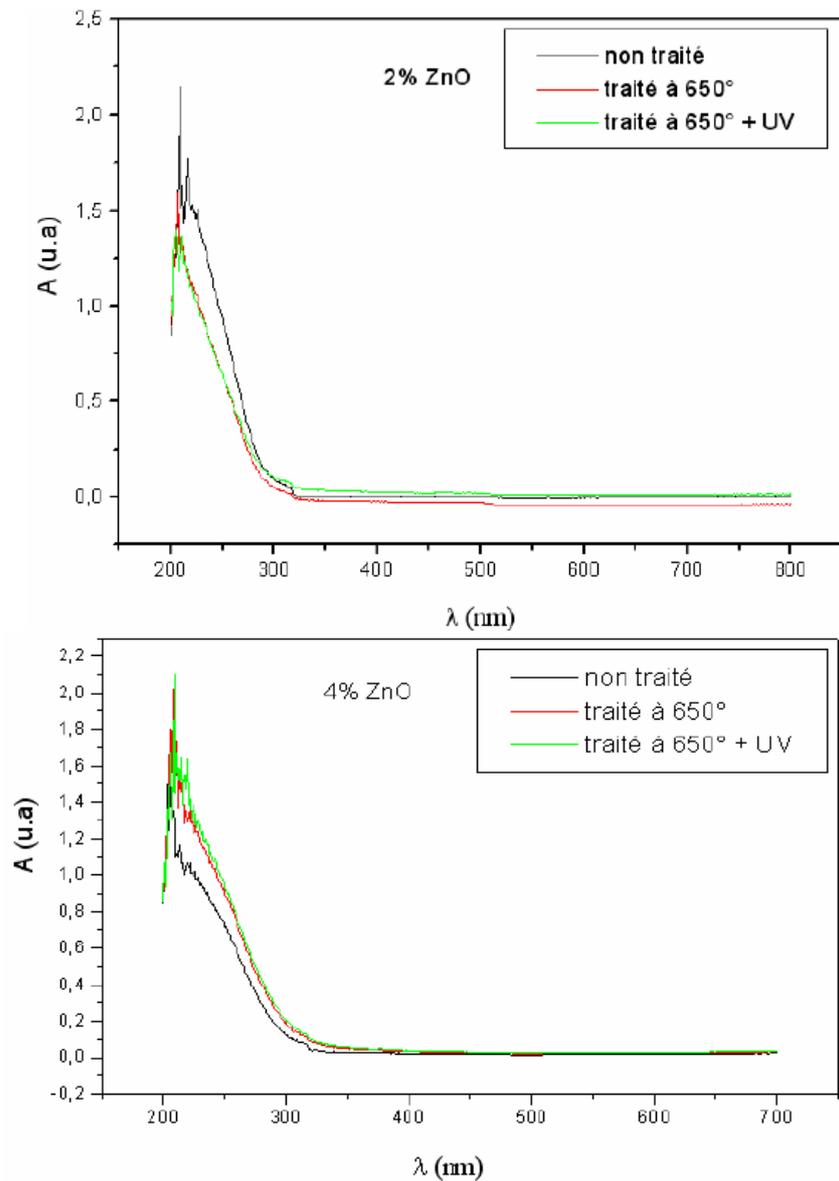
a2. Absorption en fonction du traitement :

- **Pour les spectres de la figure III.9 (concentration constante, sans traitement et avec traitement 650°C et 650°C+ UV):**
- **Pour la concentration 2% ZnO:**
 - Un chevauchement des figures des spectres d'absorption pour les deux traitements avec des pics d'absorption aux alentours de **210nm** et une intensité des pics plus faibles comparés au spectre de l'échantillon non traité.
 - Pour l'échantillon non traité deux pics d'absorption a environs **210nm** et **215nm** avec une figure du spectre moins marquée et plus intense que les deux autres spectres.
 - Pour les trois spectres on remarque bien un décalage vers le bleu des limites d'absorption.
- **Pour la concentration 4% ZnO :**
 - Toujours pas de différence notable des figures des spectres d'absorption pour les deux traitements avec des pics d'absorption aux alentours de **210nm** mais avec une augmentation remarquable de l'intensité des pics d'absorption, comparés au spectre de l'échantillon non traité.
 - Pour l'échantillon non traité un pic d'absorption prononcée à environs **210nm** avec une intensité du pic d'absorption plus faible qu'aux autres spectres.
 - Le décalage vers le bleu n'est remarqué où il n'est pas clair.

En conclu que :

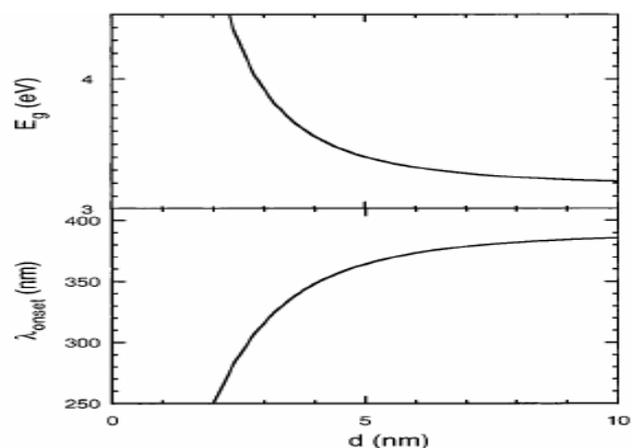
- ❖ Il n'y a pas de différence d'absorption notable pour les échantillons traités en **UV** après le recuit à **650°C** par rapport à ceux qui ne sont traités que par le recuit seulement à cette température.
- ❖ Avec un dopage à **4% ZnO** et un traitement avec recuit à **650°C** seul on obtient des échantillons constitués par une matrice de verre imprégnés par des nano particules de **ZnO** présentant un pic d'absorption spécifique à **210nm**.

- **Figure (III. 9) :**
Les spectres d'absorption
en fonction du traitement
(nos résultats).



D'après la littérature Le gap des nano particules peut être déduit directement du spectre d'absorption (car le carré du coefficient d'absorption α est proportionnel au carré du logarithme népérien du coefficient de transmittance T), et leurs taille peut être estimée et calculée en utilisant le modèle de la masse effective. La **figure (III. 10)** montre la variation du gap et le début (onset) de l'absorbance en fonction du diamètre des particules ZnO. [48] [49]

- **Figure (III. 10) :**
la variation du gap et le début
(onset) de l'absorbance
en fonction du diamètre
des particules ZnO. [49]

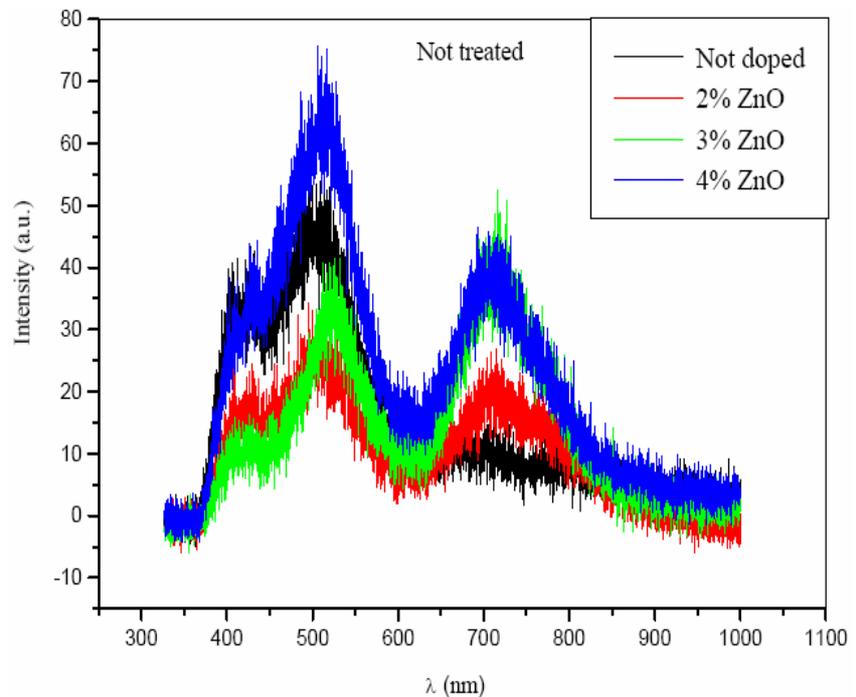


b. Photoluminescence :

b1. Photoluminescence en fonction de la concentration (non traités) :

✚ Pour les spectres de la figure (III. 11) : des figures de spectre moins marqués avec augmentation de l'intensité de la photoluminescence pour l'échantillon **4% ZnO** seulement par rapport aux non traités.

- **Figure (III. 11) :**
Les spectres de photoluminescence en fonction des concentrations (nos résultats)



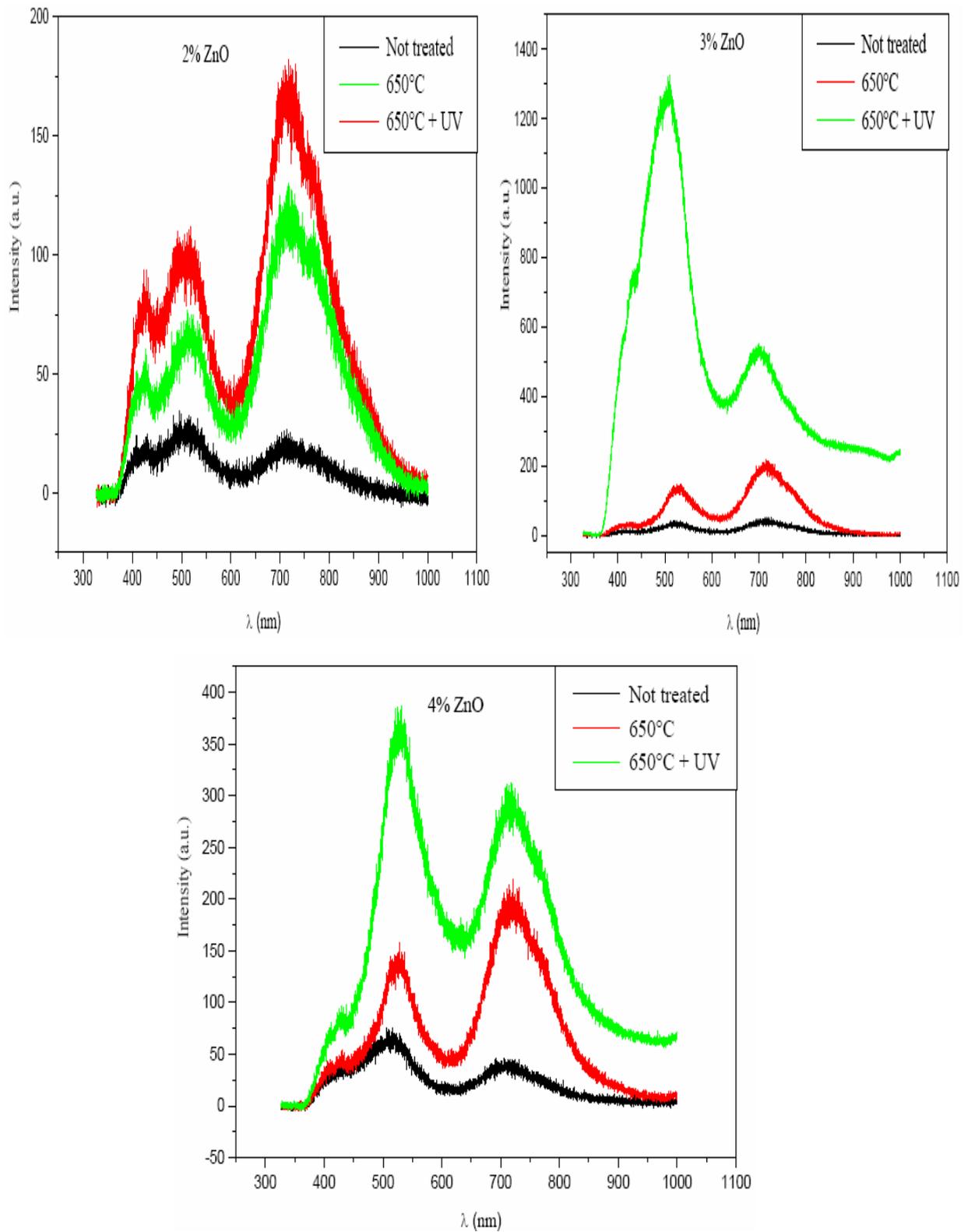
b2. Photoluminescence en fonction du traitement :

✚ Pour les spectres de la figure (III. 12) : des figures de spectre bien marqués et une grande augmentation de l'intensité de la photoluminescence en fonction du traitement les meilleurs résultats sont pour le traitement **650°C+UV** surtout pour l'échantillon **3% ZnO**.

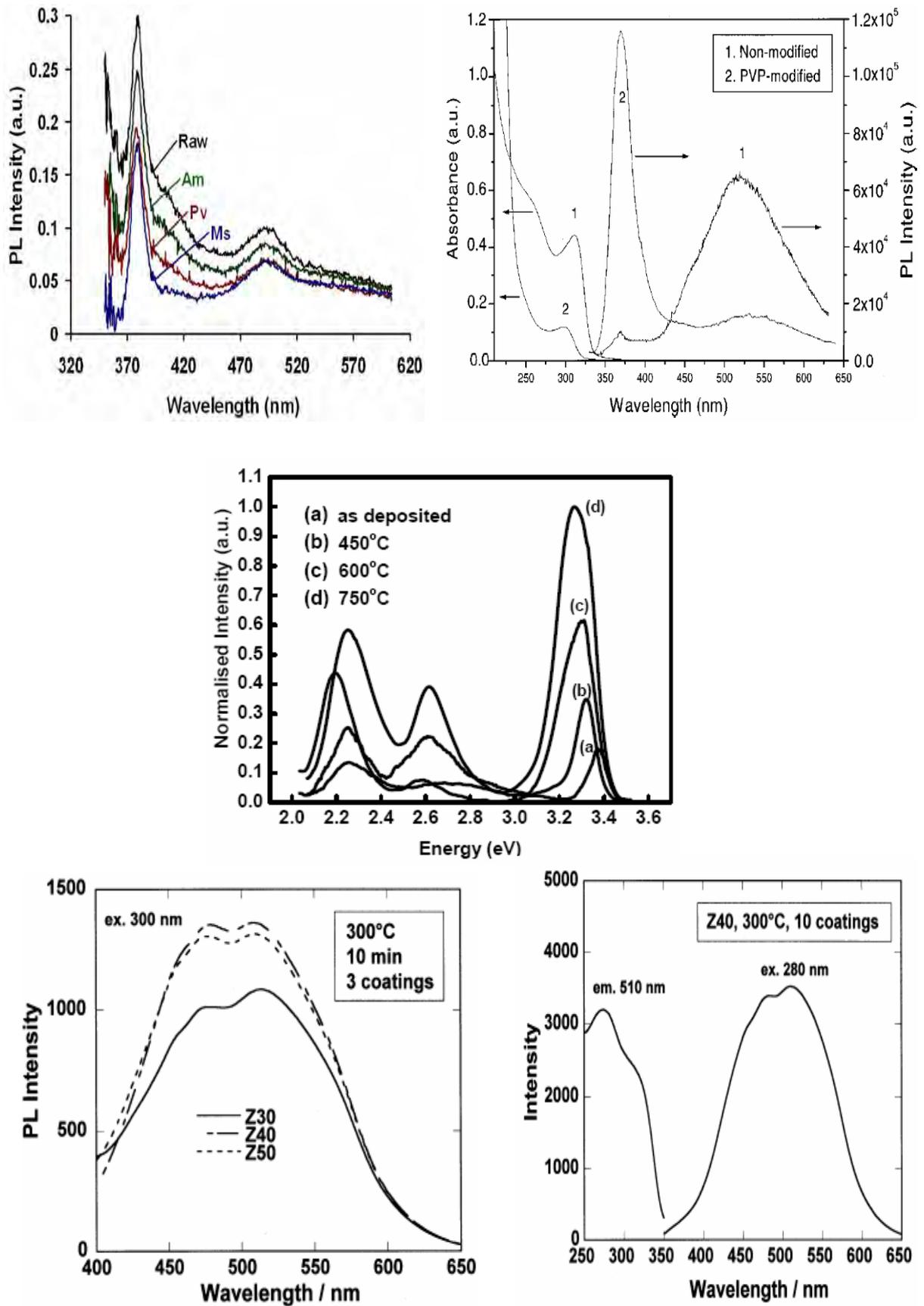
✚ Dans tous les spectres des figures (III. 11 et 12) : on remarque la présence de deux bandes d'émission **larges** dans le visible (émission dans le vert), mais l'intensité relative et la position exacte de ces deux bandes sont variables. La première bande avec un pic prononcé pour $\lambda \sim 510\text{nm}$ et la deuxième bande avec un pic moins intense pour $\lambda \sim 720\text{nm}$ avec un décalage vers le rouge pour tous les échantillons traités par le recuit à **650°C et/ou UV** par rapport aux non traités de la (figure III-11), ce qui est bien validé par la littérature selon les spectres jointes pour la comparaison aux figures III-13. L'origine de la bande d'émission verte est attribuée aux recombinaisons radiatives du trou dans la bande de valence photogénérés avec un électron appartenant au site ionisé singulier vacant en surface et sous la surface. Cette observation indique l'existence de sites d'oxygène vacants concentrés sur la surface de la nano particule. Pour les nano particules **ZnO**, les états de surface qui sont

Chapitre III : *Application expérimentale : La synthèse des nano particules de ZnO.*

augmentés par l'excès des ions Zn^{+2} sont aussi responsables de l'émission dans le vert à cause de l'immense surface sur volume des nano particules. [43] [44] [48]



- **Figure (III. 12) : Les spectres de photoluminescence en fonction du traitement (nos résultats)**



- **Figure (III. 13) :** Les spectres de photoluminescence en fonction du traitement ou des modifications (littérature). [42] [43] [44] [46] [47] [48]

III. Deuxième manipulation < synthèses BM_15 et BM_25 > :

Les quelques étapes de la manipulation sont effectués selon la référence [39], le broyage de ZnO à sec pendant **15 heures** et **25 heures**.

III.1. Préparation des échantillons :

III.1.a) Dispositifs pour la réalisation des synthèses :

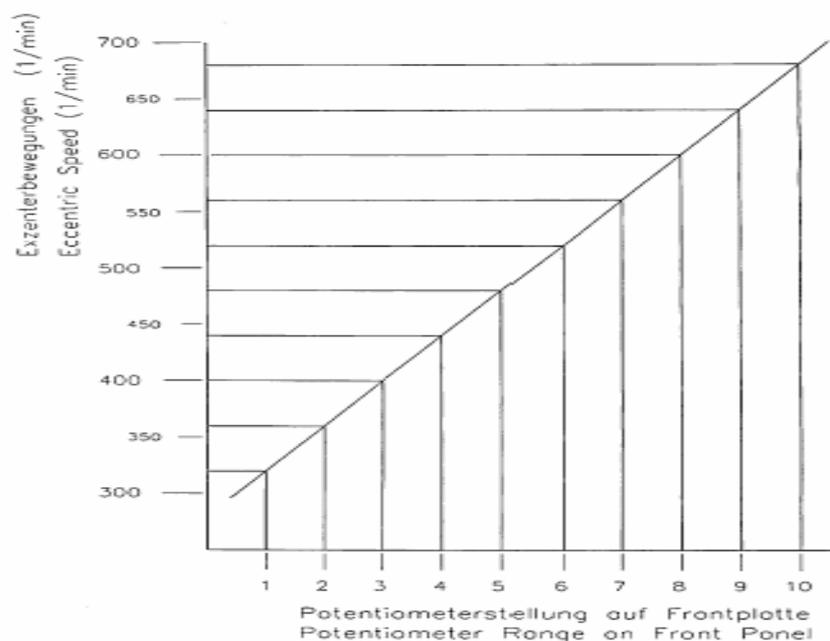
a.1) Balance électronique : C'est la même balance que pour la première synthèse.

a.2) Broyeur « pulverisette 6 FRITSCH » :

Le broyeur de laboratoire centrifuge (**pulverisette 6**), est un broyeur qui repose sur le principe de broyage par la force centrifuge par des billes (on a utilisé des billes en **Agate** : **SiO₂ 99,9%** de **20mm** de diamètre, selon le constructeur), placés dans un récipient sous pression et température atmosphériques, qui est une jarre en **Agate** aussi de **250mL**.

D'après le constructeur, il indique qu'on peut remplir le **2/3** du volume du récipient et que **1/3** de son volume doit être laisser vide ou libre pour la force centrifuge, d'après la littérature : le rapport entre le poids des billes et celui de la poudre qu'on veut broyer est de **8 :1 [40]** (qui est considérée comme la valeur optimale pour une efficacité maximum [41]). Pour éviter l'échauffement excessive de l'équipement ou le moyen de broyage et de la poudre, la vitesse de rotation est choisie minimale ; de **300rpm** (révolution par minute). Son réglage est positionné sur le graphe indiqué par le constructeur du broyeur (**figure III.14**) où on doit régler le bouton de la vitesse (**speed**) en **1**, et après chaque (**01**) heure de broyage, on arrête le broyage pour un repos de dix (**10**) minutes.

- **Figure (III.14) :**
La courbe fournie
par le constructeur.



Chapitre III : Application expérimentale : La synthèse des nano particules de ZnO.

Les durées du broyage sont **15 heures** et **25 heures** on les notent : **BM_15** et **BM_25**, tandis que pour la poudre non broyée (ou matière première) elle est notée **BM_00**. Dans notre laboratoire on a **2 jarres** et **30 billes** en **Agate**, pour chaque synthèse on a effectué le pesage des **15 billes** et on a déduit le poids de la poudre correspondante. Tout cela est récapitulé dans le **tableau III.b**.

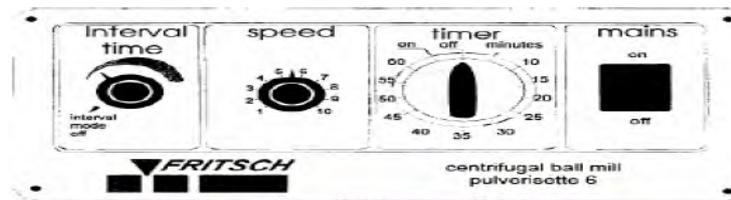
| N° de la bille | Poids des billes (g) pour la synthèse : BM_15 |
|---|--|
| 01 | 10,8534 |
| 02 | 10,9753 |
| 03 | 11,0015 |
| 04 | 11,1015 |
| 05 | 11,1279 |
| 06 | 11,1503 |
| 07 | 11,1663 |
| 08 | 11,1694 |
| 09 | 11,2090 |
| 10 | 11,2098 |
| 11 | 11,2375 |
| 12 | 11,2634 |
| 13 | 11,3208 |
| 14 | 11,4230 |
| 15 | 11,4404 |
| Poids Total des billes : | 167,6495 |
| Poids de la poudre pour un rapport billes/poudre de (8 :1) | $167,6495 / 8 = 20,9562\text{g}$ |

| N° de la bille | Poids des billes (g) pour la synthèse : BM_25 |
|---|--|
| 01 | 10,8506 |
| 02 | 10,9463 |
| 03 | 10,9693 |
| 04 | 10,9754 |
| 05 | 11,0123 |
| 06 | 11,0161 |
| 07 | 11,0535 |
| 08 | 11,0636 |
| 09 | 11,0969 |
| 10 | 11,1725 |
| 11 | 11,1771 |
| 12 | 11,1892 |
| 13 | 11,2024 |
| 14 | 11,3053 |
| 15 | 11,4614 |
| Poids Total des billes : | 166,4919 |
| Poids de la poudre pour un rapport billes/poudre de (8 :1) | $166,4919 / 8 = 20,8115\text{g}$ |

- **Tableau (III.b) : Les tableaux indiquant les poids des billes.**

Chapitre III : Application expérimentale : La synthèse des nano particules de ZnO.

Selon les instructions du constructeur, pour chaque synthèse et dans chaque jarre en **Agate** on doit placer en premier les **15 billes**, ensuite on verse au dessus d'elles la poudre **ZnO (BM_00)** a broyé. La **figure III.15** montre les photos du broyeur et les moyens de son réglage où on voit : le bouton d'extrême droite qui sert a la mise en marche, a coté le temporisateur pour régler la durée du broyage ; au maximum une heure, ensuite le bouton de la vitesse qui est réglé selon la courbe indiquée au catalogue par le constructeur (dans notre cas la position **1** pour **300rpm** ou un peu plus), et enfin le bouton de l'intervalle de temps pour le changement de la direction du broyage on la placé au maximum dans notre cas pour uniformiser les grains de la poudre.



- **Figure (III.15) :**
Les photos du broyeur et son panneau frontal, avec les boutons de réglage et ces accessoires (jarres et billes).



III.1.b) Produit chimique pour les synthèses :

Dans ces synthèses le seul produit chimique utilisé est le **ZnO**, du laboratoire français **LABOSI** avec un référence **A4930203**, pur au minimum de **99%** (**figure III.16**).

- **Figure (III.16) :**
Les photos du bidon contenant le ZnO.



III.2. Caractérisation des échantillons :

III.2.1. produits des synthèses :

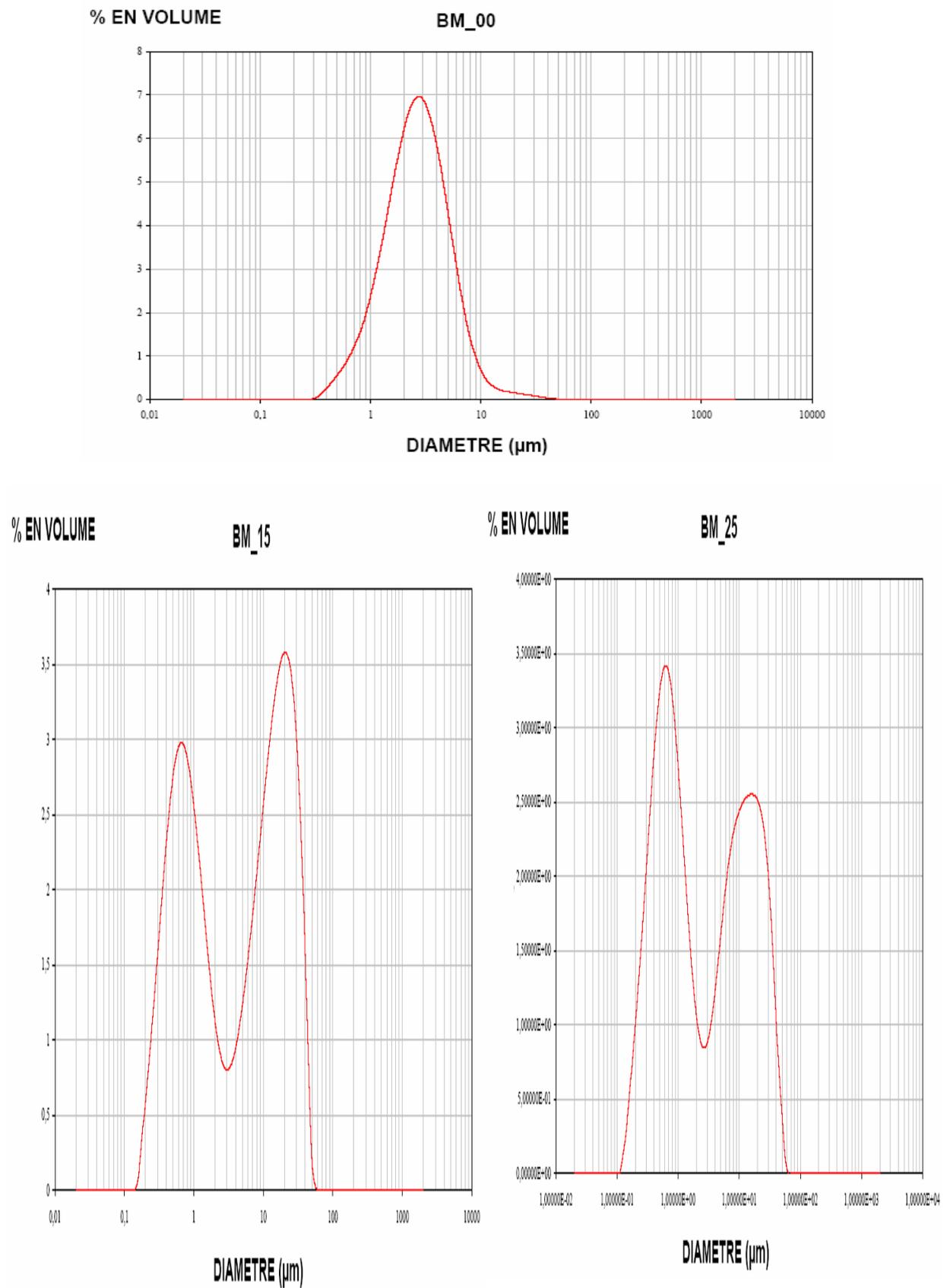
La caractérisation des poudres obtenues s'est effectuée en France à l'université de Valenciennes au laboratoire LMT à l'aide de la méthode de granulométrie laser, par le **MASTERSIZER 2000 de MALVERN**. La (figure III.17) montre les photos du **MASTERSIZER 2000** et des poudres obtenue après la fin des temps de broyage à sec de **15** et de **25 heures**.



- **Figure (III.17) : Les photos du MASTERSIZER 2000 de MALVERN et des poudres obtenues.**

III.2.2. Interprétation et discussion des résultats :

D'après la **figure (III.18)**, on remarque que pour **BM_00** une courbe montrant une distribution uniforme des tailles de particules avec un maximum autour de **(2,825075 μ m ; 6,955483%)**, pour **BM_15** et **BM_25** deux courbes montrant une distribution en deux populations distinctes (indiquant l'agglomération des nano particules car elle sont broyées a sec et a cause de leur immense surface sur volume et ainsi leur grande énergie de surface) dont les pics des maximums se trouvent pour la première et la deuxième population respectivement **BM_15 : (0,632456 μ m ; 2,972087%)** et **(22,440369 μ m ; 3,558205%)** et pour **BM_25 : (0,632456 μ m ; 3,4182%)** et **(15,886565 μ m ; 2,550475%)**, et cela montre bien la diminution de façon remarquable des tailles des particules comparés à **BM_00**.



• **Figure (III.18) : Les spectres obtenus pour BM_00, BM_15 et BM_25.**

Conclusion Générale

Après une étude théorique traitant des méthodes de synthèse, de stabilisation et de caractérisation des nano particules. Une application expérimentale pour la synthèse et l'élaboration des nano particules de ZnO a été effectuée, à travers les deux approches bottom up et top down appliquées.

Pour la première approche, la synthèse des nano particules par la ségrégation en phase solide par la préparation d'une matrice de verre imprégnée par des nano particules ZnO en haute température, les nano particules sont ensuite précipitées par des traitements thermiques à 650°C et/ou par traitement UV, en modifiant la concentration du ZnO à savoir 2%, 3% et 4%, comparés par les échantillons non dopés, des spectres de caractérisation dont l'absorption et la photoluminescence. Résultats des comptes l'obtention d'échantillons en verre imprégnés par des nano particules de ZnO, cela est confirmé par le pic d'absorption à 210nm, ainsi que les pics de photoluminescence surtout à 510nm émettant dans le visible avec une couleur verte apparente à l'œil nu et enfin par le décalage des limites des spectres d'absorption vers le bleu, tout cela est validé et confirmé réellement par les différentes littératures.

Pour la deuxième approche, le broyage mécanique centrifuge à sec à billes en agate dans une atmosphère ambiante pour la pression et la température, la caractérisation par la granulométrie laser de la poudre avant et après le broyage pour 15 heures et 25 heures démontrent d'après les courbes obtenues qu'on a pu atteindre la taille nanométrique malgré l'agglomération des nano particules remarquée d'après les deux populations apparues dans les courbes.

Annexes

Définitions :

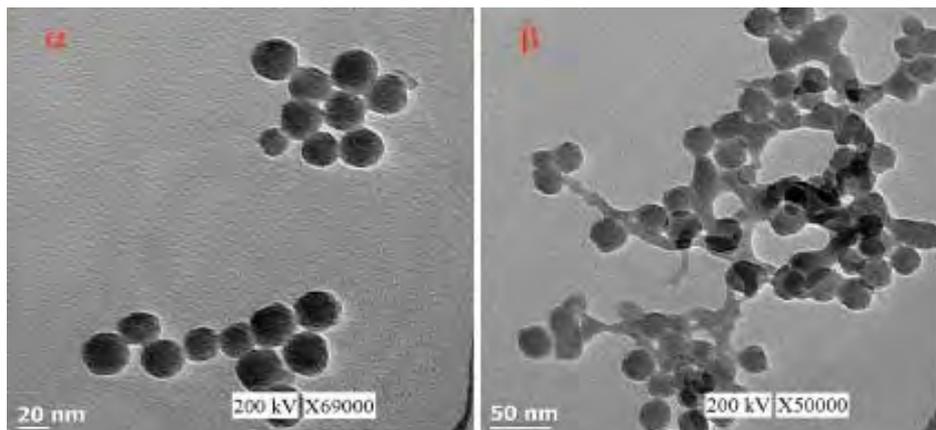
(A)

Agglomération : Puisqu'ils ont une aire de surface immense, les petites particules; surtout dans le rang du nanomètre, s'agglomèrent toujours pour former soit des morceaux ou des particules secondaires pour minimiser l'énergie de surface totale ou interraticale du système. Quand les particules sont fortement coincés ou bloqués ensembles ces agglomérations dures sont nommées l'agrégation

L'agglomération des particules fines, est causée par la force attractive de **Van der Waals** ou le force de dérive qui tend à minimiser l'énergie de surface totale du système. Les forces répulsives entre les particules est nécessaire pour prévenir ou empêcher l'agglomération de ces particules. Généralement, deux méthodes sont utilisées.

✚ **La première méthode**, fournit la dispersion par la répulsion électrostatique.

✚ **La deuxième méthode**, de stabilisation implique les forces stériques. [10]



- **Figure (A.1) : Photo TEM qui montre la différence entre l'agglomération (a) et l'agrégation (b).** [34]

Aérosol : Une dispersion colloïdale, d'un solide ou d'un liquide dans le gaz. [33]

(C)

Cluster : Un composé pour le quel des groupes d'atomes de métal sont liés ensemble par des liaisons métal-métal. La formation de tels composés est la caractéristique chimique de certains éléments transitoires. [33]

Se sont des petites nano particules contenant quelques 10^4 atomes ou molécules. [10]

Coagulation : Un processus pour lequel les particules colloïdales s'assemblent de façon irréversible, pour former des masses plus grandes. On peut obtenir la coagulation en ajoutant des ions, pour changer la force ionique de la solution et ainsi déstabilisé le colloïde. [33]

Coalescence : Flocculation, sédimentation et crémage sont des phénomènes réversibles (une agitation faible permet la redispersion). Ce n'est pas le cas de la coalescence, qui est le phénomène de **dégradation ultime** des émulsions. La coalescence est l'inverse de l'étape de dispersion : deux ou plusieurs gouttes vont fusionner pour former une goutte plus grosse. Le processus se répétant, la phase dispersée démixte, et l'on revient au système diphasique de départ (figure A.2). Tous les phénomènes qui favorisent un rapprochement durable des gouttes placent le système dans une situation a priori favorable à la coalescence.



• **Figure (A.2) : Coalescence d'une émulsion.**

Colloïde : Un système colloïdal est généralement défini comme une dispersion de particules solides de taille submicronique dans un solvant. Ces systèmes font partie de ce qu'on appelle la matière molle, terme introduit au début des années 90 pour décrire la matière dans son état condensé, sans être solide ni liquide. [17]

Condensation : Le changement de la vapeur (ou le gaz) en un liquide. Le changement de phase est accompagné par l'évolution de la température. [33]

(E)

Emulsion : Un colloïdale, pour lequel les petites particules d'un seul liquide sont dispersées dans un autre liquide. Généralement, les émulsions concernent la dispersion de l'eau dans l'huile, ou la dispersion de l'huile dans l'eau. Les émulsions sont stabilisées par les émulsifiants.[33]

Exciton : Dans un cristal, c'est une paire électron-trou qui sont liés d'une manière semblable à l'électron et le proton dans l'atome d'hydrogène. L'exciton se comporte comme

une excitation atomique qui passe d'un atome à l'autre, et qui peut avoir une grande durée de vie. Le comportement des excitons dans les semi-conducteurs est important. [33]

(F)

Floculation : Un processus pour lequel, les particules dans le colloïde s'agrègent en de plus grands groupes. Souvent, ce terme est utilisé pour une agrégation réversible des particules, pour lequel les forces qui maintiennent les particules ensemble sont faibles et le colloïde peut être re-dispersé par agitation. [33]

Frittage (sintering) : C'est le processus de chauffage et de compactage des matériaux qui sont d'origine en poudre, en dessous de leurs point de fusion, dans le but de réunir ou d'amalgamer les particules ensemble, en une forme rigide et singulière. Les matériaux généralement frittés (sintered) sont : les métaux et les alliages, les verres et les oxydes de céramique. [33]

(G)

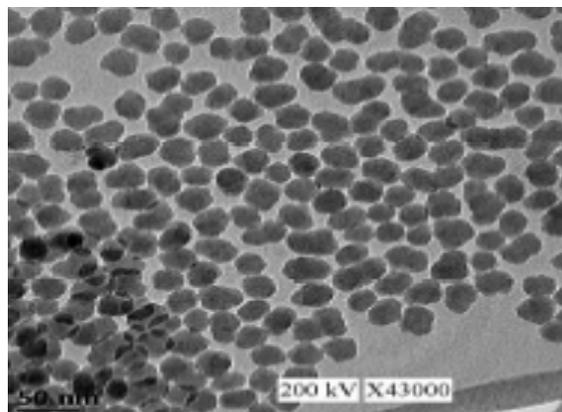
Gabarit : N'importe quelle molécule, qui joue le rôle de modèle ou motif, pour la synthèse d'une nouvelle molécule. [33]

(L)

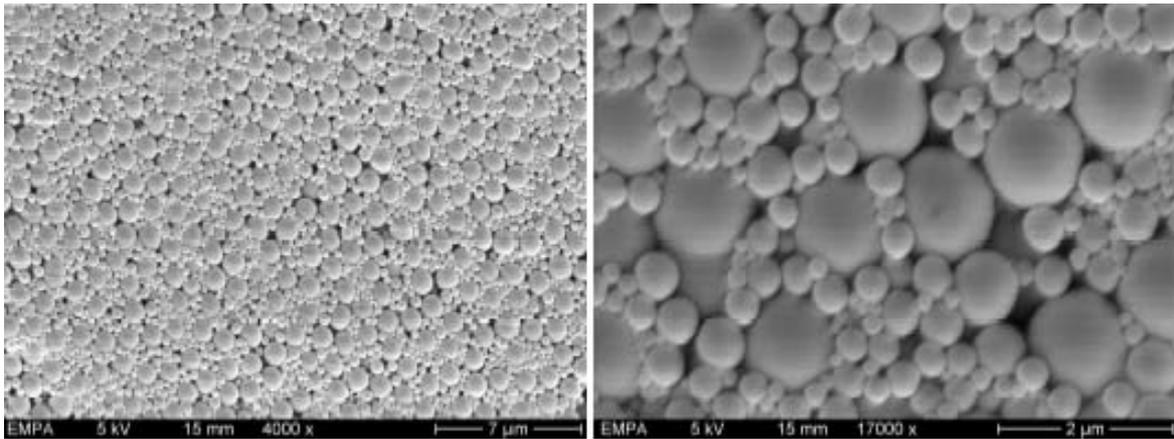
Ligand : Un ion ou une molécule qui donne une paire d'électron à un atome ou ion de métal, lors de la formation des coordinations complexes. [33]

(M)

Monodispersion : C'est d'avoir des particules non agglomérées, avec une distribution en taille restreinte ou étroite. Tous les nucléons doivent se former à peu près en même temps, et la croissance subséquente doit se produire sans d'avantage de nucléation ou d'agglomération des particules (**figure A.3**). [10]



- **Figure (A.3)** : Photo TEM qui montre une bonne monodispersion des nano particules. [34]



- **Figure (A.4) : Photo SEM qui montre la poly-dispersion en taille ou la multi-nucléation des nano particules. [34]**

Micelle : L'agrégation des molécules en un colloïde. Par exemple quand le savon est dissous dans l'eau, cela se fait comme les micelles : les petites clusters des molécules pour lesquels les groupes hydrocarbonés non-polaires sont au centre et les groupes hydro-philiques sont en dehors soulevés par les molécules d'eau. [33]

On distingue les micelles directes (gouttelettes d'huile dans l'eau) ou inverses (gouttelettes d'eau dans l'huile). [33]

(O)

Organométalliques : Un composé pour lequel un atome de métal ou un ion est lié à un groupe organique. [33]

(P)

Plasmon : Une excitation collective des oscillations quantifiées, des électrons dans le métal. [33]

Précurseur : Un composé qui donne un autre composé, par une série de réactions chimiques. [33]

Polymérisation : Une réaction chimique pour laquelle les molécules se joignent ensemble pour former un polymère. [33]

Précipité : Une suspension de petites particules solides, produites dans un liquide par une réaction chimique. [33]

Précipitation : 1. tous les formes liquides ou solides de l'eau qui sont déposés de l'atmosphère. 2. C'est la formation du précipité. [33]

Précipitation électrostatique : Une méthode d'enlever les particules solides ou liquides d'une suspension dans un gaz. Le gaz est exposé a un champ électrique, de tel façon que les particules lui sont attirés est se déposent sur une électrode placée convenablement. [33]

(R)

Réaction de condensation : Une réaction chimique pour laquelle deux molécules se combinent pour former une molécule plus large, avec l'élimination des petites molécules comme pour H₂O. [33]

(S)

Solvant : Un liquide qui dissous une autre substance ou des substances pour former une solution on distingue deux types :

- ✚ les solvants polaires (comme l'eau et l'ammoniaque) qui ont des moments dipolaires et en conséquence des constantes diélectriques élevés. Ces solvants sont capables de dissoudre des composés ioniques ou des composés covalents qui s'ionisent.
- ✚ les solvants non-polaires (comme le benzène). Ils n'ont pas des moments dipolaires et ils ne sont pas capables de dissoudre des composés ioniques, mais ils sont capables de dissoudre des composés covalents non-polaires. [33]

Soluté : Une substance dissoute dans un solvant lors de la formation de la solution. [33]

Solution : Un mélange homogène d'un liquide (le solvant) avec un gaz ou un solide (le soluté). Dans la solution, les molécules du soluté sont discrets et se mélangent avec les molécules du solvant. [33]

Supersaturation : L'état de n'importe quelle vapeur, dont la pression excède celle qui produit généralement la condensation (à la température qui règne). [33]

Surfactant : ou tensioactif (Agent d'activation de la surface) Une substance ; comme un détergent, qui est ajouté a un liquide pour augmenter ses propriétés de mouillage, par la réduction de la tension de surface. [33]

Les surfactants sont évalués par leurs efficacité est leurs effectivité. L'efficacité, est une mesure de la concentration d'équilibre du surfactant, nécessaire pour produire une quantité donnée d'effet sur le processus inter faciale, et elle est reliée au échange de l'énergie libre. L'effectivité, est l'effet maximum qu'on peut obtenir quand la surface est saturée en surfactant, sans s'occuper de sa concentration. [10]

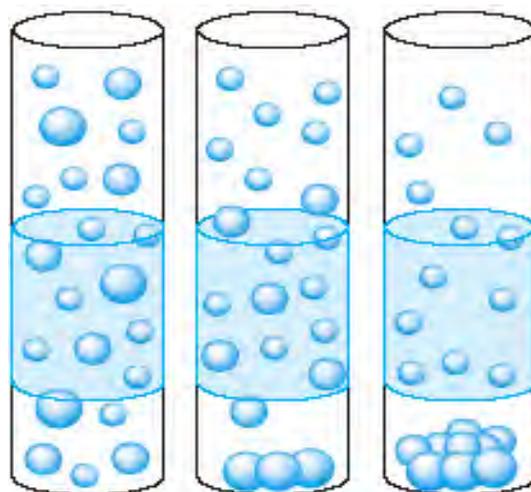
Saturation : (d'une solution) Contient la quantité d'équilibre maximum de soluté, à une température donnée. Une solution est non-saturée, quand elle contient moins que la quantité

d'équilibre. Une solution supersaturée, peut être obtenue en refroidissant lentement une solution saturée, une telle solution est métastable. [33]

Sédimentation des particules : Sédimentation et crémage sont le résultat du même phénomène, dont le moteur est la **pesanteur**. Parce que le système est nécessairement en équilibre cinétique, une goutte de phase dispersée est animée d'un mouvement brownien induit par les molécules de solvant, la quantité de mouvement étant conservée lors des chocs solvant/particule. La même goutte est soumise au champ de pesanteur terrestre, qui tend à imposer un mouvement vers le bas si la goutte est plus dense que la phase continue (sédimentation) ou vers le haut dans le cas contraire (crémage). Cette compétition entre agitation brownienne et pesanteur aboutit à une inhomogénéité de l'émulsion laissée sans agitation (ou l'état métastable : les particules restent bien dispersés par l'agitation thermique seul crée par le mouvement brownien).

Les systèmes de la matière molle sont caractérisés par une énergie d'interaction entre composants élémentaires plus petite ou comparable à l'énergie thermique kT (avec k est la constante de Boltzmann et T la température du système). Cette condition introduit un critère sur la taille car, si l'énergie thermique doit être prépondérante, alors les mouvements browniens doivent l'être aussi.

Dans le cas de particules sphériques dans un liquide, la compétition entre la vitesse caractéristique due au mouvement brownien et la vitesse de sédimentation des particules soumises à la gravité, donne une limite sur la taille, appelée limite colloïdale. (figureA.5) [17]



• **Figure (A.5) : Sédimentation.**

Suspension : Un mélange pour lequel les petites particules solides ou liquides, sont suspendues dans un liquide ou dans un gaz. [33]

(T)

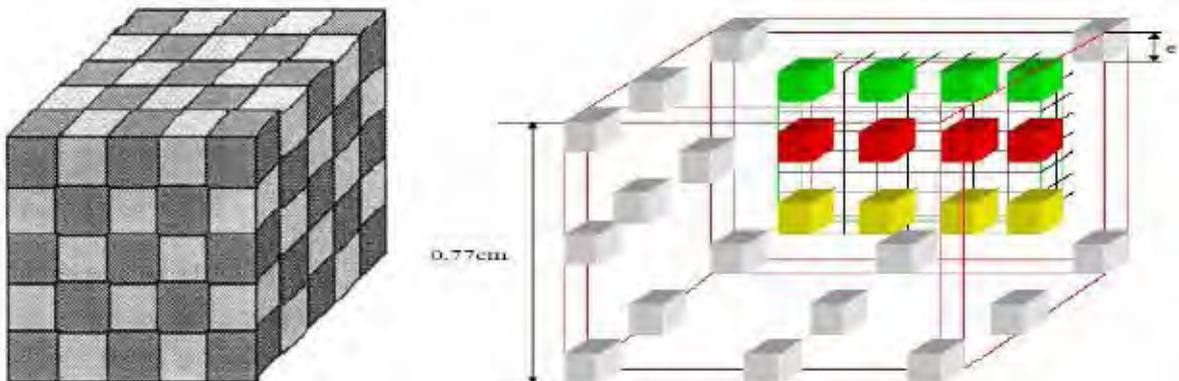
Tensioactifs : Un **tensioactif** ou **surfactif** est une molécule dotée :

- ✚ d'un **pôle hydrophobe** capable uniquement d'interactions de **Van der Waals** ;
- ✚ d'un **pôle hydrophile** capable de développer des interactions de **Van der Waals**, des interactions acide-base de Lewis, telles que la liaison hydrogène (par exemple, oxydes d'éthylène) et, éventuellement des interactions électrostatiques lorsqu'une fonction ionisable est présente [par exemple, $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$...].

De par sa structure, le tensioactif tend à s'accumuler dans les zones interfaciales séparant un liquide polaire associé, d'un liquide ou d'un solide non-polaire, ou d'une phase gaz. En s'adsorbant, il confère de **nouvelles propriétés** à l'interface, dont le rôle est très important dans la stabilisation des émulsions ou des mousses.

Tension de surface : dont le symbole est γ elle mesurée à l'aide d'un tensiomètre. Elle est une propriété d'un liquide qui lui confère un comportement similaire que si sa surface était entourée par une couche élastique de faible épaisseur. Cette propriété résulte des forces intermoléculaires : une molécule à l'intérieur du liquide est soumise aux forces d'attraction des autres molécules de façon égale de n'importe quel côté, cependant la molécule de surface est attirée seulement par les molécules du liquide qui sont en dessous d'elle. La tension de surface est définie comme la force perpendiculaire agissant par dessus de la surface par unité de longueur elle est exprimée en newtons par mètre. Elle est également définie par l'énergie nécessaire pour augmenter l'aire de la surface elle est ainsi mesurée en joules par mètre carré. La tension de surface de l'eau est très forte, à cause des liaisons intermoléculaires de l'hydrogène, qui est responsable de la formation des gouttes, des bulles, des ménisques, et aussi bien la montée de l'eau dans un tube capillaire (la capillarité), l'absorption du liquide par les substances poreuses, et l'habilité du liquide à mouiller une surface. La capillarité est très importante dans les plantes puisqu'elle est largement responsable du transport de l'eau le long de la plante contre la gravité.

Méthode de calcul de l'aire de la surface totale, et la longueur totale des bords qui sont résumés au (tableau I.a) :



| <i>Longueur de cote (e) (cm)</i> | <i>L'aire de la Surface totale (cm²)</i> | <i>Longueur totale des bords (cm)</i> | <i>L'énergie de surface (J/g)</i> | <i>L'énergie des bords (J/g)</i> |
|----------------------------------|---|---------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| 0,77 | 3,6 | 9,3 | $7,2 \times 10^{-5}$ | $2,8 \times 10^{-12}$ |
| 0,1 | 28 | 550 | $5,6 \times 10^{-1}$ | $1,7 \times 10^{-10}$ |
| 0,01 | 280 | $5,5 \times 10^4$ | $5,6 \times 10^{-3}$ | $1,7 \times 10^{-3}$ |
| 0,001 | $2,8 \times 10^3$ | $5,5 \times 10^6$ | $5,6 \times 10^{-2}$ | $1,7 \times 10^{-4}$ |
| 10^{-4} (1µm) | $2,8 \times 10^4$ | $5,5 \times 10^8$ | 0,56 | $1,7 \times 10^{-4}$ |
| 10^{-7} (1nm) | $2,8 \times 10^7$ | $5,5 \times 10^{14}$ | 560 | 170 |

La méthode de calcul de l'aire de la surface totale, et la longueur totale des bords qui sont résumés au (tableau I.a) est la suivante :

- **Pour le cube de cote 0,77cm :**

Chaque face à une aire de surface égale a : $0,77\text{cm} \times 0,77\text{cm} = 0,5929\text{cm}^2$, donc pour les six faces du cube l'aire de la surface totale est : $6 \times 0,5929\text{cm}^2 = 3,5574\text{cm}^2 \approx 3,6\text{cm}^2$.

Et puisque le cube a **12 bords**, la longueur totale des bords est : $0,77\text{cm} \times 12 \approx 9,3\text{cm}$.

- **Pour le cube de cote 0,1cm :**

On divise le cube totale de taille **0,77cm** en de petits cubes chacun de taille **0,1cm** :

Chaque face du petit cube à une aire de surface égale a : $0,1\text{cm} \times 0,1\text{cm} = 0,01\text{cm}^2$, donc pour les six faces du petit cube l'aire de la surface totale est : $6 \times 0,01\text{cm}^2 = 0,06\text{cm}^2$.

Et puisque le petit cube a **12 bords**, la longueur totale de ses bords est :

$$0,1\text{cm} \times 12 = 1,2\text{cm}$$

En divisant le grand cube de **0,77cm** en petits cubes de **0,1cm** on obtient :

En longueur **7,7** cubes; en largeur **7,7** cubes et en profondeur **7,7** cubes, donc en totale :

Pour les six faces du grand cube l'aire de la surface totale est :

$$0,06 \times 7,7 \times 7,7 \times 7,7 \text{cm}^2 = 27,39198 \text{cm}^2 \approx \mathbf{28 \text{cm}^2}.$$

Même chose pour la longueur totale des bords du grand cube subdivisé :

$$1,2 \times 7,7 \times 7,7 \times 7,7 \text{cm} = 547,8396 \text{cm} \approx \mathbf{550 \text{cm}}.$$

- **Pour le cube de cote 0,01cm :**

On divise le cube totale de taille **0,77cm** en de petits cubes chacun de taille **0,01cm** :

Chaque face du petit cube à une aire de surface égale a : $0,01 \text{cm} \times 0,01 \text{cm} = 0,0001 \text{cm}^2$, donc pour les six faces du petit cube l'aire de la surface totale est : $6 \times 0,0001 \text{cm}^2 = 0,0006 \text{cm}^2$.

Et puisque le petit cube a **12 bords**, la longueur totale de ses bords est :

$$0,01 \text{cm} \times 12 = 0,12 \text{cm}$$

En divisant le grand cube de **0,77cm** en petits cubes de **0,01cm** on obtient :

En longueur **77** cubes; en largeur **77** cubes et en profondeur **77** cubes, donc en totale :

Pour les six faces du grand cube l'aire de la surface totale est :

$$0,0006 \times 77 \times 77 \times 77 \text{cm}^2 = 273,9198 \text{cm}^2 \approx \mathbf{280 \text{cm}^2}.$$

Même chose pour la longueur totale des bords du grand cube subdivisé :

$$0,12 \times 77 \times 77 \times 77 \text{cm} = 54783,96 \text{cm} \approx \mathbf{5,5 \times 10^4 \text{cm}}.$$

- **Pour le cube de cote 0,001cm :**

On divise le cube totale de taille **0,77cm** en de petits cubes chacun de taille **0,001cm** :

Chaque face du petit cube à une aire de surface égale a : $0,001 \text{cm} \times 0,001 \text{cm} = 10^{-6} \text{cm}^2$, donc pour les six faces du petit cube l'aire de la surface totale est : $6 \times 10^{-6} \text{cm}^2$.

Et puisque le petit cube a **12 bords**, la longueur totale de ses bords est : $12 \times 10^{-3} \text{cm}$.

En divisant le grand cube de **0,77cm** en petits cubes de **0,001cm** on obtient :

En longueur **770** cubes; en largeur **770** cubes et en profondeur **770** cubes, donc en totale :

Pour les six faces du grand cube l'aire de la surface totale est :

$$6 \times 10^{-6} \times 770 \times 770 \times 770 \text{cm}^2 = 2739,198 \text{cm}^2 \approx \mathbf{2,8 \times 10^3 \text{cm}^2}.$$

Même chose pour la longueur totale des bords du grand cube subdivisé :

$$0,012 \times 770 \times 770 \times 770 \text{cm} = 5478396 \text{cm} \approx \mathbf{5,5 \times 10^6 \text{cm}}.$$

- **Pour le cube de cote de 10^{-4}cm :**

On divise le cube totale de taille **0,77cm** en de petits cubes chacun de taille **10^{-4}cm** :

Chaque face du petit cube à une aire de surface égale a : $10^{-4} \text{cm} \times 10^{-4} \text{cm} = 10^{-8} \text{cm}^2$, donc pour les six faces du petit cube l'aire de la surface totale est : $6 \times 10^{-8} \text{cm}^2$.

Et puisque le petit cube a **12 bords**, la longueur totale de ses bords est : $12 \times 10^{-4} \text{cm}$

En divisant le grand cube de **0,77cm** en petits cubes de **10^{-4}cm** on obtient :

En longueur **7700** cubes; en largeur **7700** cubes et en profondeur **7700** cubes, donc en totale :

Pour les six faces du grand cube l'aire de la surface totale est :

$$6 \times 10^{-8} \times 7700 \times 7700 \times 7700 \text{cm}^2 = 27391,98 \text{cm}^2 \approx \mathbf{2,8 \times 10^4 \text{cm}^2}.$$

Même chose pour la longueur totale des bords du grand cube subdivisé :

$$12 \times 10^{-4} \times 7700 \times 7700 \times 7700 \text{cm} = 547839600 \text{cm} \approx \mathbf{5,5 \times 10^8 \text{cm}}.$$

- **Pour le cube de cote 10^{-7}cm :**

On divise le cube totale de taille **0,77cm** en de petits cubes chacun de taille **10^{-7}cm** :

Chaque face du petit cube à une aire de surface égale a : $10^{-7} \text{cm} \times 10^{-7} \text{cm} = 10^{-14} \text{cm}^2$, donc pour les six faces du petit cube l'aire de la surface totale est : $6 \times 10^{-14} \text{cm}^2$.

Et puisque le petit cube a **12 bords**, la longueur totale de ses bords est : $12 \times 10^{-7} \text{cm}$.

En divisant le grand cube de **0,77cm** en petits cubes de **10^{-7}cm** on obtient :

En longueur 77×10^5 cubes; en largeur 77×10^5 cubes et en profondeur 77×10^5 cubes, donc en totale :

Pour les six faces du grand cube l'aire de la surface totale est :

$$6 \cdot 10^{-14} \times 77 \cdot 10^5 \times 77 \cdot 10^5 \times 77 \cdot 10^5 \text{cm}^2 = 27391980 \text{cm}^2 \approx \mathbf{2,8 \times 10^7 \text{cm}^2}.$$

Même chose pour la longueur totale des bords du grand cube subdivisé :

$$12 \cdot 10^{-7} \times 77 \cdot 10^5 \times 77 \cdot 10^5 \times 77 \cdot 10^5 \text{cm} \approx \mathbf{5,5 \times 10^{14} \text{cm}}.$$

La méthode de calcul des fractions d'atomes f_3, f_4, f_5 et f_6 avec respectivement *c.n.* de 3, 4, 5 et 6 :

Considérons un réseau cubique composé d'atomes de taille L_0 formant une nano particule cubique de taille L dans le vide, on peut observer que les atomes internes et les atomes de surface, sont entourés par un nombre de proches voisins différents. En particulier, les atomes peuvent être divisés en quatre catégories selon leurs positions spécifiques : **les atomes des coins, ceux des bords, les atomes se situant en surface et enfin les atomes internes**. Ces catégories sont caractérisées par différents nombre de proches voisins, ou le nombre de coordination *c.n.* (**coordination number**), en particulier :

- Les atomes des coins *c.n.* = 3 et 3 liaisons pendantes.
- Les atomes des bords *c.n.* = 4 et 2 liaisons pendantes.
- Les atomes des surfaces *c.n.* = 5 et 1 liaison pendante.
- Les atomes internes *c.n.* = 6 et 0 liaison pendante.

Les fractions d'atomes f_3, f_4, f_5 et f_6 avec respectivement *c.n.* de 3, 4, 5 et 6; et pour des considérations géométriques simples, sont comme suit :

$$f_3 = \frac{8}{\left(\frac{L}{L_0}\right)^3}$$

(1.9)

Qui est calculée comme suit :

Dans chaque petit cube du coin de taille L_0 :

Il y a un atome (qui satisfait la condition *c.n.*=3 et 3 liaisons pendantes) : au coin, a la surface et en volume donc : $L_0^3 \longrightarrow 1$ **(a1)**

Dans le cube de taille L :

Il y a 2 atomes au coin, 4 à la surface et 8 en volume (un atome dans chaque coin du cube total)

donc : $L^3 \longrightarrow 2 \times 2 \times 2 = 8$ **(b1)**

Le rapport des identités **(b1)** / **(a1)** et leurs fractionnement donne l'équation **(1.9)**.

$$f_4 = \frac{12 \frac{(L-2L_0)}{L_0}}{\left(\frac{L}{L_0}\right)^3}$$

(1.10)

Qui est calculée comme suit :

Dans chaque petit cube de taille L_0 se situant au bord du grand cube; loin des coins :

Il y a L_0 atomes (qui satisfont la condition $c.n.=4$ et 2 liaisons pendantes) en volume donc :

$$L_0^3 \longrightarrow L_0 \quad (\text{a2})$$

Dans le cube de taille L :

Le long du bord de longueur L , il y a : $(L-2 L_0)$ atomes,

Puisqu'il y a 4 bords à la surface on a : $4 \times (L-2 L_0)$ atomes,

Et en volume puisque on a 12 bords dans le cube totale : $3 \times 4 \times (L-2 L_0)$ atomes donc :

$$L^3 \longrightarrow 12 \times (L-2 L_0) \quad (\text{b2})$$

Le rapport des identités (b2) / (a2) et leurs fractionnement donne l'équation (1.10).

$$f_5 = \frac{6 \left(\frac{(L-2L_0)}{L_0} \right)^2}{\left(\frac{L}{L_0} \right)^3} \quad (\text{1.11})$$

Qui est calculée comme suit :

Dans chaque petit cube se situant aux surfaces du grand cube et loin des coins de taille L_0 :

Il y a L_0^2 atomes (qui satisfont la condition $c.n.=5$ et 1 liaison pendante) en volume donc :

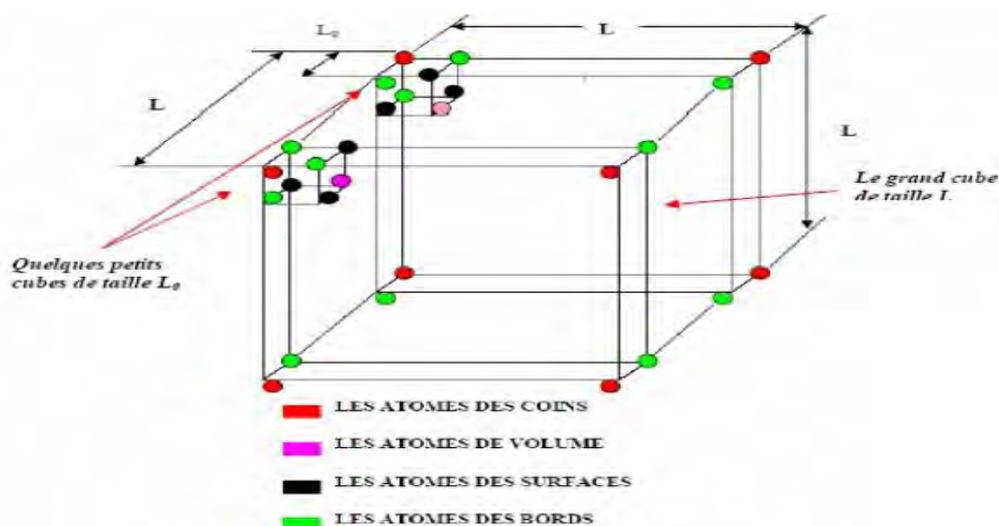
$$L_0^3 \longrightarrow L_0^2 \quad (\text{a3})$$

Dans le cube de taille L :

Il y a $(L-2 L_0) \times (L-2 L_0)$ atomes en chaque surface $L \times L$, et puisque il y a six faces constituant le cube globale on a $6 \times (L-2 L_0) \times (L-2 L_0)$ donc en volume on a :

$$L^3 \longrightarrow 6 \times (L-2 L_0)^2 \quad (\text{b3})$$

Le rapport des identités (b3) / (a3) et leurs fractionnement donne l'équation (1.11)



- **Figure (C.1) : Une nanoparticule cubique constituée d'un réseau de petits cubes de taille L_0 (Pour la clarté du schéma, on a représenté seulement que deux réseaux cubiques).**

Propriétés générales du ZnO :

L'oxyde de zinc (**ZnO**) est une poudre non soluble dans l'eau dangereux pour l'environnement, sa couleur est blanche quand elle est refroidie et jaune quand elle est chauffée. Il possède des propriétés électromécaniques très intéressantes, ce qui lui permet d'être utilisé, à grande échelle, comme conducteur transparent dans les dispositifs acoustiques et dans les lignes à retard micro-ondes. En raison de son faible coût, des recherches approfondies ont été élaborées sur le **ZnO**. Les principaux avantages du ZnO sont :

- **Figure (D.1) :**

Poudre blanche de ZnO.



Propriétés du ZnO :

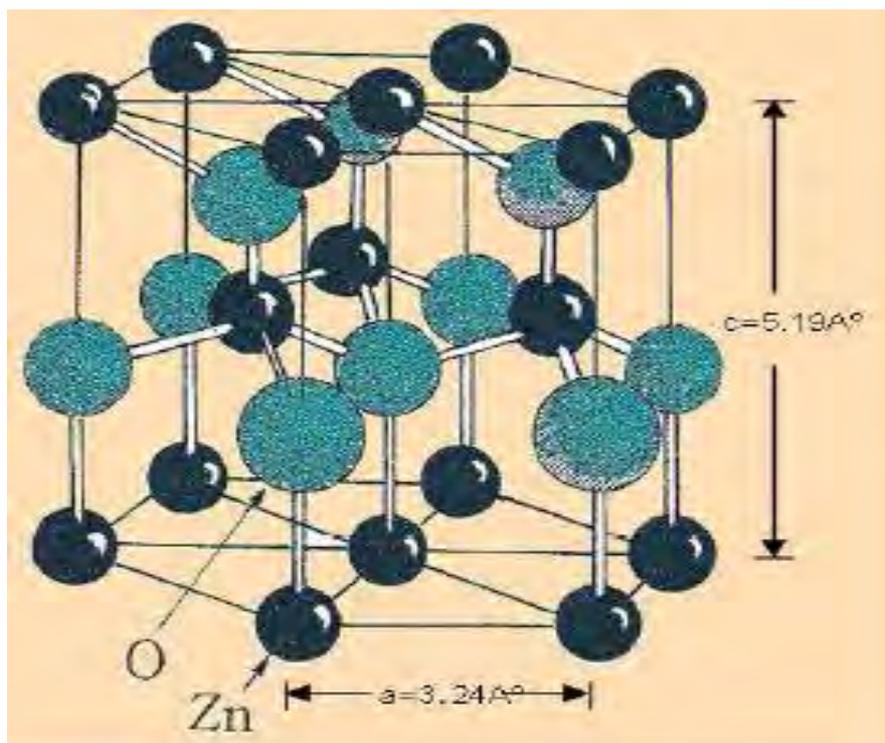
Le ZnO est un semi-conducteur de large gap, il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications comme par exemple des varistances employées pour limiter de grandes coupures de tension (dispositifs électroniques en céramique polycristallins possédant des caractéristiques courant-tension non linéaires). Il peut également trouver des applications en optoélectronique, cathodoluminescence, photoluminescence, électroluminescence, comme sonde de produit chimique dans les couches minces ou encore comme matériel piézoélectrique :

- ✚ **Température de fusion 1975°C.**
- ✚ **Densité 5,506 g/cm³, solide.**
- ✚ **Un effet piézoélectrique élevé ($e_{33} = 1,2 \text{ C/m}^2$) qui le situe parmi le plus élevé de tous les semi-conducteurs,**
- ✚ **Une conductivité thermique élevée ($\sigma = 0,54 \text{ W.cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),**
- ✚ **La plus grande énergie de liaison d'excitons de tous les semi-conducteurs $E_{\text{ex}} = 60 \text{ meV}$ à 550 K),**

- ✚ Une mobilité μ de dérive qui sature à des champs plus élevés que GaN (attractant pour les dispositifs à haute fréquence),
- ✚ Un Module de cisaillement très élevé (~ 45.5 GPa) ce qui indique la stabilité du cristal (par exemple : 18,35 GPa pour ZnSe, 32,6 GPa pour GaAs, 51,37 GPa pour Si). [35]

Propriétés cristallographiques du ZnO

L'ensemble des caractéristiques présentées au dessus offre un accès à de nouvelles données dans la région transparente. L'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline **6mm**. Il se cristallise en un réseau hexagonal de type **Wurtzite**, dans lequel les ions d'oxygènes O_2^- sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc Zn^{2+} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (**figure D.2**).[35]



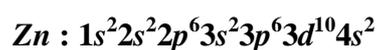
- **Figure (D.2) : Structure cristalline du ZnO. [35]**

| Réseau | | Hexagonal Wurtzite | |
|---|-------------------|---|-------------------------------|
| Paramètres de maille | | $a = 3,2499 \text{ \AA}$ $\implies c/a = 1,6019$ $c = 5,2060 \text{ \AA}$ | |
| Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} , (les plus proches voisins) | | Suivant l'axe c | $d = 1,96 \text{ \AA}$ |
| | | Pour les trois autres | $d = 1,98 \text{ \AA}$ |
| Rayon ionique pour une coordination tétraédrique | Liaison covalente | Zn neutre = $1,31 \text{ \AA}$ | O neutre = $0,66 \text{ \AA}$ |
| | Liaison ionique | $Zn^{2+} = 0,60 \text{ \AA}$ | $O^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$ |
| Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique | | $Zn^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$ | $O^{2-} = 1,24 \text{ \AA}$ |

- **Tableau (D.a) : Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO. [35]**

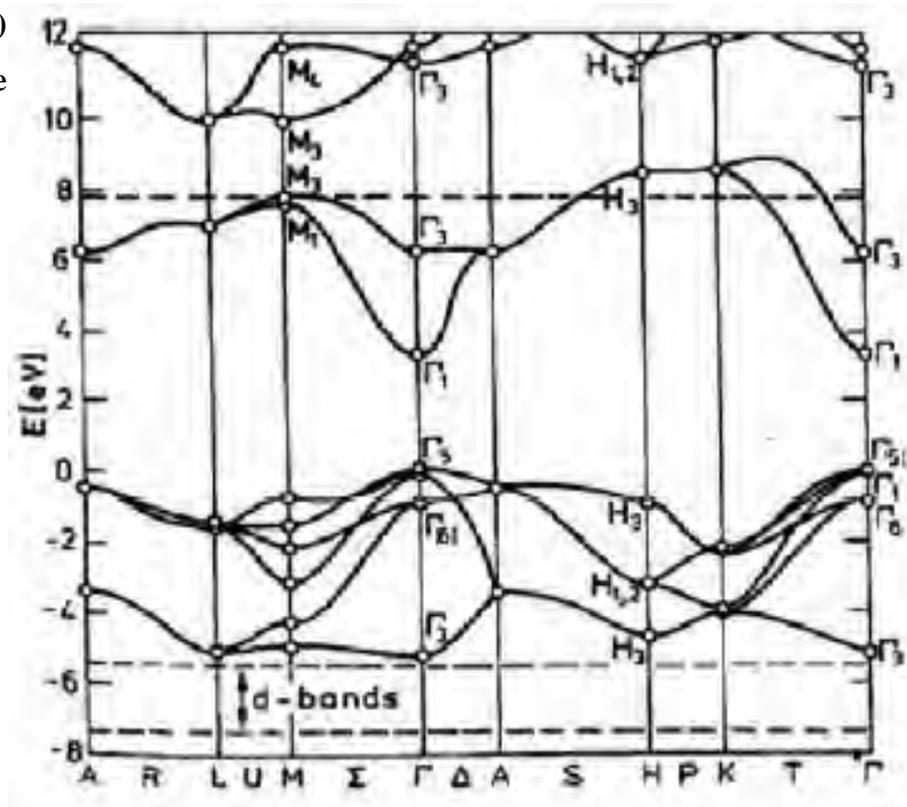
Structure électronique de bande :

On rappelle que les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du **ZnO**. La (**figure D.3**) illustre l'allure de la structure de bande du **ZnO**. Il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc. La structure électronique de bandes montre que le **ZnO** est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ . La largeur de la bande interdite est de l'ordre de **3,2eV**. [35]

- Figure (D.3)
Structure de bande
du ZnO. [35]



Propriétés optiques du ZnO :

Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite. L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2,0. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1,7 et 2,2. L'amélioration de la stoechiométrie du **ZnO** conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite.

Sous l'effet d'un champ électromagnétique intense, d'une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite (dans notre cas supérieure à 3,37 eV), l'oxyde de zinc émet des photons, c'est ce qu'on appelle la photoluminescence. En pratique différentes émissions (bandes de luminescence) peuvent être observées en fonction des méthodes d'élaboration et de traitement. Dans les couches minces de **ZnO**, la luminescence visible est due aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds (niveaux virtuels entre la bande de conduction et la bande de valence), tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [35]

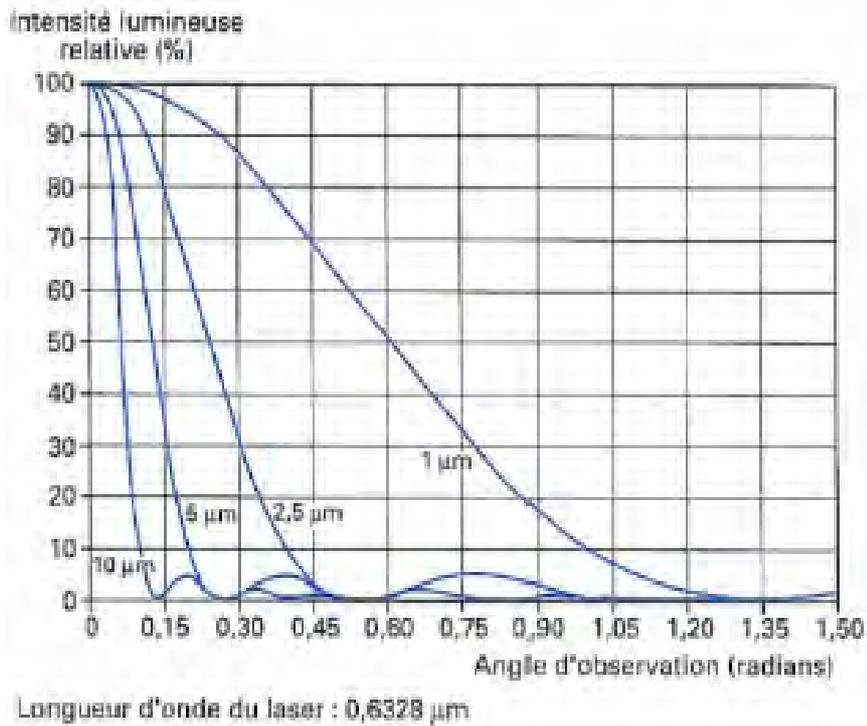
La granulométrie laser

La **granulométrie** a pour objet la mesure de répartition des tailles de grains d'un échantillon d'une poudre. La connaissance de cette répartition permet de qualifier l'échantillon, et d'y adjoindre des critères de qualité. Lorsque les **tailles de grains** le permettaient, ces mesures étaient faites auparavant par des méthodes de tamisage ou de sédimentation. Cependant, ces méthodes de mesures étaient longues à mettre en oeuvre et leur automatisation restait délicate à mettre au point. L'**apparition du laser** dans les années **60** a permis de mettre en oeuvre une nouvelle méthode de mesure de la granulométrie. Celle-ci est basée sur l'analyse de la tache de diffraction d'un faisceau laser passant au travers d'une poudre mise en suspension. Cette mesure est très rapide (quelques secondes), très fiable, et maintenant totalement automatisée. [36]

1. Principe de la mesure :

1.1 Théorie de Fraunhofer :

D'après la théorie de Fraunhofer une particule illuminée par un faisceau parallèle monochromatique génère une figure de diffraction à l'infini qui se superpose avec l'image géométrique de la source. Le phénomène est observé au foyer d'une lentille, dans le plan de Fourier, ce qui permet de ne considérer que les répartitions angulaires. Lorsque les particules sont disposées de façons aléatoires et suffisamment espacées, on considère dans ce cas que la figure de diffraction obtenue est formée de la somme des figures de diffraction élémentaire de chaque particule. Une particule d'un diamètre donné diffracte la lumière suivant une répartition lumineuse de type **tache d'Airy** : la dimension des anneaux concentriques est liée à la dimension des grains. Par contre, pour un ensemble de particules de tailles différentes, on obtient dans le plan focal une figure de diffraction monotone, sur laquelle les anneaux ont disparu (**figure E.01**). Le signal optique mesuré est numérisé *via* un système de détecteurs appropriés. On génère ainsi un spectre numérique caractéristique de l'échantillon, qui est ensuite analysé mathématiquement. [36]



• **Figure (E.01) : Diffraction de Fraunhofer. [36]**

1.2 Théorie de Mie :

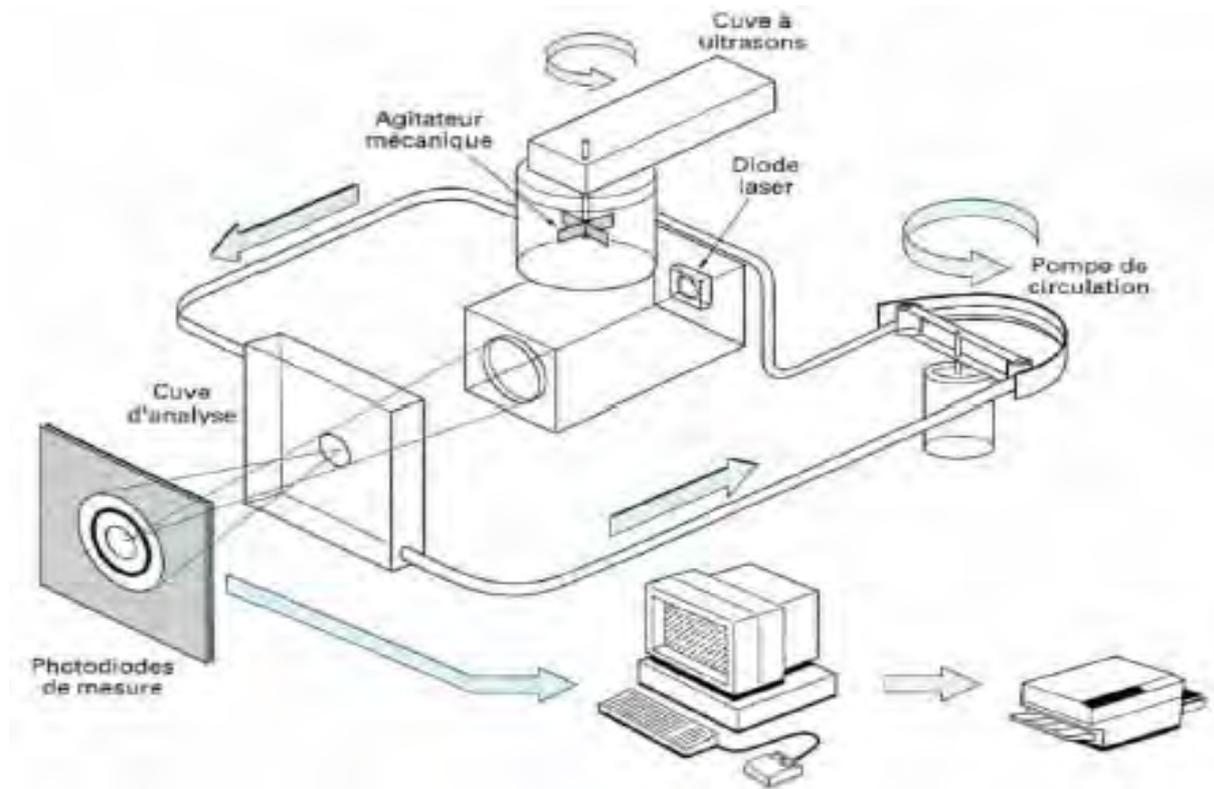
La théorie de Fraunhofer suppose que la lumière est totalement occultée par la particule. Or lorsque la taille des particules se rapproche de la longueur d'onde, ou en est inférieure, l'onde lumineuse traverse la particule. Dans ce cas, l'onde lumineuse traversant le milieu de la particule subit l'effet des variations d'indice entre le fluide porteur et la particule (indice de réfraction ou indice réel), et subit un effet d'absorption dans le milieu de la particule (indice d'absorption ou indice imaginaire). Cela correspond à la limite de la théorie de la diffraction de Fraunhofer. La théorie de Mie traduit l'intégralité de ces phénomènes pour des particules sphériques. Elle est basée sur les équations de Maxwell, et prend en compte tous les phénomènes optiques de diffusion, réfraction et transmission. Cependant, il faut savoir qu'elle est indispensable pour effectuer des mesures justes de particules submicroniques, voire jusqu'à **0,1µm**. Son emploi présente quelques lourdeurs liées à sa complexité, car elle requiert la connaissance des indices de réfraction réel et imaginaire de la poudre à mesurer. [36]

Technologie des granulomètres laser

Un granulomètre laser (**figure E.02**) est typiquement constitué de cinq sous-ensembles :

- ✚ un système de dispersion de la poudre ;
- ✚ un système de mise en circulation de la poudre ;
- ✚ un banc optique ;
- ✚ un ensemble électronique d'amplification des signaux de mesure ;

✚ et un micro-ordinateur. [36]



• Figure (E.02) : Schéma synoptique d'un granulomètre laser. [36]

2.1 Système de dispersion de la poudre :

La mesure de granulométrie ne peut être effectuée que si la poudre considérée est exempte d'**agrégat**. Le type de disperseur est adapté à la poudre. Le mode de dispersion le plus usuel est une dispersion dans un liquide, au moyen d'ultrasons et d'agents dispersants. Le liquide est lui-même choisi par rapport à la poudre. La majorité des poudres acceptent l'eau, alors que des fluides organiques sont parfois nécessaires lorsque les poudres sont hydrophiles (ciments ou poudres alimentaires par exemple). Ces fluides organiques étant parfois agressifs (alcools, trichloréthylène...), des systèmes particuliers sont nécessaires pour d'une part réduire les volumes mis en oeuvre (coût) et d'autre part assurer la protection des utilisateurs. Lorsque l'on ne sait pas trouver de liquide porteur compatible avec la poudre à mesurer, leur dispersion est effectuée dans une veine d'air. Cette méthode est appelée la *voie sèche*. Son principe repose sur l'utilisation de l'énergie de détente d'une veine d'air comprimé pour parvenir à séparer les agrégats et les particules élémentaires. Son pouvoir de séparation est moins efficace que la dispersion par ultrasons, mais toutefois suffisante pour les particules

microniques. Typiquement, les pigments de peinture, les poudres alimentaires ou les oxydes métalliques sont passés en voie sèche. [36]

2.2 Système de mise en circulation de la poudre :

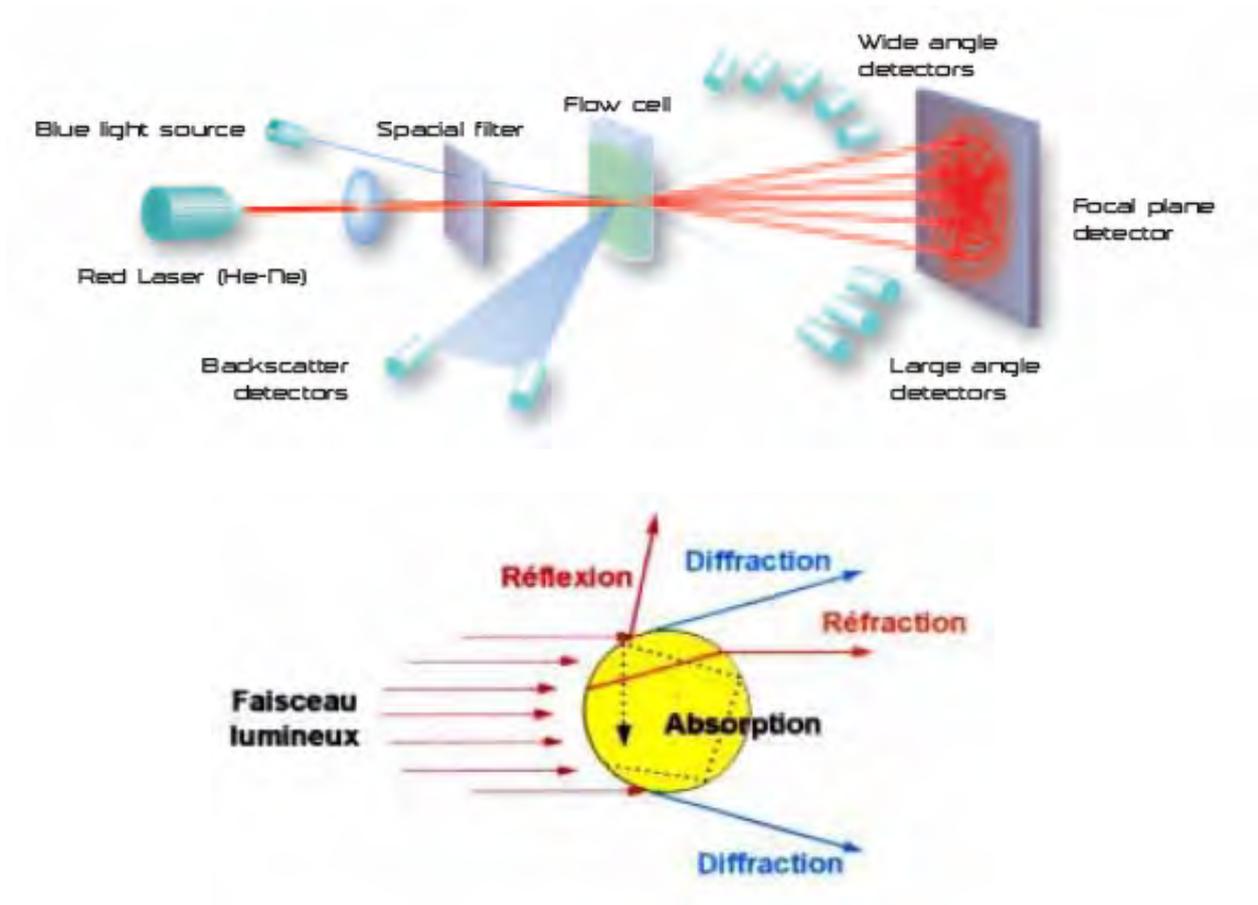
La poudre étant dispersée, celle-ci doit être transportée face au faisceau laser. Selon le type de dispersion (voie liquide ou voie sèche), le mode de circulation est différent.

✚ Pour une **voie liquide**, la circulation est en circuit fermé ; l'échantillon de poudre étant passé plusieurs fois dans la zone de mesure. Il est véhiculé par une pompe qui délivre un débit parfaitement stabilisé avec lequel on établit un flux de particules parfaitement laminaire dans la zone d'exposition au laser.

✚ Pour la **voie sèche**, la poudre est transportée dans la veine d'air qui a servi à sa dispersion. L'échantillon ne passe qu'une seule fois devant la zone de mesure, pour être récupéré par un aspirateur, ce qui évite toute pollution environnant le granulomètre. Le flux doit être continu, à débit constant, sans turbulence, afin de ne pas faire de ségrégation de taille durant le temps de vol des particules. [36]

2.3 Banc optique :

Le banc optique assure la mise en forme et le transport du faisceau laser (**figure E.0 3**), et contient le système de détection de la lumière diffractée. Typiquement, le banc optique reçoit le laser, un afocal de grandissement et de filtrage de mode du faisceau, la cellule de passage de l'échantillon qui intercepte le faisceau, une lentille de focalisation au foyer de laquelle est localisé le photodétecteur. Le laser est choisi selon des critères de longueur d'onde, de fiabilité, et de compacité. Initialement, celui-ci était un hélium-néon, alors qu'à ce jour, il est communément remplacé par une diode laser (la longueur d'onde est alors comprise entre **630** et **830 nm**). Les optiques de mise en forme du faisceau permettent d'agrandir le diamètre du faisceau et de le filtrer spatialement. La cellule de passage de l'échantillon peut être indifféremment positionnée dans le faisceau parallèle ou dans le faisceau convergent. Selon cette position, la distance focale prise en compte dans les calculs doit être corrigée. Le photodétecteur, généralement constitué d'un capteur silicium multizones est placé au plan focal de la lentille convergente. Sa position est critique, car elle est directement à l'origine de la précision de mesure du granulomètre. Certains constructeurs ont même asservi sa position en fonction de l'énergie reçue par les différents capteurs angulaires. La qualité des mesures repose entièrement sur la conception de ce banc optique. [36]



• Figure (E.0 3) : Banc optique. [37]

2.4 Électronique :

Le capteur photométrique constitué d'une multi cellule en silicium délivre des signaux trop faibles pour être numérisés. En conséquence, une électronique d'amplification est interfacée entre le capteur et le calculateur. Celle-ci doit être performante, afin de limiter le bruit d'amplification qui serait néfaste à la précision de calcul. Le laser et les autres sous ensembles sont alimentés par une électronique spécifique, l'ensemble étant piloté par le micro-ordinateur externe. [36]

2.5 Micro-ordinateur :

Les calculs et le pilotage du granulomètre sont pris en compte par un micro-ordinateur qui dialogue avec le granulomètre sur une liaison **RS 232** ou **422**, voire par fibre optique pour certains. La puissance de calcul est un critère de choix important, car cela permet d'atteindre des temps de mesure très courts, et de grandes précisions. Le développement des logiciels étant, la convivialité d'utilisation permet de mettre ce type d'instrument entre les mains de non-initiés, sans pour autant perdre en qualité de la mesure. [36]

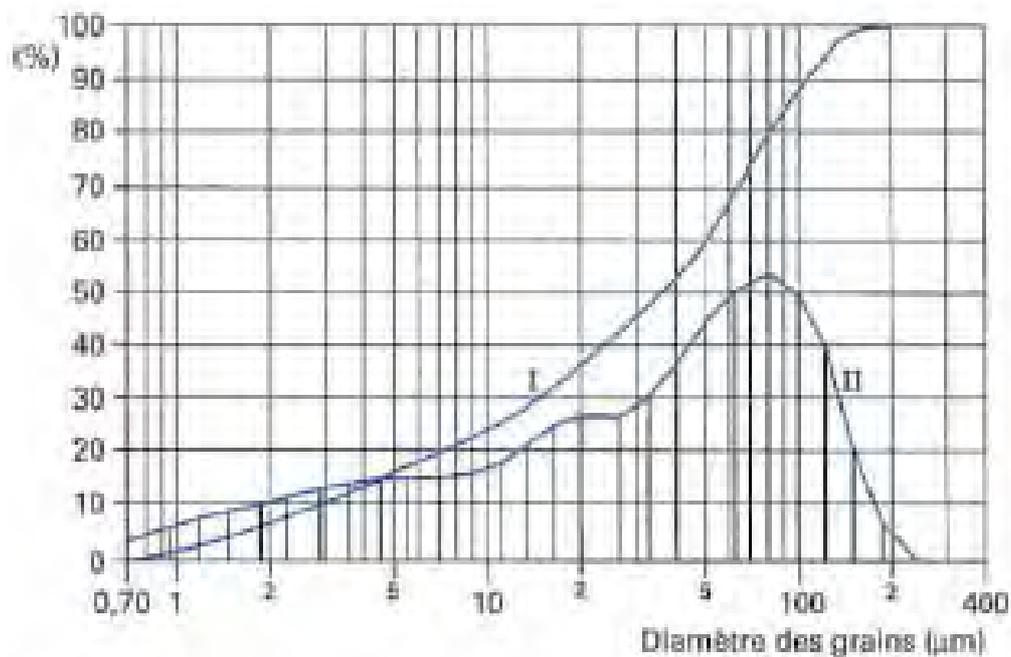
3. Mesures :

Grâce aux capacités de calcul et de profondeur de mémoire des ordinateurs personnels, les mesures sont présentées de plusieurs façons, selon le besoin de l'utilisateur ; les résultats sont mis en forme et enregistrés, ce qui permet d'effectuer ultérieurement les différents traitements mathématiques. Typiquement, les résultats sont disponibles sous trois formes :

- ✚ répartition de la population granulométrique dans l'échantillon (sous forme d'histogramme, ou de cumulée) ;
- ✚ valeur quantitative en un point donné ;
- ✚ surface spécifique ou surface totale. [36]

3.1 Mesure de la répartition de population :

Le premier résultat fourni par le granulomètre est la répartition en volume dans la population (échantillon), c'est-à-dire la répartition des sphères équivalentes qui pour le même volume occupé que par l'échantillon mesuré, conduit au même spectre. Les résultats sont fournis de façon numérique et graphique, donnant à la fois l'histogramme de répartition des classes, et la courbe du cumulé. La **figure E.04** présente une fiche de résultats typiques. On obtient aussi une répartition en surface et en nombre. [36]



- **Figure (E.04) : Répartition granulométrique en volume (cumulé I et histogramme II) [36]**

3.2 Valeur en un point donné :

Déduite de la courbe du cumulé, la valeur en un point donné est souvent utilisée dans les contrôles de process.

Deux valeurs sont disponibles :

- ✚ Le pourcentage pour un diamètre donné ;
- ✚ Le diamètre pour un pourcentage fixé.

Soit l'on s'intéresse à un diamètre particulier, et l'on cherche la valeur du cumulé pour ce diamètre ; cela définit la quantité de particules d'un diamètre inférieur ou égal. Soit l'on s'intéresse à une valeur fixée du cumulé et on recherche le diamètre correspondant (typiquement à **10, 50, ou 90 %**) ; cela donne le pourcentage de particules dont le diamètre est inférieur ou égal. [36]

3.3 Surface spécifique :

La surface spécifique est la somme des surfaces réelles de chaque particule. Elle est calculée à partir de la répartition de granulométrie et de la densité de l'échantillon. La surface spécifique (qui s'exprime en cm^2/g) est d'autant plus grande que le produit est fin (**pour un volume donné, plus le produit est fin, plus il y a de particules, et donc plus la surface est grande**). Pour exemple, cette valeur est utile pour les poudres dont les caractéristiques chimiques dépendent de leur surface. Typiquement, une poudre de ciment, dont la fonction est d'absorber de l'eau lors de sa préparation finale, doit être suivie en surface spécifique car si celle-ci est incorrecte, le béton réalisé ne présentera pas les qualités requises (la quantité d'eau absorbée est proportionnelle à la surface de la poudre de ciment). D'autres informations sont aussi disponibles, telle que la surface ou le poids total. [36]

3.4 Calibration :

Le granulomètre laser est un appareil de mesure, qui doit donc être calibré. Cette calibration est pour l'instant encore corrélée avec les mesures de granulométrie par tamisage ou sédimentation. La calibration est effectuée en mesurant un échantillon de poudre d'une granulométrie connue. La comparaison entre le résultat obtenu et la valeur théorique de l'échantillon de référence permet d'apporter les coefficients de correction qui conviennent pour rendre l'appareil juste. La calibration peut s'opérer à partir d'étalons primaires certifiés selon des standards internationaux (**BCR, NIST**). Ces étalons ne sont disponibles qu'en quantités limitées et sont fort chers. Généralement, les constructeurs calibrent à partir d'étalons secondaires qui sont des poudres broyées selon des spécifications de tailles déterminées et qui sont donc disponibles en plus grandes quantités. Certains constructeurs

basent leur calibration sur des masques optiques représentant des populations définies de granulométrie. [36]

4. Qualités de la mesure par laser :

Les mesures de granulométrie par laser doivent être comparées aux autres types de mesures (tamisage, sédimentation et microscopie). En tant qu'appareil de mesure, celui-ci présente quatre qualités principales :

- + Grande étendue de la gamme de mesure ;
- + Excellente répétabilité ;
- + Très grande résolution ;
- + Grande justesse. [36]

4.1 Gamme de mesure :

La mesure de granulométrie par diffraction laser se ramène à une mesure d'énergie selon des directions angulaires déterminées. La gamme de cette mesure est donc liée à la géométrie du bloc optique. Les particules de petits diamètres diffractent selon les grands angles, alors que les grosses particules diffractent près de l'axe.

Mesurer les particules fines ($\leq 1\mu\text{m}$), nécessite d'aller mesurer sur des angles supérieurs à 45° .

Mesurer les grosses particules ($\geq 500\mu\text{m}$), nécessite de mesurer sur des angles très faibles. Dans ce cas, le banc optique est allongé en utilisant des focales très longues. Typiquement, les gammes disponibles sur le marché sont de trois types :

- + 0,1 à $500\mu\text{m}$ (figure E.05 (a)) ;
- + 1 à $400\mu\text{m}$ (figure E. 05 (b)) ;
- + 1 à $2\,000\mu\text{m}$. [36]



(a)



(b)

• Figure E.05 : [36]

(a) Granulomètre GI 1064.

(b) Granulomètre sous-marin GI 925 immergeable à 300 m.

4.2 Répétabilité :

La répétabilité caractérise le comportement de l'appareil de mesure au cours du temps. La simplicité et la stabilité des appareils modernes permet aux granulomètres par diffraction laser d'atteindre des valeurs de répétabilité inférieures à **1 %**. [36]

4.3 Résolution :

Cette grandeur caractérise la finesse de mesure de l'appareil, en précisant l'écart qu'il doit y avoir entre deux populations monodispersées pour que l'appareil détecte deux populations distinctes. La résolution est liée au nombre de classes significatives de l'appareil. Les progrès technologiques apportés par la microélectronique ont permis d'atteindre des pouvoirs de résolution très importants, grâce à l'amélioration de la fabrication des wafers (ou plaquettes) de silicium sur lesquels il devient possible de disposer des cellules très serrées, donc de mieux échantillonner le signal optique. Par ailleurs, l'amélioration de la micro-informatique permet d'effectuer des calculs sur un plus grand nombre de diamètres et donc d'affiner les résultats. [36]

4.4 Justesse :

La justesse caractérise l'aptitude du granulomètre à mesurer correctement les échantillons : la mesure d'un échantillon d'une granulométrie connue *a priori* doit délivrer la répartition attendue. Jusqu'à présent, les étalons primaires sont fabriqués et contrôlés par tamisage ou sédimentation. Des étalons primaires caractérisés par diffraction laser sont en cours de réalisation. [36]

4.5 Rapidité et facilité de la mesure :

Par ailleurs, l'utilisation des granulomètres laser apporte une facilité d'emploi sans commune mesure avec les autres méthodes. La mesure est très rapide (moins d'une minute). Par tamisage ou par sédimentation, fondées sur l'étude du déplacement des particules, les mesures sont nécessairement longues et demandent des manipulations fastidieuses. Une mesure par tamisage nécessite autant de tamis que l'on souhaite avoir de classes. Les risques d'obturation sont donc multipliés par le nombre de tamis. D'autre part, le tamisage fin requiert une phase continue liquide, ce qui implique qu'il faut prélever l'échantillon au niveau de chaque tamis, et le sécher préalablement à toute mesure de poids. La granulométrie par diffraction laser ne nécessite qu'une dispersion et qu'une mise en circulation de l'échantillon. Les erreurs de manipulation sont donc très réduites et la mesure très facile à faire. Par observation microscopique, l'échantillonnage est difficile à réaliser, car le volume de mesure est nécessairement limité ; en général, l'échantillonnage est répété plusieurs fois pour obtenir

une représentativité suffisante. Ce type de mesure est suivi d'une analyse d'image réalisée par ordinateur. Le point faible de cette méthode repose sur le fait que l'analyse ne peut pas être faite en trois dimensions ; elle est forcément limitée à deux dimensions. [36]

Granulomètre laser Mastersizer 2000 de MALVERN

A. Description :

Le granulomètre laser **Mastersizer 2000**, de la compagnie **Malvern** (figure E.06), permet de mesurer la distribution granulométrique (volume et nombre) d'une poudre. Celle-ci est déduite de l'interaction entre un ensemble de particules et un rayonnement incident. Le principe est appliqué pour des particules de **20 nm** à **2 mm** de diamètre qui sont préalablement dispersées dans un milieu liquide, au moyen d'ultrasons et des dispersants si cela s'avère nécessaire.

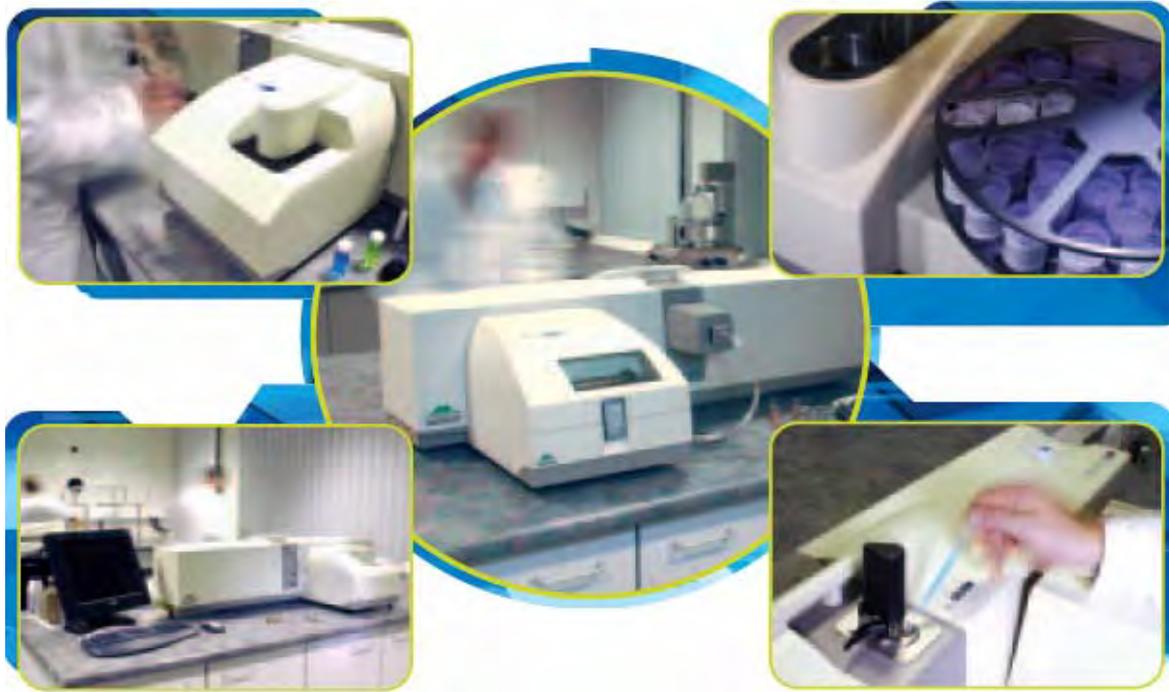
L'appareil est d'exploitation facile et donne des résultats rapides et reproductibles. En revanche, de son principe, la méthode s'applique à des particules quasiment sphériques et dont les propriétés (indices de réfraction et d'absorption) sont connues. De plus, la mesure de granulométrie ne peut être effectuée que si la poudre considérée est exempte d'agrégats. Par conséquent, le liquide et l'agent dispersant doivent être adaptés à la poudre analyser. [37]



Cellule
d'analyse



Système de
dispersion de
la poudre



• **Figure E.06 : Le granulomètre laser Mastersizer 2000, de Malvern. [37]**

B. Avantages :

- ✚ Rapidité et facilité de la mesure.
- ✚ Flexibilité du montage.
- ✚ Grande étendue de la gamme de mesure (**20 nm à 2 mm**).
- ✚ Excellente répétabilité.
- ✚ Très grande résolution.
- ✚ Grande justesse (calibration). [37]

C. L'ECHANTILLON :

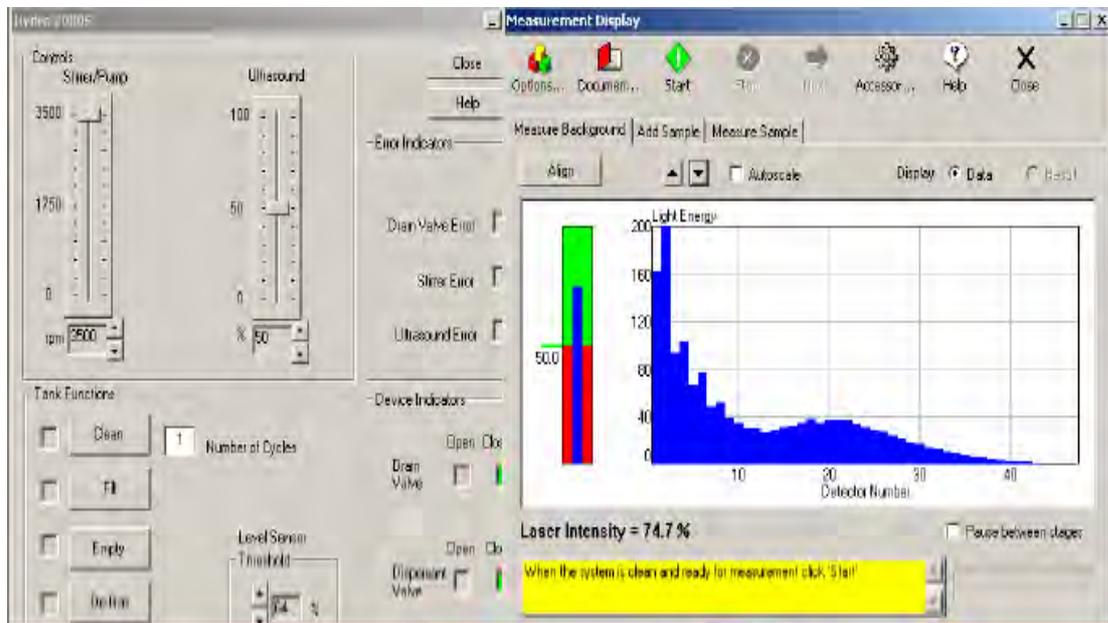
C.1 Préparation et dispersion de l'échantillon :

Le produit à étudier, préalablement dispersé dans un milieu liquide (ultrasons) ou mis en suspension dans un courant d'air, circule à travers une cellule de verre à faces parallèles éclairée par un faisceau de lumière laser (**633 et 466 nm**). En voie liquide, le liquide porteur doit être transparent à la longueur d'onde utilisée, neutre chimiquement, et d'indice de réfraction différent de celui de la particule. Il peut contenir un dispersant (tensio-actif), mais ne doit pas dissoudre les particules. Pour les poudres nanométriques, il est nécessaire d'utiliser les ultrasons afin d'éliminer les agglomérats. [37]

C.2 LA SEQUENCE DE MESURE :

Les particules ne sont pas analysées individuellement, mais dans leur ensemble. Il est nécessaire de faire appel à des algorithmes de traitement d'image pour convertir le signal en

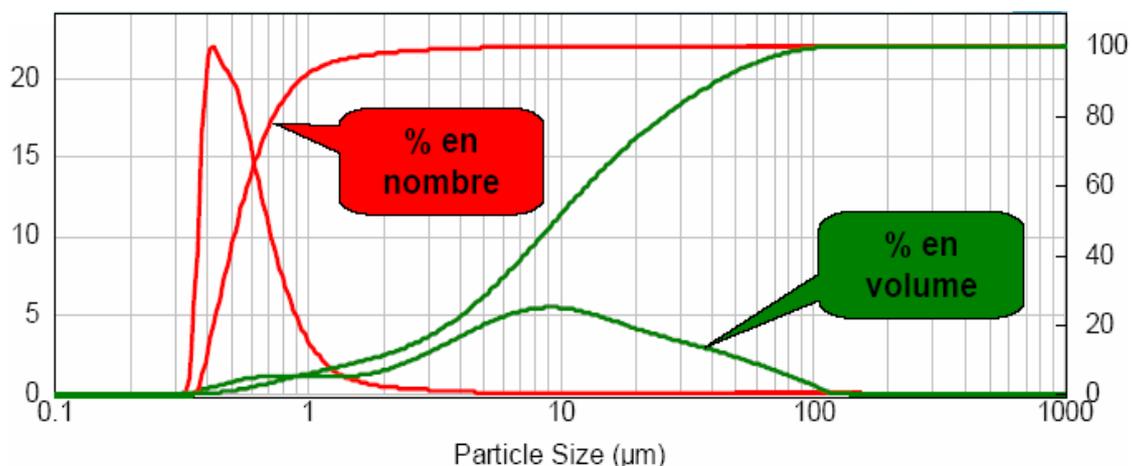
informations granulométriques, distribution en taille et nombre de particules correspondant à chaque taille. La grandeur mesurée est un « diamètre équivalent de diffraction » (**figure E.07**). [37]



- **Figure E.07 : Interface du logiciel** [37]

C.3 LECTURE DES RÉSULTATS :

Le premier résultat fourni par le granulomètre est la répartition en volume dans la population (échantillon), c'est-à-dire la répartition des sphères équivalentes qui pour le même volume occupé que par l'échantillon mesuré, conduit au même spectre. Les résultats sont fournis de façon numérique et graphique, donnant à la fois l'histogramme de répartition des classes, et la courbe du cumulé. [37]



- **Figure E.08 : Exemple de résultats obtenus par le MASTERSIZER 2000.** [37]

Références

- [1] sites Internet : <httpwww.dinosoria.commouche.htm> et <httpfr.encarta.msn.commedia>
- [2] Günter Schmid, Nanoparticles : From theory to application. ISBN: 3-527-30507-6. (2004).
- [3] Site internet: wikipedia.
- [4] Robert R. McCormick, nanomaterials. Lecture 5: Chemical synthesis, Site internet: Department of Materials Science and Engineering, Northwestern University, School of engineering and applied science.
- [5] MarKus Niederberger, Colloids Gold ,Internet . (22.11.2006).
- [6] Charles P.Poole, Jr. And Frank J.Owens, Introduction to nanotechnology. (2003).
- [7] CLEFS CEA - N° 52, Les nanocristaux semi-conducteurs fluorescents font leur gamme. Internet (ÉTÉ 2005).
- [8] Guozhong Cao. , Nanostructures and nanomaterials : Synthesis, properties and applications. by Imperial College Press ISBN 1-86094-415-9, ISBN 1-86094-480-9 (pbk). (2004)
- [9] Vincenzo Turco Liveri, University of Palermo, Italy. Controlled Synthesis of Nanoparticles in Microheterogeneous Systems. Library of Congress Control Number: 2005928489, ISBN-10: 0-387-26427-2, e-ISBN : 0-387-26429-9, ISBN-13 : 978-0387-26427-1, Springer Science Business Media, Inc. (2006)
- [10] A S Edelstein, Naval and R C Cammarata, Nanomaterials Synthesis, Properties and Applications. MD, ISBN: 0 7503 0358 1 (hbk), ISBN :0 7503 0578 9 (pbk), (1996)
- [11] Maxime Dahan, Nanocristaux semiconducteurs : des sources de lumière pour l'optique et la biologie. Habilitation à diriger des recherches de l'Université Paris VI Pierre et Marie Laboratoire Kastler Brossel, (2005).

[12] Jean Marc Frigerio, Internet : Cours d'optique des solide GDR couleur 2602, Institut des Nanoscience de Paris école d'automne modélisation, (2004).

[13] G. FEUILLET CEA / LETI / Dpt Optronique, Internet: Les semi-conducteurs à grand gap pour l'éclairage à l'état solide: problématiques matériau, (2005).

[14] Eric Le Moal, Développement et organisation de nanostructures : applications à l'exaltation des processus optiques pour la Biologie. Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie - Paris VI Spécialité : Physique. (2007)

[15] Daniel Ochoa, Attaché pour la Science et la Technologie Consulat Général de France à San Francisco, Internet :La nanophotonique aux états unis science physique états unis, mission pour la science et la technologie, Fervrier 2007.

[16] Xavier Brokmann, Propriétés de fluorescence de nanocristaux de CdSe individuels. Thèse de doctorat Laboratoire Kastler Brossel de l'Université Paris VI Pierre et Marie Curie Spécialité : Physique quantique. (2004).

[17] Sophie CARAYON, Propriétés de fluorescence de nanocristaux de semiconducteurs II-VI. Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I Discipline : Physique. (2005).

[18] Frank TINJOUX dit TINJOD, Mécanismes de formation des boîtes quantiques semiconductrices, application aux nanostructures II-VI et étude de leurs propriétés optiques, Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I Discipline : Physique. (2003)

[19] Yvonne Axmann, Magnese doped ZnS nanoparticles: synthesis, particle sizing and optical properties. Thèse de doctorat de l'école polytechnique fédérale de lausanne, n°: 3029 (2004).

[20] Sameer Sapra et ces collaborateurs, Evolution of the electronic structure with size in II-VI semiconductor nanocrystals, physical review, B 69, 125304. (2004)

[21] Nicolas CHEVALIER, Sondes actives a base d'un nanocrystal semi-conducteur unique pour l'optique en champ proche : concept et réalisation. Thèse de doctorat de l'université Joseph Fourier Grenoble 1 Spécialité : physique, (2005)

[22] Claudia Querner, Synthèse et caractérisation des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base d'architecture π -conjuguée et de nanocristaux de semi-conducteurs II-VI, Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, discipline chimie. (2005).

[23] Arnaud GLARIA, Généralisation d'une approche de synthèse par voie organométallique, à température ambiante, de nanoparticules monocristallines d'oxydes métalliques. Etude de leurs propriétés optiques ou magnétiques. Thèse de doctorat de l'université de Toulouse Délivré par Université Toulouse III – Paul Sabatier Ecole doctorale Sciences de la Matière spécialité : Chimie Organométallique et de Coordination. (2007).

[24] Virginie MONNIER, Elaboration et caractérisation structurale de nanocristaux moléculaires fluorescents inclus dans des couches minces sol-gel : Application à la réalisation de capteurs chimiques et biologiques. Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I Spécialité : Physique des Matériaux, (2006).

[25] Anindita Chatterjee et ces collaborateurs, Differential growth and photoluminescence of ZnS nanocrystals with variation of surfactant molecules, Elsevier ScienceDirect. (2006)

[26] A. Moballegh a,b et ces collaborateurs, ZnO nanoparticles obtained by mechanochemical technique and the optical properties. Elsevier ScienceDirect. (2006).

[27] Justin Hwa and collaborators, Aligned Growth of ZnO Nanorods,

[28] Tawatchi Charinpanitkaul and collaborators, Effects of cosurfactant on ZnS nanoparticle synthesis in microemulsion, Elsevier, 6 266-27. (2005)

[29] Gia-Chi Chen and collaborators, A General Process for Preparation of Core-Shell Particles of Complete and Smooth Shells, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 88, No. 2, (2005)

[30] G. Martin, G. Revillod, J. Nappa, I. Russier-Antoine, C. Jonin, E. Benichou, P. F. Brevet. Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire UMR CNRS 5579, Université Claude Bernard Lyon 1. Internet: Non-lineaire Optics of interfaces.

[31] Gil Lee, Internet : Nanoparticle Synthesis and Assembly for Biological Diagnostics Schools of Chemical and Biological Engineering Hao Shang and Wonsuk Chang Templated Synthesis of Nanoparticles Magnetic Nanoparticle Assembly Support: Division of Infection Diseases, Eli Lilly Inc NASA Institute for Nanoelectronics and Computing at Purdue. (2005).

[32] Jun Tae Kim and collaborators. Low temperature Synthesis and optical properties of II-VI Metal Sulfide composite Nanoparticles

[33] Oxford Dictionary of Science. ISBN: 0-19-280641-6 978-0-19-280641-3 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1, fifth edition. (2005)

[34] Herve Dietsch, Nanoparticle Hybrid Systems Synthesis of a Tailored Composite. Thèse de doctorat : Aus dem Departement für Physik Universität Freiburg (Schweiz), Model Nr. 1537 Empa Druckerei; (2006)

[35] Zouhair SOFIANI, Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO. Thèse de doctorat de l'université d'Angers (France) - Université d'Ibn Tofail (Maroc) (Spécialité Physique). (2007).

[36] Jacques CHATELET, Systèmes optroniques semi-actifs, Application du laser à la granulométrie, *TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR*, traité d'électronique, E 4 410, 2008.

[37] Site Internet officiel de MALVERN à la page : http://www.imsi.usherb.ca/fr/services/ccm/LCG/garnulometrie_laser.html et catalogue du MALVERN MASTERSIZER 2000

- [38] Stéphane Gutierrez, professionnel en caractérisation des matériaux LCG/CCM/IMSI/UdeS, GRANULOMÉTRIE LASER, MASTERSIZER 2000 MALVERN
- [39] P. K. Giri et ces collaborateurs, Correlating the Microstructural and Photoluminescence Properties of ZnO Nanoparticles Prepared By Ball Milling, IEEE, 978-1-4244-1728-5/07, (2007).
- [40] S.D. Shenoya et ces collaborateurs, Effect of mechanical milling on the structural, magnetic and dielectric properties of coprecipitated ultrafine zinc ferrite, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 269, 217–226. ELSEVIER, (2004).
- [41] A. Devarajan a,b et ces collaborateurs, Effect of ball milling on chemically synthesized nanoparticles of CaCO₃, Materials Science and Engineering A 452–453, 395–400. ELSEVIER, (2007).
- [42] Lin Guo and Shihe Yang et ces collaborateurs, Highly monodisperse polymer-capped ZnO nanoparticles: Preparation and optical properties, Applied physics letters, VOLUME 76, NUMBER 20, (2000)
- [43] N. Faal Hamedani and F. Farzaneh, Synthesis of ZnO Nanocrystals with Hexagonal (Wurtzite) Structure in Water Using Microwave Irradiation, Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran 17(3): 231-234, (2006)
- [44] Linda Y. L. Wu et ces collaborateurs, Chemical Synthesis of ZnO Nanocrystals, IEEE transactions on nanotechnology, VOL. 6, NO. 5, SEPTEMBER (2007)
- [45] Ruh Ullah, Dr. Joydeep Dutta, Photocatalytic activities of ZnO nanoparticles synthesized by wet chemical techniques, IEEE—ICET, (2006)
- [46] S. Mandal, H. Mallik, A.Dhar, S.K.Ray, Effect of annealing on photoluminescence property of nano particle composite ZnO films, IEEE 978-1-4244-1727-8/07, (2007)

[47] Su-Youn Kim, Jae-Hyeon Leeml, Dong-Ick Son, Young-Soo No1, Tae-Whan Kiml, Optical properties of ZnO nanoparticles grown on p-type Si and A1203 substrates by using a spin-coating technique, 6A-4-88

[48] Shinobu Fujihara, Hiroki Naito, Toshio Kimura, Visible photoluminescence of ZnO nanoparticles dispersed in highly transparent MgF thin-films via sol_gel process, Elsevier Sciencedirect. Thin Solid Films 389 227_232 (2001)

[49] Eva M. Wong et ces collaborateurs, Influence of Organic Capping Ligands on the Growth Kinetics of ZnO Nanoparticles, American Chemical Society, Langmuir, Vol. 17, No. 26, 10.1021/la010944h, (2001)

Résumés

.

,

.

.

.

.

»

«

.

.

'

«

»

.

:

,

,

,

,

.

Résumé

Les nano particules relèvent de la nanotechnologie, qui est un domaine fortement exploré et étudié ces dernières années par la communauté scientifique, par son aspect multidisciplinaire. A cause des effets indésirables causés par la miniaturisation comme l'effet quantique, les nano particules constituent des blocs de construction pour les futurs dispositifs concernant les nano structures en générale.

Dans la nature ces nano particules son autour de nous (coquillages) et même dans notre propres corps comme nos ossements et nos dents.

Les nano particules étaient fabriqués par les humains depuis l'antiquité ou en les trouvent par exemples imprégnés dans les fenêtres des églises médiévales, ou dans la photographie, etc.

A travers des observations, et des manipulations des savants et chercheurs sur ces particules contenant une quantité limitée d'atomes et qu'on ne peut même pas voir a l'œil nue, des propriétés physiques nouveaux et très étonnantes se sont révèles comme par exemple pour l'or massif qui présente une nature non oxydable et une couleur jaune, il perd totalement ces propriétés devenant très sensible a l'oxygène et perdant sa belle couleur quant il est diminué a la taille des nano particules.

La manipulation, la synthèse et la caractérisation des nano particules n'était possible qu'après l'invention de dispositifs spéciaux comme les microscopes électroniques modernes, ainsi plusieurs méthodes de synthèse se sont développés au cours de cette dernière décennie et leurs amélioration ne cesse de se développer citons les procédés appliquant l'approche bottom-up comme la synthèse organométallique ou l'approche top-down comme le broyage mécanique, ces deux approches ont pour but de produire des nano particules uniformes dans leurs tailles, dans leurs formes pour avoir les mêmes caractéristiques physique, chimiques et optiques, ... cela n'est possible qu'a travers les procédés de stabilisation par la couvertures de ces nano particules de façon adéquate évitant ainsi surtout leurs agglomération et par conséquence leur coagulation en de grands particules pour ne pas perdre leur aspect de nano particule car leur rapport de surface sur volume est leur énergie libre sont immense comparés au matériau massif qui a une faible réactivité par rapport a eux.

Les nano particules on des applications très intéressantes comme le catalyse, le stockage de l'hydrogène, l'optique en général, la chimie, la biologie,....dans notre étude le choix est sur l'oxyde de zinc (**ZnO**) pour ces propriétés qui le caractérise des autres

semi-conducteurs de sa catégorie (a grand gap) par son énergie de liaison excitonique qui est de **60meV** même a température ambiante ce qui fait qu'il conserve ses propriétés surtout optiques qui restent stables sous l'agitation thermique.

Dans ce mémoire on a effectué une étude et une recherche bibliographique approfondie sur le sujet des nano particules, et a travers les chercheurs qui travaillent sur le même sujet, on a pu acquérir l'essentiel de la littérature, et ainsi sélectionner les articles et la documentation en générale les plus représentatifs et les plus intéressantes, et connaître l'état de l'art et les avancements dans ce domaine traitant la synthèse, la stabilisation et la caractérisation des nano particules.

Concernant l'élaboration des nano particules : deux différentes manipulations expérimentales, pour la synthèse de nano particules **ZnO** on été effectuées, a savoir les deux approches :

✚ **L'approche bottom up** : qui consiste a la synthèses de nano particules par voie chimique a haute température (par les différents moyens disponibles au niveau de notre laboratoire), imprégnées dans une matrice de verre, qui constitue une méthode de synthèse par ségrégation et constitue le couverture pour la stabilisation des nano particules synthétisées, les échantillons qui sont sous forme de verre contenant différents pourcentage de **ZnO**, sont traités pour précipité les nano particules ensuite caractérisés au niveau de l'université de Saint Etienne ou on a obtenus les résultats des spectres de photoluminescence.

✚ **L'approche Top down** : qui consiste a la synthèses de nano particules par broyage mécanique a sec par des billes en Agate dans une enceinte étanche, dans le **Pulverisette 6 centrifuge**, qui est disponible dans notre laboratoire, ou sont effectués des broyages à température et pression ambiante de la poudre de **ZnO pur a 99%**, pour des temps de broyage différents à savoir **15** heures et **25** heures, la caractérisation des différents échantillons obtenus qui sont sous forme de poudre est effectuée a l'université de Valenciennes ou on a constaté que le broyage a sec favorise l'agglomération par l'apparition de deux populations dans nos spectres obtenue par granulométrie laser a l'aide du **MALVERNE MASTERSIZER 2000**.

Mots clés : nano particules, synthèse, top-down, bottom-up, broyage mécanique, caractérisation

Summary

Nano particles recover from the nanotechnology, which is a domain strongly investigated and studied these last years by the scientific community, by its multidisciplinary aspect. Because of the unwanted effects caused by the miniaturization as the quantum effect, the nano particles constitute blocks of construction for the future devices concerning the nanostructures generally.

In the nature these nano particles sound around us (shells) and even in our own bodies as our bones and our teeth.

Nano particles were made by the human beings since the antiquity or find them by examples filled in the windows of the medieval churches, or in the photography, etc. Through observations, and manipulations of the scholars and the researchers on these particles containing a limited quantity

The manipulation, the synthesis and the characterization of nano particles was possible only after the invention of special devices as the modern electron microscopes, so several methods of synthesis developed during this last decade and their improvement does not stop developing let us quote the processes applying the approach bottom up as the synthesis organométallique or the top down approach as the grinding or ball milling.

Nano particles have very interesting applications as catalyse, the storage of the hydrogen, the optics generally, the chemistry, the biology, it is possible that the processes of stabilization by coating of these nano particles in a adequate way have fault so avoiding especially their agglomeration and by consequence their coagulation in big particles for avoid to lose their aspect of nano particle because their ratio of surface on volume and their free energy are huge compared with the massive material.

In our study the choice is on the zinc oxide (**ZnO**) for his properties which characterizes it to the other semiconductors of his category (with wide gap) and his exciton binding energy which is of **60meV** even in ambient temperature what makes that it optical properties very interesting.

Concerning the elaboration of nano particles: two various experimental manipulations, for the synthesis of nano particles **ZnO** we made in our laboratory, with both approaches:

✚ The bottom up approach: which consists in the synthesis of nano particles by chemical way by high temperature (by the various available means at the level of our laboratory), filled in a glass matrix, which constitutes a method

of synthesis by segregation and establishes constitutes the coating for the stabilization of nano synthesized particles, the samples which are in the form of glass containing different amount of **ZnO**, are characterized in the university of Saint-Etienne and we obtained the patterns of the spectra of photoluminescence..

- ❖ The Top down approach: which consists in the synthesis of nano particles by mechanical grinding by balls (ball milling) in Agate in a waterproof surrounding in container, with the **Pulverisette 6** spin-dry, which is available in our laboratory, where are made the grindings with temperature and ambient pressure of the powder of pure **ZnO is 99 %**, for different times of grinding to be known **15 hours** and **25 hours**, the characterization of the various samples which are in the form of powder is made has the university of Valenciennes or we noticed that the grinding has dry facilitate the agglomeration by the apparition of two populations in our spectra obtained by laser granulometer with the **MALVERNE MASTERSIZER 2000**.

Keywords: nano particles, synthesis, top down, bottom up, mechanical grinding (ball milling), characterization.