

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE**  
**FACULTE DES SCIENCES EXACTES**  
**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre :.....

Série :.....

**THESE**

Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat Es-Sciences en

**PHYSIQUE**

OPTION

CRISTALLOGRAPHIE

**THEME**

***ELABORATION ET CARACTERISATION DES MATRICES DOPEES PAR  
DES AGREGATS DES SEMI-CONDUCTEURS***

**Par : *HARIECHE BARKAHOUM***

**Soutenue le : 28 / 06 /2012**

**Devant le jury :**

Président:	M. SEBAIS	Prof.	Université Mentouri-Constantine
Rapporteur :	B. BOUDINE	Prof.	Université Mentouri-Constantine
Examineurs :	O. HALIMI	Prof.	Université Mentouri-Constantine
	A. NOURI	Prof.	Université Larbi Ben M'hidi-OEB
	M. ZAABAT	Prof.	Université Larbi Ben M'hidi-OEB
	A. CHELOUCHE	M.C.A	Université A. Mira-Bejaia

## Remercîments

*Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de Cristallographie du département de physique, faculté des sciences exactes, université Mentouri - Constantine, sous la direction de Monsieur le professeur B .BOUDINE professeur à l'université Mentouri. Ses compétences, ses grandes qualités scientifiques et humaines, Sa disponibilité et son grand sens physique m'ont largement aidé à réaliser ce travail et je lui exprime ici ma sincère reconnaissance.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur M. SEBAIS, Professeur à l'université Mentouri - Constantine, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de soutenance de cette thèse mais aussi de son aide précieuse. Mes sincères remerciements sont adressés à Mme O. HALIMI, Professeur à l'université Mentouri - Constantine, pour avoir accepté de juger mon travail.*

*Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait messieurs A. NOURI, M. ZAABAT et A. CHELOUCHE en acceptant d'examiner ce travail. Qu'ils trouvent ici tous mes remerciements distingués.*

*Je voudrais exprimer mes remerciements à tous les membres de laboratoire de cristallographie » et surtout à N. TOUKA et N. HAMDOUNI.*

*Je dédie cette thèse à :*

*Mes Parents,*

*Mes chères frères et sœurs,*

*Mes Nièces et neveux,*

*Et à la mémoire de ma très chère amie Fouzia*

**SOMMAIRE****INTRODUCTION GENERALE** : ..... 1**CHAPITRE I: LES MATERIAUX LUMINESCENTS**

I-1 : Introduction : ..... 4

I-2 Les matériaux luminescents : ..... 4

I-2-1 Les matériaux nanostructurés : ..... 5

I-2-1-1 Définition et classification des nanomatériaux : ..... 5

I-2-1-2 Propriétés spécifiques des nanomatériaux : ..... 6

I-2-2 Les nanomatériaux semi-conducteurs II-VI : ..... 7

I-2-2-1 Le sulfure de Cadmium : ..... 7

I-2-2-2 Les excitons dans les semi-conducteurs : ..... 9

I-2-3 Effets de confinement quantique sur quelques propriétés physiques des semi-conducteurs II-VI : ..... 10

I-2-3-1 Effet sur les propriétés structurales : ..... 10

I-2-3-2 Influence de la matrice hôte : ..... 10

I-2-3-3 L'effet sur les propriétés électroniques: ..... 11

I-2-3-4 Effet sur les propriétés optiques : ..... 14

I-2-3-5 Effet de taille sur les propriétés thermiques : ..... 17

I-2-4 Les points quantiques: ..... 17

I-2-4-1 Histoire des points quantiques : ..... 18

I-2-4-2 Les points quantiques de sulfure de cadmium, propriétés optiques et application:  
..... 18

I-2-5 Les semi-conducteurs organiques: ..... 19

I-2-5-1 types de semi-conducteurs organiques: ..... 19

I-2-5-2 Les excitons dans les semi-conducteurs organiques : ..... 22

I-2-5-3 Diagramme énergétique : ..... 24

I-2-5-4 Le Pérylène : ..... 25

I-2-6 Différence entre semi-conducteur organique et semi-conducteur inorganique :.....	27
--	----

## **CHAPITRE II: ELABORATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION**

II-1 Introduction : .....	29
II-2 Classification des techniques de synthèse des nanoparticules : .....	30
II-2-1 Synthèse de nanoparticules par voie physique : .....	30
II-2-1-1 Condensation de nanoparticules sous gaz neutre : .....	30
II-2-1-2 La pyrolyse LASER : .....	32
II-2-1-3 Synthèse de nanoparticules à base de flamme : .....	33
II-2-1-4 Plasma thermique : .....	34
II-2-1- 5 Micro-ondes : .....	35
II-2-1-6 Irradiation ionique/électronique : .....	35
II-2-1-7 Recuit à basse température de phases amorphes « massives » : .....	36
II-2-2 Méthodes chimiques : .....	37
II-2-2-1 Formation de nanoparticules par réaction en milieu liquide : .....	37
II-2-2-2 Formation de nanoparticules par réaction en milieu solide : .....	37
II-2-2-3 Techniques sol-gel : .....	38
II-2-2-4 Elaboration par implantation ionique : .....	38
II-2-2-5 Fluide supercritique avec réaction chimique : .....	38
II-2-3 Méthodes mécaniques : .....	39
II-2-3-1 Le broyage mécanique: .....	40
II-2-3-2 La mécanosynthèse : .....	41
II-2-3-3 Consolidation et densification : .....	42
II-3 Traitement des composites nanoparticules/polymère : .....	43
II-3-1 Mélange direct: .....	44
II-3-1-1 Mélange dont les phases sont distinctes : .....	44
II-3-1-2 Mélange en solution : .....	44
II-3-2 Polymérisation In-situ: .....	44

II-3-3 Le traitement des particules In-Situ : .....	45
II-3-3-1 Composites Céramique/polymère : .....	45
II-3-3-2 Composites métal/polymère : .....	46
II-4 Elaboration et techniques de caractérisation : .....	46
II-4-1 Préparation des poudres nanocristallines du CdS : .....	46
II-4-2 Etapes expérimentales de préparation des couches minces des nanocomposites de CdS/PMMA, CdS/PS, Pe/PMMA et Pe/PS:.....	47
II-4-2-1 Dispersion des particules dans le polymère: .....	47
II-4-2-2 Nettoyage des substrats : .....	49
II-4-2-3 Le dépôt des films minces par Spin-Coating : .....	49
II-4-2-4 L'obtention des échantillons des nanocomposites CdS/PS, CdS/PMMA, Pe/PS et Pe/PMMA : .....	50
II-5 : Techniques de Caractérisation utilisées: .....	54
II-5-1 Diffraction des rayons X : .....	54
II-5-2 : spectroscopie RAMAN : .....	56
II-5-3 Spectrométrie Photoélectrons X : .....	58
II-5-4: Microscope électronique à balayage(MEB) : .....	58
II-5-5 : Spectroscopie Infrarouge : .....	59
II-5-6 : Spectrophotomètre UV- visible : .....	60
II-5-7 : Spectrofluoromètre : .....	61

### **CHAPITRE III : CARACTERISATION STRUCTURALE ET OPTIQUE DES FILMS MINCES DES COMPOSITES INORG/ORG**

III-1 Introduction : .....	64
III-2 Caractérisation structurale des échantillons INORG/ORG : .....	64
III-2-1 Microscopie à Balayage de la poudre nanocristalline duCdS utilisées pour le dopage : .....	64
III-2-2 Diffraction des RX de la poudre nanocristalline duCdS utilisées pour le dopage : ..	65

III-2-3 Caractérisation par diffraction des RX des films minces des matrices pures (polystyrène et PMMA) : .....	67
III-2-4 Caractérisation par spectrométrie Raman des matrices pures : .....	69
III-2-5 Caractérisation structurale des films composites CdS/PS et CdS/PMMA : .....	70
III-2-5-1 Microscopie électronique à balayage des films composites CdS/PS et CdS/PMMA : .....	70
III-2-5-2 Caractérisation par diffraction des RX des films composites CdS/PS et CdS/PMMA : .....	72
III-2-5-3 Caractérisation par spectroscopie Raman des films composites CdS/PS et CdS/PMMA: .....	75
III-2-5-4 Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge : .....	77
III-2-5-5 Caractérisation par Spectrométrie de Photoélectrons X: .....	78
III-3 Caractérisation optique des échantillons INORG/ORG : .....	82
III-3-1 Caractérisation par absorption optique des échantillons élaborés : .....	82
III-3-1-1 Le spectre de densité optique du polystyrène pur : .....	82
III-3-1-2 Spectre de densité optique du film mince du nanocomposite CdS/PS : .....	84
III-3-1-3 Le spectre d'absorption optique du PMMA pur : .....	87
III-3-1-4 Spectre d'absorption optique du film nanocomposite CdS/PMMA : .....	89
III-3-2 Estimation de taille : .....	92
III-3-3 caractérisation par photoluminescence des échantillons élaborés : .....	93
III-3-3-1 Spectre de photoluminescence des nanocristaux du CdS dispersés dans un film du polystyrène : .....	93
III-3-3-2 Spectre de photoluminescence des nanocristaux de CdS dispersés dans un film du PMMA : .....	97
III-4 Conclusion : .....	99
<b>CHAPITRE III : CARACTERISATION STRUCTURALE ET OPTIQUE DES FILMS MINCES DES COMPOSITES ORG/ORG</b>	
IV-1 Introduction: .....	101

IV-2 Caractérisation par diffraction des RX des films minces des composites ORG/ORG :	102
IV-2-1 Diagramme de diffraction des RX de la poudre du Pérylène : .....	102
IV-2-2 Diagramme de diffraction des RX du film composite Pérylène/Polystyrène : .....	104
IV-2-3 Diagramme de diffraction des RX du film composite Pe/PMMA: .....	104
IV-3 Caractérisation par spectroscopie infrarouge :	105
IV-4 Spectrophotométrie UV-visibles des composite org/org: .....	106
IV-4-1 Densité optique du film composite Pe/PS : .....	106
IV-4-2 Densité optique du film composite Pe/PMMA : .....	108
IV-5 Caractérisation par Fluorométrie :	109
IV-5-1 Spectres de photoluminescence du film mince Pe/PS .....	109
IV-5-2 Spectres de photoluminescence du film mince Pe/PMMA : .....	111
IV-6 Caractérisation par Spectrométrie de Photoélectrons X des films minces des composites Pe/PS et Pe/PMMA: .....	113
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	<b>115</b>
<b>REFERENCES</b> .....	<b>117</b>

## **Introduction générale :**

Ces dernières années, un fort engouement s'est développé pour tout ce qui touche aux "nanotechnologies". Les matériaux et composants nanométriques sont généralement obtenus de deux manières différentes. La première descendante, dite Top-down, elle consiste à miniaturiser par les moyens de réduction de taille des dispositifs existants. Cette approche est bien expliquée par Richard Feynman qu'il a présenté une conférence en 1959, intitulée "there is plenty of room at the bottom" [1]. La deuxième, dite approche ascendante ou bottom-up, consiste à assembler des briques élémentaires (atomes, molécules...) afin d'obtenir des nano-objets artificiels exploitables pour leurs propriétés. Il est ainsi possible de synthétiser des nanoparticules, c'est-à-dire des assemblages d'une centaine d'atomes. Cette dernière approche est semblable à celle de Jean-Marie Lehn [2].

Depuis les années 90, la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique connaît un progrès considérable grâce aux nouvelles méthodes de synthèse mises en œuvre, il est actuellement possible d'élaborer diverses architectures (atomiques ou moléculaires) présentant au moins une dimension nanométrique (nanostructures, nanotubes, nanoparticules...). Les propriétés physiques et chimiques des nanomatériaux peuvent différer considérablement de ceux de la molécule ou des matériaux massifs de la même composition chimique.

Le contrôle approprié des propriétés et la réponse de nanostructures peuvent conduire à des dispositifs et des technologies nouvelles [3,4]. L'intérêt croissant accordé à ce type de matériaux se justifie par le fait que ces derniers manifestent.

Les nanomatériaux semi-conducteurs sont parmi les plus convoités pour leurs propriétés électroniques mais surtout pour leurs propriétés optiques qui sont fortement influencées par la réduction importante de la taille. La très faible taille des cristallites semi-conductrices induit un confinement et par conséquent une augmentation et une discrétisation des niveaux d'énergie du gap du semi-conducteur nanocristallin. Ces modifications peuvent être ajustées par le contrôle de la taille des cristallites et de la structure cristallographique [5].

La taille très petite des nanocristallites exige un certain support pour pouvoir les caractériser et étudier leurs propriétés. Différents types de supports ont déjà été utilisés tels

que les substrats et les matrices solides amorphes ou cristallines [6]. La taille des nanocristallites est le facteur principal dans la détermination de leurs propriétés.

Cet effet est connu depuis bien longtemps; mais il fallait attendre Michael Faraday qui, en 1856, fût le premier à étudier la dépendance entre la taille des particules et les propriétés physiques de la matière [7,8]. Plusieurs décennies plus tard, en 1926, la première expérience était publiée démontrant cette dépendance entre la taille et les propriétés fondamentales des matériaux et notamment pour les semi-conducteurs [9]. Il fût montré que l'absorption et l'émission du semi-conducteur CdS se déplaçaient vers les faibles longueurs d'onde pour des petits cristaux.

Depuis quelques années, la recherche dans le domaine des dispositifs électroluminescents organiques (OLED) s'est considérablement accélérée. Les matériaux organiques semi-conducteurs font l'objet d'un intérêt croissant dans l'industrie. 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 [10]. Néanmoins, pour pouvoir concurrencer les dispositifs existants, les dispositifs organiques doivent réaliser des performances équivalentes pour des coûts de fabrication moindres. Le développement ces dernières années de l'électronique organique a ouvert de nouveaux marchés. Selon une étude de Nano Markets les ventes mondiales de matériaux électroniques organiques devraient atteindre 15,8 milliards de dollars en 2015 [11]. Le marché serait alors partagé entre trois applications principales : l'identification radiofréquence, le rétroéclairage d'écrans, ainsi que l'affichage et l'éclairage à OLED. Ces trois applications représenteraient à elles seules 80% du marché de l'électronique organique en 2015.

L'incorporation des cristallites de semi-conducteurs dans des matrices à larges bandes interdites tel que : les verres [12,13,14,15], le polystyrène [16,17,18,19] a 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. Ces caractéristiques ont été utilisées

pour élaborer des matériaux optoélectroniques dont les performances surpasseraient celles des systèmes électroniques disponibles à présent.

Nous avons entrepris le présent travail qui consiste à élaborer et à caractériser des nanocomposites à base des semi-conducteurs à grand gap CdS et le Pérylène (Pe). Les polymères organique polystyrène (PS) et poly-méthyle-méthacrylate (PMMA) sont optiquement transparents dans le domaine de l'ultraviolet-visible d'où leur utilisation comme matrices hôtes pour la fabrication des nanocomposites CdS/PS, CdS/PMMA, Pe/PS et Pe/PMMA étudiés dans cette thèse.

Le manuscrit est divisé en quatre chapitres :

- Le premier chapitre présente la bibliographie concernant les nanomatériaux en général et plus spécifiquement les nanomatériaux semi-conducteurs II-VI et les semi-conducteurs organiques ;
- Le second chapitre présente les différentes techniques d'élaboration des nanomatériaux, en suite nous décrivons les techniques expérimentales utilisées pour la préparation de nos échantillons (CdS/PS, CdS/PMMA, Pe/PS et Pe/PMMA), à savoir la technique spin coating. Cette partie comprend également les différentes techniques de caractérisation utilisées ;
- Le troisième chapitre est consacré à la discussion des résultats de la caractérisation structurale par la diffraction X, la spectroscopie FTIR, la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la caractérisation optique par mesure d'absorption UV-visible, la Photoluminescence et la spectroscopie de Photoélectron X pour les nanocomposites INORG/ORG ;
- La quatrième partie présente les résultats de la caractérisation structurale et optique des nanocomposites ORG/ORG.

## I-1 : Introduction :

Depuis le milieu du siècle dernier (première émission cohérente : H. Hamian) de nombreux dispositifs optiques et optoélectroniques tels que les lasers et les diodes électroluminescentes sont entrés dans notre vie courante. De tels dispositifs ont pu voir le jour grâce à de formidables matériaux que sont les semi-conducteurs. Effectivement, les propriétés physiques de ces derniers leur permettent de convertir de façon efficace l'énergie électrique en énergie lumineuse et réciproquement.

## I-2 Les matériaux luminescents :

Technologiquement, les formes importantes de la luminescence peuvent être subdivisées en plusieurs catégories (Tableau I.1). Bien que les moyens par lesquels la luminescence est excitée varient, toute luminescence est générée par le biais de charges d'accélération. La partie du spectre électromagnétique visible à l'œil humain est en longueurs d'onde de 400 à 700 nm. L'évolution de la plage de sensibilité de l'œil humain relativement étroite est complexe, mais elle est intimement liée au spectre solaire, au comportement d'absorption de l'atmosphère terrestre, et aux propriétés de réflexion des matériaux organiques.

La Luminescence des solides est maintenant prête d'une manière significative à remplacer la luminescence des rejets de gaz dans de nombreux domaines comme ces derniers ont déjà remplacés les filaments de tungstène. On peut dire cela avec confiance en raison de l'efficacité de la haute conversion actuellement démontré pour les diodes électroluminescentes inorganiques et organiques.

Tableau I-1 : Types de luminescence et applications typiques :

Type de luminescence	Applications typiques	Efficacité lumineuse
Radiation du Corp. noir	Lampe à filament de tungstène	~5%
Photoluminescence	Lampe fluorescente	~20%
Cathodoluminescence	Ecran de télévision	~10%
Electroluminescence	Diode électroluminescente	0.1-50%

## I-2-1 Les matériaux nanostructurés :

### I-2-1-1 Définition et classification des nanomatériaux :

Les matériaux nanostructurés, par définition, peuvent exister sous forme de particules individuelles ou de clusters de nanoparticules de différentes formes et tailles [20,21]. La recherche a montré que les matériaux nanostructurés présentent généralement des géométries reflétant la liaison atomique analogue à la structure en massif. Les nanomatériaux peuvent être classés en fonction de leurs dimensions 0, 1, 2 ou 3 de la phase ou des phases nanométriques ; quand un solide présente une variation distincte de propriétés optiques et électroniques avec une variation de la taille, il peut être appelé une nanostructure, et il est classé comme suit:

- Trois dimensions, ex. matériau à l'état massif ;
- Deux dimensions, ex. films minces ou puits quantiques;
- Unidimensionnelle, ex. fils quantiques ;
- Zéro-dimensionnel, ex. boîtes quantiques.

Le confinement quantique a pour effet la discrétisation des niveaux énergétiques autorisés dans la direction de confinement, ainsi que le changement de la densité d'états en fonction de l'énergie. Les différentes possibilités de confinement dans un semi-conducteur sont présentées sur la figure I-1, suivant que l'on restreint le mouvement des porteurs de charges à 0, 1, 2 ou 3 directions de l'espace.

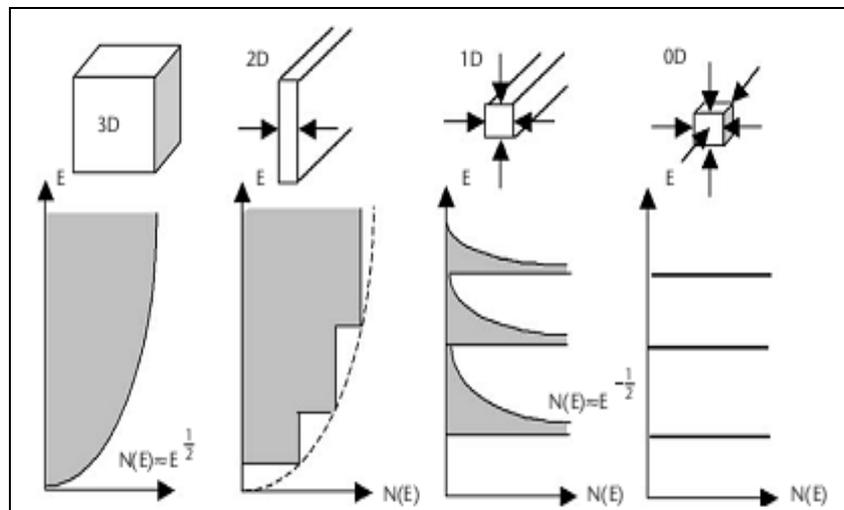


Figure I-1 : Classification des systèmes à faibles dimensions, et la transformation de la densité d'états.

### **I-2-1-2 Propriétés spécifiques des nanomatériaux :**

Les nanomatériaux ont des propriétés physiques différentes de celles que l'on peut trouver pour des matériaux à l'état massif. Ils ont un rapport surface-volume important par rapport à leurs homologues en massif. Par conséquent, une fraction importante des atomes est présente sur la surface, ce qui les rend posséder différentes propriétés thermodynamiques. Cette propriété implique que l'énergie de surface va augmenter lorsque la taille des particules diminue. L'augmentation d'énergie mène à une relaxation de surface (les atomes en surface se replacent afin de réduire l'énergie globale du système), cette dernière conduit à une modification des paramètres cristallins. Il est même possible que la structure cristalline change par exemple le titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ) passe d'une maille tétragonale à une maille orthorhombique lorsque la taille des particules devient inférieure à 5nm [22].

A cet effet vient ajouter un effet de confinement dû à la réduction de taille. Quand la taille des particules diminue suffisamment, celles-ci ont un comportement intermédiaire entre celui des molécules (où il y a un nombre discret de niveaux d'énergies correspondant aux orbitales moléculaires [23]) et celui des solides macroscopiques (où l'on rencontre une structure de bandes [22]). Plus la particule est petite, plus elle est proche du comportement moléculaire et moins de niveaux d'énergie sont disponibles. En conséquence, la distance entre la bande de valence et la bande de conduction va augmenter lorsque la taille de particule diminue.

Ceci a comme conséquence le déplacement vers le bleu (longueurs d'onde plus faibles, ondes plus énergétiques) des spectres d'absorption et de photoluminescence de la particule [21]. Ce déplacement est observable pour les isolants et pour les semi-conducteurs. Ce comportement quantique permet aussi le transfert d'électrons entre deux nanoparticules séparées par un isolant grâce à l'effet tunnel [21]. C'est la raison de la grande conductivité des matériaux isolants lorsqu'ils sont renforcés avec des nanoparticules métalliques ou des nanotubes de carbone [24].

### **I-2-2 Les nanomatériaux semi-conducteurs II-VI :**

Au cours des deux dernières décennies, une grande attention a été portée sur les propriétés optoélectroniques des semi-conducteurs nanostructurés en mettant l'accent sur la fabrication des plus petites particules possibles. L'étude des nanostructures et nanomatériaux

à base de semi-conducteurs est actuellement en plein essor en raison des propriétés électroniques et optiques remarquables de ces systèmes, qui permettent d'une part, d'envisager de futurs composants pour la micro et la nano-optoélectronique et d'autre part, de permettre une étude expérimentale sur des problématiques jusque là purement théoriques.

Les composés II-VI sont des semi-conducteurs à gap direct. Ils ont en général une bande interdite assez large avec un gap supérieur à 2 eV [25,26]. Ces caractéristiques font d'eux des matériaux adéquats pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans les régions proche-ultraviolet et visible du spectre de la lumière. Ces semi-conducteurs sont utilisés sous différentes formes tels que les couches et films minces des nanocristaux et nanocomposites, L'ensemble des propriétés physico-chimiques des nanomatériaux semi-conducteurs sont généralement affectés par le confinement énergétique induit par la taille nanométrique des cristallites. Les nanocristaux de semi-conducteurs II-VI manifestent un changement important de leurs propriétés lorsque leur taille se rapproche de celle des molécules [27,28]. Le semi-conducteur CdS, qui fait l'objet du présent travail, présente dans ce contexte un intérêt tout à fait remarquable vu la simplicité de sa synthèse et les bons résultats optiques qui permettent d'obtenir [29,30,31,32].

### **I-2-2-1 Le sulfure de Cadmium :**

#### *I-2-2-1-1 Structure cristalline de CdS :*

Le sulfure de cadmium est un semi-conducteur qui cristallise dans deux types de structures : La structure cubique zinc blende de la sphalérite et la structure hexagonale de la wurtzite(Fig.I-2). Toutes les deux, se caractérisent par une disposition tétraédrique des atomes. La structure du type blende est une structure cubique à faces centrées (CFC) dont la maille primitive contient 4 cations ( $\text{Cd}^{2+}$ ) et quatre anions ( $\text{S}^{2-}$ ) [33]. Chaque espèce d'un constituant est entourée à égale distance par quatre atomes de l'autre constituant. L'ensemble définit un tétraèdre régulier dont les atomes occupent les sommets. La structure du CdS possède la symétrie du groupe d'espace  $F4_3m$  pour la phase Sphalérite avec un paramètre de maille  $a = 5.832 \text{ (\AA)}$  et la symétrie du groupe d'espace  $P6_3mc$  pour la phase Wurtzite,(hexagonal) avec les paramètres de maille  $a = 4.135 \text{ (\AA)}$  et  $c = 6.74 \text{ (\AA)}$ .

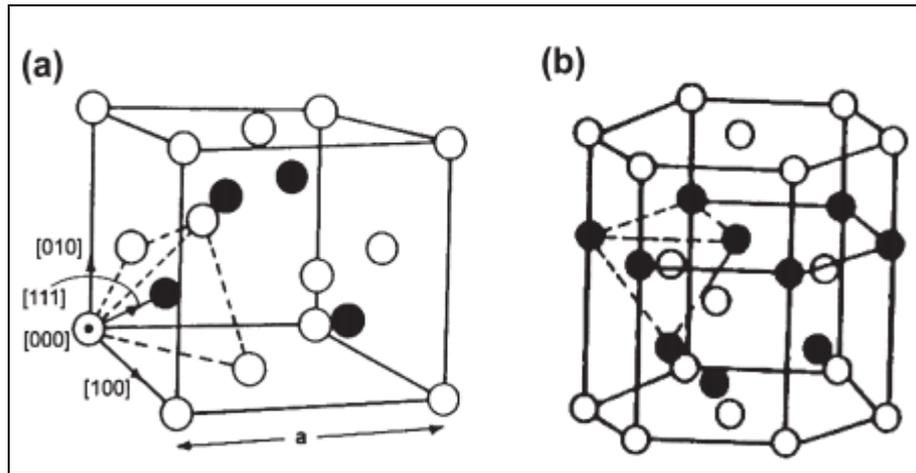


Figure I-2 : Structure cristalline des points quantiques II-VI (a) Zinc blende ; (b) Wurtzite [34].

#### I-2-2-1-2 Structure de bandes du CdS :

Le sulfure de cadmium CdS est un semi-conducteur à gap direct dont l'énergie est  $E_g = 2.5 \text{ eV}$  ( $\lambda = 496 \text{ nm}$ ) [35]. La bande de valence de CdS est essentiellement constituée de la couche  $p$  du Sulfure (de configuration  $[\text{Ne}]. 3s^2.3p^6$ ) que complète les deux électrons de la couches du Cadmium (de configuration  $[\text{Kr}].4d^{10}.5s^2$ ). La bande de conduction provient de l'orbitale  $s$  du Cadmium vidée de ses électrons. La bande de conduction est donc unique (de masse effective  $m_e^*$ ), et peut être considérée comme parfaitement parabolique pour calculer les niveaux d'énergie électronique.

#### I-2-2-2 Les excitons dans les semi-conducteurs :

Un exciton est une quasi-particule non chargée formée d'une paire électron-trou liée par interaction coulombienne. Quand un électron est excité, il passe à un niveau d'énergie plus élevé et laisse à sa place un trou qui est une particule fictive avec une charge positive, résultant de l'absence de l'électron dans cette bande. Ainsi, l'électron et le trou sont liés par une force de coulomb. L'exciton a une énergie légèrement inférieure à celle d'une paire électron-trou libre donnée par la somme des énergies des deux charges isolées. Cette différence est l'énergie d'interaction entre l'électron et le trou, elle est appelée l'énergie de liaison.

Types des excitons :

- *Excitons de Mott–Wannier*

La création d'une paire électron-trou dans un semi-conducteur conduit à la formation d'un exciton de Wannier [36,37]. Ce type d'exciton a une extension spatiale très large  $r_{e-h} \gg a_0$ . L'électron et le trou sont liés par une interaction coulombienne, ils sont mobiles après l'excitation, mais restent liés [38]. L'absorption présente alors une série de résonances en dessous du gap qui peuvent être décrites dans une première approximation par un modèle d'atome hydrogénoïde [39].

- *Excitons de Frenkel*

Ce type des excitons est observé dans les molécules cristallines et les nanostructures [40]. Un exciton de Frenkel est essentiellement un état excité d'un atome. L'électron excité ne quitte pas son site atomique d'origine et reste lié à ce site. L'exciton est localisé sur un seul atome, mais il peut sauter d'un atome à un autre. Le trou et l'électron sont sur le même atome  $r_{e-h} \sim a_0$  [38].

- *Complexes excitoniques : biexciton et exciton chargé*

Poursuivant l'analogie avec l'atome d'hydrogène, Lambert proposa dès 1958 l'existence de complexes excitoniques. Se basant sur l'existence de la molécule d'hydrogène  $H_2$  et de l'ion hydrure  $H^-$ , il suggéra que des complexes excitoniques semblables pouvaient être stables : le biexciton ( $X_2$ ), complexe formé de deux électrons et deux trous, et de l'exciton chargé (Trion) négativement ( $X^-$ ), complexe formé de deux électrons et un trou [41] et l'exciton chargé positivement ( $X_2^+$ ) formé de deux trous et un électron [42]. Le biexciton a été identifié dans de nombreux semi-conducteurs massifs, et est maintenant largement étudié dans les structures à deux dimensions comme les puits quantiques [8].

### I-2-3 Effets de confinement quantique sur quelques propriétés physiques des semi-conducteurs II-VI :

#### I-2-3-1 Effet sur les propriétés structurales :

La majorité des nanocristaux possèdent une forme sphérique néanmoins ils peuvent présenter des faces marquées ou posséder une forme elliptique [43]. Dans d'autres cas, les nanocristallites peuvent développer des faces extérieures en leur donnant une forme prismatique ou octaédrique [44].

La taille et la structure des nano cristaux, dépendent beaucoup du procédé d'élaboration et en particulier de la matrice hôte, du recuit et de la méthode de croissance.

#### I-2-3-2 Influence de la matrice hôte :

La croissance des nanoparticules d'oxyde de fer dans des matrices polymères différentes dotées de groupes fonctionnels différents (polystyrène, poly (méthylméthacrylate), bisphénol polycarbonate, poly (vinylidène di-fluorure) et polysulfone ) montre que plus les nanoparticules avaient d'affinité avec la matrice polymère qui détermine la force des interactions durant leur croissance, plus leur taille étaient faibles et leur forme pyramidale. Alors que pour une affinité décroissante, les particules avaient des diamètres plus élevés et une forme sphérique (Fig.I-3).

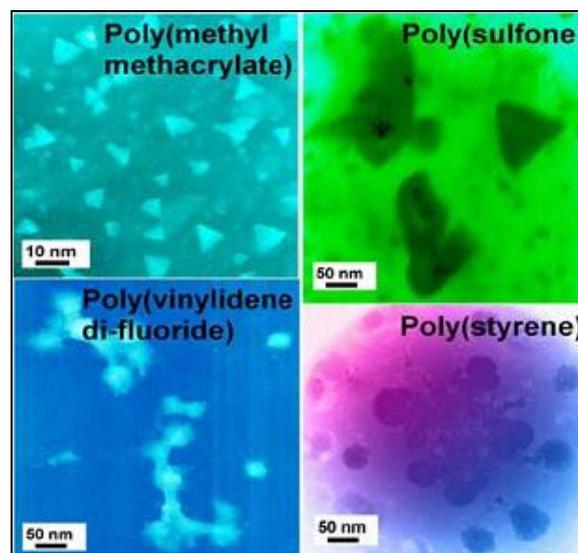


Figure I-3 : Croissance des nanoparticules d'oxyde de fer contrôlée par les interactions avec les matrices-hôte de polymères ayant des groupes fonctionnels différents [45].

**I-2-3-3 L'effet sur les propriétés électroniques:**

Le confinement quantique se traduit généralement par un élargissement de la bande interdite avec une diminution de la taille des grains. La bande interdite dans un matériau est l'énergie nécessaire pour créer un électron et un trou au repos (c.-à-d avec l'énergie cinétique égale à zéro) à une distance suffisamment éloignées que leur attraction coulombienne est négligeable. Si un transporteur se rapproche de l'autre, ils peuvent former une paire électron-trou lié, un exciton, dont l'énergie est quelques meV plus faible que la largeur de bande interdite.

Cet exciton se comporte comme un atome d'hydrogène, sauf que le noyau ne soit qu'un trou et non un proton. Évidemment, la masse d'un trou est beaucoup plus petite que celle d'un proton, ce qui affecte les solutions de l'équation de Schrödinger. La distance entre l'électron et le trou est appelé le rayon de Bohr ( $r_B$ ) de l'exciton. Si  $m_e^*$  et  $m_h^*$  sont les masses effectives de l'électron et de trou, respectivement, le rayon de Bohr de l'exciton peut être exprimée par l'équation suivante:

$$r_B = \frac{\hbar^2 \epsilon}{e^2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad \text{I-1}$$

Où  $\epsilon$ ,  $\hbar$  et  $e$  sont la *constante diélectrique*, *constante de Planck* réduite et la charge d'un *électron*, respectivement.

Si le rayon ( $R$ ) du point quantique (Qdot) s'approche à  $r_B$  soit  $R \leq r_B$ , les mouvements des électrons et des trous sont confinés spatialement à des dimensions de la boîte quantique, ce qui provoque une augmentation de l'énergie de transition excitonique et le décalage vers le bleu observé dans la bande d'absorption et de la luminescence. Le rayon de Bohr de l'exciton est une valeur de seuil, et l'effet du confinement devient important lorsque le rayon de point quantique est plus petit. Pour les petits points quantiques, l'énergie de liaison de l'exciton et l'énergie de liaison de bi-exciton (l'énergie d'interaction exciton-exciton) est beaucoup plus grande que pour les matériaux à l'état massif [46].

Ce phénomène est une conséquence directe de la mécanique quantique : les niveaux électroniques sont confinés dans un puits de potentiel dont la taille est proche des longueurs d'onde typiques des transitions électroniques. En diminuant suffisamment la taille des

particules des semi-conducteurs, le seuil d'absorption est décalé vers les plus hautes énergies, la bande de gap devient plus large et la structure électronique est affectée.

Il y a plusieurs méthodes de calcul pour accéder aux niveaux électroniques d'une particule de semi-conducteur parmi lesquelles on peut citer : Le modèle du puits infini, le modèle du puits fini et le modèle empirique du pseudo-potential.

*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.

L'approche de la Masse effective, est le modèle le plus largement utilisé pour décrire la variation de la largeur de bande interdite. Au début elle est proposée par Efros et Efros [47] en 1982 et plus tard, modifié par Brus [48].

Plusieurs autres méthodes telles que la méthode empirique du pseudo potentiel ( EPM: empirical pseudo-potential method) [49, 50, 51], le modèle de la liaison orbitale effective (EBOM : effective bond orbital model) [52 ,53] et l'approximation de la liaison forte (TB : tight binding) [54, 55, 56, 57, 58] ont été développées. Certaines de ces méthodes permettent aussi l'étude de la densité d'états en fonction de la taille (TB).

- *Méthode de la masse effective*

Dans cette approximation, les fonctions d'onde des porteurs sont le produit d'une fonction de Bloch variant faiblement dans l'échelle des paramètres du réseau et d'une fonction enveloppe qui varie, elle aussi, faiblement. L'énergie cinétique de l'électron et du trou est quantifiée par un potentiel sphérique (pris comme une perturbation) d'un puits de potentiel de rayon R [59], et leur interaction est prise en compte par le potentiel coulombien.

L'Hamiltonien qui régie la fonction enveloppe des électrons et des trous dans ce modèle est donné par [60]:

$$\mathbf{H} = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \vec{\nabla}_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \vec{\nabla}_h^2 + V(\vec{r}_e) + V(\vec{r}_h) - \frac{e^2}{\epsilon|\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \quad \mathbf{I-2}$$

où  $\vec{r}_e$  et  $\vec{r}_h$  représentent les coordonnées de position de l'électron et du trou,  $\epsilon$  la constante diélectrique du matériau,  $m_e^*$  et  $m_h^*$  les masses effectives de l'électron et du trou.

Les deux potentiels  $V(\vec{r}_e)$  et  $V(\vec{r}_h)$  sont nuls à l'intérieur de la cristallite et infinis à l'extérieur. A l'intérieur de l'amas atomique, l'hamiltonien s'écrit comme la somme de deux contributions, cinétique et coulombienne :

$$H = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \vec{\nabla}_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \vec{\nabla}_h^2 - \frac{e^2}{\epsilon |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \quad \text{I-3}$$

L'énergie de la première transition en fonction du rayon R de la cristallite est donnée en première approximation par [61] :

$$E(\mathbf{R}) = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} \frac{1}{m_0} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R} \quad \text{I-4}$$

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;
- le terme en  $\frac{1}{R}$  décrit l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou ;
- Le décalage d'énergie de la bande interdite ( $\Delta E_g$ ), en raison de confinement de l'exciton dans un Qdot avec un diamètre R, peut être exprimé comme suit :

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.78e^2}{\epsilon R} - 0.248 E_{Ry}^* \quad \text{I-5}$$

Où  $\mu$  est la masse réduite d'une paire électron-trou et  $E_{Ry}^*$  est l'énergie de Rydberg. Ce dernier est indépendant de la taille et est généralement négligeable, sauf pour les semi-conducteurs avec des petites constantes diélectriques[62]. En se basant sur l'équation 1-5, la première transition excitonique (c.-à-d la bande interdite « gap ») augmente avec la diminution de rayon de Qdot.

#### I-2-3-4 Effet sur les propriétés optiques :

##### ➤ L'absorption optique :

Dans certains semi-conducteurs, l'absorption optique est due à l'exciton (paire électron-trou liée). Mais, si le rayon de Bohr effectif de l'exciton est plus grand que la taille de la particule, l'exciton est confiné (confinement quantique) dans la particule, et son énergie se trouve augmentée.

D'un point de vue pratique ceci se traduit par un décalage aussi bien de l'absorption que de l'émission vers les hautes énergies lorsque la taille des particules diminue.

Les figures I-4 et I-5 montrent, par exemple, la variation du gap d'absorption pour différents semi-conducteurs en fonction de la taille des nanocristaux.

La modification des propriétés optiques avec la réduction de la dimension des particules a été également observée dans les nanométaux pour les quels, le phénomène le plus marquant est la modification des bandes d'absorption en fonction de la taille [63].

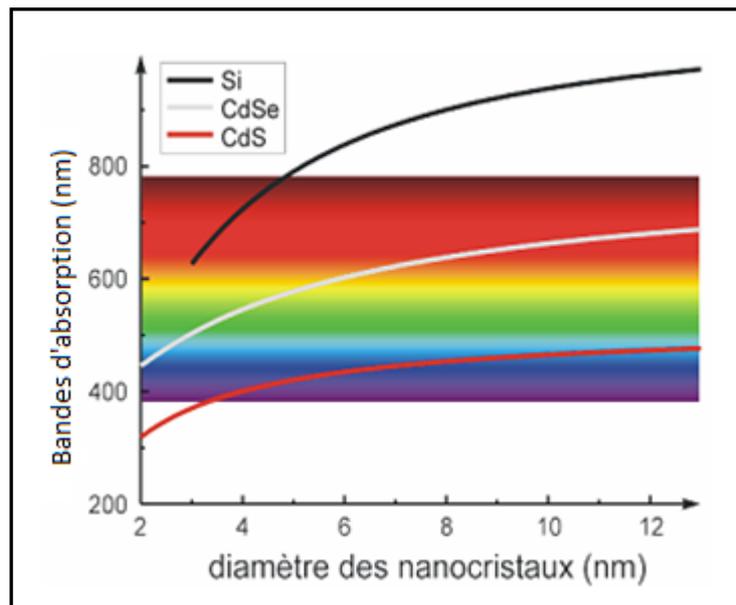
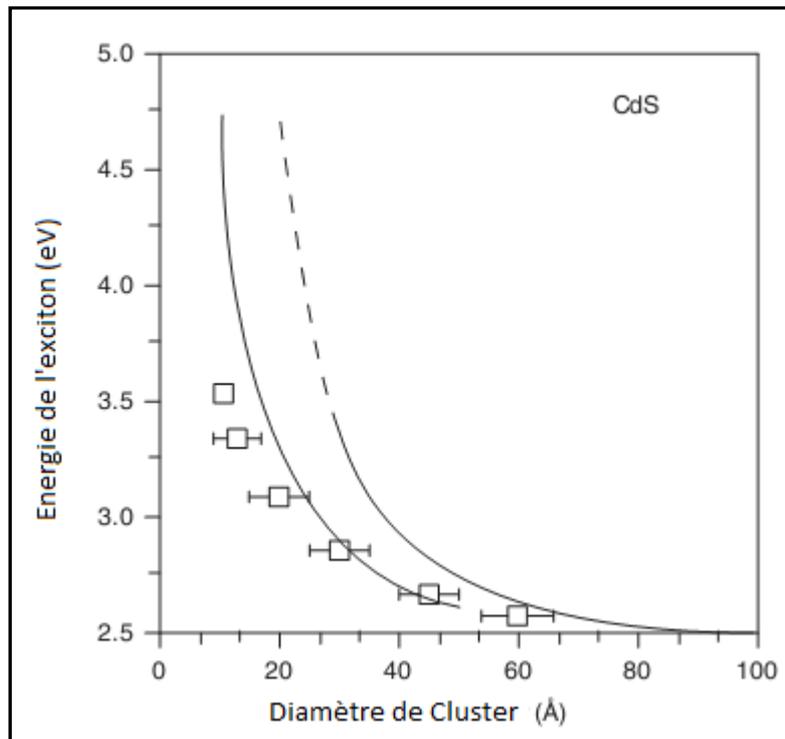


Figure I-4 : Variation du gap optique pour différents semiconducteurs en fonction de la taille des nanocristaux[64].



**Figure I-5 : Band gap déterminée expérimentalement et théoriquement en fonction des tailles des points quantiques de CdS ; la ligne en pointillée : paramètres calculés en se basant sur l'approximation de la masse effective, la ligne continue ; carrés : données expérimentales [46].**

➤ *La photoluminescence des systèmes confinés :*

La photoluminescence est un phénomène qui correspond à l'annihilation d'une paire électron-trou. Les matériaux utilisés à cet effet sont les semi-conducteurs II-VI et III-V à transitions directes (transitions bande à bande), c'est-à-dire des transitions qui conservent le nombre d'onde  $K$ .

La photoluminescence correspond à une émission dans le domaine visible, qui se trouve décalée vers les grandes fréquences (déplacement vers le bleu) pour les nanomatériaux. Cet effet est observé dès que l'une au moins des dimensions cristallines est nanométrique. En effet, lorsque l'une des dimensions de l'espace de confinement devient inférieure au rayon de Bohr des excitons pour le matériau massif (puits quantique pour les nanoparticules) apparaît une quantification des niveaux d'énergie.

➤ *La Production de la couleur :*

La couleur d'un matériau est pour l'essentiel, la conséquence des transitions entre bandes. Néanmoins il est possible de la modifier en jouant sur la contribution de la forme et de la taille des particules (Fig.I-6). En effet, un semi-conducteur soumis à une excitation peut se désexciter en émettant par fluorescence des photons d'énergie égale au gap. Cette énergie dépend du matériau semi-conducteur considéré. Dans les nanocristaux, elle dépend en plus de la taille, ce qui permet de choisir la couleur de la lumière émise par le biais du paramètre taille.



**Figure I-6 : Dix couleurs distinguées d'émission des points quantiques de CdSe/ZnS excités par une lampe proche-UV [65]**

**I-2-3-5 Effet de taille sur les propriétés thermiques :**

La température de fusion d'un matériau peut considérablement diminuer lorsqu'on passe de l'état massif à l'état nanométrique. Dans le cas du CdS dont la température de fusion est d'environ 1600°C, la température de fusion des nanocristaux du même matériau varient entre 1400° et 400° lorsque la taille des cristallites de CdS décroît de 5 à 1 nm [66,67].

**I-2-4 Les points quantiques:**

Les nanostructures de Semi-conducteurs ont des dimensions et des nombre d'atomes entre le niveau atomique-moléculaire et le matériau massif avec une bande interdite qui dépend de manière complexe de plusieurs facteurs, y compris le type de liaison avec les plus proches voisins. Une molécule consiste seulement quelques atomes et par conséquent présente

une émission similaire à celle d'un atome. Cependant, une nanoparticule est composée d'environ 100-10000 atomes, et possède des propriétés optiques distinctes de celles du massif. Les nanoparticules avec des dimensions de l'ordre de 1-30 nm sont appelés points quantiques (Qdots).

Une quantité significative en termes de la recherche actuelle vise à utiliser les propriétés optiques uniques des points quantiques dans différents dispositifs, tels que des diodes électroluminescentes (LED), des cellules solaires et de marqueurs biologiques. Notre discussion sera confinée essentiellement aux points quantiques des composés II-VI.

#### **I-2-4-1 Histoire des points quantiques :**

Un procédé de synthèse des points quantiques du PbS a été développé plus de 2000 ans à l'aide des matériaux naturels à faible coût tels que PbO, Ca(OH)<sub>2</sub> et de l'eau [68]. Les Romains et les Grecs avaient utilisé ces matériaux en tant que cosmétiques pour teindre leurs cheveux. Dans l'histoire plus récente, le contrôle de la taille des points quantiques dans les verres silicatés est l'une des techniques les plus anciennes et les plus fréquemment utilisés pour contrôler la couleur du verre. Dans le début du XXe siècle, le CdS et le CdSe ont été incorporées dans des verres de silicate pour obtenir des couleurs jaune-rouge. Un décalage vers le bleu du spectre optique pour les CuCl nanométriques dans le verre de silicate a été signalé en 1981 par Ekimov et Onushchenko [69]. En 1982, l'effet a été expliqué théoriquement par Efros et Efros [47] (le changement des propriétés optiques et optoélectroniques avec la taille) peut être utilisé pour contrôler la couleur du verre soit en changeant la taille ou la stœchiométrie du CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>. En 1991, le changement de couleur des solutions colloïdales de semi-conducteurs a été examiné par Rosetti et autres [70]. Au cours des deux dernières décennies, la recherche théorique et expérimentale sur les nanoparticules a augmenté de façon significative [71,72].

#### **I-2-4-2 Les points quantiques de sulfure de cadmium, propriétés optiques et application:**

##### *I-2-4-2-1 Propriétés optiques des points quantiques de CdS:*

La taille, la forme et la structure cristalline des points quantiques du CdS sont des facteurs importants pour le contrôle de leurs propriétés optiques. Un bord de bande dans le violet et une émission de la lumière verte due aux états piéger sont observées à partir des points quantiques de CdS sous excitation UV [73]. L'intensité de la photoluminescence (PL)

est dépendant du rapport des ions  $\text{Cd}^{2+}/\text{S}^{2-}$ , et les échantillons avec un excès d'ions  $\text{S}^{2-}$  (rapport  $\text{Cd}^{2+}/\text{S}^{2-}$  inférieur à 1: 2) étaient instables par rapport à ceux avec un excès des ions  $\text{Cd}^{2+}$ .

L'intensité de la photoluminescence (PL) est augmentée fortement pour des rapports  $\text{Cd}^{2+}/\text{S}^{2-}$  variant de 1 à 1.5, mais saturée à des rapports plus élevés. La PL bleu la plus efficace a été obtenue pour un rapport de  $\text{Cd}^{2+}/\text{S}^{2-} > 1.5$  [74]. Or la photoluminescence des défauts était dominante, le bord de la bande d'émission peut être amélioré en modifiant la surface des points quantiques du CdS. La durée de vie était beaucoup plus longue après la passivation de surface, sans doute parce que les chemins de relaxation non radiatifs ont été éliminés. Les matériaux organiques Tensioactifs ont été utilisés pour limiter les points quantiques de CdS et améliorer l'efficacité de la luminescence [75].

#### *I-2-4-2-2 Dispositif électroluminescent utilisant les points quantiques du CdS :*

Dispositif électroluminescent utilisant des points quantiques du CdS: nanocristaux CdS/ZnS avec des diamètres de cœur entre 4.7-5.2 nm ont eu des pics d'émission à partir de 460-480 nm [76]. Pour des faibles courants, l'émission a été dominée par les points quantiques CdS/ZnS avec une largeur à mi-hauteur FWHM de 30 nm et un pic à 468 nm. A des courants plus élevés, l'émission de l'électroluminescence a été dominée par les couches organiques. Yang et al. ont étudié l'influence des niveaux d'énergie sur les performances du dispositif de diodes électroluminescentes hybrides (polymère-Qdot) [77,78].

Les points quantiques du CdS sont utilisés dans les Sonde multimodale d'imagerie biologique. Santra et al [79] ont démontré la capacité bio-imagerie in vivo en utilisant de l'amine modifié par les points quantiques du CdS :Mn/ZnS conjugué à un peptide TAT et administré par l'artère carotide droite commun qui apporte le sang pour le côté droit du cerveau d'un rat.

### **I-2-5 Les semi-conducteurs organiques:**

#### **I-2-5-1 types de semi-conducteurs organiques:**

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.

Les matériaux organiques semi-conducteurs se classent en deux catégories : les petites molécules et les polymères conjugués. Bien que la structure chimique de ces deux types de molécules soit sensiblement différente, les propriétés optiques et électriques de ces matériaux sont proches. Dans les deux cas, les matériaux organiques ont un avantage majeur : ils offrent la possibilité de contrôler leurs propriétés optoélectroniques par la modification de leur structure chimique. Par exemple l'ajout de groupes latéraux sur les atomes de carbone du monomère permet de modifier la distribution électronique du polymère et donc ses propriétés (largeur de bande interdite, affinité électronique, etc). Des groupes latéraux volumineux permettent de réduire les interactions entre les différentes chaînes et d'améliorer le rendement de photoluminescence.

➤ *Polymères conjugués :*

La majorité des polymères conjugués sont des donneurs d'électrons. Dans la famille des polymères conjugués, on distingue trois familles principales (voir Fig.I-7) :

- Les poly(p-phenylenevinylene)(**PPV**) dont les dérivés les plus connus sont le poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (**MEH-PPV**) et le poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1-4-phenylene vinylene] (**MDMO-PPV**).
- Les polythiophènes (**PT**) résultant de la polymérisation des thiophènes et qui sont des hétéro cycles de soufre. Les dérivés les plus connus sont le poly(3-hexylthiophene) (**P3HT**) et le poly( $\alpha$ -sexithiophene).
- Les polyfluorènes parmi lesquels le poly[2,7-(9,9-dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4,8,7,8-tetracyano-2,3,6,7-tetrahydrophthalazine)] (**PFTBT**) est un dérivé.

Le Poly[(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl)] ou PFO (Fig.I-8), est un exemple polymère semi-conducteur; il présente beaucoup d'intérêt pour la fabrication des OLED du fait de sa stabilité, son émission dans le bleu, la faible tension de fonctionnement et un bon rendement des composants [80].

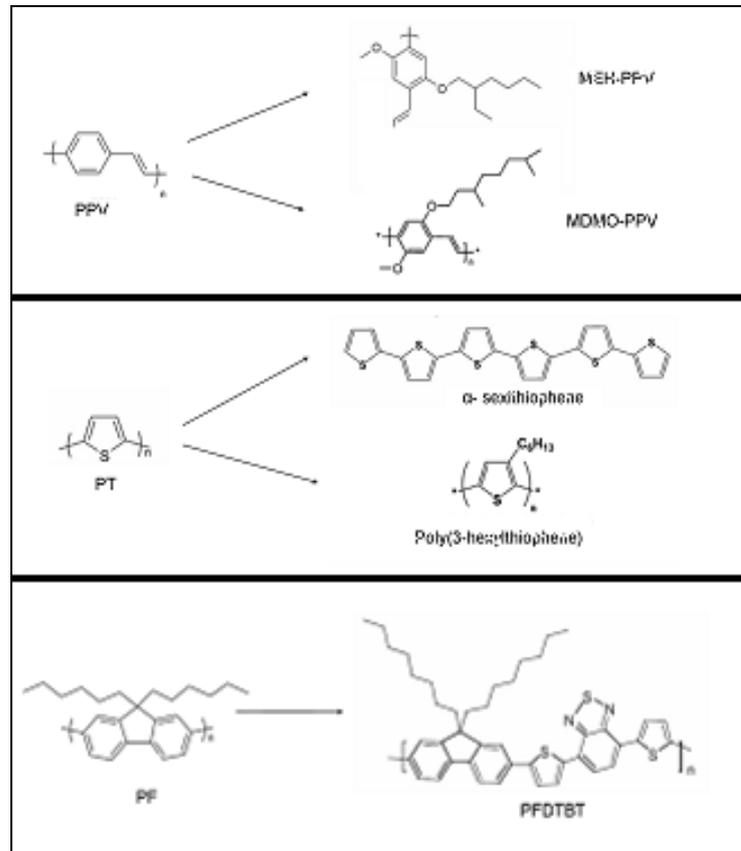


Figure I-7 : Exemples de polymères conjugués utilisés dans les cellules photovoltaïques organiques (à droite les dérivés).

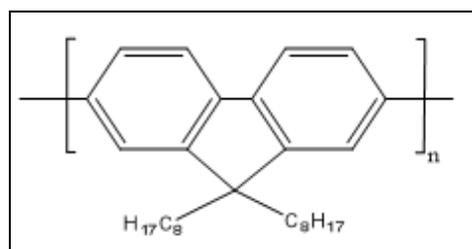


Figure I-8 : Structure chimique du Poly [(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl)] ou PFO.

➤ *Petites molécules :*

Les petites molécules se caractérisent par leur faible masse moléculaire qui ne dépasse pas quelques milliers d'unités de masse atomique. Elles sont complémentaires des polymères, et sont parfois utilisées conjointement à ceux dans des composants diodes électroluminescentes organiques. Les petites molécules sont généralement déposées par évaporation thermique sous vide. Cette méthode permet dans des conditions optimales de contrôler l'épaisseur des couches avec une précision de l'ordre de nanomètre. La première diode électroluminescente organique à faible tension de fonctionnement (10 V) a été fabriquée par Tang et van Slyke [81].

Les petites molécules sont pour l'instant les plus utilisées pour la fabrication des OLED (écrans OLED, sources d'éclairage, afficheurs pour application dans l'automobile).

**I-2-5-2 Les excitons dans les semi-conducteurs organiques :**

La luminescence des matériaux organiques conjugués est due à la recombinaison radiative d'excitons singulets (fluorescence) ou triplets (phosphorescence). Du fait du caractère aléatoire des déformations possibles des molécules, et donc de la dispersion des énergies des excitons, les spectres d'émission des matrices organiques sont généralement larges (largeur à mi-hauteur de l'ordre de 0.5 eV).

Il existe deux types de modèles d'approximation concernant les excitons, la première due à Frenkel et la deuxième due à Mott-Wannier. Considérant que les excitons qui se créent dans les molécules organiques conjuguées à la base des diodes électroluminescentes organiques sont des excitons de Frenkel [82], leur désexcitation est à l'origine de la luminescence.

Dans le cas des cellules photovoltaïques organiques, l'absorption de la lumière par les semi-conducteurs crée des excitons sous les deux formes (Frenkel et Mott-Wannier). Un autre type d'exciton peut exister dans les structures organiques à savoir, l'exciton de transfert de charge (CT), il décrit un système où l'exciton est délocalisé à travers plusieurs unités de répétition d'un polymère en raison de leur nature anisotrope.

La diffusion des excitons peut se faire par le mécanisme de Forster [83], une

interaction de longue portée (1 à 10 nm) entre le dipôle de la molécule qui donne l'exciton et le dipôle de la molécule qui accepte l'exciton. Lorsque les deux dipôles entre en résonance, la molécule donneuse émet l'énergie de l'excitation qui est ensuite absorbée par la molécule accepteuse pour générer un autre exciton. Ce mécanisme appelé Transfert d'énergie par résonance Forster [84].

Si les molécules donneuses et accepteuses des excitons sont voisines, le transfert de l'excitation se fait par le transfert de charge. Ce mécanisme, dit de Dexter, résulte d'un échange d'électrons entre les molécules voisines.

Ces deux mécanismes (Forster et Dexter) montrés sur la figure I-9 constituent les des excitons dans les matériaux organiques. La distance moyenne parcourue par l'exciton avant de se recombiner est appelée la longueur de diffusion des excitons ; et la distance qui sépare l'électron du trou d'une même paire est définie par le rayon critique d'Onsager  $r_c$ [85] :

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT} \quad \text{I-6}$$

Avec :  $e$  charge élémentaire de l'électron,

$\epsilon_0$  : permittivité diélectrique du vide,

$\epsilon_r$  : permittivité diélectrique du matériau,

$k$  : constante de Boltzmann et

$T$  : température.

Dans les matériaux organiques  $\epsilon_r \approx 3$  à température ambiante et  $r_c$  est de l'ordre de 20 nm.

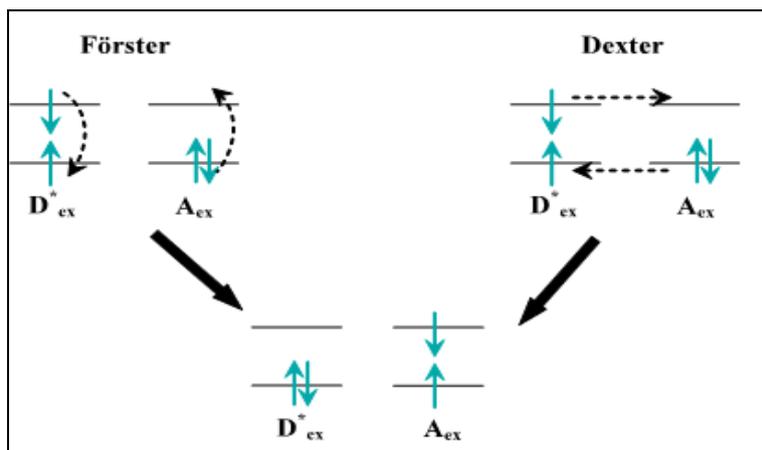


Figure I-9 : Diffusion des excitons, par le mécanisme de Förster (à gauche) et par le mécanisme de Dexter (à droite). Sur ce schéma,  $D_{ex}$  désigne la molécule donneuse d'exciton et  $A_{ex}$  la molécule accepteuse de l'exciton.

### I-2-5-3 Diagramme énergétique :

Les niveaux d'énergie les plus importants pour la description des composants organiques, sont ceux de l'orbitale occupée de plus haute énergie (HOMO) et de l'orbitale inoccupée de plus petite énergie (LUMO). L'écart d'énergie entre ces deux niveaux est typiquement de l'ordre de 2 à 3 eV pour les matériaux semi-conducteurs.

S'il existe un certain ordre dans le matériau, les orbitales moléculaires se recouvrent sur une grande distance et les niveaux d'énergie associés à ces orbitales constituent des bandes (dans lesquelles sont réparties les niveaux HOMO et LUMO). Les semi-conducteurs ont toute fois un comportement sensiblement différent des semi-conducteurs minéraux comme le silicium. Dans ces derniers le diagramme énergétique de bande est lié à l'hypothèse d'une délocalisation parfaite des charges libres dans le réseau cristallin.

Les molécules organiques ont la possibilité de se déformer notamment lorsqu'on leur adjoint une charge supplémentaire : elles atteignent ainsi une configuration plus favorable sur le plan énergétique. L'ensemble constituée par une charge et la déformation locale associée est appelé polaron. Pour le diagramme énergétique, la formation d'un polaron est équivalente à la création de niveaux d'énergie à l'intérieure de la bande interdite, le caractère aléatoire de la déformation de la molécule et l'agitation thermique entraînent une certaine dispersion des

niveaux polaroniques.

Lorsque le matériau organique est complètement dissocié les états sont localisés. Les LUMO et HOMO des différentes molécules se regroupent comme indiqué sur la figure I-10. Les densités d'états correspondants à ces distributions sont généralement décrites par des fonctions gaussiennes dont la variance est de l'ordre de 0.1 eV. Dans ce cas l'énergie que peut perdre une molécule en se relaxant est plus faible que les barrières d'énergie que les porteurs de charges doivent franchir pour passer d'une molécule à l'autre.

Le transport de charge est alors régi par le mécanisme du saut (hopping) qui dépend fortement du champ électrique.

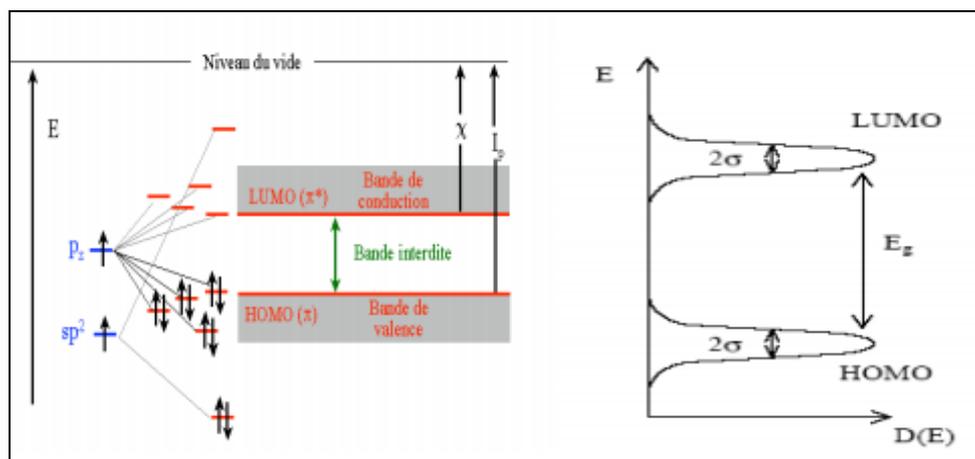


Figure I-10 : Niveaux HOMO et LUMO équivalents aux bandes de conduction et de valence dans les matériaux inorganiques (à gauche). Densités d'états gaussiennes  $N(E)$  dans les matériaux organiques désordonnés (à droite) [86].

#### I-2-5-4 Le Pérylène :

Le **pérylène** est un composé chimique de formule  $C_{20}H_{12}$  (Fig.I-11). C'est un hydrocarbure aromatique polycyclique se présentant comme un solide brun. Le pérylène émet une fluorescence bleue, ce qui en fait un dopant bleu pour les diodes électroluminescentes organiques, qu'il soit substitué ou non. C'est également un photoconducteur organique. Il présente un maximum d'absorption à 434 nm avec un coefficient d'extinction molaire de  $38\,500\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  à 435,75 nm, et est peu soluble dans l'eau ( $1,2 \times 10^{-5}$  mmol/l), comme tous les autres composés aromatiques polycycliques.

Tous les atomes de carbone du pérylène sont hybridés  $sp^2$ , ce qui explique pourquoi le cycle central n'est pas représenté comme un cinquième noyau benzénique (car alors deux atomes de carbone seraient hybridés  $sp^3$  et la molécule perdrait une partie de son caractère aromatique et de ses propriétés fluorescentes). Le tableau suivant regroupe quelques propriétés du pérylène

Tableau I-2 : Quelques propriétés du pérylène.

Propriétés chimiques	
Formule brute	$C_{20}H_{12}$
Masse molaire	$252,3093 \pm 0,0168 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , C 95,21 %, H 4,79 %,
Susceptibilité magnétique	$\chi_M 171 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
Propriétés physiques	
T° fusion	273 °C - 278 °C
T° ébullition	350 °C - 400 °C

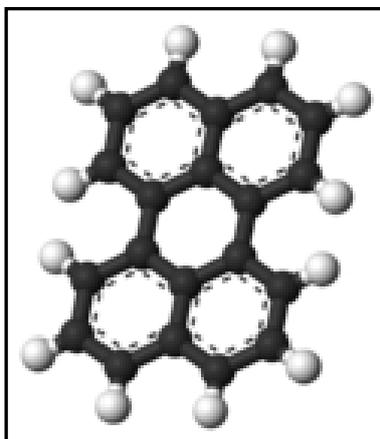


Figure I-11 : Structure du Pérylène.

Les premières recherches sur les composés organiques poudres applications laser en

1961 anticipèrent correctement le rôle des niveaux de vibration de molécules électroniquement excitées. Il fallut attendre 1964 pour la réalisation de la première expérience pratique par Stockman et al cités dans [Schafer, 1990]. Du pérylène dissous dans du benzène fut placé dans une cuve à l'intérieur d'une cavité laser et pompé par lampe flash, mais cette solution ne donna qu'un faible gain. Le Pérylène est une molécule aromatique qui engendre beaucoup de pertes par absorption triplet-triplet et par absorption du premier niveau singulet excité vers des niveaux singulets supérieurs.

Les Pérylènes sont d'abord été développés par BASF en tant que pigments de peinture ou pour les jouets en plastique. Ce sont des colorants très photostables. Les premiers à utiliser des Pérylènes pour la réalisation de sources lasers sont Reisfeld et al. en 1989.

### **I-2-6 Différence entre semi-conducteur organique et semi-conducteur inorganique**

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. Les plus largement étudiés sont de type p, même si de plus en plus d'études portent sur les semi-conducteurs organiques de type n. La principale différence entre les semi-conducteurs organiques et inorganiques est la très faible mobilité des porteurs de charge caractérisant les premiers. Ces différences sont liées aux faits suivants :

- Premièrement, les atomes des semi-conducteurs inorganiques sont liés les uns aux autres par de très fortes liaisons covalentes, contrairement aux faibles interactions intermoléculaires de type Van Der Waals ou des liaisons hydrogènes des semi-conducteurs organiques.
- Deuxièmement, le transport de charge dans ces deux types de matériau est différent. Dans les semi-conducteurs minéraux, le transport de charge s'effectue dans les bandes permises. Les interactions fortes entre atomes voisins font que l'on parle de transport délocalisé ou de transport par bandes. Les niveaux d'énergie sont décrits par des fonctions de Bloch en utilisant l'approximation à un électron. Les interactions de type électron-phonon réduisent la mobilité à mesure que la température augmente.

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 [87]:

- 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. 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). Quand la température augmente, les largeurs effectives des bandes de transport sont progressivement réduites par l'interaction charge-phonons [88].

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 [89]. 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 des polarons entre sites du réseau est favorisé par la présence de phonons, et la mobilité augmente donc avec la température. 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.

Une autre différence des organiques, par rapport aux matériaux minéraux classiques, est que les liaisons inter-moléculaires étant faibles, elles permettent une flexibilité mécanique sans pour autant être pénalisées par la formation de défauts. C'est d'ailleurs un avantage remarquable quant à la faisabilité d'écrans plats sur substrats souples.

## II-1 Introduction :

Avec le développement technologique, des nouveaux procédés d'élaboration des matériaux ont été mis en œuvre. La nature chimique, la morphologie, la taille, et la qualité cristalline sont souvent à la base du choix de la technique à utiliser [90]. Il est actuellement possible d'obtenir des tailles de grain très réduites dont les dimensions sont de l'ordre des tailles caractéristiques des défauts qui gouvernent certaines propriétés comme :

- les dislocations (propriétés mécaniques),
- les parois de Bloch (propriétés ferromagnétiques),
- les phénomènes qui n'interviennent qu'à l'échelle du nanomètre ou en dessous (effet tunnel, effets de « confinement » lorsque la taille des particules est inférieure à la longueur d'onde des particules – électrons, photons – qui interviennent dans le phénomène étudié). [91] Ces dimensions, selon les cas, varient entre quelques nanomètres et 100 nanomètres.

En parallèle de la démarche de miniaturisation, dite "top-down", se développe une autre démarche, dite "bottom-up", qui consiste à construire de façon contrôlée à partir d'atomes et de molécules de nouveaux édifices et structures [92]. Les procédés d'élaboration de ces matériaux constituent un champ nouveau d'investigation qui reste à développer.

## II-2 Classification des techniques de synthèse des nanoparticules

Toutes les techniques de synthèse de particules entrent dans l'une des trois grandes catégories : l'élaboration par voie physique, par voie chimique et par voie mécanique. Quelques exemples parmi les procédés les plus couramment utilisés pour la fabrication de nano-objets sont présentés ci-dessous.

### II-2-1 Synthèse de nanoparticules par voie physique :

Les procédés physiques se distinguent par la technique utilisée pour vaporiser le matériau que l'on souhaite obtenir sous forme nanoparticulaire. On trouve ainsi :

### II-2-1-1 Condensation de nanoparticules sous gaz neutre :

Le porteur utilisé est souvent un gaz rare, hélium ou argon, sauf si l'on veut effectuer une réaction chimique entre ce gaz et le produit de l'évaporation. Le refroidissement de la vapeur est dans certains cas accéléré par un processus de détente adiabatique, où elle se trouve entraînée par un jet gazeux à des vitesses qui peuvent être supersoniques, de la chambre d'évaporation vers une autre chambre évacuée par pompage. De manière générale cette méthode ne permet de produire que des quantités limitées de poudre; en effet lorsque l'on augmente la vitesse d'évaporation on augmente également le nombre de germes, la coalescence devient alors importante et la taille des particules croît [93,94]. Il a été montré que le mécanisme dominant de la croissance des particules s'est effectué par la coalescence des clusters dans des nanoparticules, ce qui a entraîné la formation de nanoparticules avec une distribution de taille log-normale. Glieter [95] a introduit une modification à ce processus en le transportant dans une chambre sous ultra-vide (1 à 10 torr de gaz inerte) et en condensant les nanoparticules sur un «coldfinger», qui était un cylindre rotatif remplis d'azote liquide (Fig.II-1). Le processus était polyvalent tel que les deux, métaux et oxydes, pourraient être synthétisés, ce dernier étant activé par l'introduction de l'oxygène [96]. Il est à noter que la plupart des efforts initiaux de ces derniers et d'autres chercheurs [97] ont été destinées à être en mesure de consolider les nanoparticules dans un matériau massif, et chercher les nouvelles caractéristiques des joints de grains dans les matériaux nanocristallins [98]. En gros, l'objectif principal des études ultérieures était d'augmenter le taux d'évaporation de l'espèce métallique en augmentant ainsi la vitesse de production. En tant que tel, plusieurs variantes du procédé original IGC (Inert Gas Condensation) ont commencé à émerger. Par exemple, l'Institut Fraunhofer des matériaux a développé un système IGC en boucle fermée [99], comme il est montré sur la figure II-2. Le système a été principalement utilisé pour la production des nanoparticules d'argent et de cuivre, mais pourrait également être utilisé pour produire des nanopoudres d'autres éléments. En général, la synthèse par condensation du gaz est une proposition coûteuse en raison du coût de la haute énergie utilisée pour l'évaporation des éléments et des composés, les seules exceptions sont les matériaux qui subliment. Capitalisant sur la capacité de certains matériaux à se sublimer, Khan et ses collègues [100] ont utilisé un four de sublimation dans un environnement contrôlé pour vaporiser et se condenser les nanoparticules MoO<sub>3</sub> avec une grande surface.

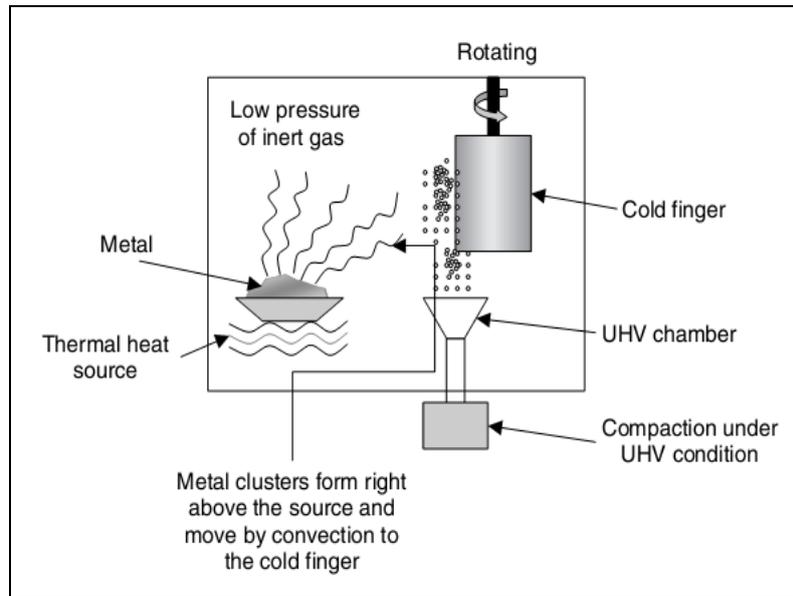


Figure II-1: Schéma de technique de Condensation de nanoparticules sous gaz neutre utilisée par Gleiter [97].

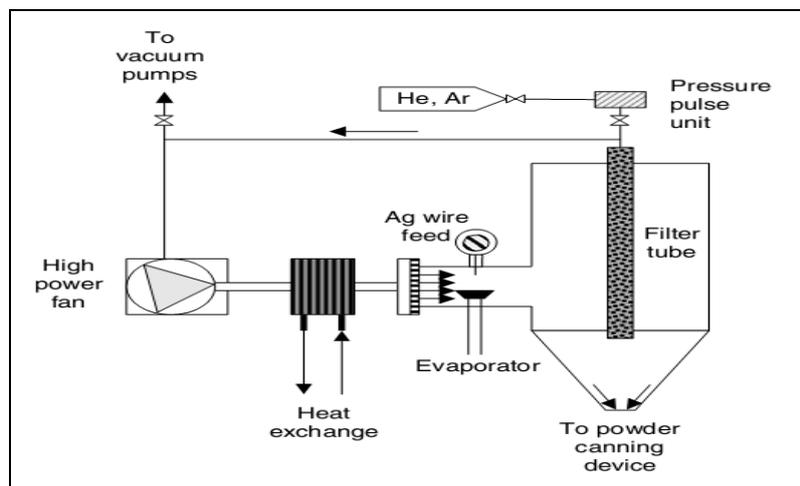


Figure II-2 : Le système IGS modifié développé par L'institut de Fraunhofer- Allemagne.

### **II-2-1-2 La pyrolyse LASER :**

La pyrolyse laser est une méthode souple et efficace de synthèse de poudres nanométriques. Cette technique est basée sur l'excitation d'un composé qui absorbe l'énergie d'une radiation laser et transmet cette énergie à l'ensemble d'un milieu réactionnel qui voit alors sa température augmenter très rapidement. Les réactifs portés à haute température se décomposent. Après dissociation de ces composés, lesquels sont dits alors « précurseurs », des nanoparticules se forment puis subissent un effet de trempe (refroidissement brutal) en sortie de flamme. Cette chute brutale de température a pour effet de stopper la croissance des particules. On obtient ainsi des particules de taille nanométrique. Les différents paramètres ajustables (débits, pressions et types de précurseurs, puissance laser) permettent au final d'obtenir des nanopoudres avec une bonne homogénéité physique et chimique, ainsi que des produits variés avec une large gamme de composition chimique, de taille et de cristallinité. Selon les mélanges de précurseurs introduits dans le réacteur, une grande variété de poudres peut être synthétisée, telles Si, SiC, SiCN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> etc. Bien qu'encore limité aux activités de recherche (avec une productivité de l'ordre du kg/h), ce procédé pourrait se développer industriellement très rapidement.

### **II-2-1-3 Synthèse de nanoparticules à base de flamme :**

L'utilisation d'un hydrocarbure ou une flamme hydrogène-oxygène pour pyrolyser des espèces de précurseurs chimiques et produire des nanoparticules est attrayant, en principe dû au fait que les processus de flamme sont déjà en service sur une échelle commerciale durant la dernière décennie et demie, la recherche s'est orientée principalement vers l'introduction d'uniformité et de contrôle sur le processus de pyrolyse dans une flamme, avec l'anticipation des nanoparticules formant avec une distribution de taille étroite et une agrégation minimale. Cela comprenait les flammes en développement avec une géométrie plane, par opposition à la traditionnelle flamme du bec Bunsen conique.

Il y avait essentiellement deux variantes sur le thème de la synthèse de nanoparticules en utilisant les flammes de combustion. D'une part, des chercheurs comme Pratsinis et al [101], et Katz et Hung [102] ont beaucoup travaillé sur les flammes atmosphériques, y compris des études sur l'effet d'un champ électrique sur la flamme elle-même ainsi que sur les nanoparticules [103]. Cela a conduit à une compréhension accrue de la formation de grappes et la croissance des particules dans une flamme. Alors que le processus de flamme

traditionnelle implique des mélanges réactifs avec les combustibles, une variante du procédé a été le schéma d'écoulement à contre-courant, dans lequel les réactifs ont été nourris de façon indépendante à travers un tube séparé dans la flamme.

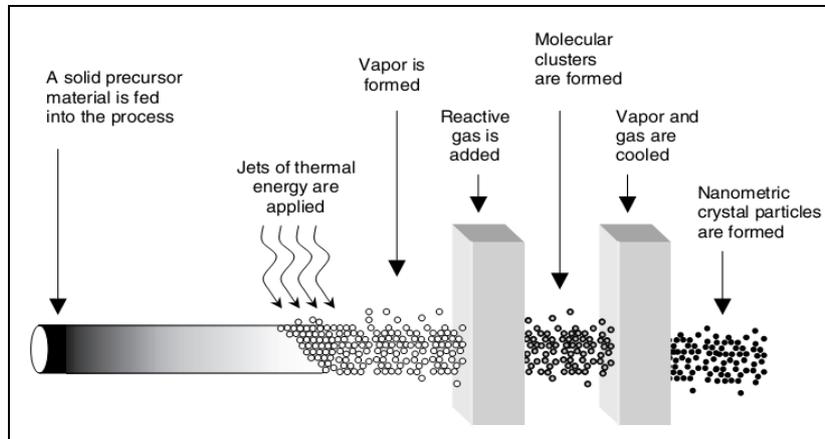


Figure II-3 : Schéma du procédé de Condensation en phase vapeur utilisé par Nanophase Technologies.

[101]

#### II-2-1-4 Plasma thermique :

De nombreuses méthodes ont été utilisées pour produire des poudres nanométriques et l'un des procédés par voie physique les plus efficaces est celui utilisant un plasma thermique. De façon générale dans ce type de plasma, le matériau d'apport est partiellement ou totalement fondu, voire même instantanément vaporisé du fait des hautes températures auxquelles il est soumis. Les particules vaporisées ou fondues sont trempées ou condensées sous forme de particules ultra fines sous l'effet du refroidissement très rapide qui suit l'étape de fusion. Ces conditions de températures élevées suivies d'une hypertrempe favorisent la nucléation des poudres et limitent leur croissance facilitant la production de « nanopoudres ». Le plasma radio fréquence (plasma RF), qui ne nécessite pas l'emploi d'électrodes offre par rapport au plasma conventionnel en courant direct (plasma DC), en plus de limiter les contaminations, des volumes de plasma plus importants ainsi que de faibles vitesses de gaz. Ces caractéristiques combinées à une injection axiale des précurseurs, favorisent un traitement optimal du matériau injecté et un meilleur contrôle du procédé. De plus, les plasmas radio fréquence sont plus homogènes en termes de profils de température et présentent des gradients thermiques moins marqués, ce qui contribue à la qualité et à la reproductibilité du

produit final. En outre, ce procédé, peut être mis en œuvre à différentes pressions en présence de gaz inertes ou réactifs et à partir de précurseurs solides ou liquides se présentant sous la forme soit d'une solution soit d'une suspension. Le procédé basé sur un plasma thermique est donc très versatile et particulièrement bien adapté aux matériaux réfractaires et/ou difficilement synthétisés par les méthodes conventionnelles comme la métallurgie des poudres. Ainsi des nanopoudres céramiques comme des carbures (TiC, TaC, SiC) (Ishigaki et coll., 2005), des siliciures (MoSi<sub>2</sub>) (Gutierrez et Gitzhofer, 2001) ou des oxydes dopés (TiO<sub>2</sub>) ou complexes (HA, YIG, pérovskites) (Kumar et coll., 2001 ; Guo et coll., 2005 ; Schiller et coll., 1999).

### **II-2-1- 5 Micro-ondes :**

Les micro-ondes sont utilisées couplées aux voies de synthèse des nanoparticules, d'une part, pour permettre un chauffage plus rapide du milieu par le transfert de l'énergie micro-onde en énergie thermique dans les milieux polaires et, d'autre part, pour accéder à un chauffage à cœur et donc à une meilleure homogénéité en température du milieu réactionnel. Ce meilleur contrôle du procédé de synthèse permet d'accéder à des particules nanométriques.

A titre d'exemple, des particules de nickel de 7 nm sont obtenues par réduction de l'hydroxyde de nickel dans l'éthylène (Yamamoto et coll., 2004) et des particules d'argent de 24 nm sont obtenues par réduction du nitrate d'argent en solution aqueuse avec du formaldéhyde comme réducteur et du trisodium citrate comme surfactant (Yin et coll., 2004). Sur ce même principe, les micro-ondes peuvent être couplées à différents procédés :

- de fabrication de nanotubes de carbone par ablation laser ou par décomposition catalytique ;
- d'élaboration de couches minces d'épaisseur nanométrique par PVD (Physical Vapor Déposition) ou par croissance épitaxiale.

### **II-2-1-6 Irradiation ionique/électronique :**

En utilisant les irradiations, il est possible de synthétiser des nanostructures de façon originale. Parmi ces méthodes, citons celles basées sur :

- les caractéristiques particulières du dépôt d'énergie par des ions lourds rapides d'accélérateurs induisent des modifications très localisées du matériau (typiquement

dans un rayon d'une dizaine de nanomètres autour de la trajectoire de l'ion). Une des principales applications de cette technique concerne la réalisation de membranes polymères nanoporeuses. Pour aller vers la synthèse « en matrice » de divers types de nanofils, on peut faire croître le matériau dans les pores d'une telle membrane (les membranes polymères citées ci dessus sont une possibilité parmi d'autres). La géométrie du pore impose alors les dimensions du nanomatériau ;

- le contrôle par irradiation de la mobilité ionique qui permet d'obtenir des agrégats métalliques insérés dans des matrices vitreuses, avec des distributions de taille beaucoup plus étroites que ne le permettent des méthodes thermodynamiques classiques. Par ailleurs, la forme de ces nanoagrégats peut être modifiée par irradiation aux ions lourds rapides. On remarquera que ces méthodes produisent soit des nanostructures «creuses » (nanopores dans un matériau de dimensions macroscopiques), soit des nanostructures immobilisées dans une matrice. Les matériaux obtenus ne présentent donc aucun des risques associés à la dispersion dans l'atmosphère de nanoparticules.

#### **II-2-1-7 Recuit à basse température de phases amorphes « massives » :**

Une phase amorphe est obtenue par refroidissement rapide d'un composé à l'état liquide ou surfondu. Dans ce processus, la diffusion atomique est limitée, évitant la réorganisation atomique et la formation d'un arrangement cristallin. Les atomes sont figés dans un état désordonné. Ce phénomène est possible quand un certain nombre de critères thermodynamique et la différence de rayon atomique des constituants sont respectés. Les composés « amorphisables » sont pour des alliages métalliques des ternaires (vitesse de trempe élevée, 106 K/s) obtenus sous la forme de ruban (FeSiB), des quaternaires ou composés à cinq éléments et plus (base Al, Zr et Fe) obtenus à vitesse de trempe faible (10 K/s) sous forme massive (barreau de quelques centimètres de longueur et de diamètre).

Des nanostructures peuvent être obtenues à partir de ces amorphes par traitement thermique de recristallisation. Il existe pour ces alliages une température dite de recristallisation à l'état solide à partir de laquelle l'amorphe devient cristallin de manière irréversible. En effectuant des traitements thermiques à des températures et des temps variés, il est possible d'obtenir des alliages partiellement ou totalement cristallisés avec des tailles de

grains variables. Le phénomène de réorganisation atomique est contrôlé par la diffusion atomique. Pour des temps courts et des températures basses un composite de nanocristaux dans une phase amorphe est obtenu. Pour des températures plus élevées, la cristallisation totale est obtenue avec des nanograins de taille plus importante. L'inconvénient de cette technique est la complexité chimique de l'alliage.

Les dimensions réduites des pièces réalisables, les mécanismes des propriétés encore peu connus et le coût élevé limitent les applications des amorphes cristallisés. La production industrielle est faible avec seulement quelques petites entreprises fournissant ce type de matériaux pour l'industrie du loisir (sport) et la défense et en plus grande quantité pour l'électrotechnique. Les nanocomposés obtenus à partir d'amorphes sont sous forme massive, de ruban, à l'état de paillette ou de poudre millimétrique. Les effets sur l'environnement et la santé sont donc assez réduits.

### **II-2-2 Méthodes chimiques :**

Quelques considérations générales s'appliquent à ces procédés chimiques : la synthèse peut s'opérer en phase solide, liquide ou gazeuse ; les synthèses en phase liquide ou solide demandent des quantités importantes de réactifs et de produits ; enfin, en phase gazeuse, la production de nanopoudres est faible et dispersée dans un grand volume de gaz. Les grandes productivités sont donc difficiles à atteindre. Les procédés chimiques sont les suivants:

#### **II-2-2-1 Formation de nanoparticules par réaction en milieu liquide :**

La synthèse en milieu liquide est le plus souvent effectuée à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants. La précipitation des nanoparticules est obtenue par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique (pH, concentration en réactant ou en solvant) sont distingués les procédés suivants:

- la co-précipitation chimique qui est facile à mettre en œuvre; elle est la plus utilisée pour des productions industrielles à fort volume de matériaux bon marché.
- l'hydrolyse qui permet de produire des particules fines, sphériques avec une grande pureté chimique.
- Une meilleure homogénéité chimique et un contrôle de la taille des particules.

### **II-2-2-2 Formation de nanoparticules par réaction en milieu solide :**

Dans cette rubrique se retrouvent des méthodes très diverses :

- la cristallisation d'alliages métalliques amorphes (cristallites de Nd-Fe-B [104]) ;
- la synthèse par diffusion à l'état solide de nanoparticules au sein d'un verre puis cristallisation (par exemple amas de semi-conducteurs : CdS, CdTe, CuCl) dans certains cas les amas sont séparés par dissolution de la matrice.
- Synthèse au sein de polymères comme le Nafion qui présentent des sites échangeurs d'ions (par exemple particules de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [105]).

### **II-2-2-3 Techniques sol-gel :**

Les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à partir de solutions d'alkoxydes ou de solutions colloïdales. Elles sont basées sur des réactions de polymérisation inorganiques. L'intérêt du procédé sol-gel réside dans la possibilité de contrôler l'homogénéité et la nanostructure au cours des premières étapes de fabrication. Cette technique permet la production de pièces massives mais aussi de dépôts superficiels sur des plaques ou des fibres. Elle est également utilisée pour la production de composites fibreux. Les matériaux issus du procédé sol-gel couvrent presque tous les domaines des matériaux fonctionnels : optique, magnétique, électronique, super conducteur à haute température, catalyseur, énergie, capteurs, etc.

### **II-2-2-4 Elaboration par implantation ionique :**

L'implantation ionique est une technique largement utilisée depuis plus de vingt ans dans l'industrie des semi-conducteurs; elle s'est ensuite développée et utilisée dans le domaine de la métallurgie, du biomédical et du spatial. Cette technique, qui consiste à accélérer des ions pour les faire pénétrer dans une cible, permet d'implanter tous types d'ions dans tous les matériaux (aciers, aluminium, céramiques). Pour une énergie comprise entre quelques keV et 1 MeV, la pénétration des ions reste faible (inférieure au micron), mais entraîne une modification des propriétés de surface sans altérer celles du volume.

Les non-linéarités optiques des matériaux élaborés par cette technique résultent de l'agrégation d'atomes dans la matrice sous forme de colloïdes de dimensions nanométriques, responsables d'effets de confinement diélectrique et quantique [47].

### II-2-2-5 Fluide supercritique avec réaction chimique

L'un des intérêts majeurs de réaliser une transformation chimique en milieu fluide supercritique est de pouvoir ajuster continûment les propriétés physico-chimiques du milieu réactionnel sur une grande échelle par ajustement des paramètres pression et température sur de petites échelles. La maîtrise des propriétés physico-chimiques du milieu permet alors de contrôler la réaction chimique et ainsi l'élaboration du matériau (contrôle de la taille et de la morphologie des nanostructures) (Cansell et coll., 2003). La figure II-4 schématise les potentialités des milieux fluides supercritiques pour l'élaboration de matériaux finement divisés.

Le procédé permet la synthèse de matériaux inorganiques finement divisés : métal, oxyde et nitrure (Desmoulin-Krawiec et coll., 2004).

La synthèse de  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  ( $0 < x < 1$ ) (Reveron et coll., 2005), à titre d'exemple, est réalisée à partir d'isopropoxyde de titane et de baryum en milieu eau-éthanol.

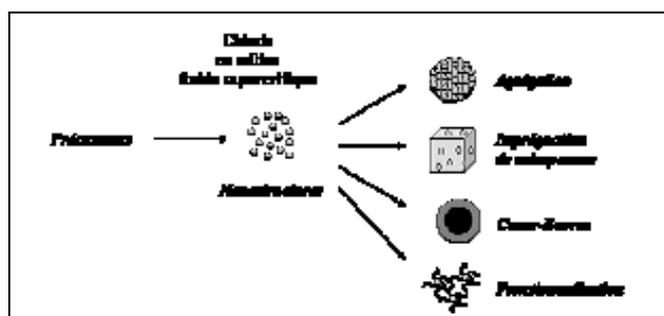


Figure II-4 : Schéma de principe des potentialités des milieux fluides supercritiques pour l'élaboration de matériaux finement divisés.

### II-2-3 Méthodes mécaniques :

La synthèse à l'état solide implique généralement une étape de traitement thermique (pour parvenir à la structure cristalline désirée), suivie par broyage. Alors qu'il est généralement admis qu'il est difficile à obtenir une taille moyenne des particules inférieure à 100 nm, les innovations récentes par les sociétés établies dans l'industrie peuvent prouver le contraire. En particulier le Système Netzsch LMZ-25 ZETA II et Dyno-Mill ECM peut

provoquer l'usure mécanique et réduire ainsi la taille des particules. Il est affirmé que les nanoparticules aussi petites que 30 nm peuvent être produites en utilisant le broyage des particules de taille de 200  $\mu\text{m}$  [106].

### **II-2-3-1 Le broyage mécanique:**

Dans le milieu des années 1990, Advanced Powder Technology en Australie [107] met au point un procédé à l'état solide avec une opération post-broyage. Le broyage à sec a été utilisé pour induire des réactions chimiques par le biais des collisions Boules-poudre qui ont entraînent la formation des nanoparticules dans la matrice du sel. L'agglomération des particules a été minimisée par la matrice, qui a ensuite été enlevé par une procédure de lavage simple. Un des principaux produits c'est l'Oxyde de cérium, qui est généralement un matériau coûteux et peu disponible dans une forme de nanopoudre.

Il faut noter, cependant, que le broyage mécanique est une technique versatile pour produire une poudre métallique nanocristalline [108],

Cette méthode est utilisée pour la préparation des nanomatériaux avec une grande quantité; elle est souvent utilisée par les métallurgistes. Dans cette méthode une déformation mécanique est appliquée sur la poudre, en utilisant des boucles de carbides de tungstène ou de céramique pour créer des collisions avec les grains formant la poudre. Il se produit alors une diminution de la taille des grains de la poudre à cause de l'augmentation des joints de grains dus aux collisions. Plus le temps de broyage est lent, plus la poudre est plus fine.

L'inconvénient de cette méthode réside dans la facilité de la contamination par l'atmosphère (humidité, nitrogène) d'une part, et d'autre part par les outils de broyage utilisés. Pour minimiser cette contamination, il faut diminuer le temps de broyage et travailler dans un milieu inerte et éviter les endroits humides.

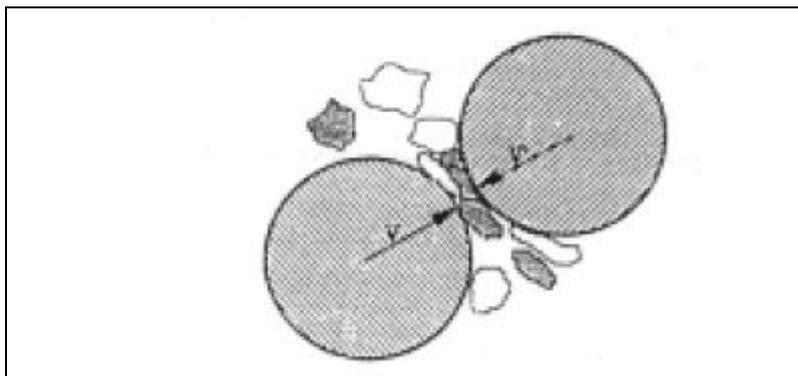


Figure II-5 : Principe de la technique de broyage mécanique [109].

### II-2-3-2 La mécanosynthèse :

La mécanosynthèse consiste à broyer des poudres micrométriques (1 à 50  $\mu\text{m}$ ) de plusieurs alliages. Elles sont introduites dans un container scellé, agité fortement en présence de billes en acier ou en tungstène dont le mouvement accroît l'énergie du système. La matière est alors raffinée en continu jusqu'à l'obtention d'une taille nanométrique. C'est selon ce type de procédés que sont produits les alliages dits ODS (Oxydes Dispersed Strengthening), constitués d'une dispersion nanométrique homogène d'oxydes dans une matrice métallique (déjà utilisés dans les applications transport et énergie). L'intérêt de cette technologie consiste à permettre l'élaboration de matériaux nanostructurés ou nanorenforcés sans recours à la manipulation de nanopoudres.

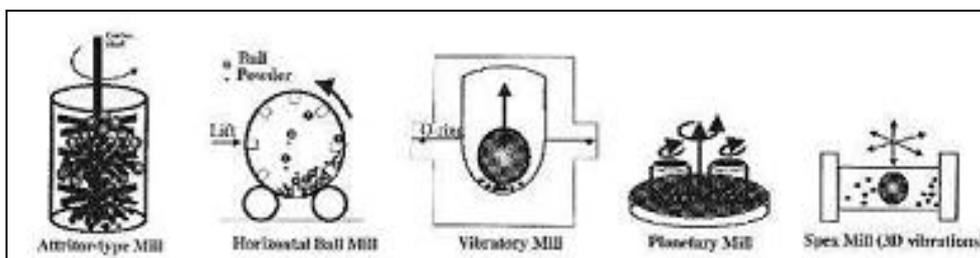


Figure II-6 : Dispositifs mécaniques permettant de réaliser la mécanosynthèse ou encore la comminution (Gaffet – CNRS) [110].

Divers types de broyeurs ont été utilisés pour la mécano-synthèse. Leur caractéristique commune est l'usage de billes de carbure de tungstène ou d'acier dur, de préférence à des billes d'oxydes, car on cherche à accroître au maximum leur énergie cinétique dans les impacts.

L'avantage essentiel de cette technique est de permettre l'obtention de nanoprecipités ou nano-objets dispersés de façon homogène au sein de la matrice.

### **II-2-3-3 Consolidation et densification**

Les techniques de consolidation permettent d'obtenir des pièces massives à partir de matériaux pulvérulents (poudres métalliques, céramiques, semiconducteurs et organiques). Les méthodes de frittage classiques ne permettent pas de conserver la nanostructure initiale des poudres. En conséquence, différentes techniques ont dû être développées tout d'abord à l'échelle du laboratoire. Comme elles sont d'origine étrangère, nous avons conservé leur appellation telle qu'elles peuvent être retrouvées dans la littérature :

- Electro-Discharge Compaction (Okazaki, 1993).
- Plasma – Activated Sintering (Groza, 1993 – 1994).
- Shock (explosive) consolidation (Korth et coll., 1995, Suryanarayan et coll., 1997).
- Hot isostatic pressing (Suryanarayana et coll., 1997, Haji-Mahmood et coll., 1996).
- Ceraconprocessing (Suryanarayana et coll., 1997).
- Hydrostatic extrusion (Liang et coll., 1996).
- Strained powder – rolling (Liang et coll., 1996).
- Sinter – forging (He et Ma, 1996).

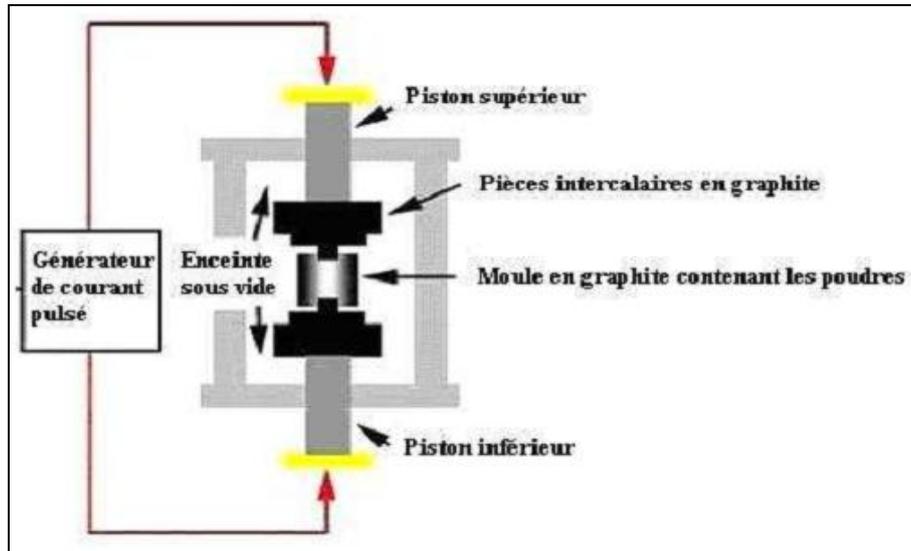


Figure II-7: Schéma d'un dispositif de frittage flash [113].

### II-3 Traitement des composites nanoparticules/polymère :

Les matériaux organiques offrent une excellente transparence dans le domaine visible et proche infrarouge, ainsi que des constantes diélectriques généralement plus faibles que celles des matériaux inorganiques [111] ce qui permet des temps de réponse sub-picoseconde, plus court que dans le cas des cristaux inorganiques. Ces types de systèmes, permettent des applications dans l'optoélectronique intégrée et dans l'optique guidée [112,113].

Les avantages technologiques et économiques des polymères ont été largement démontrés. Les scientifiques portent un intérêt particulier aux nanocomposites à bases des polymères en vue de combiner les propriétés des nanométriaux et celles des polymères [114,115,116,117].

Il ya trois façons générales de dispersion des nanoparticules dans les polymères. La première est le mélange direct du polymère et des nanoparticules soit des phases distinctes ou en solution, la seconde est la polymérisation in situ, en présence de nanoparticules, et la troisième est à la fois la formation des nanoparticules et la polymérisation in situ. Cette

dernière se résulte dans les composites appelés nanocomposites hybrides en raison de l'intime mélange des deux phases.

### **II-3-1 Mélange direct:**

#### **II-3-1-1 Mélange dont les phases sont distinctes :**

Le mélange direct tire parti de techniques bien établies de traitement des polymères. Par exemple, le polypropylène et la silice nanométrique ont été mélangés avec succès dans un broyeur à deux rouleaux [118]. Le mélangeur Brabender à fort cisaillement a été utilisé avec succès pour mélanger l'alumine nanométriques avec le PET, LDPE [119]. La projection thermique a également été réussite dans le traitement des (nanoparticles-filled Nylon) [120]. Lorsque ces méthodes traditionnelles du mélange en fusion ou le mélange élastomérique sont réalisables, elles sont les méthodes les plus rapides pour l'introduction des nouveaux produits sur le marché, parce que les matériaux composites peuvent être produits par des méthodes traditionnelles. Cela a été réussit dans de nombreux cas, mais pour certains polymères, la viscosité augmente rapidement avec l'ajout de fractions de volume significatif de nano-filler, ce qui peut limiter la viabilité de cette méthode de traitement.

En plus des effets de la viscosité, les nanoparticules peuvent améliorer ou inhiber la dégradation du polymère. Une méthode pour mesurer la dégradation, c'est de placer le polymère dans un mélangeur à cisaillement fort et de mesurer le couple en fonction du temps et de la température.

#### **II-3-1-2 Mélange en solution :**

Certaines limitations du mélange en fusion peuvent être surmontées si le polymère et les nanoparticules, les deux, sont dissous ou dispersés dans la solution. Ceci permet la modification de la surface des particules sans séchage, ce qui réduit l'agglomération des particules [121]. La solution de nanoparticules/polymère peut ensuite être moulée dans un solide, ou la nanoparticule/polymère peut être isolé de la solution par évaporation du solvant ou par la précipitation. Le traitement ultérieur peut être fait par des techniques conventionnelles.

### **II-3-2 Polymérisation In-situ:**

Les particules nanométriques sont dispersées dans la solution des monomères et le mélange obtenu est polymérisé par des méthodes de polymérisation standard. L'avantage de cette méthode est la possibilité de greffer le polymère sur la surface des particules. Différents types de nanocomposites ont été traités par la polymérisation in situ (Silica/Nylon6 [122,123], silice/poly2-hydroxyéthylméthacrylate [124], de l'alumine/PMMA [125], TiO<sub>2</sub>/PMMA [126], et CaCO<sub>3</sub>/PMMA [127]). La clé de la polymérisation in situ est une dispersion appropriée des particules dans le monomère. Cela exige souvent la modification de la surface des particules, car, bien que la dispersion soit plus facile dans un liquide que dans un bain de fusion visqueux, le processus de sédimentation est également plus rapide.

### **II-3-3 Le traitement des particules In-Situ :**

#### **II-3-3-1 Composites Céramique/polymère :**

Une méthode intéressante pour la production de polymères chargés de nanoparticules est le procédé sol-gel par la formation in-situ des particules à l'intérieur du polymère. Le processus a été utilisé avec succès pour produire des nanocomposites de polymères avec de la silice [128] et de titane [129] dans une gamme de matrices [130]. Les composites peuvent être formés de plusieurs façons. Dans la première méthode, un copolymère de la matrice polymère et de précurseur de silice sont mélangés, et la réaction sol-gel peut se développer.

Une deuxième approche mêle un précurseur de silice tel que le TEOS [131] avec un polymère tel que polyvinylacétate [132], polyétherimide [133], ou polyméthacrylate de méthyle [134].

Les polymères et les céramiques peuvent être polymérisés simultanément, et les matériaux composites dont la phase inorganique varie entre quelques pour cent à 100%, peuvent être formés [135]. Par exemple, les nanocomposites de silice/polyacrylate ont été formés avec la polymérisation simultanée de HEMA (2-hydroxyéthylméthacrylate) et de tétraéthoxysilane (TEOS) [127].

Il ya une chimie riche ici, qui a été examiné ailleurs sur la transformation des matériaux qui vont de verres aux polymères [136,137] dans laquelle il y a peu ou pas de séparation de phase entre l'organique et l'inorganique.

Une variation intéressante concernant la formation in situ de nanoparticules et de polymérisation est le dépôt des films nanocomposites par CVD [138]. Ici, les précurseurs chimiques sont modifiés séparément et sont mélangés juste avant le dépôt. Dichloro-p-xylylène a été utilisé comme précurseur pour le poly (dichloro-p-xylyene), et diacetoxydi-tert-butoxysilane a été utilisé comme précurseur de silice. La microstructure résultante a des phases discrètes du polymère et de la silice. Cette méthode est prometteuse pour la création des couches intercalées avec une faible constante diélectrique.

### **II-3-3-2 Composites métal/polymère :**

Les nanocomposites Métal/polymère sont également été traitées par formation in situ de particules de métal à partir de précurseurs métalliques appropriés. La réaction s'effectue en présence d'un polymère de protection, ce qui limite la taille des particules. Une fois une suspension stable de particules de métal est préparé en présence d'un polymère, le composite peut être moulé, ou de monomères supplémentaires, du même ou d'un autre type de polymère, peuvent être ajoutés pour former un nanocomposite. Plusieurs paramètres primaires contrôlaient la taille des particules, y compris le choix du précurseur de métal et de l'interaction métal/polymère Mayer [139]. Par exemple, si le  $\text{PdCl}_2$  est comparée avec  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ , l'ancien tend à former des complexes halogènes comblé et a donc tendance à former des agglomérats de nanoparticules, mais ce dernier ne fonctionne pas. L'interaction du précurseur métallique avec le polymère est également importante. Si le polymère a une plus forte interaction avec le précurseur donc la taille des particules tend à se réduire [140], parce que les précurseurs métalliques sont incapables de se séparer. Une autre méthode donnant un contrôle plus précis de la taille des particules et de la morphologie est l'utilisation de micelles soit formé à partir de copolymères à blocs amphiphiles (ABC) [141] ou des matrices réticulées/gélifiées. Par exemple, grâce à l'utilisation des réactions de réticulation et la gélification, les particules d'or dendritiques peuvent être formées [142].

D'autres méthodes sont disponibles pour la production des polymères chargés de nanoparticules du métal, tels que le dépôt d'un film métallique sur le polymère et un recuit

ultérieur pour former des particules [143,144], ou des procédés électrochimiques [145], dont tout les deux mènent à des structures bien contrôlées des films minces du composite.

## **II-4 Elaboration et techniques de caractérisation :**

### **II-4-1 Préparation des poudres nanocristallines du CdS :**

La poudre nanocristalline de CdS que nous avons utilisée est élaborée par la méthode de broyage mécanique par bille. La poudre de CdS est introduite dans une fiole cylindrique sous une atmosphère d'argon avec des billes en alumine. La fiole est placée dans une enceinte animée d'un mouvement planétaire. Le broyage s'effectue à la température ambiante pendant 48 heures. Les collisions répétées des microcristaux de CdS avec les billes et les parois de l'enceinte facilitent la fragmentation de ces microcristaux pour obtenir à la fin une poudre nanocristalline.

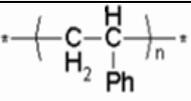
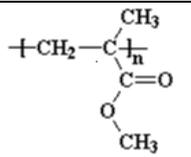
### **II-4-2 Etapes expérimentales de préparation des couches minces des nanocomposites de CdS/PMMA, CdS/PS, Pe/PMMA et Pe/PS:**

La mise en forme du matériau nécessite la mise en suspension des particules avec le polymère. Cette étape cruciale conditionne la qualité du matériau final et l'enjeu consiste à séparer les grains nanométriques en évitant leur agglomération au sein du polymère hôte.

#### **II-4-2-1 Dispersion des particules dans le polymère:**

Le mélange initial est composé de trois constituants : les particules semi-conductrices, le polymère et le solvant. Ce dernier doit permettre la dissolution des matrices hôtes. Le polymère principalement utilisé est le polystyrène (PS) insoluble dans l'eau et soluble dans les solvants organiques tels que le toluène, le tetrahydrofurane (THF) et le chloroforme. De même le poly-méthyle méthacrylate (PMMA) est également utilisé dans cette étude. Les propriétés physicochimiques des deux polymères sont regroupées dans le tableau II- 1.

Tableau II-1 : Propriétés physicochimiques des polymères utilisés.

	Structure	Masse moléculaire moyenne (gpe)	Densité	Tg (°c)
Polystyrène <i>PS (Sigma-Aldrich)</i>		35000	1.06g/ml	123-128
Poly méthacrylate de méthyle ( <i>PMMA</i> )			1.2	105-125

Ces deux matrices présentent aussi l'intérêt d'être transparents dans le visible et donc de ne pas risquer de réabsorber l'émission des nanocristaux de semi-conducteurs dispersés dans le polymère.

La technique de dépôt Spin-Coating, dont les caractéristiques seront développées dans le paragraphe ci-dessous nécessite un solvant possédant un taux d'évaporation suffisamment élevé à fin d'obtenir des films minces d'épaisseur homogène et de haute qualité optique, les solvants organique précédemment cités présentes dans la plus part des cas des caractéristiques compatibles avec cette technique.

Le chloroforme a été choisi comme solvant, il permet en effet d'obtenir de films minces présentant une surface plus lisse que dans le cas des autres solvants que nous avons cités [146].

Les solutions de dépôt ont été préparées selon les étapes suivantes : on va commencer par la solution de CdS/PS/Chloroforme.

1<sup>ère</sup> étape : Elle correspond à la dissolution du polystyrène dans un volume convenable de chloroforme. Cette solution est agitée à 50 °C jusqu'à la dissolution complète du PS et l'homogénéisation de la solution obtenu (la concentration de polymère par apport au solvant est 10 % en masse pour des taux de dopages en CdS dans le polymère de l'ordre de 5%, 7% et 10% massiques).

2<sup>ème</sup> étape : Elle correspond à la dispersion des cristallites de CdS dans le solvant (pour cela, une quantité désiré de CdS est versée dans 2ml de chloroforme, le contenu reste sous agitation pour homogénéiser la solution, en suite on laisse la solution au repos pour que les particules légères restent en suspension et les grosses particules se déposent au bas de bécher.

3<sup>ème</sup> étape : On aspire juste la solution proche de la surface libre contenant les particules du CdS très légères et on l'ajoute à la solution du polystyrène pur préparée dans la 1<sup>ère</sup> étape –et puis la solution finale est agitée pour homogénéiser la dispersion des cristallites dans la matrice.

Les concentrations en polymère et en nanoparticules doivent être choisies de façon à obtenir des solutions non agglomérées, stables et présentent des viscosités compatibles avec la technique de dépôt des films

La même procédure a été suivie pour la préparation des autres solutions ( Pe/PS, CdS/PMMA et Pe/PMMA).

- Remarque :
  - le chloroforme est un co-solvant de polymère et de pérylène.

#### **II-4-2-2 Nettoyage des substrats :**

Le nettoyage des substrats est une étape critique de la fabrication des couches minces. En effet, un nettoyage insuffisant laisse des impuretés sur la surface du substrat qui empêchent le bon étalement de la solution. Si la couche mince est inhomogène, alors les propriétés optiques de la couche mince seront aussi inhomogènes et perturbées, et on obtiendra des résultats peu concluants et non-reproductibles.

Le nettoyage des substrats est d'autant plus efficace que l'environnement de travail est propre.

#### **II-4-2-3 Le dépôt des films minces par Spin-Coating :**

Pour réaliser les dépôts la méthode employée a été celle du dépôt à la tournette ou spin-coating qu'elle est parfaitement maîtrisée au sein de notre laboratoire. Cette méthode de dépôt, est basée sur l'étalement de la solution déposée sur le substrat grâce à la rotation de

celui-ci. Elle peut se décomposer en trois grandes phases montrées sur la figure II-8. Tout d'abord le matériau en solution est déposé sur un substrat fixé sur une platine de rotation. Le substrat est retenu par aspiration. Pour cette étape il est préférable de recouvrir entièrement le substrat de solution. La rotation de la platine doit être lancée tout de suite après le dépôt pour que la solution n'ait pas le temps de sécher en partie et de créer des inhomogénéités.

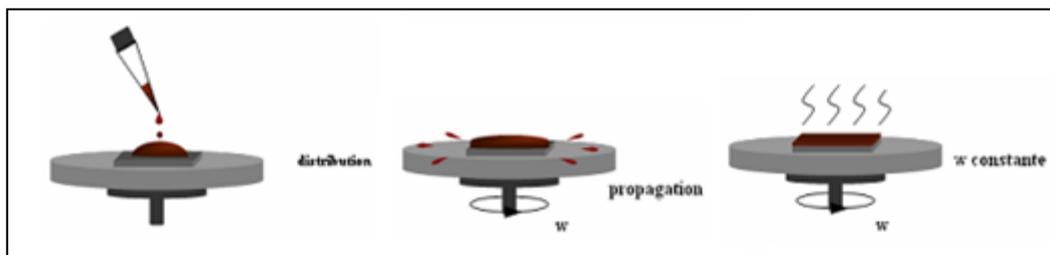


Figure II-8 : Principe de la méthode spin – coating.

La phase de rotation se décompose en deux parties. La première consiste en l'accélération du substrat jusqu'à atteindre la vitesse de rotation désirée. Cette étape permet à la solution de se répartir uniformément sur la surface du substrat grâce à la force centrifuge et la plus grande partie du surplus de matière est expulsée. La deuxième est la rotation uniforme pendant un temps donné. C'est durant cette étape que l'épaisseur de la couche va se stabiliser à une valeur dépendante de la densité et de la viscosité de la solution ainsi que de la vitesse et de la durée de rotation. Dans le même temps le solvant va s'évaporer.

#### II-4-2-4 L'obtention des échantillons des nanocomposites CdS/PS, CdS/PMMA, Pe/PS et Pe/PMMA :

Les couches minces ont été déposées en utilisant deux dispositifs de la technique spin-coating, le premier est monté dans notre laboratoire (Laboratoire de Cristallographie à l'Université Mentouri de Constantine), se constitue d'un substrat plan fixé à l'arbre d'un moteur animé d'un mouvement de rotation (Fig.II-9). En ajustant divers paramètres par rapport à la viscosité du mélange, l'homogénéité et l'épaisseur du film à déposer, la vitesse angulaire de rotation peut atteindre 3200 tr/mn.



Figure II-9 : Photographie du montage expérimental du spin-coating [147].

Le deuxième dispositif au Laboratoire d'Optique, Département de Physique Appliquée à L'Université D'Alicante. Le dispositif utilisé est le modèle SMA.SPINNER 6000 Pro (Fig.II-10). Il est relativement simple, une tournette est amenée à une vitesse constante par accélération. Au centre de cette tournette se trouve un petit trou qui permet de tenir le substrat grâce à une aspiration pendant la rotation. L'accélération, la vitesse et le temps de rotation sont pilotés par un programmeur électronique. La vitesse de dépôt choisie est 3500 tr/mn durant et 30s de rotation.

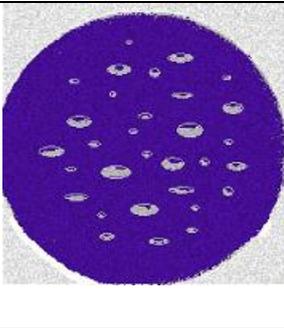
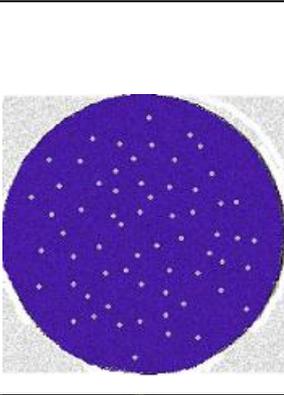
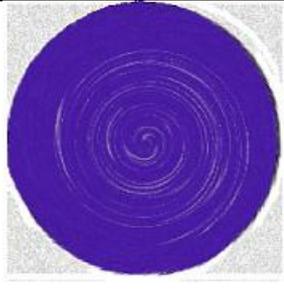


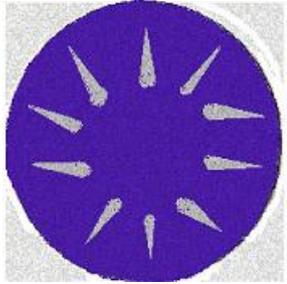
Figure II-10 : Dispositif utilisé pour effectuer les dépôts.

Il faut noter que les difficultés de cette méthode résident dans l'optimisation de la vitesse ( $v$ ), de l'accélération ( $a$ ) et du temps ( $t$ ) de rotation par rapport aux qualités du « gel » (pureté, viscosité, concentration de précurseur) utilisé pour déposer les couches minces. Les principaux problèmes que l'on peut rencontrer lors de dépôts et leurs solutions sont regroupés dans le tableau II-2.

Tableau II-2 : Divers problèmes et leurs solutions lors de dépôts de couches minces par méthode spin-coating[148].

Problème	Solutions	Image
<p><b>Épaisseur de couche trop faible</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- vitesse trop grande</li> <li>- temps de rotation trop long</li> <li>- mauvais choix du solvant</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- réduire la vitesse</li> <li>- raccourcir le temps de rotation</li> <li>- tester un autre solvant</li> </ul>	
<p><b>Épaisseur de couche trop importante</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- vitesse trop petite</li> <li>- temps de rotation trop court</li> <li>- quantité de sol appliqué trop importante</li> <li>- viscosité du sol trop grande</li> <li>- mauvais choix de solvant</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- augmenter la vitesse</li> <li>- prolonger le temps de rotation</li> <li>- réduire la quantité de gel appliqué</li> <li>- diminuer la viscosité</li> <li>- tester un autre solvant</li> </ul>	
<p><b>Qualité de couche insatisfaisante</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- accélération trop rapide</li> <li>- quantité de gel appliqué trop importante</li> <li>- spineur pas en position horizontale</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- diminuer l'accélération</li> <li>- réduire la quantité de gel appliqué</li> <li>- mettre le spineur en position horizontale</li> </ul>	

<p><b>Faible reproductibilité</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- conditions variables d'atmosphère de dépôt</li> <li>- substrat pas centré</li> <li>- substrat pas propre</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- s'assurer que l'atmosphère de dépôt est propre et sèche</li> <li>- recentrer le substrat</li> <li>- bien laver le substrat</li> </ul>	
<p><b>Couche pas homogène</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- quantité de gel appliqué trop importante</li> <li>- conditions variables d'atmosphère de dépôt</li> <li>- substrat pas propre</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- réduire la quantité de gel appliqué</li> <li>- s'assurer que l'atmosphère de dépôt propre et sèche</li> <li>- bien laver le substrat</li> </ul>	
<p><b>Grosses bulles d'air sur la surface</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- bulles d'air, présentes dans le gel</li> <li>- micro-rayures sur le substrat</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- éviter l'introduction d'air dans le gel</li> <li>- changer le substrat où découper le wafer plus uniformément</li> </ul>	
<p><b>Petites bulles d'air sur la surface</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- gel pas homogène</li> <li>- impuretés présentes dans le gel</li> <li>- substrat pas propre</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- réviser la préparation du gel</li> <li>- s'assurer de la pureté du gel</li> <li>- bien laver le substrat</li> </ul>	
<p><b>Motifs en forme de tourbillon</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- temps de rotation trop court</li> <li>- accélération et vitesse trop grandes</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- prolonger le temps de rotation</li> <li>- diminuer la vitesse et l'accélération</li> </ul>	

<p><b>Motifs en forme de soleil</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- accélération et vitesse trop grandes</li> <li>- doseur du gel pas stable</li> <li>- vitesse de dosage du sol trop grande</li> <li>- gel pas appliqué au centre</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- réduire l'accélération et la vitesse</li> <li>- assurer la stabilité de doseur</li> <li>- diminuer la vitesse de dosage</li> <li>- recentrer l'application du gel</li> </ul>	
--	---	---

## II-5 : Techniques de Caractérisation utilisées:

La recherche sur les objets de basse dimensionnalité est en plein essor et nécessite des moyens croissants au niveau de la caractérisation structurale. L'apport de la diffraction X dans ce domaine est intéressant en particulier pour étudier les nanomatériaux dispersés dans un volume ou les couches " enterrées ", puisqu'il s'agit d'une méthode non destructive capable de sonder en profondeur relative les matériaux. Elle permet d'étudier les particularités structurales des monocristaux massifs ainsi que celles des matériaux très fins. Entre autre elle permet de mettre en évidence le caractère cristallin des matériaux, d'évaluer la taille et la qualité des cristaux, d'identifier les phases cristallines et dans certains cas de déterminer la structure cristalline.

### II-5-1 Diffraction des rayons X :

La diffraction de rayons X (DRX) permet d'identifier les phases présentes dans l'échantillon par comparaison aux fiches internationales de diffraction JCPDS, de déterminer les paramètres de maille d'un réseau cristallin et des positions atomiques (méthode de Rietveld), ainsi que de calculer la taille moyenne des cristallites «DRX » (élargissement de pics de diffraction).

Pour les poudres nous avons utilisé un diffractomètre Bruker D8 Advance (Fig.II-11). Dans ce type de diffractomètre, la source des rayons X est fixe alors que le détecteur est animé d'un mouvement de rotation. Le détecteur donc tourne avec un angle  $2\theta$  tandis que le goniomètre qui porte l'échantillon tourne avec un angle  $\theta$ . Un balayage des angles est alors effectué. Lorsqu'un angle correspondant à une famille de plans (hkl) où la relation de Bragg

est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée. Une fois les photons détectés, le compteur les transforme en charge électrique, puis ils sont amplifiés par un système électronique. Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur qui donne l'allure du spectre avec les différents pics de diffraction.



**Figure II-11 : Photographie du diffractomètre Bruker D8 Advance (Unité de recherche, Université Mentouri, Constantine, Algérie).**

Les diagrammes de DRX des couches minces sont été enregistrés en employant le diffractomètre un de type D500 Advanced Siemens de l'université de Bejaia en utilisant le mode en incidence rasante  $\alpha/2\theta$ , où  $\alpha$  est l'angle (de l'ordre de 0,5) que forme le faisceau incident rasant avec la face avant de l'échantillon, technique adaptée à l'étude des couches minces. Les radiations utilisées sont celles d'une anticathode de cuivre  $K_{\alpha 1}$  ( $\lambda=1.5405980 \times 10^{-10}$ m),  $K_{\alpha 2}$  ( $\lambda= 1.5444260 \times 10^{-10}$ ), bombardée par des électrons (émis par un filament de tungstène) accélérés sous une tension de 45 kV. La diffraction en incidence rasante est

avantageuse, puisque la profondeur irradiée de l'échantillon diminue proportionnellement à l'angle d'incidence du faisceau de rayons X.

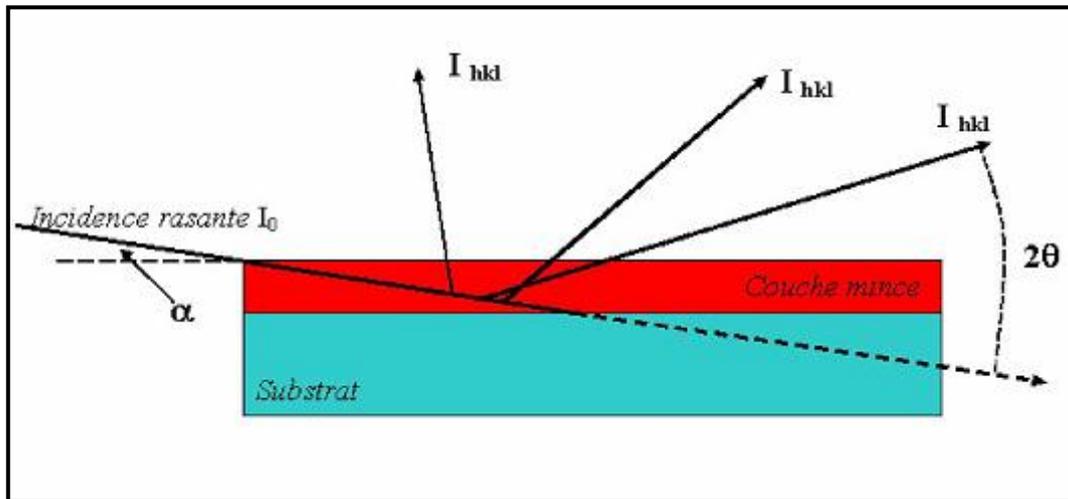


Figure II-12 : Géométrie de diffraction de rayons X en incidence rasante [149].

### II-5-2 : spectroscopie RAMAN :

L'effet Raman indique une modification de fréquence d'une lumière lorsqu'elle traverse un matériau transparent. Ce phénomène fut découvert en 1928 par le physicien indien Chandrasekhara Venkata Raman. [150] Lorsqu'une lumière monochromatique, celle d'un laser par exemple, traverse un gaz, un liquide ou un solide transparents, et qu'elle est observée avec un spectromètre, la raie spectrale initiale est associée à des raies de longueur d'onde supérieure ou inférieure. Ce spectre porte le nom de spectre Raman. Ces lignes proviennent des photons qui ont perdu ou gagné de l'énergie lors de collisions inélastiques avec les molécules du matériau transparent. Le spectre Raman dépend de la nature du matériau qui disperse la lumière. L'effet Raman a des applications importantes dans l'analyse chimique par spectroscopie et pour la résolution des structures des molécules.

- **Principe :**

Lorsqu'on éclaire un cristal par un faisceau de lumière monochromatique, cette radiation excitatrice peut être transmise, réfléchi e, absorbée ou diffusée par le milieu. Il peut

Il y a alors une diffusion élastique (Diffusion Rayleigh) [151] pour laquelle la fréquence de la lumière diffusée est égale à celle de la lumière incidente. Pour une moindre fraction du faisceau incident, la diffusion est inélastique et se traduit par un échange d'énergie entre le rayonnement et la matière. Ce processus correspond à la diffusion Raman. [154]

Soit une molécule possédant deux niveaux d'énergie de vibration ( $v=1$  et  $v=2$ ) soumise à une onde électromagnétique. Suivant la fréquence (donc l'énergie) des photons incidents, on observe plusieurs phénomènes : Si le photon incident a la même énergie qu'un niveau de vibration, il y a absorption du photon, principe de la Spectroscopie infrarouge.

Si le photon incident a une énergie très supérieure aux niveaux d'énergie de vibration, on observe un phénomène de Diffusion :

- **Rayleigh** si le photon incident et diffusé ont même énergie ;
- **Raman Stokes** si le photon diffusé est à plus faible énergie. Le photon incident a cédé à la molécule au repos une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration nécessaire à la transition de l'état fondamental  $E_0$  ( $v=0$ ) à l'état excité  $E_1(v=1)$  ;
- **Raman Antistokes** si le photon diffusé est à plus grande énergie. [152] La molécule dans un état excité a cédé au photon incident une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration lors de la transition de l'état excité  $E_1$  ( $v=1$ ) à l'état fondamental  $E_0$  ( $v=0$ )(Fig.II-13).

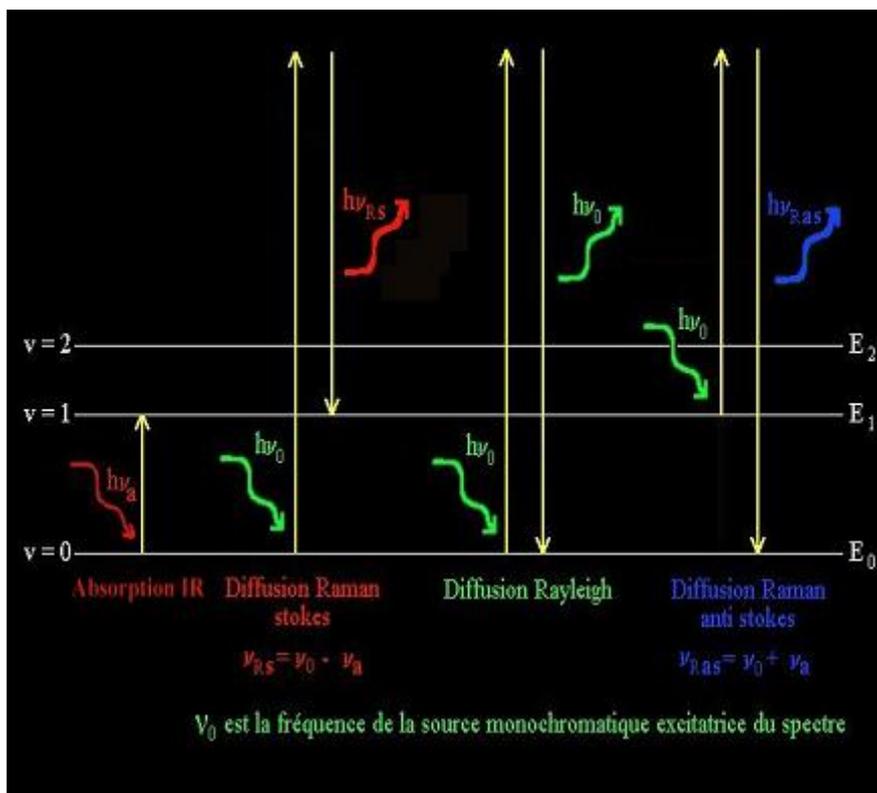


Figure II-13 : Principe de la diffusion RAMAN [155].

### II-5-3 Spectrométrie Photoélectrons X :

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) est une analyse semi quantitative pour caractériser l'extrême surface d tout matériau solide (profondeur analysée inférieure à 10 nm (3-8 nm)). Soumis à un flux de photons X (Energie incidente  $E = h\nu$ ), le matériau émet par effet photoélectrique des électrons qui sont alors analysés en nombre (aspect quantitatif) et en énergie (identification des éléments et espèces chimiques).

Le libre parcours moyen des électrons dépend de la nature du matériau (composé organique, minéral, métallique, polymère, cristal...), de sa densité volumique. De façon générale, 95% du signal caractéristique provient d'une profondeur d'analyse de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

### II-5-4: Microscope électronique à balayage(MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir une image réfléchie (agrandie jusqu'à 100 000 fois ou plus) de l'échantillon, mettant en évidence des détails " l'effet profondeur" impossibles à déceler autrement et de dimensions excessivement réduites.

Un faisceau incident d'électrons balaye la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau d'électrons incident (dit faisceau d'électrons primaires) avec la surface de l'échantillon à analyser va provoquer plusieurs phénomènes comme la production des RX, la diffusion élastique et inélastique des électrons ainsi que la transmission d'électrons [153]. A coté de ces phénomènes, il est également à noter la production d'électrons Augers, secondaires et rétrodiffusés. Dans le cas des échantillons isolants tels que les polymères, il faut les recouvrir par un film conducteur.

Les clichés ont été réalisés sur un MEB de type TESCAN VEGA (Digital Microscopy Imaging) opéré avec une tension d'accélération égale à 20KV, à l'université Mentouri Constantine, Algérie.

### **II-5-5 : Spectroscopie Infrarouge :**

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des molécules. Elle est en effet une méthode de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes. Une molécule peut-être représentée par un ensemble d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. Or sous l'action de l'agitation thermique, les molécules vont être animées de mouvements de translation, de rotation et de vibrations de leurs liaisons chimiques. Les vibrations des liaisons chimiques se font à différentes fréquences ( $\nu_{\text{vib}}$ ) qui dépendent de la nature des liaisons ainsi que de leur environnement. De plus il est à noter que la plupart des fréquences de vibration moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique. Ainsi si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans le domaine infrarouge, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à une des fréquences ( $\nu_{\text{vib}}$ ) de la molécule.

- **Principe de la spectrophotométrie infrarouge**

En spectrophotométrie infrarouge l'échantillon est soumis à une radiation incidente dont les fréquences sont comprises entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Lorsque la fréquence de cette radiation est égale à la fréquence de résonance de l'oscillateur harmonique, il y a absorption de l'énergie lumineuse et amplification des vibrations. Cet état excité ne dure qu'une fraction de seconde. Le retour à l'état fondamental libère l'énergie qui est absorbée sous forme de chaleur.

Le spectrophotomètre IR dispose d'une source de rayonnements infrarouge, d'un réseau et d'un système permettant de diviser le faisceau en deux : l'un servant de référence, l'autre est utilisé pour la substance étudiée, et enfin d'un photomètre transformant l'énergie reçue en énergie électrique. Le photomètre est couplé à un enregistreur. Les positions des bandes d'adsorption d'un spectre I.R sont repérées soit en longueur d'onde (nm), soit en nombre d'onde  $\nu$  (vibrations de valence) ou  $\delta$  (vibration de déformation) en  $\text{cm}^{-1}$ . Le système de détection mesure la différence d'énergie entre les deux faisceaux et émet un signal proportionnel à cette différence.

### **II-5-6 : Spectrophotomètre UV- visible :**

La spectrophotométrie d'absorption dans le visible ou l'ultraviolet est une technique d'analyse très utilisée. Les spectres d'absorption obtenus au moyen d'un spectrophotomètre UV-visible à haute résolution (JASCO v-650) à double faisceau couvrant la gamme de longueurs d'ondes de 180 nm à 900 nm (Fig.II-14).

- **Principe :**

Pour la spectrophotométrie d'absorption, l'analyse repose sur l'étude du 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 [156]. La lumière utilisée pour cette analyse est une lumière monochromatique.



Figure II-14 : Photographie du spectrophotomètre UV-Vis.

### II-5-7 : Spectrofluoromètre :

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, est une technique très efficace permettant d'obtenir des résultats satisfaisants[154]. Selon la source d'excitation, on peut distinguer plusieurs types de luminescence :

- La photoluminescence qui résulte d'une excitation lumineuse ;
  - L'électroluminescence est la lumière émise par un corps excité par un courant électrique ;
  - La cathodoluminescence résulte du bombardement par un faisceau d'électrons.
  - La chimiluminescence fait suite à une réaction chimique ;
  - Latriboluminescence est due à une excitation mécanique (frottement, écrasement).
- **Principe de la photoluminescence :**

Un matériau est dit photoluminescent lorsqu'il est susceptible d'émettre des photons après avoir été excité par des photons incidents suffisamment énergétiques émis par une source extérieure.

Les photons réémis ont une énergie plus faible que celle des photons incidents. 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.

L'observation de la recombinaison radiative des paires électrons-trous dans les semi-conducteurs nécessite d'abord l'absorption d'un photon d'énergie  $h\nu$  supérieure à la largeur de bande interdite  $E_g$ . Cette absorption de photon fait transiter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction avec création d'un trou dans la bande de valence. Les porteurs de charge perdent une partie de leur énergie (représentant approximativement l'excès de  $h\nu$  par rapport à  $E_g$ ) par thermalisation (création de phonons) qui ramène l'électron vers le bas de la bande de conduction et le trou vers le haut de la bande de valence. Ce processus de thermalisation est quasi instantané ( $10^{-12}$  -  $10^{-13}$  seconde) [155] et est donc beaucoup plus rapide que les processus de recombinaison.

La recombinaison de la paire électron-trou peut alors suivre deux voies différentes : radiative ou non radiative. Cette dernière est induite par la présence de défauts de toute nature qui piègent l'un des porteurs. Certains défauts, par contre, peuvent jouer le rôle de centres de recombinaison radiative, telle que le NBOHC [156]. La photoluminescence peut servir à étudier la configuration des bandes  $S$  d'énergie des solides de même que leurs niveaux d'impuretés.

La caractérisation par photoluminescence est aussi un outil important pour mettre en évidence les effets de confinement quantique induits par la faible taille des cristallites.

Les spectres d'émission ont été mesurés par un spectrofluoromètre de luminescence de type JASCO Model FP -6500.



**Figure II-15 : Photographie du Spectrofluoromètre UV-Vis.**

### **III-1 Introduction :**

Ce chapitre regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux associés aux nanocomposites CdS/polymère ainsi que leur interprétation, et s'articule en deux parties principales :

- La première partie concerne les propriétés structurales des films minces des nanocomposites élaborées.
- La deuxième partie du chapitre concerne les propriétés optiques des films minces des polymères purs et dopés.

La recherche sur les objets de basse dimensionnalité est en plein essor et nécessite des moyens croissants au niveau de la caractérisation structurale. L'apport de la diffraction X dans ce domaine est intéressant en particulier pour étudier les nanomatériaux dispersés dans un volume ou les films " enterrés ", puisqu'il s'agit d'une méthode non destructive capable de sonder en profondeur relative les matériaux. Elle permet d'étudier les particularités structurales des monocristaux massifs ainsi que celles des matériaux très fins. Entre autre elle permet de mettre en évidence le caractère cristallin des matériaux, d'évaluer la taille et la qualité des cristaux, d'identifier les phases cristallines et dans certains cas de déterminer la structure cristalline.

### **III-2 Caractérisation structurale des échantillons INORG/ORG :**

Avant d'entamer la caractérisation des nanocomposites inorg/org, nous allons caractériser la poudre de CdS utilisée pour le dopage des polymères.

#### **III-2-1 Microscopie à Balayage de la poudre nanocristalline du CdS utilisées pour le dopage :**

On observe sur la figure III-1 l'image de microscope à balayage de la poudre nanocristallines du CdS élaborée par broyage mécanique par billes. La poudre est formée par la coalescence des nanocristaux de CdS en différents grains. A titre d'exemple, on observe, dans le cercle bleu de 200 nm de diamètre (Fig.III-1), une trentaine de cristallites.

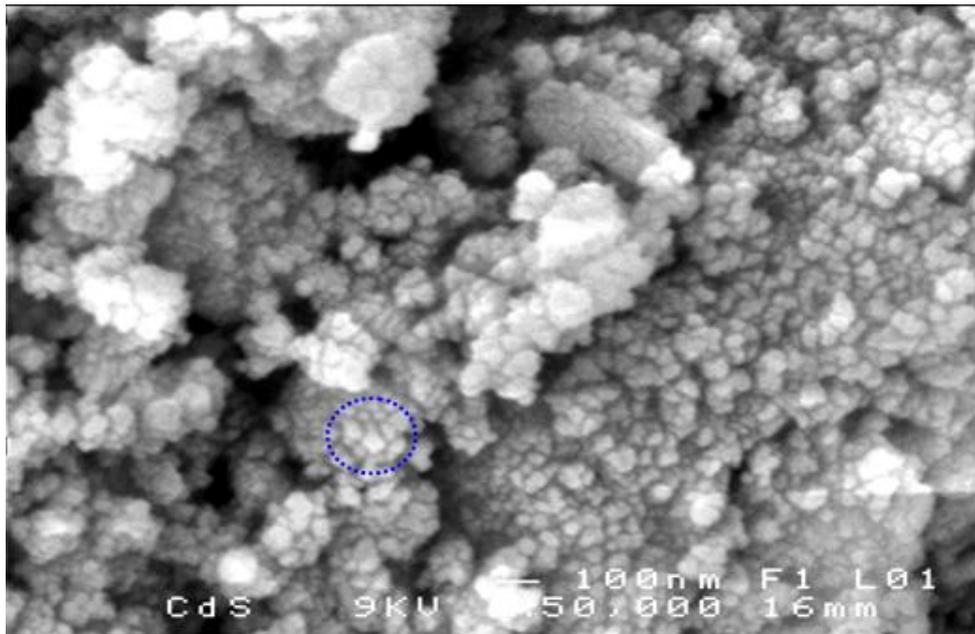


Figure III-1 : Image MEB des nanocristaux de CdS agglomérés en différents grains.

### III-2-2 Diffraction des RX de la poudre nanocristalline du CdS utilisées pour le dopage :

La figure III-2 représente le diagramme de diffraction sur la poudre nanocristalline de CdS.

En comparant les positions des pics de ce diagramme avec celles rapportés dans la banque de données JCPDS card 01-0783, relatives au CdS, on a pu déduire que la poudre utilisée présente une structure hexagonale de groupe d'espace  $P6_3mc$  (JCPDS card 01-0783). L'élargissement des pics de diffraction apparent sur le diagramme est dû aux faibles tailles (tailles submicroniques) des cristallites qui forment la poudre du CdS.

Concernant l'intensité des pics, on observe clairement sur la figure III-2 que le pic le plus intense du CdS de structure hexagonale est situé à  $2\theta = 26.534^\circ$ . Il correspond à la raie (002), ce qui montre que la majorité des cristallites de CdS est orienté selon la direction [0 02] (perpendiculairement au plan (002)) mais dans la fiche JCPDS 01-0783, le pic le plus intense est situé à  $2\theta = 28.399^\circ$ .

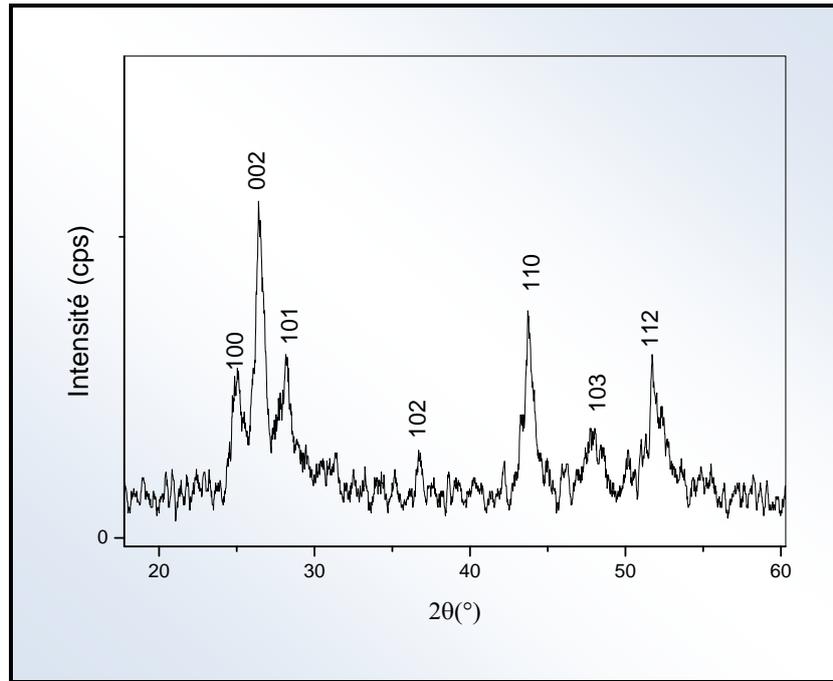


Figure III-2 : Diagramme de diffraction des RX de la poudre de CdS utilisée pour le dopage.

En utilisant la formule de Scherrer [157] donnée par l'équation III-1 et à partir du diagramme de diffraction des rayons X sur la poudre des cristallites de CdS, on a estimé les tailles moyennes des particules, Les résultats sont reportés dans le tableau III-1 :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\Delta(\theta) \cos \theta} \quad \text{III-1}$$

Où

D: le diamètre moyen des cristallites;

$\lambda$ : la longueur d'onde de s rayons X utilisés;

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

$\theta$ : L'angle de diffraction de Bragg de chaque pic de diffraction.

**Tableau III-1 : Différentes tailles de la poudre nanocristalline de CdS**

$2\theta(^{\circ})$	$FWMH(^{\circ})$	$d (\text{Å})$	<i>Orientation des cristaux (hkl)</i>	$I (\%)$	<i>Tailles moyennes (Å)</i>
<b>25.073</b>	1.149	3.552	(100)	058.36	076.334
<b>26.493</b>	0.540	3.365	(002)	100.00	164.330
<b>28.201</b>	0.353	3.164	(101)	093.47	255.422
<b>36.660</b>	0.432	2.451	(102)	012.97	229.654
<b>43.843</b>	0.663	2.065	(110)	069.22	166.103
<b>47.951</b>	1.426	1.897	(103)	023.15	083.139
<b>51.991</b>	0.922	1.757	(112)	037.13	139.705

Les tailles estimées des particules sont comprises entre 7.63 nm et 25.54 nm pour les différentes directions considérées.

### **III-2-3 Caractérisation par diffraction des RX des films minces des matrices pures (polystyrène et PMMA) :**

D'après les diagrammes de diffraction des RX des échantillons des deux matrices pures, polystyrène et PMMA (Fig. III-3 et fig. III-4) qui ne présentent aucun pic, on peut déduire que les deux matrices utilisées ont une structure amorphe.

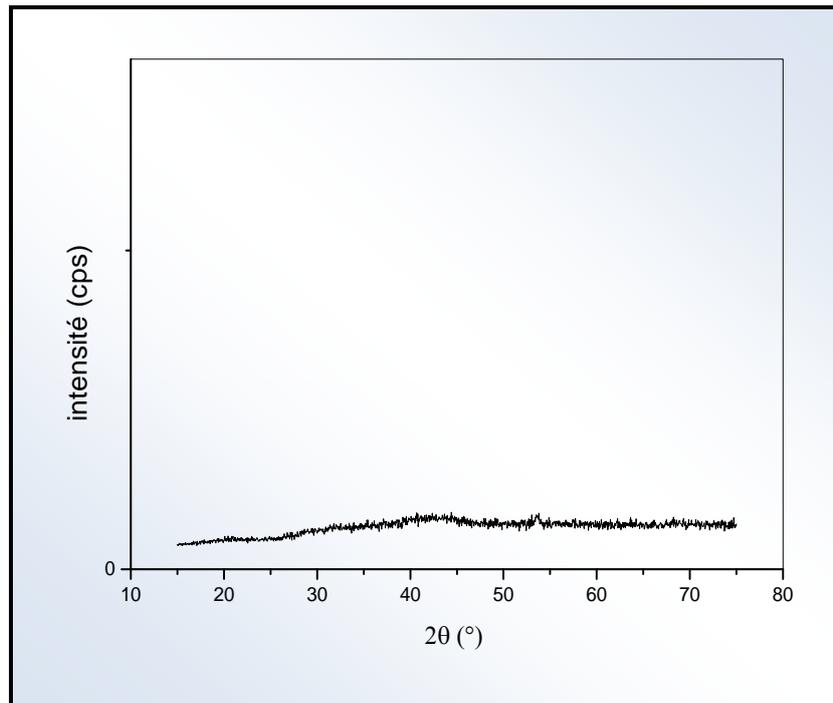


Figure III-3 : Diagramme de diffraction des RX du polystyrène pur.

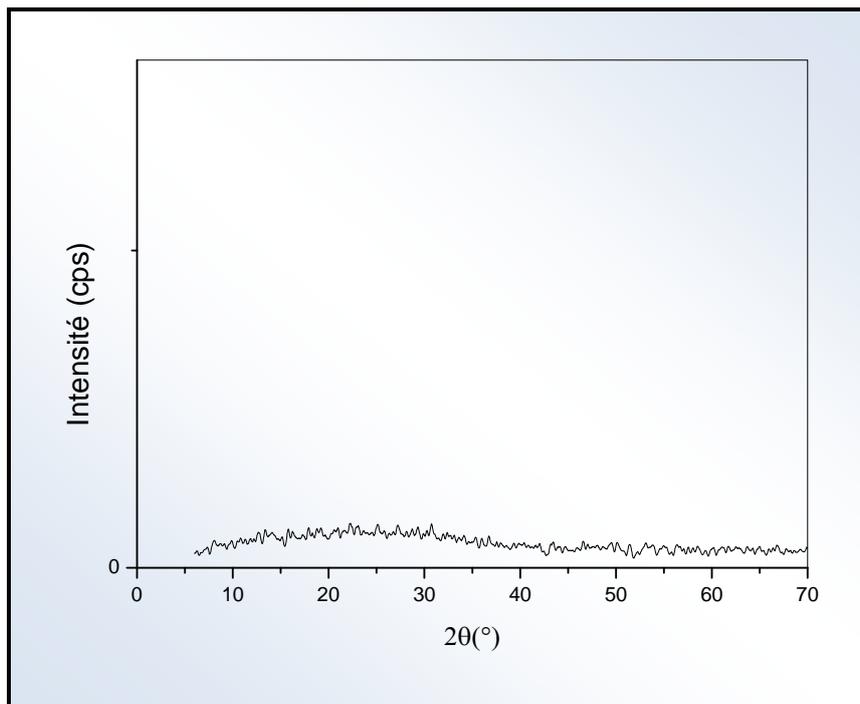


Figure III-4 : Diagramme de diffraction des RX du PMMA pur.

### III-2-4 Caractérisation par spectrométrie Raman des matrices pures :

La spectroscopie Raman est une technique de conformation sensible, elle a été employée pour la caractérisation des échantillons élaborés.

➤ *Polystyrène pur :*

La figure III-5 représente les spectres Raman pour d'un film du polystyrène pur. On observe des bandes situées à 178.186, 220.559, 401.462, 616.590, 795.826, 840.409, 905.599 et 996.322  $\text{cm}^{-1}$ .

➤ *Poly-méthyle-méthacrylate pur :*

Dans le cas du PMMA (Fig. III-6), le spectre ne présente qu'un seul large pic centré à 570.90  $\text{cm}^{-1}$ .

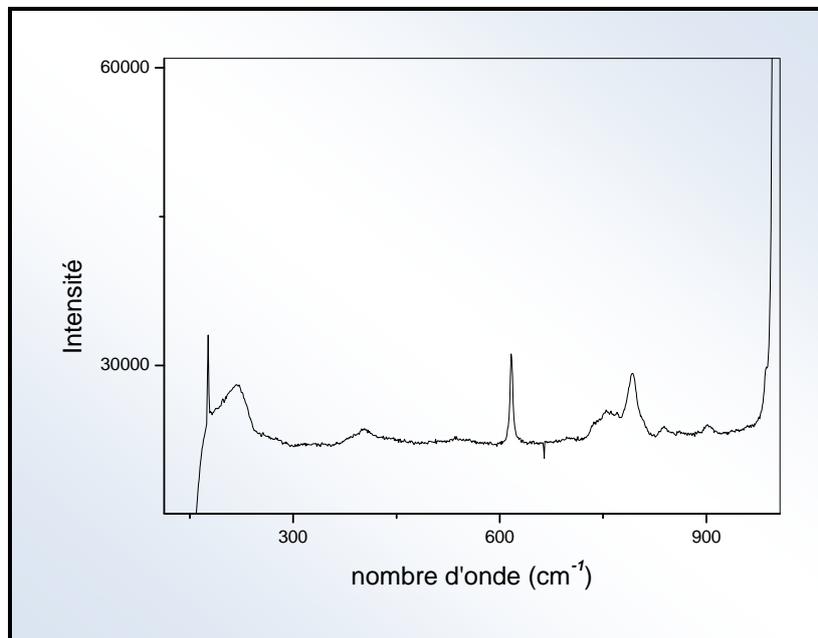


Figure III-5 : Spectre Raman du film du polystyrène pur.

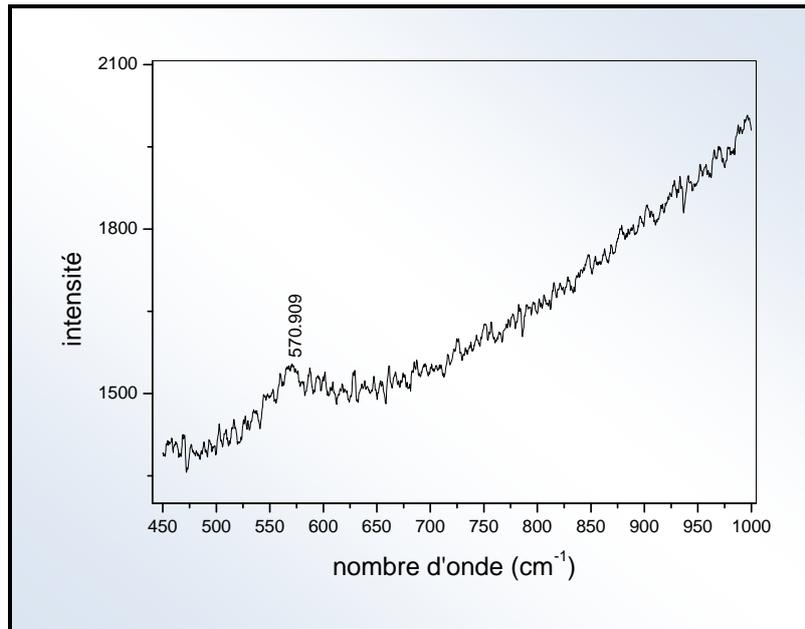


Figure III-6 : Spectre Raman du film mince du PMMA pur.

### III-2-5 Caractérisation structurale des films composites CdS/PS et CdS/PMMA :

#### III-2-5-1 Microscopie électronique à balayage des films composites CdS/PS et CdS/PMMA :

##### III-2-5-1-1 Microscopie électronique à balayage du film composite CdS/PS :

La figure III-7 représente les images MEB du film nanocomposite CdS/PS. On remarque que les tailles des différentes cristallites de CdS sont nanométriques à l'exception de quelques cristallites dont leurs dimensions sont micrométriques. On note que les cristallites de CdS occupent les pores du polystyrène.

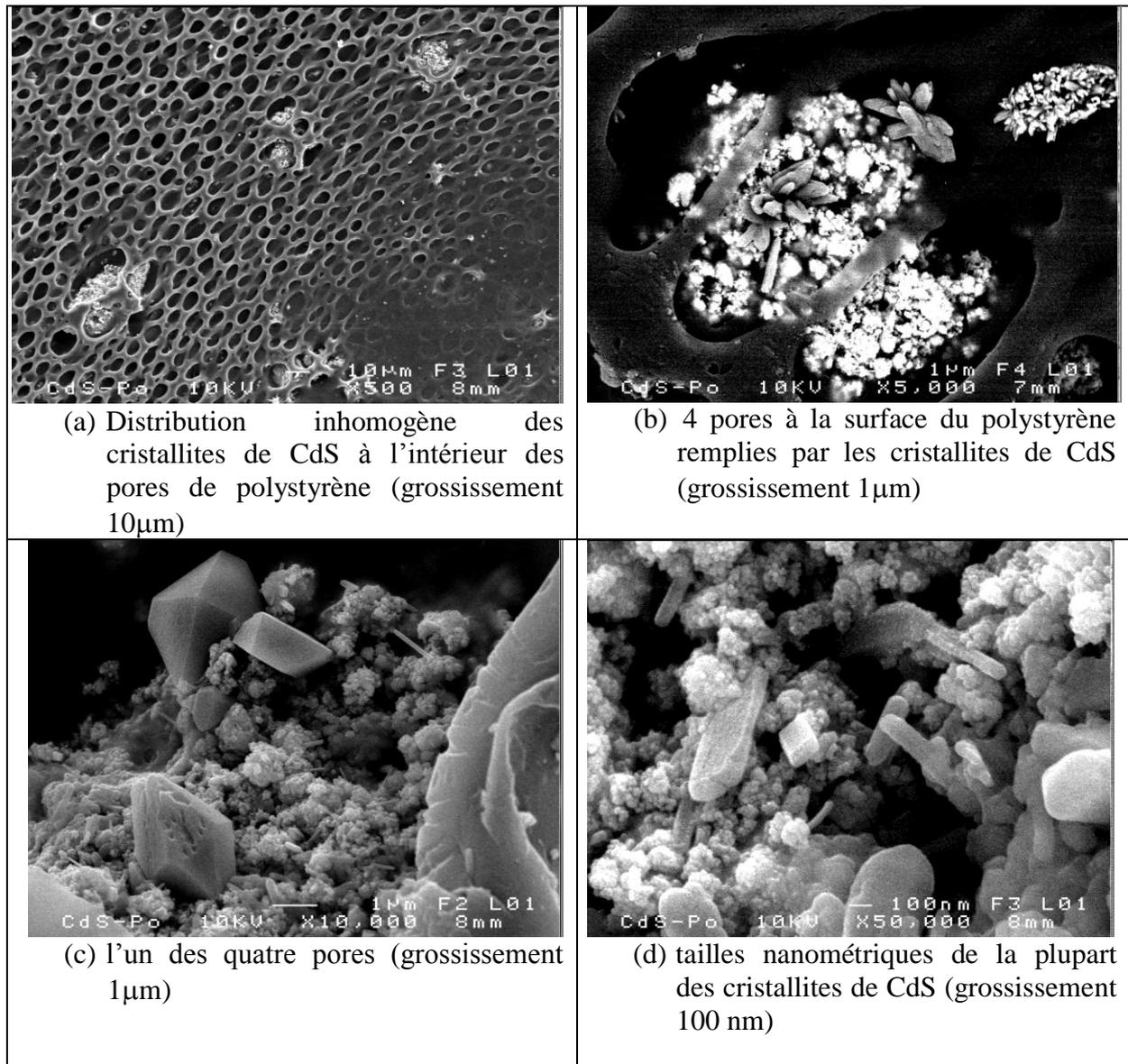


Figure III-7 : Image MEB du nanocomposite CdS/PS

On remarque que les pores à la surface du polystyrène sont partiellement remplis (Fig. III-7 (a)).

#### III-2-5-1-2 Microscopie électronique à balayage du film composite CdS/PMMA :

La figure III-8 montre une distribution plus ou moins homogène des agrégats de CdS à la surface du PMMA. On note l'absence des pores dans le PMMA.

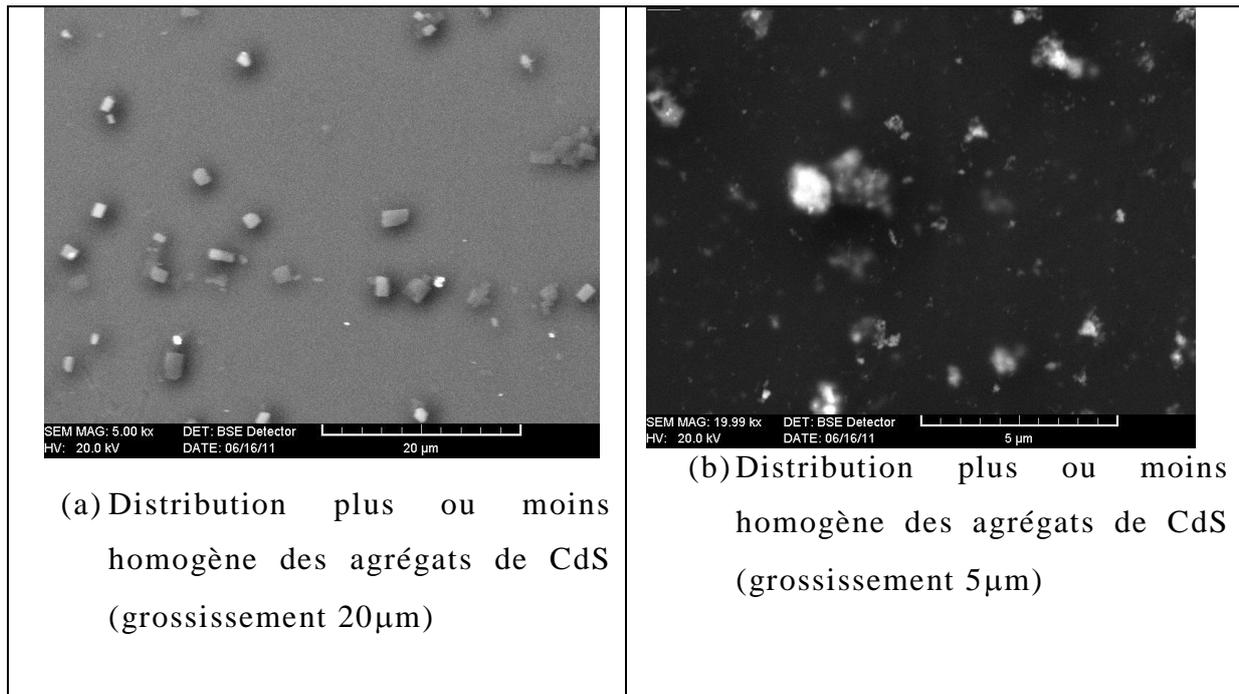


Figure III-8: Image MEB du nanocomposite CdS/PMMA.

### III-2-5-2 Caractérisation par diffraction des RX des films composites CdS/PS et CdS/PMMA :

#### III-2-5-2-1 DRX du film composite CdS/PS :

On observe sur le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) (Fig. III-9) des pics situés à  $2\theta = 25.267^\circ, 26.722^\circ, 28.588^\circ, 43.880^\circ, 47.630^\circ$  et  $51.915^\circ$ . Ces pics correspondent aux plans de diffraction (100), (002), (101), (110), (103) et (112) du CdS de structure hexagonale. On constate que ces pics sont plus larges et moins intenses dû respectivement à la faible taille des cristallites et au tissu amorphe du polystyrène qui enveloppe ces cristallites et domine le phénomène de diffraction.

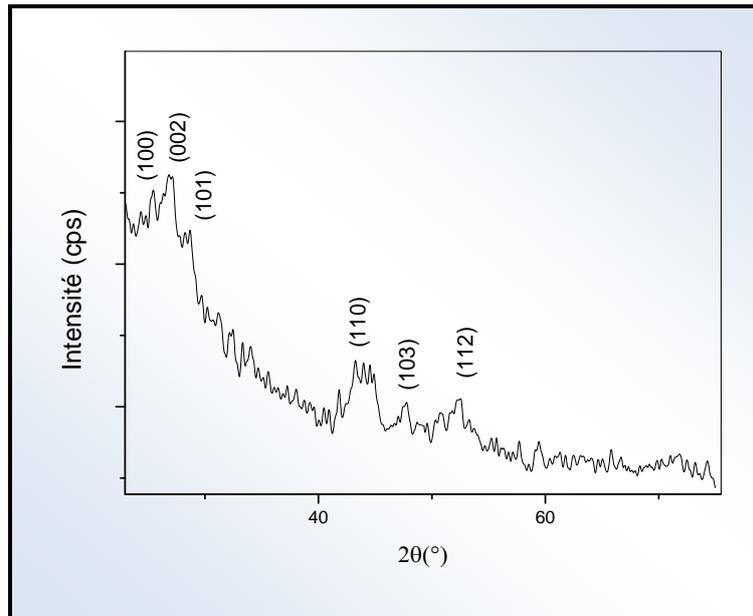


Figure III-9: Diagramme de diffraction des RX du film composite CdS/PS.

#### III-2-5-2-2 DRX du film composite CdS/PMMA:

Le diagramme de DRX du film composite CdS/PMMA présente trois larges pics orientés selon les plans (111), (220) et (311) correspondant à la structure cubique le groupe d'espace est  $F\bar{4}3m$  et le paramètre de maille  $a \cong 5.818 \text{ \AA}$  (JCPDS 10-0454). Ce résultat a été trouvé par les chercheurs mentionnés dans les références [158,159,160,161,162]. L'apparition des pics prouve l'incorporation des cristallites de CdS dans la matrice du Poly-méthyle méthacrylate (PMMA), la largeur des pics indique que la taille des cristallites est très petite.

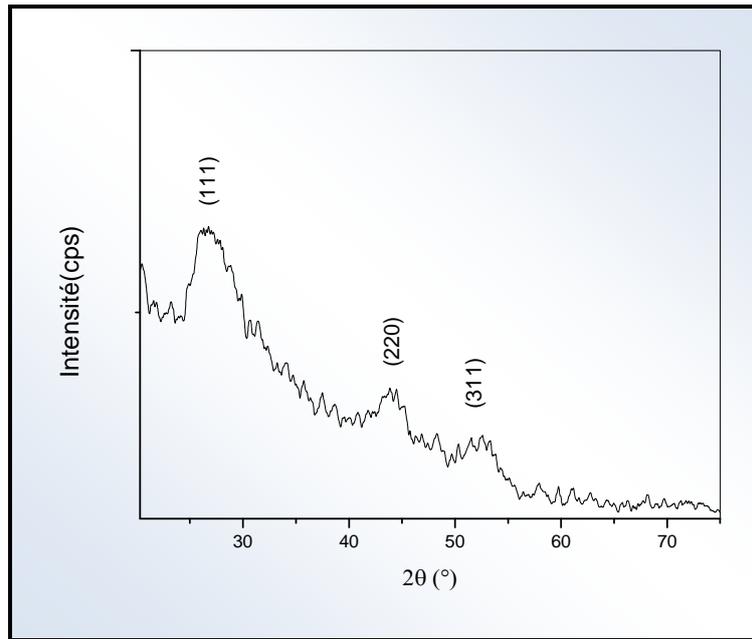


Figure III-10 : Diagramme de diffraction des RX du film composite CdS/PMMA.

Les tailles des cristallites de CdS dispersées dans les deux matrices ont été calculées en utilisant la formule de Scherrer, les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III-2

Tableau III-2 : les tailles estimées pour les cristallites du CdS dispersés dans les deux matrices polystyrène et PMMA.

	2θ (°)	FWHM (°)	d (Å)	(hkl)	Intensité %	(f)	Taille (Å)
<b>CdS/PS</b>	25.267	1.087	3.528	(100)	76.47	0.243	80.83
	26.722	1.362	3.316	(002)	100.00	0.318	65.385
	28.588	1.042	3.141	(101)	52.85	0.168	86.876
	43.880	2.630	2.061	(110)	41.80	0.133	41.909
	47.630	0.555	1.903	(103)	11.14	0.035	212.289
	51.915	3.940	1.746	(112)	32.63	0.104	32.694
<b>CdS/PMMA</b>	26.528	3.481	3.360	(111)	100	0.522	29.013
	43.954	2.152	2.060	(220)	66.85	0.348	51.267
	51.124	3.764	1.754	(311)	24.80	0.129	34.199

### III-2-5-3 Caractérisation par spectroscopie Raman des films composites CdS/PS et CdS/PMMA:

#### III-2-5-3-1 Spectre Raman du film composite CdS/PS

La figure III-11 illustre les spectres Raman du polystyrène pur (a), et du film composite CdS/PS (b). Les fréquences des bandes de vibration observés sur la courbe (b), sont identiques à ceux du polystyrène pur, ils peuvent être issus au benzène substitué séparément dans le polystyrène [163]. On observe aussi l'apparition d'une nouvelle bande située à  $297.607 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique du mode vibrationnel longitudinal (1LO) de phonon du CdS mais elle est un peu décalée vers le bleu par rapport à la valeur du CdS massif ( $300 \text{ cm}^{-1}$ ) [164]. On note aussi une asymétrie de la raie Raman vers les faibles nombres d'ondes. Cette asymétrie est due à la variation de la taille des grains [165,166]. Ce résultat est en bon accord avec les travaux de Yu. P. Rakovich et al [167], V. Vidiya et al [8] et H. Villavicencio Garcia et al [168].

La taille nanométrique des cristallites influe énormément sur le spectre RAMAN par confinement des phonons optiques et des phonons acoustiques. Dans le cristal massif le moment du photon est très petit dans la zone de Brillouin, donc la lumière interagit seulement avec les phonons ayant un moment égal à zéro. Il prévoit que la règle de sélection du vecteur d'onde du premier ordre de Raman est  $q \approx 0$ . Où  $q$  est le vecteur d'onde du phonon [169]. Cette règle de sélection  $q \approx 0$  est une conséquence essentielle de la périodicité infinie du réseau cristallin. Toutefois, si la périodicité du cristal est interrompue comme dans le cas des matériaux nanocristallins, cette règle est assouplie.

#### III-2-5-3-2 Spectre Raman du film composite CdS/PMMA :

La figure III-12 montre le spectre Raman du film mince nanocomposite CdS/PMMA. En comparant ce spectre avec celui du PMMA pur, on observe un pic situé à  $597.879 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique du mode vibrationnel du phonon longitudinale (2LO) du CdS et celui déjà observé sur le spectre du PMMA pur à  $572.727 \text{ cm}^{-1}$ . Il y a aussi apparition d'autres pics qui peuvent être dus à l'interaction entre les nanocristaux du sulfure de cadmium et la surface des molécules du PMMA, nommé, Dot-matrix interactions. L'interaction qui résulte après la déformation induite par les contraintes des anneaux de phényle, permet le transfert des électrons des molécules du PMMA aux nanocristaux de CdS [170].

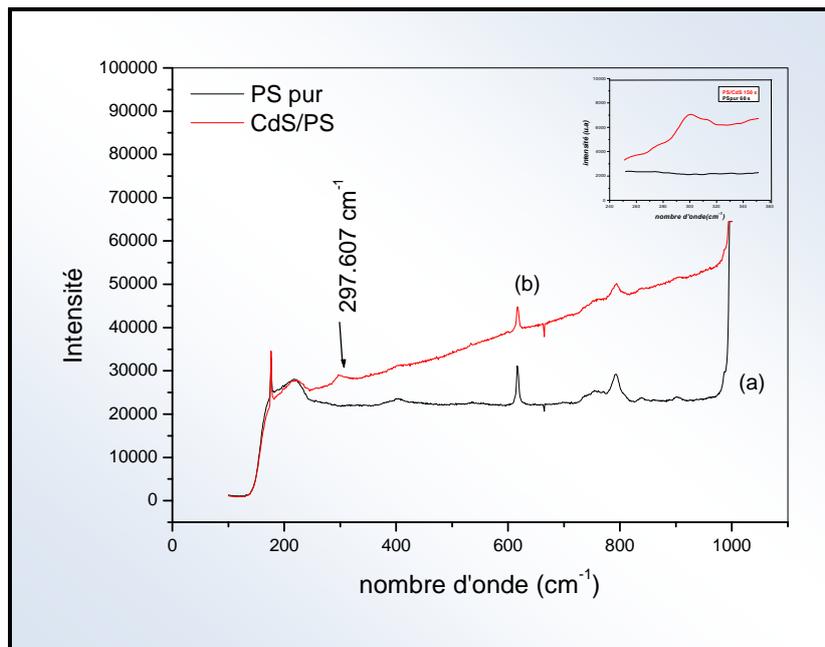


Figure III-11 : Spectres Raman : (a) polystyrène pur, (b) polystyrène dopé par CdS.

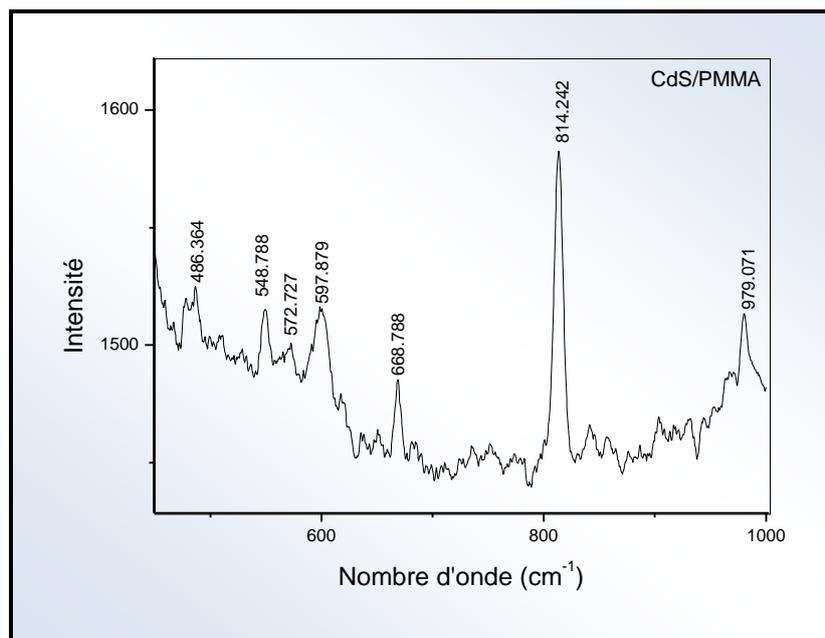


Figure III-12 : spectres Raman du film nanocomposite CdS/PMMA.

#### III-2-5-4 Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge :

La figure III-13 présente les spectres d'absorption infrarouge d'un film de polystyrène pur (a) et d'un film de nanocomposite CdS/PS (b). Sur les deux spectres on note l'existence des bandes d'absorptions à 1600, 1490 et 1450  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à l'élongation des liaisons aromatiques C-C, alors que les bandes à 750 et 698  $\text{cm}^{-1}$  sont dû à l'élongation de la liaison C-H du cycle phényle [171]. La bande située à 2930  $\text{cm}^{-1}$  correspond au mode de vibration par élongation asymétrique de la liaison C-H<sub>2</sub> alors que le mode de vibration par élongation symétrique de C-H<sub>2</sub> est apparu à 2830  $\text{cm}^{-1}$  [172]. Les pics situés entre 1700 et 1950  $\text{cm}^{-1}$  sont assignés aux harmoniques des liaisons aromatiques [173]. La bande à 1160 est due au groupe C-O-C. Il n'y a pas une différence remarquable entre les deux spectres, il a été reporté dans la littérature que le CdS peut donner un pic d'absorption très petit à 407  $\text{cm}^{-1}$  [174] ou à 405  $\text{cm}^{-1}$  [175,176,177,178,179]. Souvent, à cause de la gamme du scan utilisée dans les mesures du FTIR, ce pic ne peut être identifié sur le spectre; ce résultat est aussi obtenu par d'autres chercheurs [171,180,181].

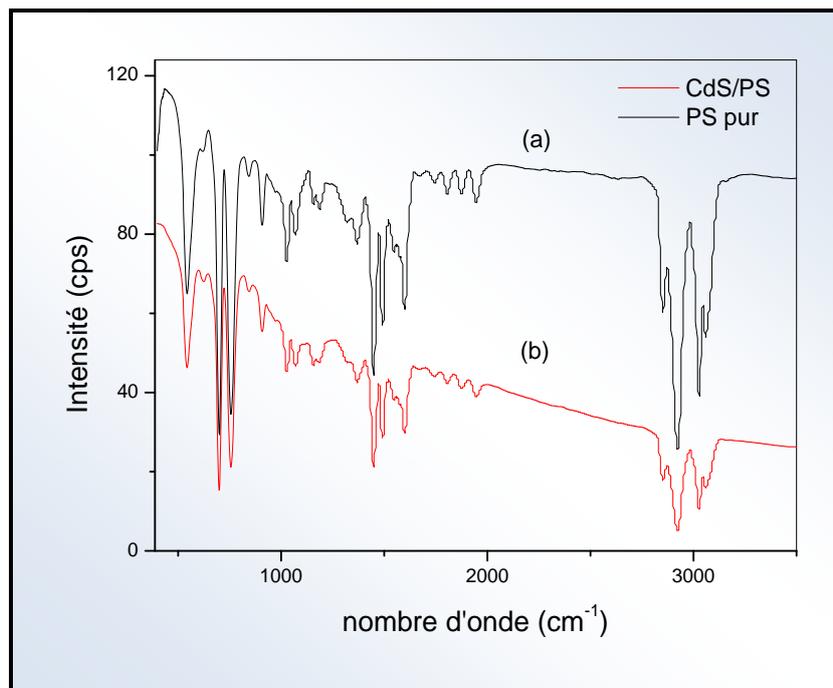


Figure III-13 : Spectres d'infra rouge du polystyrène pur (a) et du CdS/PS (b).

### III-2-5-5 Caractérisation par Spectrométrie de Photoélectrons X:

La Spectrométrie de Photoélectrons X est une des techniques utilisées pour l'analyse de la surface. Dans l'XPS, l'échantillon est irradié par une faible énergie des RX (~1.5KeV) afin de provoquer l'effet photoélectrique. Le spectre d'énergie des photoélectrons émetts est déterminé par un spectromètre électronique à haute résolution.

#### III-2-5-5-1 Caractérisation par Spectrométrie de photoélectrons X du film nanocomposite CdS/PS :

Les figures III-14 et III-15 montrent les spectres d'XPS du film nanocomposites CdS/PS.

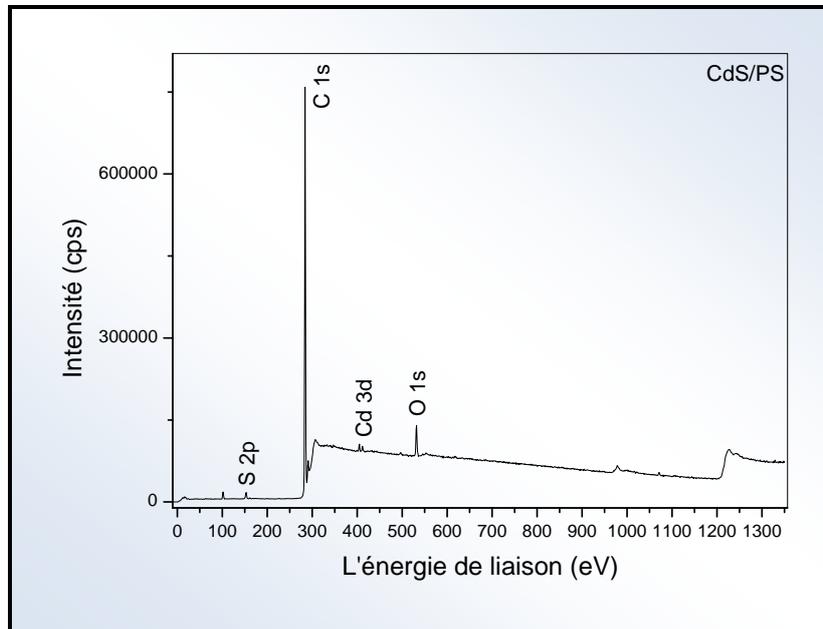


Figure III-14 : Spectre général d'XPS du film composite CdS/PS.

La figure III-14 présente le spectre général analysé entre 0 et 1350 eV de la surface du film nanocomposite CdS/PS. On détecte sur le spectre du film mince CdS/PS des pics correspondants aux C, O, Cd et S. La déconvolution de chaque spectre permet d'effectuer une analyse plus fine des liaisons chimiques incorporées à la surface (Fig. III-15). Les positions des pics de Cd  $3d_{5/2}$  et Cd  $3d_{3/2}$  sont 404.88 et 411.58 eV respectivement (Fig.III-15-a), en comparant ces positions avec celles du CdS massif qui sont 405.0 pour Cd $3d_{5/2}$  et 411.8 eV du

Cd3d<sub>3/2</sub> [182] on arrive à confirmer l'existence du CdS à la surface du composite CdS/PS en plus de ça le décalage des pics de Cd3d vers les courtes énergie de liaison peut être dû aux interaction entre les molécules du thiol et les nanocristaux de CdS [208]. Le spectre des photoélectrons C1s du carbone (Fig.III-15-c) indique l'apparition de pics correspondant aux liaisons C-C ou C-H (C1 à 284 eV) [183] du polystyrène. Dans la figure III-15-b, deux pics de sulfure sont apparus S2p<sub>3/2</sub> (161.18 eV) et S2p<sub>1/2</sub> (162.18 eV).

La présence d'oxygène (O1s à 532 eV) à la surface du nanocomposite CdS/PS comme il est montré sur la figure III-15-d, provient de l'oxygène ambiant au moment de la remise à l'air (post oxydation) des échantillons [184].

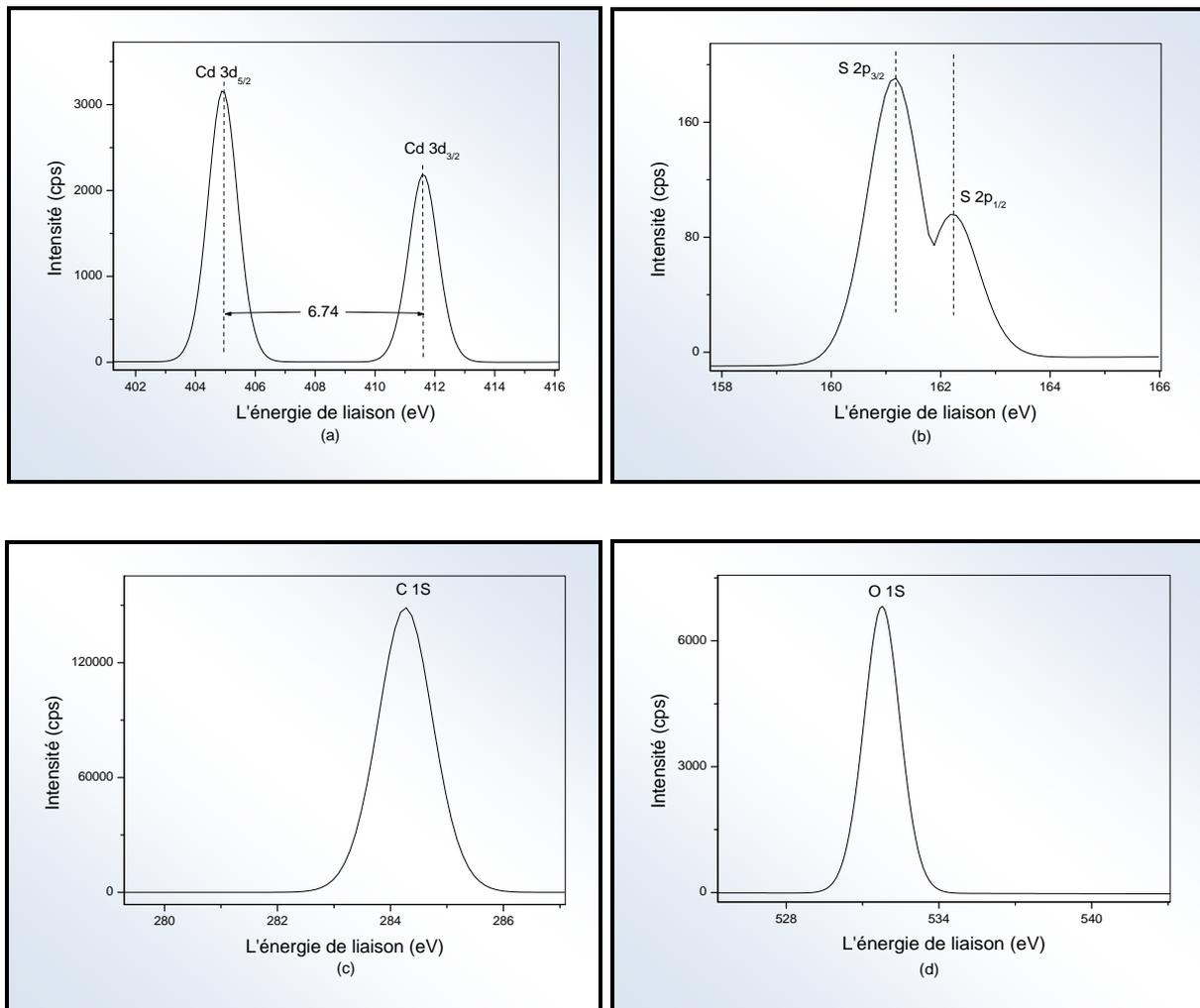


Figure III-15 : Spectres d'XPS de (a) Cd3d, (b) S2p, (c) C1s et (d) O1s pour le composite CdS/PS.

III-2-5-5-2 Caractérisation par Spectrométrie de photoélectrons X du film nanocomposite CdS/PMMA :

La figure III-16 présente le spectre général analysé entre 0 et 1350 eV de la surface du film nanocomposite CdS/PMMA. On détecte sur le spectre du film mince CdS/PMMA des pics correspondants aux C, O, et S.

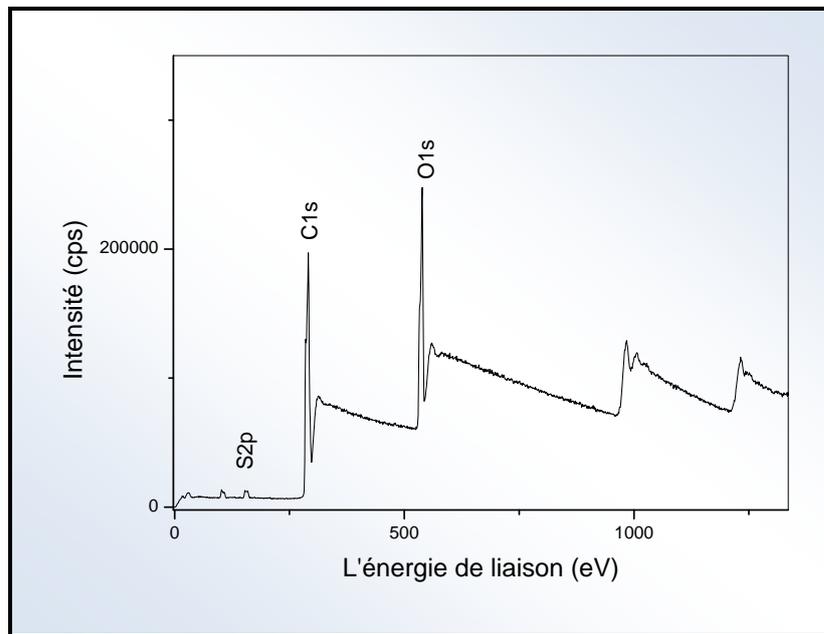


Figure III-16 : Spectre général d'XPS du film composite CdS/PMMA.

La déconvolution du spectre des photoélectrons C1S du carbone (Fig.III-17-a) indique l'apparition de pics correspondant aux liaisons C-C ou C-H (C1 à 284 eV) du PMMA. Dans la figure III-17-b, deux pics de sulfure sont apparus S2p<sub>3/2</sub> (158.84 eV) et S2p<sub>1/2</sub> (159.9 eV). La présence d'oxygène (O1s à 532 eV) à la surface du nanocomposite CdS/PMMA comme il est montré sur la figure III-17-c, provient de l'oxygène ambiant.

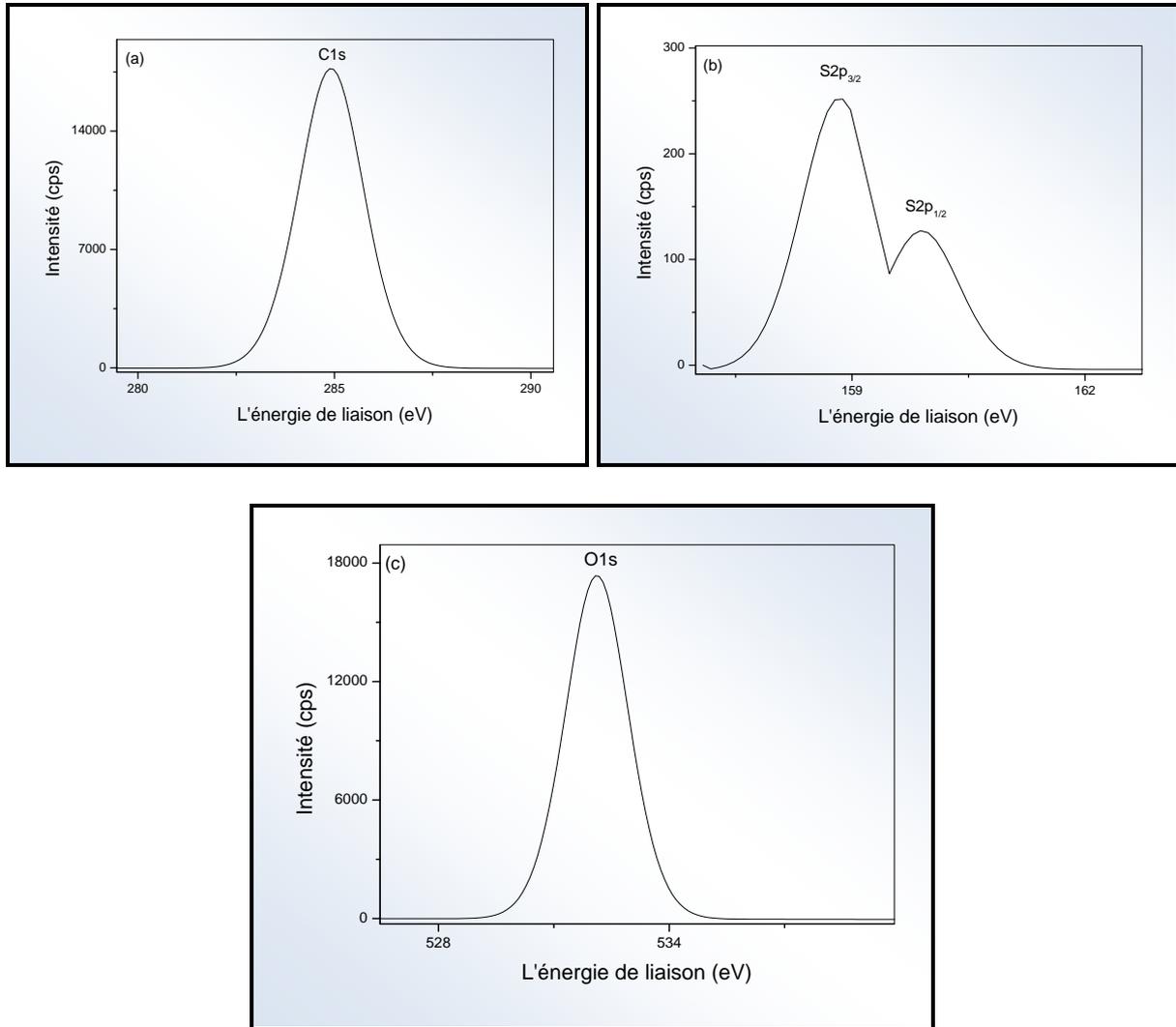


Figure III-17 : Spectres d’XPS de (a) C1s, (b) S2p, (c) O1s pour le composite CdS/PMMA.

### **III-3 Caractérisation optique des échantillons INORG/ORG :**

#### **III-3-1 Caractérisation par absorption optique des échantillons élaborés :**

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. Parmi ces méthodes, on peut citer : la spectroscopie UV-visible et la photoluminescence.

La matière est soumise à un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde et la puissance sont choisies en fonction de la nature de l'échantillon et des phénomènes optiques à mettre en œuvre. Lors de sa propagation à travers la matière le rayonnement est absorbé et peut induire plusieurs phénomènes : Transition des électrons entre les niveaux d'énergie de la molécule, vibration ou rotation des liaisons interatomiques, modification des spins électroniques. Ces phénomènes engendrent à leur tour un rayonnement qui sera émis par la matière à analyser. Ainsi, les spectromètres émettent un rayonnement électromagnétique qui traverse l'échantillon étudié, et enregistrent le spectre d'absorption ou d'émission, qui permet de déterminer les longueurs d'onde et les intensités du rayonnement absorbé ou émis par la matière. [185].

##### **III-3-1-1 Le spectre de densité optique du polystyrène pur :**

Les spectres de densité optique d'un film du polystyrène pur sont donnés sur les figures III-18 et III-19. Le polystyrène ne présente aucune absorption dans le visible et il existe un bord d'absorption abrupte dans l'ultraviolet vers 280 nm.

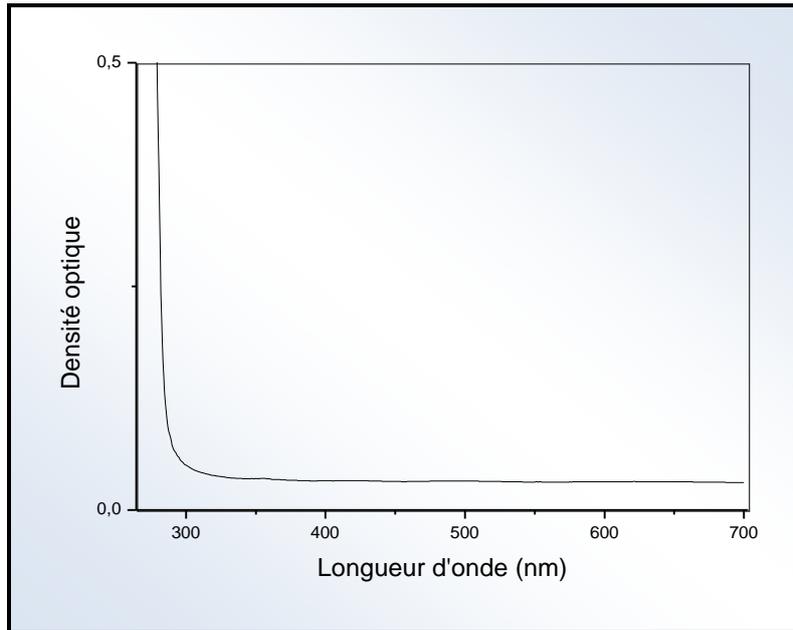


Figure III-18 : Spectre d'absorption optique du film mince du polystyrène pur en fonction de la longueur d'onde.

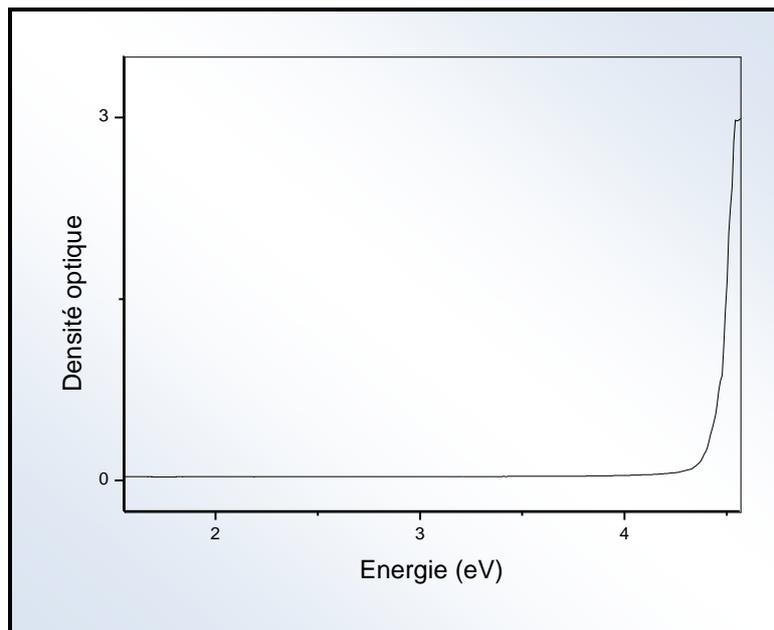


Figure III-19 : Spectre d'absorption optique du film mince du polystyrène pur en énergie.

Le gap optique du polystyrène pur est 4.56 eV, ce résultat est obtenu par la dérivée seconde [186] du spectre de densité optique du polystyrène pur (Fig.III-20).

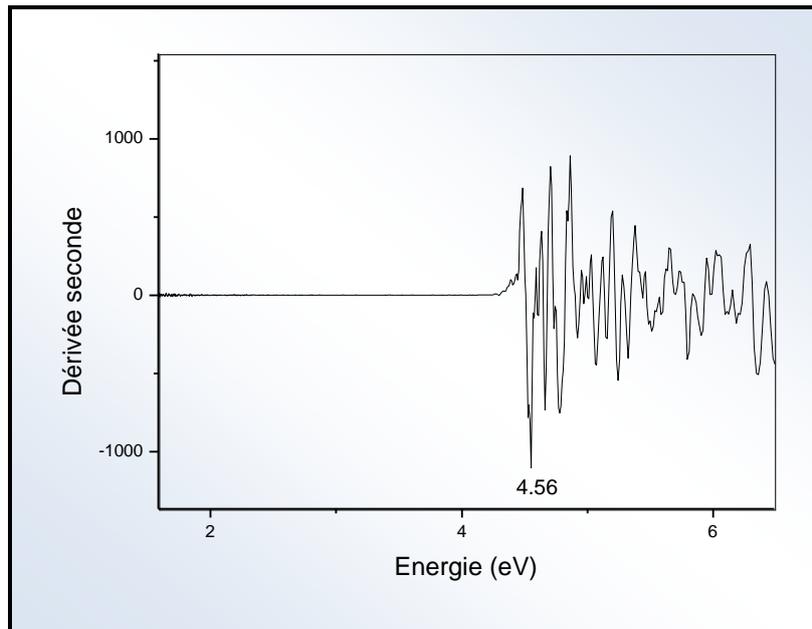


Figure III-20 : Gap optique du polystyrène pur.

### III-3-1-2 Spectre de densité optique du film mince du nanocomposite CdS/PS :

Le spectre de densité optique des cristallites du CdS dispersés dans un film du polystyrène est illustré sur les figures III-21 et III-22. Il présente deux bandes d'absorption à 441.45nm (2.81 eV) et à 417.52 nm (2.97 eV) plus d'une absorption abrupte à 380 nm. Le bord d'absorption est décalé vers les courtes longueurs d'onde par rapport à celui du CdS massif (496 nm). Ce « blue-shift » est dû à la faible taille des cristallites du CdS. Ce résultat confirme le résultat déjà obtenu par la caractérisation par structurale concernant l'incorporation des nanocristaux du CdS dans le film du polystyrène.

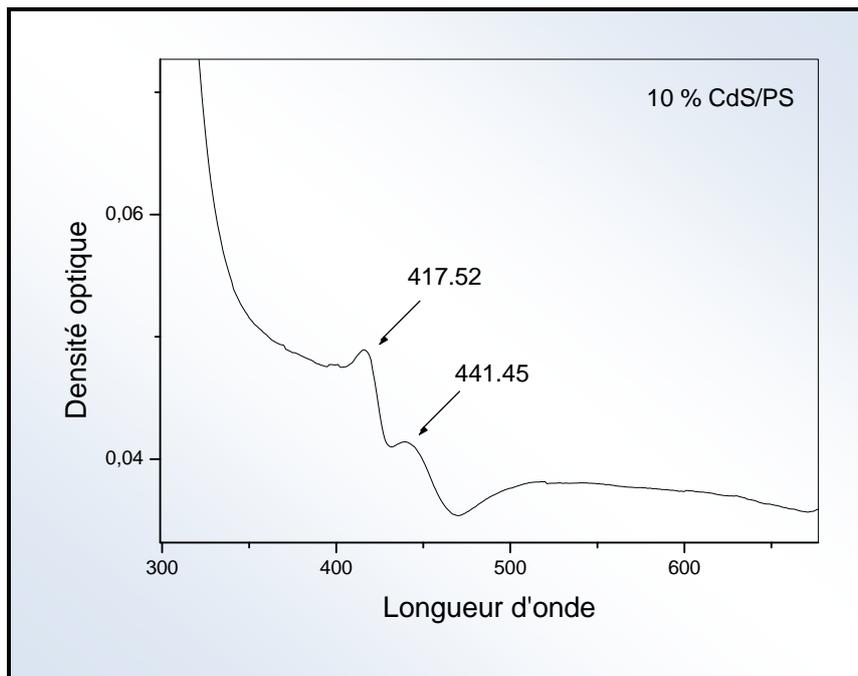


Figure III-21 : Densité optique des cristallites du film composite CdS/PS en fonction de la longueur d'onde.

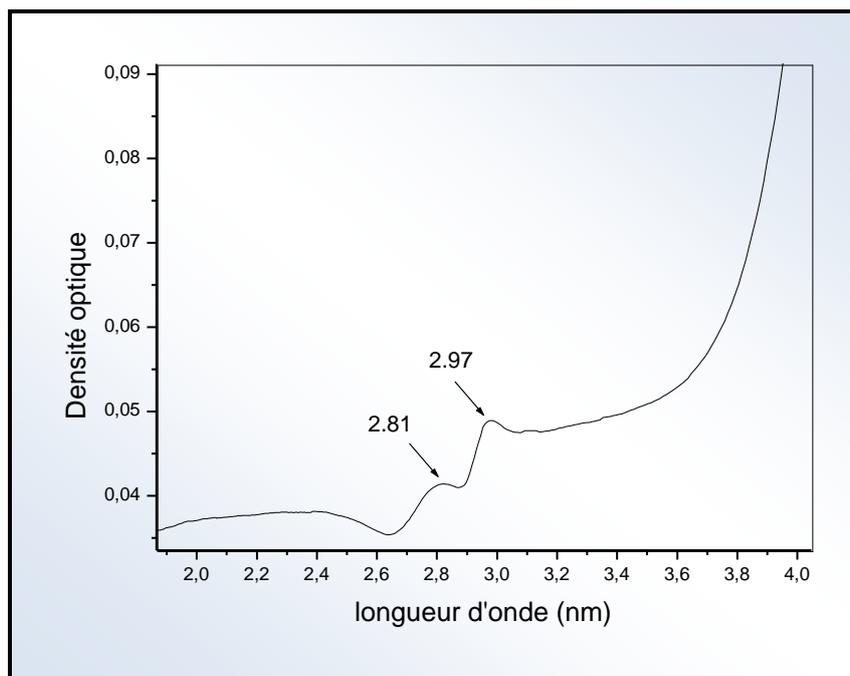


Figure III-22 : Densité optique des cristallites du film composite CdS/PS en fonction de l'énergie.

Les spectres d'absorption pour des échantillons préparés dans les mêmes conditions avec différentes concentrations en CdS 5%, 7% et 10 % sont représentés sur la figure III-23. On peut remarquer clairement sur les courbes (a) et (b) l'existence des franges indiquant que les couches sont minces, lisses et homogènes avec une légère absorption dans le visible à 417 nm sur la courbe (b), cette absorption est dû à la présence des nanocristaux du sulfure de cadmium dans le polystyrène ; comme on peut remarquer que la courbe (c) présente deux pics d'absorption dans les mêmes positions que ceux observés sur la courbe (d), seulement l'intensité augmente avec l'augmentation de la concentration en CdS.

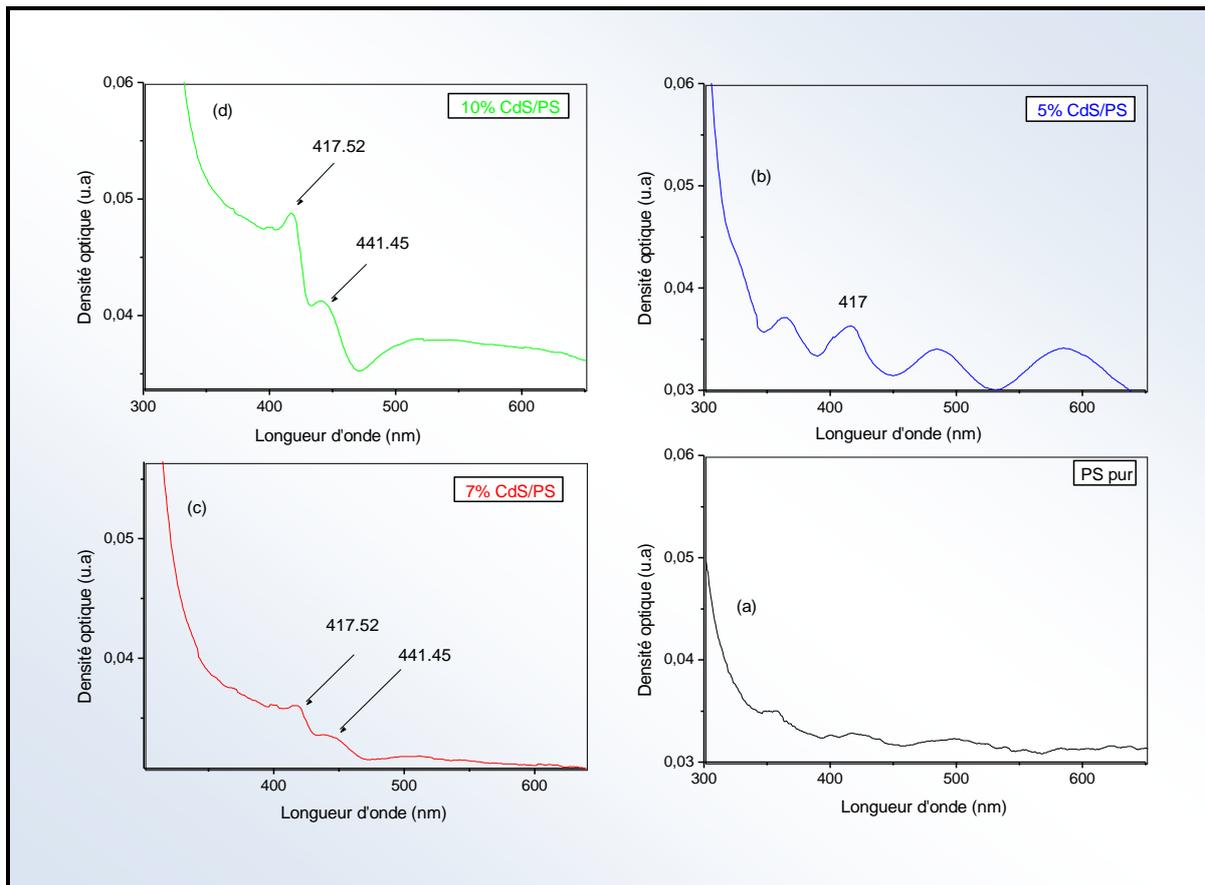


Figure III-23 : spectres d'absorption optique des films minces du composite CdS/PS avec différentes concentrations en CdS (a) : PS pur, (b) : 5%, (c) : 7% et (d) :10%.

En utilisant la méthode de la seconde dérivée, on a pu déterminer le gap optique des cristallites du CdS dont la valeur est égale à 2.97 eV (Fig.III-24) qu'elle est supérieure à celle du cristal massif de CdS ( $E_g = 2.5$  eV) [187]. Cette augmentation de l'énergie du gap ( $\Delta$

$E_g$  (CdS) = 0.47 eV) est dû à la très faible taille des cristallites qui a induit un phénomène de confinement quantique et augmente le gap du semi-conducteur. On note donc un shift vers les hautes énergies de 0.47 eV.

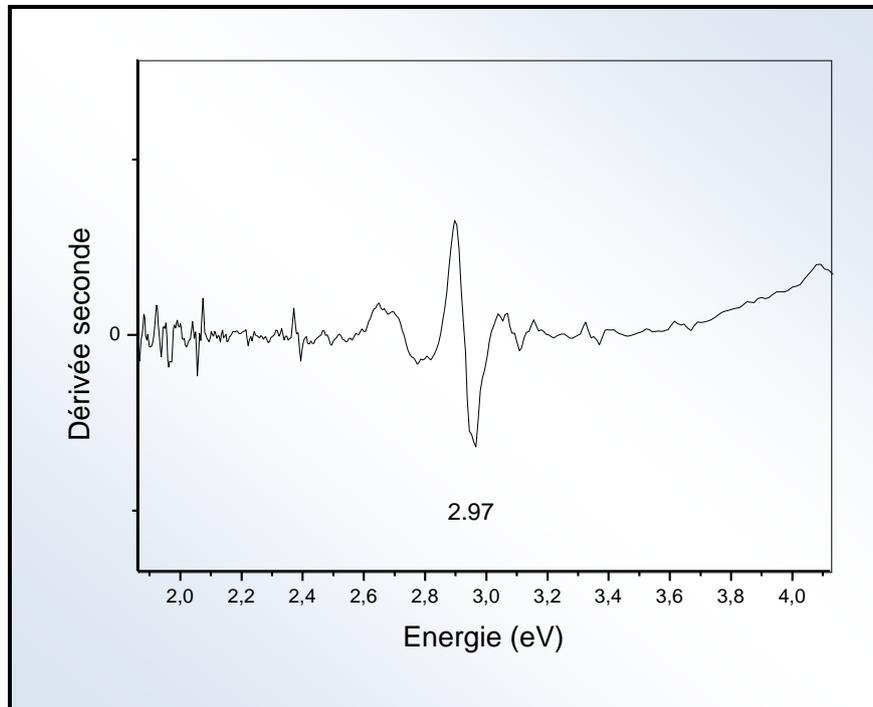


Figure III-24 : Gap optique des cristallites du CdS dispersés dans un film du polystyrène.

### III-3-1-3 Le spectre d'absorption optique du PMMA pur :

Les figures III-25 et III-26 montrent les spectres d'absorption du film mince de polyméthyle-méthacrylate pur, les spectres ne présentent aucun pic, donc le PMMA n'absorbe plus dans le domaine visible.

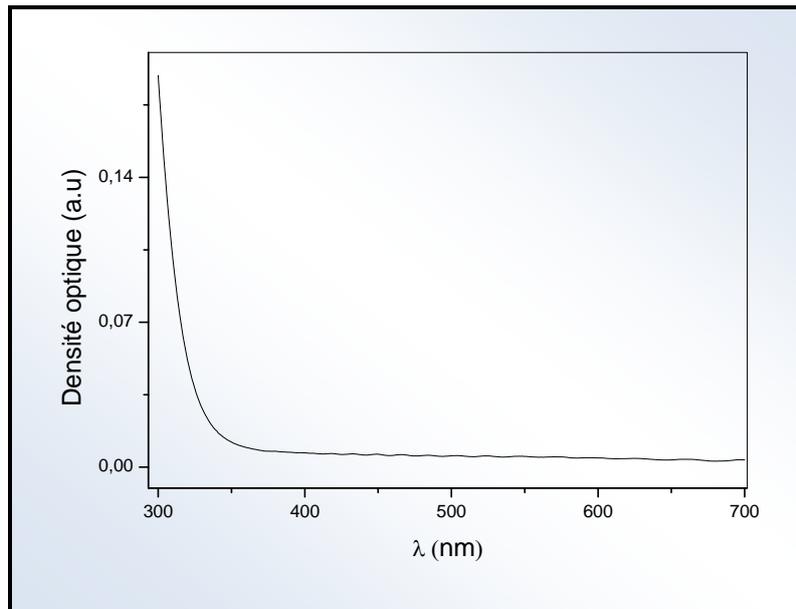


Figure III-25 : Spectre d'absorption optique du film mince du PMMA pur en fonction de la longueur d'onde.

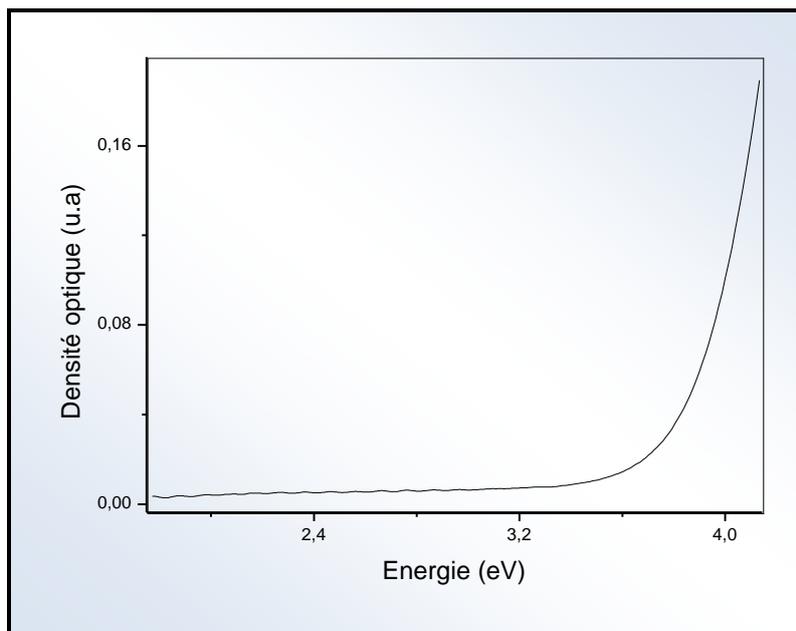


Figure III-26 : Spectre d'absorption optique du film mince du PMMA pur en fonction de l'énergie.

#### III-3-1-4 Spectre d'absorption optique du film nanocomposite CdS/PMMA :

Comme dans le cas des nanocristaux de CdS inclus dans la matrice du polystyrène, on a mesuré les densités optiques des échantillons de nanocristaux de CdS introduits dans le PMMA à température ambiante (Fig. III-27 et Fig. III-28). Le spectre présente une large bande centrée à 380 nm (3.26 eV), cette dernière comporte des faibles épaulements à 411 nm (3.01 eV), 440 nm (2.81 eV), 460 nm (2.69 eV) et à 480 (2.58 eV), en comparant ce spectre avec celui du PMMA pur, on peut déduire que cette bande est dû aux nanocristallites du sulfure de cadmium. On constate aussi qu'il y a un blue-shift du seuil d'absorption vers les courtes longueurs d'ondes (grandes énergies) par rapport au cristal massif du CdS. Ce résultat est en bon accord avec les travaux de P.K. Khanna et Narendra Singh [188,189].

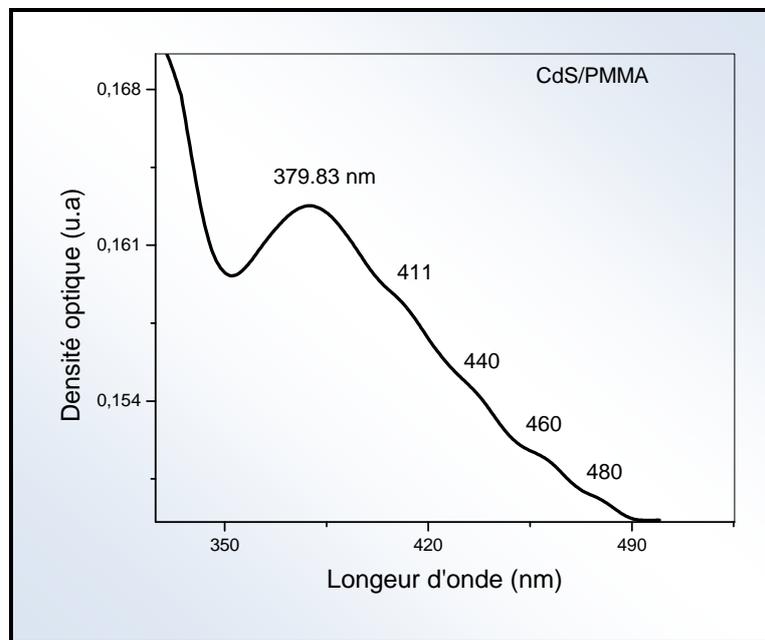


Figure III-27 : Spectre d'absorption optique du film composite CdS/PMMA en longueur d'onde.

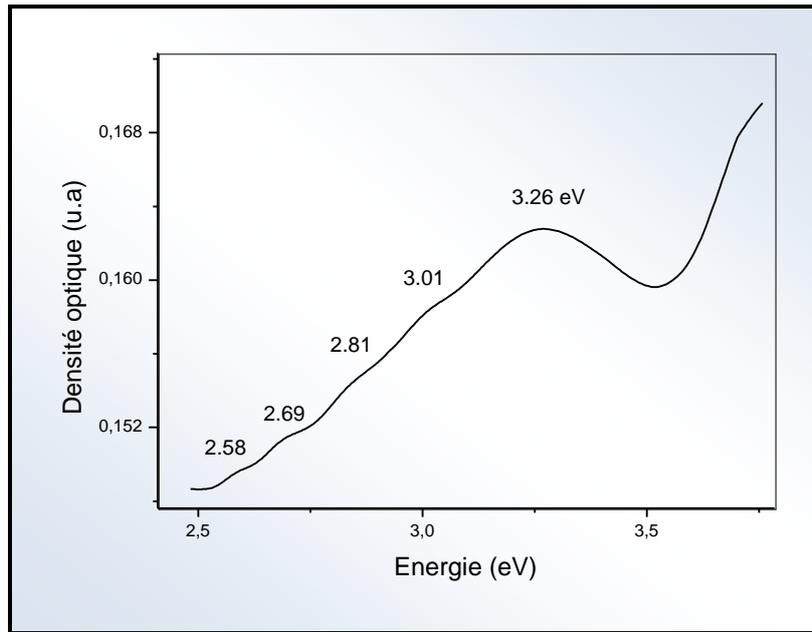
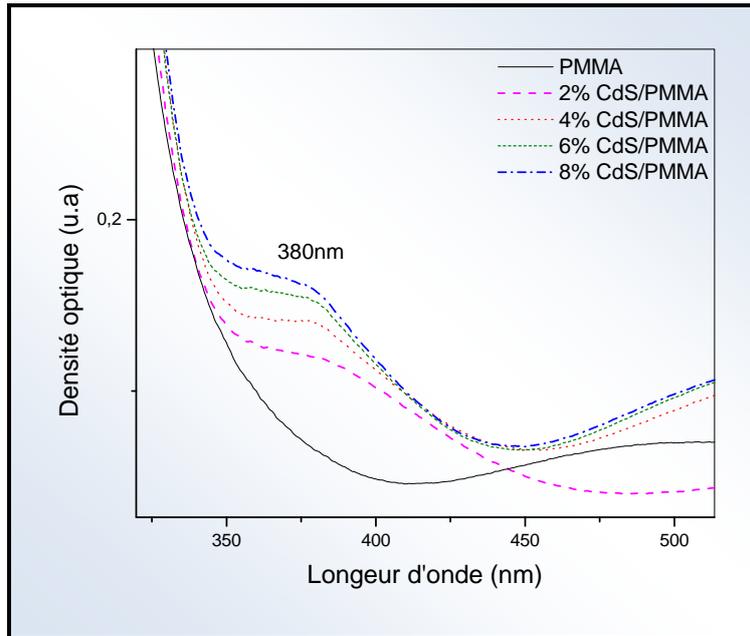


Figure III-28 : Spectre d'absorption optique du film composite CdS/PMMA en énergie.

Les spectres d'absorption pour des échantillons préparés dans les mêmes conditions avec différentes concentrations en CdS 2%, 4%, 6% et 8 % sont représentés sur la figure III-29. On observe une bande d'absorption située à 380. L'intensité de cette bande dépend de la concentration en CdS (croît avec l'augmentation de la concentration).



**Figure III-29 : Spectres d'absorption optique des films minces du PMMA pur et du CdS/PMMA avec différentes concentrations en CdS.**

En utilisant la méthode de la dérivée seconde on a pu déterminer le gap optique des cristallites du CdS dont la valeur est égale à 3.26 eV (Fig. III-30) qu'elle est supérieure à celle du cristal massif de CdS ( $E_g = 2.5$  eV). Cette augmentation de l'énergie du gap ( $\Delta E_g$  (CdS) = 0.76 eV) est dû à la très faible taille des cristallites qui a induit un phénomène de confinement quantique et augmente le gap du semi-conducteur. On note donc un shift vers les hautes énergies de 0.76 eV.

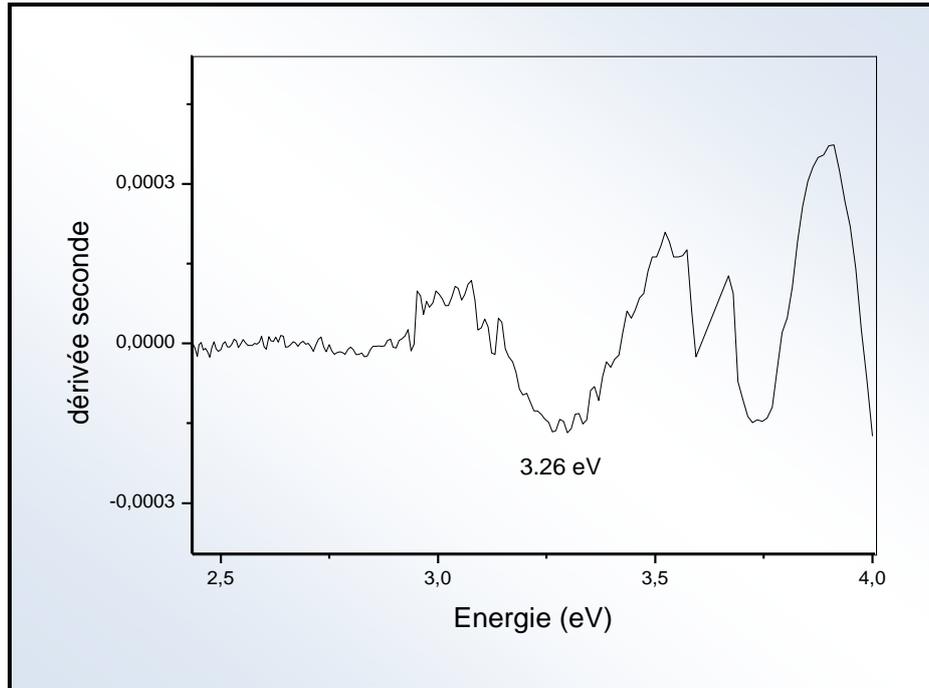


Figure III-30: Gap optique des cristallites du CdS dispersés dans un film du PMMA.

### III-3-2 Estimation de taille :

En se basant sur le modèle de la masse effective, La taille moyenne des nanocristaux de CdS est calculée en utilisant l'équation III-2 et III-3 [190]:

$$E_x = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{3.6e^2}{2\epsilon R} \quad \text{III-2}$$

$E_x$  est le bord d'absorption optique des nanocristaux de CdS,  $R$  le rayon moyen des nanocristaux de CdS,  $\hbar$  la constante de Planck,  $E_g$  le bord d'absorption du cristal massif du CdS,  $\mu$  la masse réduite de l'exciton libre du cristal massif du CdS ( $\sim 0.154m_e$ ),  $\epsilon$  la constante diélectrique du cristal massif du CdS ( $\sim 8.9$ ),  $m_e$  et  $e$  sont respectivement la masse et la charge de l'électron.

Pour le CdS :

$$E_x = 2.5 + \frac{2.45}{R^2(\text{nm})} - \frac{0.45}{R(\text{nm})} \quad \text{III-3}$$

On trouve (pour les échantillons de CdS/PS) une taille moyenne de 1.85 nm, valeur inférieure à celle du rayon de Bohr de l'exciton libre du cristal massif du CdS ( $a_{ex} = 3$  nm [191]) et une taille moyenne de 1.52 nm pour les échantillons du CdS dispersé dans le PMMA. Ces résultats témoignent une fois de plus de la très faible taille des cristallites, conduisant à un confinement quantique et à une augmentation de la valeur du gap optique.

### **III-3-3 caractérisation par photoluminescence des échantillons élaborés :**

La caractérisation par photoluminescence est aussi un outil important pour mettre en évidence les effets de confinement quantique induits par la faible taille des cristallites.

Les spectres de photoluminescence des nanocomposites CdS/PS et CdS/PMMA ont été réalisés à température ambiante dans la gamme spectrale de 300-700nm sous différentes longueurs d'ondes d'excitation (350, 400 et 450 nm).

#### **III-3-3-1 Spectre de photoluminescence des nanocristaux du CdS dispersés dans un film du polystyrène :**

Dans le processus de la luminescence un nombre très petit d'atomes (impuretés ou des défauts dans le cristal) peuvent être excités et participer à l'émission de la lumière [192]. Pour bien assumer les transitions possibles dans l'émission, voici un diagramme des différents niveaux énergétiques pour les nanoparticules de CdS (Fig. III-31). Dans les nanoparticules de sulfure de cadmium, les sites vacants de cadmium et les interstitiels de sulfure agissent comme accepteurs pendant que les sites vacants de sulfure et les interstitiels de cadmium agissent comme donneurs. Différentes transitions sont nommées comme suit : (a) transition bande à bande [193], (b) recombinaison d'exciton libre [194], (c) excitons liés aux donneurs neutres, (d) excitons liés aux accepteurs neutres, (e) paires donneurs-accepteurs[195], (f) excitation à partir des interstitiels de S vers la bande de conduction (émission verte), (g) émission jaune due aux interstitiels de cadmium, (h) émission rouge due aux sites vacants de cadmium [196,197], (i) excitation à partir des sites vacants de cadmium vers la bande de valence[193]. L'absorption des photons génère des électrons et des trous, ces électrons sont piégés par les sites vacants et les sites interstitiels.

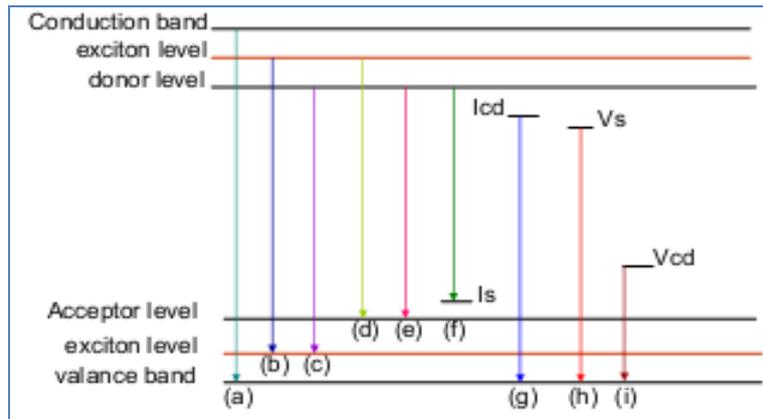
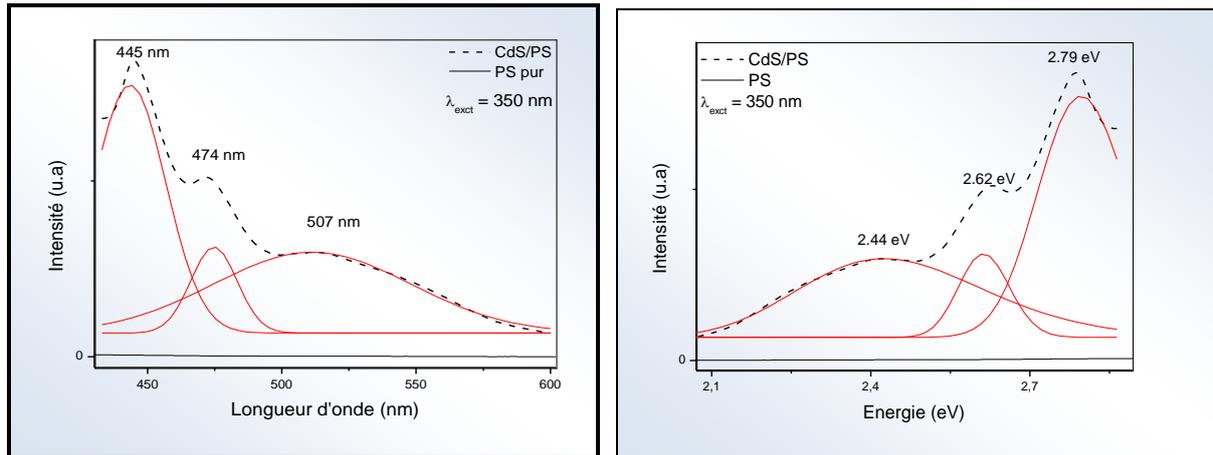


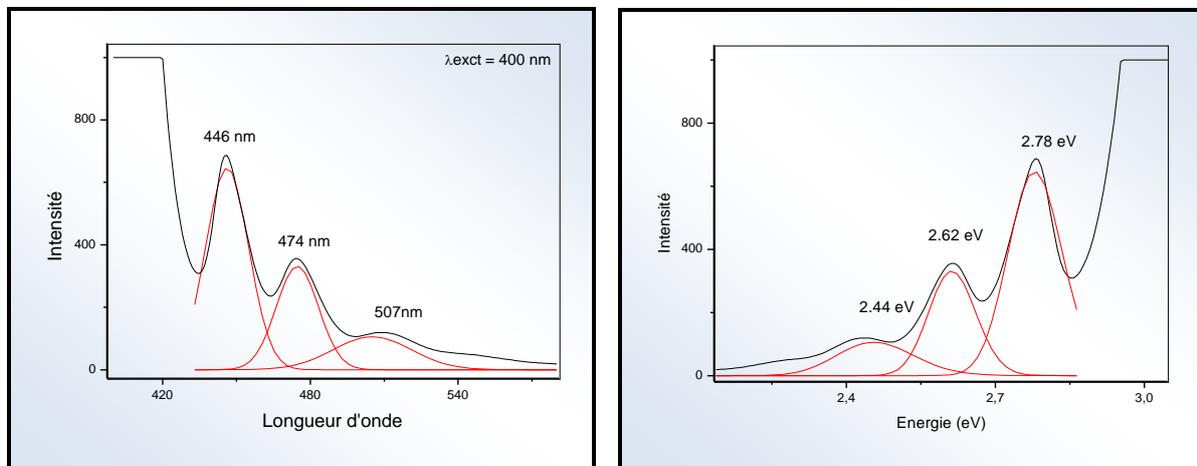
Figure III-31 : Diagramme des niveaux d'énergies correspondant aux différentes transitions dans la photoluminescence [182]

La figure III-32 représente le spectre de la photoluminescence du nanocomposite CdS/PS et du polystyrène pur en longueur d'onde et en énergie sous excitation par une longueur d'onde de 350 nm. Le signal de la photoluminescence est formé de trois bandes, les deux premières situées à 445nm (2.79 eV) et à 474 nm (2.62 eV) sont dû à la recombinaison radiative des excitons alors que la troisième bande d'émission verte située à 507 nm (2.44 eV) peut être dû aux interstitiels de sulfure. Les mêmes bandes sont apparues sur la figure III-33 en utilisant 400 nm comme longueur d'onde d'excitation.

Ce résultat est en bon accord avec les travaux déjà effectués sur le composite nanocomposite CdS/PS [198,199,200,201,202,203,204].



**Figure III-32 : Spectre de Photoluminescence du polystyrène pur (ligne noir) et du film mince du composite CdS/PS (tirets) ( $\lambda_{\text{exct}} = 350\text{nm}$ ).**



**Figure III-33 : Spectre de Photoluminescence du film mince du composite CdS/PS ( $\lambda_{\text{exct}} = 400\text{nm}$ ).**

Pour confirmer ce résultats, nous avons utilisés différentes longueurs d'onde d'excitation figure III-33, on remarque que la longueur d'onde d'excitation n'a aucune influence sur les positions des bandes, seulement leurs intensités varie d'où la faible dispersion de taille de CdS. On observe aussi que le signal de la photoluminescence a une allure semblable à celle du spectre d'absorption avec un faible décalage 28 nm (0.19eV) vers le rouge par rapport au bord d'absorption (figure III-35). Touts ces résultats indiquent qu'on a une faible dispersion de taille et un excellons confinement.

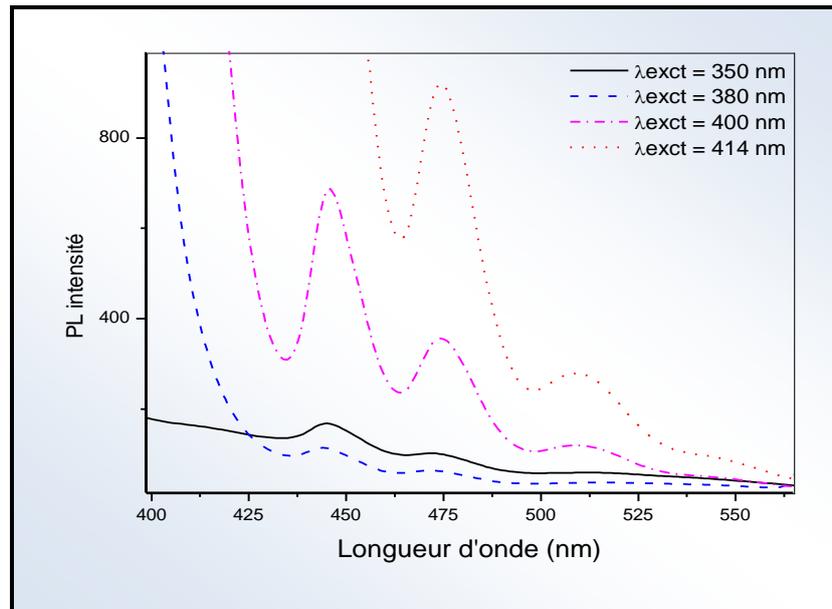


Figure III-34 : Photoluminescence du film mince du composite CdS/PS sous différentes excitations.

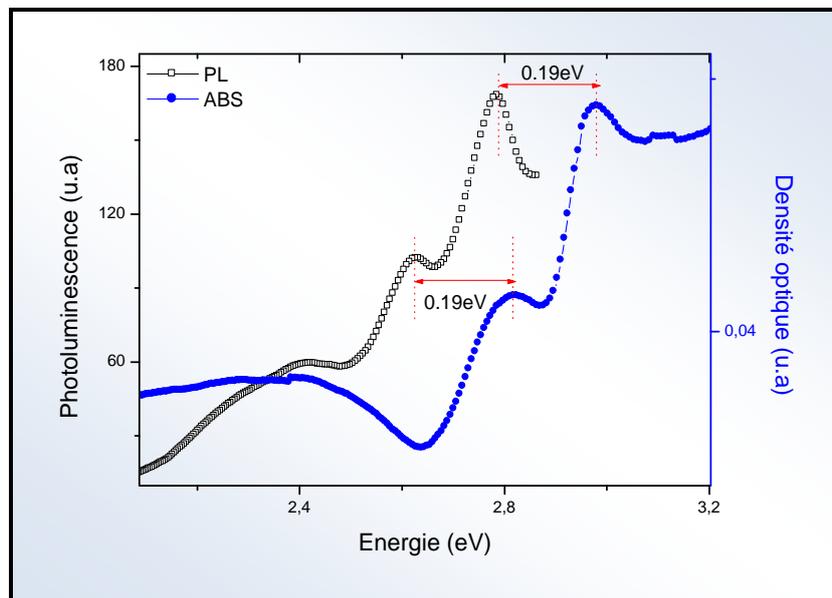


Figure III-35: Comparaison entre le spectre d'absorption optique (bleu) et le spectre de Photoluminescence (noir).

### III-3-3-2 Spectre de photoluminescence des nanocristaux de CdS dispersés dans un film du PMMA :

Le spectre de photoluminescence du nanocomposite CdS/PMMA (Fig. III-36) en utilisant une longueur d'onde d'excitation égale à 350 nm présente des bandes d'émission dans le visible. Ces bandes sont dues aux nanocristaux de CdS dispersés dans le poly-méthyle-méthacrylate. La déconvolution du spectre a permis de mettre en évidence quatre bandes situées à 399 nm (3.10 eV), 419 nm (2.96 eV), 438 (2.83 eV) nm et 462 (2.68 eV) nm. En comparant ces bandes avec celles observées sur le spectre d'absorption optique, on constate que les positions de ces bandes sont presque les mêmes.

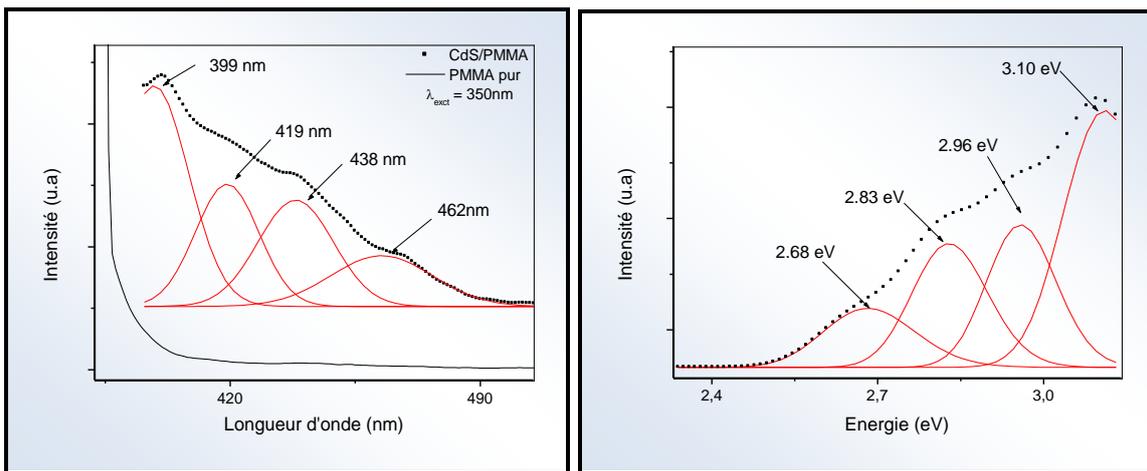
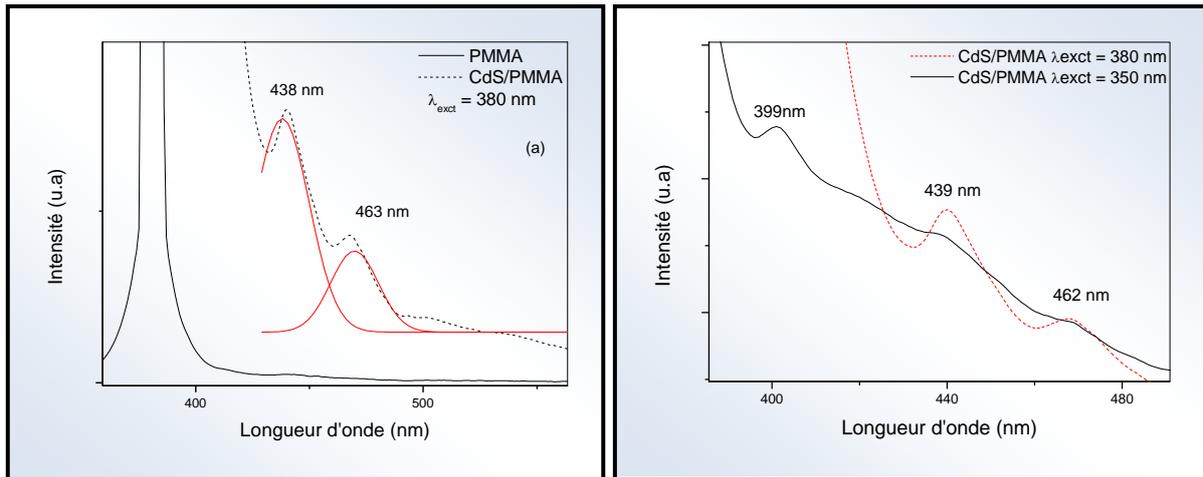


Figure III-36 : Spectre de Photoluminescence du film mince du composite CdS/PMMA ( $\lambda_{excit} = 350\text{nm}$ ).

En changeant la longueur d'onde d'excitation à 380 nm, on a obtenu seulement deux bandes centrées à 438 nm (2.83 eV) et 462 nm (2.68 eV), (figure III-37). Les deux autres bandes observées dans le cas précédant sont disparu, fort possible ont été mouillées dans le signal d'excitation. La bande à 399 nm est attribuée à la transition bande à bande. Pour les bandes situées à 2.96, 2.83 et 2.68 eV, il est connu que l'émission dans le bleu est attribuée à la recombinaison radiative du pair électron-trou [205].

On note un faible décalage du signal de photoluminescence vers le rouge par rapport au spectre de densité optique.



**Figure III-37 : Spectre de Photoluminescence du : (a) film mince du composite CdS/PMMA en tirets et du PMMA pur (ligne noir) ( $\lambda_{\text{exct}} = 380\text{nm}$ ), (b) film composite CdS/PMMA sous différentes longueurs d'onde d'excitation.**

D'autres facteurs peuvent influencer les propriétés optiques des nanocristaux comme l'effet de l'interaction matrice haute-nanocristaux et l'effet de la morphologie et la forme des cristaux. L'étude [206] montre que la structure dominante des QDots est cubique tandis que la structure des nanobaguettes (nanorods) est hexagonale. Le changement de la structure cristalline des Q-rods en comparant avec celle des QDots peut être une des causes entrantes dans la modification des transitions optiques influant sur le spectre d'absorption des Qrods. La figure III-38 montre la différence entre le spectre de photoluminescence des nanocomposites CdS/PS et CdS/PMMA. On observe un blue-shift du spectre du CdS/PMMA par rapport au spectre du CdS/PS.

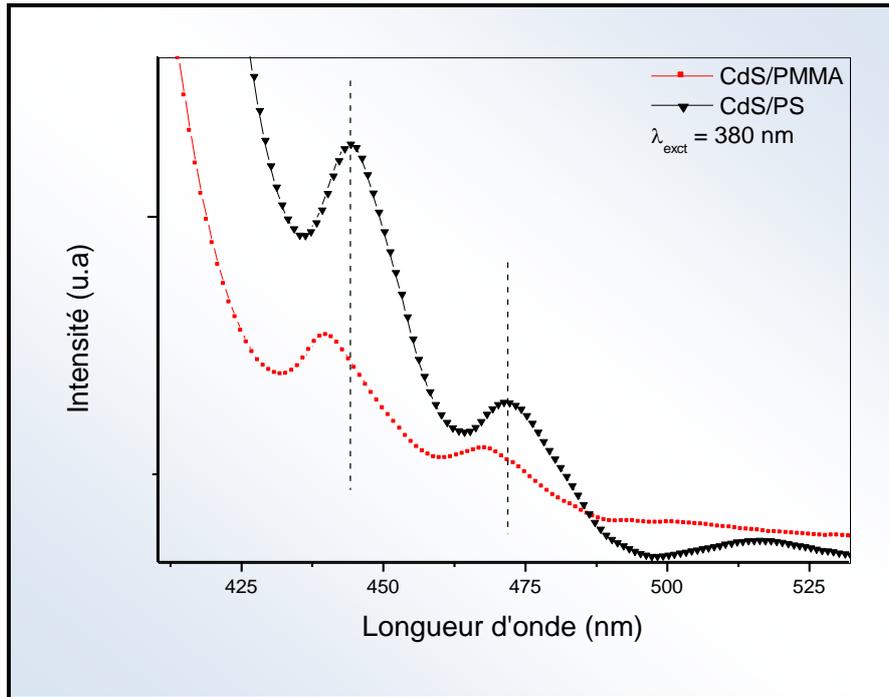


Figure III-38 : Spectres de photoluminescence des films minces des nanocomposites CdS/PS et CdS/PMMA.

### III-4 Conclusion :

La caractérisation par la diffraction des rayons X a révélé l'incorporation des nanocristaux du CdS dans les deux matrices ( polystyrène et poly-méthyle-méthacrylate) en faisant apparaître sur les spectres des pics propres au CdS. Dans le polystyrène la taille moyenne des nanocristaux de CdS (structure hexagonale) varie entre 3 et 20 nm alors que la taille moyenne des nanocristaux de CdS (structure cubique) dispersés dans le PMMA varie entre 2.9 et 5 nm. La spectrométrie micro-Raman a confirmé l'introduction des nanocristallites de CdS dans les deux matrices utilisées. L'apparition de raies Raman sur les spectres représentant les cristallites de CdS incorporé dans le polymère permet de confirmer que ce milieu présente une réponse à une excitation optique. Le résultat de la spectroscopie Raman vient confirmer les résultats de la diffraction X concernant l'incorporation des cristallites du CdS dans le PS comme dans le PMMA. Ce résultat est aussi validé par les travaux des chercheurs.

La caractérisation par mesure d'absorption optique dans le domaine UV – visible a montré un déplacement du bord d'absorption du semi-conducteur CdS vers les hautes énergies (courtes longueurs d'ondes) par rapport à celui du cristal massif du CdS. Ce décalage est dû au confinement quantique induit par la très faible taille des cristallites du semi-conducteur étudié. Les spectres d'absorption optique des nanocomposites CdS/PS et CdS/PMMA ont révélé la présence de pics à caractère excitonique qui ne sont observables que lorsque la structure de bande est en niveaux discrets et la taille des grains est nanométrique. Le résultat est en accord avec ceux obtenus par d'autres chercheurs [16,207,208].

La caractérisation optique par mesure de la photoluminescence a montré que les échantillons élaborés présentent des bandes de luminescence dans le domaine visible d'où la possibilité de considérer ces échantillons comme des milieux actifs optiquement.

La caractérisation par XPS a confirmé la présence de sulfure de cadmium à la surface des films ainsi que le carbone d'où l'incorporation des nanocristallites avec la matrice (polystyrène ou PMMA).

## **IV-1 Introduction:**

Lors de la dernière décennie, Une intense recherche s'est développée pour réaliser des dispositifs optiques à base de molécules organiques. Ces dispositifs reçoivent beaucoup d'attention à la fois de la part de la communauté scientifique et de son homologue commercial. Les molécules organiques présentent donc des propriétés prometteuses tel que l'excellente rapidité de l'émission de la lumière [209,210,211], des bandes d'émission dans le visible et le transport efficace de la charge entre les molécules adjacentes [212]. Avec leur flexibilité et leur résistance à la chaleur, ils ont le potentiel pour remplacer les traditionnels dispositifs inorganiques dans de nombreuses applications. Le marché des dispositifs basés sur les molécules organiques est encore en développement et au cours des prochaines années, il aura un grand potentiel de croissance. Outre dispositifs émetteurs de lumière, les applications récentes comprennent des cellules photovoltaïques [213,214], les transistors à effet de champ [215], disques optiques effaçables [216], les capteurs [217] et des photorécepteurs xérographiques [218].

Une caractéristique intéressante de molécules de pérylène est de savoir comment leurs propriétés optiques changent quand ils forment des pigments cristallins. Lorsque les molécules sont dissoutes, les distances moyennes entre eux sont assez grandes ce qui nous permet de considérer comme si les monomères sont séparés, donc ses propriétés spectroscopiques peuvent être déterminées à partir des dynamiques internes d'une molécule unique. Sans tenir compte de différents groupes latéraux, les molécules dissoutes présentent des formes des raies d'absorption très semblables. Cette similitude résulte du fait que ces molécules ont le même squelette où les procédés optiques lieu, et donc les spectres sont indépendantes de la taille et la configuration des ailes latérales. Dans la plupart des autres cas, les interactions entre les molécules adjacentes dans la phase cristalline résulte dans les modifications fortes de la réponse optique [219,220 ,221,222].

Du point de vue matériau, les lasers organiques à rétroaction répartie, appelé DFB, ont été réalisés très longtemps exclusivement avec la Rhodamine 6G (Rh6G), les avancées obtenues étant liées à son environnement [223,224,225] alors que d'autres colorants étaient disponibles [226]. Il fallut attendre l'essor des colorants lasers organiques et des polymères pour voir se diversifier les compositions et obtenir des longueurs d'onde d'émission couvrant

un large spectre avec des rendements très divers. Par exemple l'utilisation d'une matrice de polyméthylmethacrylate (PMMA) dopée par le chromophore Pérylène-Red permet l'émission entre 600 et 650 nm [227] tandis que la même matrice dopée avec le colorant Rh6G ou Coumarin-515 émet entre 550 et 600 nm [228]. De plus un même colorant ne se comporte pas de la même façon selon la matrice au sein de laquelle il est inséré comme le montrent les études utilisant des matrices différentes [229].

## **IV-2 Caractérisation par diffraction des RX des films minces des composites ORG/ORG :**

### **IV-2-1 Diagramme de diffraction des RX de la poudre du Pérylène :**

La poudre du Pérylène utilisée est une poudre cristalline. Le diagramme de diffraction des RX de la poudre est représenté sur figure IV-1. Il présente plusieurs pics de diffraction (tableau IV-1)

Où

$d$  : la distance inter réticulaire ;

FWHM : la largeur à mi hauteur de pic ;

$2\theta$  : l'angle de diffraction.

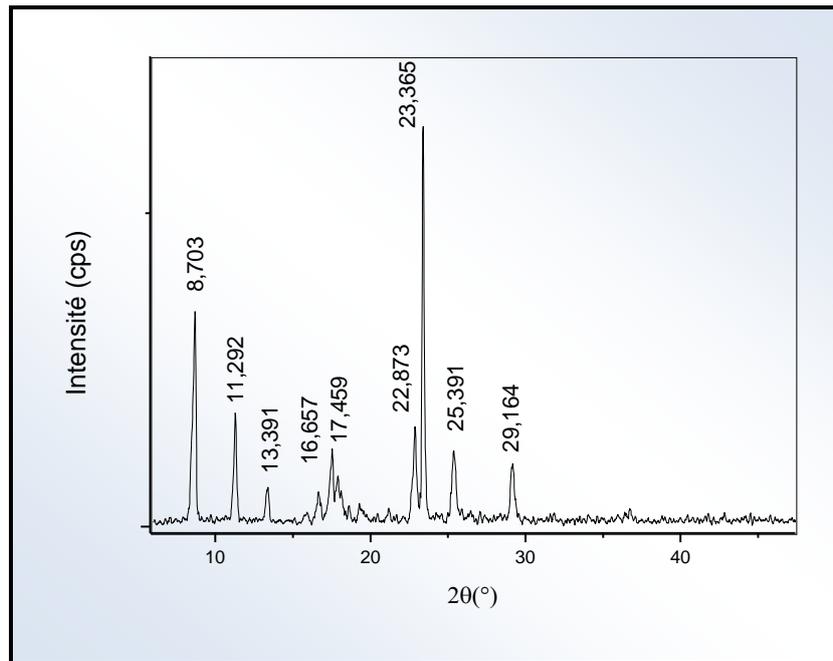


Figure IV-1 : Diagramme de diffraction des RX de la poudre du Pérylène.

Tableau IV-1 : Pics de diffraction des RX de la poudre du Pérylène .

Pic	$2\theta$ [°]	FWHM [°]	$d$ [Å]
1	8.703	0.0788	10.160
2	11.292	0.157	7.836
3	13.391	0.236	6.612
4	16.657	0.315	5.322
5	17.459	0.236	5.0795
6	22.873	0.157	3.888
7	23.365	0.098	3.807
8	25.391	0.275	3.507
9	29.164	0.236	3.062

#### IV-2-2 Diagramme de diffraction des RX du film composite Pérylène/Polystyrène :

Le diagramme de diffraction du film mince Pérylène/Polystyrène noté Pe/PS (Fig. IV-2) présente deux petits pics à  $2\theta = 8.93^\circ$ ,  $2\theta = 20.96^\circ$  due à la recristallisation du pérylène dans le polystyrène et une grande bosse issue du tissu amorphe du polystyrène. La faible intensité des pics indique que les molécules du pérylène ne sont pas agglomérées.

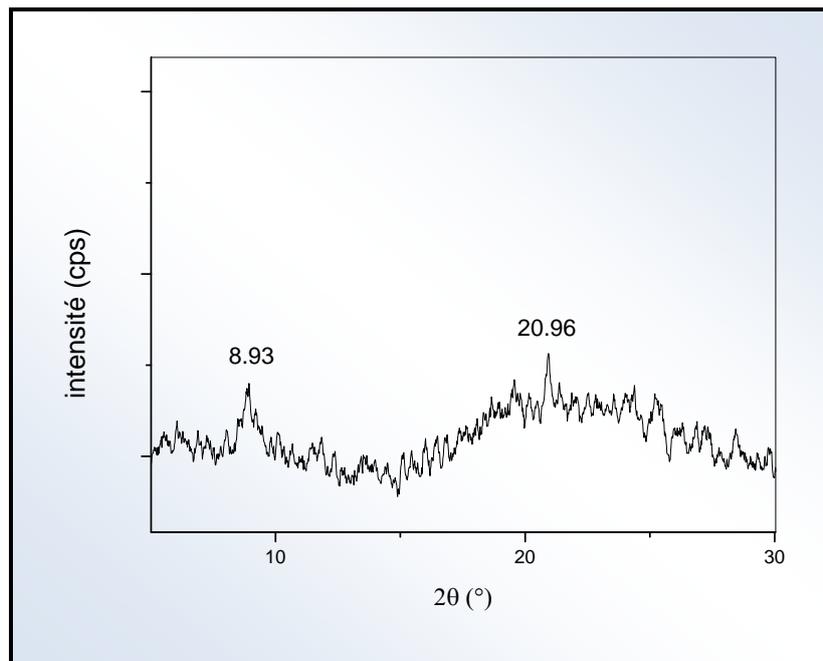


Figure IV-2 : diagramme de diffraction des RX du film mince Pe/PS.

#### IV-2-3 Diagramme de diffraction des RX du film composite Pe/PMMA:

Dans le cas du PMMA, le diagramme présente seulement un pic centré à  $8.74^\circ$  et une grande bosse due toujours à la nature amorphe de la matrice, on constate aussi que l'intensité du pic est petite par rapport à l'intensité de la bosse. Ceci est dû toujours à la faible concentration du pérylène dans la matrice.

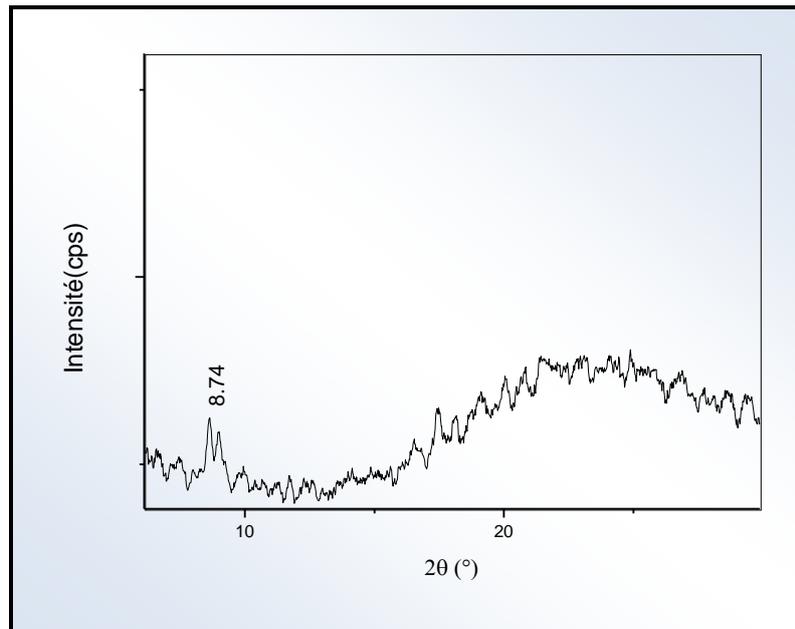


Figure IV-3 : Diagramme de diffraction des RX du film mince du Pe/PMMA.

### IV-3 Caractérisation par spectroscopie infrarouge :

On observe sur la figure IV-4 deux spectres d'absorption infrarouge pour le polystyrène pur (a) et pour le matériau composite Pe/PS (b). Les pics correspondants au polystyrène pur sont déjà identifiés dans le troisième chapitre. On observe en plus une nouvelle bande située à  $814\text{cm}^{-1}$  attribuée à la liaison aromatique C-H du pérylène (spectre (b)).

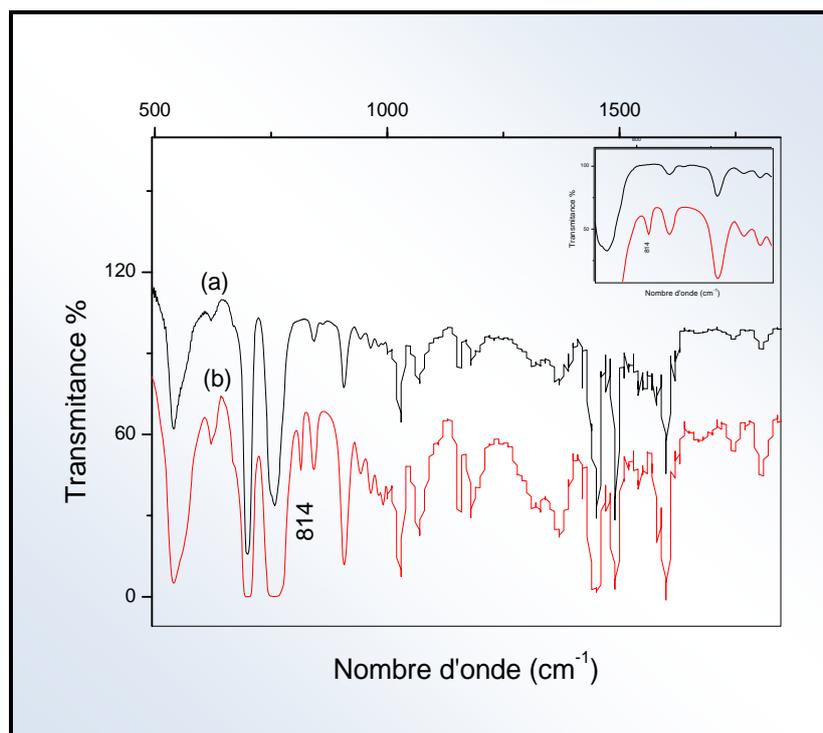


Figure IV-4 : spectre de FTIR du :(a) film du PS pu et (b) nanocomposite Pe/PS.

## IV-4 Spectrophotométrie UV-visibles des composite org/org:

### IV-4-1 Densité optique du film composite Pe/PS :

La mesure de la densité optique dans le domaine UV-visible est montrée sur la figure IV-5 (en fonction de la longueur d'onde) et sur la figure IV-6 (en fonction de l'énergie). Le spectre présente quatre bandes centrées à 440, 414, 392 et 370 nm. Ces bandes peuvent être attribuées aux transitions à partir de l'état initial ( $S_0$ ) du monomère vers les différents niveaux vibroniques de l'état excité ( $S_1$ ). Cette structure est similaire aux transitions  $\pi - \pi^*$ ,  $S_0 - S_1$  ou  $S_1 - S_0$  du cycle pérylène [230]. Il est confirmé par les égales distances (0.17eV) entre les pics consécutifs.

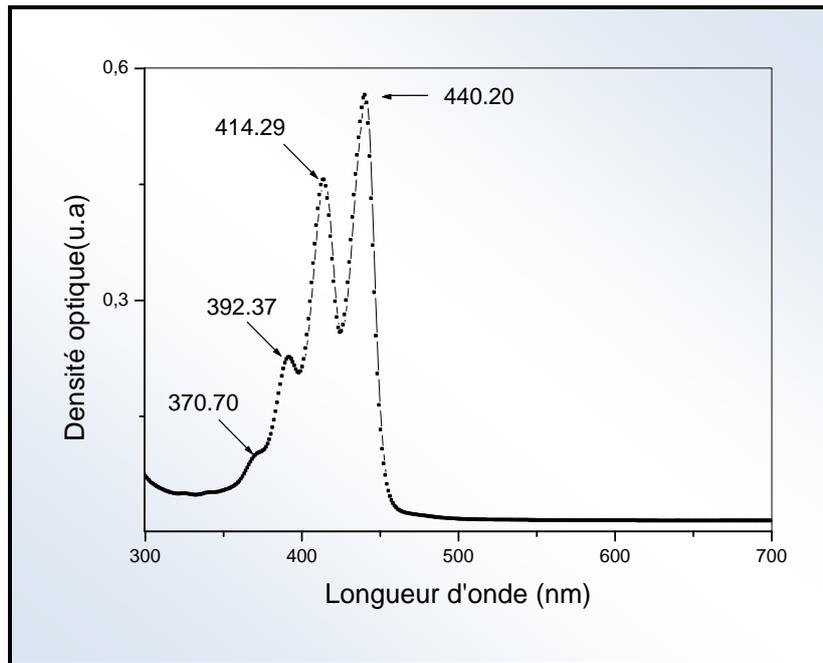


Figure IV-5 : Spectre d'absorption optique du nanocomposite Pe/PS en longueur d'onde.

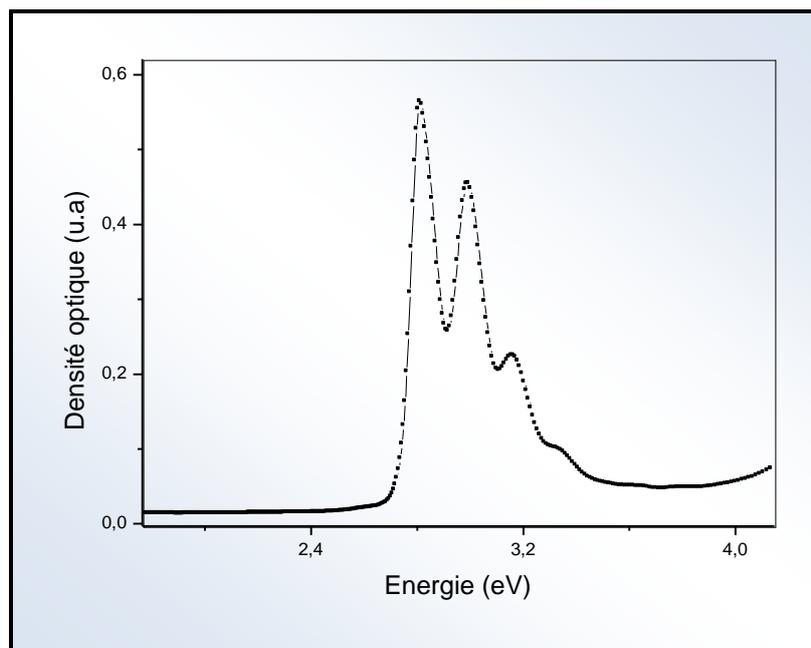


Figure IV-6 : Spectre d'absorption optique du nanocomposite Pe/PS en énergie.

#### IV-4-2 Densité optique du film composite Pe/PMMA :

Le spectre d'absorption du nanocomposite Pe/PMMA (Fig. IV-7), montre l'existence de quatre bandes situées à 438, 412, 390 et 368 correspondant aux transitions  $S_0-S_1$ .

En comparant les deux spectres représentés par les figures IV-5 et IV-7, on peut voir qu'il y a un petit décalage des pics (de l'ordre de 3nm) vers les courtes longueurs d'ondes dans les films nanocomposites Pe/PMMA par rapport à ceux du Pe/PS. Cette remarque a été confirmée pour différents échantillons (Fig. IV-8). On arrive par ce résultat à confirmer l'effet de l'interaction matrice hôte-nanocristaux sur les propriétés optiques de ces derniers.

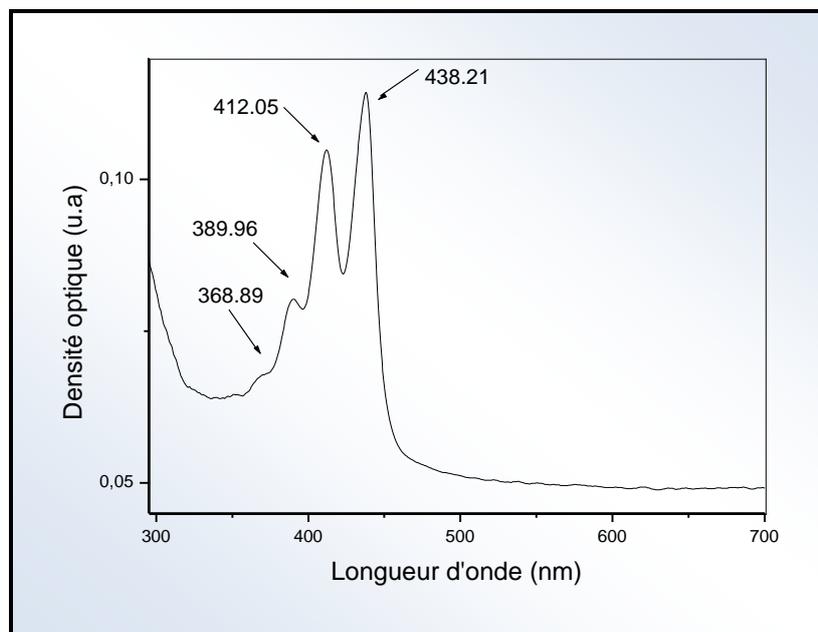


Figure IV-7 : Spectre d'absorption optique du film mince des nanocomposite Pe/PMMA.

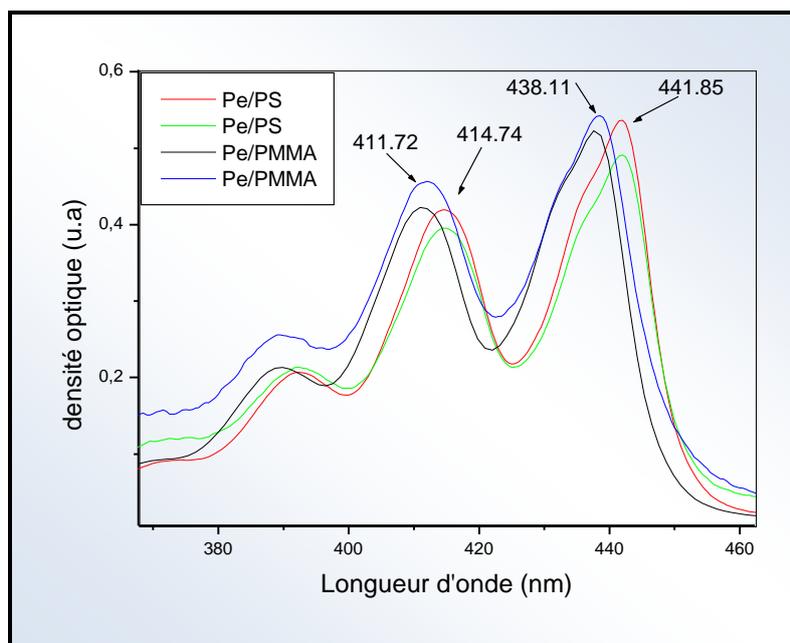


Figure IV-8 : différence entre absorption des films minces des nanocomposites Pe/PS et Pe/PMMA.

## IV-5 Caractérisation par Fluorométrie :

### IV-5-1 Spectres de photoluminescence du film mince Pe/PS

Le spectre de photoluminescence du film composite Pe/PS (Fig. VI-9) présente 3 larges bandes centrées à 450, 476 et 508 nm.

le noyau du pérylène a plus d'influence sur l'absorption et l'émission que la longueur de la chaîne alkyle [235,231,232]. La différence d'énergie entre les pics est de 0,16 eV, la même (0,15 eV) que celle de l'oscillation par translation du cycle benzénique du pérylène [233]. Ceci suggère que les absorbances des séries diluées sont contrôlés par l'absorption monomérique.

Les spectres de photoluminescence pour différentes longueurs d'ondes d'excitation (Fig. VI-10) présentent des pics dans les mêmes positions seulement leurs intensités diffèrent.

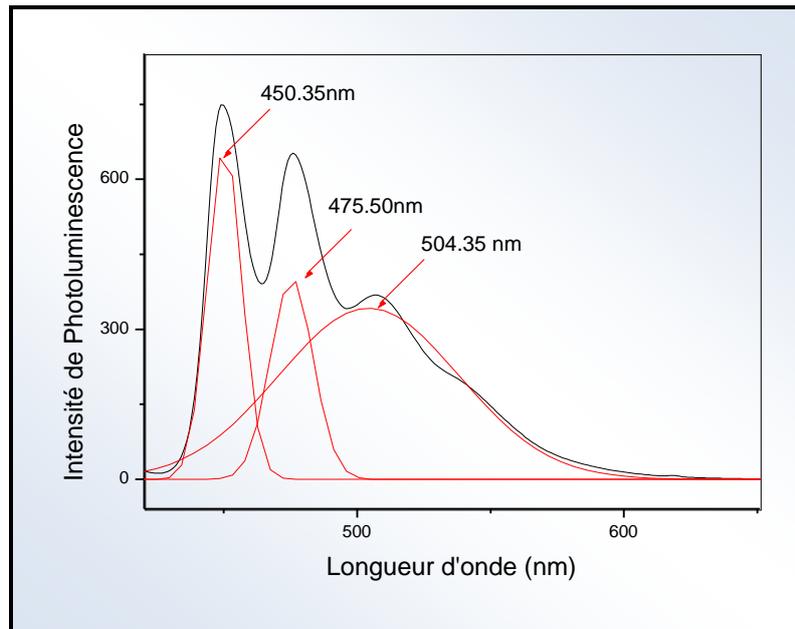


Figure IV-9 : Spectre de photoluminescence du film mince Pe/PS ( $\lambda_{\text{exct}} = 400\text{nm}$ ).

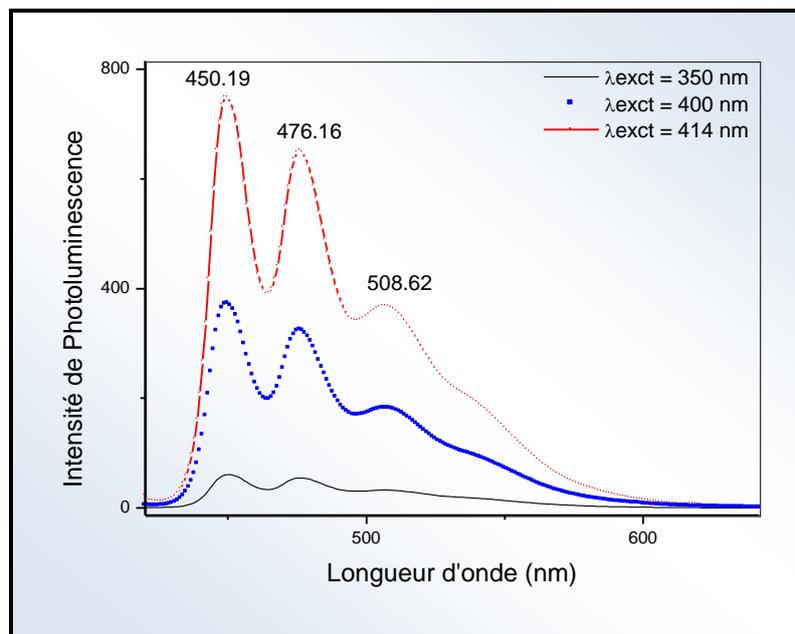
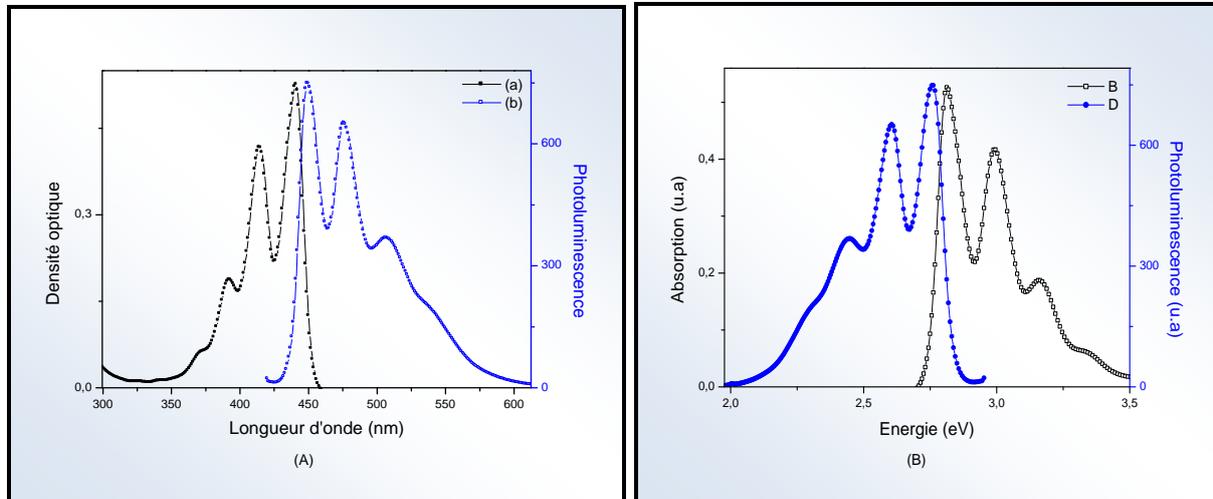


Figure IV-10 : Spectres de photoluminescence du film mince Pe/PS pour différentes longueurs d'onde d'excitation.

On note que le spectre de fluorescence est une image miroir du spectre d'absorption (Fig. VI-11) avec un red-shift, c'est le décalage de Stokes. Il viendrait de la structure fine du

premier exciton [234], pour laquelle l'exciton de plus basse énergie est un «dark exciton» de recombinaison interdite. Ce décalage est d'autant plus important que les nanoparticules sont petites [235]. Dans notre cas le décalage photoluminescence - absorption est de l'ordre de 10 nm.



**Figure IV-11 : Comparaison entre spectre d'absorption et spectre de photoluminescence du film mince Pe/PS en longueur d'onde (A) et en énergie (B).**

#### IV-5-2 Spectres de photoluminescence du film mince Pe/PMMA :

Le spectre de photoluminescence du film mince Pe/PMMA (Fig. IV-12) présente trois bandes centrés à 441, 471 et 505nm, ces bandes sont attribuées aux transitions à partir des différents niveaux vibroniques de l'état excité ( $S_1$ ) vers l'état initial ( $S_0$ ) de monomère.

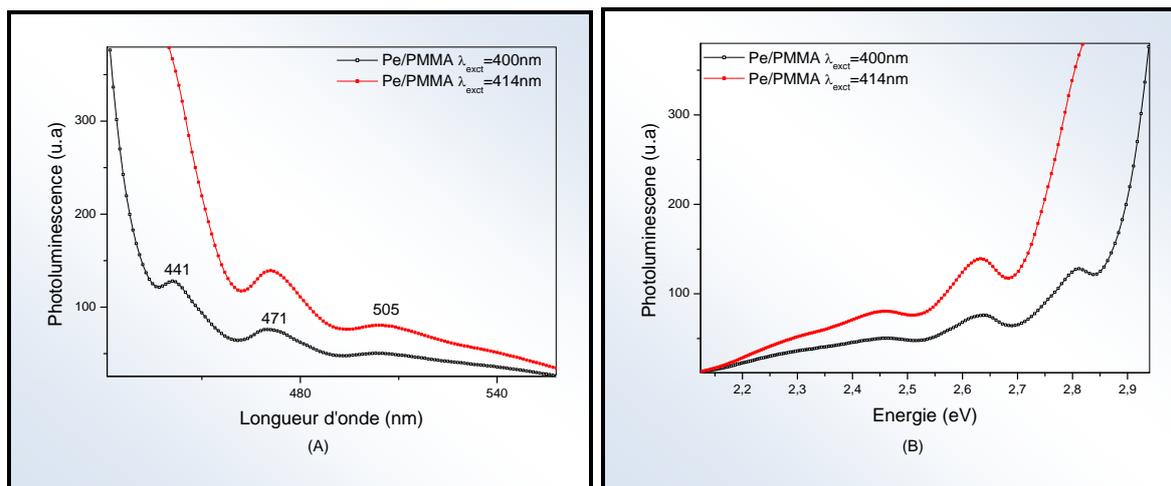


Figure IV-12 : Spectres de photoluminescence du film mince Pe/PMMA pour différentes longueurs d'onde d'excitation en longueur d'onde (A) et en énergie (B).

Dans le cas du Pe/PMMA, on a un très faible décalage qui est de l'ordre de 04nm (Fig. IV-13).

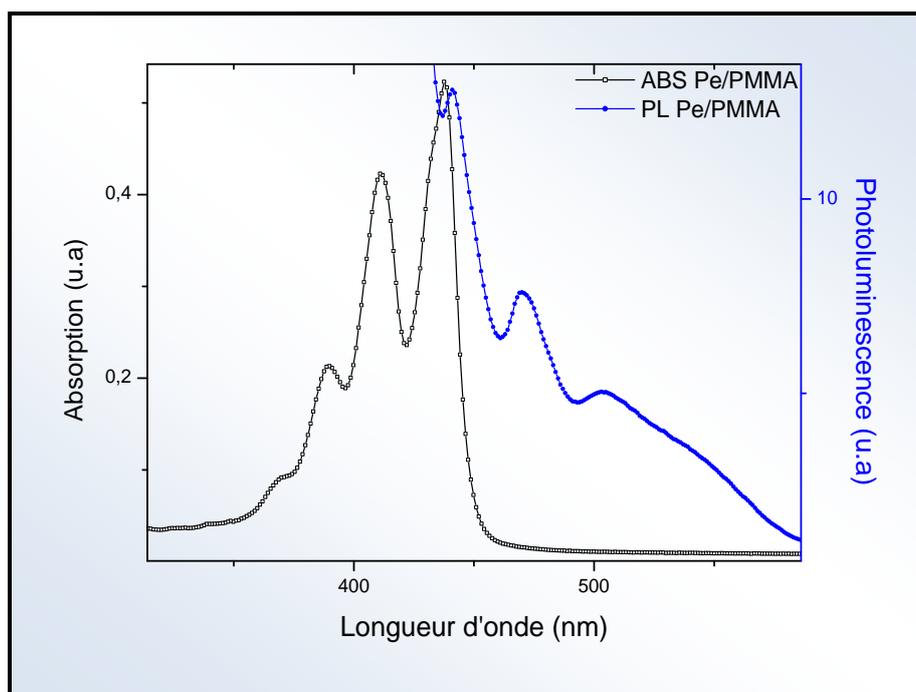


Figure IV-13 : Comparaison entre spectre d'absorption et spectre de photoluminescence du film mince Pe/PMMA.

Pour voir l'effet de la matrice sur l'émission du pérylène, les spectres d'émission des films minces Pe/PS et Pe/PMMA sont normalisés et regroupés dans un seul spectre (Fig.IV-14). On constate clairement un blue-shift de 7nm du spectre d'émission du film composite Pe/PMMA par rapport au spectre d'émission du film composite Pe/PS. Ce résultat vient confirmer les résultats déjà obtenus par les spectres d'absorption concernant l'effet de la matrice sur les propriétés optiques du pérylène.

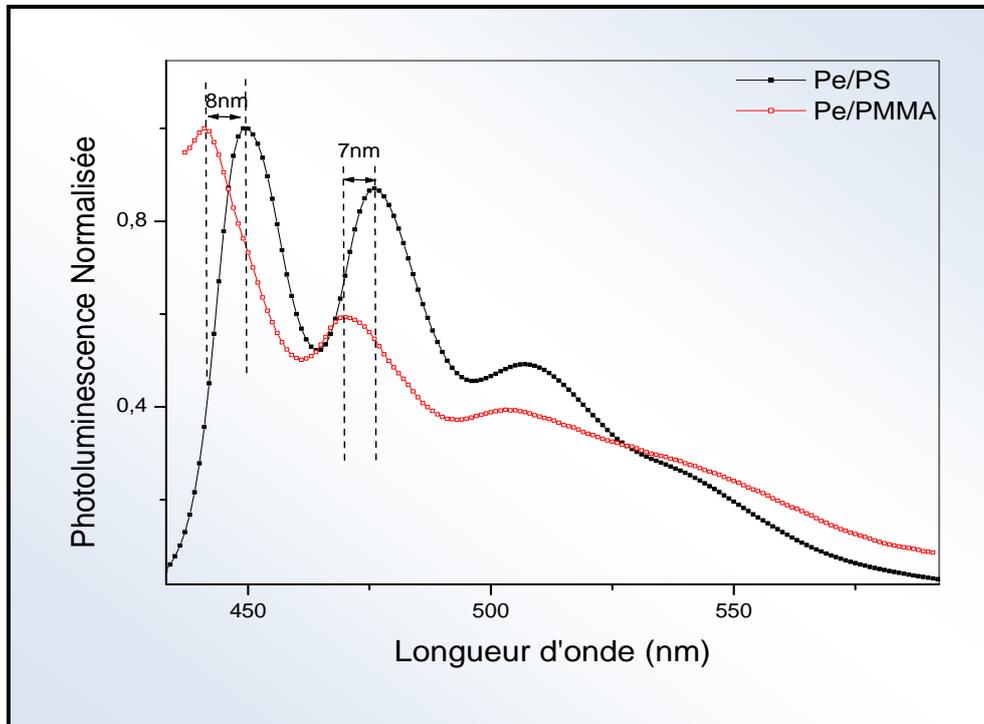


Figure IV-14 : Différence entre spectres d'émission des films minces des nanocomposites Pe/PS et Pe/PMMA.

#### IV-6 Caractérisation par Spectrométrie de Photoélectrons X des films minces des composites Pe/PS et Pe/PMMA:

Les surfaces des films des composites Pe/PS et Pe/PMMA ont été analysés par la spectrométrie de photoélectrons X. Le spectre des photoélectrons C1s du carbone (figure IV-15) montre l'apparition de pics correspondant aux liaisons C-C ou C-H (C1 à 284.8 eV), C-O (C1 à 286.2) et O=C-O (C1 à 288.5), ces pics sont caractéristique au polystyrène et/ou au pérylène.

On observe sur le spectre de C1s du composite Pe/PMMA l'apparition des pics correspondant aux liaisons C-C ou C-H (C1 à 284.6 eV), C-O (C1 à 286.2) et O=C-O (C1 à 288.5), ces pics peuvent être attribués au PMMA et/ou au pérylène.

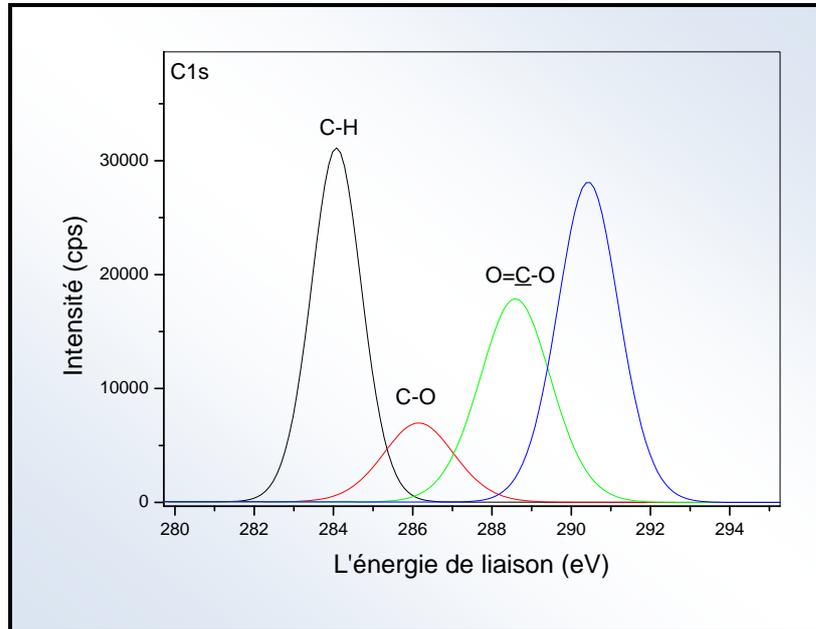


Figure IV-15 : Spectre d'XPS de C1s pour le composite Pe/PS.

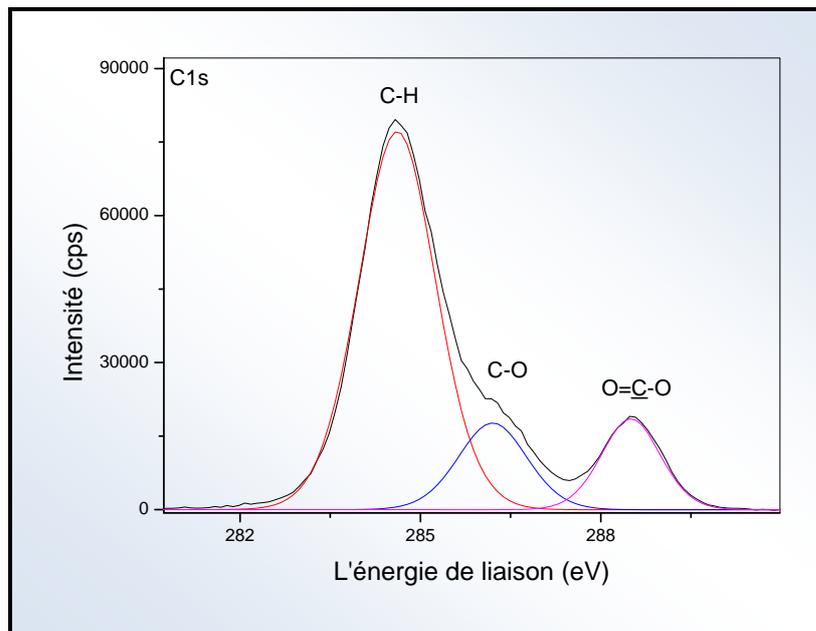


Figure IV-16 : Spectre d'XPS de C1s pour le composite Pe/PMMA.

## Conclusion Générale :

Au cours de ce travail, nous sommes intéressés à l'élaboration ainsi qu'à la caractérisation structurale et optique des films minces des nanocomposites CdS/PS CdS/PMMA, Pe/PS et Pe/PMMA. Les deux matrices choisies sont amorphes et optiquement transparentes dans le visible et donc permettent d'étudier les propriétés optiques des cristallites des semi-conducteurs CdS et perylène dans ce domaine.

Les nanocristaux de CdS ont été dispersés dans des solutions colloïdales du Polystyrène et du PMMA, avec différentes concentrations. Les solutions finales ont été utilisées pour le dépôt des films minces en utilisant la technique spin-coating.

La caractérisation structurale par diffraction des RX a révélée l'introduction des particules nanocristallines de CdS de structure Wurtzite et d'orientation préférentielle suivant la raie (110) dans la matrice amorphe du polystyrène ainsi que l'incorporation des nanocristaux du CdS de structure cubique dans le PMMA. En utilisant la formule de Scherrer, on a pu déterminer les tailles moyennes de ces cristallites. Elles sont comprises entre 3.27 et 21.23 nm dans le cas du polystyrène et entre 2.91 et 5.12 nm dans le cas du PMMA.

La spectroscopie Raman a confirmée aussi l'incorporation de ces nanocristallites de CdS dans les deux matrices par l'apparition des modes vibrationnels propres au CdS. Les spectres montrent des nouvelles raies qui ne peuvent être qu'à la faible taille des nanocristaux qui influent sur les règles de sélection de la diffusion Raman.

Nous avons également effectué une étude de caractérisation optique des mêmes échantillons à température ambiante, par absorption optique et par photoluminescence (PL).

L'étude de l'absorption optique des nanocristaux du CdS inclus dans le PS et dans le PMMA montre un décalage du bord d'absorption vers les hautes énergies par rapport à celui du cristal massif par l'effet de taille prévu par la théorie. Les estimations de tailles moyennes des nanocristaux de CdS indiquent qu'on est dans un régime de confinement fort (1.85 nm pour les cristallites introduites dans le polystyrène et 1.52 nm dans le PMMA). On a aussi vu l'effet de l'interaction matrice hôte–nanocristaux sur les propriétés optiques de ces derniers.

Les spectres de photoluminescence ont montrés l'existence des bandes d'émission à 2.62 et 2.79 eV correspondant aux nanocristaux de CdS et une faible bande à 2.44 eV qui est due aux interstices de sulfure pour nanocomposites CdS/PS et quatre bandes à 3.10, 2.96, 2.83 et 2.68 eV pour nanocomposites CdS/PMMA.

La spectrométrie par photoélectrons X a montré aussi l'existence des pics correspondant aux Cd3d, S2p et le C1s d'où l'existence des deux matériaux à la surface du film nanocomposite CdS/PS. Alors que l'incorporation du CdS avec le PMMA a été confirmée par l'apparition des pics de S2p dans le spectre du composite CdS/PMMA

Dans le cas du pérylène la poudre a été dissoute dans le même solvant que la matrice, la solution du mélange pérylène-polystyrène ou pérylène-PMMA a été utilisée pour la préparation des couches minces du matériau composite Pe/PS ou Pe/PMMA en utilisant toujours la technique spin-coating.

Les techniques de caractérisation structurale (DRX, FTIR) ont montrés l'incorporation du pérylène avec le polystyrène ainsi que le PMMA.

La caractérisation optique par mesure d'absorption dans le visible a montré l'existence des pics caractéristiques au pérylène situés à 440, 414, 392 et 370nm pour les échantillons du nanocomposite Pe/PS et des pics un peu décalés vers le bleu pour les échantillons du nanocomposite Pe/PMMA dont les positions sont 438, 412, 389 et 368 nm.

Les spectres de photoluminescence des deux composites présentent des bandes d'émission caractéristiques au pérylène avec toujours le décalage vers le bleu pour les nanocomposites Pe/PMMA par rapport aux nanocomposites Pe/PS. Ce décalage se traduit par l'effet de la matrice.

---

## Références

---

- [1]: R.P. Feynmann, Miniaturization, Reinhold, New York, (1961).
- [2]: Nanomaterials handbook, edit. Yury Gogotsi, CRC Press Taylor & Francis Group 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300 Boca Raton, FL 33487-2742 (2006).
- [3]: Masayuki Naguami, KakasumiNagaska, Etsuro Kato, J.Am, Ceram.Soc, 73 [7], (1990).
- [4]: Stephane Pons, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, GRENOBLE 1 (2002).
- [5]: A.P. Alivisatos, semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots, Science, New Series, Vol. 271, No. 5251, 933-937 (1996).
- [6]: M. Faraday. Experimental relations of gold (and other metals) to light.Philos.Trans.R. Soc. London 147, 145–181 (1857).
- [7]: M. Faraday, The Royal Institution of Great Brittain, Edit. T. Martin, Bell And Sons VII, 63, London (1936).
- [8]: A.I. Ekimov, A.L. Efros, and A.A. Onushchenko. Quantum size effect in semiconductor microcrystals.Solid State Comm. 56, 921–924 (1985).
- [9]: Jaeckel, G. Z. Tech. Phys. 6, 301, (1926).
- [10]: C. Joachim, J.K. Gimzewski et A. Aviram, Nature, 408, 541 (2000).
- [11]: Matériaux électroniques organiques : plus de 15 milliards de dollars en 2015 ?, Electronique International, 19 décembre (2007).
- [12]: A. Ekimov, Journal of luminescence 70, Elsevier p.1-20, (1996).
- [13]: Philippe Riblet, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1995).
- [14]: Xavier Brokmann, Thèse de doctorat, Université Paris VI Pierre et Marie Curie, (2004).
- [15]: S. Santhi, F. Trojanek, Investigation of nonlinear properties of CdS-doped glasses, Physica E 27, 38–44 (2005).
- [16]: F. Antolini, M. Pentimalli, T. Di Luccio, R. Terzi, M. Schioppa, L. Mirengi, L. Tapfer, Structural characterization of CdS nanoparticles grown in polystyrene matrix by thermolytic synthesis, j. Materials Letters 59 3181 – 3187 (2005).
- [17]: P. Sreekumari Nair, T. Radhakrishnan, N. Revaprasadu, G.A. Kolawole, A.S. Luyt, V. Djokovic, J. Physics and Chemistry of Solids 66, 1302–1306 (2005).
- [18]: G. Carotenuto, A. Longo, P. Repetto, P. Perlo, L. Ambrosio, New polymer additives for photoelectricsensing, Sensors and Actuators B 125, 202–206 (2007).
- [19]: Mu-Li Wang, Chun-Hong Wang, Wei Wang, Synthesis of CdS nanocomposites using macroporous ion-exchange resins, J. Materials Chemistry and Physics 104, 162–165 (2007).
- [20]: Kuchibhatla, S.V.N.T., et al. ‘ One dimensional nanostructured materials’, Prog. Mat. Sci. (in press) (2007).
- [21]:D. Bera, S.C. Kuiry, and S. Seal, ‘Synthesis of nanostructured materials using template-assisted electrodeposition’, Jom .56(1) 49–53 (2004).
- [22]: G. Cao, Nanostructures & Nanomaterials. Synthesis, properties & Applications.Imperial College Press (2004).
- [23]: I. Levine, Fisicoquímica. 4 ed. Vol.2.Mc Graw-Hill (1994).[Traduction de Physical Chemistry. 4<sup>th</sup> Ed. McGraw-Hill (1995).
- [24]: AFSSET. Les nanomatériaux. Effets sur la santé de l’homme et sur l’environnement. Agence Française de Sécurité Sanitaire de l’Environnement et du Travail (2006).
- [25]: Jonathan COULOMBE, thèse de doctorat, Université de Montreal (2000).
- [26): Horst Stocker, Francis Jundt, Georges Guillaume, "Toute la physique", Dunod, Paris (1999).

- [27]: Brito FERREIRA, thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1 (2002).
- [28]: Frank Tinjoux dit Tinjod, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I (2003).
- [29]: Markus MÜLLER, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I (2000).
- [30]: P. Kiréev ; "la physique des semi-conducteurs " ; Ed. Mir (Moscow) (1975).
- [31]: Frank W. Wise, Acc. Chem. Res, 33, 773-780 (2000).
- [32]: V. Chernyak and S. Mukamel, J. Opt. Soc. Am. B/Vol. 13, No. 6 (1996).
- [33]: I.N. Ogorodnikov, V.A. Pustovarov, V.S. Chermnykh; Optics and Spectroscopy 95 2 413 (2001).
- [34]: E.W. Williams, and R. Hall, 'Luminescence and the light emitting diode'. In: Science of the Solid State (B.R. Pamplin, ed.) New York: Pergomon Press. p. 237 (1977).
- [35]: <http://www.semiconductors.co.uk> .
- [36]: V. Chernyak, S.Mukamel; J. Opt. Soc. Am. B 13 6 (1996).
- [37]: V. Waggon; Optical Properties of Semiconductors Quantum Dots, Springer Tracts in Modern Physics, Berlin (1996).
- [38]: P. Baranky, V. Klotchkov, I. Potykévitch; Electronique des Semi-conducteurs 2<sup>ème</sup> partie, edition Moscow (1978).
- [39]: H. Stocker, F. Jundt, G. Guillaume; Toute la physique, dunod, Paris (1999).
- [40]: A.H. Matsu, K. Mizuno, O. Nishi, Y. Matsushima, M. Shiùizu, T. Goto, M. Takeshima; Chem. Phys. Lett. 206, 135 (1997).
- [41]: V. Huard ; thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble 1 (2000).
- [42]: Horst Stocker, Francis Jundt, Georges Guillaume, "Toute la physique", Dunod, Paris (1999).
- [43]: Claude.J.A.monty, "Nanomaterials :The state of the art ". CNRS/LEA Simap Font. Romeu, France p.1.13 (1994).
- [44]: Pascal ANDRE, thèse de doctorat d'état, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) (2001).
- [45]:[http://www.eurekalert.org/pub\\_releases//giot-rfn083105.php-09](http://www.eurekalert.org/pub_releases//giot-rfn083105.php-09) (2005).
- [46]: V.I. Klimov, 'Mechanisms for photogeneration and recombination of multiexcitons in semiconductor nanocrystals: Implications for lasing and solar energy conversion', J. Phys. Chem. B 110 (34): 16827-45(2006).
- [47]: A.L. Efros, and A.L. Efros, 'Interband Absorption of Light in a Semiconductor Sphere', Sov. Phys. Semicond.-Ussr 16(7): 772-5(1982).
- [48]: Brus, L.E. 'A Simple-Model for the Ionization-Potential, Electron-Affinity, and Aqueous Redox Potentials of Small Semiconductor Crystallites', J. Chem. Phys. 79(11) : 5566-71(1983).
- [49]: M.V. Rama Krishna and R.A. Friesner, Phys. Rev. Lett. 67, 629 (1991).
- [50]: H. Fu and A. Zunger, Phys. Rev. B 56, 1496 (1997).
- [51]: A. Franceschetti and A. Zunger, Phys. Rev. Lett. 78, 915 (1997).
- [52]: G.T. Einevoll, Phys. Rev. B 45, 3410 (1992).
- [53]: S.V. Nair, L.M. Ramaniah and K. C. Rustogi, Phys. Rev. B 45, 5969 (1992).
- [54]: P.E. Lippens and M. Lannoo, Phys. Rev. B 39, 10935 (1989).
- [55]: P.E. Lippens and M. Lannoo, Mat. Science and Eng. B 9485 (1991).
- [56]: N.A. Hill and K.B. Whaley, J. Chem. Phys 99, 3707 (1993).
- [57]: G. Allan, Y. M. Niquet and C. Delerue, Appl. Phys. Lett. 77, 639 (2000).
- [58]: J.P- Conde, A.K. Bhattacharjee, M. Chamarro, P. Lavalland, V.D. Petrikov and A.

- [59]: Hurtmut Haug. Quantum theory of optical and electronic properties of semiconductors, Edit Singapore (1992).
- [60]: V. Albe, Thèse de doctorat d'état, Université Montpellier II, (1997).
- [61]: F. Chandezon et P. Reiss, Techniques de l'ingénieur RE 22-14 (2004).
- [62]: Y. Wang, and N. Herron, 'Nanometer-Sized Semiconductor Clusters - Materials Synthesis, Quantum Size Effects, and Photo physical Properties', J. Phys. Chem. 95(2): 525–32 (1991).
- [63]: C. Louis, Synthèse et caractérisation de nanoparticules hybrides à cœur d'oxyde de gadolinium, Thesis, UCBL, Lyon I, (2004).
- [64]: <http://pcml.univ-lyon1.fr/raman/petites.html>.
- [65]: M.Y. Han, et al. 'Quantum-dot-tagged microbeads for multiplexed optical coding of biomolecules', Nat. Biotech. 19(7): 631–5 (2001).
- [66]: Herve Arribat, Nanomatériaux pour l'optique, (2005).
- [67]: A. Roanet, G. pichlin, C. Roucan, E. Snoech, C. Monty. Academic publishers, Dordrecht, Netherlands series E: Applied science 260, p 85 (1994).
- [68]: P. Walter, et al. 'Early use of PbS Nanotechnology for an Ancient Hair Dyeing Formula', Nano Lett. 6(10): 2215–9 (2006).
- [69]: A.I. Ekimov, and A.A. Onushchenko, 'Quantum Size Effect in 3-Dimensional Microscopic emiconductor Crystals'. J. Phys. Chem. 85(6): p. 345–9 (1981).
- [70]: R. Rossetti, et al. 'Size effects in the excited electronic states of small colloidal CdS crystallites', J. Chem. Phys. 80(9): 4464–9. (1984).
- [71]: M. Sundaram, et al. 'New Quantum Structures', Science 254 (5036): 1326–35 (1991).
- [72]: R. Cingolani, and K. Ploog 'Frequency and Density Dependent Radiative Recombination Processes in III-V Semiconductor Quantum-Wells and Superlattices', Adv. Phys. 40(5): 535–623 (1991).
- [73]: D. Kim, et al. 'Strong enhancement of band-edge photoluminescence in CdS quantum dots prepared by a reverse-micelle method', J. App. Phys. 98 (8) (2005).
- [74]: Luminescent Materials and Applications, Edit. Adrian Kitai, John Wiley & Sons (2008).
- [75]: Y.H. Ni, et al. 'Preparation, characterization, and optical, electrochemical property research of CdS/PAM nanocomposites', J. Phys. Chem. B 110(35): 17347–52 (2006).
- [76]: J.S. Steckel, et al. 'Blue luminescence from (CdS)/ZnS core-shell nanocrystals', Angewandte Chemie-International Edition 43(16) : 2154–8 (2004).
- [77]: D. Bera, P.H. Holloway and H. Yang 'Efficient and Photostable ZnS-passivated CdS:Mn Quantum dots'. In: Joint International Meeting of Electrochemical Society. Cancun, Mexico: The Electrochemical Society (2006).
- [78]: H.S. Yang, and P.H. Holloway, 'Electroluminescence from hybrid conjugated polymer – CdS : Mn/ZnS core/shell nanocrystals devices', J. Phys. Chem. B 107(36): 9705–10 (2003).
- [79]: S. Santra, et al. 'Rapid and effective labeling of brain tissue using TAT-conjugated CdS: Mn/ZnS quantum dots', Chem. Comm. 25, 3144–6 (2005).
- [80]: P.A. Lane, "Polyfluorene electroluminescence", in "Organic light emitting devices, a survey", édit J. Shinar, (2003).
- [81]: C.W. Tang et S.A. Van Slyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., Vol. 51, p. 913 (1987).
- [82]: E. Gautier-Thianche, "Réalisation de diodes électroluminescentes en polymères", Thèse de doctorat, Université de Paris XI Orsay, (1999).

- 
- [83]: A. Moliton, "Optoélectronique moléculaire et polymère: des concepts aux composants", Collection technique et scientifique des télécommunications", Springer, (2003).
- [84]: M. Pope and C.E. Swenberg, "Electronic processes in organic crystals and polymers", Oxford Science Publications, New York, (1999).
- [85]: L. Onsager, "Initial recombination of ions", Phys. Rev., vol. 54, p. 554, (1938).
- [86]: F. Jean, "Diodes électroluminescentes organiques à microcavités résonnantes compatibles CMOS", Thèse, Université de Bretagne occidentale, (2002).
- [87]: A. Moliton, "optoélectronique moléculaire et polymère: des concepts aux composants" Collection technique et scientifique des télécommunications, Springer ISBN : 2-287-00504-8 (2003).
- [88]: G. Horowitz, R. Hajlaoui, R. Bourguiga et M. Hajlaoui, Synt. Met. 101 401(1999).
- [89]: I.G. Hill. A. Kahn, Z.G. Sooset R.A. Pascal, Chem. Phys. Lett. 327 181 (2000).
- [90]: A. N. Holden : Discussions of the Faraday Society5 : 312-315 (1949).
- [91]: Alexei E. Ramanov, Properties of defects in nanostructured materials, A.F.I of fephysico technical institute, Russian Academy of sciences, Polytechniches kaja26, St. Petersburg, Russia.
- [92]: K. Lark . Okoniz, V. A. Johson, Methods of Experimental Physics 6 (A), London (1959).
- [93]: S. Rabaste, thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon 1 (2003).
- [94]: S. Sarig , F. Kahana; Journal of Crystal Growth 237–239: 55 (2002).
- [95]:H. Gleiter, Prog. Mat. Sci., 33, 223, (1989).
- [96]:H. Hahn, R.S. Averbach, J. Am. Ceram. Soc., 74, (1991).
- [97]: G. Thomas, R.W. Seigel, J. Eastman, Grain boundaries in nanocrystalline Pd by high resolution electron microscopy and image simulation, Scr. Metall. Mater., 24, 201–206, (1990).
- [98]: P.G. Sanders, J. Weertman, and J. Eastman, Pore size distribution in nanocrystalline metals from smallangle neutron scattering, Acta Mater., 46, 4195–4202, (1998).
- [99]: Nanomaterials Handbook edit. Yury Gogotsi, CRC Press Taylor & Francis Group 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300 Boca Raton, FL 33487-2742 en (2006).
- [100]:M. Khan, J. Cole, and J. Taube, Nanoparticles of Molybdenum Oxide, U.S. Patent Application, /0192149 A1Pub. US (2002).
- [101]:S.E. Pratsinis, W. Zhu, and S. Vemury, Powder Technol., 86, 87, (1996).
- [102]:J.L. Katz, and C-H. Hung, Twenty-third Symposium (International) on Combustion, The CombustionInstitute, Pittsburgh, PA, (1990).
- [103]:Unpublished work, NEI Corporation.
- [104]: L. Marot ; these Doctorat, Université de Poitiers (2001).
- [105]: H. Harada, H. Kondo, N. Ichimura, S. Hashimoto; Jpn. J. Appl. Phys. 38 : L1318 (1999).
- [106]: <http://www.inkworldmagazine.com/Feb042.htm>.
- [107]: [www.appt-powders.com](http://www.appt-powders.com).
- [108]: M. Luton, R. Iyer, R. Petkovic-Luton, J. Vallone, and S. Matra, Method of extruding oxide dispersionstrengthened Alloys, U.S. Patent 4,818,481, (1989).
- [109]: L. Saviot, B. Champagnon, E. Duval, A. I. Ekimov ; Phys. Rev. B 57 1, 341 (1998).
- [110]: Afsset – Les nanomatériaux : effets sur la santé de l’homme et sur l’environnement – Juillet (2006).

- [111]: 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).
- [112]: E.T. Voiles, L.S. Chumbley, Y. Han and M. Akinc : Journal of the American Ceramic Society 77 (12) : 3273-3276 (1994).
- [113]: Z. Qiao, Y. Xie, Y. Qian and Y. Zhu : Materials Chemistry and Physics 62 (1) : 88-90 (2000).
- [114]: J.S. Salafsky, W.H. Lubberhuizen, R.E.I. Schropp, Chemical Physics Letters, Vol. 209 297-303 (1998).
- [115]: J. Cheng, S. Wang, X.Y. Li, Y. Yan, S. Yang, C.L. Yang, J.N. Wang, W.K. Ge, Chemical Physics Letters, Vol. 333 357-380 (2001).
- [116]: L. Sun, X. Fu, M. Wang, C. Liu, C. Liao, C. Yan, Journal of Luminescence, Vol. 87-89 538-541 (2000).
- [117]: Introduction to Physical Polymer Science 4<sup>ème</sup> edition L.H. Sperling, John Wiley & Sons, INC. (2006).
- [118]: M. Sumita, Y. Tsukumo, K. Miyasaka, K. Ishikawa, J. Mater. Sci., 18, 1758 (1983).
- [119]: J.I. Hong, K. S. Cho, C.I. Chung, L.S. Schadler, R.W. Siegel, J. Mater. Res., 17(5), 940 (2002).
- [120]: E. Petrovicova, R. Knight, L.S. Schadler, T. Twardowski, J. Appl. Polym. Sci., 77, 1684 (2000).
- [121]: G. Carotenuto, Y.-S. Her, E. Matijevic, Ind. Eng. Chem. Res., 35, 2929 (1996).
- [122]: F. Yang, Y. Ou, Z. Yu, J. Appl. Poly. Sci., 69, 355 (1998).
- [123]: Y. Ou, F. Yang, Z.-Z. Yu, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 36, 789 (1998).
- [124]: P. Hajji, L. David, J.F. Gerard, H. Kaddami, J.P. Pascault, G. Vigier, MRS Symp. Proc. 576, 357 (1999).
- [125]: B. J. Ash, L. S. Schadler, R. W. Siegel, Polym. Prepr., 42, 52 (2001).
- [126]: Y. Zhang, G. Zhou, L. Li, Y. Zhang, Chin. J. Mater. Res., 12 (1998).
- [127]: M. Avella, M.E. Errico, E. Martuscelli, Nano Lett., 1, 213 (2001).
- [128]: G.-H. Hsiue, W.-J.Kuo, Y.-P.Huang, R.-J.Jen, Polymer, 41, 2813 (2000).
- [129]: S. Wang, M. Wang, Y. Lei, L. Zhang, J. Mater. Sci. Lett., 18, 2009 (1999).
- [130]: P. Judeinstein, C. Sanchez, J. Mater. Chem, 6, 511 (1996).
- [131]: K.A. Mauritz, P.R. Start, Polym. Prepr., 40, 2, 717 (1999).
- [132]: C.J.T. Landry, B.K. Coltrain, M.R. Landry, J.J. Fitzgerald, V.K. Long, Macromolecules, 26, 3702 (1993).
- [133]: S.P. Nunes, K.V. Peinemann, K. Ohl-rogge, A. Alpers, M. Keller, A. T. N. Pires, J. Membr. Sci., 157, 219 (1999).
- [134]: K.F. Silveira, I. V. Yoshida, S.P. Nunes, Polymer, 36, 1452 (1995).
- [135]: Y. Wei, D. Yang, L. Tang, M.K. Hutchins, J. Mater. Res., 8, 1143 (1993).
- [136]: B.M. Novak, Adv. Mater., 5, 422 (1993).
- [137]: P. Gomez-Romero, Adv. Mater., 13, 163 (2001).
- [138]: J.J. Senkevich, S.B. Desu, Chem. Mater. 11, 1814 (1999).
- [139]: A.B.R. Mayer, Mater. Sci. Eng. C., 6, 155 (1998).
- [140]: A. Roescher, M. Moller, PMSE Prep., 72, 283 (1995).
- [141]: M. Antonietti, C. Goltner, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 36, 910 (1997).
- [142]: M. Antonietti, F. Grohn, J. Hartmann, L. Bronstein, Angew. Chem., 109, 2170 (1997).

- [143]: U. Kriebig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1995. 259-260 *Phys.*, 103, 2520 (1995).
- [144]: V.M. Rudoy, I.V. Yaminskii, O.V. Dement'eva, V.A. Ogarev, *Colloid J.*, 61, 800 (1999).
- [145]: J.A. Becker, R. Schafer, R. Festag, W. Ruland, J.H. Wendorff, J. Pebler, S.A. Qaiser, W. Helbig, M.T. Reetz, *J. Chem. Phys.*, 103, 2520 (1995).
- [146]: Johann Bouclé, Doctorat de l'université de maine, (2004).
- [147]: Benelmadjat Hannane, thèse de doctorat, université Mentouri de Constantine, Algérie (2011).
- [148]: Pawel NOWAKOWSKI, thèse de doctorat, Université du sud Toulon – VAR, Toulon-France, (2008).
- [149]: M. Brunel, F. de Bergevin *Diffraction d'un faisceau de rayons X en incidence très rasante*, *Acta Cryst. A*42, p. 299 – 303 (1986).
- [150]: A.A. Demidenko, A.A. Dunaev, S.N. Kolesnikova and I.A. Mironov : *Vysokochist. Veshchestva*1 : 103–109 (1991).
- [151]: M.N.Vladyko, V.I. Dernovskii and V.A. Tatarchenko : *Izv. Akad.Nauk SSSR, Neorg.Mater.*22 (2) 208–210 (1986).
- [152]: H.M. Manasevit and W.I. Simpson : *J. Electrochem. Soc.* 118 (4) : 644–651 (1971).
- [153]: E. Viccaro, « pratique de la microscopie électronique à balayage », les éditions de physique, A1 (1985).
- [154]: A.M. Zykov, N.D. Roenkov and S.N. Solovév : *Leningrad* : 34–35 (1989).
- [155]: R.L.Taylor and R.N. Donadio : *Laser Focus* : 41–43 (1981).
- [156]: P. Miles : *Opt. Eng.* 15 (5) : 451–459 (1976).
- [157]: A.A. Davydov and A.A. Glebkin : *Izv. Akad.Nauk SSSR, Neorg.Mater.* 8 (10) : 1731–1733 (1972).
- [158]: Puja Chawla, S.P. Lochab, Nafa Singh, *Photoluminescence, thermoluminescence and Raman studies of CdSnanocrystalline phosphor*, *Journal of Alloys and Compounds* 492, 662–666 (2010).
- [159]: Nidhi Gupta, Bonamali Pal, *The synthesis, structure, optical and photocatalytic properties of silica-coated cadmium sulfide nanocomposites of different shapes*, *Journal of Colloid and Interface Science*, *Journal of Colloid and Interface Science* 368, 250–256 (2012).
- [160]: J. Kuljanin-Jakovljević, Z. Stojanović, J. M. Nedeljković, *Influence of CdS-filler on the thermal properties of poly(methyl-methacrylate)*, *J Mater Sci* 41:5014–5016 (2006).
- [161]: A.M. Laera, V. Resta, M.C. Ferrara, M. Schioppa, E. Piscopiello, L. Tapfer, *Synthesis of hybrid organic–inorganic nanocomposite materials based on CdS nanocrystals for energy conversion applications*, *J Nanopart Res*, special issue: nanostructured materials (2010).
- [162]: G. Carotenuto, A. Longo, P. Repetto, P. Perlo, L. Ambrosio, *New polymer additives for photoelectric Sensing*, *Sensors and Actuators B* 125 202–206 (2007).
- [163]: F.R. Dollish, W.G. Fateley, F.F. Bentley, *Characteristic Raman Frequencies of Organic Compound*, JohnWiley, New York, (1974).
- [164]: V. Vidya, N. Prasanth Kumar, S.N. Narang, S. Major, SatishVitta, S.S. Talwar, P. Dubcek, H. Amenitsch, S. Bernstorff, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and EngineeringAspects* 198–200, 67–74 (2002).
- [165]: R.J. Briggs, A .K. Ramdas, *Piezospectroscopic study of the Raman spectrum of cadmiumsulfide*, *Phys. Rev. B* 13 5518–5529 (1976).

- [166]: H. Jerominek, M. Pigeon, S. Patela, Z. Jakubezk, C. Delisle, R. Tremblay, CdSmicrocrystallites-doped thin-film glass waveguides, *J. Appl. Phys.* 63 957–959 (1988).
- [167]: Yu.P. Rakovich, M. Gerlach, J.F. Donegan, N. Gaponik and A.L. Rogach *Physica E* 26 28-32 (2005).
- [168]: H. Villavicencio Garcia, M. Hernandez Vélez, O. Sanchez Garrido, J. M. Martinez Duart, J. Jiménez, *Solid-State Electronics* 43, 1171-1175 (1999).
- [169]: P.Y. Yu, M. Cardona, *Fundamental of Semiconductor: Physics and Material Properties*, second ed. Springer, Berlin, Heidelberg, (1999).
- [170]: P.Q. Zhao, X.L. Wu, J.Y. Fan, Paul K. Chu and G.G. Siu, Enhanced and tunable blue luminescence from CdSnanocrystal–polymer composites, *ScriptaMaterialia* 55 1123–1126 (2006).
- [171]: Xiaofeng Lu, Hui Mao, Wanjin Zhang, Ce Wang, Synthesis and characterization of CdS nanoparticles in polystyrene microfibers, *Materials Letters* 61 2288 – 2291 (2007).
- [172]: I.S. Elashmawi, N. A. Hakeem, M. SolimanSelim, Optimization and spectroscopic studies of CdS/poly(vinyl alcohol) nanocomposites, *Materials Chemistry and Physics* 115, 132–135 (2009).
- [173]: Xinjian Cheng, Qiang Zhao, Yingkui Yang, Sie Chin Tjong, Robert K.Y. Li, A facile method to prepare CdS/polystyrene composite particles, *Journal of Colloid and Interface Science* 326 121–128 (2008).
- [174]: X. Zhu, M. Elomaa, F. Sundholm, C.H. Lochmuller, *Polym. Degrad. Stab.* 62, 487 (1998).
- [175]: D. Wu, X. Ge, Z. Zhang, M. Wang, S. Zhang, *Langmuir* 20 5192 (2004).
- [176]: T.P. Martin, H. Schaber, *Spectrochim. Acta, Part A* 38 655 (1982).
- [177]: M.E. Wankhede, S.K. Haram, *Chem. Mater.* 15, 1296 (2003).
- [178]: Zeng Bin Sun, Xian Zi Dong, Wei Qiang Chen, Satoru Shoji, Xuan Ming Duan, Satoshi Kawata, Two and three dimensional micro/nanostructure patterning of CdS-polymer nanocomposites with a laser interference technique and in situ synthesis, *Nanotechnology* 19 035611–035619 (2008).
- [179]: T. Lover, G.A. Bowmaker, J.M. Seakins, R.P. Cooney, Vibrational spectroscopic study of thiophenolate-capped nanoclusters of CdS and of cadmium thiophenolate complexes, *Chem. Mater.* 9 967–975 (1997).
- [180]: Vineet Singh, Pratima Chauhan, Structural and optical characterization of CdS nanoparticles prepared bychemical precipitation method, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70 1074 –1079 (2009).
- [181]: Zhiyue Han, Jingchang Zhang, Xiuying Yang, Synthesis and application in solar cell of poly(3-octylthiophene)/ cadmium sulfide nanocomposite , Weiliang Cao, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 483 –490 (2011).
- [182]: Min Zhi Rong, Ming Qiu Zhang, Hai Chun Liang, Han Min Zeng, Surface derivatization of nano-CdS clusters and its effect on the performance of CdS quantum dots in solvents and polymeric matrices, *Applied Surface Science* 228, 176–190 (2004).
- [183]: Mahsa Ghasemi, these de doctorat de l’université Pierre et Marie Curie, (2007).
- [184]: G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkowicz, R. Terrell «The enamine alkylation and acylation of carbonyl compounds» *Journal of the American Chemical Society*, 85, p 207-222 (1963).
- [185]: M.N. Vladyko, V.I. Dernovskii and V.A. Tatarchenko : *Izv. Akad.Nauk SSSR, Neorg.Mater.* 22 (2) : 208–210 (1986).

- [186]: B.V. Zhuk, V.N. Khamylov, B.S. Kaverin, et al. :Poverkhnost 7 : 112-120 (1982).
- [187]: N.D. Roenkov and S.N. Solov'ev : Available from VINITI Leningrad 6841: (1987).
- [188]: P.K. Khanna, Narendra Singh, Light emitting CdS quantum dots in PMMA: Synthesis and optical studies, Journal of Luminescence 127, 474 – 482 (2007).
- [189]: P.K. Khanna, R. Gokhale, V.V.V.S. Subbarao, Stable light emission from cadmium sulphide quantum dots in N , N V-dimethylformamide Materials Letters 57, 2489 – 2493 (2003).
- [190]: H. Hartman, L. Hildisch, E. Krause and W. Mohling : J. Mater. Sci. 26 : 4917–4923 (1991).
- [191]: Dragana Sajinovic, Zoran V. Saponjic, Nikola Cvjeticanin, Milena Marinovi-Cincovic, Jovan M. Nedeljkovic, J. of Chemical Physics Letters 329 168±172 (2000).
- [192]: William M. Yen, Shigeo Shionoya, Hajime Yamamoto, Phosphor Handbook, CRC Press, Boca Raton, FL, (Chapter 2, Section 1) (2006).
- [193]: KodigalaSubbaRamaiah, R.D. Pilkington, A .E. Hill, R.D. Tomlinson, A.K. Bhatnagar, Structural and optical investigations on CdS thin films grown by chemical bath technique, Mater. Chem. Phys. 68 22–30 (2001).
- [194]: A .K. Berry, P.M. Amirtharaj, T. Duj, J.L. Boone, D.D. Martin, Photoluminescence and Raman studies of CdSfilms grown by metal-organic chemical vapor deposition on Si{1 1 1} substrates, Thin Solid Films 219 153–156 (1992).
- [195]: C. Wang, K.M. Lp, S.K. Hark, Q. Li, Structure control of CdSnanobelts and their luminescence properties, J. Appl. Phys. 97 054303 (2005).
- [196]: S. Chaure, N.B. Chaure, R.K. Pandey, A .K. Ray, Stoichiometric effects on optical properties of cadmiumsulphide quantum dots, IET Circuits Devices Syst. 1 (3) 215–219 (2007).
- [197]: R. Lozada Morales, O. Zelaya Angel, G. Torres Delgado, On the yellow-band emission in CdS films, Appl.Phys. A 73 61–65 (2001).
- [198]: Xiyang M, Weilin Shi, Microelectronic Engineering 66 153–158(2003).
- [199]: P. Sreekumari Nair, T. Radhakrishnan, N. Revaprasadu, G.A. Kolawole, A.S. Luyt, V. Djokovic, Polystyrene-co-maleic acid/CdS nanocomposites: Preparation and properties Journal of Physics and Chemistry of Solids 66, 1302–1306 (2005).
- [200]: Jessica O. Winter, Nathalia Gomez, Sam Gatzert, Christine E. Schmidt, Brian A. Korgel, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 254, p 147-157 (2005).
- [201]: Xiyang Ma, GongxuanLub, Baojun Yang, Applied Surface Science 187 235–238 (2002).
- [202]: T.R. Ravindran, Akhilesh K. Arora, B. Balamurugan and B. R. Mehta, Nanostructured Materials, Vol. 11, No. 5, p.603-609, (1999).
- [203]: Yameng Chen, XianglingJi, Qi Sun, Shichun Jiang, Bingzheng Jiang, journal of Non-Crystalline Solids 311,p314-317 (2002).
- [204]: Y. Lin, J. Zhang, E. H. Sargent, E. Kumacheva, Applied Physics Letters, volume 81, number17 (2002).
- [205]: ZHANG Juin,L Ling-dong-dong, LIAO Chun-sheng, YAN Chun-hua. Classer le perfectionnement de commande et de photoluminescence des nanoparticules de CdS préparés par l'intermédiaire de la méthode renversée J de micelle. Communications À semi-conducteurs, 124 : 45-48 (2002).
- [206]: B.A. Simmons, S. Li, V.T. John, G.L. McPherson, A. Bose, W. Zhou, J. He, NanoLetters 2, 263 (2002).

- [207]: P.K. Khanna, M.V. Kulkarni, Narendra Singh, S.P. Lonkar, V.V.V.S. Subbaraw, A. Kasi Viswanath, *Materials Chemistry and Physics* 95, 24–28 (2006).
- [208]: M. P. Pileni, *Catalysis Today* 58, p 151-166 (2000).
- [209]: W. Herbst and K. Hunger, *Industrial Organic Pigments*, Wiley- VCH Berlin (2005).
- [210]: E. Hädicke and F. Graser , *ActaCryst. C* 42,189 (1986).
- [211]: E. Hädicke and F. Graser , *ActaCryst. C* 42, 195 (1986).
- [212]: D. Knipp, R A. Street, B. Krusor, and J. Ho, *Res. Soc. Symp. Proc.* 725, P5.2 (2002).
- [213]: C. Li, J. Yum, S. Moon, A. Herrmann, F. Eickemeyer, N. Pschirer, P. Erk, J. Schöneboom, K . Müllen, M. Grätzel, and M. Na zeeruddin, *ChemSusChem* 1, 615 (2008).
- [214]: C.W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 48, 183 (1986).
- [215]: K. Sato, J. Mizuguchi, Y. Sakai, and S. Aramaki, *J. Appl. Phys.* 103, 013702 (2008).
- [216]: J. Mizuguchi, *J. Appl. Phys.* 84, 4479 (1998).
- [217]: K. Hirao, Y. Tsukada, S. Suzuki, H. Takahashi, and J.Mizuguchi, *J. Appl. Phys.* 103, 053706 ( 2008).
- [218]: K. -Y. Law, *Chem. Rev.* 93, 449 (1993).
- [219]: V. Bulović, P. E. Burrows, S. R. Forrest, J. A. Cronin, and M. E. Thompson, *Chem. Phys.* 210, 1 ( 1996 ).
- [220]: U. Gomez, M. Leonhardt, H. Port, and H. C. Wolf, *Chem. Phys. Lett.* 268, 1 ( 1997 ).
- [221]: J. Mizuguchi and K. Tojo, *J. Phys. Chem. B* 106, 7677 ( 2002 ).
- [222]: E. Engel, K . Schmidt, D. Beljonne, J.- L. Brédas, J. Assa, H. Fröb, K. Leo, and M. Hoffmann, *Phys. Rev. B* 73, 245216 ( 2006 ).
- [223]: H. Kogelnik et C. V. Shank, Stimulated emission in a periodic structure. *Applied Physics Letters*, 18, 4, 152-154 (1971).
- [224]:R. Fork, K. German, E. Chandross, Photodimer distributed feedback laser. *Applied Physics Letters*, 20, 3, 139–141 (1972).
- [225]: A. Matsuda, et S. Iizima, Tunable DFB laser with fan-shaped grating. *Applied Physics Letters*, 31, 2, 104–105 (1977).
- [226]: J.S. Bakoset, Zs. Sörlei, High power DFB laser tunable in the 7420 Å-10500 Å range. *Optics communication*, 22, 3, 258-260 (1977).
- [227]:W.J. Wadsworth, I.T. McKinnie, A.D. Woolhouse, T.G. Haskell Efficient distributed feedback solid state dye laser with a dynamic grating *Applied Physics B*, 69, 163-165(1999).
- [228]: V. Dumarcher, L. Rocha, C. Denis, C. Fiorini, J.-M. Nunzi, F. Sobel, B. Sahraoui, D. Gindre Polymer thin-film distributed feedback tunable lasers. *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics*, 2, 279–283(2000).
- [229] : X.-L. Zhu et D. Lo, Temperature tuning of output wavelength for solid-state dye lasers. *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics*, 3, 225–228 (2001).
- [230]: S. Benning, H.S. Kitzerow, H. Bock, M.F. Archard, *Liquid Crystals* 27, 901(2000).
- [231]: D. Markovitsi, H. Ringsdorf, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 293, 123 (1997).
- [232]: H. Langals, *Helvetica ChimicaActa* 88, 1309 (2005).
- [233]: K. Arkers, R. Aroca, A.M. Hor, R. Loufty, *Journal of Physical Chemistry* 91, 2954 (1987).
- [234]: D. J. Norris, A. L. Efros, M. Rosen, M. G. Bawendi, *Physical Review B*, 53, 16347(1996).
- [235]: Sandrine IthurriaLhuillier, thèse de doctorat de l'université pierre et Marie curie, (2010).

## Résumé

*Le présent travail rassemble plusieurs et différents résultats concernant l'élaboration ainsi que la caractérisation structurale et optique des nanocristaux de CdS inclus dans deux matrices différentes, le Polystyrène et le Poly-méthyle-méthacrylate.*

*Le dépôt des échantillons a été réalisé par la technique Spin-coating.*

*L'incorporation des nanocristallites du semi-conducteur de CdS et de Pérylène a été effectuée à l'état liquide dans les deux matrices, en additionnant une poudre très fine de CdS obtenue préalablement par broyage mécanique, en ce qui concerne le Pérylène on a utilisé la poudre telle qu'elle.*

*L'incorporation des cristallites du semi-conducteur CdS ainsi que du perylène dans la matrice du polystyrène est révélée par la diffraction des rayons X, et est confirmée par les résultats de la spectroscopie Raman.*

*Une caractérisation par mesure d'absorption optique, dans le domaine UV – visible, du polystyrène et du PMMA dopés par les cristallites du CdS a montré un déplacement du bord d'absorption du semi-conducteur CdS vers les hautes énergies (courtes longueurs d'ondes) par rapport à celui du cristal massif du CdS. Ce décalage est dû au confinement quantique induit par l'effet de réduction de taille. Comme on a bien vu l'effet de l'interaction matrice-nanocristaux sur les propriétés optiques de ces derniers.*

*Une deuxième caractérisation optique par mesure de la photoluminescence a montré que les échantillons élaborés présentent des bandes de luminescence dans le domaine visible. Cette luminescence a mis en évidence l'activité optique des échantillons élaborés.*

*La spectrométrie Photoélectrons X a montré l'existence du Cd, S et du carbone à la surface des échantillons d'où l'incorporation des nanocristaux du CdS dans le Polystyrène.*

---

**Mots clés :** *nanocristaux du CdS, Perylène, Polystyrène, PMMA, DRX, spectroscopie Raman, absorption optique, photoluminescence (PL), XPS.*

## **Abstract**

*In this work we can find many and different results about the elaboration, structural and characterization of semiconductor CdS nanocrystals and Perylene imbedded in Polystyrene and PMMA polymer matrix.*

*The incorporation of CdS semiconductor nanocrystals and Perylene was affected at liquid stat in the two matrixes and the samples are deposited using Spin-Coating technical.*

*The characterization of X – ray diffraction has showed the presence of the semiconductors (CdS and Perylene) in the polymer matrixes and it is confirmed by Raman spectroscopy.*

*The optical density measurements in the UV-Visible range of the tow CdS and Perylene nanocrystals embedded in the polystyrene and PMMA show a blue shift of the CdS band edge in comparison with the edge to the bulk crystal. This shift is due to the Quantum confinement caused by the nanometric size of CdS semiconductor.*

*We can show the effect of the interaction Nanocrystals/Matrix on the optical properties of these nanocrystals in tow cases perylene or CdS.*

*A second optical characterization by the Photoluminescence spectroscopy has showed that the elaborated samples have a luminescence bands in the visible rang. This result gives the possibility to consider these samples as optically actives mediums.*

*The XPS measurement also, showed the presence of Cd, and Carbons on the surface of Samples, so it confirms the interaction of Semiconductors with the matrix.*

.....  
*Key words: Nanocrystals of CdS, Perylene, Polystyrene, PMMA, X – ray diffraction, Raman spectra, optical absorption, photoluminescence, XPS.*

## ملخص

هذا العمل يضم عدة نتائج تتعلق بتحضير ودراسة الخصائص البنيوية والضوئية لمادتي البوليسيتيران والبوليميتيل ميثاكريلات المطعمتين بنوعين من أنصاف الناقل ، إحداهما لاعضوي وهو كبريتات الكادميوم Cds والآخر عضوي وهو البيريلان.

العينات المحضرة عبارة عن طبقات رقيقة من المركبين CdS/PS و Perylene/PS وذلك باستعمال تراكيز مختلفة لكل من نصفي الناقل العضوي و اللاعضوي وقد اعتمدنا تقنية Spin-Coating لتحضير تلك العينات.

باستعمال انعراج الأشعة السينية ، قد تبين زرع الحبيبات البلورية لنصف الناقل Cds ونصف الناقل العضوي " البيريلان" داخل المادتين العضويتين .

المطيافية Raman للعينات المطعمة أظهرت وجود قمم إضافية مقارنة بالنتائج المحصل عليها في العينات غير المطعمة، اذن التأكد من تواجد كل نانوبلورات كبريتات الكادميوم و البيريلان داخل المادتين.

النتائج المتحصل عليها من قياس الامتصاص في المجال فوق البنفسج - مرئي، بينت انزياح حافة الامتصاص الضوئي لنصف الناقل Cds نحو الطاقات العالية مقارنة مع حافة الامتصاص للبلورة الصلبة لنصف الناقل. هذا الانزياح راجع للحصر الكوانتي الناتج عن تقليص الحجم للحبيبات النانوبلورية كما أننا رأينا تأثير كل من المادتين على الخواص الضوئية لنانوبلورات Cds.

خاصية ضوئية ثانية وذلك بقياس الانبعاث الضوئي، بينت أن العينات أظهرت عصابات إضاءة في المجال المرئي حيث يمكن اعتبار هذه العينات كأوساط ذات نشاط ضوئي.

بالنسبة للمركب العضوي/ي/عضوي أي : Perylene/PS أو Perylene/PMMA لقد لاحظنا انزياح طيف الإمتصاص الخاص ب Perylene/PS نحو الأحمر مقارنة بطيف الإمتصاص الخاص ب Perylene/PMMA وهذا يؤكد من جهة أخرى تأثير المادة المستعملة كوسط لزرع البلورات الصغيرة على الخواص الضوئية لهذه الأخيرة.

النتائج الخاصة بمطيافية الفوتوالكترون قد وضحت تواجد كل من الكادميوم Cd، والكبريت S، والكربون C على سطح العينات وهذا دليل آخر على تمكنا من زرع نانوبلورات اداة البوليسيتيران.

كلمات مفتاحية: نانوبلورات Cds، البيريلان، انعراج الأشعة السينية، مطيافية Raman، الامتصاص الضوئي، الانبعاث الضوئي.