

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

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

N° d'ordre :

Série :

THESE

présenté pour obtenir le diplôme de Doctorat es-Science en
Physique

OPTION

Cristallographie

THEME

**Dispersion des nano-cristaux semi conducteurs dans des matrices
à large bande interdite : Etude des propriétés optiques**

par :

Mr Nassim TOUKA

soutenu le ../ ../....

Devant le jury :

Président :	HALIMI Ouahiba	Professeur	Université Constantine 1
Rapporteur :	BOUDINE Boubekour	Professeur	Université Constantine 1
Examineurs :	SEBAIS Miloud	Professeur	Université Constantine 1
	ZAABAT Mourad	Professeur	Université Oum El Bouaghi
	SOLTANI Med TOUFIK	Professeur	Université Biskra
	CHELOUCHE Azeddine	M. C. A	Université Béjaia

A mon fils, Jed

A ma Mère et à mon Père. A ma femme AHLEM

A tous les proches qui me sont chers et m'ont soutenu

Remerciements

Je ne pense pas que quelques mots de remerciements puissent suffire pour exprimer le sentiment de profonde gratitude et de reconnaissances que j'éprouve à mon directeur de thèse Monsieur *BOUDINE Boubekour*, Professeur à l'Université de Constantine 1, pour m'avoir encadré avec diligence, disponibilité totale et une clairvoyance remarquable. Qu'il trouve ici mes remerciements les plus sincères.

Je remercie Madame *HALIMI Ouahiba*, Professeur à l'Université de Constantine 1, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury.

Je remercie également Monsieur *SEBAIS Miloud*, Professeur à l'Université de Constantine 1, Monsieur *ZAABAT Mourad*, Professeur à l'Université de Oum El Bouaghi, Monsieur *SOLTANI Med TOUFIK*, Professeur à l'Université de Biskra et Monsieur *CHELOUCHE Azeddine* Maître de Conférences à l'Université de Béjaia d'avoir accepté d'être les examinateurs de ma thèse. Je les remercie pour l'attention avec laquelle ils ont lu et évalué ce travail.

Je remercie également ma seconde famille dans laquelle je pense avoir réussi à trouver ma place ... Il s'agit de l'équipe « *Polymères et couches minces* » du laboratoire de cristallographie avec qui j'ai été emmené à travailler, pour toute l'aide et les conseils qu'ils m'ont prodigués le long de la réalisation de ce travail.

Merci à ma mère, mon père et ma femme *AHLEM*. Je leur éternellement reconnaissant de m'avoir assuré de leur confiance, de leurs encouragements et de leur indéfectible soutien sans borne au cours des années de ma thèse. J'ai également une pensée affectueuse pour mes frères et mes sœurs.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE 1 MATERIAUX SEMI-CONDUCTEURS

1.1 INTRODUCTION.....	1
1.2 NOTION DE BANDES D'ENERGIE.....	3
1.3 PROPRIETES OPTIQUES DE SEMI CONDUCTEURS INORGANIQUE ARSENIC DE GALLIUM.....	4
1.3.1 Structure cristalline.....	4
1.3.2 Structure des bandes d'énergie.....	4
1.3.3 Propriétés optiques.....	6
1.3.3.1 Absorption.....	6
1.3.3.2 Recombinaison des porteurs. Transitions radiatives.....	8
1.3.3.3 Bilan des phénomènes lors de l'excitation lumineuse d'un semi-conducteur.....	9
1.4 PROPRIETES OPTIQUES DE SEMI CONDUCTEUR INORGANIQUE TELLURE DE CADMIUM.....	9
1.4.1 Structure cristalline.....	9
1.4.2 Structures des bandes d'énergie.....	12
1.4.3 Propriétés optiques.....	13
1.4.3.1 Gap direct et gap indirect.....	13
1.4.3.2 Transition inter bandes.....	13
1.5 PROPRIETES OPTIQUES DE SEMI CONDUCTEUR ORGANIQUE PHTALOCYANINE DE CUIVRE.....	15
1.5.1 Phthalocyanine de cuivre (CuPc).....	15
1.5.2 Notion de structure électronique des matériaux organiques.....	16
1.5.3 Propriétés optiques.....	17
1.5.3.1 Formation de structure de bandes dans les solides moléculaires.....	17
1.5.3.2 Gap optique et absorption optique dans les semi conducteurs moléculaires.....	19
1.6 NANO CRISTAUX SEMI CONDUCTEURS.....	21
1.6.1 Propriétés spécifiques des nanomatériaux.....	21
1.6.1.1 Propriétés électroniques.....	22
1.6.1.1.1 Méthodes de calcul des structures électroniques.....	24
1.6.1.1.2 Effet de taille sur la structure électronique.....	24
1.6.1.1.3 Régimes de confinement quantique.....	25
1.6.1.2 Propriétés optiques.....	26
1.6.1.2.1 Absorption optique.....	26
1.6.1.2.2 Photoluminescence.....	26

CHAPITRE 2 ELABORATION DES ECHANTILLONS

2.1 INTRODUCTION.....	29
2.2 MATRICES HOTES : LES POLYMERES.....	29
2.2.1 Structure des polymères.....	30

2. 2. 1. 1 Polymères amorphes.....	30
2. 2. 1. 1 Polymères semi-cristallins.....	31
2.2.2 <i>Caractéristiques physico-chimique du Polystyrène (PS)</i>	32
2.3 MATERIAUX NANO COMPOSITES.....	34
2.3.1 <i>Qu'est-ce qu'un matériau polymère nano- composite?</i>	34
2.3.2 <i>Pourquoi introduire un nano-objet dans un polymère ?</i>	34
2.3.2.1 Générer une grande surface d'interaction polymère/ nanoparticules.....	34
2.3.2.2 Structurer le nano-objet sur plusieurs échelles spatiales.....	35
2.3.2.2.1 Influence de la géométrie du nano-objet.....	36
2.3.2.2.2 Influence des interactions particule/particule et polymère/particule.....	37
2.3.2.2.3 Influence du procédé d'élaboration.....	38
2.3.3 <i>Voies d'élaboration d'un matériau nanocomposite</i>	38
2.3.3.1 Mélange en solution.....	39
2.3.3.2 Mise en œuvre dans le fondu.....	39
2.3.3.3 Polymérisation in situ.....	39
2. 4 ELABORATION DES ECHANTILLONS.....	41
2. 4. 1 <i>Elaboration des nanocristaux semi conducteurs</i>	41
2.4.1.1 Les méthodes chimiques.....	42
2.4.1.2 Les méthodes physiques.....	42
2.4.1.3 Méthodes mécanique.....	42
2.4.1.4 Préparation des nanocristaux de GaAs et CdTe par broyage mécanique par billes.....	43
2. 4.2 <i>Etapas expérimentales de dépôt des films nanocomposites</i>	43
2. 4.3 <i>Matériaux composites PS/GaAs et PS/CdTe</i>	46
2. 4.4 <i>Matériau composite PS/Cu(Pc)</i>	47
2. 4.5 <i>Dépôts des films composites</i>	47
 CHAPITRE 3 CARACTERISATION STRUCTURALE	
3.1 INTRODUCTION.....	48
3.2 DIFFRACTION DES RAYONS X.....	48
3.2.1 <i>DRX de matériau composite PS / GaAs</i>	49
3.2.1.1 Diffraction des rayons X de la poudre de GaAs de dopage.....	49
3.2.1.2 Diffraction des rayons X du film pure de polystyrène.....	51
3.2.1.3 DRX du film composite PS / Nanocristaux GaAs.....	52
3.2.2 <i>DRX de matériau composite PS /CdTe</i>	53
3.2.2.1 Diffraction des rayons X sur la poudre de CdTe utilisée pour le dopage.....	53
3.2.2.2 DRX du film composite PS / Nanocristaux CdTe.....	55
3. 2. 3 <i>DRX du matériau composite PS / CuPc</i>	56
3. 2. 3 .1 DRX de la poudre CuPc de dopage.....	56
3. 2. 3. 2 DRX du film composite PS / Nanocristaux CuPc.....	57
3.3 SPECTROSCOPIES RAMAN.....	59

3.3.1 Principe.....	59
3.3.2 Caractérisation d'un film de polystyrène dopé par les nanocristaux de GaAs.....	61
3.3.3 Caractérisation d'un film de PS/ nanocristaux de CdTe.....	62
3.3.4 Caractérisation d'un film de polystyrène dopé par les nanocristaux de CuPc.....	63
3. 4 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.....	65
3.4.1 Principe.....	65
3.4.2 FT IR d'un film de polystyrène pur.....	67
3.4.3 FT IR d'un film composite de PS/ Nanocristaux GaAs.....	70
3.4.4 FT IR d'un film composite de PS/ Nanocristaux CdTe.....	71
3.4.5 FT IR d'un film composite de PS/ Nanocristaux CuPc.....	71
3.5 CONCLUSION.....	73
CHAPITRE 4 CARACTERISATION OPTIQUE	
4.1 INTRODUCTION.....	74
4.2 ABSORPTION OPTIQUE.....	74
4.2.1 Principe.....	74
4.2.2 Caractérisation par absorption optique des échantillons élaborés.....	75
4.2.2.1 Spectre de densité optique d'un film de polystyrène pur.....	75
4.2.2.2 Spectre de densité optique du Nanocomposite PS / GaAs.....	77
4.2.2.3 Spectre de densité optique du Nanocomposite PS / CdTe.....	79
4.2.2.4 Spectre de densité optique du Nanocomposite PS / CuPc.....	81
4.3 PHOTOLUMINESCENCE.....	82
4.3.1 Principe.....	82
4.3.2 Spectre de photoluminescence d'un film Nanocomposite PS/GaAs.....	84
4.3.3 Spectre de photoluminescence d'un film Nanocomposite PS/ CdTe.....	85
Conclusion.....	86
CONCLUSION GENERALE.....	87
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	89
PUBLICATIONS ET CONFERENCES	

INTRODUCTION GENERALE

L'étude de la matière à l'échelle nanométrique est le sujet d'un nombre croissant d'études depuis la seconde moitié du 20ème siècle, en raison des avancées technologiques dans l'élaboration et la caractérisation des nano-matériaux. Les nanocomposites sont des matériaux qui comportent une phase dispersée dont les particules ont au moins une des trois dimensions de l'ordre d'un nanomètre (10^{-9} mètre) ou quelques dizaines de nanomètres au maximum [57,67]. Grâce aux effets de surface et/ou de taille engendrés par la miniaturisation des particules, les nanocomposites peuvent présenter des propriétés améliorées par rapport aux composites classiques telles que la conductivité électrique [59], la résistance mécanique [56], ainsi que diverses propriétés optiques [11,56]. La taille des nanoparticules permet par ailleurs au matériau de conserver ses propriétés optiques de départ (la transparence, par exemple) ainsi qu'un bon état de surface. Les nanocomposites offrent ainsi de nombreuses perspectives pour de nouvelles applications dans des domaines aussi variés que les capteurs [60], la microélectronique, cellules photovoltaïques [65], l'optique non linéaire et la photonique [75].

Les semi-conducteurs constituent une famille de matériaux particulièrement commodes pour fabriquer des nanocristaux et exploiter leurs propriétés originales, l'incorporation de ces nanocristaux dans des matrices à large bande interdite telles que : les verres et les polymères qui ont permis de disposer de matériaux dont il était possible de contrôler l'absorption par la concentration et la taille des cristallites introduites. Dans ces nanocristallites, les quasi-particules telles les paires électron-trou, les excitons et les biexcitons se trouvent confinées dans les trois dimensions et paraissent devoir être le siège de non-linéarités géantes. Les matériaux organiques semi-conducteurs comme les matériaux inorganiques font l'objet d'un intérêt croissant dans l'industrie [18,23]. Cet engouement a permis d'améliorer la compréhension des propriétés de ces matériaux, si bien que certains chercheurs pensent pouvoir disposer, à terme, de molécules organiques permettant de fabriquer des semi-conducteurs organiques capables de remplacer tout ou partie des semi-conducteurs inorganiques actuellement utilisés. Néanmoins, pour pouvoir concurrencer les dispositifs existants, les dispositifs organiques doivent réaliser des performances équivalentes pour des coûts de fabrication moindres.

Le travail présenté dans cette thèse a un caractère expérimental. Il consiste en l'élaboration des matériaux nanocomposites : nano cristaux de semi-conducteurs inorganiques GaAs, CdTe et semi-conducteurs organiques phtalocyanine de cuivre (Cu-Pc) dispersés dans le polystyrène. Les nanocomposites ainsi obtenus sont soumis à une caractérisation structurale

INTRODUCTION GENERALE

et optique pour mettre en évidence l'effet de la taille des cristallites et l'effet de la matrice hôte sur les propriétés structurales et optiques de ces nano semi conducteurs.

Les principaux résultats que nous avons obtenus sont présentés dans cette thèse dans quatre chapitres. La première partie du travail expose la problématique du sujet à étudier et met en évidence l'actualité du travail envisagé. Elle donne un aperçu sur les propriétés structurales et optiques des semi conducteurs et des nano cristaux de semi conducteurs, et fait apparaître les raisons justifiant le choix des matériaux adoptés pour la fabrication des nanocomposites étudiés. Ensuite, on rapporte différentes méthodes d'élaboration des nanocristallites. Dans le deuxième chapitre, nous présenterons quelques méthodes d'élaboration des nanocomposites, puis nous présenterons la préparation de nos échantillons : le choix de la matrice hôte, le broyage du dopant et la technique de centrifugation (spin coating) utilisée. Les résultats des caractérisations structurales des échantillons élaborés sont exposés dans le troisième chapitre. La caractérisation par l'absorption optique et par la photoluminescence fait l'objet du quatrième chapitre. La thèse est terminée par une conclusion générale dans laquelle sont regroupés les principaux résultats obtenus.

1.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de rappeler des propriétés optiques des semi-conducteurs inorganique GaAs de classe III-V et CdTe de classe II-VI à l'état massif. Et aussi nous donnerons un aperçu sur les propriétés optiques des semi conducteurs organique, surtout celles de Cu-Pc. Dans d'autre partie de ce chapitre seront discutés les effets de la taille nanométrique des semi-conducteurs sur ces propriétés physiques.

1. 2 Notion de bandes d'énergie

Dans un atome isolé, les électrons ne peuvent se trouver que dans certains états possibles caractérisés par des paramètres quantiques auxquels correspondent des niveaux énergétiques discrets. Quand des atomes identiques se rapprochent pour former un solide, l'interaction qui apparaît entre les électrons des atomes du cristal démultiplie chaque niveau discret en un ensemble d'états infiniment proches: une bande d'énergie électronique dans un cristal résulte donc de l'hybridation des niveaux individuels des atomes qui composent le cristal. Les énergies possibles pour un électron dans un solide forment ce qu'on appelle des bandes permises séparées par des bandes interdites. Les orbitales liantes forment la bande de valence (la dernière pleine) et les anti-liantes celle de conduction (la première vide), séparées par une bande interdite (gap) de largeur E_g (fig. 1. 1).

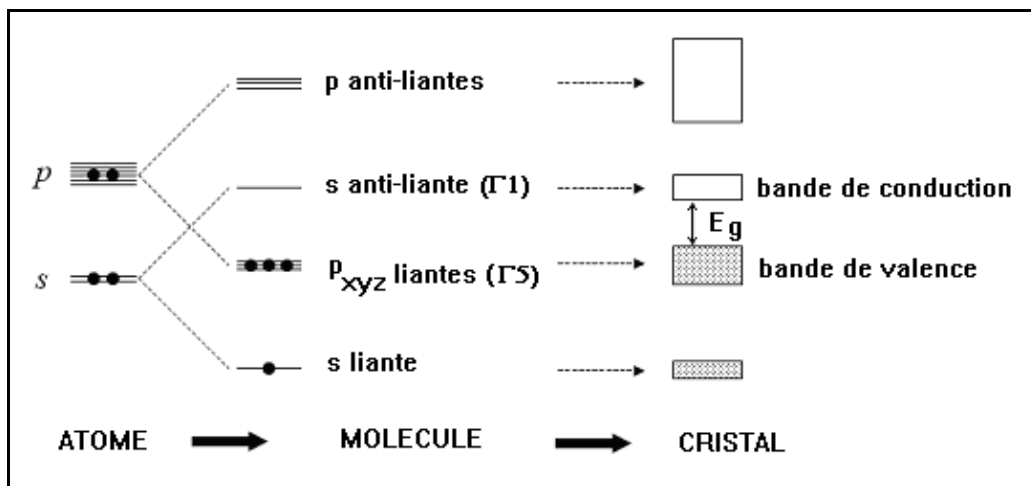


Figure 1- 1: Niveaux électroniques dans un atome isolé et dans un cristal.

La figure 1. 2 [1] reporte les énergies de la bande interdite en fonction du paramètre de maille pour quelques semi-conducteurs.

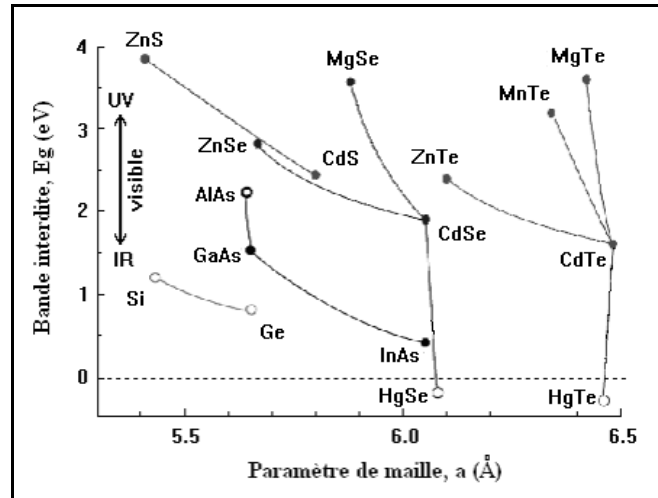


Figure 1- 2: Bande interdite en fonction du paramètre de maille cubique pour différents semi-conducteurs [1].

1. 3 Propriétés optiques de semi conducteurs inorganique

Arséniure de Gallium

1. 3. 1 Structure cristalline

L'arséniure de gallium cristallise dans la structure cubique zinc blende [2]. Son réseau cristallin peut se décomposer en deux sous réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés, l'un étant constitué des atomes de l'élément Ga, l'autre des atomes de l'élément As. Chaque atome Ga (As) se trouve donc au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par un atome de l'autre espèce As (Ga) (fig. 1. 3). GaAs est un semi-conducteur à gap direct dont l'énergie de gap est $E_g = 1.42$ eV ($\lambda=870$ nm). Sa structure cristalline et sa structure électronique lui donne des propriétés spécifiques dont certaines sont regroupées dans le tableau 1. 1.

1. 3. 2 Structures des bandes d'énergie

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde. Elles se décomposent en bandes de valence et bandes de conduction (Fig. 1. 4). L'allure générale de bande d'énergie de GaAs qui est la même pour tous les composés III-V [3], dont la structure de bande est directe, c'est à dire pour lesquels le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au centre de la zone de Brillouin, en $k=0$. Le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Il existe par ailleurs des minima secondaires en bordure de la zone de Brillouin : quatre vallées L équivalentes, et

trois vallées de type X. Ces minima sont beaucoup plus plats, les électrons y ont une masse effective beaucoup plus grande, et donc une faible mobilité.

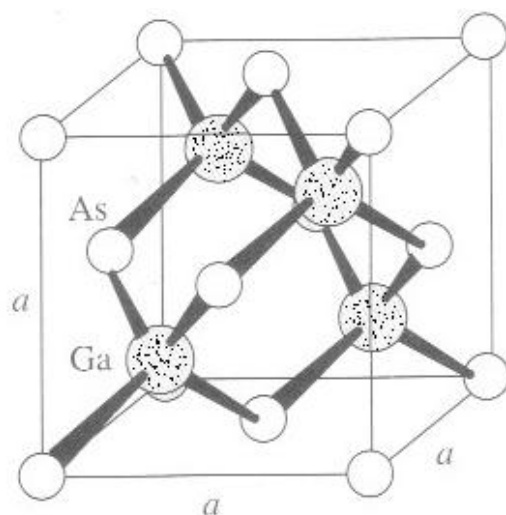


Figure 1- 3 : Réseau cristallin de la structure zinc-blende[4].

<i>Nom</i>	<i>Symbole et Unités</i>	<i>Valeurs</i>
Structure cristalline		Zinc blende
Paramètre cristallin	a (Å)	5.63
Masse molaire	M (g.mole ⁻¹)	144.63
Masse volumique	ρ (g.cm ⁻³)	5.32
Nombre atomes par unité de volume	N (cm ⁻³)	$4.4 \cdot 10^{22}$
Hauteur de la bande interdite	E_g (eV)	1.42
Mobilité des électrons	μ_n (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)	$8.5 \cdot 10^3$
Mobilité des trous	μ_p (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)	$4.0 \cdot 10^2$
Coefficient de dilatation thermique	α_l (K ⁻¹)	$6.86 \cdot 10^{-6}$
Chaleur spécifique	C (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)	0.35
Conductivité thermique	λ (W.cm ⁻¹ .K ⁻¹)	0.46
Température de fusion	T_f (C°)	1240

Tableau 1- 1 : Quelques propriétés physiques de l'arséniure de gallium [5].

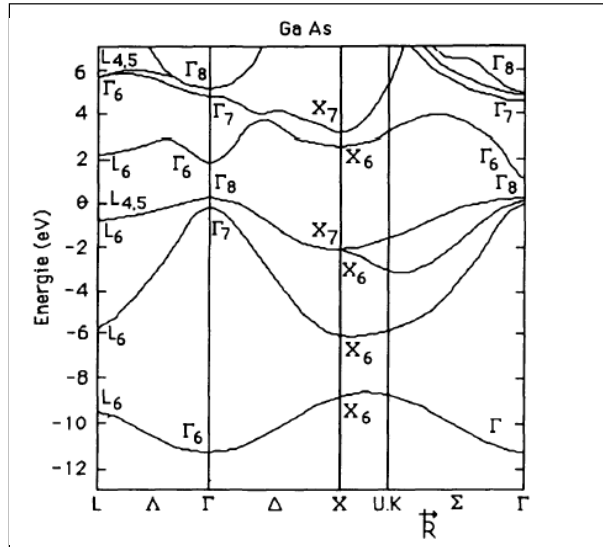


Figure 1- 4 : Structure de bandes du GaAs[8].

Le tableau 1. 2 donne les valeurs des masses effectives dans les différentes vallées et les écarts en énergie entre le minimum principal et les minima secondaires L et X pour le semi-conducteur GaAs, à la température ambiante et à basse température. Notons que la largeur de la bande interdite augmente lorsqu'on abaisse la température.

Température	GaAs	
	300K	77K
$\Delta\varepsilon_G$ (eV)	1.43	1.51
λ (μm)	0.87	0.82
$\Delta\varepsilon_{\Gamma L}$ (eV)	0.33	0.33
$\Delta\varepsilon_{\Gamma X}$ (eV)	0.48	0.46
$m_{e\Gamma}^*/m_0$	0.063	0.067
m_{eL}^*/m_0	0.220	0.220
m_{eX}^*/m_0	0.580	0.580

Tableau 1-2 : Paramètres de la bande de conduction dans GaAs.

1. 3. 3 Propriétés optiques

1. 3. 3. 1 Absorption

Lorsqu'un photon d'énergie ($h\nu$) supérieure à la largeur de bande interdite E_g est envoyé sur le semi-conducteur, il est absorbé en induisant la transition d'un électron de la

bande de valence vers la bande de conduction, c'est à dire en créant une paire électron-trou [6]. Le coefficient d'absorption α est proportionnel à la densité d'électrons dans l'état initial n_1 , et à la densité de places disponibles dans l'état final n_2 :

$$\alpha = A \sum p_{12} \cdot n_1 \cdot n_2 \quad 1-1$$

Où p_{12} est la probabilité de transition.

La transition associe un état de la bande de valence à un état de la bande de conduction de même vecteur d'onde \vec{k} . En supposant que les bandes paraboliques, on a donc :

$$h\nu = \varepsilon_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_1^*} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad 1-2$$

Cette relation définit l'ensemble des états de vecteur d'onde \vec{k} qui interviennent sous l'excitation par un rayonnement de fréquence ν , à partir du seuil d'absorption donné par l'énergie ε_g .

Sous fort éclairage à une longueur d'onde λ donnée, les états du bas de la bande de conduction se remplissent, la probabilité de transition à cette fréquence chute, et le matériau devient transparent: c'est le phénomène de saturation d'absorption, qui s'accompagne d'une augmentation de la largeur de bande interdite apparente. Plus l'énergie des photons incidents est supérieure au gap, plus il faut une densité d'énergie lumineuse élevée pour observer ce phénomène [7]. Pour des fréquences plus importantes, d'autres bandes peuvent intervenir, en particulier la bande de trous légers dite « split-off », se traduisant par des épaulements sur la courbe d'absorption en fonction de l'énergie des photons. Lorsque la bande de conduction contient des électrons, un photon incident peut être absorbé en leur communiquant de l'énergie. Cette absorption par les porteurs libres correspond à une transition intra-bande, qui nécessite donc une interaction avec un phonon pour la conservation du vecteur d'onde. Le coefficient d'absorption est proportionnel au carré de la longueur d'onde du rayonnement incident, et ce phénomène est donc plus important aux grandes longueurs d'onde (IR). Par ailleurs, dans le domaine de l'infrarouge lointain, il apparaît les bandes d'absorption associées aux modes de vibration du réseau cristallin. La largeur de la bande interdite étant fonction de la température, le seuil d'absorption en dépend également (Fig. 1. 6) [8]. On voit par ailleurs apparaître à basse température un pic au voisinage du seuil, qui correspond à l'absorption excitonique (les excitons sont des paires électron-trou non encore dissociées, l'énergie de liaison entre les deux particules introduisant un niveau légèrement inférieur au bas de la bande de conduction [9]).

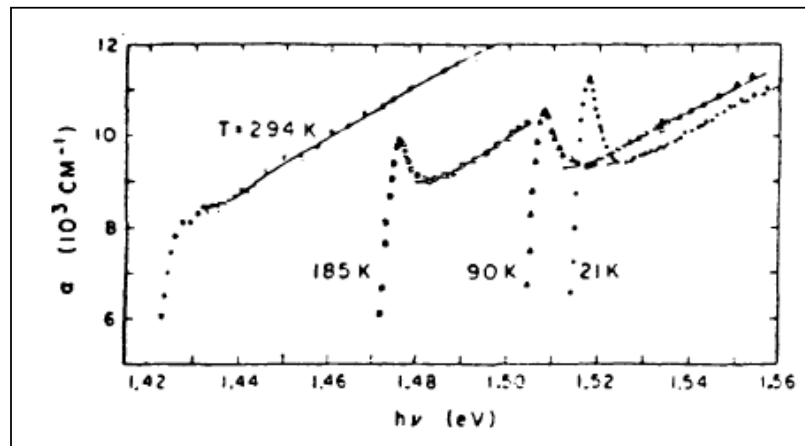


Figure 1- 6 : Spectre d'absorption du GaAs pour différentes températures [11].

1. 3. 3. 2 Recombinaison des porteurs. Transitions radiatives

La recombinaison directe bande à bande se fait entre un électron du bas de la bande de conduction et un trou du sommet de la bande de valence, les porteurs étant thermalisés dans chaque bande. Si l'énergie correspondante est emportée par un photon ($h\nu = E_g$), la transition est radiative, et son spectre est étroit. Le taux de recombinaison est proportionnel à la densité de porteurs dans l'état haut n_2 , et à la densité de places libres dans l'état bas n_1 :

$$R_{21} = P_{21} n_2 n_1 \quad 1-3$$

P_{21} étant la probabilité de transition par porteur libre.

Le processus de recombinaison suppose que le système est initialement hors d'équilibre, ce qui peut être obtenu soit par excitation par un courant électrique conduisant à un phénomène de claquage pour l'électroluminescence, soit par excitation optique par des photons d'énergie supérieure au gap pour la photoluminescence, soit par un faisceau d'électrons pour la cathodoluminescence. Les recombinaisons radiatives ne sont pas les seuls possibles. En effet, l'énergie libérée par la recombinaison peut être communiquée à un autre porteur, qui passe à un niveau plus excité dans la bande (effet Auger). Par ailleurs, les niveaux profonds existant dans la bande interdite peuvent jouer le rôle de centres de recombinaison : l'électron et le trou ayant des probabilités voisines de venir peupler ce niveau se recombinent alors par son intermédiaire (transition indirecte). Certains de ces niveaux peuvent accepter préférentiellement un électron ou un trou, jouant le rôle de pièges qui modifient la durée de vie effective des porteurs en fonction du coefficient d'émission du niveau.

1. 3. 3 Bilan des phénomènes lors de l'excitation lumineuse d'un semi-conducteur

Les différents processus mis en jeu sont résumés sur la figure 1. 7. L'absorption optique de photons d'énergie $h\nu$ crée une population d'électrons dans la bande de conduction, avec une énergie moyenne dans cette bande définie à partir de la relation (1-2). Les électrons se thermalisent très vite entre eux, et on peut donc définir une température électronique supérieure à celle du réseau cristallin : il s'agit d'électrons "chauds". Ces électrons relaxent vers le bas de la bande de conduction, en émettant des phonons optiques polaires, en des temps qui sont de l'ordre de quelques picosecondes. De la même façon, les trous relaxent vers le sommet de la bande de valence. Il y a ensuite recombinaison des électrons et des trous, par les processus décrits plus haut. Dans un matériau GaAs de bonne qualité, dans lequel les transitions radiatives sont prédominantes, le temps caractéristique de recombinaison est de l'ordre de quelques nanosecondes.

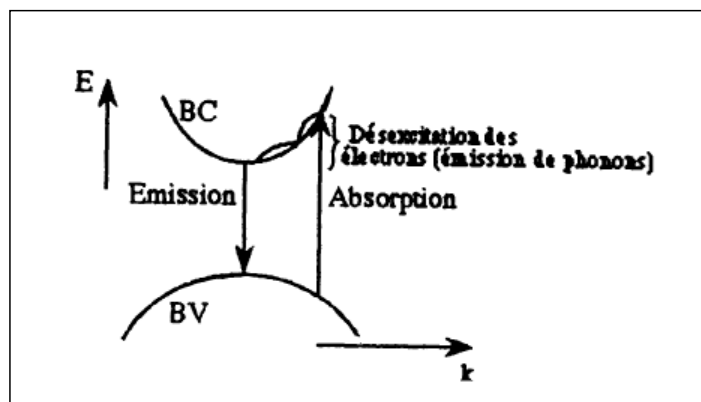


Figure 1- 7 : Transitions optiques entre la bande de valence et la bande de conduction.

1.4 Propriétés optiques de semi conducteur inorganique Tellurure de Cadmium

1. 4. 1 Structure cristalline

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association d'un élément de la colonne II avec un élément de la colonne VI de la classification périodique de Mendeleïev (Tableau 3). Le tellure de cadmium (CdTe) fait partie de cette catégorie. La dernière orbitale s des atomes du groupe II ne possède que deux électrons; tandis que la couche électronique périphérique des atomes du groupe VI renferme six électrons de valence dont deux sur l'orbitale s et quatre sur l'orbital p. Un matériau II-VI comportera donc des liaisons hybrides

de type sp^3 où chaque cation (élément II) se retrouve dans un environnement tétraédrique d'anions (élément VI) et inversement.

II	III	IV	V	VI
Mg ¹²	B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸
Zn ³⁰	Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶
Cd ⁴⁸	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴
Hg ⁸⁰	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²
	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴

Tableau 1-3: Extrait du tableau périodique des éléments chimiques [5].

Ces liaisons sont polaires, avec un caractère intermédiaire entre la liaison ionique et la liaison covalente [10]. Les semi-conducteurs II-VI peuvent avoir des structures cristallines de deux types : la structure cubique du type sphalérite (phase bêta) et la structure hexagonale du type wurtzite (phase alpha), qui toutes les deux se caractérisent par une disposition tétraédrique des atomes. Les deux structures sont stables à température ambiante [11]. Dans ces composés on peut assister, sous certaines conditions, à des transitions d'une structure à l'autre ou bien à la coexistence des deux structures [12]. Les paramètres cristallographiques de certains semi-conducteurs II-VI sont rapportés dans le tableau 1.4. Et les valeurs de quelques paramètres physiques de CdTe sont rapportées dans le tableau 1.5 [13]. Les atomes A et B sont disposés sur deux réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube. La maille élémentaire comporte quatre molécules du composé II-VI, réparties selon la symétrie cubique du groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (n° 216). Les atomes du type II sont situés en : $(0,0,0)$, $(0,1/2,1/2)$, $(1/2,0,1/2)$, $(1/2,1/2,0)$, et les atomes du type VI en : $(1/4,1/4,1/4)$, $(1/4,3/4,3/4)$, $(3/4,1/4,3/4)$, $(3/4,3/4,1/4)$. Chaque atome est entouré de quatre atomes de l'autre espèce, placés aux sommets d'un tétraèdre régulier (Fig. 1.8. a) [14]. Dans la structure wurtzite les atomes A et B sont disposés sur deux réseaux hexagonaux décalés l'un par rapport à l'autre de $3/8$ du paramètre c . De même que pour la structure cubique, un atome du type II est entouré de quatre atomes de type VI disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier (Fig. 1.8. b).

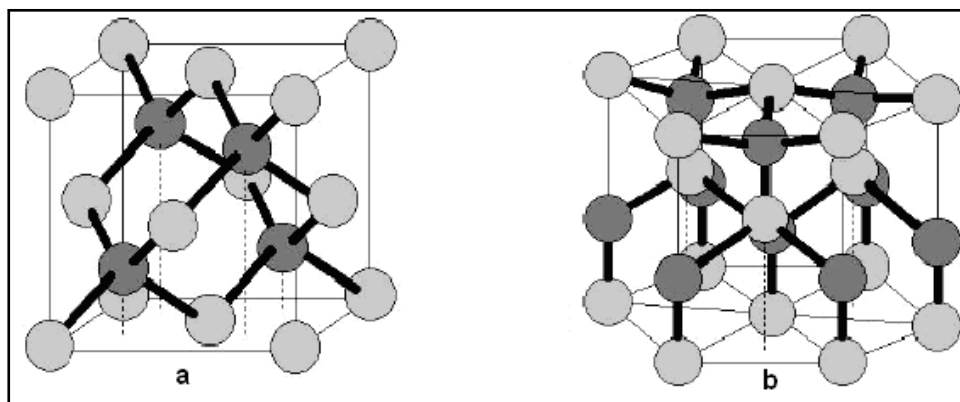


Figure 1- 8: Structures cristallographiques des composés semi-conducteurs II-VI:
a: sphalérite , b: wurtzite.

Composé	Paramètres de maille		
	Sphalérite $a(\text{Å})$	Wurtzite $a(\text{Å})$ $c(\text{Å})$	
ZnO	4,871	3,249	5,206
ZnS	5,414	3,823	6,25
ZnSe	5,573	3,886	6,625
ZnTe	6,101	4,314	7,044
CdS	5,832	4,135	6,749
CdSe	6,050	4,300	6,007
CdTe	6,482	4,583	7,484

Tableau 1- 4: Paramètres de maille de composés semi-conducteurs II-VI [10].

	CdTe
E_g	1606 meV
ϵ_∞	7,4
ϵ_0	10,6
Δ_{SO}	0,90 eV
$m_{hh,z}$	0,4
m_e	0,096

Tableau 1- 5: valeurs de quelques paramètres physiques de CdTe

1. 4. 2 Structures des bandes d'énergie

Les extremums de la structure de bande des semi-conducteurs II-VI (Fig. 1. 9) sont situés au centre de la zone de Brillouin [15]. Les semi-conducteurs II-VI ont une bande de conduction (BC) qui est due à l'orbitale s de l'atome de la colonne II et une bande de valence (BV) qui est due à l'orbitale p de l'atome de la colonne VI [16]. La prise en compte du spin transforme la symétrie Γ_1 de la bande de conduction au centre de la zone de Brillouin en Γ_6 , deux fois dégénérée, et celle Γ_5 de la bande de valence en Γ_7 et Γ_8 , respectivement deux et quatre fois dégénérées. Les deux bandes Γ_7 et Γ_8 sont séparées de l'énergie Δ_{so} (Fig. 1. 10) [17]. Ceux sont finalement les bandes Γ_6 et Γ_8 qui bordent la bande interdite. Quant à la bande de valence, Γ_8 , elle se compose de deux bandes de courbure différente, d'où deux masses effectives : une lourde et une légère. La bande de forte courbure est celle des trous dits légers (lh : light holes), l'autre est celle des trous lourds (hh : heavy-holes).

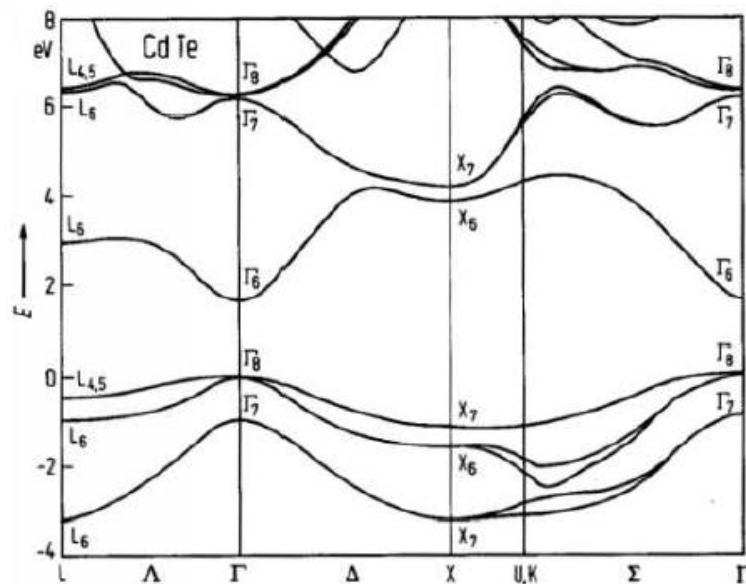


Figure 1- 9: Structure de bandes du CdTe[19].

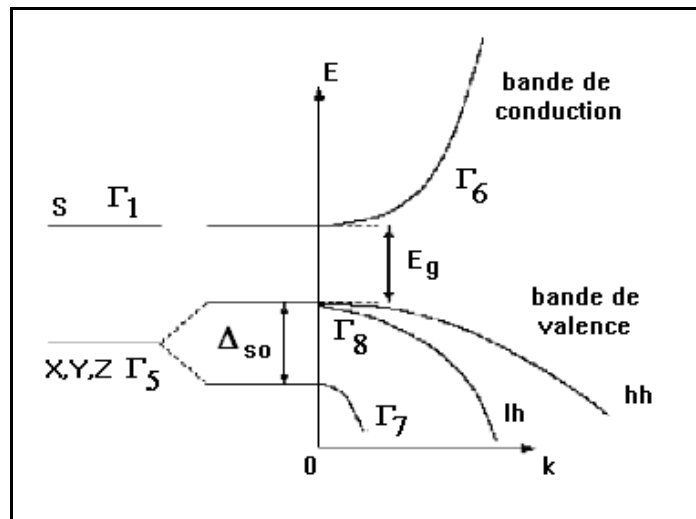


Figure 1- 10: Schéma de bandes au centre de la zone de Brillouin[21].

1. 4. 3 Propriétés optiques

1. 4. 3. 1 Gap direct et gap indirect

Pour un cristal semi-conducteur, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie E et un vecteur d'onde \vec{k} . Dans l'espace réciproque, si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de \vec{k} : on dit que le semi-conducteur est à gap direct. Si au contraire, ce maximum et ce minimum correspondent à des valeurs de \vec{k} différentes : on dit que le semi-conducteur est à gap indirect; c'est le cas du silicium et du germanium. Cette distinction entre matériaux semi-conducteurs à gap direct ou indirect est importante, particulièrement pour les applications optoélectroniques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des photons. En effet, lors de la transition d'un électron de la BV vers la BC ou de la recombinaison électron-trou, il faut conserver l'énergie (relation scalaire) et l'impulsion (relation vectorielle). La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect. Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications optoélectroniques.

1. 4. 3. 2 Transition inter bandes

Au sein d'un semi-conducteur on différencie les transitions radiatives de celles qui sont non radiatives. Les transitions radiatives dites inter-bande sont à leur tour classifiées selon la

configuration des bandes du semi-conducteur en transitions directes et indirectes (avec intervention d'un phonon) [18] :

- les transitions directes ou verticales : Dans le processus d'absorption directe, un photon est absorbé par le cristal avec création d'un électron et d'un trou. Comme le minimum de la bande de conduction est à la même valeur de \vec{k} que le maximum de la bande de valence (Fig. 1. 11.a), la transition optique a lieu sans changement significatif de \vec{k} , car le photon absorbé a un très petit vecteur d'onde. Ces transitions sont très efficaces dans le cas des semi-conducteurs II-VI.
- les transitions indirectes : Dans le processus d'absorption indirecte la largeur minimale de la bande interdite fait intervenir des électrons et des trous séparés par un vecteur d'onde non négligeable (Fig.1. 11. b). Dans ce cas une transition indirecte correspondant à la largeur minimale de la bande interdite ne peut satisfaire la condition de conservation du vecteur d'onde; ce processus fait intervenir en plus de l'électron et du photon, un phonon.

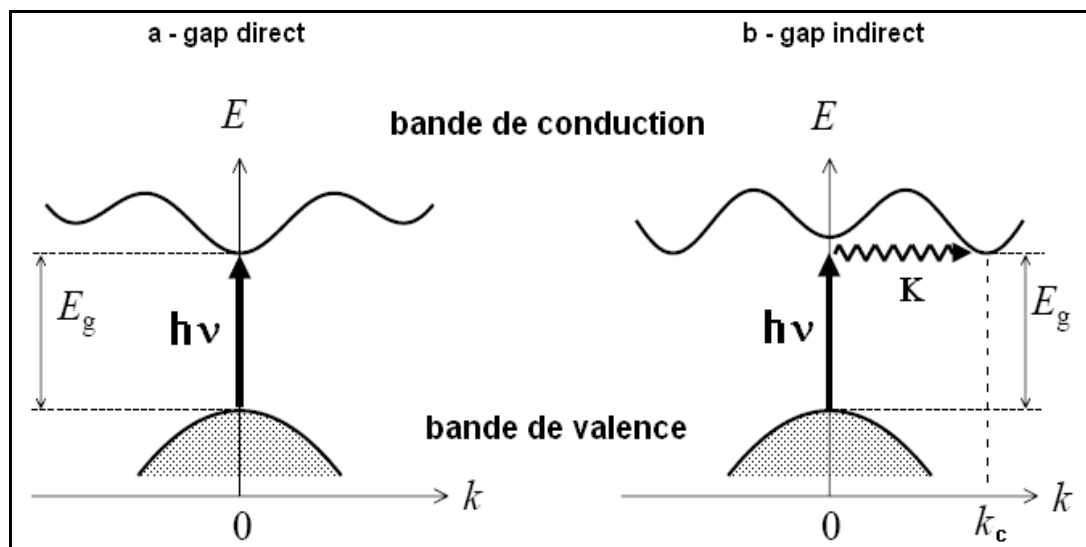


Figure 1- 11: Transitions inter bandes a) directe b) indirecte

Les semi-conducteurs II-VI sont à gap direct [19] et possèdent une bande interdite suffisamment élevée. Ces propriétés leur confèrent un intérêt particulier pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans les régions proche UV et visible du spectre de la lumière. Ils luminescent dans l'ultraviolet (MgTe), le rouge (CdTe) ou l'infrarouge (HgTe). C'est en particulier dans l'infrarouge que les tellurures ont trouvé leur principale application

(domaine militaire). Les diodes électroluminescentes vertes à base de ZnTe et les diodes lasers jaunes-vertes à base de ZnSe sont des exemples de luminescence dans le visible [20].

1. 5 Propriétés optiques de semi conducteur organique Phtalocyanine de cuivre

Les matériaux organiques semi-conducteurs fonctionnalisés suscitent un grand intérêt pour l'électronique moléculaire. Il a été montré que les propriétés de transport de charge dans ces matériaux sont essentiellement contrôlées par des phénomènes de polarisation, ainsi que par les caractéristiques électriques aux interfaces. L'étude des propriétés électroniques des couches minces organiques déposées est donc nécessaire pour la compréhension et l'optimisation des performances des composants organiques. Ces propriétés dépendent en partie de l'empilement et du degré de cristallinité du film organique déposé en fonction du substrat choisi et/ou de l'interaction molécule substrat [21].

1. 5. 1 Phtalocyanine de cuivre (Cu-Pc)

Les phtalocyanines sont généralement des molécules de symétrie D_{4h} (Fig. 1. 12). Elles sont constituées de quatre unités isoindoles (c'est à dire d'un benzène accroché à un groupement pyrrole) liées entre elles par des atomes d'azote. Ces liaisons entraînent la formation d'un macrocycle constitué d'une alternance d'atomes de carbone et d'azote. Au centre de ce macrocycle, deux atomes d'hydrogène peuvent se placer en coordination avec les azotes pyrroliques pour former une molécule de $H_2(Pc)$. Un métal de valence II peut également prendre place au centre du cycle et l'on parlera à ce moment là de métallophtalocyanines ($M(Pc)$) (Fig. 1. 12). Les atomes du macrocycle sont liés entre eux par des liaisons covalentes, ce qui explique la grande stabilité de la molécule. L'interaction des orbitale atomique (OA) de valence de l'atome central avec les orbitales de symétries adaptées des azotes pyrroliques, conduisent à la formation de quatre orbitales liantes. Les phtalocyanines cristallisent pour la plupart, dans un réseau monoclinique à faces centrées. Parmi les trois structures polymorphes qu'elle peut adopter, la forme β est la plus fréquente à température ambiante ($H_2(Pc)$, $Mn(Pc)$, $Fe(Pc)$, $Cu(Pc)$...). A l'état solide, les phtalocyanines sont des semi-conducteurs dont la largeur de bande interdite, comprise entre 2 et 3 eV [22,23], varie avec la forme cristalline (α , β et x) [20]. Les molécules de phtalocyanine interagissent entre elles par des forces de type Van der Waals; de fait, le faible recouvrement électronique mis en œuvre par ce type de liaison fait que les propriétés électroniques de l'état solide sont proches de celles de la phase gazeuse [24].

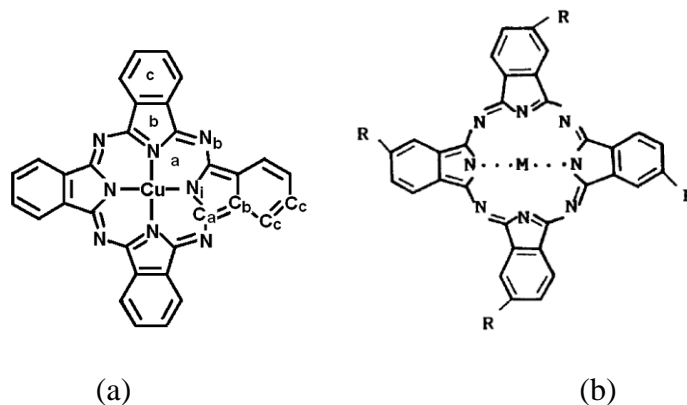


Figure 1- 12 : a) Molécule de $M(Pc)$
 b) Molécule de phthalocyanine de cuivre ($Cu(Pc)$).

1. 5. 2 Notion de structure électronique des matériaux organiques

Les semi-conducteurs organiques, comme les semi-conducteurs inorganiques, peuvent être soit de type p, soit de type n, suivant le type de porteurs de charge majoritaires de ces matériaux. La principale différence entre les semi-conducteurs organiques et inorganiques est la très faible mobilité des porteurs de charge caractérisant les premiers. En effet, cette dernière peut atteindre au maximum 1 à $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [25], quand on se place dans des conditions optimales de fabrication, alors que dans les semi-conducteurs inorganiques, elle est de l'ordre de $10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [16].

Les lois que peut suivre la conductivité électrique des solides organiques conducteurs ou semi-conducteurs, dépendent notamment des états impliqués dans la conduction. Ils peuvent correspondre à [26] :

- des états délocalisés des bandes de valence et de conduction (bandes HOMO et LUMO en liaisons fortes);
- des états localisés associés au désordre (avec une profondeur des puits de potentiel gouvernée par ce désordre structural);
- des états localisés au voisinage du niveau de Fermi : des mécanismes de transport par saut ou par effet tunnel apparaissent (type HNN ("hopping to the nearest neighbour") ou type VRH ("variable range hopping"));
- des états polaroniques, avec localisation des porteurs dans des puits de potentiel dont la profondeur dépend de l'aptitude du réseau à se déformer. Il en résulte différentes lois en fonction du domaine de température.

La nature des états impliqués dans le transport dépend essentiellement de la position du niveau de Fermi qui est typiquement situé à mi-chemin entre le dernier état occupé et le premier niveau vide. Si le cristal organique est plutôt isolant, la conduction est limitée par la charge d'espace et/ou peut se faire par l'intermédiaire de niveaux pièges (cas des solides organiques non-dopés utilisés dans les OLEDs). Pour les semi-conducteurs organiques, le nombre d'états localisés et de pièges activés thermiquement limite l'application du modèle de conduction dans les bandes de valence et de conduction aux basses températures [29]. Dans ce cas, la largeur et la forme des bandes de conduction (resp. de valence), formées par l'interaction des niveaux LUMO (resp. HOMO), déterminent la mobilité des électrons (resp. des trous). Plus les bandes sont étroites la mobilité des charges est plus faible. Quand la température augmente, les largeurs effectives des bandes de transport sont progressivement réduites par l'interaction charge - phonons [27]. Compte tenu de la faible constante diélectrique ($\epsilon \approx 3$) des solides moléculaires organiques, la physique décrivant les excitations et le transport de charge dans ces solides est dominée par les phénomènes de polarisation et de localisation [28]. Le transport de charge se fait alors par l'intermédiaire de polarons, défauts chargés positivement ou négativement. Les polarons sont localisés sur les molécules du réseau cristallin, et se déplacent de site en site par saut tunnel (hopping). Ce phénomène de saut est accentué par les vibrations du réseau (phonons), dont le nombre augmente avec la température : le saut de polarons entre sites du réseau est favorisé par la présence de phonons, et la mobilité augmente donc avec la température [29]. L'énergie d'activation associée à ces sauts est directement liée au recouvrement des orbitales des molécules adjacentes, la mobilité devenant dépendante de la structure du solide moléculaire.

1. 5. 3 Propriétés optiques

1. 5. 3. 1 Formation de structure de bandes dans les solides moléculaires

La structure électronique des matériaux moléculaires est souvent considérée comme proche de celle de la molécule isolée. La (Fig. 1. 14. b) représente la structure électronique d'une molécule polyatomique ou d'une chaîne de polymère. Comme dans le cas de l'atome, les orbitales de plus faibles énergies sont remplies les premières. Le potentiel électrostatique est diminué par la présence des électrons de cœur autour du noyau et on parle alors de potentiel effectif. Les orbitales atomiques (OA) de faible énergie restent localisées dans les niveaux de cœur, tandis que celles d'énergie plus haute interagissent entre elles pour former des orbitales moléculaires (OM) délocalisées. L'OM de plus haute énergie occupée (HOMO) correspond à l'énergie d'ionisation (I_g) de la phase gazeuse de la molécule. Il en est de même pour l'OM de plus faible énergie vacante (LUMO), qui correspond à l'affinité électronique

(Ag) en phase gazeuse. De la même manière, la formation d'un solide organique à partir de molécules isolées s'accompagne d'une modification de la structure électronique (Fig. 1. 14. c). Le recouvrement des orbitales HOMO des molécules adjacentes entraîne la formation d'une bande de valence, tandis que celui des orbitales LUMO crée la bande de conduction.

Dans un solide moléculaire dont les interactions sont de type Van der Waals, le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont localisés sur chaque molécule, contrairement aux semi-conducteurs inorganiques pour lesquels ces mêmes bandes sont localisées entre les sites atomiques. De fait, si l'on ne considère que le recouvrement des orbitales moléculaire, la structure électronique d'un solide moléculaire est analogue à celle d'une molécule isolée. La partie haute des états occupés et la partie basse des états vacants étant notées HOMO et LUMO en référence aux états moléculaires. Ce schéma de bandes peut être simplifié par la (Fig. 1. 14. d) correspondant à une représentation classique d'une structure de bandes d'un semi-conducteur avec une bande de valence et une bande de conduction. Comme dans le cas de la molécule isolée, l'énergie d'ionisation (I) et l'affinité électronique (A) du solide moléculaire sont définies, respectivement, comme la séparation en énergie des niveaux HOMO et LUMO avec le niveau du vide. Les valeurs de I et A sont différentes de celles de la molécule isolée, la création d'un ion dans le solide ne nécessitant pas la même énergie. La proximité des autres molécules stabilise l'ion formé, ce qui entraîne une diminution de l'énergie d'ionisation et une augmentation de l'affinité électronique. Dans le cas de matériaux moléculaires, l'association d'un électron et d'une déformation du réseau résulte en un polaron. Ces polarons peuvent être injectés soit par dopage, soit par l'application d'un champ électrique. L'étendue de la déformation appliquée au réseau résulte d'un équilibre entre le gain d'énergie dû à un potentiel d'ionisation plus faible et l'énergie supplémentaire nécessaire au changement de résonance de la molécule. Lors de l'introduction d'une seconde charge, deux situations peuvent se présenter :

- _ Un polaron supplémentaire peut apparaître sur un autre site.
- _ Un polaron déjà présent peut être ionisé pour former un bipolaron (Fig. 1. 15. d).

L'augmentation du nombre de bipolarons provoque le recouvrement des niveaux d'énergie intermédiaires et la création de bandes de bipolarons. La structure de bande qui en résulte est représentée sur la figure 1. 16. Les techniques d'analyse UPS (Ultraviolet Photoélectron Spectroscopy) et l'IPES (Inverse PhotoElectron Spectroscopy) sont utilisées pour déterminer respectivement les états pleins (donc la HOMO) et les états vides (donc la LUMO) des solides moléculaires. Cette détermination expérimentale permet de déduire la position des bandes de polarons positifs (UPS) et négatifs (IPES) nécessaires à la

détermination du gap de transport de surface [25]. La détermination du gap de transport se fait alors par l'extrapolation du front descendant de la bande de valence et du front montant de la bande de conduction (fig. 1-16).

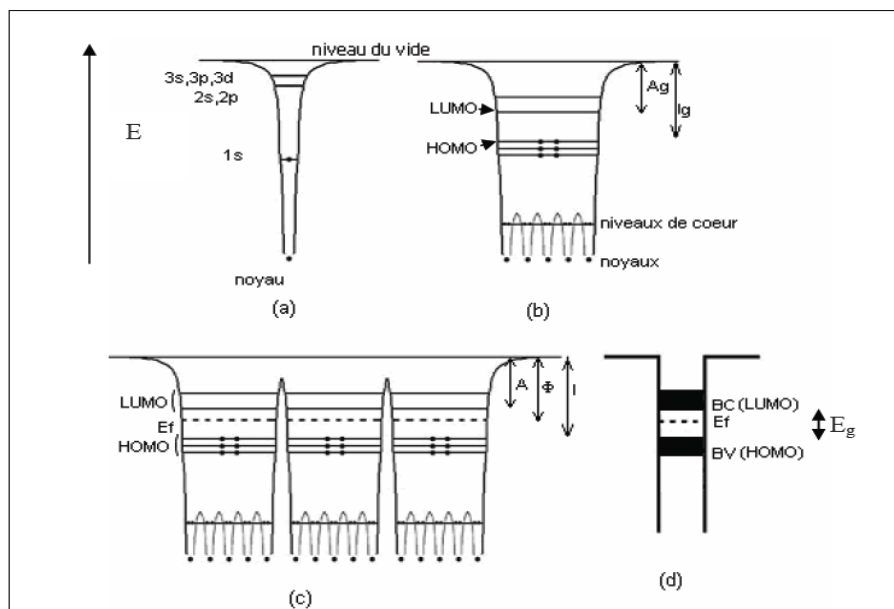


Figure 1- 14 : Représentation de la structure électronique avec les puits de potentiel. a) Atome d'hydrogène. b) Molécule polyatomique. c) Solide organique. d) simplification de c). I_g : Energie d'ionisation en phase gazeuse, A_g : Affinité électronique en phase gazeuse, I : Energie d'ionisation en phase solide, A : affinité électronique en phase solide, Φ : travail de sortie et E_g : gap HOMO-LUMO.

1. 5. 3. 2 Gap optique et absorption optique dans les semi conducteurs organique

Le gap d'absorption optique des semi-conducteurs organiques est associé à la formation d'excitons de Frenkel (transition $\pi \rightarrow \pi^*$) [23, 25, 30], c'est-à-dire d'une paire électron-trou localisée sur un même site. Pour obtenir le gap de transport, il faut ajouter à la valeur du gap optique l'énergie nécessaire pour dissocier un exciton, c'est à dire d'une paire constituée d'un polaron chargé positivement (p^+) et d'un polaron chargé négativement (p^-) localisés sur des sites différents [31,32]. En d'autres termes, l'énergie de liaison de l'exciton est la différence entre le gap de transport E_t et le gap optique E_{opt} (Fig. 1. 17). Le gap mesuré par absorption optique pour les semi-conducteurs organiques sous-estime donc le gap de transport. Cette différence est à l'origine de nombreuses incompréhensions dans le domaine

des semi-conducteurs organiques, le gap optique étant utilisé à la place du gap de transport [33,34].

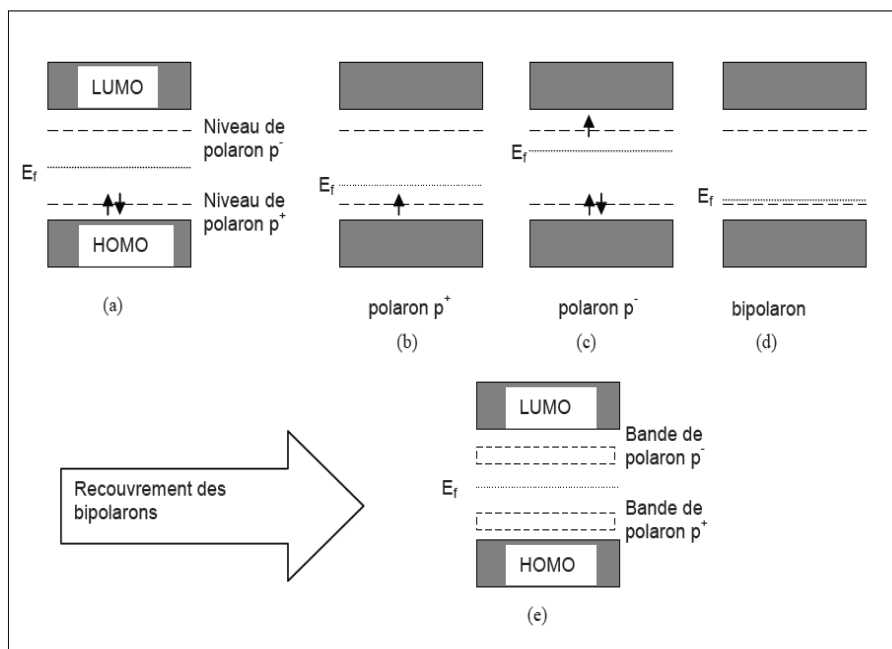


Figure 1- 15 : Schéma de principe représentant la formation d'un polaron $p^+(b)$ depuis l'état fondamental (a), d'un polaron p^- (c) ou d'un bipolaron positif (p^{++}) par ionisation de (b). Le recouvrement des bipolarons mène à la formation des bandes de polarons p^+ et p^- (e).

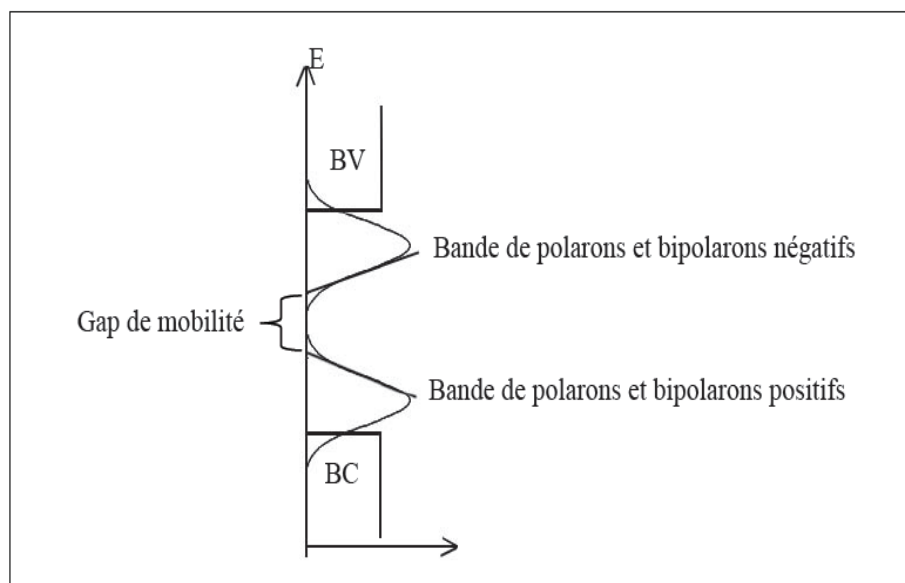


Figure 1- 16: Représentation schématique de la structure de bande d'un matériau moléculaire en tenant compte exclusivement des bandes de polarons et de bipolarons.

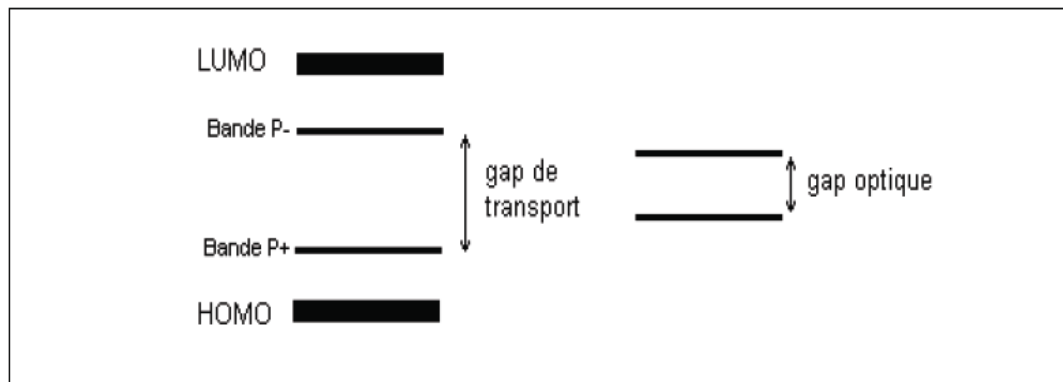


Figure 1- 17 : Différence énergétique entre gap optique et gap de transport.

1. 6 Nano cristaux semi conducteurs

1. 6. 1 Propriétés spécifiques des nanomatériaux

La physique du solide décrit habituellement les matériaux en considérant qu'il y a une infinité d'atomes dans toutes les directions. Ainsi on arrive à comprendre les matériaux cristallins et à prédire leurs propriétés physico-chimiques qui sont généralement associées à des grandeurs caractéristiques, de quelques angströms à quelques dizaines de nanomètres, telles que le libre parcours moyen pour le mouvement électronique, la longueur d'onde de Debye λ_D pour les modes de vibrations ou de Fermi λ_F pour les états électroniques, ... Dans un matériau massif, les atomes des régions intérieures font l'objet, de la part des autres atomes, d'une attraction égale (en moyenne) dans toutes les directions. Par contre, les atomes qui se trouvent à la surface présentent une coordinence incomplète par rapport à ceux se trouvant dans le volume. Il vient donc que les atomes superficiels d'un corps sont dans une "phase" différente de celle du reste de la substance; ils vont donc conférer à la surface des propriétés spécifiques. Dans les matériaux massifs, les atomes de surface sont en proportion négligeables et par conséquent les phénomènes spécifiques à la surface ne sont pas assez intenses pour être détectés car ils sont masqués par les propriétés volumiques du matériau. Lorsque la taille du matériau diminue, la proportion d'atomes de surface n'est plus du tout négligeable. L'énergie de surface devient progressivement une contribution prépondérante dans l'énergie totale du matériau. D'autre part, les conditions aux limites, imposées par la surface interviennent car les effets de bord deviennent fondamentaux et ses propriétés sont modifiées par rapport à celles du milieu massif. Les propriétés dépendent alors des caractéristiques propres du nanocristal

(sa taille, sa forme, ...), de son environnement (matrice, autres nano-objets, ...) et de son couplage avec son environnement (transferts d'énergie et de charge à l'interface par exemple). Ces nouveaux effets apparaissent dans le domaine nanométrique. Il existe donc un domaine de taille, intermédiaire entre celui des molécules et celui des matériaux massifs, dans lequel peut apparaître de nouvelles propriétés physiques qui pourraient être mises à profit dans les applications technologiques. La taille étant un paramètre que l'on peut contrôler en faisant varier les paramètres de synthèse, cela permet de balayer une propriété physique dans une certaine gamme et de l'adapter aux besoins.

1. 6. 1. 1 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs massifs sont gouvernées par celles des électrons qui sont soumis à un potentiel périodique généré par les ions situés aux nœuds du réseau cristallin. Dans un cristal infini les porteurs de charges sont libres de se mouvoir dans les trois directions de l'espace et le vecteur d'onde \vec{k} de l'électron peut prendre toutes les valeurs possibles dans la première zone de Brillouin. Au fur et à mesure que la taille diminue, les électrons deviennent confinés et leur mouvement se produit dans un espace réduit. Le vecteur d'onde ne peut prendre que des valeurs discrètes [35] :

$$k = N\pi/R \quad \text{avec} \quad N = 1, 2, 3, \dots \quad 1-4$$

Où R est le rayon des cristallites supposées sphériques et le spectre d'énergie cinétique est discret [36].

La figure 1.19 présente un aperçu de l'effet de la réduction de dimensionalité sur la densité d'états électroniques et la relation de dispersion pour un semi-conducteur. Dans un puits quantique (structure 2D), les porteurs de charges voient leur déplacement discrétisé suivant l'axe de croissance (noté z) tandis qu'ils conservent leur mouvement libre dans le plan du puits. La densité d'états électroniques du puits est en palier. Elle présente encore un continuum d'états accessibles dû à ce que les électrons et les trous sont libres dans le plan (x,y). Dans un fil quantique (1D), les porteurs de charge restent libres dans la direction x et il y a toujours un continuum d'états accessibles. La densité d'états électroniques présente des singularités. Dans les nanocristaux (0D), les porteurs de charges sont confinés dans les trois directions de l'espace. La densité d'états électroniques est maintenant discrète comme celle de l'électron dans l'atome. Ces singularités de la densité d'états sont à l'origine des propriétés optiques et électroniques spécifiques des nanostructures semi-conductrices.

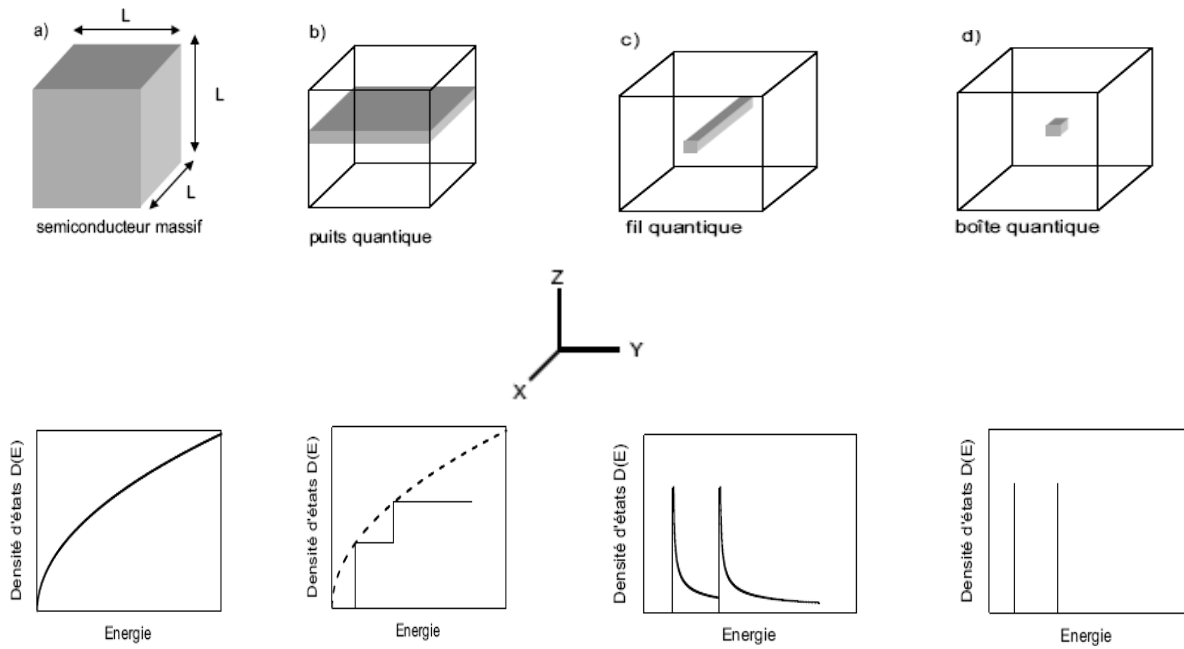


Figure 1. 19 : Evolution de la densité d'états électroniques et de la relation de dispersion avec la dimensionalité dans un semi-conducteur.

Les propriétés électroniques et optiques de la matière vont être complètement modifiées si on quantifie le mouvement des électrons et des trous d'un cristal en restreignant leur déplacement sur une distance proche à la longueur d'onde de De Broglie, définie par:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_{eff} E}} \quad 1-5$$

où h est la constante de Planck et E l'énergie du porteur de charge de masse effective m_{eff} .

Pour que les effets quantiques ne soient pas masqués par l'énergie thermique, il faut que l'énergie E soit supérieure à $K_B T$ [37]. Les propriétés optiques des semi-conducteurs dépendent du spectre d'énergie des paires électrons-trous confinés. Une paire électron-trou est créée chaque fois qu'on excite un électron de la bande de valence pour l'amener dans la bande de conduction, en lui fournissant un quantum d'énergie supérieur à la bande interdite E_g . On laisse alors dans la bande de valence une quasi-particule de charge positive : le trou. Si l'électron et le trou produit n'interagissent pas, ils sont alors libres et peuvent se déplacer indépendamment dans le cristal. Il se trouve que dans les semi-conducteurs, par analogie avec l'électron et le proton qui forment dans le vide l'atome d'hydrogène, un électron de la bande de conduction et un trou de la bande de valence peuvent s'apparier par interaction coulombienne

pour former un état lié. Dans ce cas l'électron et le trou ne peuvent indépendamment l'un de l'autre se déplacer dans le cristal; ils sont assimilés à une particule unique, électriquement neutre, appelée "exciton". Un exciton peut se déplacer à travers le cristal en transportant son énergie de formation; il peut céder cette énergie en se recombinant et provoquer l'émission de photons ou de phonons. L'exciton est caractérisé par :

- sa masse réduite:
$$\mu = \frac{m_0}{\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}} \quad 1-6$$

Où m_0 est la masse de l'électron libre, m_e^* et m_h^* les masses effectives de l'électron et du trou.

- son rayon de Bohr a_B qui mesure sa taille: c'est la moitié de la distance moyenne entre l'électron et le trou.

1. 6. 1. 1. 1 Méthodes de calcul des structures électroniques

Il y a plusieurs méthodes de calcul pour décrire les structures électroniques des nanocristaux semi-conducteurs. La connaissance des niveaux d'énergie permet alors de déterminer la valeur de la bande interdite en fonction de la taille des nanocristaux. Le modèle de la masse effective (EMA: Effective mass approximation) est l'un des premiers modèles pour décrire la variation de la largeur de la bande interdite en fonction de la taille [38,39 ,40 ,41]. Ce model est régit par l'équation 1-7

$$E(R) = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \frac{1}{m_0} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \quad 1-7$$

Où : E_g est le gap du cristal massif ; le terme en $\frac{1}{R^2}$ représente l'énergie de confinement quantique; m_0 représente la masse de l'électron et le terme en $\frac{1}{R}$ décrit l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou.

1. 6. 1. 1. 2 Effet de taille sur la structure électronique

De l'équation 1-7, il ressort que le confinement quantique entraîne une augmentation du gap lorsque R diminue d'autant plus marquée que R est faible. Ainsi les propriétés électroniques particulières que présentent les nanocristaux de semi-conducteurs lorsque leur taille atteint quelques nanomètres sont décrits par l'effet quantique de taille ou confinement quantique qui peut être vu sous deux aspects différents :

- Soit par une discrétisation des niveaux électroniques [42]

- Soit par un effet de confinement de l'exciton caractérisé par un rayon de Bohr qui dépend du matériau.

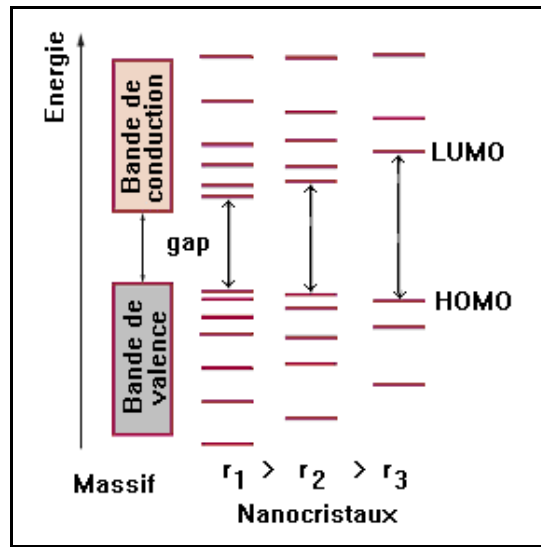


Figure 1- 21: Evolution de la structure électronique entre le solide massif et des nanocristaux de taille décroissante

Le rayon de Bohr de l'exciton a_B peut être calculé dans le cadre du modèle « planétaire » de Bohr de l'atome d'hydrogène, avec les paramètres du matériau semi-conducteur constitutif du nanocristal [16] :

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_r \epsilon_0 \hbar^2}{e^2} \frac{1}{m_0} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad 1-8$$

On peut ainsi réécrire l'équation 1-7 en fonction de a_B :

$$E(R) = E_g + \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{R} \left(\frac{\pi^2}{3,6} \cdot \frac{a_B}{R} - 1 \right) \quad 1-9$$

Il est alors possible d'évaluer le gap $E_g(R)$ de nanocristaux semi-conducteurs de rayon R à partir des paramètres du solide massif. Le tableau 1- 6 donne des paramètres de quelques semi-conducteurs II-VI et III-V.

1. 6. 1. 1. 3 Régimes de confinement quantique

La réduction des dimensions d'un matériau semi-conducteur massif à l'échelle nanométrique provoque des modifications significatives de ses propriétés optiques lorsque le rayon du nanocristal (R) et le rayon de Bohr (a_B) de l'exciton, considéré comme longueur de

référence, deviennent comparables. Dans ce cas les effets excitoniques sont importants puisque la proximité de la paire électron-trou est "forcée" par la géométrie du matériau.

<i>Matériau</i>	<i>Structure</i>	<i>Type</i>	E_g^{solide} (eV)	m_e^*	m_h^*	ϵ_r	a_B (nm)
ZnO	Wurtzite	II-IV	3,2	0,28	0,54	8,2	2,4
ZnSe	Cubique	II-IV	2,69	0,157	0,935	8,7	3,4
CdS	Wurtzite	II-IV	2,49	0,2	1,3	8,8	2,7
CdSe	Wurtzite	II-IV	1,74	0,13	0,74	9,5	4,6
CdTe	Cubique	II-IV	1,43	0,1	0,48	7,2	4,6
GaAs	Cubique	III-IV	1,43	0,067	0,49	12,9	11,6

Tableau 1- 6: Paramètres de quelques semi-conducteurs II-VI et III-V[16].

Les trois régimes de confinement possibles sont alors définis par comparaison du rayon R du nanocristal et du rayon de Bohr a_B :

- Le régime de faible confinement apparaît pour $R > a_B$;
- Le régime de confinement intermédiaire se présente lorsque $R \sim a_B$;
- Et finalement le régime de fort confinement apparaît lorsque $R < a_B$.

1. 6. 1. 2 Propriétés optiques

1. 6. 1. 2. 1 Absorption optique

Le confinement quantique conduit à un déplacement du seuil d'absorption vers les hautes énergies. Ce déplacement devient de plus en plus important au fur et à mesure que la taille des cristallites diminue. Cela permet quelques fois d'observer un changement de couleur des cristallites [43]. Une transition excitonique est traduite dans le spectre par un pic très fin dans le cas idéal où toutes les cristallites ont la même taille. La forme du pic est ainsi le reflet de la distribution des tailles [44]. Une zone de résonance apparaît comme un épaulement dans le cas de large distribution de taille (superposition des pics correspondant aux différentes tailles).

1. 6. 1. 2. 2 Photoluminescence

La luminescence est définie comme une émission de lumière visible ou proche du visible par un corps, après absorption d'énergie. La source d'énergie excitatrice peut être un rayonnement électromagnétique, un bombardement par particules, une déformation mécanique, une réaction chimique ou la chaleur. Dans les solides luminescents et plus

particulièrement dans les matériaux que l'on appelle luminophores, la luminescence est généralement due à une recombinaison de porteurs piégés par des défauts (lacunes, interstices, ions dopants, ...) présents dans le cristal en faible proportion. Ces défauts ont des niveaux d'énergie situés dans la bande interdite du semi-conducteur. Du fait de l'existence de défauts liés aux cristallites et à la matrice (impuretés, lacunes, dislocations ...), on peut considérer de façon raisonnable que certains sont à la base de l'apparition de niveaux d'énergie (localisés dans l'espace) situés dans la bande interdite du semi-conducteur. Selon la nature des imperfections, ces niveaux localisés peuvent être près du bord de la BC (E_1 , centre donneur) ou près de la BV (E_2 , centre accepteur) et d'autres au milieu du gap (E_t , piège profond) (Fig. 1. 23 [45]). Les nanocristaux sont caractérisés par un rapport, atomes en surface/atomes dans le volume, élevé; par conséquent, les états de surface donnent lieu à un nombre important d'états dans la bande interdite (Fig. 1. 23). Ces niveaux localisés, situés dans la bande interdite, appelés « centres de génération-recombinaison » peuvent jouer un rôle de relais dans les excitations du semi-conducteur. En effet, comme ils sont situés dans la bande interdite, ils mettent en jeu des énergies plus faibles que celles correspondant à une transition de bande à bande. Lorsqu'à la suite de l'absorption de l'énergie d'un photon, un électron est excité d'un niveau de la bande de valence vers un niveau de la bande de conduction (et un trou crée dans la bande de valence), le premier processus qui a lieu à une échelle de temps très courte (de l'ordre de 10^{-13} s) est la relaxation des porteurs.

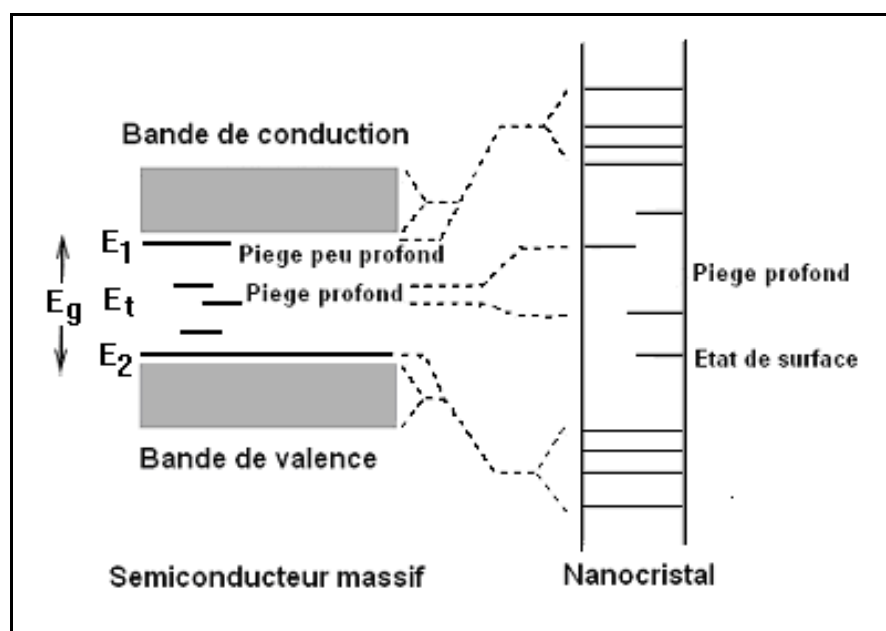


Figure 1-23: Diagrammes des niveaux d'énergie d'un semi-conducteur massif et d'un semi-conducteur nanocristallin.

A ce niveau, cet électron va redescendre vers le bord de la bande de conduction en vue de minimiser son énergie; de même, le trou créé au sein de la bande de valence va être comblé par les électrons des niveaux occupés supérieurs de sorte que le trou va progressivement migrer vers le bord de la bande de valence; c'est un processus de relaxation intra-bande qui s'effectue par émission de phonons ou par collision avec d'autres électrons. Dans cet état relaxé, l'électron demeure dans un état métastable et tend à regagner plus de stabilité en perdant de l'énergie pour retomber à l'état fondamental selon un des processus suivants:

- les processus radiatifs : L'un des mécanismes qui permet à l'électron de retourner à l'état fondamental, et qui nous intéresse tout particulièrement, consiste à libérer l'énergie excédentaire sous forme d'un rayonnement lumineux : c'est la photoluminescence.
- les processus non radiatifs : Certaines paires électron-trou se recombinent par des processus d'interaction multi-particule et cèdent leur énergie sans émission de photon mais avec émission de phonons qui se traduit par un échauffement local du réseau cristallin. Les processus non radiatifs ont lieu dans le volume par recombinaison sur des niveaux de milieu de gap appelés défauts Shockley Read Hall (SRH) ou en surface sur des liaisons pendantes [46].

Le processus Auger est un autre canal pour la recombinaison électron-trou dans les nanocristaux. Dans ce processus, la paire électron-trou se recombine en transférant son énergie à un autre porteur (électron ou trou) par interaction coulombienne [47]. La photoluminescence est d'autant plus probable que la température est faible et que le semi-conducteur contient peu de défauts de structure.

2. 1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'élaboration des échantillons qu'a été faite à la température ambiante et à la pression atmosphérique; nous avons utilisé la technique de centrifugation (spin coating) qui est l'une des méthodes les plus utilisées car elle nécessite relativement peu de moyens et donne de bons résultats. Nous avons d'abord préparé par dissolution dans un solvant une solution de polystyrène dans laquelle ont été ensuite dispersées des nanocristallites du semi-conducteur inorganiques GaAs et CdTe et le semiconducteur organique Cu-Pc pour former les matériaux nanocomposites. De nombreux nanocomposites sont élaborés à partir d'un polymère dans lequel sont dispersées des nano particules. En effet, l'incorporation de nano particules au sein de matériaux polymères permet de profondément modifier leurs propriétés telles que mécanique, thermique, électriques et optiques, et ainsi d'élargir leur domaine d'application.

2. 2 Matrices Hôtes : les Polymères

Les polymères sont des substances constituées de grandes molécules formées par la répétition d'un même motif composé d'un ou de plusieurs unité de base. Le nombre moyen de ces unités de base (monomères) dans les molécules finales (polymères) est le degré de polymérisation. Si ce degré de polymérisation est élevé on parle de hauts polymères, lorsqu'il est faible, le composé est une oligomère. Le terme polymérisation désigne l'ensemble des procédés de formation de chaînes à partir de molécules plus petites (monomères). Il existe deux types de polymérisation : la polycondensation et la polymérisation en chaîne :

- **Polycondensation** : Au cours de la polycondensation, les monomères s'associent avec élimination simultanée d'atomes ou de groupes d'atomes. Les polymères polyesters et certains polyuréthanes sont des exemples typiques de polymères obtenus par polycondensation [45]. Dans ce cas, les réactions qui démarrent la polymérisation, appelées réactions d'initiation, sont de types ioniques. Par un choix judicieux du groupement ionique initiateur, on peut dans certains cas obtenir une réaction stéréospécifique, c'est à dire que la disposition des monomères dans le polymère n'est pas aléatoire, mais au contraire orientée [46].

- **Polymérisation en chaîne** : Dans la polymérisation en chaîne, les monomères s'associent sans réaction d'élimination simultanée. C'est le procédé le plus utilisé dans l'industrie : le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, l'alcool polyvinylique et le polytétrafluoroéthylène (téflon) sont des exemples de polymères obtenus par polymérisation en chaîne. Comme toute réaction en chaîne, cette polymérisation comporte les étapes

suivantes : l'amorçage (formation des centres actifs à partir du monomère) ; la propagation (croissance des chaînes de polymères par addition successives) ; la terminaison (destruction du centre actif et interruption de la croissance des chaînes) .La polymérisation peut être radicalaire, cationique ou anionique selon la nature de l'espèce active. Dans le cas des polymérisations radicalaire, l'amorçage s'effectue sous l'action de la chaleur, par irradiation ou par des molécules spécifiques. Les espèces actives sont des radicaux libres. Le polymère ainsi obtenu est dit actif, il a une structure totalement désorganisée, ou amorphe.

En 1983, a été découverte une nouvelle méthode de polymérisation par addition : la polymérisation par transfert de groupe, ou télomérisation [47]. Un groupe activant dans la molécule initiant le procédé établit une réaction de transfert aux extrémités des chaînes en croissance, et limite ainsi la longueur des chaînes. La télomérisation est utilisée par exemple pour synthétiser les plastiques acryliques. Il existe quatre techniques principales de mise en œuvre des réactions de polymérisation : les polymérisations en solution, en masse, en suspension et en émulsion.

Les polymères organiques, formés de longues chaînes carbonées plus ou moins complexes, ont été les premières matrices solides à être utilisées comme hôte de colorants laser [48]. Ce choix a été largement favorisé par la compatibilité matrice-dopant et par la disponibilité de ces matrices largement utilisées par ailleurs. Le choix de la matrice hôte est motivé aussi par le fait qu'elle soit optiquement transparente dans le domaine du visible, domaine de manifestation des activités optiques des semi-conducteurs à grand gap, et aussi conditionné par le fait qu'elle ne doit pas réagir chimiquement avec les nanocristaux semi-conducteurs de dopage. Pour des raisons de facilité de mise en œuvre, ce sont les polymères transformés à l'état liquide qui ont été initialement choisis pour servir de matrice et qui continuent à être le plus souvent employés.

Le but de notre travail est d'étudier la luminescence des nanocristaux semi-conducteurs, il faut donc éviter que les photons émis par le nanocristal soit réabsorbé par le polymère; pour cela, le gap du polymère utilisé doit être supérieur à celui des nanocristaux semi-conducteurs de dopage. Le polymère utilisé dans cette étude est le polystyrène (PS).

2. 2. 1 Structure des polymères

Les polymères, qui sont constitués de macromolécules, présentent un agencement plus ou moins régulier de ces molécules ; ils sont, soit amorphes, soit partiellement cristallisés.

2. 2. 1. 1 Polymères amorphes

Les polymères amorphes ont une structure moléculaire disposée aléatoirement (fig. 2. 1); ils n'ont pas de point de fusion précis mais se ramollissent progressivement à mesure que

la température augmente. Ces matières changent de viscosité lorsqu'elles sont chauffées, mais ont rarement un flux aussi aisé que les matières semi-cristallines [49]. La transition vitreuse est le principal changement d'état intervenant dans les polymères amorphes. Il correspond au passage d'un état liquide surfondu à un état vitreux lors du refroidissement dans la région de la température de transition vitreuse T_g (glass transition température). Bien que ce phénomène ne corresponde pas à une transition de phase au sens thermodynamique du terme, il se manifeste par une variation importante des propriétés dimensionnelles, mécaniques, thermiques... [50].

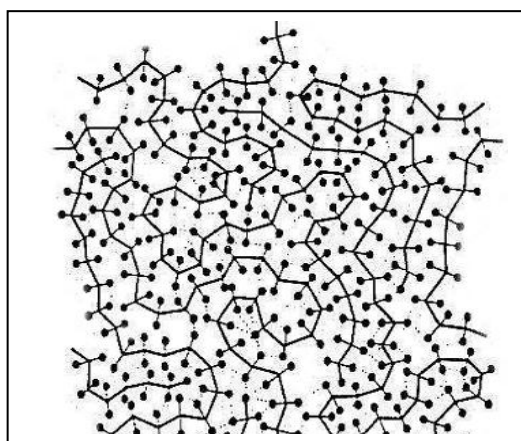


Figure 2-1: structure d'un polymère amorphe.

2. 2. 1. 2 Polymères semi-cristallins

Les deux facteurs responsables de l'apparition de zones cristallines dans certains polymères sont :

- l'existence de conformations stables des chaînes, elles même engendrées par une structure régulière;
- l'existence de chaînes porteuses de groupes capables d'interactions moléculaires fortes (liaisons hydrogène) leur permettant de s'organiser dans un encombrement minimal (état énergétique le plus stable).

Les mailles cristallines unitaires ainsi constituées s'assemblent dans des structures de plus grande taille qui peuvent prendre des formes de cristallites ou de sphérolites [51]. Les cristallites sont formées de chaînes repliées en forme d'accordéon; les parties rectilignes des repliements s'ajustent les unes contre les autres en empilements réguliers (fig.2. 2); les dimensions des cristallites sont de quelques dizaines de nanomètres. Les sphérolites sont des

structures à symétrie circulaire issues de l'association de cristallites; leur diamètre peut varier de quelques micromètres à quelques millimètres.

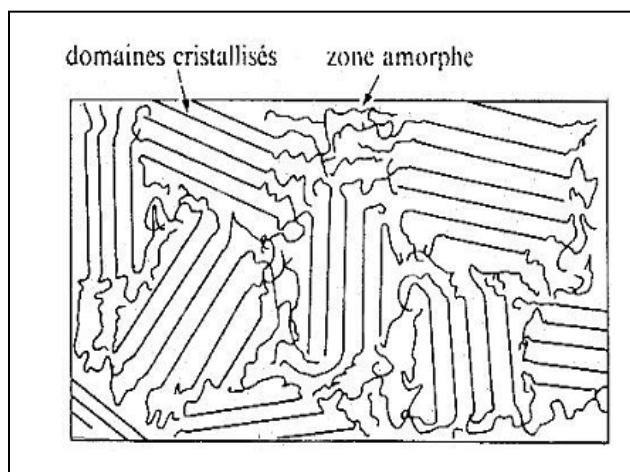


Figure 2- 2: structure d'un polymère semi cristallin.

2. 2. 2 Caractéristiques physico-chimique du Polystyrène (PS)

Le polystyrène est obtenu par la polymérisation de monomères de styrène ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$). Le styrène est préparé à partir de l'éthylène et du benzène qui se combine en éthylbenzène, lequel est déshydrogéné ou soumis à un cracking pour obtenir le styrène. Il a une température de transition vitreuse suffisamment élevée pour former une matrice solide à température ambiante. Sa structure chimique est illustrée en figure 2.3.

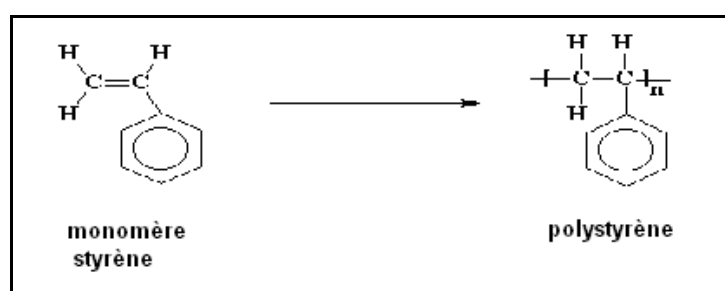


Figure 2- 3: Structure chimique du polystyrène.

La polymérisation radicalaire du styrène seul donne le polystyrène standard, produit amorphe, de structure atactique, transparent, brillant, rigide et cassant. Les groupes phényles sont positionnés de façon aléatoire par rapport à la chaîne principale (fig. 2. 4).

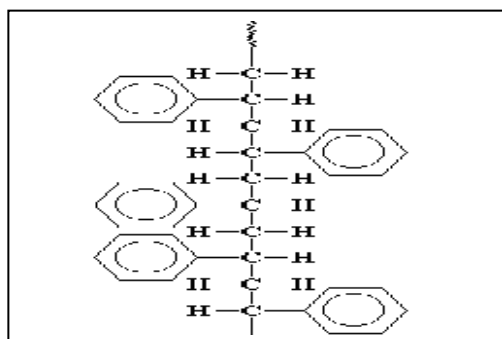


Figure 2- 4 : Polystyrène atactique.

Les propriétés générales du polystyrène sont reportées dans le tableau 2.1 [52,53].

<i>Propriétés</i>		
Masse volumique	(g/cm ³)	1.04 à 1.05
Indice de réfraction		1.55 à 1.59
Indice de fluidité (charge = 5 kg T° = 200 °C)	(g/10 min)	1.5 à 30
Coefficient de dilatation linéaire	(mm/°C)	7 x 10 ⁻⁵
Conductivité thermique	(W/m.K)	0,17
Capacité thermique massique à 23 °C	(J/kg.°C)	1200
Température de transition vitreuse	(°C)	90 à 100
Température de fusion (syndiotactique)	(°C)	270
Contrainte à la rupture en traction	(MPa)	40 à 60
Contrainte de rupture en flexion	(MPa)	70 à 95
Allongement à la rupture en traction	(%)	1 à 4
Module d'élasticité	(GPa)	3 à 3.4
Rigidité diélectrique	(kV/mm)	16 à 50
Résistivité superficielle	(Ω)	10 ¹³
Résistivité transversale	(Ω.cm)	10 ¹⁶ à 10 ¹⁷
Permittivité relative (constante diélectrique)		2.5 à 2.65

Tableau 2- 1: Propriétés physico-chimiques du polystyrène.

2. 3 Matériaux nano composites

2. 3. 1 Qu'est-ce qu'un matériau polymère nano- composite?

Un composite est un matériau constitué de plusieurs composants et qui possède des propriétés qu'aucun des constituants ne posséderait seul. Plus particulièrement, on appelle nanocomposite, un système hétérophase est composé d'une phase dont l'une des dimensions au moins est nanométrique. Idéalement, dans ce type de système, la composition et la structure du matériau varient à l'échelle du nanomètre. Toutefois, le terme *nanocomposite* couvre un ensemble plus vaste de matériaux. En effet, il s'étend aux composites dont l'un des constituants possède des dimensions allant jusqu'à une centaine de nanomètres bien que, dans ce cas, le terme "méso composite" soit plus approprié.

De nombreux nanocomposites sont élaborés à partir d'un polymère dans lequel sont dispersées des nanoparticules. En effet, l'incorporation de nanoparticules au sein de matériaux polymères permet de modifier profondément leurs propriétés entre autre les propriétés optiques, mécaniques [54,55,56], thermiques [57,58], électriques [59,60 ,61] ou magnétiques [62,63], et ainsi d'élargir leur domaine d'application.

2. 3. 2 Pourquoi introduire un nano-objet dans un polymère ?

Les propriétés intrinsèques d'un objet (micrométrique ou nanométrique) peuvent permettre de conférer au matériau des propriétés spécifiques telles que magnétiques ou électriques et/ou de modifier ses propriétés thermiques, mécaniques ou optiques. Mais pourquoi introduire un objet de dimension nanométrique plutôt qu'un objet micrométrique? Pour cela, deux raisons sont essentielles :

- ✓ L'interface polymère/ nanoparticules est décuplée grâce à la taille nanométrique de l'objet par rapport à un objet micrométrique.
- ✓ Le nano-objet peut se structurer à plusieurs échelles au sein du matériau.

2. 3. 2. 1 Générer une grande surface d'interaction polymère/ nanoparticules

À fraction volumique égale, la surface développée par une particule de dimension nanométrique est très nettement supérieure à celle d'un objet micrométrique. À titre d'illustration, la surface spécifique d'une silice pyrogénée est comprise entre 50 et 400 m²/g tandis que celle d'une particule de silice naturelle de 1 µm est de l'ordre de 2 m²/g [64]. Accroître la surface spécifique d'une particule permet de privilégier les interactions à l'interface polymère/ nanoparticules ce qui présente l'intérêt d'influer sur des processus chimiques ou physico-chimiques : Une nanoparticule peut influencer sur la polymérisation via des interactions chimiques ou physiques avec le milieu réactionnel. D'une part, une nanoparticule

peut être porteuse de fonctions polymérisables et réagir avec les monomères environnants. Par exemple, Yang *et al.* ont copolymérisé par voie radicalaire du méthacrylate de méthyle avec des nanoparticules de silice fonctionnalisées par des groupements méthacrylate [65]. Ces liaisons covalentes assurent une forte cohésion entre le polymère et la nanoparticule, et limitent le phénomène de floculation des particules de silice. D'autre part, la surface d'une nanoparticule peut catalyser ou initier la polymérisation, soit grâce à la nature intrinsèque de sa surface, soit par l'adsorption d'un catalyseur ou d'un initiateur. Par exemple, la fixation d'un peroxyde à la surface de nanoparticules de silice a permis à Kasseh *et al.* d'initier la polymérisation radicalaire contrôlée du styrène et de l'acrylate de butyle. Ils ont ainsi obtenu des matériaux nanocomposites polystyrène/silice et polyacrylate de butyle/silice en faisant croître les macromolécules depuis la surface de la nanoparticule [65].

2. 3. 2. 2 Structurer le nano-objet sur plusieurs échelles spatiales

En général, un nano-objet n'existe pas sous forme de nanoparticule isolée mais a tendance à s'agréger sous l'action de forces colloïdales et à former des structures organisées sur plusieurs échelles. La figure 2. 7 illustre les organisations multi-échelles d'une silice pyrogénée et d'un silicate lamellaire. Sous l'effet de fortes interactions interparticulaires ou interfeuillettes, le nano-objet élémentaire s'agrège pour former une structure ayant une taille dix à cent fois supérieure à celle du nano-objet. A leur tour, ces agrégats engendrent des agglomérats, d'un à deux ordres de grandeur plus grands que les agrégats dont ils sont issus. D'autres nano-objets, comme les clusters hybrides O/I tels que les POSS s'organisent en structures cristallines. Au sein d'un polymère, un nano-objet conserve sa capacité à se structurer. Or, la dispersion et l'organisation d'une nanoparticule à diverses échelles spatiales jouent un rôle primordial vis-à-vis des propriétés finales du matériau. Par exemple, l'influence d'un silicate lamellaire sur les propriétés barrière est étroitement liée à son degré d'exfoliation et à l'orientation des feuillettes [66].

Les principaux facteurs responsables de l'état de dispersion d'une particule et de sa nanostructuration dans une matrice polymère sont :

- son facteur de forme et ses dimensions
- la nature et l'intensité des interactions particule/particule et particule/polymère
- le procédé d'élaboration ou de mise en œuvre du matériau.

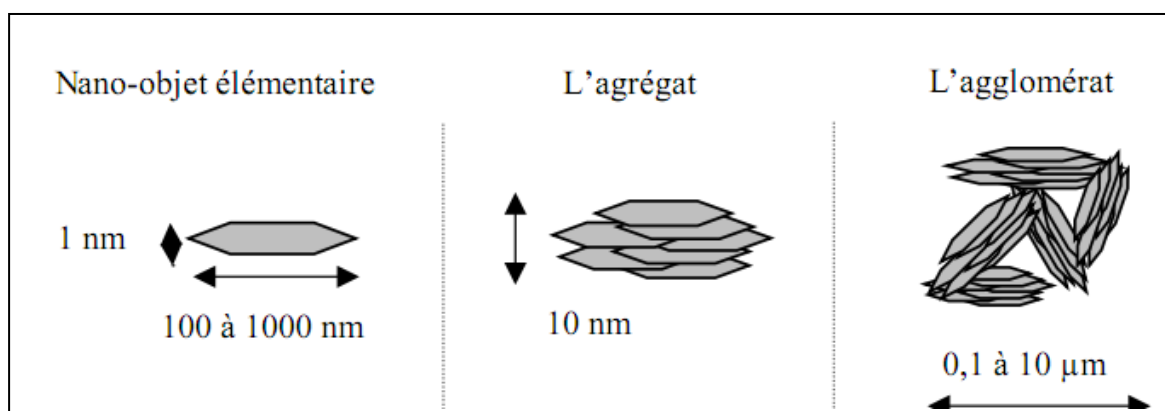


Figure 2. 7 : Illustration de l'organisation à différentes échelles d'un silicate lamellaire.

2. 3. 2. 2. 1 Influence de la géométrie du nano-objet

En plus de sa nature, la capacité d'une particule à s'organiser au sein d'une matrice polymère dépend de sa taille et surtout de sa géométrie. Celle-ci est caractérisée par le facteur de forme qui est défini comme le rapport entre la dimension la plus grande et la dimension la plus petite de la particule. Le tableau 2. 2 donne quelques exemples de valeurs de facteur de forme pour divers types de nanoparticules. La géométrie d'une nanoparticule est un facteur essentiel quant à sa nanostructuration au sein d'une matrice polymère. D'une part, le type de morphologies engendrées dépend du facteur de forme de la nanoparticule. Par exemple, une nanoparticule lamellaire, a facteur de forme élevé, conduit à des structures exfoliées ou intercalées, tandis qu'une particule sphérique a plutôt tendance à s'organiser en grappes (fig. 2. 7). D'autre part, de nombreuses propriétés présentent des modifications très importantes à un seuil critique de fraction volumique appelé, seuil de percolation (mécaniques, rhéologiques, électriques, etc...).

<i>Nature des nanoparticules</i>	<i>Géométrie</i>	<i>Dimension</i>	<i>Facteur de forme</i>
Silice pyrogénée	sphérique	$\Phi = 5-40 \text{ nm}$	1
Whiskers de cellulose	fibrillaire	$\Phi = 10 - 20 \text{ nm}$ $L = 1 \text{ }\mu\text{m}$	50-100
Montmorillonite	plaquettaire	$L = 0,5 - 1 \text{ }\mu\text{m}$ $e=1\text{nm}$	500-1000

Tableau 2- 2 : Caractéristiques géométriques de différentes nanoparticules.

2. 3. 2. 2. 2 Influence des interactions particule/particule et polymère/particule

L'état de dispersion et la nanostucturation résultent d'une balance entre les interactions interparticulaires et les interactions polymère/ nanoparticule. Afin d'obtenir la plus grande surface de contact polymère/ nanoparticule possible et une bonne cohésion à l'interface, les interactions polymère/ nanoparticule doivent être favorisées au détriment des interactions particule/particule. Comment moduler ces interactions ?

La principale solution consiste à modifier la nature chimique de la surface de la nanoparticule. Premièrement, cette modification de surface peut avoir pour objectif de diminuer les interactions particule/particule afin de faciliter sa dispersion au sein de la matrice. Par exemple, dans le cas de particules de silice, les groupements silanol présents à la surface sont à l'origine d'interactions fortes, mais permettent également de greffer en surface des groupements peu polaires qui limitent la formation de liaisons hydrogène directes ou via des molécules pontantes comme l'eau, et par conséquent le phénomène d'agrégation [67,68]. Ensuite, cette modification de surface peut être effectuée dans l'optique de promouvoir les interactions polymère/ nanoparticule. Le traitement de surface des silicates lamellaires est une parfaite illustration. En effet, l'intercalation de cations organophiles entre les feuillets du silicate diminue les interactions inter-objets, et permet de développer des interactions favorables avec la matrice organique. L'intercalation des macromolécules entre les feuillets est alors facilitée ce qui permet d'obtenir des morphologies exfoliées ou intercalées [69,70 ,71 ,72].

Enfin, pour assurer une bonne cohésion à l'interface polymère/ nanoparticule et limiter la séparation de phase, d'autres stratégies consistent à introduire des groupements réactifs (fonctions polymérisables, initiateurs...) à la surface de la particule afin de créer des liaisons covalentes entre la nanoparticule et le polymère [73,74].

2. 3. 2. 2. 3 Influence du procédé d'élaboration

L'état de dispersion et les morphologies sont étroitement liés au procédé d'élaboration et aux conditions de mises en œuvre. Le choix du mode d'élaboration est guidé par la nature du polymère, la nature de la nanoparticule, l'affinité polymère/ nanoparticule et les applications finales du matériau. Les méthodes les plus souvent employées sont les suivantes :

✓ La voie en fondu : Les nanoparticules sont mélangées au polymère à l'état fondu dans une extrudeuse ou dans un malaxeur. La dispersion est assurée par le cisaillement mécanique qui brise les agrégats, et par la diffusion des macromolécules à l'état fondu. Toutefois, le recours à cette méthode nécessite une bonne affinité polymère/ nanoparticule ou un traitement préalable de la surface de la nanoparticule de façon à éviter que de gros agrégats subsistent dans le matériau.

✓ La voie solvant : L'utilisation d'un solvant permet d'améliorer la compatibilité polymère/ nanoparticule et de briser les agrégats. Pour cela, il est nécessaire que le solvant utilisé soit un solvant du polymère et qu'il développe des interactions favorables avec la nanoparticule. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet d'abaisser la viscosité et la température de mise en œuvre. En revanche, l'étape d'extraction du solvant est cruciale car il faut empêcher les nanoparticules de s'agréger à nouveau.

2. 3. 3 Voies d'élaboration d'un matériau nanocomposite

Afin de disperser des nanoparticules dans un milieu organique, le principal problème à affronter est d'éviter l'agrégation de ces nanoparticules au sein de la matrice. En effet, quel que soit l'aspect morphologique des nanoparticules, elles ont en règle générale tendance à former des agrégats stabilisés par divers types d'interactions (ioniques, ponts hydrogène, Van der Waals, etc). Ces interactions sont le plus souvent plus importantes que les interactions entre la surface des nanoparticules et de la matrice organique dans laquelle on souhaite les disperser. Ces types d'interactions conduisent par exemple les nanotubes de carbone à s'agglomérer en fagots. De la même façon, ces interactions, plus particulièrement d'attraction anioniques dans le cas des feuillets de montmorillonite, maintiennent ces feuillets stables créant ainsi un espace interfeuille hautement hydrophile empêchant la pénétration d'un grand nombre de molécules organiques bien souvent hydrophobes. Il est donc, la plus part du temps, nécessaire de « prétraiter » les nanoparticules en utilisant des agents compatibilisants ou surfactants (greffages chimiques) pour améliorer leur dispersion et leur distribution au sein de la matrice qui les reçoit. Il existe alors plusieurs techniques d'élaborations de ces nanocomposites à matrice polymères. Les principales sont :

- le mélange direct du polymère et des nanoparticules en solution (aqueuse ou solvant)

- le mélange dans le polymère fondu,
- la polymérisation in situ en présence de nanoparticules,

2. 3. 3. 1 Mélange en solution

Le principe d'élaboration repose sur la possibilité de disperser les nanoparticules dans un solvant dans lequel le polymère est soluble.

- Les nanoparticules sont mélangées à un solvant adéquat.
- Le polymère est lui aussi dissout dans le même solvant.
- Le mélange des deux solutions permet donc au polymère de venir s'absorber et s'intercaler entre les nanoparticules.
- Le nanocomposite est ensuite obtenu par évaporation du solvant.

L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet d'élaborer des nanocomposites intercalés à partir de matrice polymère à faible polarité. Par contre, l'inconvénient est qu'elle reste très peu applicable au milieu industriel étant donné l'importante quantité de solvant nécessaire.

2. 3. 3. 2 Mise en œuvre dans le fondu

Le principe est de mélanger le polymère à l'état fondu (thermoplastique) et les nanoparticules. Le cisaillement effectué lors du mélange (en extrusion par exemple) influe sur la dispersion des nanoparticules. Dans ces conditions, si l'interaction entre la matrice polymère et la surface des nanoparticules est bonne, la mobilité des chaînes de polymère est suffisante pour pénétrer dans l'espace interfoliaire et former un nanocomposite intercalé ou exfolié.

Cependant le mélange simple de certain polymère comme le polypropylène avec des nanoparticules n'est parfois pas suffisant. En effet l'apolarité de la matrice polymère conduit à une mauvaise interaction avec le nanoparticule et ne permet pas une bonne intercalation. Pour ce type de polymère, il est alors nécessaire soit de pré-traiter aussi le polymère par greffage chimique (anhydride maléique : substituant polaire) soit d'utiliser des copolymères. Cette méthode à la préférence des industriels de par sa simplicité et sa rentabilité. En effet, l'intérêt qu'elle présente, en dehors de s'affranchir de l'utilisation de solvant, est qu'elle permet l'utilisation des techniques de mise en œuvre classiques des polymères.

2. 3. 3. 3 Polymérisation in situ

Cette technique de préparation de nanocomposites consiste à polymériser le ou les monomères en présence de nanoparticules (Fig. 2. 10). La chimie du procédé sol-gel est une autre méthode in-situ de préparation des nanocomposites, implique les réactions d'hydrolyse et de condensation de précurseurs de type MX_n où M est ion métallique (ex : Si, Ti, Zr, Sn,

Al, ...) et X est un groupement sensible à l'hydrolyse. Typiquement, X est un alkoxyde (-OMe, -OEt) ou un halogénure (-Cl). La figure 2. 11 représente schématiquement le mécanisme d'hydrolyse-condensation d'un alkoxyde métallique. Le procédé sol-gel (chimie douce) est une voie très largement utilisée pour la préparation de matériaux composites, étant données les conditions expérimentales douces dans lesquelles s'opère la préparation du matériau [75,76,77,78,79,80]. Typiquement, l'étape d'hydrolyse-condensation du précurseur s'effectue en solution dans un solvant organique en présence d'eau et d'un catalyseur, et à température ambiante. La structure finale du réseau inorganique est gérée par la nature du solvant et du catalyseur, et les concentrations relatives, par rapport à celle du précurseur, en eau et en catalyseur. Après l'étape de synthèse, le solvant est extrait puis le matériau est soumis à divers traitements thermiques adaptés à la résistance thermique de la composante organique. A partir du procédé sol-gel, différentes stratégies ont été développées pour générer un réseau inorganique en milieu organique (polymère) [81]:

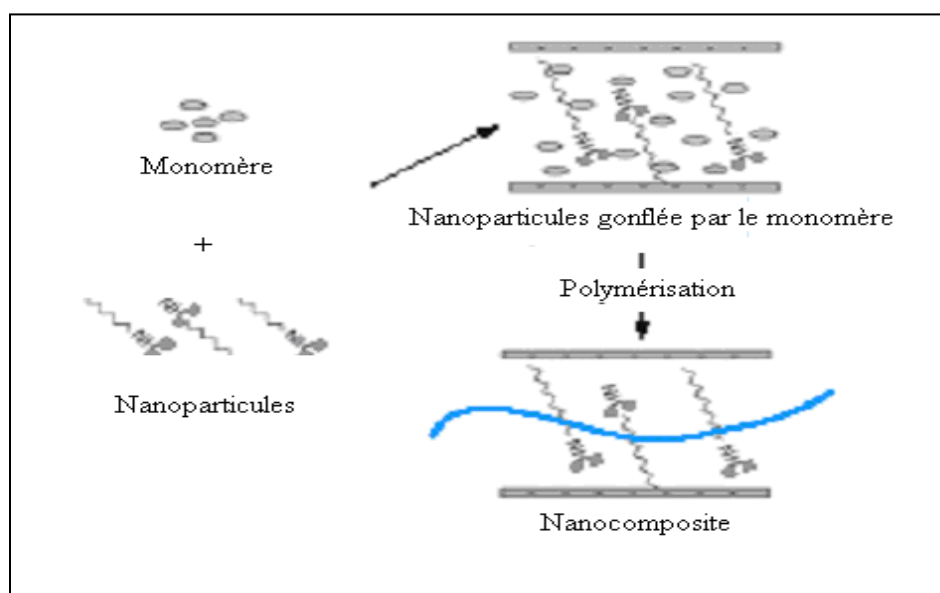


Figure 2- 10: principe de la polymérisation in situ

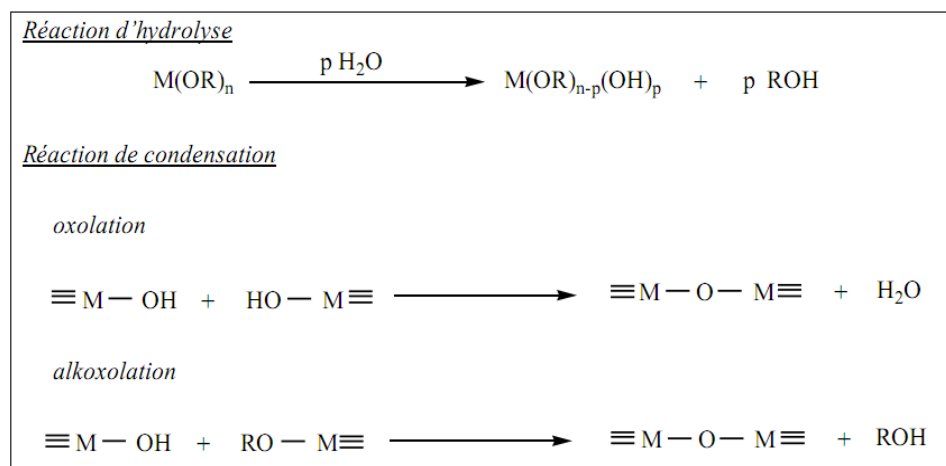


Figure 2. 11: Mécanisme d'hydrolyse-condensation du procédé sol-gel dans le cas d'un alkoxyde métallique.

2. 4 Elaboration des échantillons

Avant d'entamer l'élaboration des nanocomposite, nous allons donner un aperçu sur l'élaboration des nanocristaux de semiconducteurs inorganiques utilisés pour la préparation des nanocomposite inorganique/organique.

2. 4. 1 Elaboration des nanocristaux semi conducteurs

L'élaboration de particules nanométriques peut être abordée de deux façons :

- soit par une réduction de matériau en petites particules: cette démarche de miniaturisation est dite descendante (top-down).
- soit par un processus de nucléation et de croissance à partir d'atomes isolés: cette démarche est dite ascendante (bottom-up).

La première approche est plus immédiatement exploitable. Cependant, la seconde approche qui permet de créer de nouveaux matériaux par une organisation contrôlée des briques élémentaires nanométriques, semble à long terme, plus prometteuse. Depuis seulement quelques années, la synthèse de ces matériaux cristallins de taille nanométrique est devenue accessible et plus ou moins maîtrisée. Ceci grâce à l'apparition de nouvelles techniques de synthèse dites de chimie douce mais aussi via des voies physiques d'élaboration (ablation laser, épitaxie par jets moléculaires, ...) et mécaniques.

2. 4. 1. 1 Méthodes chimiques

Le principe des méthodes chimiques repose sur les techniques de précipitation. On peut aussi citer le procédé sol-gel qui est une voie de synthèse très utilisée pour sa simplicité, car il permet d'élaborer des verres à basse température sans passer par la fusion (chimie douce) [82]. La voie de synthèse sol-gel (solution-gélification) est actuellement très utilisée pour l'élaboration des nanocristaux au regard de sa facilité de mise en œuvre (température ambiante, pression atmosphérique), de son coût de revient et des résultats très intéressants qu'elle permet d'obtenir. Elle permet d'insérer en grande quantité des émetteurs optiques dans diverses matrices. L'idée de base de ce procédé [83] consiste à transformer un mélange de précurseurs liquides (sol), et donc homogène à l'échelle moléculaire, en un réseau solide (gel), par des réactions chimiques d'hydrolyse et de condensation. Cette technique permet d'adapter les propriétés du matériau par le choix d'une variété de précurseurs et les conditions d'hydrolyse et de condensation.

1. 4. 1. 2 Méthodes physiques

Dans cette catégorie, la formation des nanocristaux est principalement basée sur la nucléation et la condensation de la matière évaporée. La pulvérisation ionique est l'arrachement des ions ou des atomes qui constituent un matériau en le bombardant par des ions. Cette méthode permet d'obtenir des couches très minces de nanocristaux avec une bonne qualité cristalline. Le Dépôt de nanomatériaux par ablation laser est consisté à focaliser un faisceau laser pulsé de forte puissance (50 à 500 MW/cm²) sur la surface d'une cible afin de l'évaporer. Au dessus du seuil d'ablation des électrons, des agglomérats et des amas sont éjectés de la surface et il apparaît un plasma qui a une très forte densité de particules et une température d'excitation élevée. La croissance de nanocristaux par condensation des espèces émises par la cible se produit alors dans cette phase gazeuse dans une gamme de pression bien définie (0.5 à 100 mbar). La taille de ces particules dépend alors de la nature du gaz porteur, de sa pression et de l'intensité des impulsions laser. Il est ainsi possible de former par cette méthode, des nanocristaux de taille relativement bien définie, inférieure à 10 nm, de composés divers tels que le GaAs, le InP ou bien des oxydes de composition complexe difficilement synthétisables par les techniques classiques de la chimie des solutions.

2. 4. 1. 3 Méthode mécanique

Le broyage mécanique est utilisé pour la préparation des nanocristaux avec une grande quantité. Des billes de carbure de tungstène, d'un acier dur ou de céramique entrent en collision avec les grains de la poudre et appliquent donc une déformation mécanique sur cette poudre. Ces collisions répétées des grains de la poudre avec les billes et les parois de

l'enceinte facilitent leur fragmentation à cause de l'augmentation des joints de grains dus aux collisions. Cela permet la réduction de leurs tailles jusqu'à l'obtention de cristallites de quelques nanomètres. Plus le temps de broyage est long, plus la poudre est fine.

2. 4. 1. 4 Préparation des nanocristaux de GaAs et CdTe par broyage mécanique par billes.

La poudre nanocristalline de GaAs et CdTe que nous avons utilisée est élaborée par la méthode de broyage mécanique par billes. La poudre du smiconducteur est introduite dans une fiole cylindrique sous une atmosphère d'argon avec des balles en alumine. La fiole est placée dans une enceinte animée d'un mouvement planétaire. Le broyage s'effectue à la température ambiante pendant 2 jours. Les collisions répétées des microcristaux du semiconducteur entre eux et avec les billes et les parois de l'enceinte facilitent la fragmentation de ces microcristaux pour obtenir à la fin une poudre nanocristalline.

2. 4. 2 Etapes expérimentales de dépôt des films nanocomposites

Pour la préparation des échantillons nous avons adopté le principe de dopage de type hôte-invité (guest-host). Ce type de système correspond à la dispersion des nanoparticules de dopage dans le polystyrène transformé à l'état liquide; dans cet état, le polystyrène se comporte comme un fluide viscoélastique et peut être mis en œuvre assez facilement; la plupart du temps le matériau est structuré en films solide déposé à partir de la solution mère. Dans un flacon propre, on pèse une quantité de poudre de polystyrène déterminée, puis on y verse un volume assez grand de chloroforme pour que la concentration dépasse le seuil de solubilité. Pour augmenter la vitesse de dissolution on place le récipient dans un bain thermostaté à 50°C. On maintient le mélange sous agitation afin d'assurer une dissolution complète du polymère et ainsi obtenir une solution homogène. Une partie de cette solution est utilisée pour l'élaboration des films non dopés qui serviront d'échantillons témoins.

Indépendamment nous avons préparé une autre solution contenant une quantité désirée de poudre nanocristalline du semi-conducteur et du chloroforme. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. La solution est ensuite laissée au repos, les particules les plus lourdes se déposent sous l'effet de la gravitation au fond du récipient. La partie supérieure de cette solution, contenant les cristallites de plus faibles tailles, est récupérée pour être utilisée durant le dopage de la solution contenant le polymère. La poudre nanocristalline des semi-conducteurs utilisée a été élaborée préalablement par broyage mécanique à billes.

La solution finale PS/Nanocristaux semiconducteurs utilisée pour le dépôt des films de matériau composite est obtenue par mélange des deux solutions mère polystyrène/solvant et nanocristallites de semi conducteurs/solvant dans des proportions bien définies. Deux étapes préliminaires au dépôt des films de polystyrène sont le nettoyage des substrats et le choix de la technique de dépôt.

- **Nettoyage des substrats**

Pour le nettoyage des substrats, la qualité des films dépend de la propreté et de l'état de surface du substrat. Il faut éliminer toute trace de saletés qui gêneraient l'étalement homogène du matériau sur la surface du substrat. Le nettoyage des substrats s'effectue selon les étapes suivantes:

- lavage au détergent avec une brosse douce pour éliminer les saletés;
- rinçage à l'eau distillée;
- dégraissage dans un bain d'acide pendant 15 minutes;
- rinçage à l'eau distillée;
- nettoyage dans un bain de chloroforme pendant 15 minutes pour éliminer toutes traces d'impuretés accrochées à la surface;
- séchage à l'abri de la poussière pour éliminer toute trace d'humidité.

- **Dépôt des films nanocomposites**

La technique de dépôt utilisée pour la préparation des films composites est la technique de centrifugation (spin-coating). Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases dont la chronologie est illustrée sur la figure 2.12 :

- *Le dépôt de la solution* : à l'aide d'une seringue, une quantité de solution est déposée sur le centre du substrat.
- *Le début de la rotation* : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat sous l'action des forces centrifuges.
- *La rotation à vitesse constante* : elle permet l'éjection du liquide en excès sous forme de gouttelettes et la diminution progressive de l'épaisseur du film. Plus la vitesse et le temps de rotation sont importants plus l'épaisseur du film déposé sera mince. Cette phase peut durer d'une dizaine de secondes à plusieurs minutes.
- *L'évaporation du solvant* : l'évaporation du solvant accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

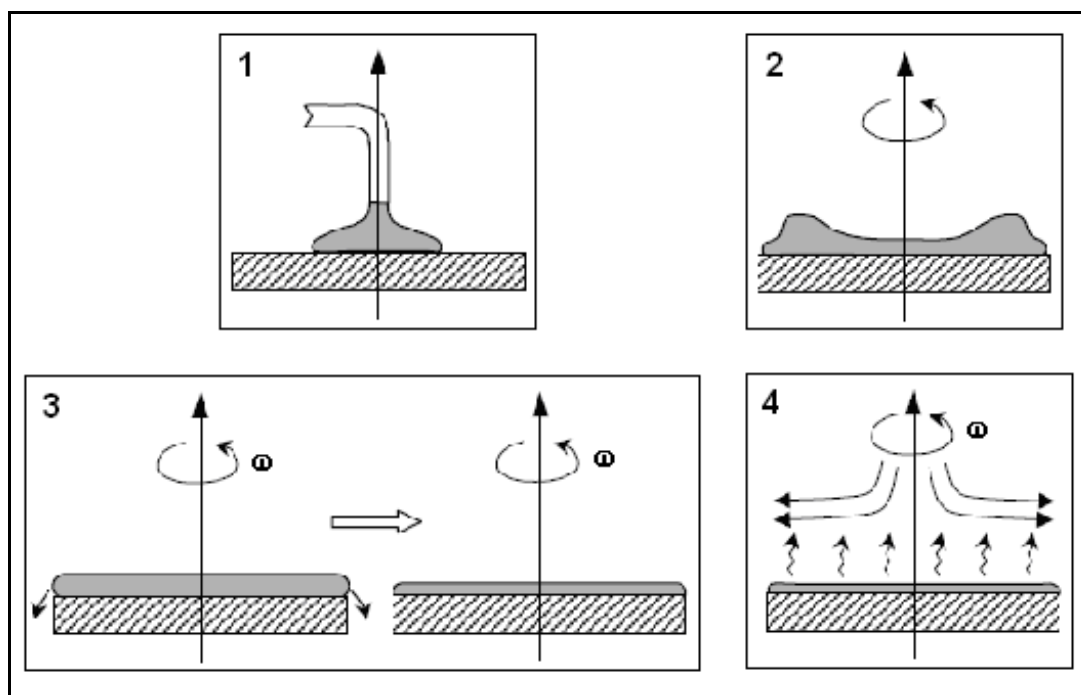


Fig. 2.12: Schéma des différentes étapes du dépôt de films par centrifugation

(ω : vitesse de rotation du substrat) [84].

L'optimisation des performances des dispositifs nécessite de déterminer l'effet de plusieurs paramètres du processus. Une épaisseur de film uniforme, sans vides et sans inhomogénéités permet d'améliorer l'uniformité des propriétés recherchées. Des travaux sur la méthode de dépôt par la technique spin coating ont mis en évidence le rôle des principaux facteurs influant sur la qualité et l'épaisseur des films déposés. Dans un modèle prenant en compte les paramètres entrant en jeu lors du dépôt, l'épaisseur du film est donnée par la relation suivante [85] :

$$h = c \left(\frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad 2-1$$

où:

- c est une constante;
- e est la vitesse d'évaporation;
- η est la viscosité de la solution;
- ω est la vitesse de rotation;
- ρ est la densité de la solution.

La force centrifuge induite par le mouvement de rotation tend à étendre le film sur la surface du substrat, alors que les forces de frottement intrinsèques au fluide tendent à maintenir sa

cohésion. Ainsi, la vitesse de rotation ω utilisée durant le dépôt et la viscosité η de la solution initiale constituent les facteurs principaux de contrôle de l'épaisseur et de la qualité du film déposé. Le taux de séchage durant le procédé de centrifugation est défini par la volatilité du solvant utilisé ainsi que de la température et l'humidité de l'air environnant. Ces deux derniers facteurs jouent un rôle important dans les propriétés des films minces. Il est très important que l'écoulement d'air et ses turbulences associées au dessus du substrat soient minimales, ou au moins maintenus constants durant le spin coating.

Il est donc possible pour une solution dont la viscosité est donnée, de maîtriser l'épaisseur des films en fixant la vitesse de rotation et la durée de rotation.

L'obtention de films de bonne qualité optique nécessite une optimisation des conditions d'élaboration (viscosité et vitesse). Les dépôts ont été réalisés après un temps de vieillissement de la solution convenable c'est à dire lorsque celle-ci a atteint une viscosité adéquate. Les films ont été déposés à température ambiante et à pression atmosphérique. Les conditions de dépôt sont les suivantes:

- vitesse de rotation : 3200 tr/min;
- durée de rotation : entre 30- 60 s.

2.4.3 Matériaux composites PS/GaAs et PS/CdTe

Pour préparer des films de nanocomposites PS/GaAs (PS/CdTe) nous avons suivi les étapes suivantes :

On verse 0.153g de poudre nanocristalline du semi-conducteur GaAs (CdTe) dans un bécher contenant 20 ml de chloroforme. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique jusqu'à l'obtention d'une solution colloïdale homogène. La solution est ensuite laissée au repos, les particules les plus lourdes se déposent sous l'effet de la gravitation au fond du récipient. La partie supérieure de cette solution, contenant les cristallites de plus faibles tailles, est récupérée pour l'utiliser plus tard lors du dopage du polymère en solution. En même temps, on dissout 3g de polystyrène dans 30 ml de chloroforme. Cette solution est portée, sous agitation magnétique, une température légèrement supérieure pendant une durée de 12 heures. La solution finale PS/GaAs/solvant (PS/CdTe/solvant) utilisée pour le dépôt des films minces est obtenue par mélange des deux solutions précédentes. Le mélange résultant est maintenu sous agitation pendant 6 heures pour obtenir une bonne dispersion des cristallites de semi conducteur dans la solution. Les films de matériau composites de PS/GaAs (PS/CdTe) ont été déposés sur les substrats de verre (25X25 mm), à température ambiante et à la pression atmosphérique avec les conditions citées dans le paragraphe précédent.

Le dépôt des films de polystyrène pur a été effectué dans les mêmes conditions.

Une dernière opération de séchage consiste à porter les films à une température proche de sa température de transition vitreuse (30 minutes à 90°C). Cette opération permet l'évaporation totale des traces de solvant encore présentes dans le polystyrène.

2. 4. 4 Matériau composite PS/Cu-Pc

La différence est la masse du Cu-Pc utilisée est de 0.1g.

2. 4. 5 Dépôts des films composites

La méthode utilisée est décrite dans le paragraphe 2.4.2. Les conditions de dépôt sont :

Pour le polymère pur, vitesse et temps de dépôt sont respectivement 3200 tr/mn et 30s.

Pour le polymère dopé, vitesse et temps de dépôt sont respectivement 3200 tr/mn et 45s.

3.1 Introduction

Les propriétés physico-chimiques d'un matériau dépendent non seulement de sa composition chimique mais aussi, et en grande partie, de ses caractéristiques structurales. Donc, pour une utilisation pratique éventuelle d'un matériau nouvellement fabriqué il est nécessaire de bien déterminer tous ses paramètres structuraux. Pour la caractérisation structurale des matériaux élaborés (nanomatériaux composites PS/CdTe, PS/GaAs et PS/Cu-Pc), on a eu recours à plusieurs techniques d'analyse complémentaires telle que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Infrarouge (FTIR) et la spectroscopie Raman. Toutes ces techniques ont été utilisées dont le but de mettre en évidence l'incorporation des cristallites de dopage dans les matrices hôtes, de vérifier leur nature chimique, d'étudier leur répartition dans les matrices hôtes, d'évaluer leur qualité cristalline, d'estimer leur taille, d'observation et de caractérisation de la composition moléculaire et de la structure externe d'un matériau, d'établir leur morphologie et de définir leur orientation. Les nanomatériaux sont des "objets" dont les caractérisations structurale et physico-chimique réclament à la fois des moyens classiques mais aussi des techniques spécifiques adaptées à leurs tailles.

3.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roche, cristaux, minéraux, pigment ; argiles.....) présentant les caractéristiques de l'état cristallin. La méthode permet ainsi de distinguer clairement les produits amorphes des produits cristallisés. En plus de la détermination des phases en présence, l'analyse du profil des raies de diffraction permet de déterminer la taille et la forme des grains cristallisés ainsi que les distorsions de réseau (ou microdéformations).

La Figure 3-1 montre le schéma du principe d'un diffractomètre. L'identification des phases existantes est effectuée en comparant les pics du spectre de diffraction à une banque de donnée JCPDS Card. Chaque diagramme de diffraction des rayons X est caractéristique d'un composé donné. Donc les intensités et les positions angulaires des raies sont propres au matériau. La position angulaire θ_{hkl} des raies de diffraction obéit à la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad 3.1$$

où

λ : est la longueur d'onde des rayons X incidents;

d_{hkl} : distance entre les plans réticulaires;

n: ordre de la réflexion.

θ_{hkl} : angle d'incidence des rayons X ;

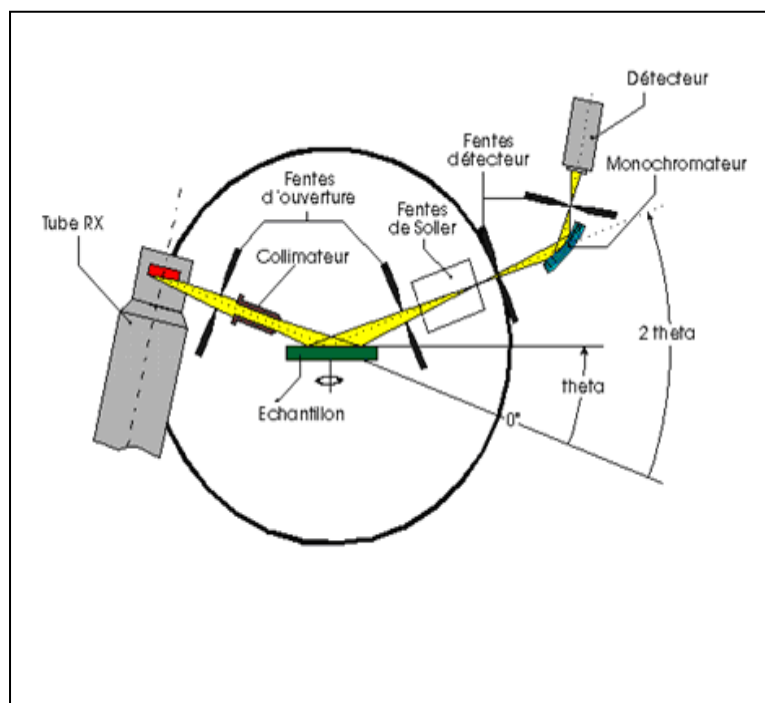


Figure 3-1 : Principe de la diffraction des rayons X

La connaissance des angles de diffraction permet donc de calculer les distances inter-réticulaires d_{hkl} et permet de déduire qualitativement les phases en présence par comparaison des distances inter-réticulaires calculées avec celles stockées dans la base des données (fichiers JCPDS par exemple) pour les composés déjà connus et répertoriés.

Les spectres de diffraction des rayons X, utilisés pour la caractérisation des matériaux élaborés, ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre du type Bruker D8 Advance du Département de Physique de la Faculté des Sciences exactes de l'Université Mentouri de Constantine. Les rayons X incidents proviennent de l'émission K_{α} d'une anticathode de cuivre, de longueur d'onde $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ filtrée par un monochromateur en graphite.

3. 2. 1 DRX de matériau composite PS / GaAs

3. 2. 1. 1 DRX de la poudre GaAs de dopage

La figure 3 -2 représente le diagramme de diffraction sur la poudre de GaAs. En comparant le diagramme de diffraction à la banque de données de diffraction des rayons X, on

remarque que la poudre présente une structure cubique de paramètre $a=5.653\text{\AA}$ et une symétrie du groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (JCPDS 32-0389) (Joint Committee of Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data) (Tableau 3-2). On note un faible élargissement des pics de diffraction, cet élargissement est dû aux faibles tailles (tailles submicroniques) des cristallites qui forment la poudre du GaAs. En examinant le diagramme, on remarque que la poudre présente une orientation privilégiée (texture); normalement le pic le plus intense du GaAs de structure cubique est situé à $2\theta = 27.309^\circ$ et correspond à la raie (100), mais sur le diagramme le pic le plus intense est situé à $2\theta = 45.460^\circ$. Ce pic correspond à la raie (220) de GaAs de symétrie cubique.

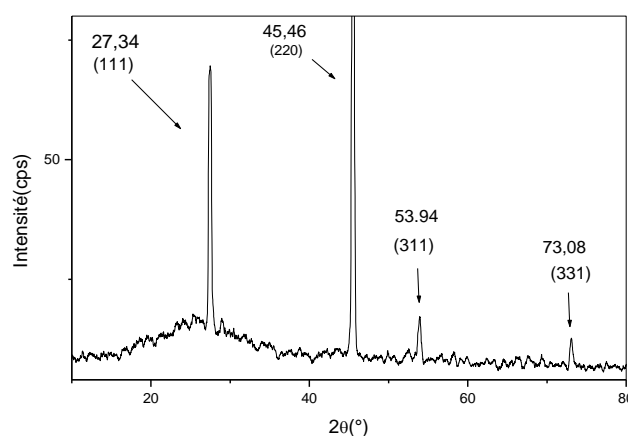


Figure 3-2 : Spectre de diffraction des rayons X de la poudre de GaAs.

En appliquant la relation de Scherrer aux différents pics de diffraction (eq. 3-2), on a déterminé la taille des cristallites qui forment la poudre cristalline de GaAs :

$$2R = \frac{0.89\lambda}{\Delta(\theta)\cos\theta} \quad 3-2$$

R: le rayon des cristallites ;

λ : la longueur d'onde des rayons X utilisés ;

$\Delta(\theta)$: la largeur à mi-hauteur mesurée pour chaque pic de diffraction ;

θ : l'angle de diffraction de bragg de chaque pic de diffraction

Les résultats sont reportés sur le tableau 3 - 1.

2θ (°)	FWHM (°)	Orientations des cristaux	Taille moyenne (nm)
27.34	0.338	111	12.10 nm
45.46	0.338	220	12.75 nm
53,94	0,372	311	11.99 nm
73,08	0,349	331	11.39 nm

Tableau 3 - 1 : Différentes tailles des nanocristallites qui forment la poudre nanocristalline du GaAs.

On remarque que les cristallites ont des tailles qui sont comprises dans le domaine 12.75 – 11.39 nm. Dont la taille moyenne est de ~ 12 nm.

32-0389	Quality: *	GaAs														
CAS Number:		Gallium Arsenide														
Molecular Weight: 144.64		Ref: Gong, P., Polytechnic Inst. of Brooklyn, NY, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1981)														
Volume[CD]: 180.73																
Dx: 5.316 Dm: 5.310																
S.G.: F43m (216)																
Cell Parameters:																
a 5.653 b c																
α β γ																
SS/FOM: F15=85(.0103, 17)																
I/lor:																
Rad: CuK α 1																
Lambda: 1.54056																
Filter: Ni																
d-sp:																
		2θ	int-v	h	k	l	2θ	int-v	h	k	l	2θ	int-v	h	k	l
		27.309	100	1	1	1	66.037	18	4	0	0	100.84	16	4	4	0
		31.646	1	2	0	0	72.855	25	3	3	1	107.44	17	5	3	1
		45.348	82	2	2	0	75.071	<3	4	2	0	119.01	11	6	2	0
		53.729	73	3	1	1	83.747	25	4	2	2	126.60	8	5	3	3
		56.330	<2	2	2	2	90.131	18	5	1	1	141.41	1	4	4	4

Tableau 3-2 : Fiche ASTM de GaAs.

3. 2. 1. 2 DRX du film pure de polystyrène

La diffraction des rayons X sur le polystyrène pur (fig. 3-3) ne présente aucun pic de diffraction. On peut dire que les films de polystyrène pur préparés par le procédé cité dans le chapitre précédent sont amorphes.

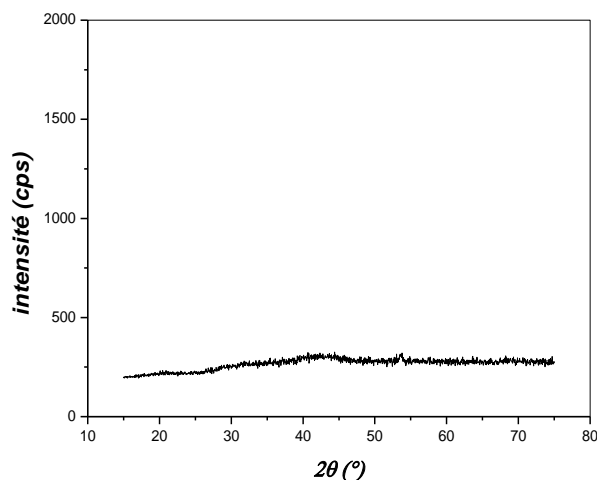


Figure 3-3 : spectre de diffraction des RX du polystyrène pur.

3. 2. 1. 3 DRX du film composite PS / Nanocristaux GaAs

On observe sur le diagramme de DRX sur les films de polystyrène dopé par les nanocristaux de GaAs (fig. 3-4) deux pics situés à $2\theta = 27.55^\circ$ et 45.50° . On peut conclure que les cristallites de GaAs sont incorporées dans la matrice du polymère.

Ces pics de diffraction correspondent respectivement aux plans (111) et (220). Leurs positions angulaires sont identiques à celles de la poudre de GaAs reportées sur la fiche ASTM (JCPDS 32-0389). Cependant le pic le plus intense des nanocristaux de GaAs introduits dans le polystyrène correspond à la raie (111). On note que la disparition de l'orientation privilégiée observée sur le diagramme des rayons X de la poudre nanocristalline de GaAs. On note aussi l'augmentation de l'élargissement des pics de diffraction. On constate un léger décalage dans la position des pics de diffraction par rapport à leurs positions mentionnées sur la carte JCPDS. Ce décalage est du probablement à la contraction des paramètres des mailles à l'intérieur du film de polystyrène.

La détermination de la taille moyenne des cristallites de GaAs dispersées dans la matrice de PS a été faite en utilisant la formule de Scherrer ci-dessus. Le tableau 3-3 regroupe la taille des cristallites de GaAs dispersées dans la matrice de PS. On remarque que les tailles des cristallites sont nanométriques et leurs valeurs sont supérieures à celle de la poudre de départ. On assiste donc à une agglomération des cristallites de GaAs dans le polymère.

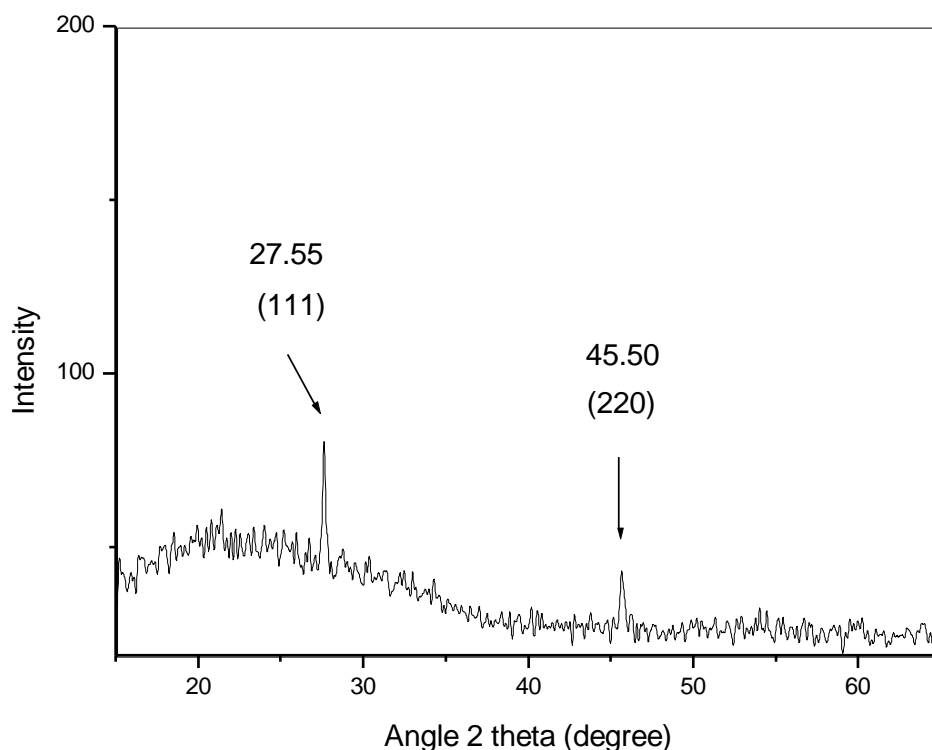


Figure 3-4: Spectre de diffraction de Nanocomposite PS / GaAs.

2θ (°)	Planes de Diffraction	$\Delta\theta$ (°) largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (FWHM)	Taille de Cristallites (nm) (R)
27.55	(111)	0.269	15.21
45.50	(220)	0.265	16.26

Table 3- 3: La taille des cristallites de GaAs dispersées dans la matrice de PS.

3. 2. 2 DRX du matériau composite PS / CdTe

3. 2. 2 .1 DRX de la poudre CdTe de dopage

La figure 3 -5 représente le diagramme de diffraction sur la poudre de CdTe. En comparant le diagramme de diffraction à la banque de données de diffraction des rayons X, on remarque que la poudre présente une structure cubique de paramètre $a = 6.481\text{Å}$ et une symétrie du groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (JCPDS 32-0389) (Tableau 3. 4). On note un élargissement des pics de diffraction, cet élargissement est dû aux faibles tailles (tailles

submicroniques) des cristallites qui forment la poudre du CdTe. En examinant le diagramme, on remarque que la poudre présente une orientation privilégiée (texture); normalement le pic le plus intense du CdTe de structure cubique est situé à $2\theta = 23.757^\circ$ et correspond à la raie (111), mais sur le diagramme le pic le plus intense est situé à $2\theta = 39.64^\circ$. Ce pic correspond à la raie (220) de CdTe de symétrie cubique.

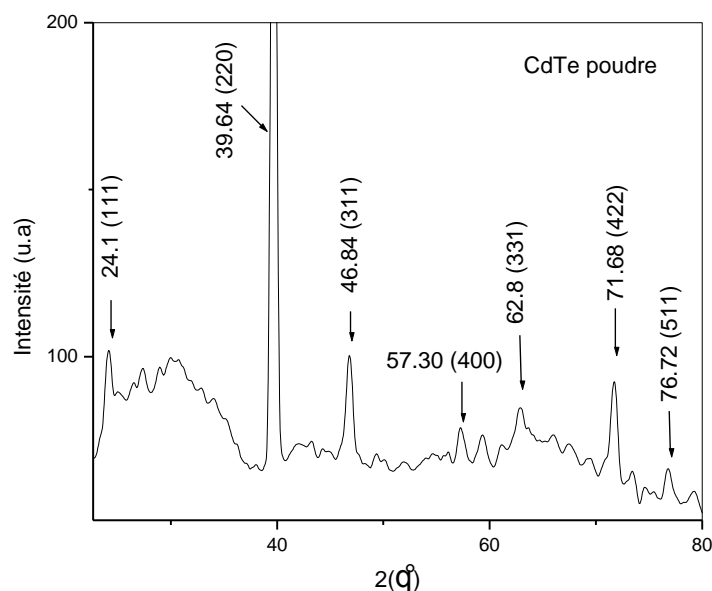


Figure 3-5: Spectre de diffraction des Rayons X de la poudre de la CdTe.

15-0770		Wavelength= 1.5405				
CdTe		2 θ	Int	h	k	l
Cadmium Telluride		23.757	100	1	1	1
		39.310	60	2	2	0
		46.431	30	3	1	1
		56.817	6	4	0	0
Rad.: CuK α 1 λ : 1.5405 Filter: Ni Beta d-sp:		62.348	10	3	3	1
Cut off: Int.: Diffract. λ cor.: 6.50		71.211	10	4	2	2
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 3, 21 (1964)		76.294	4	5	1	1
		84.462	2	4	4	0
		89.405	4	5	3	1
		97.435	4	6	2	0
Sys.: Cubic S.G.: F $\bar{4}3m$ (216)		102.391	2	5	3	3
a: 6.481 b: c:		110.827	<1	4	4	4
A: C:		116.134	2	5	5	1
α : β : γ : Z: 4 mp:		125.579	4	6	4	2
		131.80	4	7	3	1
Ref: Ibid.						
Dx: 5.856 Dm: SS/FOM: F ₁₅ = 31(0.023, 21)						
Color: Black						
Pattern taken at 25 C. Sample was obtained from						
Semi-Elements Inc., Saxonburg, Pennsylvania, USA. CAS #						
1306-25-8. Spectrographic analysis: 0.01-0.1% Si,						
0.0001-0.001% each of Ba, Fe, and Pb. S. Zn type. Tungsten						
used as an internal stand. PSC: cF8. Mwt: 240.01. Volume[CD]:						
272.22.						

Tableau 3-4: Fiche ASTM de CdTe.

En appliquant la relation de Scherrer aux différents pics de diffraction (eq. 3-2), on a pu déterminer la taille des cristallites qui forment la poudre de CdTe. Les résultats sont regroupés dans le tableau 3-5.

2θ (°)	FWHM (°)	Orientations des cristaux	Taille moyenne (nm)
24.10	0.446	111	09.51 nm
39.64	0.530	220	08.32 nm
46.84	0,601	311	07.52 nm
71.68	0,570	422	08.98 nm

Tableau 3 - 5 : Différentes tailles des nanocristallites qui forment la poudre nanocristalline du CdTe.

On remarque que les cristallites du semi-conducteur CdTe sont nanométriques. Leurs tailles sont comprises entre 7.52 – 9.51 nm.

3. 2. 2. 2 DRX du film composite PS / Nanocristaux CdTe

Le spectre de DRX du nanocomposite CdTe / Polystyrène (fig. 3-6) présente un seul pic situé à $2\theta = 23.77^\circ$. Ce pic correspond au plan (111) du CdTe de structure zinc blende [86]. On peut conclure que les cristallites de CdTe sont incorporées dans le polystyrène.

On note aussi l'élargissement de ce pic de diffraction. On constate un léger décalage dans la position du pic de diffraction par rapport à sa position mentionnée Dans la carte JCPDS.

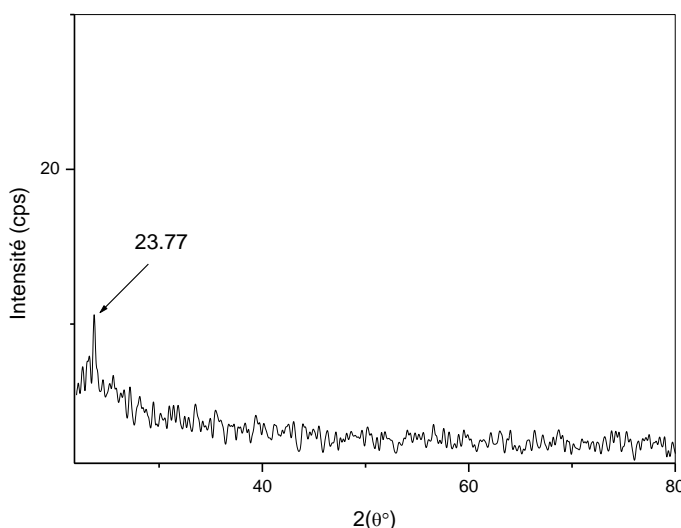


Figure 3-6: Spectre de diffraction de Nanocomposite PS / CdTe.

La détermination de la taille moyenne des cristallites du CdTe dispersée dans la matrice de polystyrène (PS) a été faite en utilisant la formule de Scherrer. On a trouvé que la

taille est d'ordre 15.99 nm et confirme la taille nanométrique des cristallites de CdTe. On remarque aussi qu'il y a eu l'augmentation de la taille des cristallites incorporées dans la matrice par rapport à leurs tailles avant dopage. On peut conclure que les cristallites de CdTe s'agglomèrent lors de leurs incorporations dans le polystyrène.

3. 2. 3. DRX du matériau composite PS / Cu-Pc

3. 2. 3. 1 DRX de la poudre Cu-Pc de dopage

Le spectre de DRX de la poudre de Cu-Pc, utilisée pour la dispersée dans le polystyrène est représenté en figure 3-8. Le spectre a été enregistré sur l'intervalle 2θ allant de 6° à 45° . On sait que Cu-Pc se cristallise sous différentes phases cristallines: α -, β -et- γ [87,88]. La phase α est métastable et subit une transition polymorphique vers la phase β stable lorsqu'il est chauffé et si elle est conservée dans certains solvants organiques. La structure de la phase α est connue pour être un cristal orthorhombique ayant des paramètres de maille: $a = 25,92 \text{ \AA}$, $b = 3,97 \text{ \AA}$ et $c = 23,9 \text{ \AA}$. La phase β possède une structure monoclinique avec les paramètres de la maille: $a = 14,68 \text{ \AA}$, $b = 4,98 \text{ \AA}$, $c = 19,6 \text{ \AA}$ et $\gamma = 121.5^\circ$. La structure moléculaire de Cu-Pc a une configuration plane carrée avec un ion métallique en son centre. La différence entre α - et β - phase est attribuées à l'angle d'inclinaison de l'axe b - de la maille [89]. L'arrangement moléculaire des phases α - et β - de Cu-Pc est schématisée dans la fig. 3-7 (a) et (b).

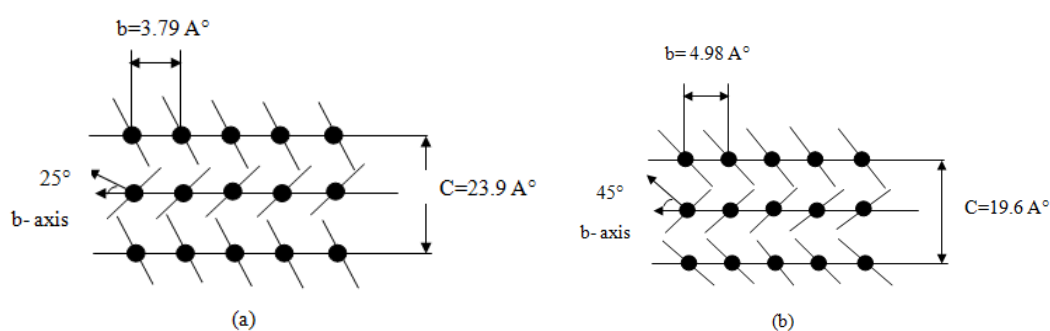


Figure 3-7: Arrangement moléculaire de (a) phases α et β de Cu-Pc.

Les pics de diffraction du spectre obtenu sont situés aux positions $2\theta = 7.05^\circ, 9.29^\circ, 10.60^\circ, 12.52^\circ, 18.40^\circ, 23.87^\circ, 26.29^\circ, 28.11^\circ, 30.55^\circ$. Ces pics sont attribués aux plans cristallographiques (100), (-102), (002), (-202), (-302), (011) et (112) [90]. L'observation de plusieurs pics indique que les cristallites de Cu-Pc sont orientées de façon aléatoire.

La poudre de Cu-Pc à 99% de pureté (Fluka). Présente une structure stable de la phase $-\beta$. La bonne résolution des pics témoigne de la bonne qualité des cristallites. La largeur des pics de diffraction nous renseigne sur la faible taille de ces cristallites.

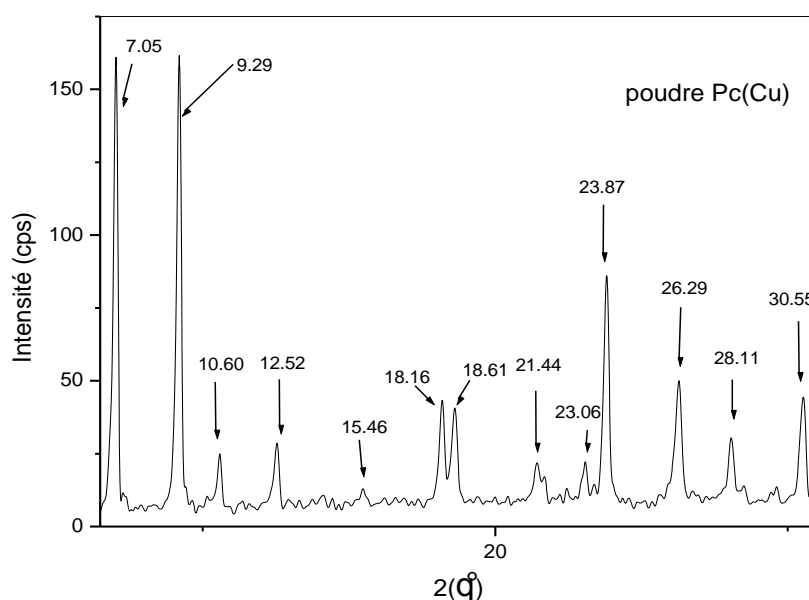


Figure 3-8: Spectre de diffraction des rayons X de la poudre de CuPc.

En appliquant la relation de Scherrer aux différents pics de diffraction (eq. 3-2), on a déterminé la taille des cristallites qui forment la poudre de Cu-Pc, les résultats sont regroupés dans le tableau 3-6.

On remarque que les cristallites de semi-conducteur organique Cu-Pc ont des tailles nanométriques et qui sont comprises dans le domaine 28.11 – 19.12 nm.

3. 2. 3. 2 DRX du film composite PS / Nanocristaux Cu-Pc

On observe sur le diagramme, de la diffraction des RX sur les films de polystyrène dopé par les nanocristaux de Cu-Pc (fig. 3-9), deux pics situés à $2\theta = 07.11^\circ$ et 09.30° qui correspondent respectivement aux plans (100) et (-102). En utilisant la formule de Scherrer, on a pu déterminer la taille des cristallites Cu-Pc inclus dans le polystyrène.

2θ (°)	$FWHM$ (°)	Orientations des cristaux	Taille moyenne (nm)
07.05	0.148	100	28.11 nm
09.29	0.156	-102	26.70 nm
10.60	0.149	002	27.98 nm
12.52	0.167	-202	25.01 nm
18.16	0.178	-302	23.62 nm
18.61	0.186	011	22.62 nm
23.87	0.179	112	23.71 nm
26.29	0.223	-311	19.12 nm
28.11	0.183	014	23.39 nm
30.55	0.191	-406	22.53 nm

Tableau 3 - 6 : Différentes tailles des nanocristallites qui forment la poudre nanocristalline

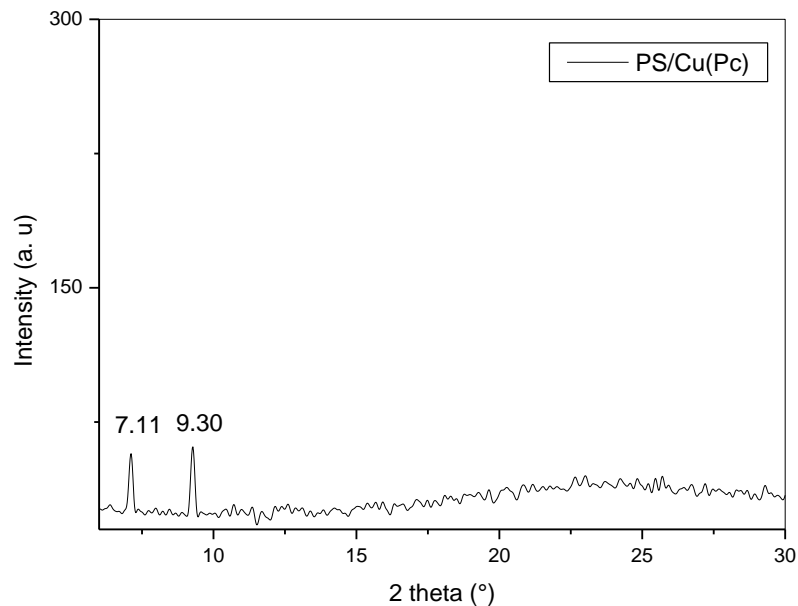


Figure 3- 9: Spectre de diffraction de Nanocomposite PS / Cu-Pc

On remarque que les tailles sont nanométriques. En plus, ces tailles sont presque égales. On peut dire qu'il n'y'a pas de dispersion de tailles (tableau 3-7). Le second constat tiré du diagramme est qu'il y'a agglomération des cristallites de Cu-Pc.

2θ (°)	$\Delta\theta$ (°) largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (FWHM)	Taille des Cristallites (nm) (R)
7.11	0.132	31.51
9.30	0.133	31.32

Tableau 3 - 7: La taille des cristallites de CuPc dispersées dans la matrice de PS.

3. 3 Spectroscopie Raman

En 1928, en Inde, Sir C.V. Raman a été le premier à s'intéresser au phénomène d'émission lumineuse inélastique [91]. Le rayonnement émis par des molécules bombardées contient des photons de même fréquence que ceux du rayonnement incident, mais aussi des photons de fréquences différentes. Cet effet est très faible - approximativement 1 photon sur 1 million (0.0001%) sera émis avec une longueur d'onde légèrement différente de la longueur d'onde incidente. Ce processus a été ensuite appelé d'après le nom de son découvreur, et le changement de fréquence est appelé effet Raman. A la fin des années 1930, la spectroscopie Raman était devenue la principale méthode *non-destructive* d'analyse chimique.

3. 3. 1 Principe

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh [92]: la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Toutefois, des photons dans un nombre très limité de cas, peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes) [93]. La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée. Dans la spectrométrie Raman, on s'intéresse aux énergies de vibration et de rotation, très faibles, en comparaison de celles des photons incidents. Comme l'indique le schéma ci dessous (fig. 3-10) cette dernière ne correspond pas à un saut

entre deux niveaux énergétiques et l'explication du phénomène Raman doit faire intervenir des niveaux énergétiques virtuels. Pourtant une molécule ne peut à priori absorber un photon pour passer à un état plus excité que si l'énergie de ce dernier correspond à l'écart entre le niveau énergétique actuel de la molécule et un autre niveau "permis". C'est le système de la quantification des niveaux d'énergie. On observe que la molécule absorbe quand même une partie du rayonnement incident, juste ce qu'il faut pour sauter sur un niveau d'énergie possible.

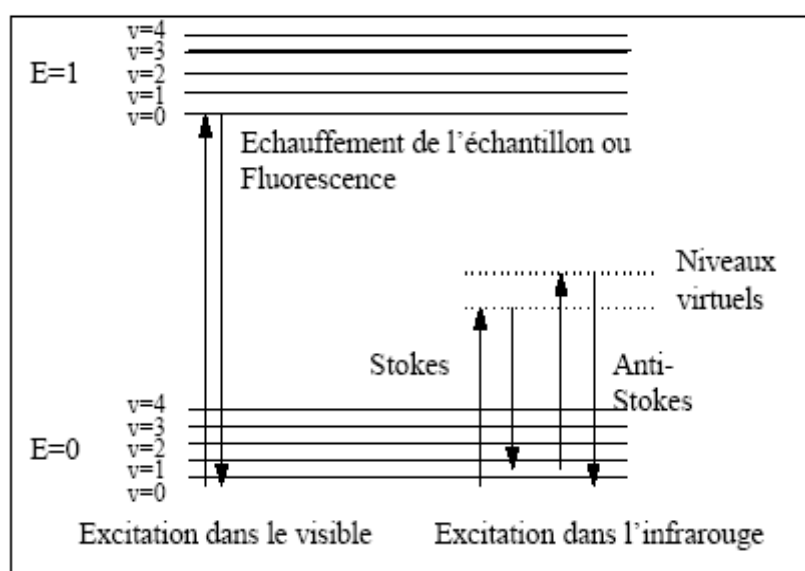


Figure 3-10: Evolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser.

(Diagramme de Jablonski)

Du point de vue quantique, on peut l'expliquer en utilisant la relation d'incertitude d'Heisenberg:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{h}{2\pi} \quad 3-3$$

Comme le laps de temps pendant lequel la molécule s'approprie l'énergie nécessaire est très court, l'incertitude sur l'énergie est très grande. La molécule peut donc utiliser une partie de l'énergie incidente. Le photon qui a cédé une fraction de son énergie a maintenant une énergie $h\nu - \Delta E$, où ΔE représente un saut énergétique entre deux niveaux d'énergie permis (de rotation ou de vibration translation). Il est donc caractérisé par une fréquence plus faible (raies Stokes). Le phénomène aboutissant à la formation des raies Anti-Stockes est similaire:

Lorsqu'une molécule est dans un état excité - ce qui est très peu probable - elle peut se désexciter en donnant de l'énergie à un photon incident. Le photon a alors l'énergie $h\nu + \Delta E$. Ce qui se traduit en terme spectral par l'apparition de raies symétriques à celles de Stokes. Leur amplitude est toutefois faible (inférieure à celle des raies Stokes notamment) car conformément à la loi de répartition de Boltzmann la probabilité de présence des états excités est très faible.

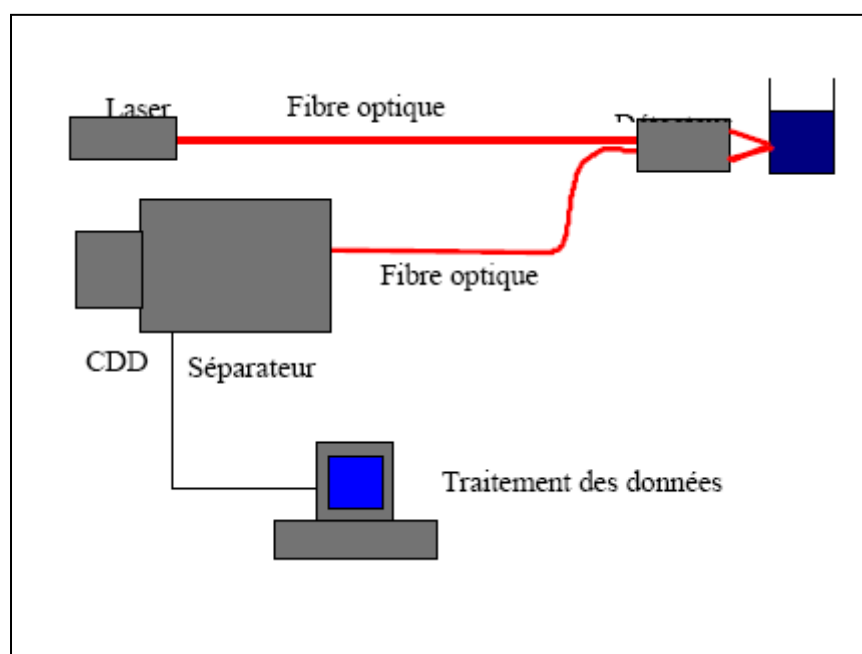


Figure 3-11 : Schéma de principe d'un spectromètre Raman.

Le spectromètre Raman est constitué suivant le schéma précédent (fig. 3-11): les radiations d'une source laser puissante sont conduites dans une fibre optique jusqu'à l'échantillon à analyser et provoquent son excitation. La lumière produite est recueillie par un capteur, puis acheminée par une fibre optique jusqu'au séparateur. Couplé à un détecteur celui-ci fournit alors des données sur l'échantillon qui n'ont plus qu'à être traitées informatiquement. Spectres Raman ont été enregistrés dans une configuration de rétrodiffusion d'une Jobbin Yvon Raman micro couplé à un microscope Olympus DX40, de l'institut Galilée - Université Paris 13.

3. 3. 2 Caractérisation d'un film composite de PS/nanocristaux GaAs

La figure 3-12 illustre les spectres Raman du polystyrène pur et du polystyrène dopé par les nanocristallites de GaAs. En comparant le spectre du polystyrène pur avec celui du polystyrène dopé, on peut observer les raies supplémentaires de faible intensité situées à 264

cm^{-1} et 286 et 362 cm^{-1} . Les 2 premiers correspondent aux nanocristaux du semi-conducteur GaAs.

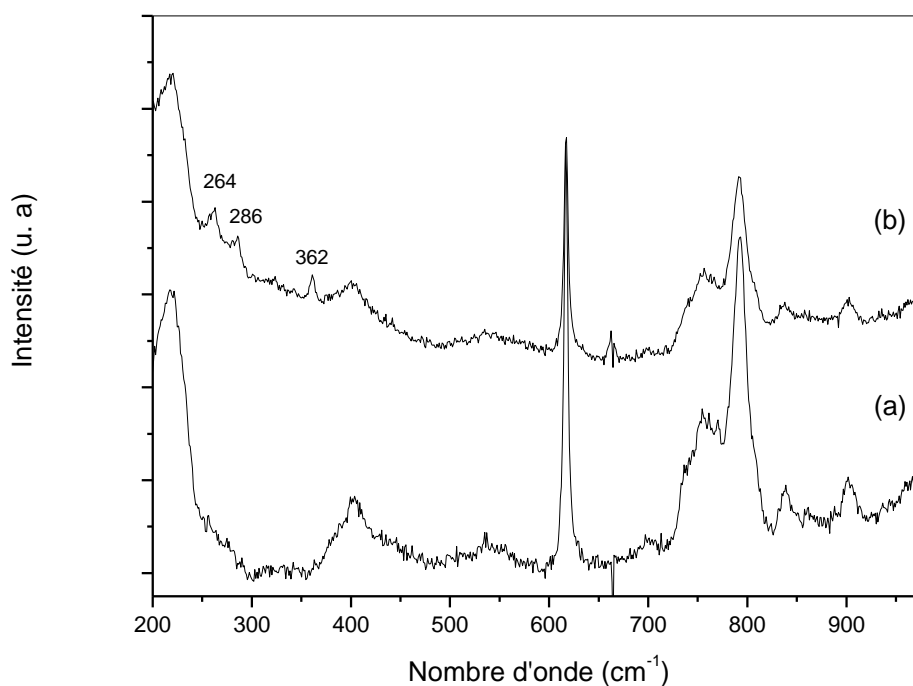


Figure 3-12: Spectres Raman : (a) polystyrène pur (b) polystyrène dopé par GaAs.

Le pic situé à 264 cm^{-1} est assigné au phonon optique transverse (TO). Alors que celui situé à 286 cm^{-1} est attribué au phonon optique longitudinale (LO) [94-95]. Ces modes se ramollissent avec la décroissance de la température [96-97]. Pour le pic observé à 362 cm^{-1} , S. Zangoie et al [98] et D.J. Lockwood et al [99] l'ont assigné au matériau amorphe l'oxyde de l'arsenic As_2O_3 . En comparant les pics TO et LO des NCs de GaAs avec ceux du cristal massif de GaAs (268 et 292 cm^{-1}), on constate qu'il y a un décalage vers les courtes longueurs d'ondes, ce décalage est dû au confinement des phonons.

3. 3. 3 Caractérisation d'un film composite de PS/ nanocristaux CdTe

Le phonon optique transverse (TO) et phonon optique longitudinale (LO) de CdTe massif sont situés respectivement à 141 et 169 cm^{-1} [100]. Les études théoriques basées sur un modèle de continuum diélectrique prévoient que, dans les petits cristaux ioniques, il existe des modes optiques transversales (TO), longitudinale (LO) et des modes de surface optiques (SO), et aussi des pics résultant de leurs combinaisons harmoniques 2LO et LO+SO.

Dans la figure 3-13 qui présente les spectres Raman du polystyrène pur et du polystyrène dopé par les nanocristallites de CdTe. On observe bandes situées à 190 et 234

cm^{-1} . Le pic situé à 190 cm^{-1} est due aux modes combinaisons 2LO + SO des NCs de CdTe [101]. Et le pic situé à environ de 234 cm^{-1} est attribué au deuxième mode harmonique du phonon optique longitudinal 2LO [102].

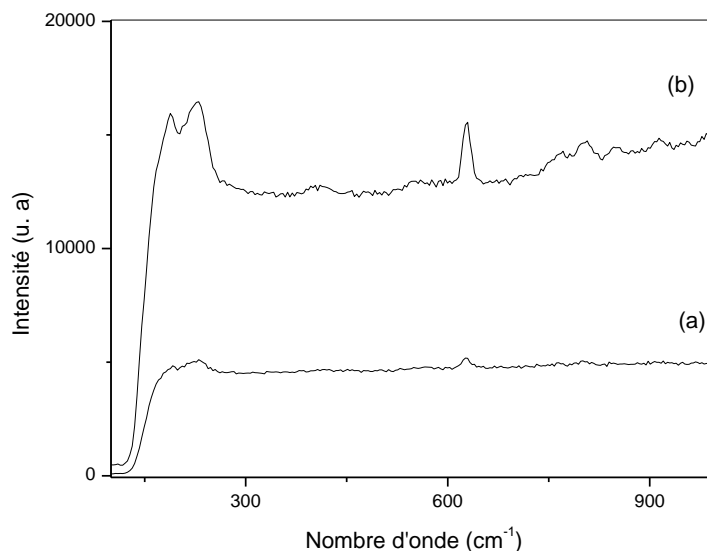


Figure 3-13: Spectres Raman : (a) polystyrène pur (b) polystyrène dopé par CdTe.

3. 3. 4 Caractérisation d'un film composite de PS/ nanocristaux Cu-Pc

La figure ci-dessous (Fig. 14) montre le spectre Raman du film polystyrène dopé par les nanocristallites de semi-conducteurs organique phthalocyanine de cuivre Cu-Pc. En comparant le spectre du polystyrène pur avec celui du polystyrène dopé, on peut observer les raies supplémentaires situées à $484.56, 596.63, 682.21, 783.41, 832.13$ et 953.80 cm^{-1} ; elles correspondent au semi-conducteur organique Cu-Pc. Et les pics situés aux positions $617, 749 \text{ cm}^{-1}$ correspondent à la matrice de polystyrène.

Le Cu-Pc est une molécule planaire constitué de 57 atomes et possède le groupe de symétrie D_{4h} (Fig. 3. 15). Cette molécule planaire a la représentation de vibration suivant [103]:

$$\Gamma_{vib} = 14A_{1g} + 13A_{2g} + 14B_{1g} + 14B_{2g} + 13E_g + 6A_{1u} + 8A_{2u} + 7B_{1u} + 7B_{2u} + 28E_u$$

Ou A_{1g}, B_{1g}, B_{2g} et E_g sont des modes Raman actives. Les modes non dégénérée A_{1g}, B_{1g}, B_{2g} et E_u sont dans le plan de vibrations, et le double dégénéré $A_{1u}, A_{2u}, B_{1u}, B_{2u}$ et E_g sont hors de plan de vibrations. Dans le cas de modes B_{1g} le déplacement de l'atome est relativement symétriques au double axes C'_2 à travers le centre de l'atome de cuivre Cu, et

les cercles de benzène. Dans le cas des modes de B_{2g} , les atomes déplacés symétriquement par rapport à l'axe C_2 à travers les atomes N_i et N_b (Fig. 3. 15) [104].

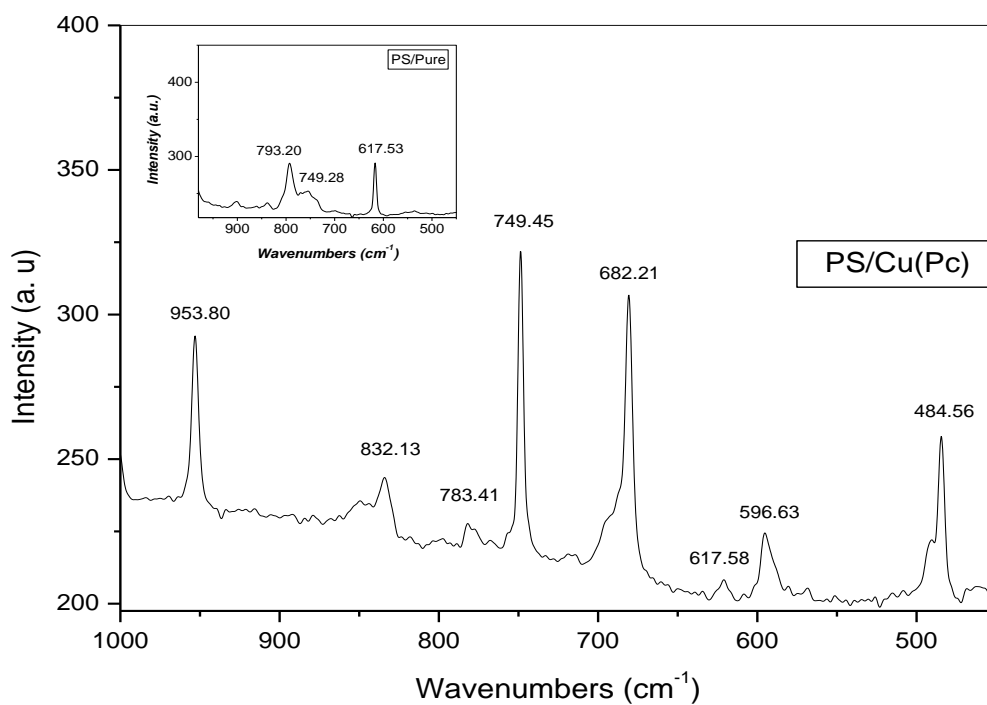


Figure 3-14: Spectres Raman de polystyrène pur et de polystyrène dopé par nanocristallites de Cu-Pc.

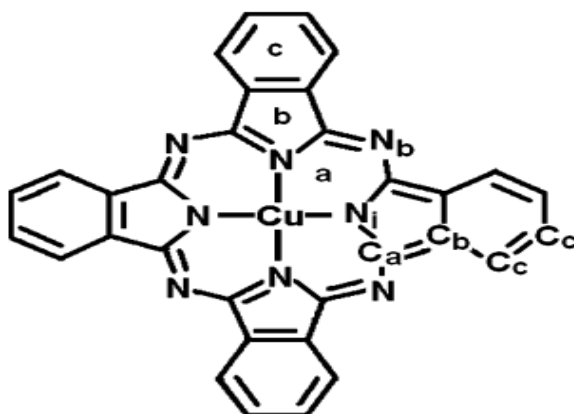


Figure 3-15: Structure moléculaire et la notation atomique de la molécule de CuPc.

Les nombres d'onde des modes Raman des nanoparticules de Cu-Pc dispersées dans la matrice de polystyrène et leurs symétries de vibrations sont rapportés dans le tableau suivant (Tab. 3. 8) :

<i>Les positions des pics (cm^{-1})</i>	<i>Symétries de vibrations</i>
484,56	B _{1g}
596,63	A _{1g}
617,58	PS pure
682,21	B _{1g}
749,45	PS pure
793,20	PS pure
783,41	B _{1g}
832,13	A _{1g}
953,80	B _{2g}

Tableau 3 - 8: Position et modes Raman de vibrations observées pour le matériau composite PS/ Cu-Pc.

3. 4 Spectroscopie Infrarouge

3. 4. 1 Principe

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est une méthode d'analyse structurale, sensible à la nature de la liaison entre les atomes d'une molécule. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. L'absorption par la surface d'un échantillon du rayonnement infrarouge affecte les niveaux énergétiques des liaisons interatomiques des phases présentes [105].

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent ; un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre à un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La figure 3-16 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier. Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives où constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier. Le spectre FT-IR est une véritable carte d'identité du matériau, extrêmement riche en information. Les longueurs d'ondes auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les bandes d'absorption aux différentes liaisons rencontrées dans les composés. Le dépouillement du spectre se fait en s'appuyant sur des tables fournies. La consultation des tables et le croisement des résultats permettent à ce stade une attribution probable des bandes et une identification des groupements chimiques correspondants. Les spectres de la FT-IR ont été enregistrés à l'aide

d'un InfraLUM FT-02 Fourier-Transform Spectrometer du Division Chimie de Réacteur (DCR) de centre nucléaire de Ain Oussara.

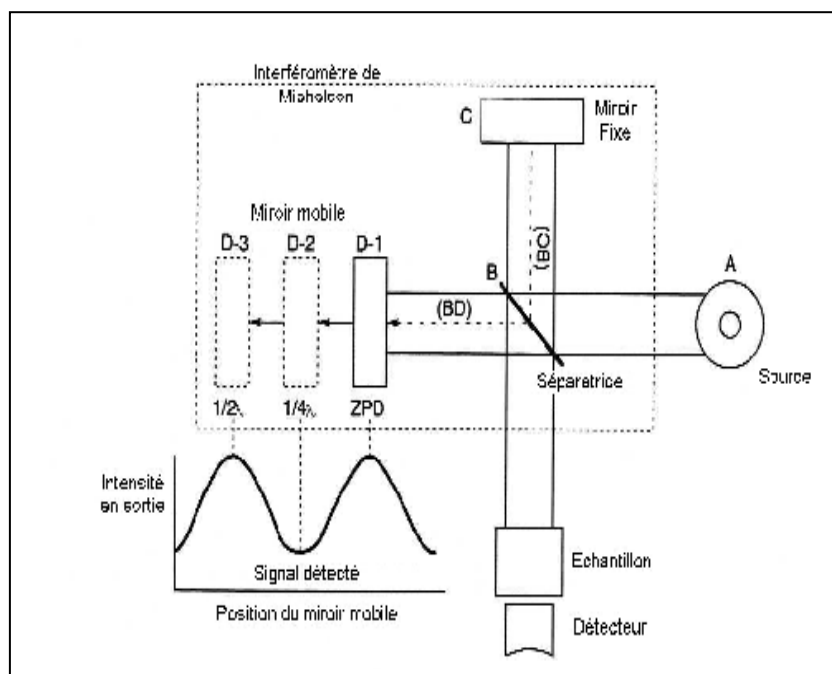


Figure 3- 16: Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

3. 4. 2 FT IR d'un film de polystyrène pur

La figure 3-7 montre le spectre FTIR du film polystyrène pur. Les bandes d'absorption situées à 3066 et 3027 cm^{-1} sont dues à l'élongation des vibrations des liaisons C–H du noyau aromatique, les groupes alcanes $-\text{CH}_2-$ ont des bandes caractéristiques vers 2930 , 1453 et 2848 cm^{-1} , ces bandes correspondent respectivement aux vibrations d'allongement asymétrique des liaisons C–H des groupes (CH_2) et aux vibrations de cisaillement de $-\text{CH}_2-$ et aux vibrations de déformation des liaisons C-H. Les pics situés entre 557 et 766 cm^{-1} sont à cause la déformation de la vibration hors plan des liaisons C–H. Autour de 1000 cm^{-1} (1020 cm^{-1}) l'assignation associé principalement aux modes de déformation, dans le plan, des liaisons C–H aromatique. Et finalement les pics situés à 1492 et 1600 cm^{-1} sont caractéristiques du noyau aromatique. Ils correspondent aux élongations des vibrations des liaisons C–C du squelette aromatique [106]. Le tableau (tab. 3- 9) regroupe l'ensemble des positions des bandes d'absorption et leurs assignations.

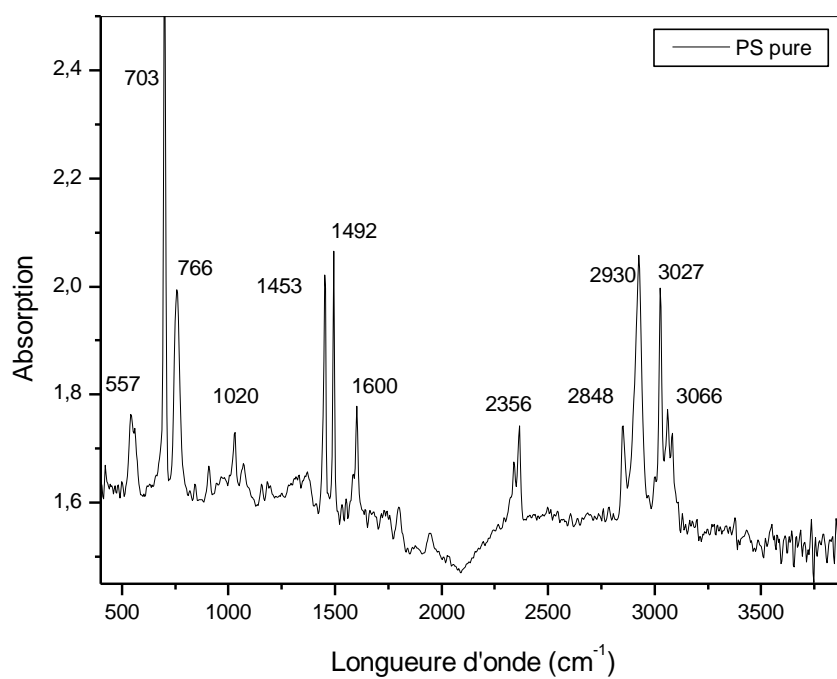


Figure 3-17: Spectres FTIR de polystyrène pur.

<i>Les positions des pics (cm^{-1})</i>	<i>Assignment</i>
557	Déformation des vibrations hors du plan des liaisons C–H.
703	Déformation des vibrations hors du plan des liaisons C–H.
766	vibration de déformation hors du plan des liaisons C–H.
1020	Déformation des vibrations dans le plan des liaisons C–H aromatique.
1453	Cisaillement des vibrations de –CH ₂ –.
1492	Elongation des Vibrations des liaisons C–C du squelette aromatique.
1600	Elongation des Vibrations des liaisons C–C du squelette aromatique.
2356	Déformation des vibrations des liaisons C–H.
2848	Déformation des vibrations des liaisons C–H.
2930	Vibrations d'allongement asymétrique des liaisons C–H des groupes (CH ₂).
3027	Elongation des Vibrations des liaisons C–H du noyau aromatique.
3066	Elongation des Vibrations des liaisons C–H du noyau aromatique.

Tableau 3- 9: Position et l'assignation des bandes FT IR observées en film de PS pur.

3. 4. 3 FT IR d'un film composite de PS/ Nanocristaux GaAs

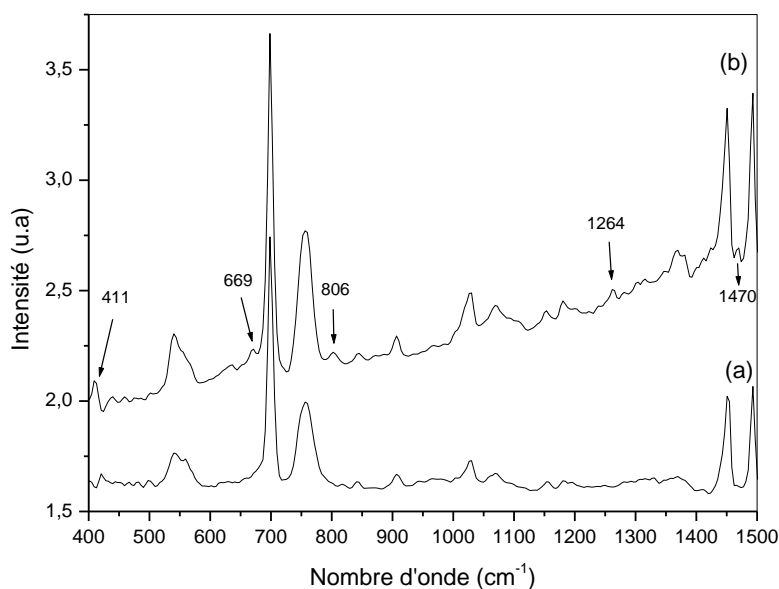


Figure 3-18: Spectre FTIR de film composite PS/Nanocristaux GaAs.

La figure 3-18 représente le spectre d'absorption FTIR d'un matériau composite de semi-conducteur (GaAs) inclus dans la matrice du polystyrène (PS) (fig. 3- 18-b-) et le spectre FTIR de PS pur (fig. 3- 18-a-), les deux spectres ont été enregistrées sur l'intervalle de 400 jusqu'au 1500 cm^{-1} . En comparant les deux spectres on observe des pics supplémentaires dans le spectre de PS/ Nanocristaux GaAs. Ces pics supplémentaires sont regroupés dans le tableau (tab. 3- 10).

<i>Les positions des pics (cm^{-1})</i>	<i>Assignment</i>
411	vibration localisée d'atomes d'azote substitués sur les sites d'arsenic N_{As} . [D.N. Talwar, (2004)]
669	Résonances originaire de As_2O_3 amorphes [98].
806	Résonances originaire de As_2O_3 amorphes [98].
1264	NCs GaAs
1470	NCs GaAs

Tableau 3- 10: Position et l'assignation des bandes FT IR observées en film composite PS/GaAs.

3. 4. 4 FT IR d'un film composite de PS/ Nanocristaux CdTe

Sur la figure 3-19, on observe le spectre d'absorption FTIR du nanocomposite de semi-conducteurs CdTe incluse dans la matrice de polystyrène (PS) (fig. 3- 19-b-) et le spectre FTIR de PS pur (fig. 3- 19-a. En comparant les deux spectres, on observe deux pics supplémentaire dans le spectre de PS/ Nanocristaux CdTe. Ces pics sont situés aux positions 445 et 670 cm^{-1} . Ils sont attribués aux nanocristaux de Cd-Te [194]. Le pic situé à 445 cm^{-1} est attribué au mode complexe formé par un atome d'oxygène substituant sur un des sites de Te et voisine de site Cd-vide ($\text{O}_{\text{Te}}-\text{V}_{\text{Cd}}$) [J. T-Thienprasert et al., (2010)] sont trouvés que se mode est situé à 467 cm^{-1} . Et le pic situé à 670 cm^{-1} est attribué au double mode dégénéré de $2(\text{O}_{\text{Te}}-\text{V}_{\text{Cd}})$ [G. Chen et al., (2007)] sont trouvés que se mode est situé à 695 cm^{-1} , En comparant les positions des pics avec ceux qui trouvent J. T-Thienprasert et G. Chen , on constate qu'il ya un décalage vers les courtes nombres d'ondes, ce décalage est dû au confinement des phonons.

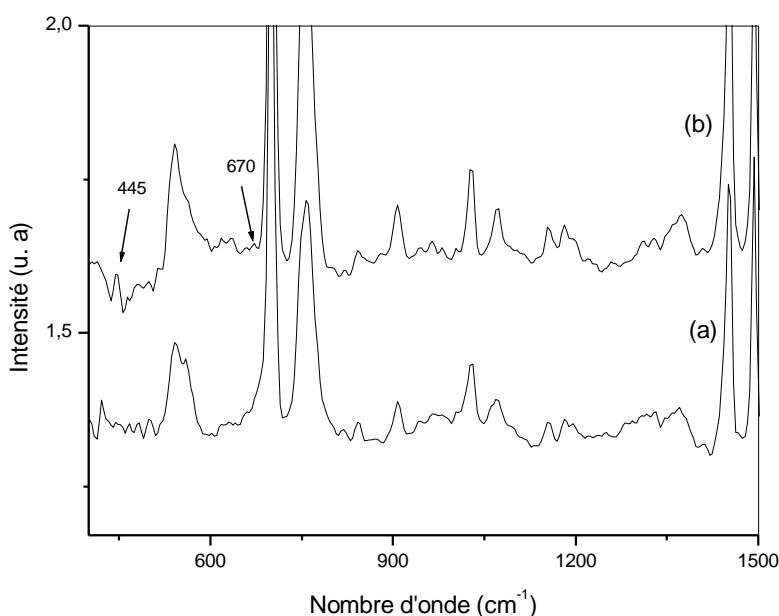


Figure 3-19: Spectre FTIR de film composite PS/Nanocristaux CdTe.

3. 4. 5 FT IR d'un film composite de PS/ Nanocristaux Cu-Pc

La figure 3-20 représente le spectre d'absorption FTIR du nanocomposite de semi-conducteurs organique Cu-Pc /PS (fig. 3- 20-b-) et le spectre FTIR de PS pur (fig. 3- 20-a). En comparant les deux spectres, on observe des pics supplémentaires dans le spectre de PS/ Nanocristaux Cu-Pc. Nous observons un grand nombre de bandes dans les spectres IR. Evidemment la molécule de Cu-PC possède 57 atomes et, par conséquent, 165 modes

normaux de vibrations. Ces vibrations peuvent être répartis en deux groupes: l'un composé de vibrations dans le plan de symétrie A_{1g} , A_{2g} , B_{1g} , B_{2g} et E_u et d'autres composés de vibrations hors plan de symétrie A_{1u} , A_{2u} , B_{1u} , B_{2u} . Par conséquent, les bandes IR observées, leurs positions, leurs symétries de vibrations et leurs attributions sont rapportés dans le tableau 3-11.

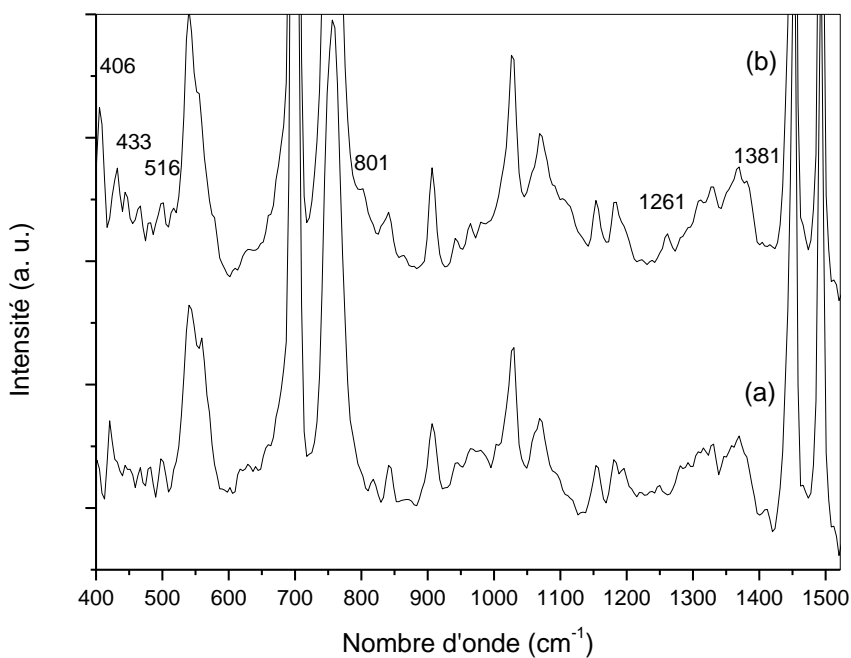


Figure 3-20: Spectre FTIR de film composite PS/Nanocristaux Cu-Pc.

<i>Les positions des pics (cm^{-1})</i>	<i>Symétrie des vibrations</i>	<i>Assignment ou Attribution</i>
406	E_g	C_b-C_c-H
433	A_{2u}	C_b-C_c-H
516	B_{2g}	$C_a-N_i-C_a$
801	E_u	$(N_i-N_i) + (C_c-C_c)$
1261	A_{2g}	(C_b-C_b)
1381	A_{1g}	$(Cu-N_i) + (C_a-N_b-C_a)$

Tableau 3- 11: Position et l'assignation des bandes FT IR observées en film composite PS/CuPc [107-108].

3.5 Conclusion

Les diagrammes de diffraction X montre l'incorporation des cristallites de GaAs, CdTe et Cu-Pc de taille nanométrique dans la matrice de polystyrène. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier et Spectroscopie Raman ont confirmé cette incorporation, et nous permis de déterminer l'ensemble des modes de vibration de NCs dispersés dans la matrice polymère. En fin, on remarqué que les cristallites des différents semiconducteurs s'agglomèrent lors de leurs introduction dans le polystyrène pour donner des tailles supérieures à celles de la poudre avant dopage.

4.1 Introduction

Les méthodes de caractérisation optique sont des moyens d'analyses très précis et souvent non destructives. Leur principe est basé sur l'interaction entre le rayonnement électromagnétique utilisé et la matière à analyser [109]. Parmi ces méthodes, on peut citer : la spectrophotométrie d'absorption dans le visible, dans l'ultraviolet et la photoluminescence.

Ce chapitre est consacré aux propriétés optiques des échantillons élaborés. Ces propriétés sont déterminées en particulier par l'étude de l'absorption optique et de la photoluminescence.

4.2 Absorption optique

4.2.1 Principe

La caractérisation par absorption optique permet de vérifier la formation de nanocristaux dans le mélange réactionnel puisque ces objets possèdent des niveaux d'énergie discrets [86], 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. Donc cette méthode est devenue un outil important pour mettre en évidence les effets de confinement quantique induits par la faible taille des cristallites.

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur le changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue [110]. En analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière monochromatique. Ces méthodes d'analyse sont intéressantes car elles permettent de travailler sur de faibles quantités de substances et sont non destructives. Elles s'appliquent à un très grand nombre de dosages.

Pour rendre compte de l'intérêt des mesures d'absorption UV-visible, on examine attentivement les limites des spectres en énergie ; ces limites se situent entre 200 nm et 900 nm, soit entre 6,2 eV et 1,37 eV. Ce qui permet la caractérisation optique de nos échantillons. Cette technique permet d'avoir des informations sur les transitions électroniques élémentaires qui se situent aux voisinages du bord d'absorption notamment les transitions excitoniques. Elle nous permet de déterminer la zone de résonance excitonique du matériau. Les mesures d'absorption de nos échantillons nous donnent la densité optique pour différentes longueurs d'ondes de l'excitation incidente.

Dans notre travail, on s'intéresse aux cristallites semi-conductrices sous l'effet du confinement. Les niveaux d'énergies sont alors discrets et déplacés vers les hautes énergies.

Les raies d'absorption excitoniques correspondantes vont nous permettre ainsi de déterminer la taille moyenne des nanocristaux absorbants. La formation des nanocristaux de différentes tailles, donne lieu à une bande d'absorption excitonique relativement large. La position spectrale et la largeur de cette bande d'absorption nous permettent d'estimer la valeur moyenne de la taille ainsi que la dispersion de taille de nos échantillons.

Les spectres de l'absorption optique de nos échantillons sont réalisés à l'unité de recherche de physique, université Mentouri- Constantine, à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de type UV 3101 PC Shimadzu dont la gamme spectrale s'étale sur le domaine 190 nm à 3200 nm; son principe de fonctionnement est représenté par la figure 4 -1.

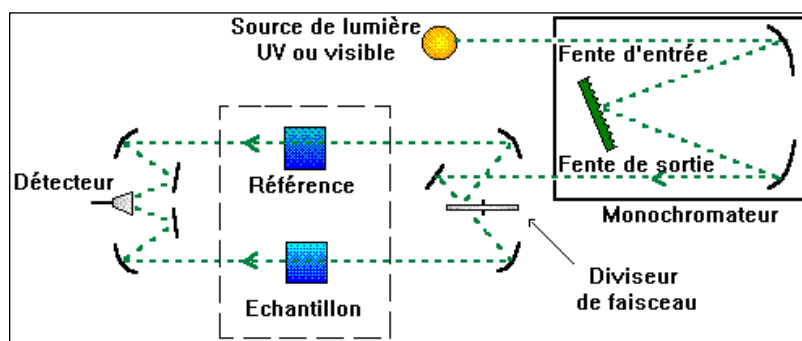


Figure 4-1 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceaux.

4.2.2 Caractérisation par absorption optique des échantillons élaborés

4.2.2.1 Spectre de densité optique d'un film de polystyrène pur

Le spectre de densité optique d'un film du polystyrène pur est représenté sur la figure 4 -2. Dans l'intervalle 800 nm à 290 nm (1.55 eV à 4.29eV), le polystyrène est transparent et ne présente aucune absorption et présente un bord d'absorption abrupte à 300 nm. De cette observation, on peut déduire que la matrice de polystyrène est pratiquement transparente dans la gamme visible.

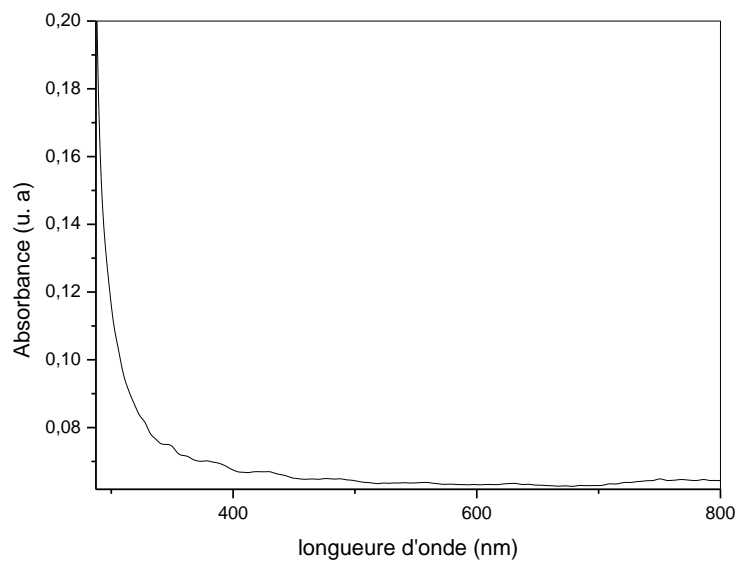


Figure 4 -2 : Spectre d'absorption optique d'un film du polystyrène pur.

Pour calculer le gap de notre échantillon nous avons utilisé la méthode de la seconde dérivée de l'absorption optique [111] (fig. 4-3).

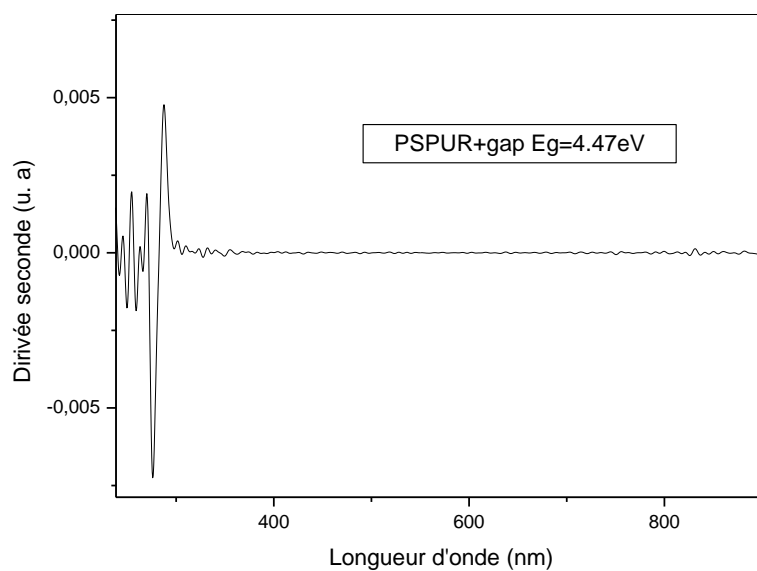


Figure 4 -3 : Gap optique du polystyrène pur.

Le gap trouvé est de 4,47 eV (277.22 nm). Ce résultat est en accord avec celui trouvé par Zhao et al. [112], et est donc favorable pour la dispersion de nanocristaux semi-conducteurs en vue d'étudier les propriétés optiques dans ce domaine.

4.2.2.2 Spectre de densité optique du Nanocomposite PS / GaAs

Le spectre de densité optique des nanocristallites du GaAs dispersés dans une matrice hôte de polystyrène est illustré sur la figure 4-4. Il présente un pic excitonique situé à 525.10 nm (2.36 eV), ce pic correspond à la première transition optique [113]. Ce pic apparaît comme un épaulement assez large dû à la dispersion de tailles [114].

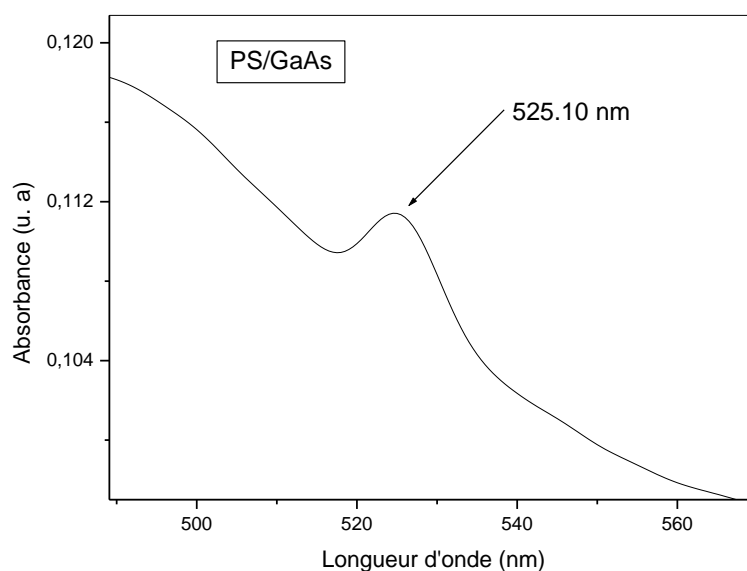


Figure 4-4: Spectre d'absorption optique du Nano-composite GaAs / PS.

Le gap optique des nanocristaux de GaAs, déterminé par la méthode de la dérivée seconde est estimé à 2.36 eV (figure 4.5). Cette valeur du gap est supérieure à celle du cristal massif (1.42 eV); il y a un décalage de 0.94 eV vers les grandes énergies (blue shift). Cette augmentation de l'énergie du gap est due au confinement quantique induit par la très faible taille des cristallites.

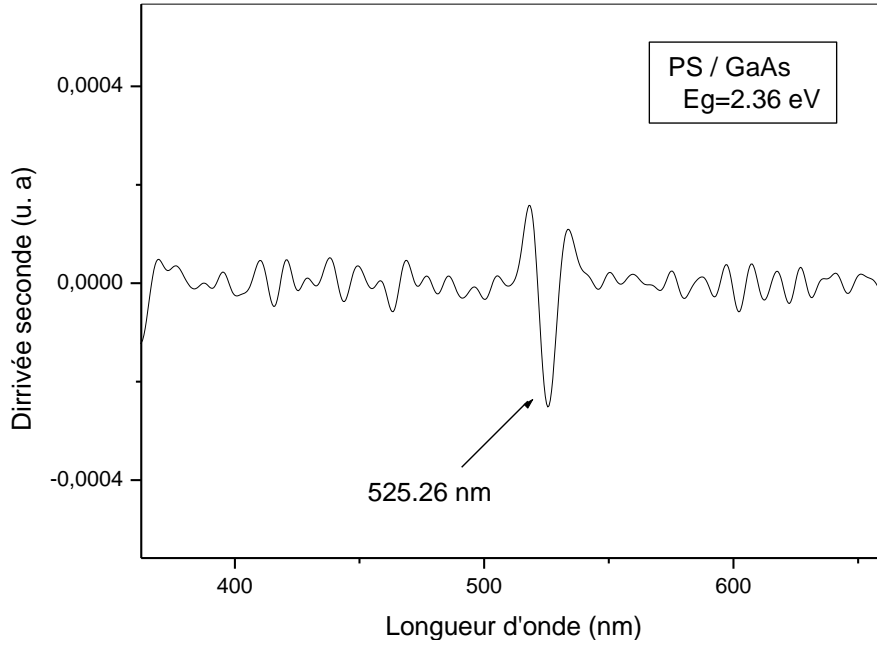


Figure 4-5: Gap optique des cristallites de GaAs.

On peut estimer la taille des cristallites en utilisant l'équation 1.15 qui lie l'énergie du gap et la taille des cristallites dans le modèle de la masse effective :

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.8e^2}{kR} \quad 4 - 1$$

Pour le semi-conducteur GaAs cette relation devient :

$$E_x = 1.48 + \frac{2.10}{R^2} - \frac{0.297}{R} \quad 4 - 2$$

Où

E_x : est le bord d'absorption optique des nanocristaux de GaAs

R : rayon moyen des nanocristaux de GaAs

h : la constante de Planck ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$)

E_g : le bord d'absorption du cristal massif de GaAs

μ : la masse réduite de l'exciton libre, pour le GaAs, $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$, où $m_e = 0.067m_0$ et $m_h = 0.46m_0$ [115] sont respectivement les masses effectives des électrons et des trous.

$k = 4\pi\epsilon_r\epsilon_0$ où $\epsilon_r = 13.2$ [16] et ϵ_0 sont respectivement la constante diélectrique du nano cristaux de GaAs et la permittivité de l'espace libre.

On trouve un rayon moyen de l'ordre de 3 nm. Cette valeur de taille moyenne est inférieure à celle du rayon de bohr de l'exciton libre du cristal massif du GaAs ($a_B=19$ nm [116]). on peut donc conclure que les cristallites de GaAs dispersées dans la matrice de polystyrène sont dans un régime de confinement fort.

La valeur moyenne de taille des cristallites trouvée à partir du spectre de l'absorption UV-visible n'est pas en accord avec celle calculée à partir du spectre de la diffraction des rayons X; parce que les RX observe principalement les grosses particules mais avec l'optique les plus petits sont pris en compte, les deux tailles se situent dans le domaine nanométrique. Et dans les deux cas toujours les nanocristallites de GaAs dans le régime de confinement fort.

4.2.2.3 Spectre de densité optique du Nanocomposite PS / CdTe

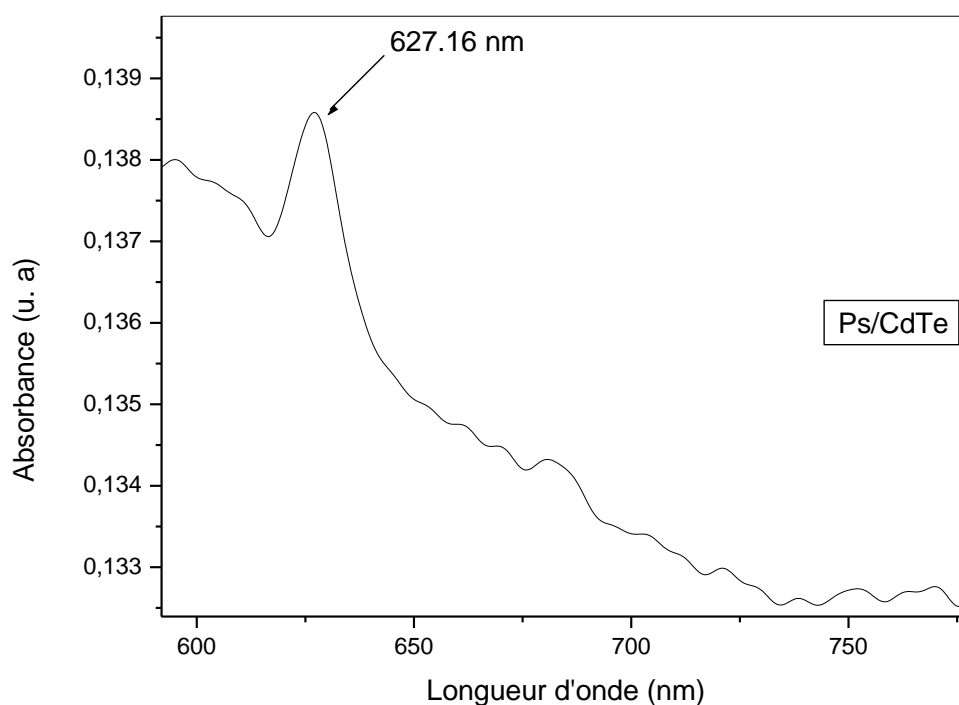


Figure 4 -6: Spectre d'absorption optique du nanocomposite CdTe / PS.

Le spectre de densité optique des nanocristallites du CdTe dispersées dans le polystyrène est représenté sur la figure 4 -6. Il présente un pic excitonique situé à 627.16 nm (1.98 eV), ce pic correspond à la première transition [117].

Le gap optique des nanocristaux de CdTe, déterminé par la méthode de la dérivée seconde est estimé à 1.98 eV (figure 4.7). Cette valeur du gap est supérieure à celle du cristal massif (1.43 eV) [16]; il y a un décalage de 0.55 eV vers les grandes énergies (blue shift). Cette

augmentation de l'énergie du gap est due au confinement quantique induit par la très faible taille des cristallites.

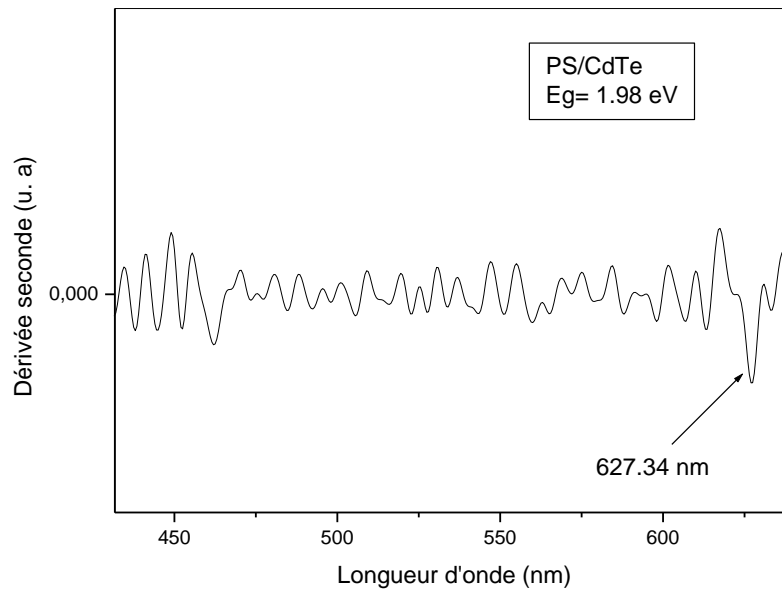


Figure 4 -7: Gap optique des cristallites de CdTe.

On peut estimer la taille des cristallites en utilisant l'équation 1.15 qui lie l'énergie du gap et la taille des cristallites dans le modèle de la masse effective. Pour le semi-conducteur CdTe cette relation devient :

$$E_x = E_g + \frac{26.26}{R^2} - \frac{0.17}{R} \quad 4-3$$

Où

E_x : est le bord d'absorption optique des nanocristaux de CdTe

R : rayon moyen des nanocristaux de CdTe

h : la constante de Planck ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$)

E_g : le bord d'absorption du cristal massif de CdTe

μ : la masse réduite de l'exciton libre, pour le CdTe, $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$, où $m_e = 0.11m_0$ et $m_h = 0.48m_0$ [118] sont respectivement les masses effectives des électrons et des trous.

$k = 4\pi\epsilon_r\epsilon_0$ où $\epsilon_r = 7.2$ [119] et ϵ_0 sont respectivement la constante diélectrique du nanocristaux de CdTe et la permittivité de l'espace libre.

On trouve un rayon d'environ de 7 nm. Cette valeur de taille moyenne est supérieur à celle du rayon de bohr de l'exciton libre du cristal massif du CdTe ($a_B = 4.6$ nm [119]).on peut

donc conclure que les cristallites de CdTe dispersées dans la matrice de polystyrène sont dans un régime de confinement faible.

4.2.2.4 Spectre de densité optique du nanocomposite PS / Cu-Pc

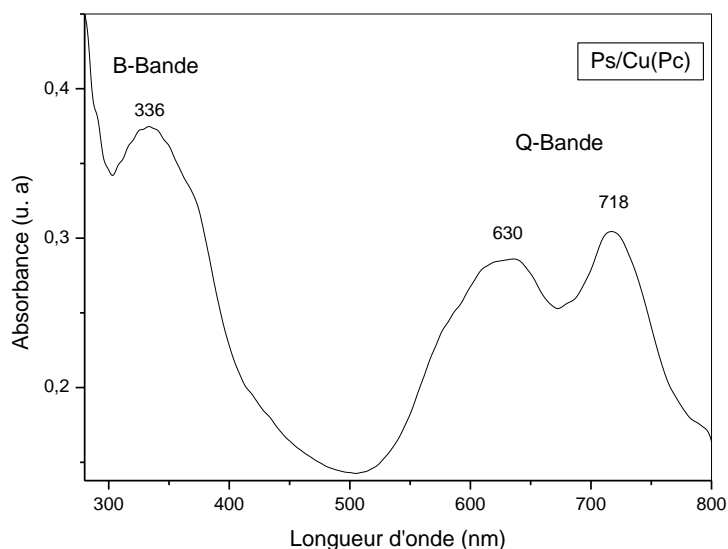


Figure 4 -8: Spectre d'absorption optique du Nano-composite CuPc / PS.

La figure 4-8 représente le spectre d'absorption de nanocomposite PS/Cu(Pc). Les bandes observées sont dues aux orbitales moléculaires dans le système d'électrons aromatiques $18-\pi$ et au chevauchement des orbitales sur l'atome métallique central Cu [120]. La bande située à 336 nm (3.69 eV) est connue sous le nom de B-bande ou bande de Soret. L'autre groupe de bande caractéristique de la molécule de phtalocyanine, à savoir la bande Q, apparaît dans la région visible avec deux pics situés à 630 et 718 nm (1.96 et 1.72 eV).

Dans les films de phtalocyanine de cuivre la bande Q, située dans la région visible, présente deux maximas situées à la longueur d'onde 625 et 694 nm pour la phase α et deux maximas situées à 645 et 720 nm pour le cas de phase β de Cu-Pc [121,122]. Pour notre nanocomposite Ps/Cu (Pc), il est clair que les cristallites de phtalocyanine possèdent la phase β , l'emplacement de la bande Q à courte longueur d'onde révèle l'existence de dimères ou d'agrégations dans le film de polystyrène. Dans le spectre d'absorption du film, l'élargissement et le fractionnement de la bande Q pourrait être attribuée aux interactions intermoléculaires et à la distorsion moléculaire [123,124]. Et cette bande résulte principalement de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et le couplage des moments de transition dans l'état excité doublement dégénérés de 1E_u [125]. Le pic de grand – énergie a été attribué au la première transition $\pi \rightarrow \pi^*$ dans le

macrocycle de phthalocyanine et le pic de faible - énergie a été attribué à la deuxième transition $\pi \rightarrow \pi^*$ [126]. Les molécules CuPc dans le film PS sont liées à la chaîne de polymère. L'interaction entre CuPc et le polymère est la cause de la distorsion moléculaire. Plus cette interaction est forte plus la bande Q est la large [125].

4.3 Photoluminescence

Parmi les méthodes utilisées pour la caractérisation optique des matériaux semi-conducteurs et des isolants, la photoluminescence qui a connu beaucoup d'expansion et de raffinement depuis les années 70, c'est une technique très efficace permettant d'obtenir des résultats satisfaisants [127]. Selon la source d'excitation, on peut distinguer plusieurs types de luminescence: L'électroluminescence est la lumière émise par un corps traversé par un courant électrique. La cathodoluminescence résulte du bombardement par un faisceau d'électrons. La triboluminescence est due à une excitation mécanique alors que la chimiluminescence est faite suite à une réaction chimique.

4.3.1 Principe

La photoluminescence est une puissante technique optique permettant de caractériser les matériaux semi-conducteurs et les isolants. Son principe de fonctionnement est simple: on excite les électrons de la substance étudiée à l'aide d'un rayonnement (généralement monochromatique) et l'on détecte la lumière émise par cette dernière. En général, l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation. En pratique, l'intensité émise par les solides est souvent très faible. Il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation de même qu'un système de détection performant.

Dans le processus de photoluminescence, des électrons sont excités par la radiation incidente (Laser). On se sert du coefficient d'absorption $\alpha(\nu h)$ pour décrire le changement de l'intensité lumineuse $L(h\nu)$, lorsque la lumière excitatrice traverse l'échantillon:

$$\alpha = \frac{1}{L(h\nu)} \frac{d[L(h\nu)]}{dx} \quad 4-4$$

La transition bande à bande, en photoluminescence, apparaît progressivement lorsque la température de l'échantillon dépasse celle associée à l'énergie d'activation des impuretés. A haute température (300°K) cette transition, lorsque visible, domine généralement le spectre de luminescence. La figure 4 -7 schématise le processus de photoluminescence.

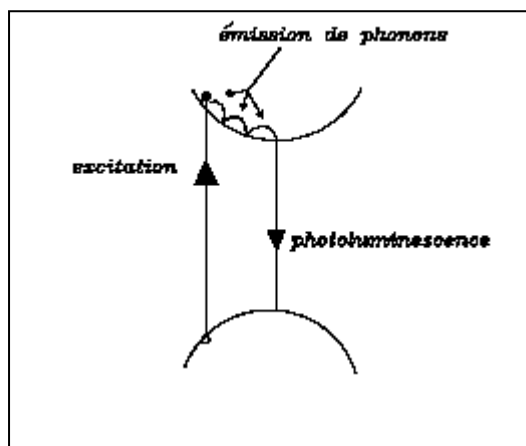


Figure 4 -7: processus de photoluminescence

Lors de l'excitation, un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction. Il redescend rapidement au bas de celle-ci en émettant des phonons (chaleur), puis il émet un photon en retournant à la bande de valence. L'émission de phonons est un processus extrêmement rapide de l'ordre de la picoseconde. Par contre, l'émission d'un photon peut prendre de 10^{-9} seconde à plusieurs secondes. Les matériaux phosphorescents sont ceux dont le temps d'émission est plus long ou de l'ordre de la milliseconde. Les autres matériaux sont dits simplement luminescents.

La figure 4 -8 présente le montage expérimental. On utilise un laser pour exciter l'échantillon qui est collé sur le doigt froid d'un réfrigérateur à cycle fermé. La lumière émise par l'échantillon est récoltée par un système de deux lentilles et est focalisée sur l'entrée d'un spectromètre muni d'un photomultiplicateur. Le courant produit par le photomultiplicateur est converti en tension (par une boîte de résistances) qui elle est mesurée à l'aide d'un amplificateur synchrone lui-même relié à un ordinateur. La détection synchrone utilisée ici requiert un faisceau d'excitation haché à une fréquence fixe.

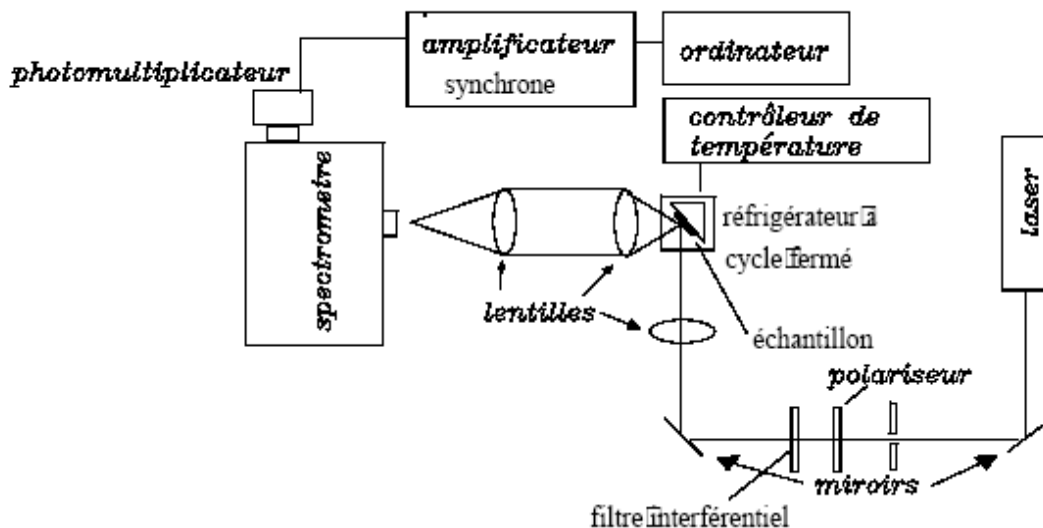


Figure 4-8: Schéma du dispositif utilisé pour les mesures de la photoluminescence [1]

Les spectres d'émission de nos échantillons ont été mesurés par un spectromètre de luminescence de type Perkin-Elmer LS 50B à l'aide d'un porte échantillon solide. Les spectres d'émission sont enregistrés entre 500 et 700 nm sous une longueur d'onde d'excitation égale à 350 nm comme un flux de photons $\Phi(\lambda)$ par unité de longueur d'onde $\Delta\lambda$ (nm).

4.3.2 Spectre de photoluminescence d'un film nanocomposite PS/GaAs

La figure 4-9 représente le spectre de photoluminescence du composite polystyrène / nanocristaux de GaAs en fonction de la longueur d'onde. On observe un décalage du signal de photoluminescence vers le rouge par rapport à celui de bord d'absorption. Le spectre de la photoluminescence est constitué par quatre (04) bandes (fig. 4 -9). Ces bandes sont respectivement centrées autour de 2.30 eV (538.19 nm), 2.17 eV (570.29 nm), 2.03 eV (610.84 nm) et 1.89 eV (652.17 nm). Sunghun Lee et al ont trouvé quatre bandes de luminescence de nanocristaux de GaAs dispersés dans la silice [128]. La bande située à 2.30 eV est à proche du premier pic excitonique de spectre d'absorption optique, et a l'intensité minimale [129]. Cette bande est attribuée à la transition bande à bande.

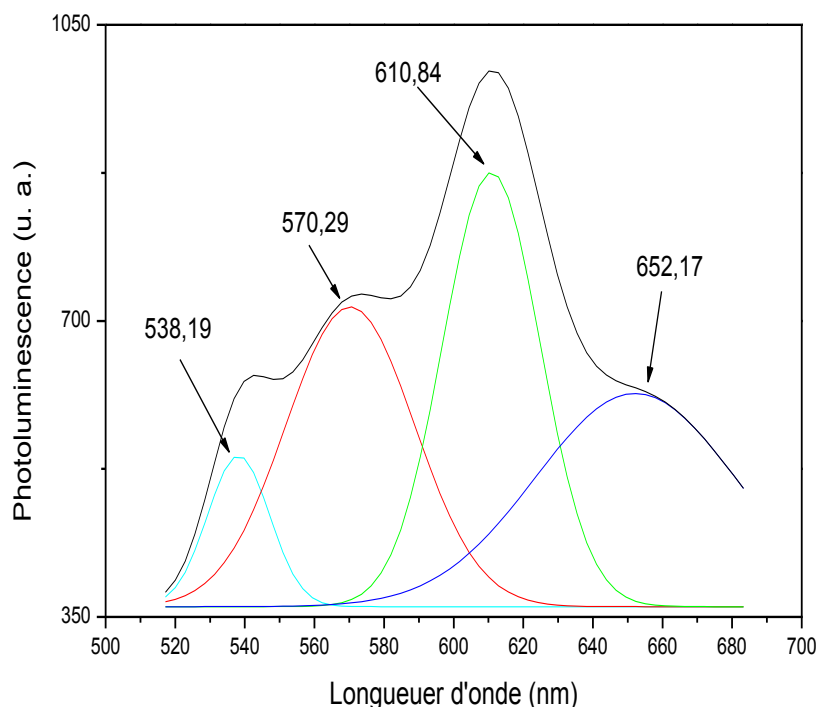


Figure 4-8: Spectre de photoluminescence de matériau composite PS/GaAs.

La bande de luminescence située à 1.89 eV (652.17 nm) est une bande relative aux transitions radiatives des excitons liés à la surface des cristallites. Ce résultat est en bon accord avec les travaux de Harada et son équipe [130] et de V. Albe [131]. Les deux autres bandes situées respectivement à 2.17 eV (570.40 nm), 2.03 eV (610.81 nm) sont attribués aux transitions impliquant des états de surface et des pièges peu profonds. En raison de rapport surface / volume, un grand nombre de liaisons non saturées ballants peut créer des pièges de surface qui influencent le signal de la photoluminescence. En plus de cela, l'intensité des pics de PL aussi marquée à 610,84 et 570,29 nm peut être expliquée par le fait que la fonction d'onde d'électron et de trou des nanocristaux de GaAs localisée et se chevauchent à proximité du site d'impuretés résultant de l'augmentation dans la recombinaison et par conséquent résulte une intensité de la luminescence élevée. [132]. On note que l'activité du polystyrène pur dans le visible et le proche ultraviolet est faible.

4.3.3 Spectre de photoluminescence d'un film nanocomposite PS/CdTe

La figure 4-9 représente le spectre de photoluminescence du composite polystyrène / nanocristaux de CdTe en fonction de l'énergie. On observe un décalage du signal de photoluminescence vers le rouge par rapport à celui de bord d'absorption. Le spectre de la photoluminescence est constitué d'une bande située à 2 eV est proche du pic excitonique cette bande est assignée à la transition bande à bande.

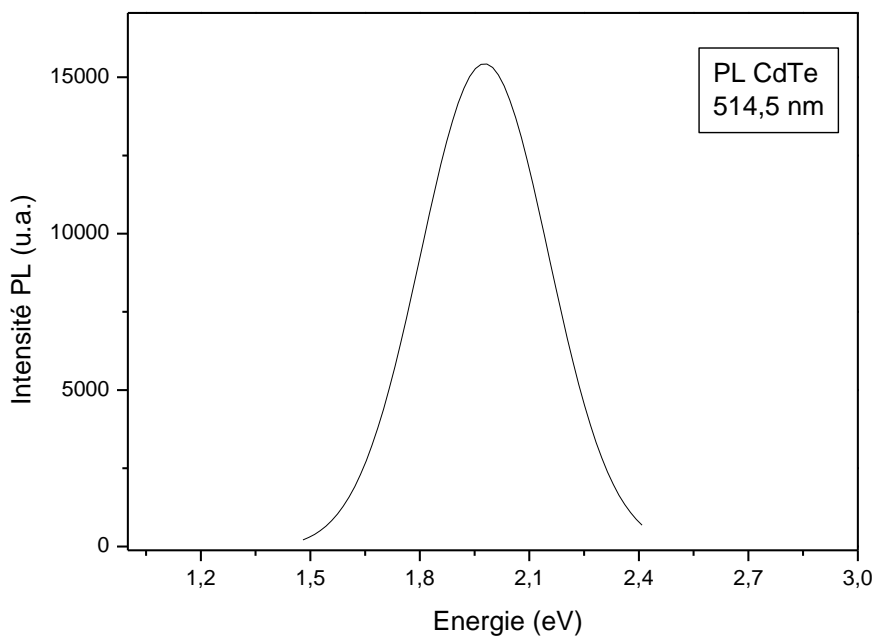


Figure 4-9: Spectre de photoluminescence de matériau composite PS/CdTe.

4.5 Conclusion

La caractérisation par absorption optique fait apparaître des bandes relatives aux cristallites de GaAs, CdTe et Cu-Pc, et confirme donc le résultat de la diffraction X concernant l'incorporation des cristallites de taille nanométrique dans la matrice de polystyrène. Ces nanomatériaux présentent un décalage vers le bleu du bord d'absorption. La photoluminescence présente des bandes d'émission dans le visible pour les nanocomposites GaAs/PS et CdTe/PS.

CONCLUSION GENERALE

Le travail de cette thèse consiste à l'élaboration et la caractérisation structurale et optique des nanocomposites GaAs/PS, CdTe/PS et Cu-Pc/PS. Le GaAs et le CdTe sont des semiconducteurs inorganiques, alors que le Cu-Pc est un semi conducteur organique. La matrice utilisée pour faire croître les nanoparticules des semiconducteurs cités ci-dessus est le polystyrène. C'est une matrice amorphe et possède un grand gap supérieur à 4 eV. Donc, c'est une matrice optiquement transparente dans le domaine spectral du visible. Elle permet donc d'étudier les propriétés optiques des cristallites des semi-conducteurs dans ce domaine. Ces nanocomposites ont été élaborés avec succès par la méthode de chimie douce. On disperse les nanocristaux des semiconducteurs (GaAs, CdTe et Cu-Pc) dans la solution du polystyrène. La solution du PS est préparée par la dissolution du polystyrène dans le chloroforme. La poudre nanocristalline de GaAs et CdTe a été préparée par la méthode de broyage par billes. Les films nanocomposites ont été déposés par la technique du spin-coating.

La DRX sur le polystyrène a confirmé le caractère amorphe de la matrice hôte. Les films des nanocomposites GaAs/PS, CdTe/PS et Cu-Pc/PS présentent des pics caractéristiques des cristallites de dopage. Pour les cristallites de GaAs et Cu-Pc, les diagrammes ont révélé que les cristallites ne présentent pas d'orientation privilégiée. Par contre pour les cristallites de CdTe, on a remarqué qu'ils possèdent une orientation préférentielle selon le plan (111). On a noté aussi que les cristallites des trois semiconducteurs incorporées dans le polystyrène ont des tailles nanométriques. Par contre, la valeur des tailles est supérieure à celle des cristallites de départ. On a assisté donc à la croissance des nanocristallites à l'intérieur du polystyrène.

La spectroscopie Raman et FTIR des nanocomposites GaAs/PS, CdTe/PS et Cu-Pc/PS ont confirmé l'incorporation des semiconducteurs dans la matrice du polystyrène par l'observation des modes de vibration propres aux GaAs, CdTe et Cu-Pc. Pour le nanocomposite GaAs/PS, le spectre Raman, en plus des pics correspondants au polystyrène, présente deux pics : le premier est assigné au phonon optique transverse (TO) et le second est attribué au phonon optique longitudinal (LO). On a noté un décalage vers les courtes longueurs d'ondes des positions des pics TO et LO de NCs de GaAs observés par rapport à celui de cristal massif de GaAs. Ce décalage est dû au confinement des phonons. Pour le nanocomposite CdTe/PS le spectre de Raman révèle la présence de deux pics l'un est due au mode optique combiné de $2LO + SO$ de NCs CdTe. Alors que le deuxième est attribué au 2^{ème} mode harmonique du phonon optique longitudinal $2LO$. Concernant le nanocomposite Cu-Pc/PS, les bandes observées de Raman et de FTIR ont été attribuées à des modes de vibrations sur la base de la symétrie de la molécule de Cu-Pc.

CONCLUSION GENERALE

Le spectre d'absorption optique de la matrice hôte pure ne présente aucune absorption dans le domaine du visible. Alors que les spectres d'absorption des nanocomposites (GaAs/PS, CdTe/PS et Cu-Pc/PS) présentent respectivement des bords et bandes d'absorption dans le domaine du visible. On a remarqué, une fois introduit dans la matrice du polystyrène, un déplacement du bord d'absorption du GaAs et CdTe vers les grandes énergies (petites longueurs d'ondes). Ce décalage du bord, dû au confinement quantique, témoigne du caractère nanométrique des tailles des cristallites de GaAs et CdTe. La valeur moyenne de taille des cristallites trouvée à partir du spectre de l'absorption UV-visible n'est pas en accord avec celle calculée à partir des diagrammes de diffraction des rayons X. Les X-ray observent principalement les grosses particules, alors que l'optique prend en compte même les plus petites particules. Le spectre d'absorption optique des films Ps/Cu-Pc a montré trois bandes d'absorption, une bande située à 718 nm et une autre située à 611 nm avec un épaulement à 645 nm connu sous le nom de Q-bande (dans la région visible), et la bande B (dans la région UV) est située à 336 nm. Dans ce nanocomposite les cristallites de la phtalocyanine de cuivre possèdent la phase β . l'élargissement et le fractionnement de la bande Q sont dus aux interactions intermoléculaires et au distorsion moléculaire. La bande Q résulte principalement de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et le couplage des moments de transition dans l'état excité doublement dégénérés de 1E_u . Le pic de grand énergie est attribué au la première transition $\pi \rightarrow \pi^*$ dans le macrocycle de la phtalocyanine et le pic de faible énergie est assigné à la deuxième transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

La caractérisation par la photoluminescence du nanocomposite GaAs/PS présente quatre bandes d'émission qui s'étale dans la région du visible. La bande proche du bord d'absorption est relative à la transition bande à bande. Les autres bandes sont dues aux différentes transitions radiatives qui existent dans le gap.

Alors que le spectre de la photoluminescence du nanocomposite CdTe/PS montre une seule bande intense d'émission située dans le domaine du visible. Cette bande est proche du bord d'absorption. Elle est assignée à la transition bande à bande.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F. Tinjoux, Thèse de doctorat, université Joseph Fourier, Grenoble I (2003).
- [2] R. Willardson, K. Beer, Semiconductors and semimetals, Academic Press. New York. Peterson, R. L. (1975).
- [3] J. S. Blakemore, J. Appl. Phys. 53 R123 (1982).
- [4] <http://fr.wikipedia.org/>
- [5] M. Nagumi, K. Nagaska, E. Kato, J. Am. Ceram. Soc, 73 [7], (1990).
- [6] L. Oudar, Nonlinear Optics: Materials and Devices, FLYTZANIS, Ed., Springer-Verlag (1986).
- [7] M. Sturge, Phys. Rev. LT7 768 (1962).
- [8] C. Kittel, Théorie quantique du solide, Dunod (1967).
- [9] A. Arnoult, Thèse de doctorat université Joseph Fourier, Grenoble I (1998).
- [10] P. Baranski, V. Klotchkov, I. Potykeritch, « électronique des semi-conducteurs », Ed. Mir Moscow (1978).
- [11] O. Halimi, Thèse de doctorat, université Mentouri, Constantine (2005).
- [12] L. Börnstein. Semiconductors, volume III/17.B. Springer, Berlin, 1999.
- [13] K.S. Ramaiah, R.D. Pilkington, A.E. Hill, R.D. Tomlinson and A.K. Bhatnagar, Mat. Chem. And Phys. 68 : 22 (2001).
- [14] A.S. Povarenkh, "Crystal chemical classification of materials", éd. New York-London (1972).
- [15] P. Riblet, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1995).
- [16] C. Kittel – Physique de l'état solide, Dunod Paris (1983).
- [17] P. Faller, Thèse de doctorat, université Louis Pasteur, Strasbourg (1993).
- [18] P.M. Kasmaier et R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 116 (1994) 9684.
- [19] M. Nakamura, Y. Morita et H. Tokumoto, Surf. Sci 113/114 (1997) 316
- [20] J. Berkowitz, J. Chem. Phys. 70 (1979) 2819 .
- [21] M. Kardos, Ber., 46 (1913) 2068.
- [22] J. Simon et J.J. André, Molecular Semiconductors, Springer Verlag, Edité par J.M. Lehn et C.W. Rees, 89 (1985).
- [23] A. Moliton, "optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants" Collection technique et scientifique des télécommunications, Springer (2003) ISBN : 2-287-00504-8.
- [24] G. Horowitz, R. Hajlaoui, R. Bourguiga et M. Hajlaoui, Synt. Met. 101, 401 (1999).
- [25] I.G. Hill. A. Kahn, Z.G. Soos et R.A. Pascal, Chem. Phys. Lett. 327, 181 (2000).
- [26] J.C. Buchholz et G.A. Somorjai, Journal of Chem. Lett. 66, 573 (1977).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [27] M.H. Hennessy, Z.G. Soos, R.A. Pascal Jr. et A. Girlando, *Chem. Phys.* 245, 199 (1999).
- [28] I.H. Campbell, T.W. Hagler, D.L. Smith et J.P. Ferraris, *Phys. Rev. Lett.* 76, 1900 (1996).
- [29] S.F. Alvarado et al., *IBM J. Res. & Dev.* 45, 89 (2001).
- [30] C.M. Fischer, M. Burghard, S. Roth et K. Klitzing, *Europhys. Lett.* 28, 129 (1994).
- [31] I.G. Hill, D. Milliron, J. Schwartz et A. Kahn, *App. Surf. Sci.* 166, 354 (2000).
- [32] H. Haug, *Quantum theory of optical and electronic properties of semiconductors*, Ed. singhaphour (1992).
- [33] V. Albe , C. Jouanin , D Bertho , *J. crystal growth* .184/185, 388 (1998).
- [34] B. Salem, thèse de doctorat INSA Lyon (2003).
- [35] Al. L. Efros and A. L. Efros, *Sov. Phys. Semicond.* 16, 772 (1982).
- [36] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* 79, 5566 (1983).
- [37] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* 80, 4403 (1984).
- [38] Y. Kayanuma, *Solid State Commun.* 59, 405 (1986).
- [39] B. Salem, thèse de doctorat INSA Lyon (2003).
- [40] A.A. Lipovskii, E.V. Kolobkova, V.D. Petrikov, *J. crystal growth* 184/185, 365 (1998).
- [41] M.A. Chamarow et al., *J. Crystal Growth* 159, 853 (1996).
- [42] L. Brus, *the journal of chemistry*, vol. 90, n° 12 (1986).
- [43] G. Ledoux, thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon (1999).
- [44] S. Carayon, thèse de doctorat Université Joseph Fourier Grenoble I (2005).
- [45] R. H. Kodama, A.E. Nash, F. E. Spada, and A.E. Berkowitz: *NATO Advanced Study Institute on Nanophase Materials*, G.C. Hadjipanayis and R.W. Siegel (eds.), Kluwer Academic Publishers: 101 (1994).
- [46] E. T. Voiles, L. S. Chumbley, Y. Han and M. Akinc: *Journal of the American Ceramic Society* 77 (12): 3273-3276 (1994).
- [47] Z. Qiao et al., *Materials Chemistry and Physics* 62 (1): 88-90 (2000).
- [48] B. Soffer, B. Mc Farland, *Applied physics letters* 10, 266 (1967).
- [49] S. Hingorani, V. Pillai, P. Kumar, M.S. Multani, D.O. Shah, *Materials Research Bulletin* 28 (12): 1303-1310 (1993).
- [50] G. Teyssedre, C. Lacabanne, *Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites* AM 3 274.
- [51] M. Fontanille, Y. Gnanou, *Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites* A 3 042.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [52] P. Heim, O. de Linares, L. Hym, Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites AM3 340.
- [53] M. Biron, Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites form. AM3 306, (1999).
- [54] O. Okay et al., Free-radical crosslinking copolymerization: effect of cyclization on diffusion-controlled termination at low conversion. *Polymer*, vol. 36, pp. 2413-2419 (1995).
- [55] E. Reynaud et al. Nanofillers in polymeric matrix: a study on silica reinforced PA6. *Polymer*, vol. 42, 8759-8768 (2001).
- [56] F. Yang, G.L. Nelson, PMMA/silica nanocomposite studies: synthesis and properties. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 91, 3844-3850 (2004).
- [57] J.W. Gilman, Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Applied Clay Science*, vol. 15, 31-49 (1999).
- [58] S.Wang et al., Preparation and characterization of flame retardant ABS/montmorillonite nanocomposite. *Applied Clay Science*, vol. 25, 49-55 (2004).
- [59] M. Knite et al. Electric and elastic properties of conductive polymeric nanocomposites on macro- and nanoscales. *Materials Science and Engineering*, vol. C19, 15-19 (2002).
- [60] M. Wan, J. Fan, Synthesis and electrical-magnetic properties of polyaniline composites. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, vol. 36, 2799-2805 (1998).
- [61] W. Zheng, et al., Sue H-J. Transport behavior of PA/expandedgraphite nanocomposites. *Polymer*, vol. 73, 6767-6773 (2002).
- [62] Y.A. Barnakov et al. Spectral dependence of Faraday rotation in magnetite-polymer nanocomposites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 65, 1005-1010 (2004).
- [63] M. Wan, J. Fan, Synthesis and Ferromagnetic properties of composites of a water-soluble polyaniline copolymer containing iron oxide. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, vol. 36, 2749-2755 (1998).
- [64] H.S. Katz, J.V. Milewski, *Handbook of fillers for plastics*; New York, (1987).
- [65] B. Riedl et al., Organic/inorganic hybrid composites prepared by polymerization compounding and controlled free radical polymerization. *Polymer*, vol. 44, pp. 1367-1375 (2003).
- [66] G. Gorrasi, M. Tortora, V. Vittoria et al., Vapor barrier properties of polycaprolactone montmorillonite nanocomposites: effect of clay dispersion. *Polymer*, vol. 44, pp. 2271-2279 (2003).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [67] Y.C. Ou, Z.Z. Yu, A.Vidal et al. Effects of alkylation of silicas on interfacial interaction and molecular motions between silicas and rubbers. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 59, 1321-1328 (1996).
- [68] E. Petrovica, R. Knight, L.S. Schadler et al. Nylon 11/silica nanocomposite coatings applied by the HVOF process. I. Microstructure and morphology. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 77, 1684-1699 (2000).
- [69] J.W. Cho, D.R. Paul, Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. *Polymer*, vol. 42, 1083-1094 (2001).
- [70] G. Lagaly, Introduction: from clay mineral-polymer interactions to clay mineral-polymer nanocomposites. *Applied Clay Science*, vol. 15, 1-9 (1999).
- [71] P.C. LeBaron, Z. Wang, T.J. Pinnavaia, Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied Clay Science*, vol. 15, 11-29 (1999).
- [72] N. Moussaif, G. Groeninckx, Nanocomposites based on layered silicate and miscible PVDF/PMMA blends: melt preparation, nanophase morphology and rheological behaviour. *Polymer*, vol. 44, 7899-7906 (2003).
- [73] F. Bauer, V. Sauerland, H.J. Glasel et al., Preparation of scratch and abrasion resistant polymeric nanocomposites by monomer grafting onto nanoparticles, 3 Effect of filler particles and grafting agents. *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 287, 546-552 (2002).
- [74] V.A. Soloukhin, W. Posthumus, J.C.M. Brokken-Zijp et al., Mechanical properties of silica-(meth)acrylate hybrid coatings on polycarbonate substrate. *Polymer*, vol. 43, 6169-6181 (2002).
- [75] P. Hajji, L. David, J.F. Gerard et al., Synthesis, structure, and morphology of polymer-silica hybrid nanocomposites based on hydroxyethyl methacrylate. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, vol. 37, 3172-3187 (1999).
- [76] C.J.T. Landry, B.K. Coltrain, M.R. Landry et al., Poly(vinyl acetate)/silica filled materials : materials properties of in situ vs fumed silica particles. *Macromolecules*, vol. 26, 3702-3712 (1993).
- [77] J.E. Mark, Ceramic-reinforced polymers and polymer-modified ceramics. *Polymer Engineering and Science*, vol. 36, n°24, 2905-2920 (1996).
- [78] L. Matejka, K. Dusek, J. Plestil et al. Formation and structure of the epoxy-silica hybrids. *Polymer*, vol. 40, 171-181 (1998).
- [79] B.M. Novak, C. Davies, "Inverse" organic-inorganic composite materials. 2. Free-radical routes into nonshrinking sol-gel composites. *Macromolecules*, vol. 24, 5481-5483 (1991).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [80] A. D. Pomogailo, Hybrid polymer-inorganic nanocomposites. *Russian Chemical Reviews*, vol. 69, n°1, 53-80 (2000).
- [81] G. Kickelbick, Concept for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale. *Progress in Polymer Science*, vol. 28, 83-114 (2003).
- [82] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing*, Academic Press, San Diego (1990).
- [83] M. Yoshimura, J. Livage, Soft processing for advanced inorganic materials, *Material Research Society Bulletin*, 25 (2000).
- [84] E. Bornside, C.W. Macosko, L.E. Scriven, *J. Imaging Technol.* 13, 122 (1987).
- [85] D. Meyerhofer, *J. of Appl. Phys.* 49, 3993 (1978).
- [86] S. Lalitha, S.Zh. Karazhanov, P. Ravindran, S. Senthilarasu, R. Sathyamoorthy, J. Janabergenov, *Physica B* 387 (2007) 227–238
- [87] O. Berger, W.J. Fischer, B. Adolphi, S. Tierbach, V. Melev, J. Schrieber, *J. Mater. Sci: Mater. Electron* 11, .331(2000).
- [88] M. Abkowitz, I. Chen, J.H. Sharp, *J. Chem. Phys.* 48, 4561(1968).
- [89] R. Resel, M. Ottmar, M. Hanack, J. Keckes, G. Leising, *J. Mater. Res.* 15, 934 (2000).
- [90] W.Y. Tong, A.B. Djurisic, A.M.C. Ng, W.K. Chan, *Thin Solid Films*, 515, 5270-5274 (2007).
- [91] A.A. Demidenko, A.A. Dunaev, S.N. Kolesnikova and I.A. Mironov *Vysokochist.Veshchestva* 1: 103– 109 (1991).
- [92] Z. Qiao, Y. Xie, Y. Qian and Y. Zhu: *Materials Chemistry and Physics* 62 (1): 88-90 (2000).
- [93] H.M. Manasevit and W. I. Simpson: *J. Electrochem. Soc.* 118 (4): 644– 651 (1971).
- [94] P. Machac, V. Machovic, *Microelectronic Engineering.* 71, 177–181 (2004).
- [95] A.M. Mintairov, P.A. Blagnov, V.G. Melehin, N.N. Faleev, *Phy. Rev. B (Condens. Matter)*. 56, 15836-15841 (1997).
- [96] G. Lu, H. An, Y. Chen, J. Huang, B. Xiang, Q. Zhao, D. Yu and W. Du: *Journal of Crystal Growth* 247: 530-535 (2005).
- [97] N. Sankar and K. Ramachandran: *Bulletin of Materials Science* 25 (4): 329-334 (2002).
- [98] S. Zangoie, M. Schubert, T.E. Tiwald, J.A. Woollam, *J. Mater. Res.* 16, 5 (2001).
- [99] D.J. Lockwood , P. Schmuki, H.J. Labbé, J.W. Fraser, *Physica E* 4, 102-110 (1999).
- [100] S. Chun, K. Han, J. Shin, H. Lee, Donghwan Kim, *Microelectronic Engineering* 87 2097–2102 (2010).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [101] A. M. de Paula, L. C. Barbosa, C. H. B. Cruz, O. L. Alves, J. A. Sanjurjo et al. *Appl. Phys. Lett.* 69, 357 (1996).
- [102] O. A. Fedyaeva et al. *Russian Journal of Physical Chemistry A.* 85, 5 (2011).
- [103] C. Brown, *J. Chem. Soc. A*, 2488 (1968).
- [104] T. Basova, B. Kolesov, *J. Struct. Chem.* 41, 770 (2000).
- [105] T. HAURE, thèse de doctorat, Université de LIMOGES, (2003).
- [106] A.M. Botelho do Rego, M. Rei Vilar, J. Lopes da Silva, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 85, 81- 91 (1997).
- [107] S.Singh, S.K. Tripathi, G.S.S. Saini, *Materials Chemistry and Physics* 112, 793–797 (2008).
- [108] S. Singh, S.K. Tripathi, G.S.S. Saini, *Spectrochimica Acta Part A* 69, 619- 623 (2008).
- [109] M. N. Vladyko, V. I. Dernovskii and V. A. Tatarchenko: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg.Mater.* 22 (2): 208– 210 (1986).
- [110] M. D. Shirk and P. A. Molian: *Journal of Laser Applications* 10: 18-28 (1998).
- [111] D.T.J. Hurle et J.B. Mullin, *Crystal Growth a Tutoriel Approach*, N. Holland (1979).
- [112] P.Q. Zhao, X.L. Wu, J.Y. Fan, Paul K. Chuc, G.G. Siu, *Scripta Materialia*, Vol. 55 (2006).
- [113] J. Nayak, S.N. Sahu, S. Nozaki, *Applied Surface Science.* 252, 2867–2874 (2006).
- [114] P. Nandakumar, Y.V.G.S. Murty, C. Vijayan, *J. Appl. Phys.* 91 (3) 1509 (2002).
- [115] D.U. Saenger, *Phys. Rev. B* 54, 14604 (1996).
- [116] J. Nakay, S.N. Sahu, *Applied Surface Science.* 182, 407 - 412 (2001).
- [117] L. Rogach, *Materials Science and Engineering B*69–70, 435–440 (2000).
- [118] A. Bensouici, thèse de doctorat, Université Mentouri-constantine (2009).
- [119] Frédéric CHANDEZON et Peter REISS, *Techniques de l'ingénieur - RE 22-1* (2004).
- [120] Kumar G, Thomas J, George N, Radkahrishnann P. *Phys Chem Glass*;41:89 (2000).
- [121] A. B. Djuricic, C. Y. Kwong, T. W. Law, W. L. Guo, E. H. Li, Z. T. Liu, H. S. Kwok, L. S. M. Lam, W. K. Chan, *Opt. Commun.* 205, 155 (2002).
- [122] H. Xia, M. Nogami, *Opt. Mater.* 15, 93 (2000).
- [123] Y. Chen, N. He, J.J. Doyle, Y. Liu, X. Zhuang, W.J. Blau, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 189, 414 (2007).
- [124] M.C. Larciprete, S. Mangialardo, A. Belardini, C. Sibilia, M. Bertolotti, *J. Appl. Phys.* 104, 073109 (2008).
- [125] U. Kürüma, T. Ceyhan, A. Elmali, Ö. Bekaroglu, *Optics Communications* 282, 2426–2430 (2009).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [126] A.A.M. Farag, Optics and Laser Technology, 39, 728- 732 (2007).
- [127] A. M. Zykov, N. D. Roenkov and S. N. Solovév : Leningrad : 34– 35 (1989).
- [128] S. Lee, D. Wook Shin, W. Mok Kim, B. Cheong, T. Sung Lee and K. Seok Lee, Thin Solid Films 514 296– 301(2006).
- [129] J. Nakay, S.N. Sahu, Applied Surface Science. 182, 407 - 412 (2001).
- [130] Y. Harada, H. Condo, N. Ichimura, S. Hachimoto, J. lumin 87-89, 405 (2000).
- [131] V. Albe, thèse doctorat, Université Montpellier II , (1997).
- [132] R.N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hang, A. Nurmikko, Phys. Rev. Lett. 72, 4116 (1994).

PUBLICATIONS

1-« Structural and optical studies of GaAs nanocrystals embedded into polymer host ».

N. TOUKA, B. BOUDINE, O. HALIMI, M. SEBAIS, OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS – RAPID COMMUNICATIONS Vol. 6, No. 5-6, May - June 2012, p. 583 – 586.

2- “Copper phthalocyanine nanocrystals embedded into polymer host: Preparation and structural characterization »

N. Touka, H. Benelmadjat, B. Boudine, O. Halimi, M. Sebais, article in press, Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences (Elsevier) (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaubas.2012.03.002>.

3- "Study of structural and optical properties of Sb doped ZnO thin films deposited by spin coating method".

H. Benelmadjat , N. Touka, B. Harieche, B. Boudine, O. Halimi, M. Sebais, Optical Materials 32, 764–767 (2010).

4- "CARACTERISATION DE MATERIAUX COMPOSITES POLYSTYRENE / NANOCRISTAUX DE GaAs PAR SPECTROSCOPIE RAMAN"

N. Touka, H. Benelmadjat, B. Harieche, B. Boudine, O. Halimi et M. Sebais, Proceedings of 3rd National Conference on Radiation and their Applications, May 26-28, 2009 Algiers.

5- "PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ZNO THIN FILMS"

H. Benelmadjat, N. Touka, B. Boudine, O. Halimi, M. Sebais, Proceedings of 3rd National Conference on Radiation and their Applications, May 26-28, 2009 Algiers.

COMMUNICATIONS

1-“Effect of solid polymer matrix on structural and optical properties of copper phthalocyanine nanocrystals”

N.Touka, B. Boudine, O. Halimi and M. Sebais, 12th INTERNATIONAL CONFERENCE ON CLEAN ENERGY (ICCE 2012), Xi’an Jiaotong University, Xi’an, China (2012).

2 -"Synthesis of Copper phthalocyanine Thin Films by Spin Coating Methods".

N.Touka, B. Harieche H. Benelmadjat, B. Boudine, O. Halimi et M. Sebais, International Conference on New Material Design Technology For the Next Generation of Performed Components“NMDT-NGPC 2009”, Nuclear Research Centre of Algiers – ALGIERS, (2009).

3 -" Synthesis, Structural and Optical Study of CdS/PS Composite Films".

B. Harieche, H. Benelmadjat, N.Touka, B. Boudine, M. Sebais et O. Halimi, International Conference on New Material Design Technology For the Next Generation of Performed Components“NMDT-NGPC 2009”, Nuclear Research Centre of Algiers – ALGIERS, (2009).

4 -" Study of Structural and Optical Properties of Sb Doped ZnO thin films Deposited by Spin Coating method".

PUBLICATIONS ET CONFERENCES

H. Benelmadjat, **N.Touka**, B. Harieche, B. Boudine, O. Halimi et M. Sebais, International Conference on New Material Design Technology for the Next Generation of Performed Components "NMDT-NGPC 2009", Nuclear Research Centre of Algiers – ALGIERS, (2009).

5 -" Caractérisation de Matériaux Composites Polystyrène / Nanocristaux de GaAs par SPECTROSCOPIE RAMAN".

N.Touka, H. Benelmadjat, B. Harieche, B. Boudine, O. Halimi et M. Sebais, Third National Conference on Radiation and their Applications "CNRA'09" ALGIERS (2009).

6 -" Elaboration et Caractérisation de Films Minces de ZnO".

H. Benelmadjat, **N.Touka**, B. Boudine, O. Halimi et M. Sebais, Third National Conference on Radiation and their Applications "CNRA'09" ALGIERS (2009).

7- "Thin Films of Copper Phthalocyanine for Photovoltaic Applications".

N.Touka, B. Harieche, H. Benelmadjat, B. Boudine, O. Halimi et M. Sebais, International workshop on renewable energy and their applications "WIERA'2009" University of Bejaia, (2009).

8 -"Élaboration de Matériau Composite Polystyrène (PS) / Nanocristaux GaAs : Propriétés Optiques".

N.Touka, H. Benelmadjat, B. Harieche, B. Boudine, O. Halimi, M. Sebais et Z. Ouili, International Conference on Optics "ICO' 2008", Ferhat Abbas University, Setif Algeria (2008).

9 -"Etude Structurale et Optique des Matériaux Composites Polystyrène(PS) / Nanocristaux GaAs".

N.Touka, H. Benelmadjat, B. Harieche, B. Boudine, O. Halimi, M. Sebais et Z. Ouili, International Conference on Optics Photonics and their Applications "ICOPA'08", Université des sciences et de la technologie U.S.T.H.B (2008).

ملخص

أشباه الموصلات النانوبلورية مزروعة في مضيف البوليمر : دراسة الخواص البصرية

هذه الأطروحة ركزت على تحضير و دراسة الخصائص البنيوية والبصرية للمركبات النانومترية. وقد تم تحضير هذه المركبات النانوبلورية بنجاح باستعمال طريقة المحلول الغروي. قمنا بتحضير أفلام رقيقة للمركبات النانوبلورية بطريقة الطرد المركزي. تم تحديد خصائص هذه الأفلام بعدة طرق، فبيانات حيود الأشعة السينية أكدت على توزع بلورات GaAs، CdTe و CuPc في المصفوفة و استطعنا من خلالها تحديد بنيتها البلورية كما أن هذه البيانات أظهرت بالنسبة للبلورات لزرنيخيد الغاليوم و لصبغة النحاس اثنين من قمم و هذا يعني أن هذه البلورات موجهة بشكل عشوائي، وبالنسبة لبيانات الخاصة ببلورات تلوريد الكاديوم كشفت قمة واحدة تشير إلى أن بلورات تلوريد الكاديوم لديها اتجاه مفضل في المستوي (111). تحليل قياسات مطيافية رامان و مطيافية الأشعة تحت الحمراء أعطت لنا عصابات أسندت إلى الطاقة الصوتية الخاصة بكل طيف و ذلك بالاعتماد على خصائص التناظر. المصفوفة ليس لديها أي امتصاص في المجال المرئي والقريب من الأشعة فوق البنفسجية، في حين و عند التطعيم تظهر عصابات امتصاص تميز أشباه الموصلات مع ملاحظة إزاحة حافة الامتصاص نحو الطاقات العالية مقارنة مع أشباه الموصلات الصلبة. هذا الإنزياح نحو الطاقات العالية راجع للحصر الكوانتي الناتج عن تقليص حجم الحبيبات البلورية ل GaAs و CdTe. طيف الامتصاص للعينه CuPc/PS أظهرت أن بلورات صبغة النحاس ذات بنية من النوع β ، قد تدخل هذه البنية في تحسين أداء الخلايا الكهروضوئية العضوية. قياس الانبعاث الضوئي أظهر وجود عصابات انبعاث في المجال المرئي بسبب التحولات الإشعاعية من أصول مختلفة: أ (الانبعاث الإكستوني ب) الانبعاث بسبب مواقع الفخ. إن النشاط الضوئي المشاهد للعينات يمكن أن يؤدي إلى تطبيقات في المجالات الإلكترونية الضوئية.

الكلمات المفتاحية: المركبات النانومترية، امتصاص، الحصر الكوانتي، الانبعاث الضوئي، النشاط الضوئي.

Abstract

Nano-crystals semiconductor dispersed in matrixes a wide band gap: study of optical properties

In this thesis we focused on the elaboration, structural and optical characterization of nanocomposites GaAs / PS, CdTe / PS and Cu-Pc/PS. These nanocomposites have been successfully prepared by the method of colloidal solution. A colloidal solution of polystyrene (PS) in which NCs of GaAs, CdTe and Cu-Pc were dispersed was used to deposit thin films using the technique of spin-coating. XRD of nanocomposites show peaks characteristic of NCs doping. observation of two peaks in GaAs / PS and Cu-Pc/PS spectra indicating that the NCs GaAs and NCs Cu-Pc are randomly oriented, the XRD spectrum of NCs CdTe revealed a single peak indicates that the CdTe NCs have a preferred orientation in the (111) plane. The study of XRD spectra used to define the crystal structures of the crystallites dispersed in the PS matrix and to calculate the crystal size. Raman spectroscopy and FTIR characterization of nanocomposites have allowed us to identify specific modes of vibration of GaAs, CdTe and Cu-Pc NCs. Optical characterization of materials elaborated showed a significant difference between the spectrum of pure matrix and matrix doped. The pure matrix has substantially no absorption in the visible and near ultraviolet, while after the doping has absorption characterized by the appearance of absorption bands and an absorption edge shifted to high energies compared to the semiconductor bulk. The shift of the absorption edge is due to quantum confinement effect induced by the reduction of the size of the GaAs and CdTe NCs which was estimated by the model of the effective mass approximation to a few nanometers. The optical absorption spectrum of the film Ps / Cu-Pc confirmed that the copper phthalocyanine NCs are as β -phase, this structure can optionally enter in improving the performance of organic photovoltaic cells. Characterization by photoluminescence shows a broad emission band that extends from 400 to 800 nm, which is the sum of several bands due to radiative transitions of different origins: a) Excitonic emission. b) Emission due to the trap sites. The nanocomposites elaborated exhibit relatively intense luminescence in the visible range and therefore it is material that can potentially be used in manufacturing of components for optical systems active in this area.

Key words: Polystyrene ; Nano-crystals ; Nanocomposites ; Optical absorption ; Quantum confinement ; Raman spectroscopy and FTIR and Photoluminescence.

Résumé

Dispersion des nano-cristaux semi conducteurs dans des matrices à large bande interdite : Etude propriétés optiques

Le travail de cette thèse a porté sur l'élaboration ainsi que la caractérisation structurale et optique des nanocomposites : GaAs/PS, CdTe/PS et Cu-Pc/PS. Ces nanocomposites ont été élaboré avec succès par la méthode de solution colloïdale. Une solution colloïdale du PS dans laquelle ont été dispersées des NCs de GaAs, CdTe et Cu-Pc a été utilisée pour le dépôt des films minces selon la technique du spin-coating. La DRX des nanocomposites présentent des pics caractérisent les NCs de dopage. Pour les NCs-GaAs et NCs-CuPc l'observation de deux pics indique que les NCs-GaAs et de CuPc sont orientées de façon aléatoire, le spectre de DRX des NCs-CdTe révèle un seul pic indique que les NCs de CdTe ont une orientation préférentielle dans le plan (111). L'étude des spectres de DRX permettent de définir les structures cristallins des cristallites dispersées dans la matrice de PS, de calculer la taille de cristaux. Les résultats de la caractérisation par la spectroscopie Raman et FTIR des nanocomposites nous ont permis d'identifier des modes de vibration propres à NCs. La caractérisation optique des matériaux élaborés a permis de constater une différence importante entre le spectre de matrice pure et ce de matrice dopée. La matrice pure ne présente pratiquement aucune absorption dans le domaine du visible et proche ultraviolet, alors qu'après le dopage présente une absorption caractérisée par l'apparition de bandes d'absorption et un seuil d'absorption décalé vers les hautes énergies par rapport à celui des semi-conducteurs massifs. Le décalage du seuil d'absorption est dû au confinement quantique induit par l'effet de réduction de la taille des NCs de GaAs et CdTe; laquelle a été estimée par le modèle de l'approximation de la masse effective à quelques nanomètres. Le spectre d'absorption optique des films Ps/Cu-Pc a montré que les NCs CuPc sont sous forme de β -phase, cette structure peut éventuellement entrer dans l'amélioration de la performance photovoltaïque organique. La caractérisation par la photoluminescence montre une large bande d'émission qui s'étale de 400 à 800 nm et qui est la somme de plusieurs bandes dues à des transitions radiatives d'origines différentes. Les nanocomposites élaborés présentent une luminescence assez intense dans le domaine du visible et donc c'est des matériaux qui peuvent éventuellement entrer dans la fabrication de composants pour les systèmes optiques opérant dans ce domaine.

Mots clés : Polystyrène ; Nanocristaux ; Nanocomposites; Absorption optique ; Confinement quantique ; DRX ; Raman et FTIR ; Photoluminescence.