

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

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

N° d'ordre :

Série :

MEMOIRE
présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique

OPTION
Cristallographie

THEME

**Élaboration et caractérisation de films de polystyrène dopés par
des nanocristaux du semi-conducteur ZnS**

par :

Riad BOULKROUNE

soutenu le 02/07/2008

devant le jury :

Président :	M. SEBAIS	Prof. Université MENTOURI – Constantine
Rapporteur :	O. HALIMI	M.C Université MENTOURI – Constantine
Examineurs :	C. BOUDAREN	Prof. Université MENTOURI – Constantine
	B. BOUDINE	M.C Université MENTOURI – Constantine
	L. CHEKOUR	M.C Université MENTOURI – Constantine

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Cristallographie du département de Physique de la faculté des sciences exactes de l'université Mentouri de Constantine.

Ce travail a été effectué sous la direction de Madame O. HALIMI, Maître de conférences à l'université Mentouri de Constantine, que je remercie particulièrement pour le suivi ainsi que pour ses conseils.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur M. SEBAIS, Professeur à l'université Mentouri de Constantine, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Mes sincères remerciements sont adressés à Monsieur B. BOUDINE, Maître de conférences à l'université Mentouri de Constantine, qui a bien voulu juger ce travail et pour son aide tout le long de ce travail.

Mes remerciements sont aussi adressés à Monsieur C. BOUDAREN, Professeur à l'université Mentouri de Constantine, et à Monsieur L. CHEKOUR, Maître de conférences à l'université Mentouri de Constantine, qui se sont intéressés à mon travail et pour avoir acceptés de le juger.

Par ailleurs je veux exprimer mes remerciements à tous les membres de l'équipe « propriétés optiques des cristaux » du laboratoire de cristallographie avec qui j'ai été emmené à travailler, pour toute l'aide et les conseils qu'ils m'ont prodigués le long de la réalisation de ce travail.

Enfin, nombreuses sont les personnes que je n'ai pas citées et que je voudrais remercier pour leur contribution à la réalisation de ce travail.

Table des matières

INTRODUCTION	6
CHAPITRE 1 : GÉNÉRALITÉS SUR LES NANOCRISTAUX SEMI-CONDUCTEURS ET LES POLYMÈRES.....	9
1.1. INTRODUCTION	10
1.2. LES SEMI-CONDUCTEURS A L'ETAT MASSIF	10
1.2.1. <i>Propriétés générales</i>	10
1.2.1.1. Définition	10
1.2.1.2. Notion de bandes d'énergie.....	10
1.2.2. <i>Les semi-conducteurs II-VI</i>	12
1.2.2.1. Propriétés structurales des semi-conducteurs II-VI	12
1.2.2.1.1. Structure sphalérite.....	13
1.2.2.1.2. Structure wurtzite	13
1.2.2.2. Structure de bandes	14
1.2.2.2.1. Gap direct et gap indirect.....	15
1.2.2.2.2. Transitions inter bandes	16
1.3. LES NANOCRISTAUX	18
1.3.1. <i>Définition</i>	18
1.3.2. <i>Systèmes de faible dimensionalité</i>	18
1.3.3. <i>Propriétés spécifiques des nanomatériaux</i>	19
1.3.3.1. Introduction	19
1.3.3.2. Propriétés thermiques	21
1.3.3.3. Propriétés mécaniques	22
1.3.3.4. Propriétés magnétiques.....	23
1.3.3.5. Propriétés électroniques.....	24
1.3.3.5.1. Effet du confinement quantique des porteurs sur la densité d'états.....	24
1.3.3.5.2. Excitons.....	26
1.3.3.6. Méthodes de calcul des structures électroniques	27
1.3.3.7. Effet de taille sur la structure électronique	29
1.3.3.8. Les régimes de confinement quantique	32
1.3.3.9. Propriétés optiques	33
1.3.3.9.1. Absorption optique.....	33
1.3.3.9.2. Photoluminescence.....	36
1.3.4. <i>Les méthodes d'élaboration des nanomatériaux</i>	40
1.3.4.1. Les méthodes chimiques.....	40
1.3.4.2. Les méthodes physiques	41
1.3.4.3. Les méthodes mécaniques	42

1.4.	LES POLYMÈRES.....	44
1.4.1.	<i>Définition</i>	44
1.4.2.	<i>Synthèse</i>	44
1.4.3.	<i>Les types de polymères</i>	45
1.4.4.	<i>Microstructure</i>	47
1.4.4.1.	Les polymères amorphes	47
1.4.4.2.	Les polymères semi-cristallins	48
CHAPITRE 2 : ÉLABORATION DES FILMS MINCES DE POLYSTYRÈNE/ZNS		49
2.1.	INTRODUCTION	50
2.2.	LES MATERIAUX	50
2.2.1.	<i>Le substrat</i>	50
2.2.2.	<i>La matrice hôte : le polystyrène</i>	51
2.2.3.	<i>Le dopant : le sulfure de zinc</i>	54
2.2.3.1.	Structure cristalline.....	54
2.2.3.2.	Structure de bande.....	55
2.2.4.	<i>Le solvant</i>	56
2.3.	LA TECHNIQUE DE CENTRIFUGATION (SPIN COATING).....	57
2.3.1.	<i>Principe</i>	57
2.3.2.	<i>Paramètres expérimentaux influant</i>	58
2.3.3.	<i>Appareillage</i>	59
2.4.	DEPOT DES FILMS MINCES	60
2.4.1.	<i>Nettoyage du substrat</i>	60
2.4.2.	<i>Broyage mécanique du ZnS</i>	60
2.4.3.	<i>Préparation de la solution colloïdale ZnS/solvant</i>	61
2.4.4.	<i>Dissolution du polystyrène</i>	61
2.4.5.	<i>Préparation de la solution de polystyrène dopé</i>	61
2.4.6.	<i>Elaboration des films minces de polystyrène pur et dopé</i>	62
2.4.7.	<i>Traitement thermique</i>	62
CHAPITRE 3 : CARACTÉRISATION STRUCTURALE		63
3.1.	INTRODUCTION	64
3.2.	VISUALISATION DES ECHANTILLONS.....	64
3.3.	DIFFRACTION DES RAYONS X	66
3.3.1.	<i>Principe</i>	66
3.3.2.	<i>Spectre de diffraction X de la poudre utilisée</i>	67
3.3.3.	<i>Spectre de diffraction d'un film mince de polystyrène pur</i>	69
3.3.4.	<i>Spectre de diffraction d'un film mince de polystyrène dopé par des cristallites de ZnS</i>	69
3.3.5.	<i>Détermination de la taille des cristallites</i>	70
3.4.	CONCLUSION	71

CHAPITRE 4 : CARACTÉRISATION OPTIQUE.....	72
4.1. INTRODUCTION	73
4.2. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION OPTIQUE	73
4.2.1. Principe.....	73
4.2.2. Spectre d'absorption optique d'un film mince de polystyrène pur.....	74
4.2.3. Spectre d'absorption optique d'un film mince de polystyrène dopé par des cristallites de ZnS ...	76
4.3. ESTIMATION DE LA TAILLE DES CRISTALLITES DE ZNS	79
4.4. SPECTROSCOPIE DE PHOTOLUMINESCENCE	80
4.4.1. Principe.....	80
4.4.2. Spectre de photoluminescence d'un film mince de polystyrène pur	81
4.4.3. Spectre de photoluminescence d'un film mince de PS dopé par des cristallites de ZnS	81
4.4.4. Identification de l'origine de la photoluminescence.....	86
4.5. CONCLUSION	88
CONCLUSION GÉNÉRALE	89
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	91

INTRODUCTION

Les systèmes de taille nanométrique dont une ou plusieurs de leurs dimensions sont comprises entre un et cent nanomètres ont suscité de nombreuses recherches ces dernières années en raison des propriétés spécifiques que possèdent ces nanostructures.

La surface des nanocristaux contient plus d'atomes que l'intérieur de la particule et contribue de façon prépondérante aux propriétés physiques qui peuvent différer notablement de celles de la même matière sous forme massive.

La réduction des dimensions vers des tailles nanométriques permet non seulement une amélioration des performances mais également de conférer de nouvelles propriétés aux matériaux; c'est ce qui justifie l'intérêt croissant accordé à ce type de matériaux.

Cette spécificité réside essentiellement dans l'influence de la taille et de la forme du milieu confiné sur les propriétés du matériau.

On peut aussi s'attendre à voir apparaître une explosion d'applications reposant sur des principes radicalement nouveaux dans les technologies de l'information et de la communication et les disciplines telles que la biologie, la mécanique, l'électronique, ...

Dans le domaine des semi-conducteurs, on remarque l'émergence de nouveaux matériaux à large bande interdite ($E_g > 2,5$ eV) en couches minces, pour les applications dans l'optoélectronique (émetteurs de lumière dans le bleu et le proche ultraviolet, écrans plats, détecteurs) et en microélectronique opérant à haute température ou à forte puissance.

En effet, il est bien connu que le confinement des porteurs de charge dans un nanocristal semi-conducteur produit une augmentation de la largeur de la bande interdite et une discrétisation des niveaux électroniques, ce qui permet d'ajuster les propriétés optiques par le contrôle de la taille des nanocristaux. Les semi-conducteurs II-VI sont très étudiés pour leurs propriétés optiques car ils présentent des résonances électroniques intenses [1].

Les nanocristaux de semi-conducteurs suscitent depuis quelques années un intérêt de plus en plus important car sous éclairage ultraviolet, ils réémettent une lumière de fluorescence dont la couleur dépend de leur taille, une conséquence d'un phénomène appelé « confinement quantique » lié à leur petite taille [2]. Ainsi, les nanocristaux semi-conducteurs sont des sources de lumière de longueur d'onde ajustable, à la fois brillantes et photostables: il devient ainsi possible de fabriquer toute la palette des couleurs.

Dotés de cette propriété, les nanocristaux semi-conducteurs sont devenus très prometteurs pour de nombreuses applications technologiques, notamment dans les domaines de la photonique; ils permettent de réaliser des sources de photons uniques, ayant des applications variées telles que les diodes électroluminescentes [3], les lasers [4], les cellules solaires [5] et les détecteurs infrarouge.

Ils peuvent aussi être utilisés comme marqueurs luminescents de systèmes biologiques pour suivre l'évolution de processus biologiques dans les cellules vivantes [6].

L'étude des propriétés d'agrégats requiert généralement de les inclure dans un environnement "passif" approprié, dans lequel on souhaite une interaction chimique minimale entre agrégat et matrice.

Dans le but d'exploiter les propriétés optiques de nanoparticules semi-conductrices, on les incorpore dans différentes matrices à large bande interdite, transparentes dans le domaine UV-visible; des milieux amorphes tels que les verres [7, 8, 9] et les polymères [10, 11, 12] ont été choisis car ceux-ci présentent des avantages de simplicité de synthèse et de mise en forme. Il est ainsi possible de contrôler l'absorption des cristallites introduites par leur concentration et leur taille.

Ce travail présente la description de l'élaboration et les caractérisations structurale et optique, de films minces formés de nanocristallites semi-conductrices de ZnS dispersées dans une matrice amorphe de polystyrène.

Ces nanostructures combinent les propriétés électroniques du semi-conducteur et les propriétés mécaniques du polymère qui est soluble dans un solvant adéquat pour la dispersion des nanocristaux; ce qui permet de préparer des films composites polystyrène/nanocristaux de ZnS par des méthodes standards comme le spin coating ou le dip coating.

Ce mémoire est organisé de la façon suivante:

Le chapitre I est consacré à un rappel des généralités sur les semi-conducteurs, les nanocristaux et les polymères. On y verra les répercussions de l'effet de taille sur les propriétés physiques et particulièrement optiques des nanomatériaux.

Dans le chapitre II nous décrirons les différentes étapes qui ont conduit à l'élaboration de nos films minces c'est à dire de l'incorporation des cristallites de ZnS dans la matrice de polystyrène.

Dans le chapitre III seront exposés et discutés les résultats de la caractérisation structurale par la diffraction des rayons X.

Le chapitre IV sera consacré aux méthodes de caractérisation optique par la spectroscopie d'absorption UV-visible et la spectroscopie de photoluminescence.

Nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus et discuterons les phénomènes observés.

Enfin, une conclusion terminera ce mémoire.

1. GÉNÉRALITÉS SUR LES NANOCRISTAUX SEMI- CONDUCTEURS ET LES POLYMÈRES

1.1. Introduction

La première partie de ce chapitre a pour but de rappeler des propriétés générales des semi-conducteurs à l'état massif, à savoir leur structure électronique et les propriétés optiques qui en découlent.

Dans la deuxième partie seront discutés les effets de la taille nanométrique des semi-conducteurs sur ces propriétés physiques et nous présenterons différents procédés permettant l'élaboration de nanomatériaux.

1.2. Les semi-conducteurs à l'état massif

1.2.1. Propriétés générales

1.2.1.1. Définition

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité électrique, intermédiaire entre celle des conducteurs ($\sim 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et des isolants ($\sim 10^{-22}$ à $\sim 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), varie dans une grande proportion sous l'effet de la température, l'éclairement et la présence d'impuretés (dopage, défauts du réseau).

Les semi-conducteurs sont principalement les éléments de la colonne IV du tableau de classification des éléments (Si, Ge) mais aussi des composés III-V (GaAs, GaN) ou II-VI (ZnS, CdTe).

1.2.1.2. Notion de bandes d'énergie

Dans un atome isolé, on montre au moyen de la mécanique quantique, que les électrons ne peuvent se trouver que dans certains états possibles caractérisés par des paramètres quantiques auxquels correspondent des niveaux énergétiques discrets.

Quand des atomes identiques se rapprochent pour former un solide, l'interaction qui apparaît entre les électrons des atomes du cristal démultiplie chaque niveau discret en un ensemble d'états infiniment proches: une bande d'énergie électronique dans un cristal résulte donc de l'hybridation des niveaux individuels des atomes qui composent le cristal.

Les énergies possibles pour un électron dans un solide forment ce qu'on appelle des bandes permises séparées par des bandes interdites.

Les orbitales liantes forment la bande de valence (la dernière pleine) et les anti-liantes celle de conduction (la première vide), séparées par une bande interdite (gap) de largeur E_g (figure 1.1).

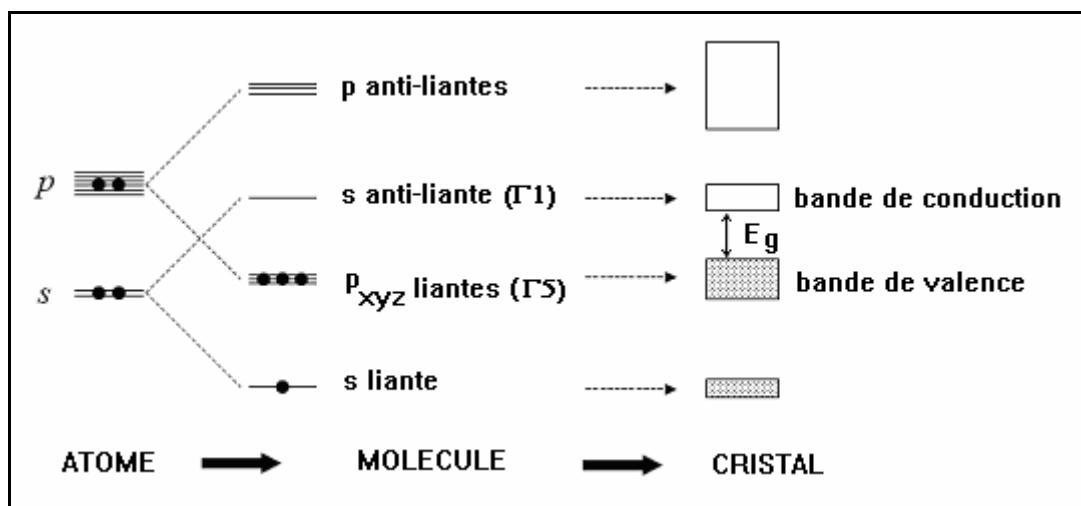


Fig. 1.1: Niveaux électroniques dans un atome isolé et dans un cristal.

la figure 1.2 reporte les énergies de la bande interdite en fonction du paramètre de maille pour quelques semi-conducteurs.

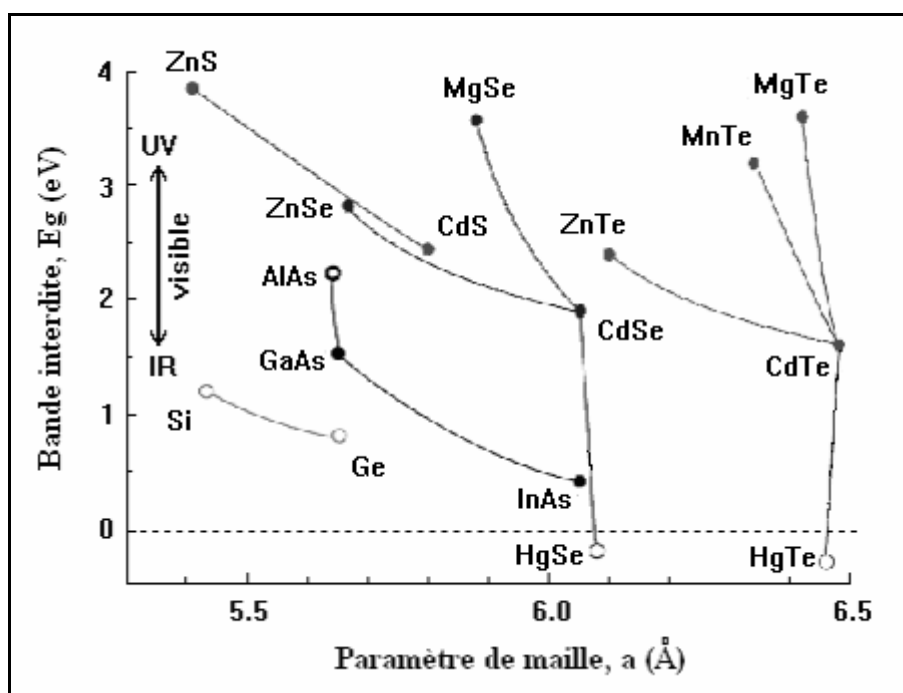


Fig. 1.2: Bande interdite en fonction du paramètre de maille cubique pour différents semi-conducteurs [13].

1.2.2. Les semi-conducteurs II-VI

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association d'un élément de la colonne II avec un élément de la colonne VI de la classification périodique de Mendeleïev (Tableau 1.1). Le sulfure de zinc (ZnS) et le tellure de cadmium (CdTe) en sont des exemples.

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

Tab. 1.1: Extrait du tableau périodique des éléments chimiques.

La dernière orbitale s des atomes du groupe II ne possède que deux électrons; tandis que la couche électronique périphérique des atomes du groupe VI renferme six électrons de valence dont deux sur l'orbitale s et quatre sur l'orbitale p. Un matériau II-VI comportera donc des liaisons hybrides de type sp^3 où chaque cation (élément II) se retrouve dans un environnement tétraédrique d'anions (élément VI) et inversement.

Ces liaisons sont polaires, avec un caractère intermédiaire entre la liaison ionique et la liaison covalente [14].

1.2.2.1. Propriétés structurales des semi-conducteurs II-VI

Les semi-conducteurs II-VI peuvent avoir des structures cristallines de deux types : la structure cubique du type sphalérite (phase bêta) et la structure hexagonale du type wurtzite (phase alpha), qui toutes les deux se caractérisent par une disposition tétraédrique des atomes. Les deux structures sont stables à température ambiante [15].

Dans ces composés on peut assister, sous certaines conditions, à des transitions d'une structure à l'autre ou bien à la coexistence des deux structures [16]. Les paramètres cristallographiques de certains semi-conducteurs II-VI sont rapportés dans le tableau 1.2.

1.2.2.1.1. Structure sphalérite

A chaque nœud sont associés deux atomes A(II) et B(VI); les atomes A et B sont disposés sur deux réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube.

La maille élémentaire comporte quatre molécules du composé II-VI, réparties selon la symétrie cubique du groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (n° 216).

Les atomes du type II sont situés en : $(0,0,0)$, $(0,1/2,1/2)$, $(1/2,0,1/2)$, $(1/2,1/2,0)$, et les atomes du type VI en : $(1/4,1/4,1/4)$, $(1/4,3/4,3/4)$, $(3/4,1/4,3/4)$, $(3/4,3/4,1/4)$.

Chaque atome est entouré de quatre atomes de l'autre espèce, placés aux sommets d'un tétraèdre régulier (figure 1.3.a).

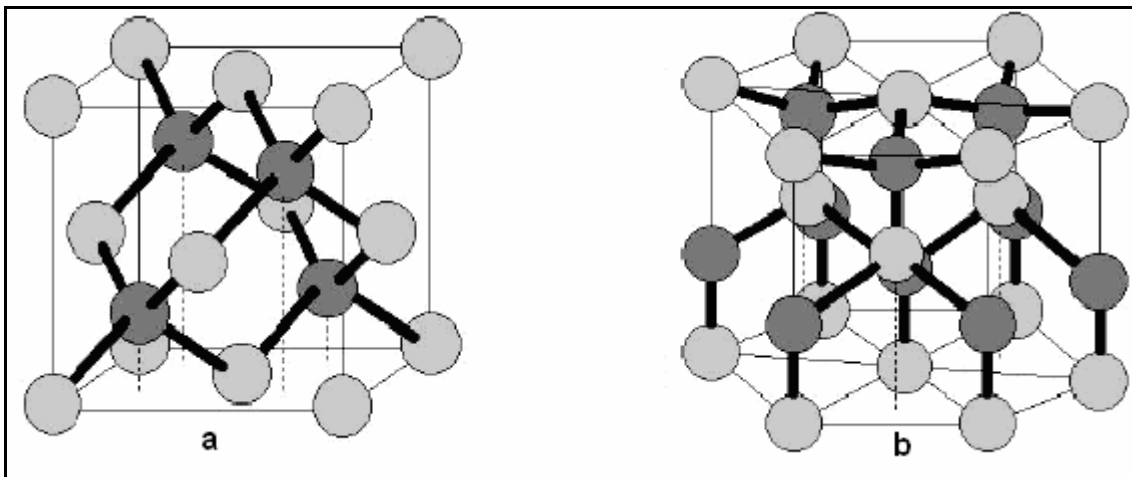


Fig. 1.3: Structures cristallographiques des composés semi-conducteurs II-VI:

a: sphalérite , b: wurtzite [17].

1.2.2.1.2. Structure wurtzite

Dans ce cas les atomes A et B sont disposés sur deux réseaux hexagonaux décalés l'un par rapport à l'autre de $3/8$ du paramètre c . De même que pour la structure cubique, un atome du type II est entouré de quatre atomes de type IV disposés au sommets d'un tétraèdre régulier (figure 1.3.b). La maille élémentaire est composée de deux molécules du composé II-VI, réparties selon la symétrie du groupe d'espace hexagonal $P6_3mc$ (n° 186).

Les atomes du type II occupent les positions cristallographiques : $(0,0,0)$ et $(2/3,1/3,1/2)$, et les atomes du type VI occupent les positions $(0,0,u)$ et $(2/3,1/3,1/2+u)$, avec $u = 3/8$.

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

Tab. 1.2: Paramètres de maille de composés semi-conducteurs II-VI [15].

1.2.2.2. Structure de bandes

Les extremums de la structure de bande des semi-conducteurs II-VI sont situés au centre de la zone de Brillouin [18]. Les semi-conducteurs II-VI ont une bande de conduction (BC) qui est due à l'orbitale s de l'atome de la colonne II et une bande de valence (BV) qui est due à l'orbitale p de l'atome de la colonne VI [8].

La prise en compte du spin transforme la symétrie Γ_1 de la bande de conduction au centre de la zone de Brillouin en Γ_6 , deux fois dégénérée, et celle Γ_5 de la bande de valence en Γ_7 et Γ_8 , respectivement deux et quatre fois dégénérées. Les deux bandes Γ_7 et Γ_8 sont séparées de l'énergie Δ_{so} (figure 1.4) [13].

Ceux sont finalement les bandes Γ_6 et Γ_8 qui bordent la bande interdite.

Quant à la bande de valence, Γ_8 , elle se compose de deux bandes de courbure différente, d'où deux masses effectives : une lourde et une légère. La bande de forte courbure est celle des trous dits légers (lh : light holes), l'autre est celle des trous lourds (hh : heavy-holes).

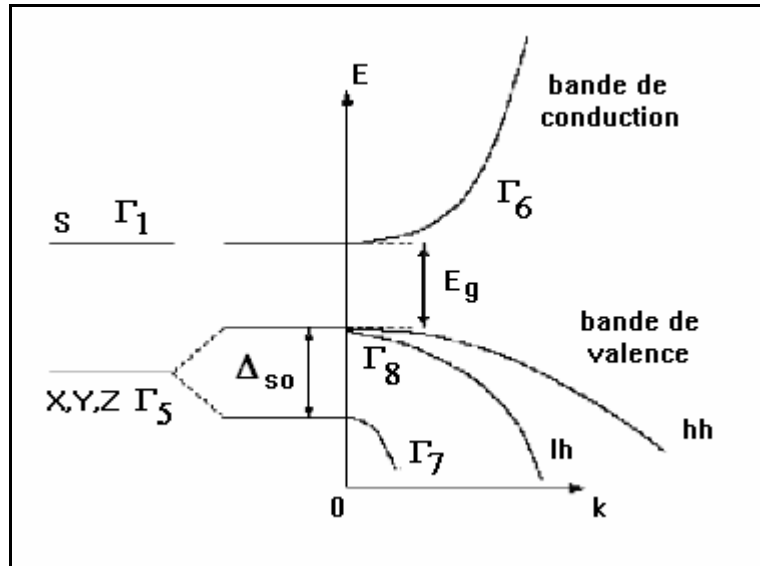


Fig. 1.4: Schéma de bandes au centre de la zone de Brillouin.

1.2.2.2.1. Gap direct et gap indirect

Pour un cristal semi-conducteur, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie E et un vecteur d'onde \vec{k} . Dans l'espace réciproque, si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de \vec{k} : on dit que le semi-conducteur est à gap direct.

Si au contraire, ce maximum et ce minimum correspondent à des valeurs de \vec{k} différentes : on dit que le semi-conducteur est à gap indirect; c'est le cas du silicium et du germanium.

Cette distinction entre matériaux semi-conducteurs à gap direct ou indirect est importante, particulièrement pour les applications optoélectroniques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des photons.

En effet, lors de la transition d'un électron de la BV vers la BC ou de la recombinaison électron-trou, il faut conserver l'énergie (relation scalaire) et l'impulsion (relation vectorielle).

La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect.

Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications optoélectroniques.

1.2.2.2. *Transitions inter bandes*

Au sein d'un semi-conducteur on différencie les transitions radiatives de celles qui sont non radiatives.

Les transitions radiatives dites inter-bande sont à leur tour classifiées selon la configuration des bandes du semi-conducteur en transitions directes et indirectes (avec intervention d'un phonon) [19] :

- les transitions directes ou verticales

Dans le processus d'absorption directe, un photon est absorbé par le cristal avec création d'un électron et d'un trou. Comme le minimum de la bande de conduction est à la même valeur de \vec{k} que le maximum de la bande de valence (figure 1.5.a), la transition optique a lieu sans changement significatif de \vec{k} , car le photon absorbé a un très petit vecteur d'onde.

Ces transitions sont très efficaces dans le cas des semi-conducteurs II-VI.

- les transitions indirectes

Dans le processus d'absorption indirecte la largeur minimale de la bande interdite fait intervenir des électrons et des trous séparés par un vecteur d'onde non négligeable (fig.1.3.b).

Dans ce cas une transition directe correspondant à la largeur minimale de la bande interdite ne peut satisfaire à la condition de conservation du vecteur d'onde; ce processus fait intervenir en plus de l'électron et du photon, un phonon.

Si un phonon de vecteur d'onde \vec{K} et de fréquence Ω est créé par ce processus, alors nous avons d'après les lois de conservation :

$$\vec{k}(\text{photon}) = \vec{k}_c + \vec{K} \sim 0$$

et

$$h\nu_e - E_p = E_g \quad (\text{émission de phonon d'énergie } E_p = \hbar\Omega) \quad \text{ou}$$

$$h\nu_a + E_p = E_g \quad (\text{absorption de phonon})$$

L'énergie du phonon est, en général, bien inférieure à E_g (0,01 à 0,03 eV).

Dans ce processus d'absorption, un photon est absorbé avec création de trois particules: un électron, un trou et un phonon; ce type de processus est moins probable que celui de l'absorption directe.

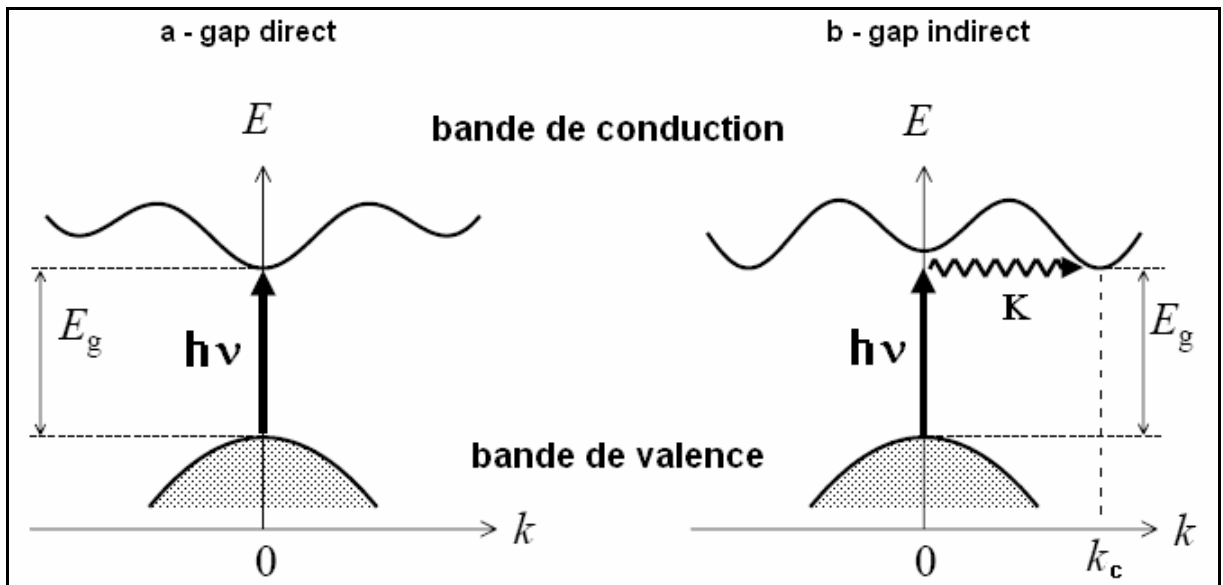


Fig. 1.5: Transitions inter bandes a) directe b) indirecte

Les semi-conducteurs II-VI sont à gap direct [20] et possèdent une bande interdite suffisamment élevée. Ces propriétés leur confèrent un intérêt particulier pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans les régions proche UV et visible du spectre de la lumière.

Ils luminescent (figure 1.2) dans l'ultraviolet avec le MgTe, le rouge avec le CdTe, voire l'infrarouge grâce à l'incorporation de mercure. C'est en particulier dans l'infrarouge que les tellurures ont trouvé leur principale application (domaine militaire). Les diodes électroluminescentes vertes à base de ZnTe et les diodes lasers jaunes-vertes à base de ZnSe sont des exemples de luminescence dans le visible [13].

1.3. Les nanocristaux

1.3.1. Définition

Un nanocristal est un agrégat d'atomes, contenant quelques dizaines à plusieurs milliers d'atomes, dont la taille est inférieure à cent nanomètres; c'est un "objet" très intéressant d'un point de vue fondamental, car il constitue une entité intermédiaire entre la molécule dont il tient les effets quantiques et le cristal massif dont il tient la structure atomique.

Un fait important qui caractérise les nanocristaux est que le nombre d'atomes en surface n'est pas négligeable par rapport au nombre d'atomes présents dans le cœur de la particule.

Ce rapport, atomes en surface / atome dans le volume, est d'autant plus grand que la taille diminue. Une estimation approchée de ce rapport pour une particule sphérique dont le rayon est égal à r distances interatomiques donne [21]:

$$\rho = \frac{N_{surf}}{N_{vol}} = \frac{3}{r} \quad \text{Eq. 1.1}$$

ainsi 6% des atomes d'une particule de rayon 50 distances interatomiques sont en surface.

1.3.2. Systèmes de faible dimensionalité

Les systèmes considérés dans les nanotechnologies peuvent avoir une ou plusieurs de leurs dimensions nanométriques. Ces milieux confinés sont généralement regroupés, suivant la dimension du confinement spatial des électrons dans la structure, en trois classes (figure 1.6):

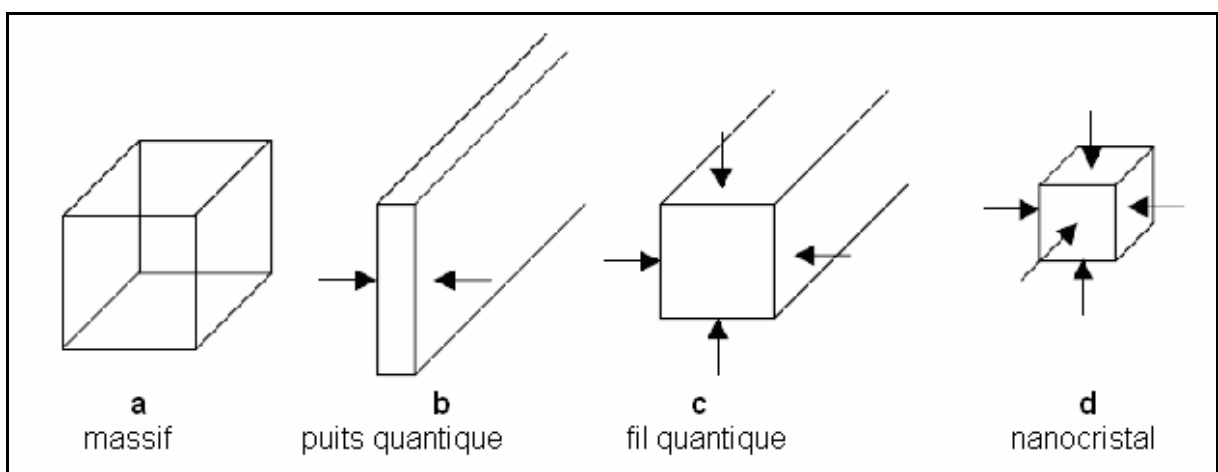


Fig.1.6: a- cristal massif (3D), b- confinement sur une dimension (2D), c- confinement sur deux dimensions (1D), d- confinement sur trois dimensions (0D)

- Dans le cas où le confinement est unidirectionnel (fig.1.6.b), on obtient une structure dite à deux dimensions (2D), appelée puits quantique; c'est le cas des films minces.
- Les structures 1D dont le confinement spatial est réalisé sur deux dimensions (fig.1.6.c) sont appelées fils quantiques; c'est le cas des nanotubes.
- Lorsque les porteurs de charges sont confinés dans une région étroite dans les trois directions de l'espace (fig.1.6.d), le système est dit à zéro dimension (0D); c'est le cas des boîtes quantiques ou nanocristaux qui sont au centre de notre étude.

Ce confinement quantique tridimensionnel modifie fortement la structure électronique et les propriétés optiques des cristallites. Ces nouvelles propriétés, que nous étudierons dans les paragraphes suivants, présentent un grand intérêt technologique avec des applications possibles comme composants dans le domaine des communications optiques.

1.3.3. Propriétés spécifiques des nanomatériaux

1.3.3.1. Introduction

La physique du solide décrit habituellement les matériaux en considérant qu'il y a une infinité d'atomes dans toutes les directions. Ainsi on arrive à comprendre les matériaux cristallins et à prédire leurs propriétés physico-chimiques qui sont généralement associées à des grandeurs caractéristiques, de quelques angströms à quelques dizaines de nanomètres, telles que le libre parcours moyen pour le mouvement électronique, la longueur d'onde de Debye λ_D pour les modes de vibrations ou de Fermi λ_F pour les états électroniques, ...

Dans un matériau massif, les atomes des régions intérieures sont l'objet de la part des autres atomes d'une attraction égale, en moyenne, dans toutes les directions (figure 1.7).

Par contre, les atomes qui se trouvent à la surface présentent une coordinence incomplète par rapport à ceux se trouvant dans le volume. Il vient donc que les atomes superficiels d'un corps sont dans une "phase" différente de celle du reste de la substance; ils vont donc conférer à la surface des propriétés spécifiques.

Dans les matériaux massifs, les atomes de surface sont en proportion négligeable et par conséquent les phénomènes spécifiques à la surface ne sont pas assez intenses pour être détectés car ils sont masqués par les propriétés volumiques du matériau.

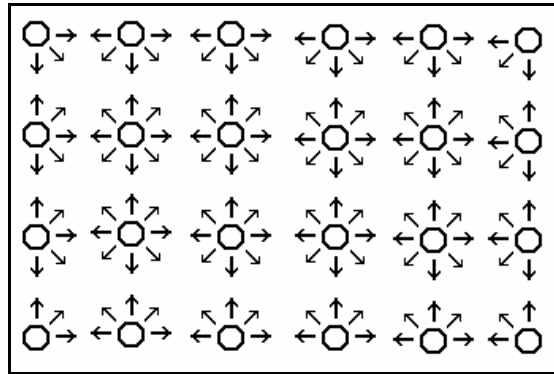


Fig. 1.7: Atomes superficiels et atomes internes dans un cristal.

Cependant ces atomes de surface jouent un rôle dominant dans les propriétés mettant en jeu des échanges à l'interface entre l'objet considéré et son milieu environnant (catalyse).

Lorsque la taille du matériau diminue pour arriver dans la gamme nanométrique, la proportion d'atomes de surface n'est plus du tout négligeable. L'énergie de surface devient progressivement une contribution prépondérante dans l'énergie totale du matériau.

D'autre part, les conditions aux limites, imposées par la surface interviennent car les effets de bord deviennent fondamentaux et ses propriétés sont modifiées par rapport à celles du milieu massif.

Les propriétés dépendent alors des caractéristiques propres du nanocristal (sa taille, sa forme, ...), de son environnement (matrice, autres nano-objets, ...) et de son couplage avec son environnement (transferts d'énergie et de charge à l'interface par exemple). Ces nouveaux effets apparaissent dans le domaine nanométrique.

Il existe donc un domaine de taille, intermédiaire entre celui des molécules et celui des matériaux massifs, dans lequel peuvent apparaître de nouvelles propriétés physiques qui pourraient être mises à profit dans les applications technologiques. La taille étant un paramètre que l'on peut contrôler en faisant varier les paramètres de synthèse, cela permet de balayer une propriété physique dans une certaine gamme et de l'adapter aux besoins.

1.3.3.2. Propriétés thermiques

Un effet très intéressant est celui de la diminution de la température de fusion, avec la diminution de la taille qui est due au fait que la présence des atomes de surface en nombre important, abaisse le nombre de coordination moyen par atome, donc l'énergie de liaison moyenne.

La température de fusion du sulfure de cadmium (CdS) massif est d'environ 1600°C; une cristallite de CdS de 2,5 nm de diamètre fond à 400 °C (figure 1.8) [22].

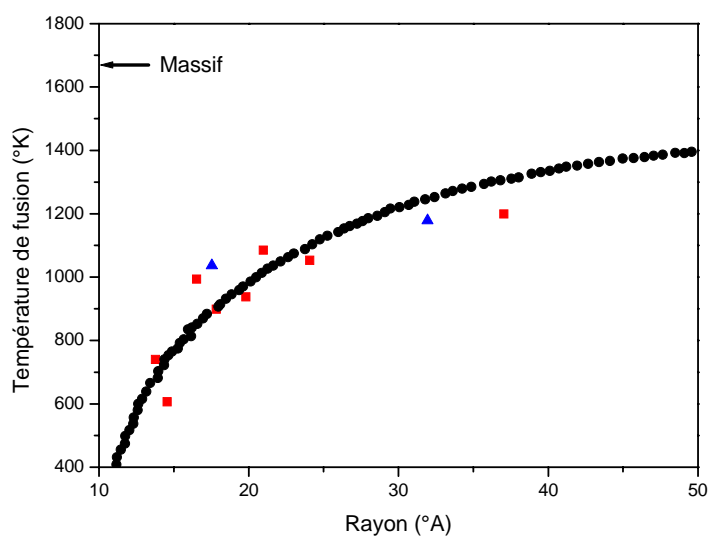


Fig. 1.8: Variation de la température de fusion des nanocristaux de CdS en fonction de la taille [23].

1.3.3.3. Propriétés mécaniques

Le comportement mécanique d'un matériau est déterminé par le type de liaison et des défauts présents dans la structure [23]. Les propriétés élastiques des défauts sont fortement modifiées par l'interaction avec les surfaces.

La diminution de la taille des grains induit une réduction de la distance entre les deux points d'ancrage d'une dislocation et donc augmente la limite d'élasticité qui entraîne une augmentation de la dureté [24]. La figure 1.9 montre la variation de la dureté du cuivre en fonction de la taille des grains.

La ductilité augmente aussi avec la diminution de la taille des grains [23], ce qui permettrait d'envisager de très bonnes propriétés de ductilité dans le cas des nanomatériaux.

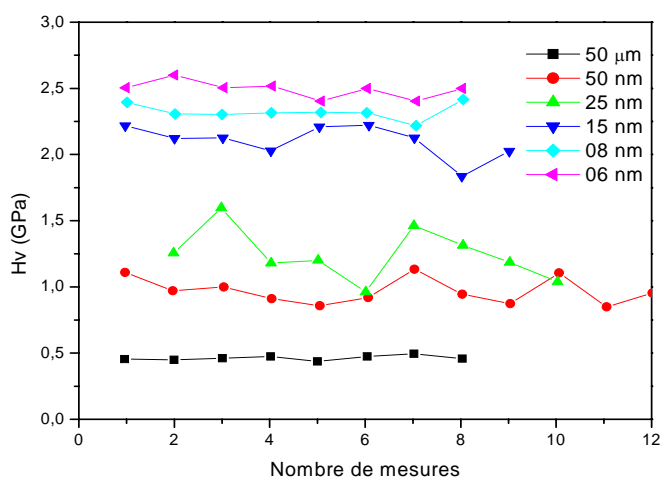


Fig. 1.9: Variation de la dureté du cuivre en fonction de la taille des grains [23].

1.3.3.4. Propriétés magnétiques

L'intérêt pour les nanocristaux magnétiques est stimulé par la course à la miniaturisation des composants électroniques pour les mémoires magnétiques à haute densité [25].

Le magnétisme dans la matière condensée est dû aux moments magnétiques des électrons et dépend de la manière dont ces moments se combinent. Dans les matériaux massifs ferromagnétiques, l'aimantation est distribuée en domaines magnétiques, séparés de parois où les moments magnétiques atomiques sont tous orientés.

Avec la réduction de taille, à des dimensions inférieures aux largeurs caractéristiques des parois, chaque particule devient mono domaine, équivalente à un nano-aimant où tous les spins sont parallèles : chaque particule constitue un bit magnétique parfaitement défini.

L'énergie d'anisotropie magnétocristalline d'une particule est en première approximation proportionnelle au volume de la particule. Lorsque la taille de la particule diminue, l'énergie d'anisotropie diminue aussi et peut ne plus être largement prépondérante devant l'énergie thermique $k_B T$: la relaxation du moment magnétique d'une position à une autre peut être activée thermiquement (perte d'information magnétique). C'est ce qui va donc limiter la réduction de taille des nanoparticules dans les supports magnétiques.

1.3.3.5. Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs massifs sont gouvernées par celles des électrons qui sont soumis à un potentiel périodique généré par les ions situés aux nœuds du réseau cristallin. Dans un cristal infini les porteurs de charges sont libres de se mouvoir dans les trois directions de l'espace et le vecteur d'onde \vec{k} de l'électron peut prendre toutes les valeurs possibles dans la première zone de Brillouin.

1.3.3.5.1. Effet du confinement quantique des porteurs sur la densité d'états

Au fur et à mesure que la taille diminue, les électrons deviennent confinés et leur mouvement se produit dans un espace réduit. Le vecteur d'onde ne peut prendre que des valeurs discrètes [26] :

$$k = N\pi/R \quad \text{avec} \quad N = 1, 2, 3, \dots \quad \text{Eq. 1.2}$$

où R est le rayon des cristallites supposées sphériques et le spectre d'énergie cinétique est discret [27].

La figure 1.10 présente un aperçu de l'effet de la réduction de dimensionalité sur la densité d'états électroniques et la relation de dispersion pour un semi-conducteur.

Dans un puits quantique (structure 2D), les porteurs de charges voient leur déplacement discrétisé suivant l'axe de croissance (noté z) tandis qu'ils conservent leur mouvement libre dans le plan du puits. La densité d'états électroniques du puits est en palier. Elle présente encore un continuum d'états accessibles dû à ce que les électrons et les trous sont libres dans le plan (x,y).

Dans un fil quantique (1D), les porteurs de charge restent libres dans la direction x et il y a toujours un continuum d'états accessibles. La densité d'états électroniques présente des singularités.

Dans les nanocristaux (0D), les porteurs de charges sont confinés dans les trois directions de l'espace. La densité d'états électroniques est maintenant discrète comme celle de l'électron dans l'atome.

Ces singularités de la densité d'états sont à l'origine des propriétés optiques et électroniques spécifiques des nanostructures semi-conductrices.

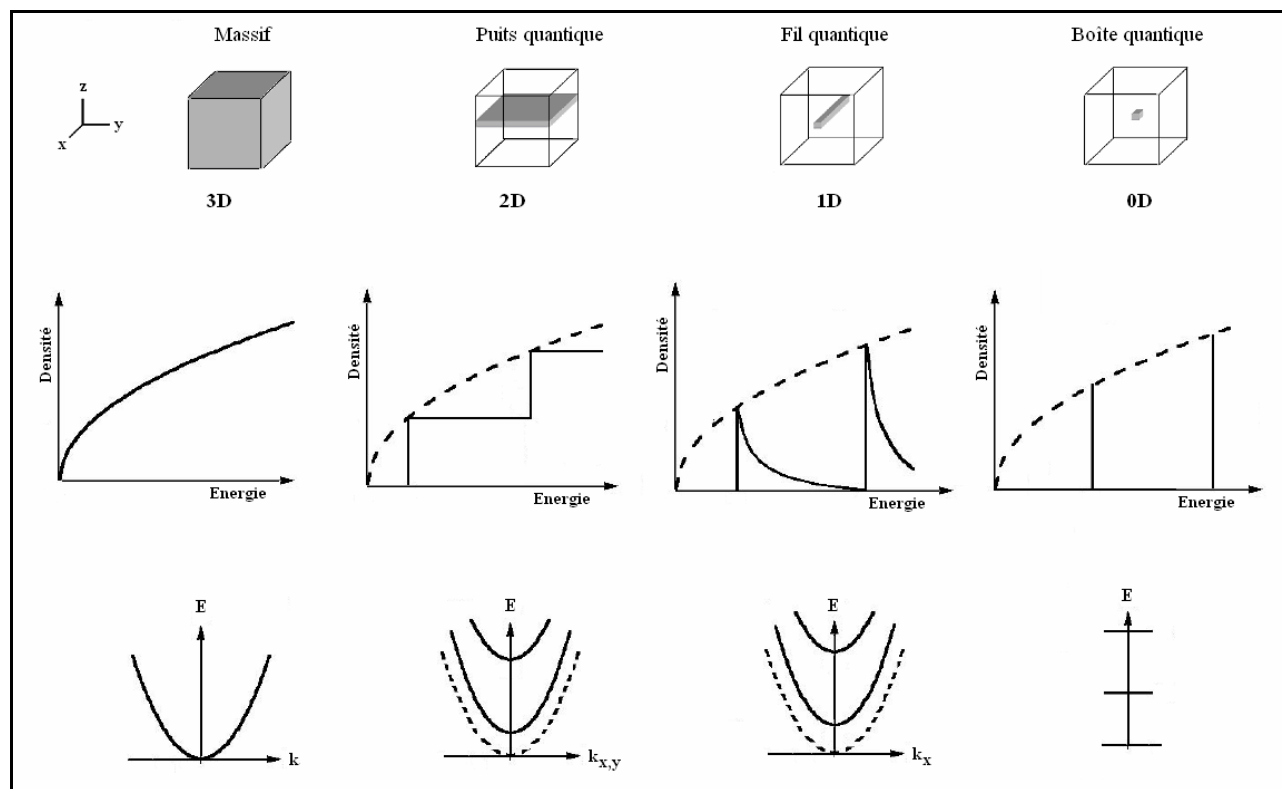


Fig. 1.10: Evolution de la densité d'états électroniques et de la relation de dispersion avec la dimensionalité dans un semi-conducteur.

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

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_{eff}E}} \quad \text{Eq. 1.3}$$

où h est la constante de Planck et E l'énergie du porteur de charge de masse effective m_{eff} . Pour que les effets quantiques ne soient pas masqués par l'énergie thermique, il faut que l'énergie E soit supérieure à $K_B T$ [28].

Les propriétés optiques des semi-conducteurs dépendent du spectre d'énergie des paires électrons-trous confinés. Il est donc essentiel de comprendre le phénomène de la variation des propriétés électroniques en fonction de la taille des nanocristaux pour pouvoir envisager la fabrication de systèmes nouveaux aux propriétés optiques intéressantes.

1.3.3.5.2. Excitons

Une paire électron-trou est créée chaque fois qu'on excite un électron de la bande de valence pour l'amener dans la bande de conduction, en lui fournissant un quantum d'énergie supérieur à la bande interdite E_g . On laisse alors dans la bande de valence une quasi-particule de charge positive : le trou.

Si l'électron et le trou produit n'interagissent pas, ils sont alors libres et peuvent se déplacer indépendamment dans le cristal. Il se trouve que dans les semi-conducteurs, par analogie avec l'électron et le proton qui forment dans le vide l'atome d'hydrogène, un électron de la bande de conduction et un trou de la bande de valence peuvent s'apparier par interaction coulombienne pour former un état lié. Dans ce cas l'électron et le trou ne peuvent indépendamment l'un de l'autre se déplacer dans le cristal; ils sont assimilés à une particule unique, électriquement neutre, appelée "exciton".

Un exciton peut se déplacer à travers le cristal en transportant son énergie de formation; il peut céder cette énergie en se recombinant et provoquer l'émission de photons ou de phonons.

L'exciton est caractérisé par :

- sa masse réduite:
$$\mu = \frac{m_0}{\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}} \quad \text{Eq. 1.4}$$

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

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

Il existe différents types d'excitons :

- Exciton de Mott-Wannier

Dans cette approximation, l'électron et le trou sont modélisés comme un atome d'hydrogénoïde où le trou joue le rôle du proton. Ils sont faiblement liés par l'interaction coulombienne et leur distance moyenne est grande par rapport au paramètre cristallin [29, 30] (figure 1.11).

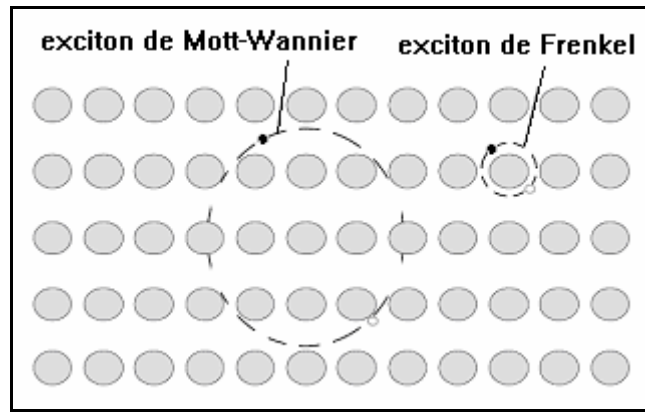


Fig. 1.11: Illustration des excitons de Mott-Wannier et de Frenkel.

- Exciton de Frenkel

Dans cette approximation l'électron et le trou sont étroitement liés. Un exciton de Frenkel est essentiellement un état excité d'un atome, c'est à dire que le trou est en général sur le même atome que l'électron; mais l'exciton peut sauter d'un atome à l'autre, suivant la force de liaison entre voisins [19].

L'interaction coulombienne entre porteurs abaisse (de plusieurs meV) l'énergie des excitations élémentaires ($E < E_g$) à cause de la formation de cet état lié [31].

Dans les nanocristaux, les quasi particules telles les paires électron-trou, les excitons et les bi-excitons se trouvent confinés dans les trois dimensions de l'espace et paraissent devoir être le siège de non-linéarités [32, 33, 34]. On a donc pensé utiliser ces caractéristiques pour élaborer des matériaux optoélectroniques dont les performances surpasseraient celles des systèmes électroniques disponibles à présent.

1.3.3.6. Méthodes de calcul des structures électroniques

Il y a plusieurs méthodes de calcul pour décrire les structures électroniques des nanocristaux semi-conducteurs. La connaissance des niveaux d'énergie permet alors de déterminer la valeur de la bande interdite en fonction de la taille des nanocristaux.

Le modèle de la masse effective (EMA: effective mass approximation) est l'un des premiers modèles pour décrire la variation de la largeur de la bande interdite en fonction de la taille [35, 36, 37, 38].

Plusieurs autres méthodes telles que la méthode empirique du pseudo potentiel (EPM : empirical pseudo-potential method) [39, 40, 41], le modèle de la liaison orbitale effective

(EBOM : effective bond orbital model) [42 ,43] et l'approximation de la liaison forte (TB : tight binding) [44, 45, 46, 47, 48] 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 [49], 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 [50]:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \vec{\nabla}_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \vec{\nabla}_h^2 + V(\vec{r}_e) + V(\vec{r}_h) - \frac{e^2}{\varepsilon|\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \quad \text{Eq. 1.5}$$

où \vec{r}_e et \vec{r}_h représentent les coordonnées de position de l'électron et du trou, ε 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 :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{\varepsilon|\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \quad \text{Eq. 1.6}$$

L'énergie de la première transition en fonction du rayon R de la cristallite est donnée en première approximation par [51] :

$$E(R) = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \frac{1}{m_0} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0} \frac{1}{R} \quad \text{Eq. 1.7}$$

où :

- E_g est le gap du cristal massif ;
- le terme en $\frac{1}{R^2}$ représente l'énergie de confinement quantique; m_0 représente la masse de l'électron;

- le terme en $\frac{1}{R}$ décrit l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou.

1.3.3.7. Effet de taille sur la structure électronique

De l'équation 1.7, il ressort que le confinement quantique entraîne une augmentation du gap lorsque R diminue d'autant plus marquée que R est faible. Ainsi les propriétés électroniques particulières que présentent les nanocristaux de semi-conducteurs lorsque leur taille atteint quelques nanomètres sont décrites par l'effet quantique de taille ou confinement quantique qui peut être vu sous deux aspects différents :

- Soit par une discrétisation des niveaux électroniques [28] au lieu du continuum d'états constituant les bandes d'énergie du fait de la diminution du nombre d'atomes dans le semi-conducteur; ce qui se traduit par une augmentation de la bande interdite: les niveaux HOMO et LUMO (figure 1.12) qui déterminent le gap du nanocristal s'écartent au fur et à mesure que la taille des cristallites diminue. C'est la raison pour laquelle on dit que les nanocristaux semi-conducteurs sont à gap ajustable.

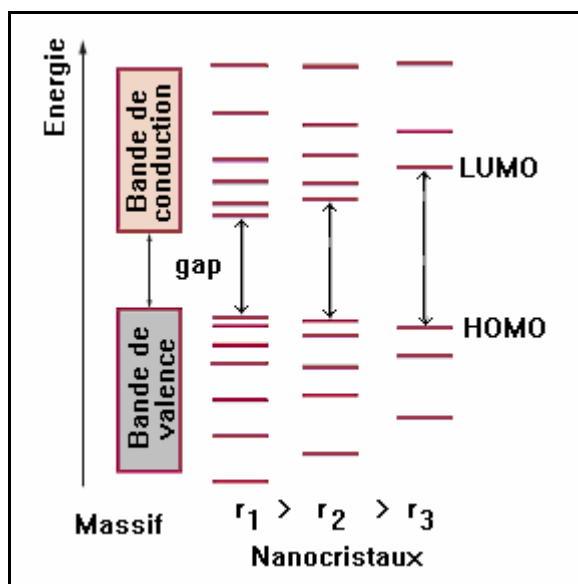


Fig. 1.12: Evolution de la structure électronique entre le solide massif et des nanocristaux de taille décroissante [51]

(HOMO: Highest Occupied Molecular Orbitals = niveaux de plus haute énergie occupés
 LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbitals = niveaux de plus basse énergie inoccupés)

- Soit par un effet de confinement de l'exciton caractérisé par un rayon de Bohr qui dépend du matériau. Lorsque la taille du semi-conducteur est supérieure à celle de l'exciton, il n'y a pas d'effet de confinement, en revanche lorsque la taille de l'exciton est du même ordre que celle de la nanoparticule, voire plus grande, il y a un effet de confinement qui se traduit par une augmentation de la bande interdite.

Le rayon de Bohr de l'exciton a_B peut être calculé dans le cadre du modèle « planétaire » de Bohr de l'atome d'hydrogène, avec les paramètres du matériau semi-conducteur constitutif du nanocristal [19] :

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_r\epsilon_0\hbar^2}{e^2} \frac{1}{m_0} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad \text{Eq. 1.8}$$

On peut ainsi réécrire l'équation 1.7 en fonction de a_B :

$$E(R) = E_g + \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{1}{R} \left(\frac{\pi^2}{3,6} \cdot \frac{a_B}{R} - 1 \right) \quad \text{Eq. 1.9}$$

Il est alors possible d'évaluer le gap $E_g(R)$ de nanocristaux semi-conducteurs de rayon R à partir des paramètres du solide massif. La figure 1.13 présente la variation théorique du gap en fonction de la taille pour des nanocristaux de différents semi-conducteurs à partir de la formule 1.9 et du tableau 1.3.

La figure 1.13 montre qu'avec différents matériaux semi-conducteurs, on peut couvrir une large gamme d'énergies de gap, ce qui correspond à une gamme spectrale allant du proche infrarouge au proche ultraviolet.

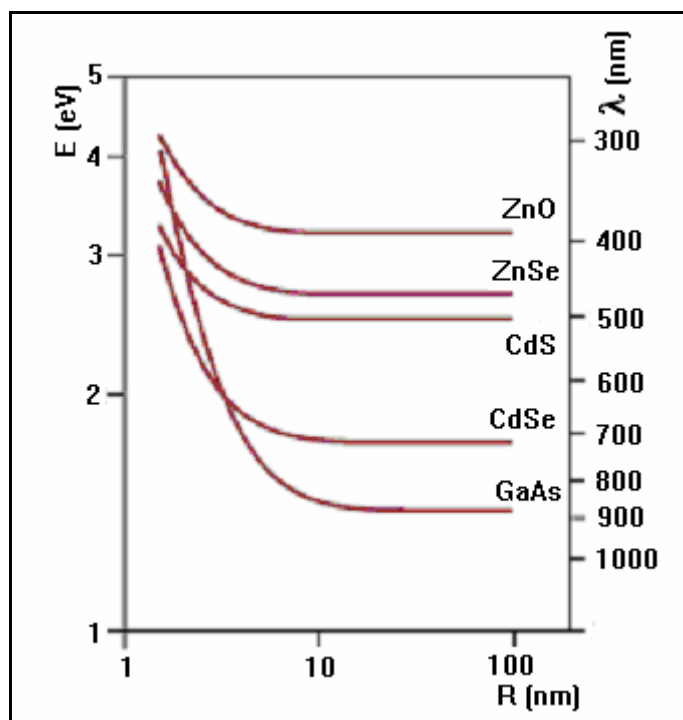


Fig. 1.13: Variation théorique du gap en fonction de la taille de différents nanocristaux semi-conducteurs [51].

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

Tab. 1.3: Paramètres de quelques semi-conducteurs II-VI et III-V [19]

1.3.3.8. Les régimes de confinement quantique

La réduction des dimensions d'un matériau semi-conducteur massif à l'échelle nanométrique provoque des modifications significatives de ses propriétés optiques lorsque le rayon du nanocrystal (R) et le rayon de Bohr (a_B) de l'exciton, considéré comme longueur de référence, deviennent comparables. Dans ce cas les effets excitoniques sont importants puisque la proximité de la paire électron-trou est "forcée" par la géométrie du matériau.

Les trois régimes de confinement possibles sont alors définis par comparaison du rayon R du nanocrystal et du rayon de Bohr a_B (fig. 1.14) :

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

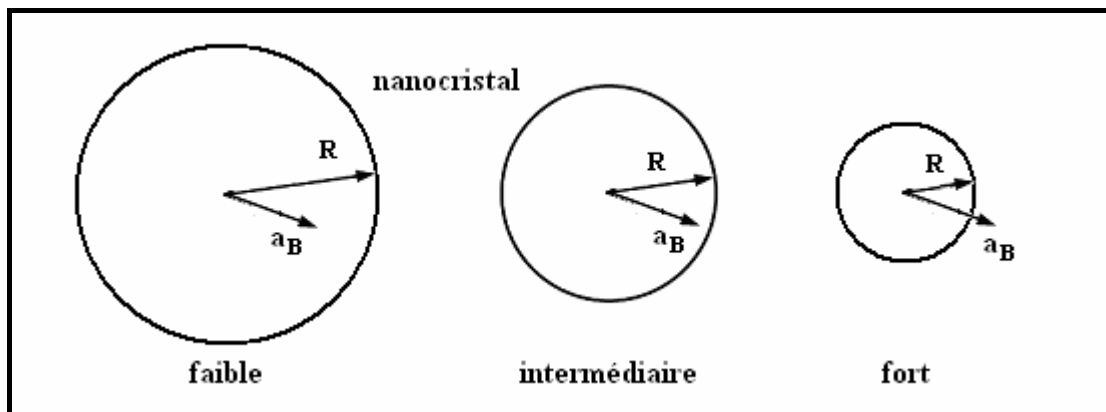


Fig. 1.14 : Les trois régimes de confinement pour un nanocrystal

Lors de la création d'une paire électron-trou, il faut prendre en compte de l'interaction coulombienne entre les deux porteurs, en plus des effets de confinement.

L'énergie d'interaction coulombienne varie comme l'inverse de la distance électron-trou et l'énergie de confinement varie comme l'inverse du rayon au carré ($\frac{1}{R^2}$). L'intensité de ces deux effets évolue différemment avec le rayon R de la nanoparticule.

On parle de confinement fort dans le cas où l'énergie de confinement domine ($R \ll a_B$) et de confinement faible dans le cas où l'interaction coulombienne est prépondérante ($R \gg a_B$) [52].

Dans le cas de confinement fort, l'interaction de Coulomb entre l'électron et le trou peut être négligée, et on peut les considérer, en première approximation, comme indépendants l'un de l'autre.

Les propriétés optiques des nanocristaux semi-conducteurs exhibent des changements radicaux par rapport à celles du matériau massif pour des tailles inférieures au rayon de Bohr de l'exciton semi-conducteur massif [53], d'où l'intérêt croissant pour cette classe de matériaux .

1.3.3.9. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont intimement liées à leur structure électronique dans la mesure où elles mettent en jeu des transitions entre différents états électroniques.

1.3.3.9.1. Absorption optique

On appelle absorption de la lumière, le phénomène de diminution de l'énergie de l'onde lumineuse lors de sa propagation dans la substance, qui se produit par suite de la transformation de l'énergie de l'onde en énergie interne de la substance ou en énergie d'émission secondaire ayant autre composition spectrale et autres directions de propagation.

L'absorption de la lumière dans la substance est décrite par la loi de Lambert-Bouguer :

$$I = I_0 e^{-\mu d} \quad \text{Eq. 1.10}$$

où I_0 et I sont les intensités de l'onde lumineuse monochromatique plane à l'entrée d'une couche d'absorbant d'épaisseur d et à la sortie de celle-ci, μ le facteur linéaire d'absorption de la lumière par la substance.

La valeur de μ dépend de la fréquence de la lumière, de la nature chimique et de l'état de la substance.

Les principaux types d'absorption que l'on rencontre dans l'étude des semi-conducteurs sont [54] :

- L'absorption intrinsèque (ou fondamentale) de la lumière provoque la transition d'un électron de l'état lié à l'état libre, donc à une transition de la bande de valence à la bande de conduction. Elle n'est possible que lorsque l'énergie du photon incident est

supérieure à l'énergie de la bande interdite et peut avoir lieu aussi bien dans la région infrarouge du spectre que dans la région des radiations visibles selon la largeur de la bande interdite du semi-conducteur.

- L'absorption extrinsèque est due à l'ionisation des atomes d'impuretés, donc à une transition d'électrons des atomes d'impuretés (donneurs) dans la bande de conduction ou de la bande de valence sur les niveaux d'impuretés (accepteurs).
- L'absorption excitonique qui donne lieu à la formation de paires électron-trou en interaction électrostatique, interaction qui se traduit par la présence dans la bande interdite d'états énergétiques discrets (états excitoniques).
- L'absorption intra-bande s'observe dans les semi-conducteurs se caractérisant par une structure de bandes complexe (cas des semi-conducteurs II-VI).
- L'absorption par le réseau dans laquelle l'onde lumineuse entre en interaction avec les vibrations thermiques du réseau, ce qui fait varier le nombre de photons optiques.

Le confinement conduit à un déplacement du seuil d'absorption vers les hautes énergies, de plus en plus important au fur et à mesure que la taille des cristallites diminue, qui permet quelques fois d'observer un changement de couleur des cristallites [55].

Une transition excitonique est traduite dans le spectre par un pic très fin dans le cas idéal où toutes les cristallites ont la même taille. La forme du pic est ainsi le reflet de la distribution des tailles [56].

Une zone de résonance apparaît comme un épaulement dans le cas de large distribution de taille (superposition des pics correspondant aux différentes tailles).

La figure 1.15 montre des spectres d'absorption UV-visible du ZnS massif et de solutions colloïdales de nanocristaux de ZnS de taille 3.5 nm, 2.5 nm et 1.8 nm [57].

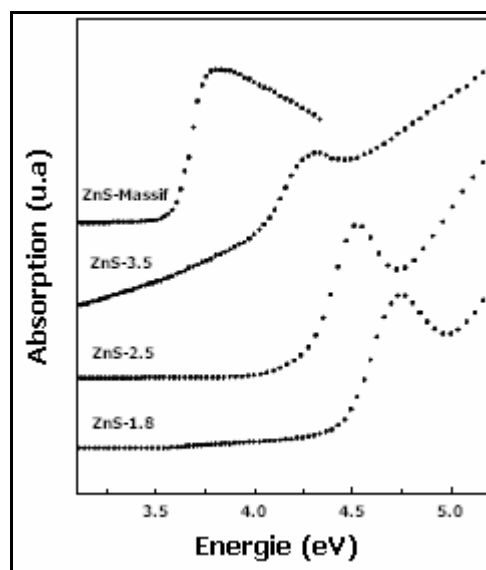


Fig.1.15: Spectres d'absorption UV-Vis du ZnS massif, et de nanocristaux de ZnS de taille 3.5, 2.5 et 1.8 nm.

Les spectres montrent un bord d'absorption abrupt suivi d'un pic excitonique net pour les plus petites particules car l'énergie de liaison de l'exciton augmente lorsque la taille diminue.

La figure 1.16 montre une photo de dispersions colloïdales de nanocristaux de CdSe de différents diamètres sous éclairage visible (vert: 2.8 nm, jaune: 3.8 nm, rouge: 5 nm).



Fig. 1.16: Absorption à température ambiante de dispersions colloïdales de nanocristaux de CdSe.

1.3.3.9.2. Photoluminescence

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

Dans les solides luminescents et plus particulièrement dans les matériaux que l'on appelle luminophores, la luminescence est généralement due à une recombinaison de porteurs piégés par des défauts (lacunes, interstices, ions dopants, ...) présents dans le cristal en faible proportion. Ces défauts ont des niveaux d'énergie situés dans la bande interdite du semi-conducteur.

La photoluminescence consiste à exciter le semi-conducteur à l'aide de photons d'énergie égale (excitation résonante) ou supérieure (excitation non-résonante) à l'énergie de la bande interdite; ce qui crée une population de paires électron-trou. Cette population évolue ensuite suivant différents processus (figure 1.18) : recombinaison radiative ou non-radiative [13].

Du fait de l'existence de défauts liés aux cristallites et à la matrice (impuretés, lacunes, dislocations ...), on peut considérer de façon raisonnable que certains sont à la base de l'apparition de niveaux d'énergie (localisés dans l'espace) situés dans la bande interdite du semi-conducteur. Selon la nature des imperfections, ces niveaux localisés peuvent être près du bord de la BC (E_1 , centre donneur) ou près de la BV (E_2 , centre accepteur) et d'autres au milieu du gap (E_t , piège profond) (figure 1.17).

Les nanocristaux sont caractérisés par un rapport, atomes en surface/atomes dans le volume, élevé; par conséquent, les états de surface donnent lieu à un nombre important d'états de surface dans la bande interdite (figure 1.17).

Ces niveaux localisés, situés dans la bande interdite, appelés « centres de génération-recombinaison » peuvent jouer un rôle de relais dans les excitations du semi-conducteur. En effet, comme ils sont situés dans la bande interdite, ils mettent en jeu des énergies plus faibles que celles correspondant à une transition de bande à bande.

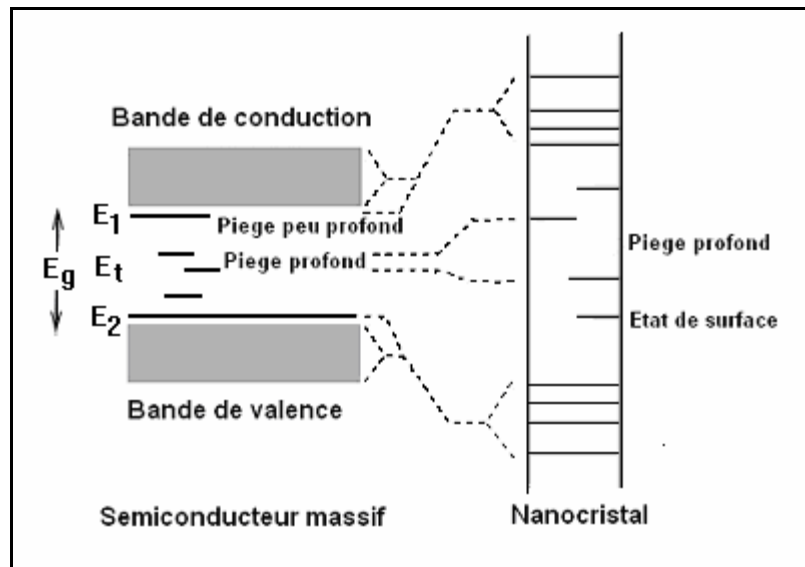


Fig. 1.17: Diagrammes des niveaux d'énergie d'un semi-conducteur massif et d'un semi-conducteur nanocristallin [58].

Lorsqu'à la suite de l'absorption de l'énergie d'un photon, un électron est excité d'un niveau de la bande de valence vers un niveau de la bande de conduction (et un trou crée dans la bande de valence), le premier processus qui a lieu à une échelle de temps très courte (de l'ordre de 10^{-13} s) est la relaxation des porteurs.

A ce niveau, cet électron va redescendre vers le bord de la bande de conduction en vue de minimiser son énergie; de même, le trou créé au sein de la bande de valence va être comblé par les électrons des niveaux occupés supérieurs de sorte que le trou va progressivement migrer vers le bord de la bande de valence; c'est un processus de relaxation intra-bande qui s'effectue par émission de phonons ou par collision avec d'autres électrons.

Dans cet état relaxé, l'électron demeure dans un état métastable et tend à regagner plus de stabilité en perdant de l'énergie pour retomber à l'état fondamental selon un des processus suivants:

- les processus radiatifs

L'un des mécanismes qui permet à l'électron de retourner à l'état fondamental, et qui nous intéresse tout particulièrement, consiste à libérer l'énergie excédentaire sous forme d'un rayonnement lumineux : c'est la photoluminescence.

Les recombinaisons radiatives se produisent en bords de bande (fig.1.18-a) ou sur des défauts radiatifs (fig.1.18-b, c, d, e).

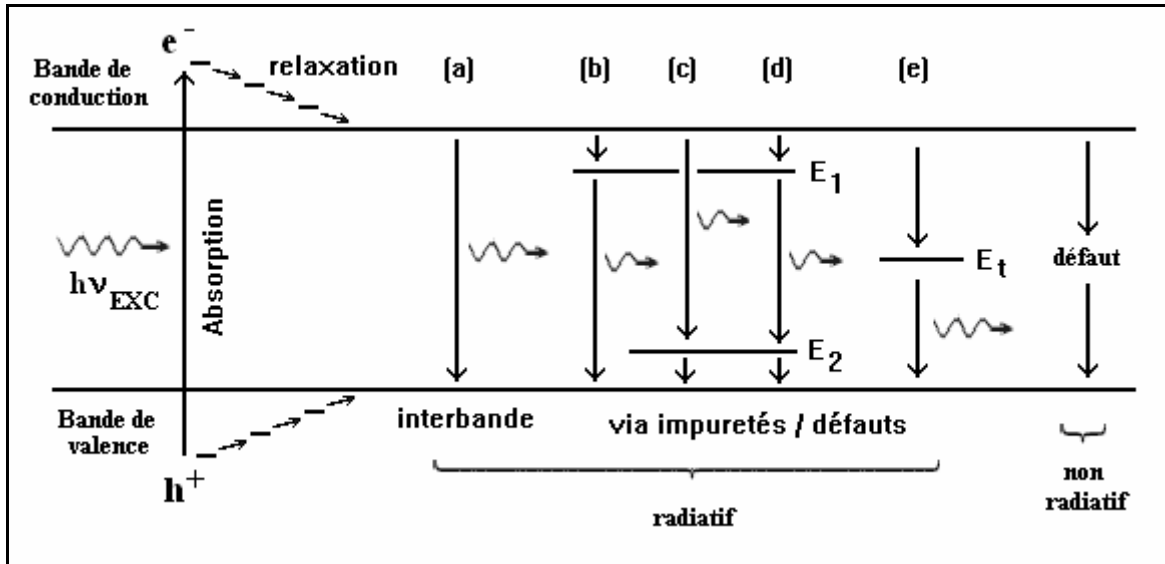


Fig. 1.18: Mécanismes de recombinaison.

Les électrons excités depuis la BV vers la BC peuvent se relaxer de façon non radiative vers le niveau E_1 , et de là ils peuvent se recombiner radiativement avec des trous de la BV (fig.1.18-b). Une autre possibilité serait une recombinaison radiative d'électrons de la BC avec des trous piégés sur le niveau E_2 , suivie par un transfert non radiatif des porteurs vers la BV (fig.1.18.c).

La recombinaison radiative illustrée sur la figure 1.18-d s'effectue entre des niveaux dans le gap.

La lumière émise possède une énergie $h\nu_{PL}$ bien définie, plus faible que celle des photons incidents, gouvernée par la largeur de la bande interdite ou le type de défaut radiatif; de plus, la couleur du rayonnement émis sera la même quelle que soit l'énergie des ondes électromagnétiques incidentes utilisées lors de l'excitation.

Selon le temps de vie de l'électron dans son état excité, le phénomène de photoluminescence est appelé fluorescence (10^{-8} s) ou phosphorescence (quelques ms).

Lorsque la taille du nanocrystal diminue, le gap augmente ; cette propriété permet, en partant du même matériau semi-conducteur de base, d'obtenir des nanocristaux fluorescents de différentes couleurs. La figure 1.19 montre l'émission dans trois couleurs différentes après excitation avec un rayonnement ultraviolet, de nanoparticules de CdSe incluses dans des microsphères de polystyrène [59].

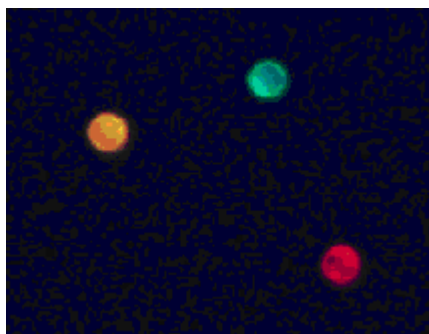


Fig. 1.19: Emission dans trois longueurs d'onde distinctes de nanocristaux de CdSe inclus dans des microsphères de polystyrène.

- les processus non radiatifs

Certaines paires électron-trou se recombinent par des processus d'interaction multi-particule et cèdent leur énergie sans émission de photon mais avec émission de phonons qui se traduit par un échauffement local du réseau cristallin.

Les processus non radiatifs ont lieu dans le volume par recombinaison sur des niveaux de milieu de gap appelés défauts Shockley Read Hall (SRH) ou en surface sur des liaisons pendantes [60].

Le processus Auger est un autre canal pour la recombinaison électron-trou dans les nanocristaux. Dans ce processus, la paire électron-trou se recombine en transférant son énergie à un autre porteur (électron ou trou) par interaction coulombienne [61].

La photoluminescence est d'autant plus probable que la température est faible et que le semi-conducteur contient peu de défauts de structure.

1.3.4. Les méthodes d'élaboration des nanomatériaux

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

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

La première approche est plus immédiatement exploitable. Cependant, la seconde approche qui permet de créer de nouveaux matériaux par une organisation contrôlée des briques élémentaires nanométriques, semble à long terme, plus prometteuse.

Depuis seulement quelques années, la synthèse de ces matériaux cristallins de taille nanométrique est devenue accessible et plus ou moins maîtrisée. Ceci grâce à l'apparition de nouvelles techniques de synthèse dites de chimie douce mais aussi via des voies physiques d'élaboration (ablation laser, épitaxie par jets moléculaires, ...) et mécaniques.

Elles permettent d'avoir des nanocristaux de taille comparable à celle de l'exciton des cristaux massifs des semi-conducteurs.

Quelques exemples de procédés couramment utilisés pour la fabrication de nano-objets sont présentés ci-dessous.

1.3.4.1. Les méthodes chimiques

Le principe des méthodes chimiques repose sur les techniques de précipitation. On peut aussi citer le procédé sol-gel qui est une voie de synthèse très utilisée pour sa simplicité, car il permet d'élaborer des verres à basse température sans passer par la fusion (chimie douce) [62].

- Technique sol-gel

La voie de synthèse sol-gel (solution-gélification) est actuellement très utilisée pour l'élaboration de couches minces au regard de sa facilité de mise en œuvre (température ambiante, pression atmosphérique), de son coût de revient et des résultats très intéressants qu'elle permet d'obtenir. Elle permet d'insérer en grande quantité des émetteurs optiques dans diverses matrices.

L'idée de base de ce procédé [63] consiste à transformer un mélange de précurseurs liquides (sol), et donc homogène à l'échelle moléculaire, en un réseau solide (gel), par des réactions chimiques d'hydrolyse et de condensation.

Cette technique permet d'adapter les propriétés du matériau par le choix d'une variété de précurseurs et les conditions d'hydrolyse et de condensation.

1.3.4.2. Les méthodes physiques

Dans cette catégorie, la formation des nanocristaux est principalement basée sur la nucléation et la condensation de la matière évaporée.

- Formation des nanoparticules à l'aide de l'évaporation par pulvérisation cathodique

La pulvérisation ionique est l'arrachement des ions ou des atomes qui constituent un matériau en le bombardant par des ions. Cette méthode permet d'obtenir des couches très minces de nanocristaux avec une bonne qualité cristalline.

- Dépôt de nanomatériaux par ablation laser

Le principe consiste à focaliser un faisceau laser pulsé de forte puissance (50 à 500 MW/cm²) sur la surface d'une cible afin de l'évaporer. Au dessus du seuil d'ablation des électrons, des agglomérats et des amas sont éjectés de la surface et il apparaît un plasma qui a une très forte densité de particules et une température d'excitation élevée. La croissance de nanocristaux par condensation des espèces émises par la cible se produit alors dans cette phase gazeuse dans une gamme de pression bien définie (0.5 à 100 mbar). La taille de ces particules dépend alors de la nature du gaz porteur, de sa pression et de l'intensité des impulsions laser. Il est ainsi possible de former par cette méthode, des nanocristaux de taille relativement bien définie, inférieure à 10 nm, de composés divers tels que le GaAs, le InP ou bien des oxydes de composition complexe difficilement synthétisables par les techniques classiques de la chimie des solutions.

- Elaboration par implantation ionique

L'implantation ionique est une technique largement utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs. Cette technique, qui consiste à accélérer des ions pour les faire pénétrer dans une cible, permet d'implanter des ions dans un matériau.

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.

1.3.4.3. Les méthodes mécaniques

- Broyage mécanique

Cette méthode est utilisée pour la préparation des nanocristaux avec une grande quantité. Son principe est illustré en figure 1.20. Des billes de carbure de tungstène, d'un acier dur ou de céramique entrent en collision avec les grains de la poudre et appliquent donc une déformation mécanique sur cette poudre. Ces collisions répétées des grains de la poudre avec les billes et les parois de l'enceinte facilitent leur fragmentation à cause de l'augmentation des joints de grains dus aux collisions. Cela permet la réduction de leurs tailles jusqu'à l'obtention de cristallites de quelques nanomètres. Plus le temps de broyage est long, plus la poudre est fine.

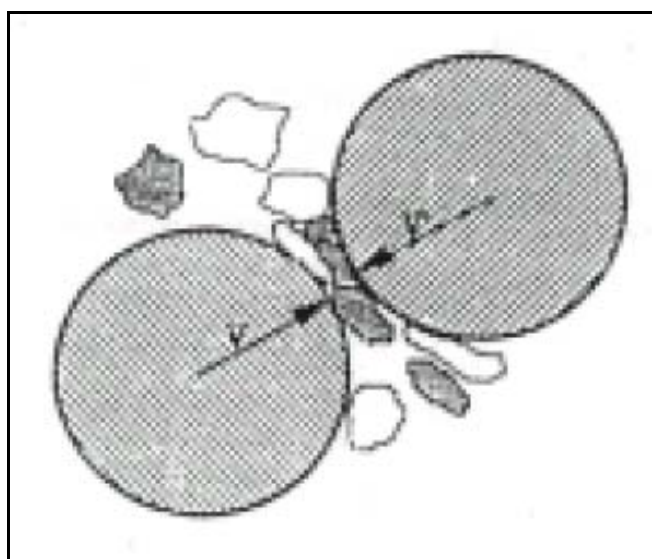


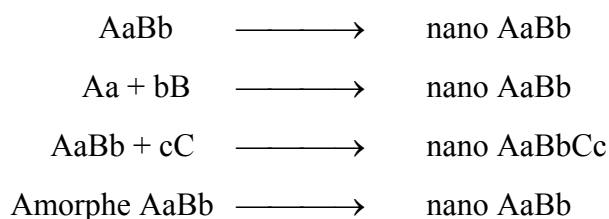
Fig. 1.20: Principe d'obtention de nanoparticules par broyage mécanique [64].

L'inconvénient de cette méthode réside dans la facilité de la contamination par l'atmosphère (humidité, traces de O₂ et N₂) d'une part, et par la paroi de l'enceinte et les outils de broyage d'autre part. Pour minimiser cette contamination, il faut diminuer le temps de broyage, travailler dans un milieu inerte et éviter les endroits humides.

- Mécanosynthèse

Cette technique permet en plus de la réduction de la taille, de synthétiser des alliages nanostructurés par broyage d'un mélange de poudres d'éléments purs.

Différentes voies de mécanosynthèse peuvent être considérées, à savoir :



1.4. Les polymères

Le succès industriel des polymères dans le domaine de l'élaboration de matériaux provient de leur aptitude à être mis en œuvre, de leur faible coût et de leur large gamme de caractéristiques (durs, mous ou élastiques, transparents ou opaques, isolants et quelquefois conducteurs,..) étroitement liées à leur structure.

L'émergence récente de polymères nouveaux conducteurs de l'électricité a ouvert de nouveaux domaines d'applications associant conduction, souplesse et facilité de mise en œuvre.

1.4.1. Définition

Les polymères sont des macromolécules constituées de l'association d'un très grand nombre de molécules plus petites, généralement toutes identiques, appelées monomères.

Le nombre d'unités monomères constitutives d'une chaîne polymère est appelé degré de polymérisation. Si ce degré de polymérisation est élevé on parle de hauts polymères, lorsqu'il est faible, le composé est un oligomère.

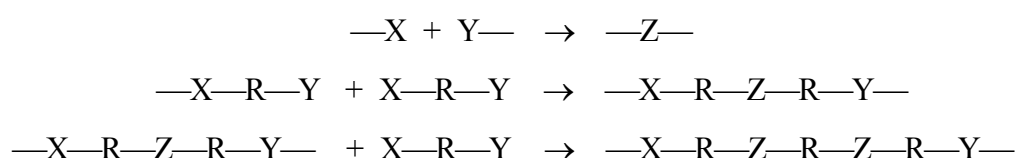
La cohésion de tels assemblages est due à l'existence de liaisons covalentes qui assurent un lien fortement énergétique entre les atomes constitutifs de la macromolécule, ainsi qu'aux interactions de plus faible énergie qui s'établissent entre les différentes chaînes polymères formant un échantillon donné [65].

1.4.2. Synthèse

Le terme polymérisation désigne l'ensemble des procédés de formation de chaînes à partir des monomères. Il existe deux types de polymérisation : la polycondensation et la polymérisation en chaîne :

- Polycondensation

La polycondensation est une réaction par stade au cours de laquelle les monomères s'associent avec élimination simultanée d'atomes ou de groupes d'atomes; on peut la schématiser par:



Les polyamides, les polyesters et certains polyuréthanes sont des exemples typiques de polymères obtenus par polycondensation [66]. Dans ce cas, les réactions qui démarrent la polymérisation, appelées réactions d'initiation, sont de types ioniques. Par un choix judicieux du groupement ionique initiateur, on peut dans certains cas obtenir une réaction stéréospécifique, c'est à dire que la disposition des monomères dans le polymère n'est pas aléatoire, mais au contraire orientée [67].

- Polymérisation en chaîne

Dans la polymérisation en chaîne, les monomères s'associent sans réaction d'élimination simultanée. C'est le procédé le plus utilisé dans l'industrie : le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, polytétrafluoroéthylène (téflon) en sont des exemples.

La polymérisation est un processus en chaîne qui fait intervenir les trois étapes suivantes:

- l'amorçage: réaction au cours de laquelle une molécule monomère est transformée en centre actif;
- la propagation (ou croissance): il s'agit de l'étape au cours de laquelle se répètent un grand nombre d'additions successives de molécules monomères sur le centre actif formé;
- la terminaison: cette étape peut donner lieu soit à la disparition du centre actif, soit à son transfert sur une autre molécule du milieu, laquelle, à son tour, génère une nouvelle chaîne.

Selon la nature du centre actif qui provoque l'addition des motifs successifs, la polymérisation en chaîne peut être radicalaire (le centre actif est un radical libre), anionique, cationique ou par coordination (amorcée par des complexes des métaux de transition).

1.4.3. Les types de polymères

On distingue trois grandes catégories de polymères selon leur structure :

- Les thermoplastiques

Les thermoplastiques sont, en première approximation, constitués par des enchaînements unidimensionnels résultant de l'association des monomères en chaînes macromoléculaires linéaires (éventuellement ramifiées). Les macromolécules ainsi formées ont une dimension finie.

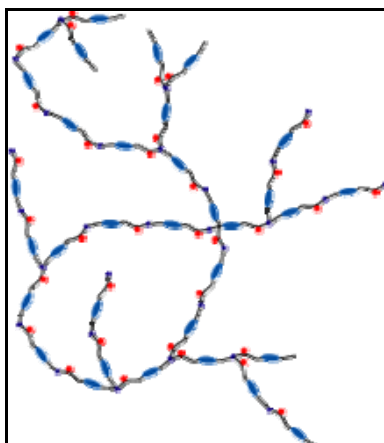


Fig. 1.21: Schéma d'une macromolécule ramifiée

Un chauffage progressif provoque la transformation du polymère en un fluide visqueux qu'il est possible d'injecter dans un moule pour fabriquer des objets de forme voulue après refroidissement. Les températures de fusion des polymères sont de l'ordre de 80°C à 300°C.

C'est le cas du polyéthylène basse densité, du polypropylène, du polystyrène, du polyméthacrylate de méthyle ...

- Les thermodurcissables

Ce sont des composés macromoléculaires s'étendant dans les trois directions de l'espace; les chaînes moléculaires peuvent être interconnectées en réseau (réticulées) (fig.1.22). Ils sont d'autant plus rigides que le réseau tridimensionnel qui les caractérise est plus dense. Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infinie.

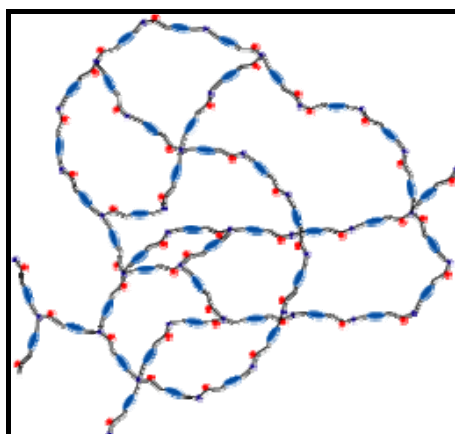


Fig. 1.22: Schéma d'une macromolécule réticulée

On les met en forme lorsqu'ils sont encore dans leur état mou sous l'effet de la chaleur et d'additifs chimiques qui induisent la réaction de polymérisation.

La forme et la rigidité ainsi acquises par la matière pendant la mise en oeuvre ne peuvent plus être modifiées par la suite de façon réversible par chauffage, contrairement aux thermoplastiques

C'est le cas des colles et des peintures. Ils sont également très employés comme pièces de structure thermostable, par exemple les résines polyépoxydes, certains polyuréthanes, certains polyesters.

- Les élastomères

Les élastomères constituent une famille particulière de polymères qui se distinguent des plastiques par des comportements différents du point de vue, en particulier, de leur rigidité, de leur déformabilité et de leur excellente capacité d'absorption des chocs (résilience).

Ils entrent souvent dans la composition de certains thermoplastiques pour en améliorer les propriétés de résistance au choc.

Ce sont des caoutchoucs tels que le polyisoprène et le polybutadiène. On les emploie dans les pneus, les semelles de chaussures...

1.4.4. Microstructure

1.4.4.1. Les polymères amorphes

Les polymères amorphes ont une structure moléculaire disposée aléatoirement; ils n'ont pas de point de fusion précis mais se ramollissent progressivement à mesure que la température augmente. Ces matières changent de viscosité lorsqu'elles sont chauffées, mais ont rarement un flux aussi aisé que les matières semi-cristallines [68].

La transition vitreuse est le principal changement d'état intervenant dans les polymères amorphes. Il correspond au passage d'un état liquide surfondu à un état vitreux lors du refroidissement dans la région de la température de transition vitreuse T_g (glass transition temperature). Bien que ce phénomène ne corresponde pas à une transition de phase au sens thermodynamique du terme, il se manifeste par une variation importante des propriétés dimensionnelles, mécaniques, thermiques... [69].

1.4.4.2. Les polymères semi-cristallins

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

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

Les mailles cristallines unitaires ainsi constituées s'assemblent dans des structures de plus grande taille qui peuvent prendre des formes de cristallites ou de sphérolites [65].

Les cristallites sont formées de chaînes repliées en forme d'accordéon; les parties rectilignes des repliements s'ajustent les unes contre les autres en empilements réguliers (fig.1.23); les dimensions des cristallites sont de quelques dizaines de nanomètres.

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

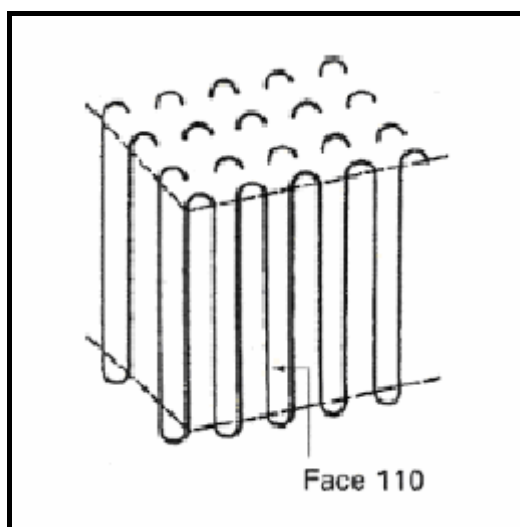


Fig. 1.23: Monocristal résultant du repliement des chaînes linéaires [65]

Les zones cristallines et les zones amorphes ne sont pas isolables, c'est la raison pour laquelle on parle alors de polymères semi-cristallins. La proportion volumique des cristallites peut être très élevée pour des échantillons hautement réguliers tels que le polypropylène isotactique.

2. ÉLABORATION DES FILMS MINCES DE POLYSTYRÈNE/ZnS

2.1. Introduction

L'élaboration de nos échantillons a été faite à la température ambiante et à la pression atmosphérique; nous avons utilisé la technique de centrifugation (spin coating) qui est l'une des méthodes les plus utilisées car elle nécessite relativement peu de moyens et donne de bons résultats.

Nous avons d'abord préparé par dissolution dans un solvant une solution de polystyrène dans laquelle ont été ensuite dispersées des cristallites du semi-conducteur ZnS.

2.2. Les matériaux

2.2.1. Le substrat

Le choix du substrat est dicté par les propriétés physico-chimiques des couples substrat/matrice et substrat/matériau à déposer. Pour le premier couple, il faut que l'adhésion de la matrice liquide sur le substrat soit bonne. Pour le second couple, la première caractéristique à vérifier correspond au fait que la composition chimique du substrat ne doit pas entraîner la contamination du film mince déposé par diffusion d'espèces chimiques au cours des traitements thermiques. Le coefficient de dilatation thermique du substrat peut jouer un rôle important, lors des traitements thermiques.

Le choix du substrat est aussi motivé par sa transparence en vue d'études d'absorption optique. Les études optiques qui vont être menées imposent de faire des mesures d'absorption optique dans la gamme du visible, le substrat doit donc être transparent dans cette gamme.

Vu leur faible coût, les substrats que nous avons utilisés pour déposer nos films minces sont des lames de verre de format 25x20 mm et d'environ 1mm d'épaisseur, obtenues en découpant des lames de microscope avec un stylo à pointe de diamant. Leur utilisation est limitée par la température de ramollissement qui est de l'ordre de 500°C.

2.2.2. La matrice hôte : le polystyrène

Le choix de la matrice hôte est motivé par le fait qu'elle soit optiquement transparente dans le domaine du visible, domaine de manifestation des activités optiques des semi-conducteurs à grand gap. Le choix de la matrice hôte est aussi conditionné par le fait qu'elle ne doit pas réagir chimiquement avec les nanocristaux semi-conducteurs de dopage.

Pour des raisons de facilité de mise en œuvre, ce sont les polymères transformés à l'état liquide qui ont été initialement choisis pour servir de matrice et qui continuent à être le plus souvent employés.

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

Le principe du dopage classique consiste à introduire des atomes d'impuretés dans le matériau par substitution des atomes d'origine ou en position interstitielle.

Dans notre étude le principe de dopage utilisé est du type système hôte-invité (guest-host) illustré de façon schématique en figure 2.1.

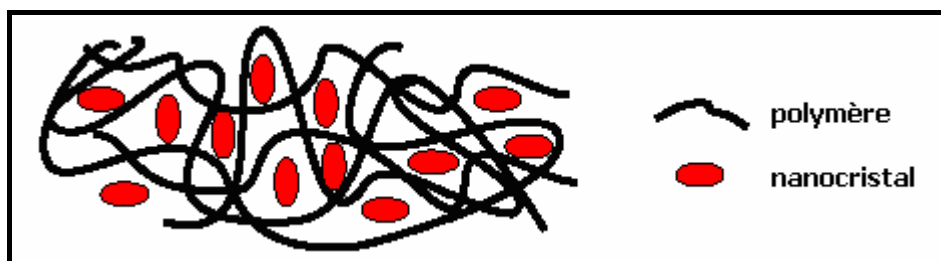


Fig. 2.1: Polymère à chaînes linéaires dopé par des nanocristaux semi-conducteurs par système hôte-invité.

Ce type de système correspond à la dispersion des nanoparticules de dopage dans un polymère transformé à l'état liquide; dans cet état, le polymère se comporte comme un fluide viscoélastique et peut être mis en œuvre assez facilement; la plupart du temps le matériau est structuré en film mince solide déposé à partir de la solution mère par différentes techniques (spin coating, dip coating,...).

Les polymères organiques, formés de longues chaînes carbonées plus ou moins complexes, ont été tout naturellement les premières matrices solides à être utilisées comme hôte de colorants laser [70]. Ce choix a été largement favorisé par la compatibilité matrice-dopant et par la disponibilité de ces matrices largement utilisées par ailleurs.

Le polymère utilisé dans cette étude est le polystyrène (PS). Il est obtenu par la polymérisation de monomères de styrène ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$); le styrène est préparé à partir de l'éthylène et du benzène qui se combinent en éthylbenzène, lequel est déshydrogéné ou soumis à un cracking pour obtenir le styrène.

Le polystyrène a une température de transition vitreuse suffisamment élevée pour former une matrice solide à température ambiante.

Sa structure chimique est illustrée en figure 2.2.

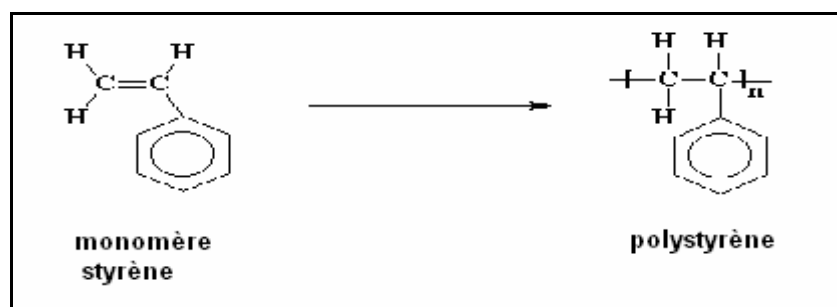


Fig. 2.2: Structure chimique du polystyrène.

La polymérisation radicalaire du styrène seul donne le polystyrène standard, produit amorphe, de structure atactique, transparent, brillant, rigide et cassant. Les groupes phényles sont positionnés de façon aléatoire par rapport à la chaîne principale (fig.2.3.a).

La polymérisation à catalyse métallocène conduit à un polystyrène syndiotactique, produit opaque à structure cristalline, ayant de hautes performances techniques mais beaucoup plus cher que le PS standard. Les groupes phényles sont alternativement ordonnés d'un côté et de l'autre de la chaîne (fig.2.3.b).

Du fait de la compatibilité du styrène avec de nombreux monomères et polymères, on peut le modifier par copolymérisation pour apporter des propriétés particulières, comme la résistance aux chocs, une meilleure tenue thermique, etc [71].

Les propriétés générales du polystyrène sont reportées dans le tableau 2.1.

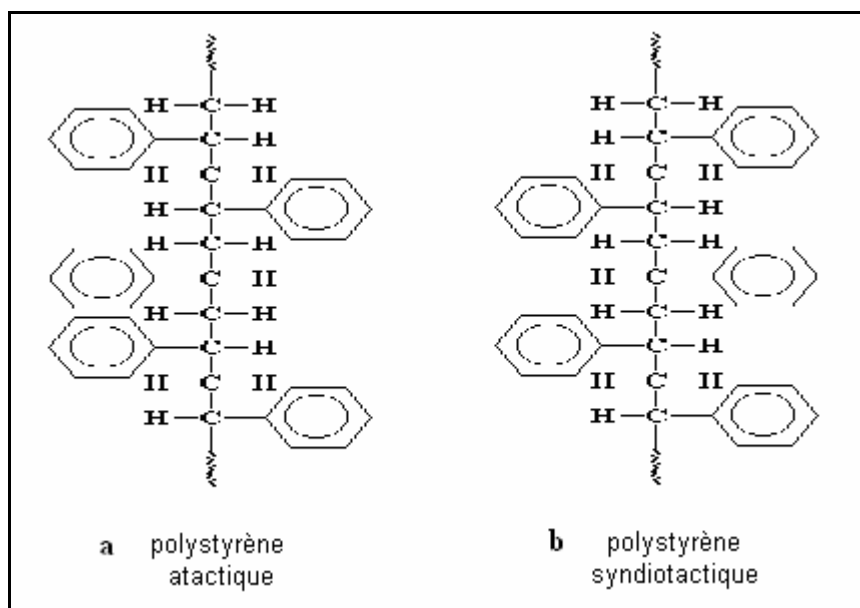


Fig. 2.3: Schéma du mode de polymérisation des variantes amorphe et cristalline du polystyrène.

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

Tab. 2.1: Propriétés physico-chimiques du polystyrène [71,72]

2.2.3. Le dopant : le sulfure de zinc

Le sulfure de zinc (ZnS) est un semi-conducteur II-VI à grand gap direct dont l'énergie est de 3.66 eV pour la structure cubique et 3.54 eV pour la structure hexagonale [73].

Les transitions inter bandes dans le ZnS correspondent à des émissions de photons dans l'ultraviolet. De nombreux travaux ont porté sur le dopage de nanoparticules de ZnS pour ramener ces émissions dans le visible, les dopants agissant comme centres de recombinaison pour les excitons.

le ZnS présente un ensemble de propriétés opto-électroniques, telles que:

- indice de réfraction élevé (2,36)
- transparence du visible au proche IR [74]
- énergie de liaison d'exciton élevée de l'ordre de 34 meV [75]
- petit rayon de Bohr (2,2 nm) [50]

qui font de lui un matériau attractif pour son utilisation dans un certain nombre d'applications telles que la réflexion et le guidage de la lumière [76], les filtres diélectriques [77], les diodes électroluminescentes [78], les afficheurs électroluminescents [79] et les cellules solaires [80].

2.2.3.1. Structure cristalline

Le ZnS peut cristalliser dans la structure cubique sphalérite et la structure hexagonale wurtzite, quoique la forme la plus stable du ZnS massif est la cubique. Le ZnS massif prend la structure hexagonale à 1020 °C [57].

Les paramètres de maille sont :

structure sphalérite $a = 5.409 \text{ \AA}$

structure wurtzite $a = 3.811 \text{ \AA}$ et $c = 6.23 \text{ \AA}$

2.2.3.2. Structure de bande

L'atome de zinc étant de type II, il possède deux électrons de valence sur la dernière orbitale s ($Zn = 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2$).

L'atome de soufre étant de type VI, sa couche électronique périphérique renferme six électrons dont deux sur l'orbitale s et quatre sur l'orbitale p ($S = 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^4$).

La bande de valence du ZnS est essentiellement constituée d'orbitales p du soufre et la bande de conduction d'orbitales s du zinc.

la figure 2.4 montre la structure de bande du ZnS dans les directions de plus haute symétrie de la première zone de Brillouin, calculée par la méthode LMTO (Linearized Muffin Tin Orbital) [81].

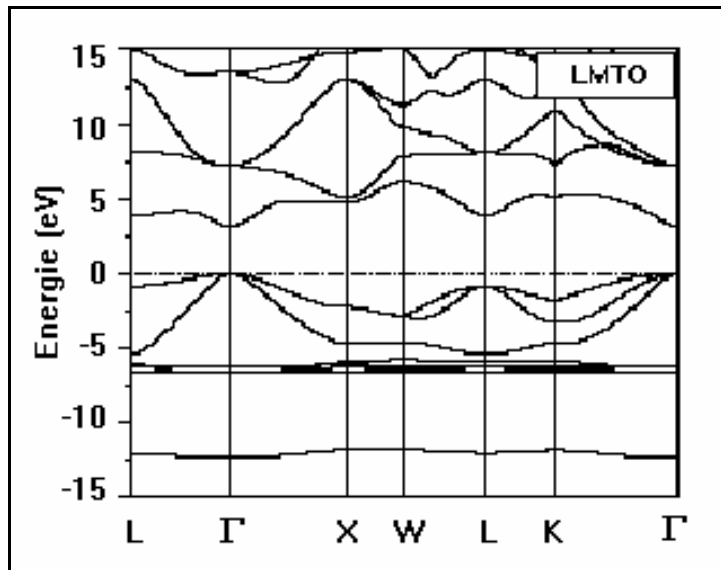


Fig. 2.4: Structure des bandes d'énergie du ZnS.

2.2.4. Le solvant

Pour transformer le polystyrène à l'état liquide on doit utiliser un solvant qui puisse le dissoudre et qui doit être transparent dans la région UV-visible examinée (180 à 450 nm).

Le polystyrène est soluble dans plusieurs solvants organiques tels que le toluène, le chloroforme, le tétrahydrofurane (THF), l'acétone et le benzène.

La technique de dépôt par centrifugation, dont le principe sera développé dans le paragraphe suivant, nécessite un solvant possédant un taux d'évaporation suffisamment élevé afin d'obtenir des films minces d'épaisseur homogène et de haute qualité optique. Les solvants organiques précédemment cités présentent dans la plupart des cas les caractéristiques compatibles avec cette technique.

Le chloroforme (trichlorométhane) a été choisi comme solvant dans notre étude; c'est un liquide hautement volatil, limpide et incolore qui dégage une odeur étherée. Ses propriétés physico-chimiques sont reportées dans le tableau 2.2.

Propriétés		
Formule chimique		CHCl ₃
Masse molaire	(g)	119
Masse volumique (20°C°)	(g/cm ³)	1,49
Polarité		0,40
Température d'ébullition	(°C)	61
Viscosité (20°C°)	(mPa.s)	0,57
Solubilité dans l'eau (20°C°)	(g/l)	8,7
Seuil d'absorption	(nm)	245

Tab. 2.2: Propriétés physico-chimiques du chloroforme.

2.3. La technique de centrifugation (spin coating)

2.3.1. Principe

La technique "spin coating" consiste à étaler par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. La surface plane du substrat est maintenue horizontale et peut tourner autour d'un axe vertical.

Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne de bons résultats sur des substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du centimètre carré.

Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases dont la chronologie est illustrée sur la figure 2.5.

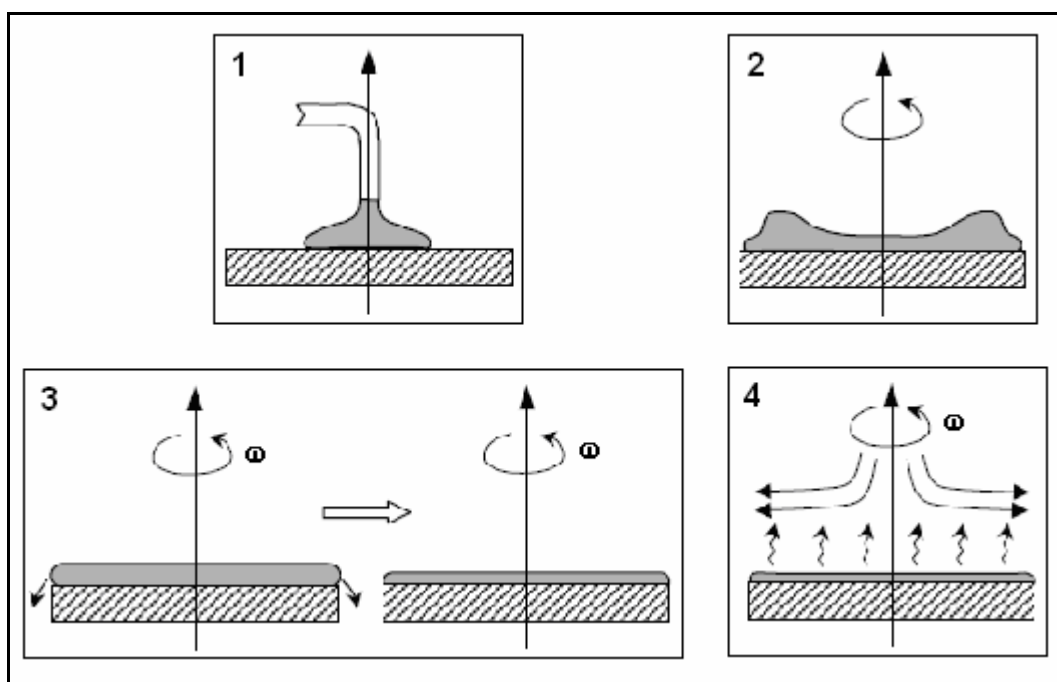


Fig. 2.5: Schéma des différentes étapes du dépôt de films par centrifugation

(ω : vitesse de rotation du substrat) [82]

1. *Le dépôt de la solution* : une quantité de solution est déposée sur le substrat le plus près possible de l'axe de rotation.
2. *Le début de la rotation* : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat sous l'action des forces centrifuges.
3. *La rotation à vitesse constante* : elle permet l'éjection du liquide en excès sous forme de gouttelettes et la diminution progressive de l'épaisseur du film. Plus la

vitesse et le temps de rotation sont importants plus l'épaisseur du film déposé sera mince. Cette phase peut durer d'une dizaine de secondes à plusieurs minutes.

4. *L'évaporation du solvant* : l'évaporation du solvant accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé (en réalité, l'évaporation a lieu pendant toutes les étapes précédentes).

2.3.2. Paramètres expérimentaux influant

L'optimisation des performances des dispositifs nécessite de déterminer l'effet de plusieurs paramètres du processus. Une épaisseur de film uniforme, sans vides et sans inhomogénéités permet d'améliorer l'uniformité des propriétés recherchées.

Des travaux sur la méthode de dépôt par la technique spin coating ont mis en évidence le rôle des principaux facteurs influant sur la qualité et l'épaisseur des films déposés [83].

Dans un modèle prenant en compte les paramètres entrant en jeu lors du dépôt, l'épaisseur du film est donnée par la relation suivante [84]:

$$h=c\left(\frac{3\eta e}{2\rho\omega^2}\right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Eq. 2.1}$$

où:

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

La force centrifuge induite par le mouvement de rotation tend à étendre le film sur la surface du substrat, alors que les forces de frottement intrinsèques au fluide tendent à maintenir sa cohésion. Ainsi, la vitesse de rotation ω utilisée durant le dépôt et la viscosité η de la solution initiale constituent les facteurs principaux de contrôle de l'épaisseur et de la qualité du film déposé.

Le taux de séchage durant le procédé de centrifugation est défini par la volatilité du solvant utilisé ainsi que de la température et l'humidité de l'air environnant. Ces deux derniers facteurs jouent un rôle important dans les propriétés des films minces. Il est très important que

l'écoulement d'air et ses turbulences associées au dessus du substrat soient minimales, ou au moins maintenus constants durant le spin coating.

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

2.3.3. Appareillage

Le dépôt des films par spin coating a été effectué à l'aide d'un appareillage réalisé au laboratoire présenté sur la photo en figure 2.6.

Un moteur à courant continu est piloté par un régulateur de vitesse; la vitesse de rotation est choisie grâce à un réglage approprié d'un potentiomètre.

La vitesse angulaire peut être réglée de quelques tours par minute à 3200 tr/min.

Le dépôt se fait à l'abri des poussières et en évitant toute vibration mécanique nuisible à l'homogénéité des films minces.

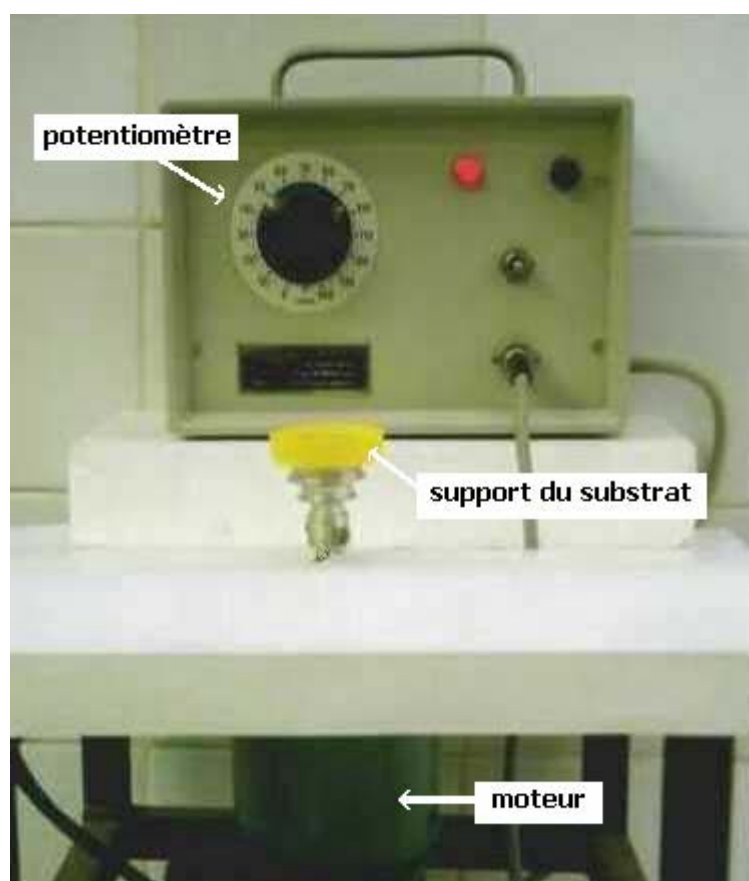


Fig. 2.6: Dispositif expérimental de dépôt des films minces.

2.4. Dépôt des films minces

Deux étapes préliminaires au dépôt des films de polystyrène sont le nettoyage des substrats et le broyage mécanique du dopant pour obtenir une poudre nanométrique.

La dispersion des nanoparticules dans la matrice polymère est ensuite effectuée en trois étapes. La première consiste en la dissolution du polymère dans le solvant; la deuxième étape, à préparer une suspension de nanocristaux du dopant (ZnS) à partir d'une solution colloïdale solvant/poudre de ZnS et la troisième, à obtenir la solution finale ZnS/PS/solvant utilisée pour le dépôt, par un mélange des deux premières solutions.

2.4.1. Nettoyage du substrat

La qualité des couches minces dépend de la propreté et de l'état de surface du substrat. Il faut éliminer toute trace de saletés qui gêneraient l'étalement homogène du matériau sur la surface du substrat. Il faut aussi vérifier que la surface du substrat ne comporte pas de défauts de planéité (rugosité). Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat et à son uniformité.

Les substrats subissent un nettoyage de décontamination de la surface qui se fait selon les étapes suivantes:

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

2.4.2. Broyage mécanique du ZnS

La poudre nanocristalline de ZnS destinée à être dispersée dans les films minces de polystyrène a été élaborée par broyage mécanique à billes. La poudre initiale de ZnS est introduite dans une enceinte cylindrique sous une atmosphère d'argon avec des billes en alumine. Le broyage est effectué à la température ambiante pendant 48 heures. Les collisions répétées des microcristaux de ZnS avec les billes et les parois de l'enceinte facilitent la fragmentation de ces microcristaux; on obtient alors une poudre nanocristalline.

2.4.3. Préparation de la solution colloïdale ZnS/solvant

Une quantité désirée de poudre nanocristalline du semi-conducteur ZnS est versée dans un tube à essai contenant du chloroforme. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. La solution est ensuite laissée au repos, pour assurer une séparation de la poudre brute : les particules les plus lourdes se déposent sous l'effet de la gravitation au fond du récipient.

La partie supérieure de cette solution, contenant les cristallites de plus faibles tailles, est récupérée pour le dopage.

2.4.4. Dissolution du polystyrène

Dans un flacon propre, on pèse une quantité de poudre de polystyrène déterminée, puis on y verse un volume assez grand de chloroforme pour que la concentration dépasse le seuil de solubilité. Pour augmenter la vitesse de dissolution on place le récipient dans un bain thermostaté à 50°C. On maintient le mélange sous agitation afin d'assurer une dissolution complète du polymère et ainsi obtenir une solution homogène.

Une partie de cette solution est utilisée pour l'élaboration des films non dopés qui serviront d'échantillons témoins.

2.4.5. Préparation de la solution de polystyrène dopé

La solution finale ZnS/PS/solvant utilisée pour le dépôt des films minces est obtenue par mélange des deux solutions précédentes polystyrène/solvant et ZnS/solvant dans des proportions bien définies.

Les concentrations en polymère dans le chloroforme sont choisies de façon à obtenir des solutions présentant des viscosités compatibles pour le dépôt des films par la technique spin coating. Dans notre étude, on a travaillé avec une concentration de 20 mg/ml.

La concentration massique des nanocristaux de ZnS dans la matrice hôte déterminée en utilisant les masses de nanocristaux et de polymère utilisées pour la réalisation d'un volume précis de solution est de l'ordre de 2 à 5%.

Du fait de ces faibles concentrations, l'influence du ZnS sur les propriétés rhéologiques de la solution est limitée; c'est la concentration en polymère par rapport au solvant qui régit la viscosité du mélange final.

Le mélange résultant est maintenu sous agitation à 50°C pour obtenir une solution homogène.

2.4.6. Elaboration des films minces de polystyrène pur et dopé

L'obtention de films de bonne qualité optique a nécessité une optimisation des conditions d'élaboration (viscosité et vitesse). Les dépôts ont été réalisés après un temps de vieillissement convenable de la solution c'est à dire lorsque celle-ci a atteint une viscosité adéquate.

Les films ont été déposés à température ambiante et à la pression atmosphérique. Les conditions de dépôt sont les suivantes:

- vitesse de rotation de l'ordre de 3000 tr/min;
- durée de rotation : 20 s.

Le dépôt du polystyrène se fait à la tournette. On dépose au centre du substrat une goutte de la solution, la rotation du substrat est enclenchée immédiatement. Si on tarde à lancer la rotation du substrat, la goutte risque de sécher en partie et de laisser sa trace sur la surface du substrat, ce qui engendre une inhomogénéité.

2.4.7. Traitement thermique

Une dernière opération de séchage consiste à porter le film à une température proche de sa température de transition vitreuse (30 minutes à 90°C). Cette opération permet l'évaporation totale des traces de solvant encore présentes dans le polymère et d'homogénéiser la structure du film alors ramolli.

La figure 2.7 présente des photographies d'un échantillon témoin de polystyrène pur (a) et d'un échantillon de polystyrène dopé PS/ZnS (b).



Fig. 2.7: Photographies de deux échantillons (a:PS pur, b:PS/ZnS)

On remarque la transparence de l'échantillon de polystyrène pur et la couleur blanchâtre, de l'échantillon dopé, due à l'incorporation des cristallites de ZnS.

3. CARACTÉRISATION STRUCTURALE

3.1. Introduction

La plupart des méthodes non destructives d'analyse de surface font appel à l'excitation de cette surface par un projectile d'énergie précise et à l'analyse des émissions en résultant, caractéristiques des atomes émetteurs. Le spectre d'énergie émis permet en général d'identifier les atomes émetteurs, tandis que les intensités relatives conduisent au rapport de composition de la zone superficielle examinée.

Les nanomatériaux sont des "objets" dont les caractérisations structurale et physico-chimique réclament à la fois des moyens classiques mais aussi des techniques spécifiques adaptées à leurs tailles.

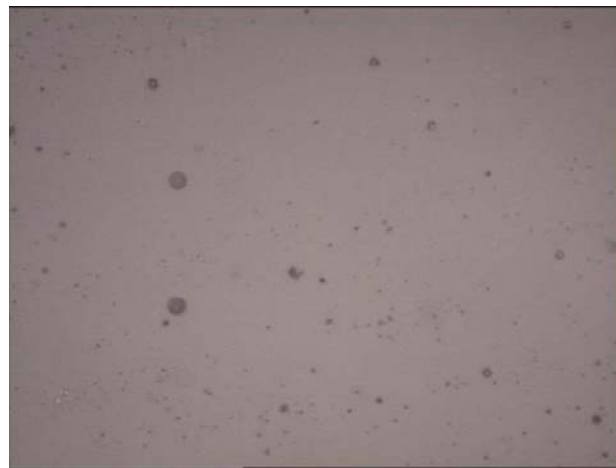
Les échantillons élaborés ont fait l'objet d'une étude structurale en utilisant la diffraction des rayons X. qui est une technique largement utilisée pour déterminer l'arrangement des atomes et la taille des nanocristaux.

Les méthodes d'analyse par rayons X font intervenir une profondeur de pénétration des rayons X comprise entre le micromètre et le millimètre. Du fait de la faible épaisseur des films minces, la technique de la diffraction des rayons X manque de sensibilité.

3.2. Visualisation des échantillons

Nous avons utilisé un microscope optique en réflexion pour visualiser les échantillons; un microscope optique présente la limitation qui est, qu'il ne permet pas d'estimer la taille des cristallites de ZnS car elles sont trop petites.

Les images des films sont présentées sur la figure 3.1. Le coefficient de grossissement du microscope optique est de 100 sur les deux images.



(a) PS pur



(b) PS/ZnS

Fig. 3.1: Images obtenues au microscope optique en réflexion des films minces (le grossissement est de 100; conditions de dépôt: 3000tr/min, 20s)

On peut voir sur la figure 3.1.a, l'image de la surface d'un film mince de polystyrène pur. Il y a des tâches sombres qui semblent être des trous sur la surface des films; ces trous sont relativement peu nombreux, ce qui reflète de la bonne homogénéité des films.

On peut distinguer clairement en blanc sur la figure 3.1.b, les cristallites, des trous de la matrice. On peut constater que les cristallites sont distribuées sur toute la surface (il n'y a pas de vide) de façon non homogène; on remarque aussi une dispersion en taille.

La distance moyenne entre les particules est petite; cela confirme la présence d'une quantité non négligeable de cristallites dispersées dans les films. Il est possible que des cristallites enterrées profondément ne puissent être vues.

3.3. Diffraction des rayons X

3.3.1. Principe

La figure 3.2 montre le schéma de principe d'un diffractomètre qui est composé essentiellement d'un générateur de rayons X, d'un goniomètre permettant l'orientation de l'échantillon, d'un détecteur et d'une chaîne électronique pour l'amplification et l'enregistrement.

Le signal de diffraction enregistré $I(2\theta)$ est formé d'une série de raies correspondant aux réflexions des plans (hkl). Le diagramme ainsi obtenu, constitue une empreinte des espèces constituant l'échantillon.

L'identification des phases existantes est effectuée par comparaison des pics du spectre aux fiches de la base de données ICDD (International Center for Diffraction Data).

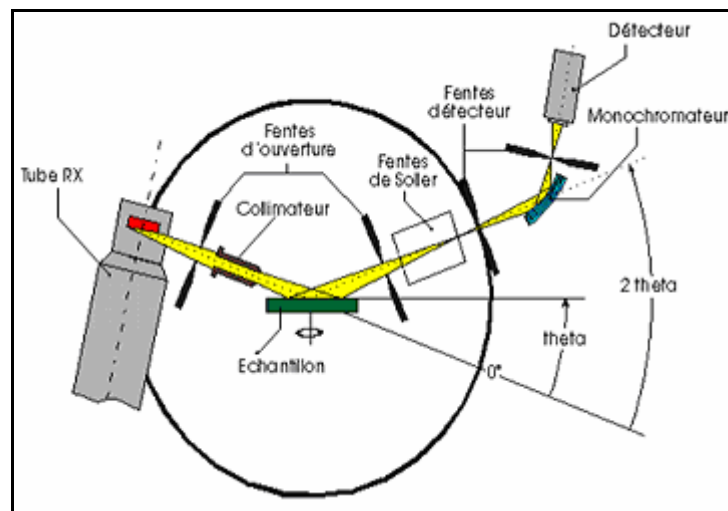


Fig. 3.2: Principe de la diffraction des rayons X

A partir des raies de diffraction, il est possible de déterminer la structure cristallographique des cristallites de ZnS. La position des raies est en effet reliée aux distances inter-réticulaires par la relation de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda$$

où :

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

d_{hkl} est la distance entre les plans réticulaires diffractant;

θ est l'angle d'incidence des rayons X;

n est l'ordre de la réflexion.

Les spectres de diffraction X ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre du type Bruker D8-Advanced. Le rayonnement X utilisé provient de l'émission K_{α} d'une anticathode de cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ filtrée par un monochromateur en graphite. Les spectres ont été enregistrés avec une alimentation de 35 kV et 30 mA.

3.3.2. Spectre de diffraction X de la poudre utilisée

Le spectre de diffraction de rayons X de la poudre de ZnS, obtenue par broyage mécanique, utilisée pour le dopage du polystyrène est représenté en figure 3.3. Le spectre a été enregistré sur l'intervalle 2θ allant de 20° à 120° .

Les pics de diffraction du spectre obtenu sont situés à des positions comparables à celles indiquées sur la fiche n° 36-1450 (tableau 3.1) de la base de donnée JCPDS-ICDD (Joint Committee of Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data) (PCPDFWIN version 1.30 (1997)). On retrouve l'ensemble des pics de diffraction de la poudre avec cette fiche.

La poudre de ZnS obtenue par broyage mécanique présente donc une structure hexagonale avec les paramètres de maille $a = 3,82 \text{ \AA}$ et $c = 6,257 \text{ \AA}$, et son groupe d'espace est $P6_{3mc}$ (n°186).

La bonne résolution des pics témoigne de la bonne qualité des cristallites. La largeur des pics de diffraction nous renseigne sur la faible taille de ces cristallites.

Les rapports entre les intensités des raies sont modifiés par rapport à ceux de la fiche, on peut expliquer cela par une orientation préférentielle des grains en raison de leur morphologie.

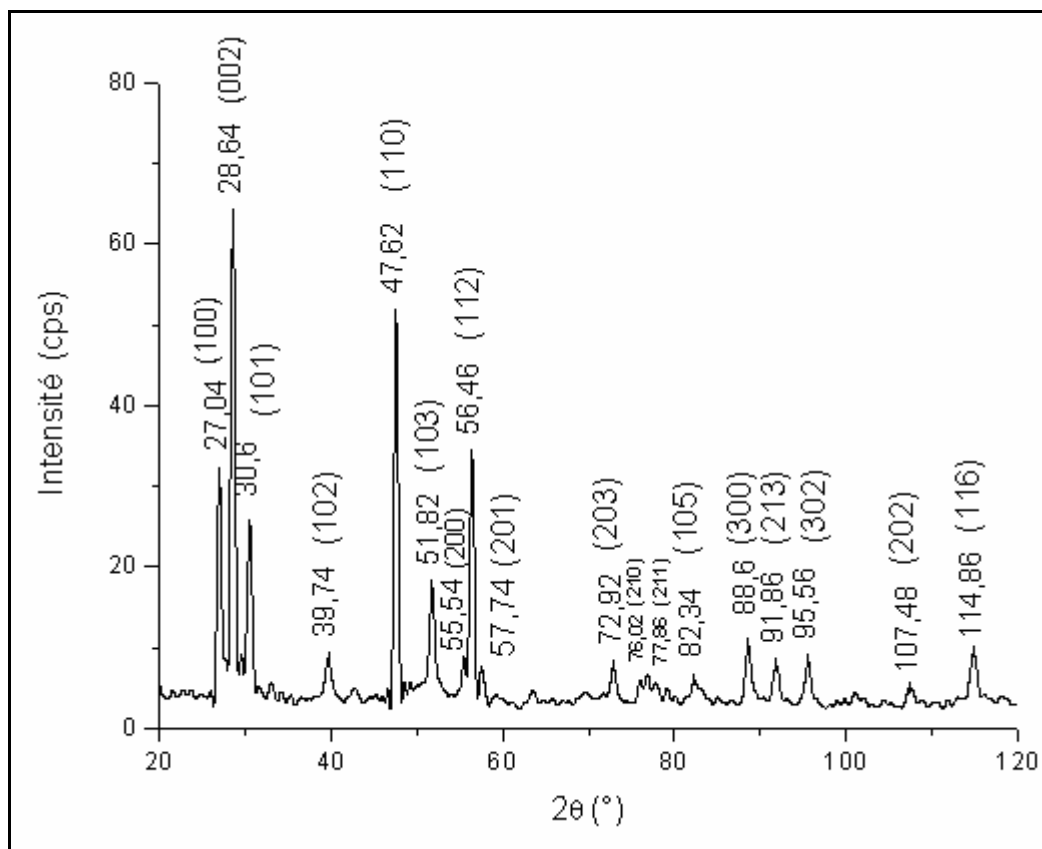


Fig. 3.3: Diagramme de diffraction de rayons X de la poudre de ZnS (35kV/30mA)

36-1450	Quality: *	Zn S
CAS Number:	1314-98-3	Zinc Sulfide
Molecular Weight:	97.44	Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 77 (1986)
Volume[CD]:	79.12	
Dx: 4.090	Dm: 4.090	
S.G.: P63mc (186)		
Cell Parameters:		
a 3.820	b	c 6.257
α	β	γ
SS/FOM: F30=164(.0054, 34)		
I/lor:		
Rad: CuKα1		
Lambda: 1.5405981		
Filter: Graph		
d-sp: diffractometer		
Mineral Name:		
Wurtzite-2H, syn		

2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l
26.904	100	1	0	0	65.974	<1	1	0	4	100.95	7	2	0	5
28.490	84	0	0	2	72.899	15	2	0	3	101.45	2	1	0	6
30.516	87	1	0	1	76.003	6	2	1	0	107.42	5	2	2	0
39.595	28	1	0	2	77.786	9	2	1	1	114.07	2	3	1	0
47.542	81	1	1	0	79.017	2	1	1	4	114.53	5	1	1	6
51.755	54	1	0	3	82.260	11	1	0	5	114.89	6	2	2	2
55.478	11	2	0	0	83.058	6	2	1	2	115.98	2	3	1	1
56.369	47	1	1	2	88.540	9	3	0	0	117.34	<1	3	0	4
57.557	12	2	0	1	91.753	15	2	1	3	121.01	8	2	1	5
58.983	2	0	0	4	95.186	3	0	0	6	121.92	3	3	1	2
63.532	6	2	0	2	95.494	10	3	0	2					

Tab. 3.1: fiche ICDD n° 36-1450 du ZnS

3.3.3. Spectre de diffraction d'un film mince de polystyrène pur

La figure 3.4 représente le diagramme de diffraction de rayons X d'un film mince de polystyrène pur. Ce spectre ne présente aucun pic de diffraction et témoigne du caractère amorphe de la matrice.

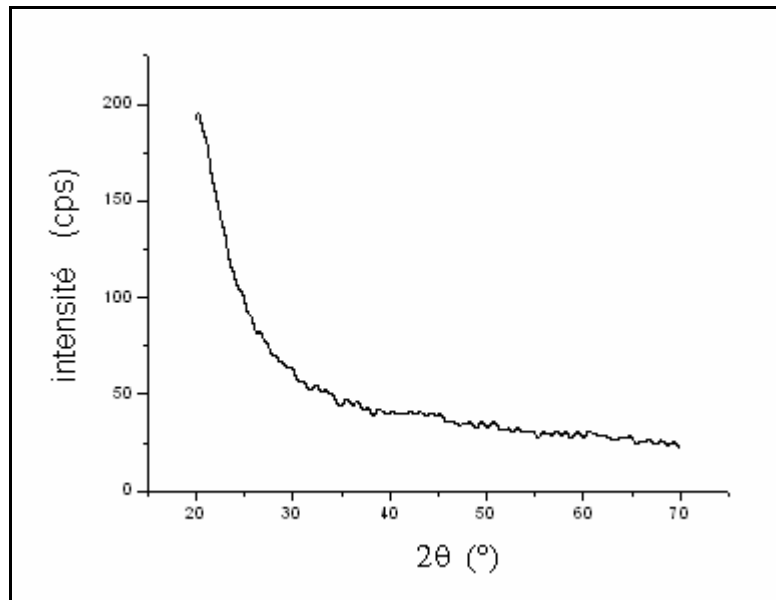


Fig. 3.4: Diagramme de diffraction des rayons X du polystyrène pur (35 kV/30 mA).

3.3.4. Spectre de diffraction d'un film mince de polystyrène dopé par des cristallites de ZnS

Le diagramme de diffraction de rayons X obtenu à partir d'un film mince amorphe de polystyrène dopé par des cristallites de ZnS pour l'intervalle angulaire $2\theta = 20^\circ$ à 60° est représenté sur la figure 3.5.

On peut distinguer sur ce spectre six pics, dont certains d'intensité relativement faible, situés aux positions $2\theta = 27.22^\circ$, $2\theta = 28.82^\circ$, $2\theta = 30.76^\circ$, $2\theta = 47.86^\circ$, $2\theta = 52.06^\circ$ et $2\theta = 56.72^\circ$. D'après la fiche ICDD n° 36-1452 du ZnS de structure hexagonale (tableau 3.1), ces pics sont attribués aux plans cristallographiques (100), (002), (101), (110), (103) et (112).

L'effet le plus évident sur le profil de diffraction est la disparition de tous les pics au delà de $2\theta = 60^\circ$ car le volume diffractant est plus faible;

La présence de plusieurs pics signifie une orientation aléatoire des cristallites; on note toutefois la plus grande intensité pour le pic (002), cette direction est donc privilégiée.

Il n'y a pas d'apparition de nouveaux pics par rapport au spectre de la poudre utilisée; cela indique que les cristallites de ZnS n'ont pas réagi chimiquement avec la matrice pendant l'élaboration des films.

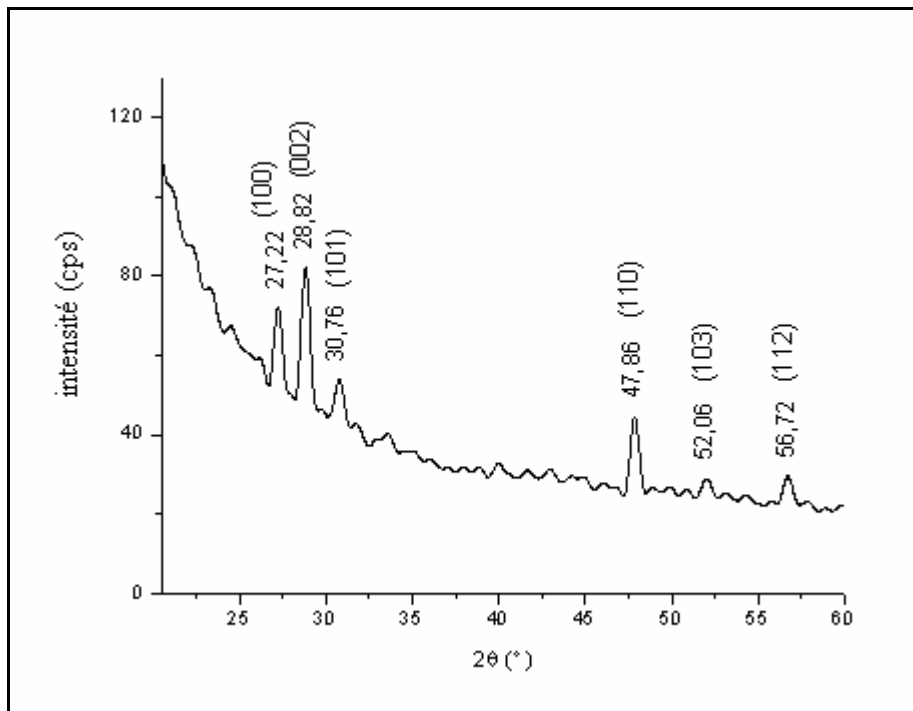


Fig. 3.5: Diagramme de diffraction de rayons X d'un film mince de polystyrène dopé par des cristallites de ZnS (35 kV/30 mA).

On remarque un décalage, des positions des pics de diffraction, par rapport à celles rapportées dans la fiche ICDD n° 36-1452 du ZnS, qui varie de 0,24° à 0,35°; ce décalage est probablement dû à la contraction des paramètres de la maille induite par la très faible taille des cristallites.

3.3.5. Détermination de la taille des cristallites

La taille moyenne des cristallites a été estimée en utilisant la formule de Scherrer qui donne l'élargissement des pics de diffraction des rayons X, pour les raies du spectre:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\Delta(2\theta)\cos 2\theta} \quad \text{Eq. 3.1}$$

- où: D est le diamètre moyen des cristallites;
 λ est la longueur d'onde des rayons X utilisés;
 $\Delta(2\theta)$ est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction;
 2θ est l'angle de Bragg du pic de diffraction.

Les résultats sont rapportés dans le tableau 3.2 :

2θ (°)	$\Delta(2\theta)$ (°)	Taille moyenne (nm)
27.22	0.469	19.00
28.82	0.511	17.95
30.73	0.583	15.84
47.86	0.525	23.31
52.02	0.584	22.10
56.72	0.526	27.49

Tab. 3.2: Valeurs des tailles des cristallites de ZnS

Les tailles estimées des particules sont comprises entre 15,8 nm et 27,5 nm.

3.4. Conclusion

Le diagramme de diffraction du polystyrène pur ne présente aucun pic de diffraction, ce qui indique qu'il est amorphe.

Les diagrammes des films minces de polystyrène dopé par les cristallites du semi-conducteur ZnS font apparaître des pics de diffraction de faible intensité; ce qui témoigne des faibles concentrations de cristallites dans la matrice hôte.

Ces pics ont une largeur à mi-hauteur relativement importante qui est caractéristique de la très faible taille des cristallites de dopage.

Les cristallites de ZnS présentent une orientation aléatoire des cristallites avec une direction privilégiée selon (002).

4. CARACTÉRISATION OPTIQUE

4.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la caractérisation optique des nanocristaux de ZnS incorporés dans la matrice de polystyrène par les techniques de spectroscopie d'absorption optique dans le domaine UV-visible et de spectroscopie de photoluminescence (PL).

4.2. Spectroscopie d'absorption optique

La méthode la plus simple et la plus rapide à mettre en œuvre pour caractériser un film mince contenant des nanoparticules d'un semi-conducteur est la spectroscopie d'absorption UV-visible qui renseigne sur la quantité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde; elle permet la détermination des bandes d'absorption de l'échantillon.

Cette technique permet, tout d'abord, de vérifier la présence des nanocristaux dans le film mince puisqu'ils possèdent des niveaux d'énergie discrets; ce qui se traduit par la présence de pics d'absorption sur le spectre. La position des pics d'absorption donne ensuite l'énergie des niveaux excités. La forme et la largeur de ces pics nous renseignent sur la dispersion en taille des nanoparticules.

4.2.1. Principe

Les quatre éléments essentiels constituant un spectrophotomètre UV-visible sont rappelés sur la figure 4.1 :

- la source de rayonnement constituée en général par deux lampes, l'une à décharge (deutérium) pour émettre dans l'ultraviolet (190-360 nm) et l'autre à filament de tungstène pour le domaine visible (360-800 nm). La gamme de mesure est atteinte par une simple commutation de source.
- un monochromateur dont le rôle est d'isoler le rayonnement sur lequel se fait la mesure qui est constitué par des lentilles convergentes et un réseau de diffraction.
- une chambre noire qui contient l'échantillon à caractériser et la référence.
- un détecteur (photodiode et photomultiplicateur)

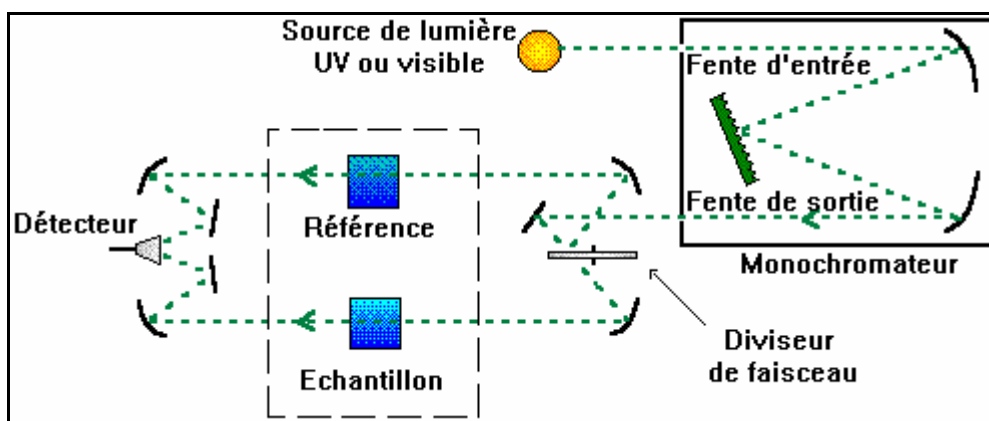


Fig. 4.1: Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-visible à double faisceau

Les mesures d'absorption optique ont été effectuées à température ambiante en utilisant un spectrophotomètre du type SHIMADZU UV3101 PC à double faisceau dont la gamme spectrale s'étend de 190 nm (U.V) à 3200 nm (proche IR). Les mesures ont été réalisées avec un pas de balayage de 0,5 nm.

4.2.2. Spectre d'absorption optique d'un film mince de polystyrène pur

Les figures 4.2 (a et b) représentent le spectre d'absorption optique, respectivement en longueur d'onde et en énergie, d'un film mince de polystyrène pur.

On remarque sur ce spectre l'absence de processus d'absorption lorsque l'énergie de l'onde électromagnétique incidente est trop faible ($< 3,2$ eV) ou lorsque la longueur d'onde est plus grande que 400 nm. La matrice est donc transparente dans la gamme du visible.

On observe une légère absorption dans le domaine 390 - 300 nm (3,18 - 4,13 eV) qui est probablement due aux défauts présents dans le polystyrène ou introduits pendant l'élaboration.

Le spectre comporte deux pics d'absorption situés à 292 nm (4,25 eV) et 282,5 nm (4,39eV) qui sont le résultat d'une activité de la matrice. Ils pourraient être dus à des pores présents dans le polystyrène. Le spectre présente un bord d'absorption abrupt dans l'ultraviolet vers 275 nm.

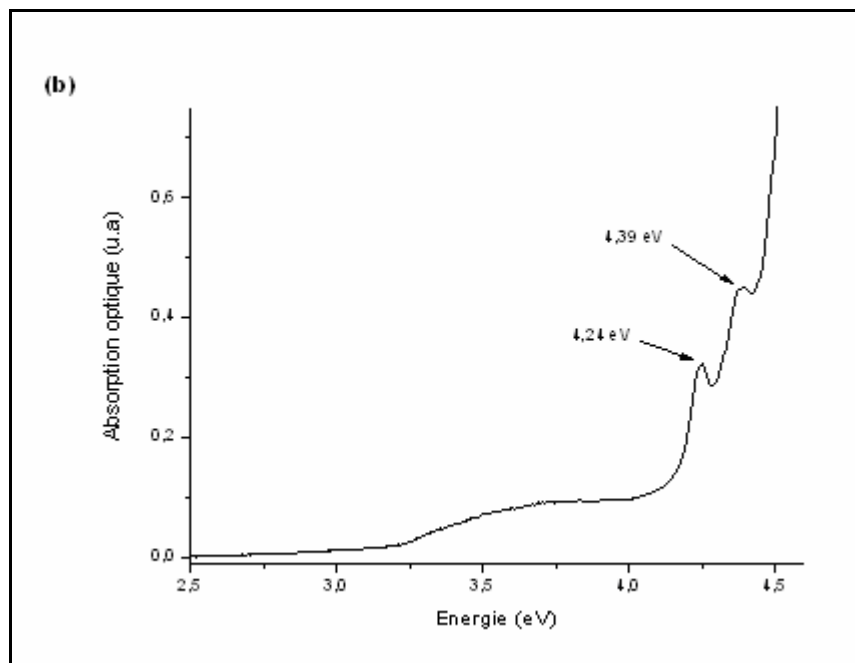
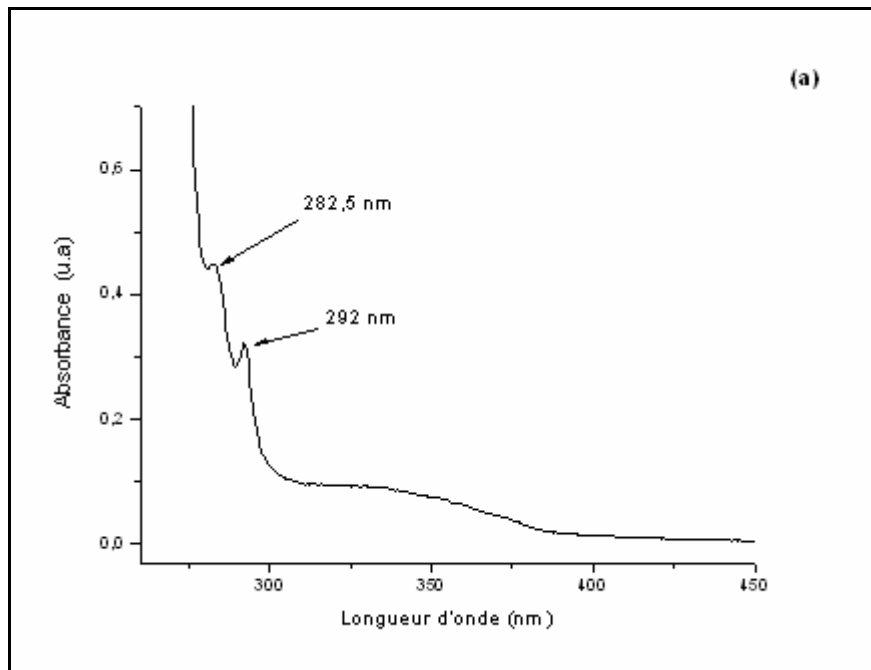


Fig. 4.2.: Spectre d'absorption optique d'un film mince de polystyrène pur

a: en fonction de la longueur d'onde

b: en fonction de l'énergie

La valeur du gap optique du polystyrène calculée par la méthode de la dérivée seconde est de 4,58 eV (figure 4.3). Ce résultat est en accord avec celui trouvé par Zhao et al. [85]. Cette valeur indique que le polystyrène constitue un milieu transparent dans le visible et le proche ultraviolet et, est donc favorable pour la dispersion de nanocristaux semi-conducteurs en vue d'étudier les propriétés optiques dans ce domaine.

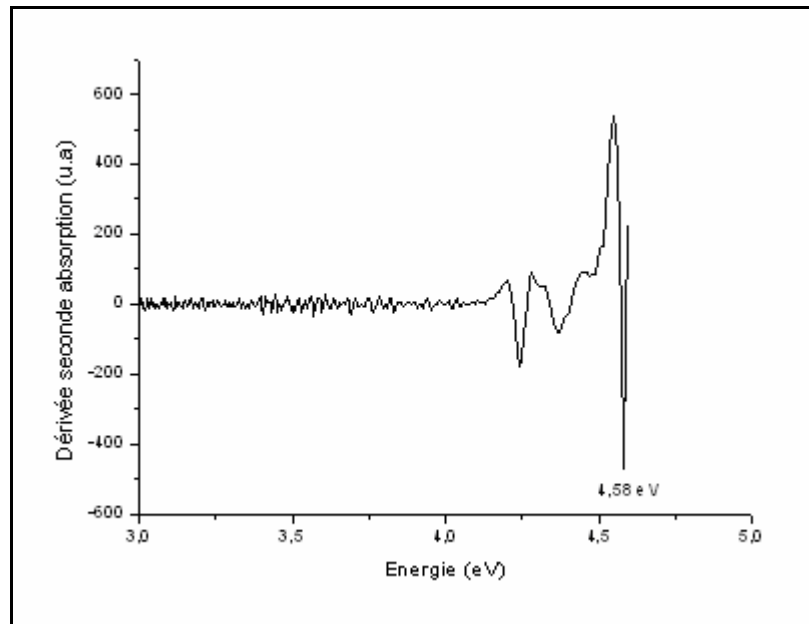


Fig. 4.3: Gap optique du polystyrène pur déterminé par la méthode de la dérivée seconde.

4.2.3. Spectre d'absorption optique d'un film mince de polystyrène dopé par des cristallites de ZnS

Les figures 4.4 (a et b) représentent le spectre d'absorption optique, respectivement en longueur d'onde et en énergie, d'un film mince de polystyrène dans lequel sont dispersées des cristallites de ZnS.

L'encart de la figure 4.4.a montre une légère absorption dans le domaine 520 nm (2,4 eV)–380 nm (3,2 eV) qui est due à des défauts présents dans le film.

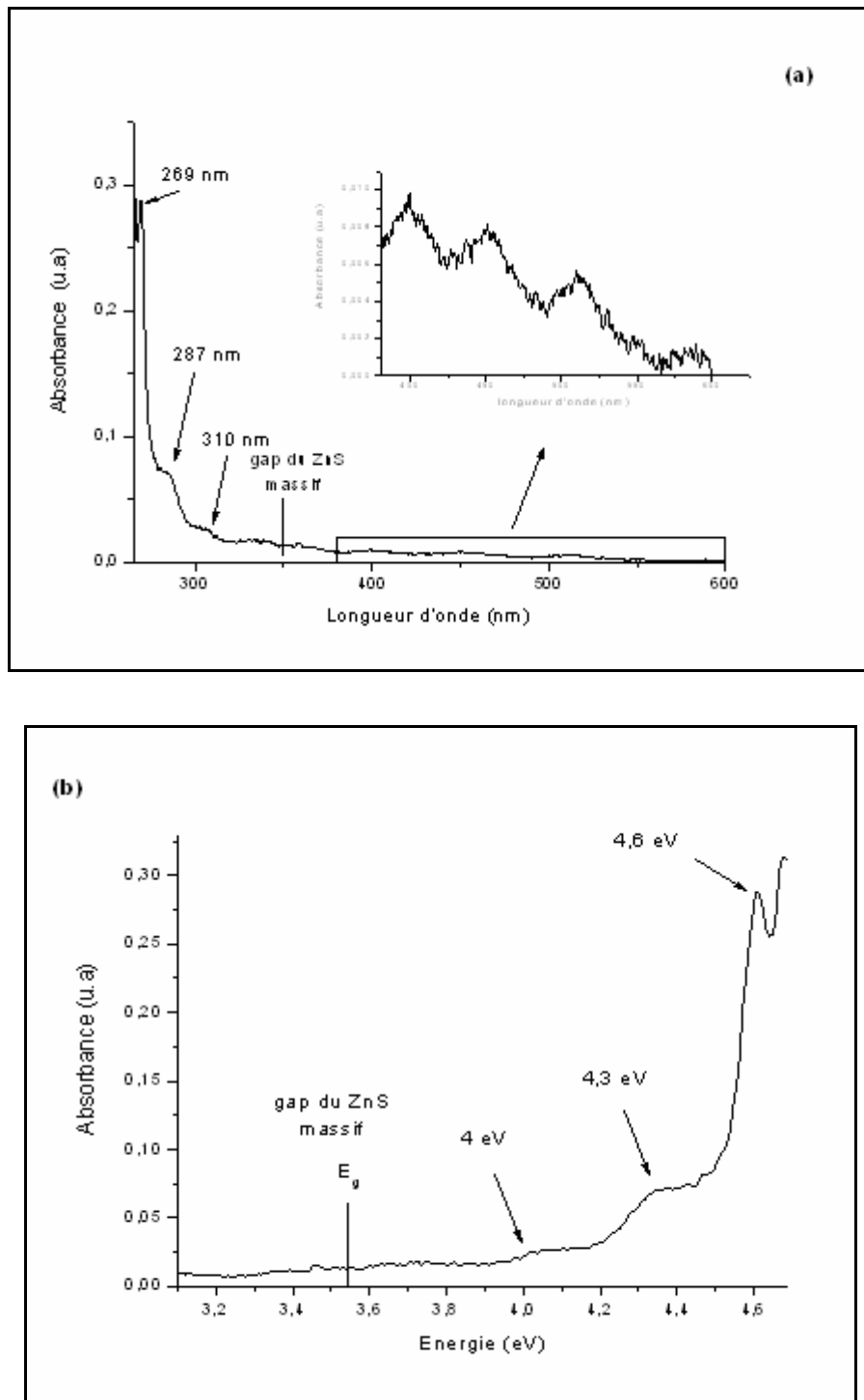


Fig. 4.4.: Spectre d'absorption d'un film mince de polystyrène dopé par des cristallites de ZnS

a: en fonction de la longueur d'onde

b: en fonction de l'énergie

Un faible seuil d'absorption est observé au voisinage de 310 nm (4 eV). Une augmentation significative de l'absorption optique est remarquée à partir de 300 nm (4,2 eV) avec l'apparition d'un épaulement assez large s'étalant sur l'intervalle 277-295 nm (autour de 4,3 eV). Cet épaulement révèle la présence de cristallites de ZnS dans la matrice de polystyrène. La largeur de l'épaulement témoigne de la dispersion en taille des cristallites. Cet épaulement résulte de la superposition de pics correspondant à différentes tailles de cristallites de dopage.

Dans le domaine de l'ultraviolet, on observe un pic d'absorption en 269nm (4,6 eV) qui est probablement dû à la création d'excitons dans les cristallites de ZnS.

Le gap optique des nanocristaux de ZnS, déterminé par la méthode de la dérivée seconde est estimé à 3,97 eV (figure 4.5).

Cette valeur du gap est supérieure à celle du cristal massif (3,54 eV); il y a un décalage de 0.43 eV vers les grandes énergies (blue shift). Cette augmentation de l'énergie du gap est due au confinement quantique induit par la très faible taille des cristallites.

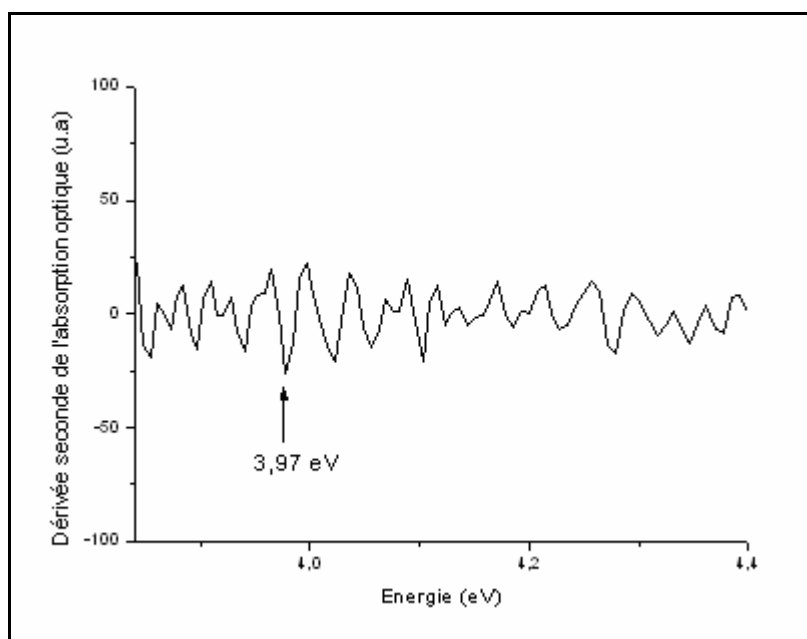


Fig. 4.5: Gap optique des cristallites de ZnS déterminé par la méthode de la dérivée seconde

4.3. Estimation de la taille des cristallites de ZnS

On peut estimer la taille des cristallites en utilisant l'équation 1.7 qui lie l'énergie du gap et la taille des cristallites dans le modèle de la masse effective :

$$E(R) = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.786e^2}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0 R} \quad \text{Eq. 4.1}$$

où :

R est le rayon moyen des cristallites de ZnS, supposées sphériques;

E(R) est l'énergie de gap (3.97 eV);

E_g est la largeur de la bande interdite du ZnS à l'état massif (3,54 eV);

μ est la masse réduite de l'exciton, pour le ZnS, $m_e^* = 0,34$, $m_h^* = 0,23$ [86];

ε_r est la constante diélectrique relative du ZnS à l'état massif, ε_r = 9,6 [87].

Dans notre cas, cette relation devient :

$$3.97 = 3.54 + \frac{2.74}{R^2} - \frac{0.27}{R} \quad \text{Eq. 4.2}$$

On trouve un rayon de 2.23 nm pour les nanocristaux de ZnS. Cette valeur de taille moyenne est proche de celle du rayon de Bohr du cristal massif de ZnS; on peut donc conclure que les cristallites de ZnS dispersées dans la matrice de polystyrène sont dans un régime de confinement intermédiaire.

La valeur moyenne de taille des cristallites trouvée à partir du spectre de l'absorption UV-visible n'est pas en accord avec celle calculée à partir du spectre de la diffraction des rayons X; cet écart pourrait être expliqué par le fait que les cristallites ne seraient pas sphériques comme le suppose le modèle de la masse effective. Les tailles déterminées par les deux méthodes (formule de Scherrer et modèle de la masse effective) se situent dans le domaine nanométrique.

4.4. Spectroscopie de photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence (PL) est une puissante technique optique, non destructive, très intéressante pour la caractérisation des semi-conducteurs. Elle permet d'étudier la distribution en énergie des photons émis par les nanocristaux dispersés dans la matrice, c'est à dire de donner accès aux différents mécanismes de recombinaison qui sont mis en jeu.

L'analyse de la PL en fonction de la température et de la puissance d'excitation sont des études qui aident à identifier les différents mécanismes de recombinaison de porteurs excités tels que la recombinaison en bords de bande, les excitons, les niveaux d'impuretés ou encore les états énergétiques des défauts [88].

4.4.1. Principe

Cette technique consiste à exciter un échantillon avec une source lumineuse suffisamment énergétique (UV) qui génère des photons d'énergie fixe, et à mesurer la variation de l'intensité de la luminescence émise par l'échantillon lors de la désexcitation en fonction de l'énergie de détection.

La figure 4.6 représente le dispositif expérimental de la photoluminescence.

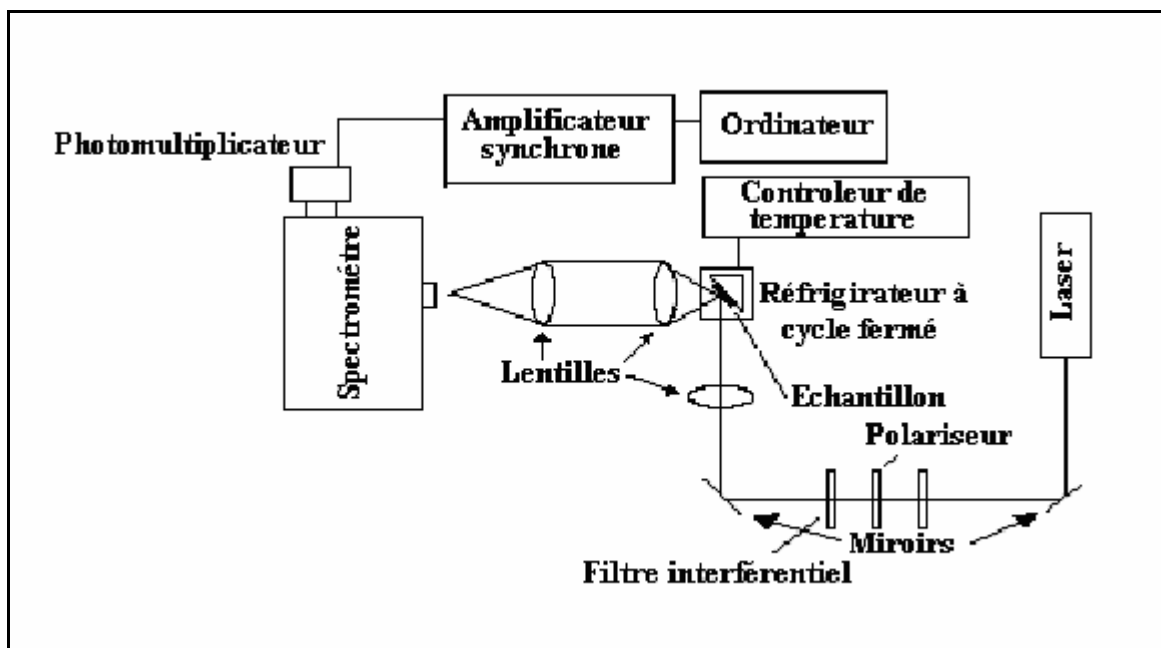


Fig. 4.6: Schéma de principe du dispositif de spectroscopie de photoluminescence.

Les spectres de photoluminescence des films minces ont été enregistrés à température ambiante à l'aide d'un spectromètre de luminescence de type Perkin-Elmer LS 50B.

L'excitation des échantillons a été faite en utilisant une lumière UV provenant d'une lampe à xénon filtrée à 325 nm (3,8 eV). Les spectres ont été enregistrés entre 350 et 600 nm.

4.4.2. Spectre de photoluminescence d'un film mince de polystyrène pur

Les figures 4.7 (a et b) représentent le spectre de la photoluminescence d'un film mince de polystyrène pur, respectivement en fonction de la longueur d'onde et de l'énergie.

On remarque que l'activité du polystyrène dans le visible et le proche ultraviolet est faible.

4.4.3. Spectre de photoluminescence d'un film mince de PS dopé par des cristallites de ZnS

Les figures 4.8 (a et b) représentent le spectre de photoluminescence d'un film mince de polystyrène dopé par des cristallites de ZnS, respectivement en fonction de la longueur d'onde et de l'énergie.

Le spectre d'émission de PL est formé d'une large bande qui s'étale du proche UV, de 350 nm (2,2 eV) jusqu'au visible à 550 nm (3,5 eV); il présente un maximum en 440 nm (2,82 eV); l'asymétrie de la courbe implique une superposition de plusieurs bandes d'émission. Il y a deux pics bien définis en 440 nm (2,82 eV) et 522 nm (2,37 eV) et deux autres moins bien résolus en 468 nm (2,65 eV) et 387 nm (3,21 eV); il y a également un épaulement en 408 nm (3,04 eV).

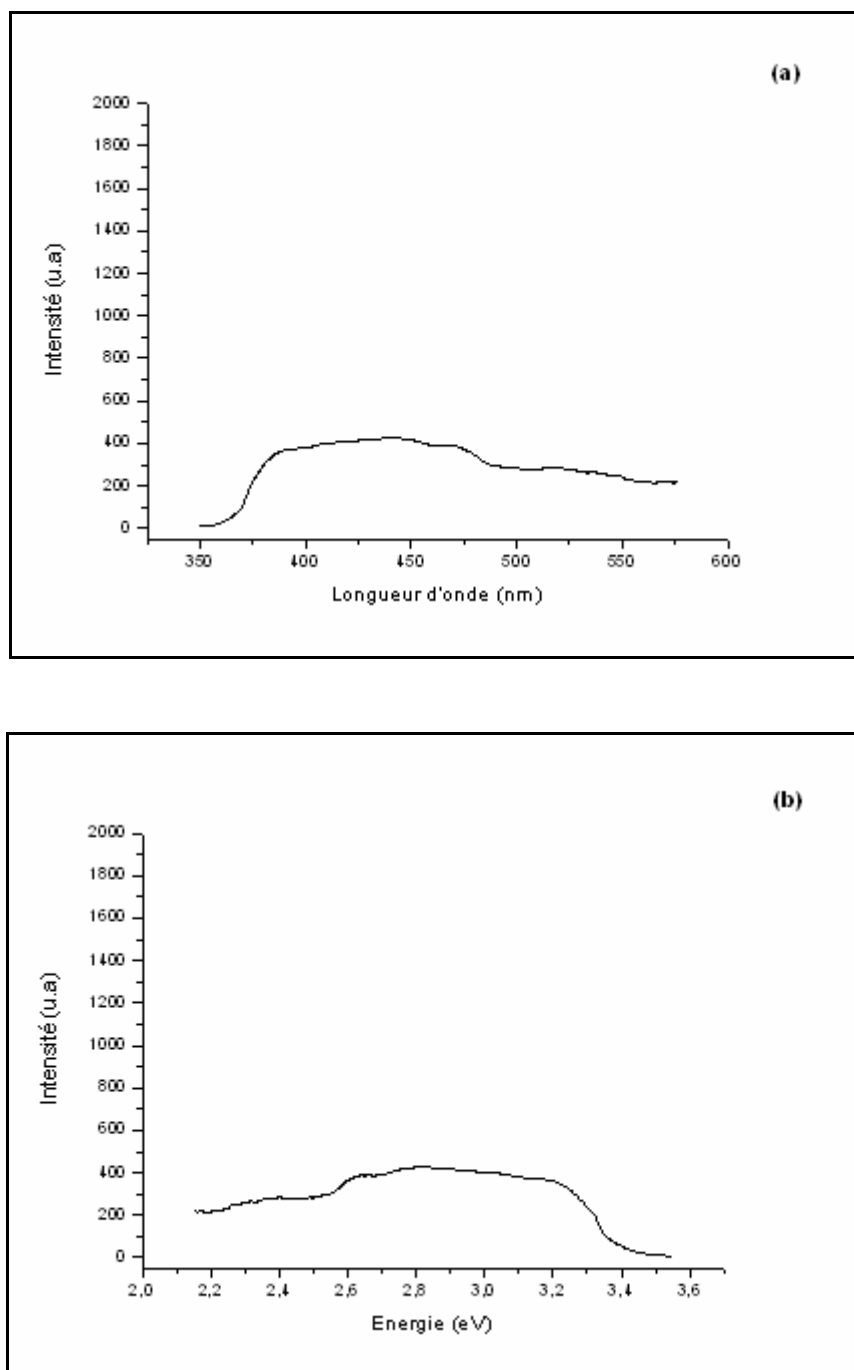


Fig. 4.7.: Spectre de photoluminescence d'un film mince de polystyrène ($\lambda_{exc}= 325nm$)

a: en fonction de la longueur d' onde

b: en fonction de l'énergie

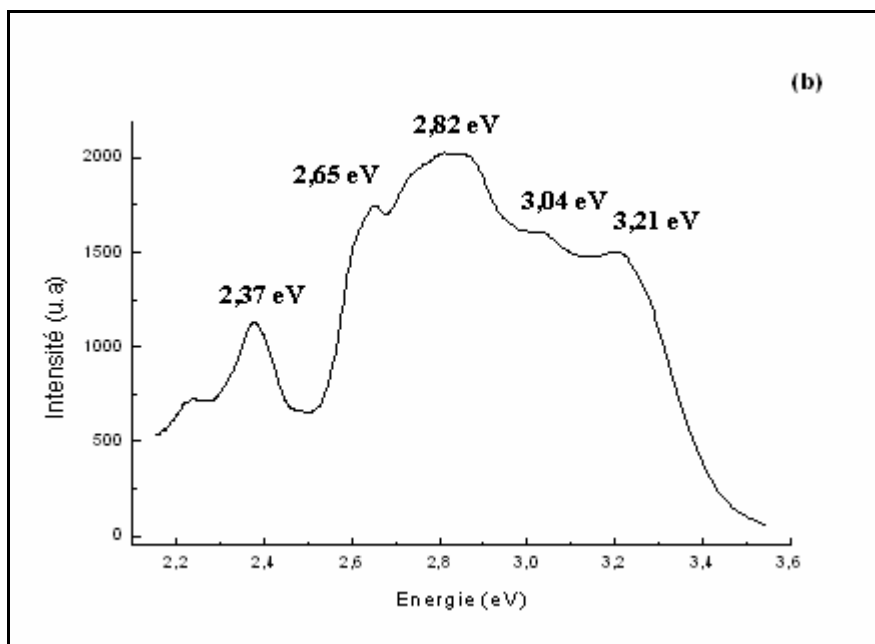
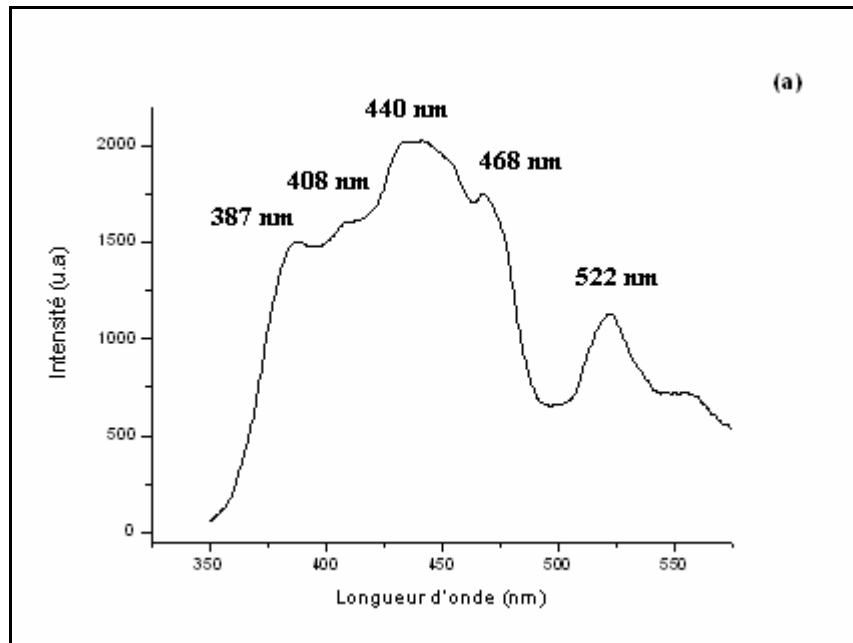


Fig. 4.8.: Spectre de photoluminescence d'un film mince de polystyrène dopé par des cristallites de ZnS ($\lambda_{exc} = 325 \text{ nm}$)

a: en fonction de la longueur d'onde

b: en fonction de l'énergie.

En comparant les deux spectres (figure 4.9) on peut déduire que l'activité optique du polystyrène pur est négligeable devant celle des cristallites de ZnS.

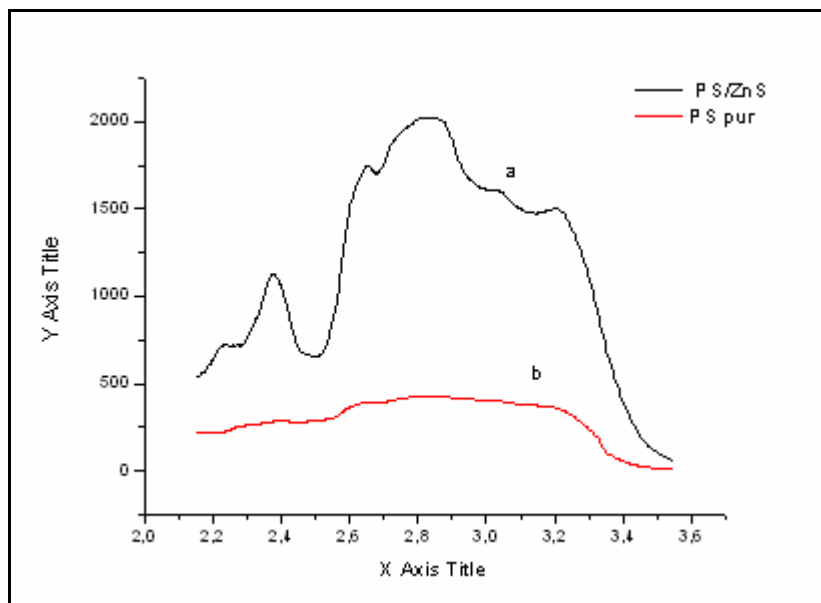


Fig. 4.9: Spectres de photoluminescence: a- polystyrène dopé par des cristallites de ZnS, b- polystyrène pur.

Un ajustement gaussien multi-pics de la courbe expérimentale (en noir, sur la figure 4.10) de photoluminescence des nanocristaux de ZnS dispersés dans la matrice de polystyrène, a été utilisé pour la déconvolution des bandes d'émission.

La déconvolution du spectre de PL illustrée en figure 4.10, permet d'identifier clairement cinq bandes lumineuses dont les paramètres sont rapportés dans le tableau 4.1. La courbe en rouge est la somme des cinq courbes gaussiennes d'ajustement.

Le calcul de déconvolution a été réalisé à l'aide du logiciel Origin Lab 7.0.

On remarque l'absence de la bande d'émission autour de 4 eV (valeur du gap) qui aurait pu être attribuée à la recombinaison directe des excitons (émission de bord de bande).

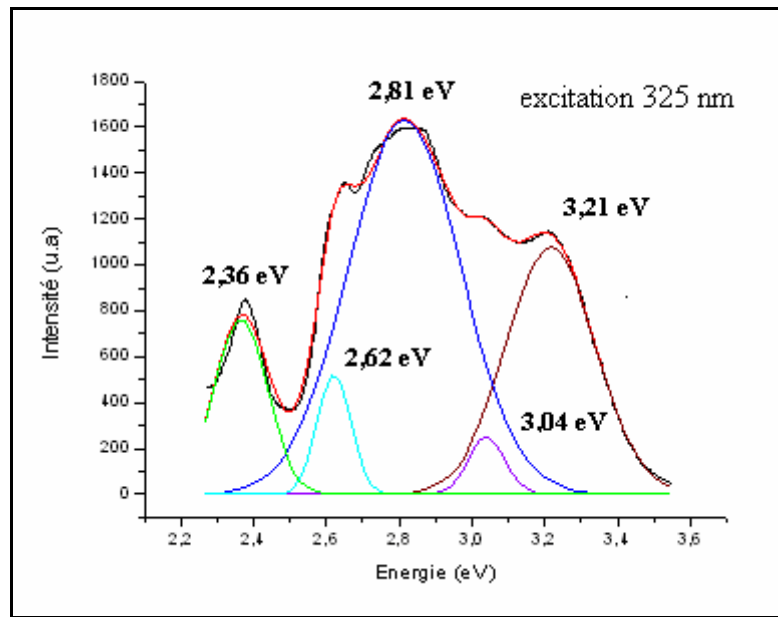


Fig. 4.10: Déconvolution par des gaussiennes du spectre de PL du PS/ZnS.

	Bande I	Bande II	Bande III	Bande IV	Bande V
E_{pic} (eV)	3.216	3.040	2.814	2.620	2.364
λ_{pic} (nm)	385,88	408,22	441	473,66	524,95
FWHM (meV)	245,51	101,58	309,72	90,97	144,47
Aire (%)	27,7	2,7	53	5	11,6

Tab. 4.1 : Positions, FWHM et surfaces des bandes de luminescence

FWHM (full width at half maximum): largeur à mi-hauteur.

Les pics de PL apparaissent à des énergies inférieures au gap: les bandes correspondantes peuvent être attribuées à des transitions à partir de niveaux d'énergie dans la bande interdite.

Dans la littérature sur l'étude des nanoparticules de ZnS, il est rapporté qu'il y a quatre types de défauts ponctuels qui génèrent des niveaux de piège dans la bande interdite: les lacunes de zinc et de soufre sont traités comme des états localisés accepteurs et donneurs, alors que les atomes interstitiels de soufre et de zinc mènent respectivement à des états accepteurs et donneurs [89, 90].

4.4.4. Identification de l'origine de la photoluminescence

- Bande I (3,22 eV / 386 nm)

Cette assez importante bande de luminescence est située dans l'ultraviolet; elle a été attribuée au processus de recombinaison associé aux lacunes de soufre à l'intérieur des nanocristaux dans les travaux de S. K. Panda et al. [91] et à l'émission excitonique UV dans ceux de Y. Chang et al. [92].

- Bande II (3,04 eV / 408 nm) : due aux états de piège des lacunes de soufre

Cette bande d'émission dans le bleu a été attribuée dans plusieurs travaux aux lacunes de soufre [93, 94]. Elle est assignée à la recombinaison des électrons sur les niveaux d'état dus aux lacunes de soufre avec des trous de la bande de valence (figure 4.11).

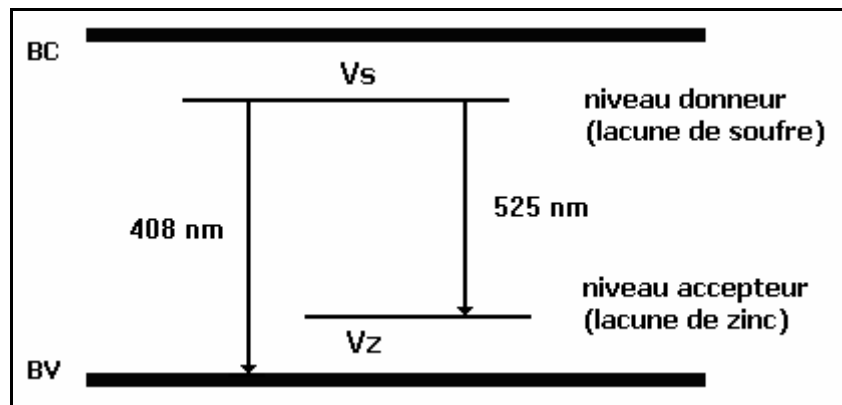


Fig. 4.11: Diagramme des niveaux d'énergie dans les nanoparticules de ZnS.

- Bande III (2,81 eV / 441 nm) : due aux lacunes de soufre en surface

D'après les travaux de N. Karar [95] la photoluminescence de nanocristaux de ZnS préparés par différentes méthodes présente un pic autour de cette position. Il est montré que ce pic est relatif au soufre car son intensité diminue quand le soufre est en excès; ce qui est connu pour créer des états de piège à la surface qui provoquent une extinction de la fluorescence de l'exciton en piégeant les porteurs de charge [96].

Il semble probable que l'origine de cette bande soit liée à une recombinaison radiative via les états de surface relatifs aux liaisons pendantes de soufre.

- Bande IV (2,62 eV / 473 nm) : due aux états de surface

Nous pensons que cette bande est due à des transitions radiatives dont le mécanisme de recombinaison serait associé aux états de surface et d'interface des nanocristaux de ZnS comme il a été trouvé dans les travaux de Y. Chang et al [97].

La photoluminescence due aux niveaux des pièges provient très probablement de lacunes de soufre [98] et/ou d'états de surface [99].

H.Y Lu et al. attribuent cette bande aux liaisons pendantes des atomes de soufre [100]

- Bande V (2,36 eV / 525 nm) : recombinaison de type donneur-accepteur

Cette bande de luminescence auto-activée dans le vert résulte d'une recombinaison de type donneur-accepteur (D-A) dans laquelle le niveau donneur est dû aux lacunes de soufre et le niveau accepteur aux lacunes de zinc dans la structure wurtzite [95,101] (figure 4.11).

Il est intéressant d'analyser la relation qui existe entre le spectre d'absorption optique qui comprend les processus d'absorption et celui de photoluminescence qui comprend les processus d'émission. Un comparatif entre ces spectres est illustré sur la figure 4.12.

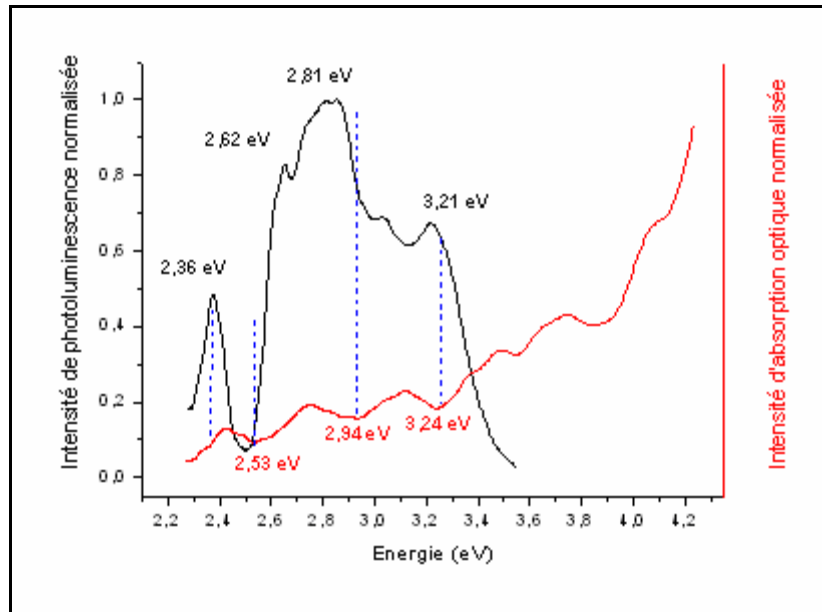


Fig. 4.12: Comparatif des spectres d'absorption optique et de photoluminescence.

On constate que les seuils d'absorption sont très proches des pics de photoluminescence; on peut ainsi établir que les mêmes états sont responsables des deux processus.

4.5. Conclusion

La caractérisation par absorption optique fait apparaître des bandes relatives aux cristallites de ZnS, et confirme donc le résultat de la diffraction X concernant l'incorporation des cristallites de ZnS de taille nanométrique dans la matrice de polystyrène.

Le spectre de photoluminescence a fait ressortir des bandes de luminescence dues à des recombinaisons radiatives des porteurs de charge piégés dans des sites sur la surface des cristallites. L'identification de l'origine des recombinaisons a été faite par comparaison avec des résultats de travaux de la littérature.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et aux propriétés structurales et optiques, de nanocristaux du semi-conducteur ZnS, dispersés dans une matrice de polystyrène sous forme de film mince.

Le dépôt des films minces de polystyrène purs et dopés par les cristallites de ZnS a été réalisé par la méthode de spin coating sur des substrats en verre.

Le dopage avec les cristallites de ZnS, préparées préalablement par broyage mécanique, est effectué dans du polystyrène à l'état liquide.

L'observation des films au moyen d'un microscope optique a permis de constater une répartition des agrégats du semi-conducteur ZnS sur toute la surface.

La caractérisation structurale par la diffraction des rayons X des échantillons dopés a confirmé la présence des cristallites de ZnS, de structure wurtzite, dans les films de polystyrène.

Le pic de diffraction (002) de plus forte intensité indique une orientation préférentielle des cristallites de ZnS dans les films de polystyrène.

L'élargissement des pics de diffraction a permis d'évaluer la taille des cristallites à des valeurs comprises entre 15,8 nm et 27,5 nm.

La caractérisation par la mesure d'absorption optique a confirmé l'incorporation des cristallites de ZnS dans les films de polystyrène par la mise en évidence de bandes d'absorption.

Les spectres UV-Visible des films de polystyrène dopés par des cristallites de ZnS présentent un bord d'absorption décalé vers les grandes énergies par rapport à celui du ZnS massif. Ce décalage est dû au confinement quantique induit par la très faible taille des cristallites de ZnS. L'apparition d'un épaulement sur le bord d'absorption indique une certaine dispersion dans la taille des cristallites.

La taille des cristallites de ZnS, estimée en utilisant le modèle de la masse effective, est de 2,23 nm. Elle est du même ordre de grandeur que le rayon de Bohr de ZnS massif, ce qui correspond à un confinement intermédiaire des nanocristallites de ZnS.

Les spectres de photoluminescence réalisés à température ambiante ont permis d'observer des bandes de luminescence situées dans le domaine visible et le proche ultraviolet. Des mécanismes de recombinaison radiative via les défauts radiatifs du ZnS et les états de surface ont été identifiés.

Références bibliographiques

-
- [1] - S. Yano, T. Itoh and A. Kasuya : *Physics Review B* 55 : N. 03 (1997).
- [2] - Alivisatos (A.P.). – *J. Phys. Chem.*, 100, 13226 (1996).
- [3] - J. Lee, V.C. Sundar, J.R. Heine, M.G. Bawendi et K.F. Jensen – *Adv. Mater.*, 12, 1102 (2000).
- [4] - W. Gellermann, *Jo. Phys. Chem. Sol.* 52, p. 249 (1991) .
- [5] - H. Antoniadis, B.R. Hsieh, M.A. Abkowitz et S.A. Jenekhe – *Synth. Met.*, 62, 265 (1994).
- [6] - M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss et A.P. Alivisatos – *Science*, 281, 2013 (1998).
- [7] - A. Ekimov, *Journal of luminescence* 70, elsevier p.1-20, (1996).
- [8] - P. Riblet, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1995).
- [9] - X. Brokmann, thèse de doctorat, Université Paris VI Pierre et Marie Curie, (2004).
- [10] - F. Antolini, M. Pentimalli, T. Di Luccio, R. Terzi, M. Schioppa, L. Mirengi, L. Tapfer *J. of Physics and Chemistry of Solids* 1–5 (2005).
- [11] - J. Kuljanin, M.Vu ckovic, M.I. Comor, N. Bibic, V. Djokovic, J.M. Nedeljkovic, *J. of European Polymer Journal* 38, 1659–1662 (2002).
- [12] - P. Sreekumari Nair, T. Radhakrishnan, N. Revaprasadu, G.A. Kolawole, A.S. Luyt, V. Djokovic, *J. of Materials Letters* (2005).
- [13] – F. Tijnoux, Thèse de doctorat, université Joseph Fourier, Grenoble I (2003).
- [14] - A. Arnoult, Thèse de doctorat université Joseph Fourier, Grenoble I (1998).
- [15] - P.Baranski, V.Klotchkov, I.Potykeritch, « électronique des semi-conducteurs », Ed. Mir Moscow (1978).
- [16] - O. Halimi, Thèse de doctorat, université Mentouri, Constantine (2005).
- [17] - K.S. Ramaiah, R.D. Pilkington, A.E. Hill, R.D. Tomlinson and A.K. Bhatnagar, *Mat. Chem. And Phys.* 68 : 22 (2001).
- [18] - A.S. Povarenikh, "Crystal chemical classification of materials", éd. New York-London (1972).
- [19] - C. Kittel – *Physique de l'état solide*, Dunod Paris(1983).
- [20] - P. Faller, Thèse de doctorat, université Louis Pasteur, Strasbourg (1993).
- [21] - M. Wautelet, *Techniques de l'ingénieur - RE* 19-1 (2004).
- [22] - A. Roanet, G. Pichlin, C. Roucan, E. Snoech, C. Monty. Academic publishers, Dordrecht, Netherlands series E: Applied science 260, p 85 (1994).
- [23] - H. Heinrich, J.C. Valmalette, L. Lemaire, *optical properties of metal clusters based nanocomposites, analysis* 24, pp. M24 (1996).
- [24] - M.Lahmani, C. Brechignac, P. Houdy, *les nanosciences 2. Nanomatériaux et nanochimie*, éd. Belin Paris (2006).
- [25] - H. J. Richter, "recent advances in the recording physics of thin-film media", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32, R147-R148 (1999).
- [26] - Hurlmut Haug, *Quantum theory of optical and electronic properties of semiconductors*, Ed. singhaphour (1992).
- [27] - V. Albe , C. Jouanin , D Bertho , *J. crystal growth* .184/185, 388 (1998).
- [28] - B. Salem, thèse de doctorat INSA Lyon (2003).
- [29] - S.G. Romanov, A.V.Fokin, V.V.Tretjakov, V.Y.Butko, V.I.Alperovich, N.P.Jhonson, C.M. Sotomayor torres, *J.crys.growth* 159, 857 (1996).
- [30] - E. Dekel, D. Gershoni, E. Ehrenfreund, J.M. Garcia, P.M. Petroff, *cond. mat.* 990433, v2(1999).
- [31] - L. Besombes, thèse de doctorat, université Joseph Fourier, Grenoble I (2001).
- [32] - A. Othmani, J.C. Plenet, E. Berstein, C. Bovier, J. Dumas, P. Riblet, P. Gilliot, R. Levy, G.B. Grun, *J. crystal growth* 144, 141 (1994).
- [33] - T. Itoh, Y. Iwabuchi, M. Ktaoka, *phys .stat. sol. (b)* 145, 567 (1988).
- [34] - S. Dang, C. Gourgon, N. Magnea, H. Mariette, C. Vieu, *Semicond. Sci.Technol.* 9, 953 (1994).
- [35] - Al. L. Efros and A. L. Efros, *Sov. Phys. Semicond.* 16, 772 (1982).
- [36] - L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* 79, 5566 (1983).
- [37] - L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* 80, 4403 (1984).
- [38] - Y. Kayanuma, *Solid State Commun.* 59, 405 (1986).
- [39] - M. V. Rama Krishna and R. A. Friesner, *Phys. Rev. Lett.* 67, 629 (1991).
- [40] - H. Fu and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 56, 1496 (1997).
- [41] - A. Franceschetti and A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* 78, 915 (1997)
- [42] - G. T. Einevoll, *Phys. Rev. B* 45, 3410 (1992).

-
- [43] - S. V. Nair, L. M. Ramaniah and K. C. Rustogi, Phys. Rev. B 45, 5969 (1992).
- [44] - P. E. Lippens and M. Lannoo, Phys. Rev. B 39, 10935 (1989).
- [45] - P. E. Lippens and M. Lannoo, Mat. Science and Eng. B 9 485 (1991).
- [46] - N. A. Hill and K. B. Whaley, J. Chem. Phys 99, 3707 (1993).
- [47] - G. Allan, Y. M. Niquet and C. Delerue, Appl. Phys. Lett. 77, 639 (2000).
- [48] - J. P- Conde, A. K. Bhattacharjee, M. Chamarro, P. Lavalland, V. D. Petrikov and A.
- [49] - Hurtmut Haug. Quantum theory of optical and electronic properties of semiconductors, Ed .Singapore.(1992).
- [50] - V. Albe, Thèse de doctorat d'état , Université Montpellier II, (1997).
- [51] - F. Chandezon et P. Reiss, Techniques de l'ingénieur RE 22-14 (2004).
- [52] - S. Carayon, thèse de doctorat, université Joseph Fourier Grenoble I (2005).
- [53] - A. Mews, A. V. Kadavanich, U. Banin, A. P. Alivisatos, Phys. Rev. B 15 vol 53, n° 20 (1996)
- [54] - P. Kiréev, La physique des semi-conducteurs, Editions Mir – Moscou (1975)
- [55] - A.A. Lipovskii, E.V. Kolobkova, V.D. Petrikov, J. crystal growth 184/185, 365 (1998).
- [56] - M.A. Chamarow, V. Voliotis, R. Grousson, P. Lavallard, T. Gacoin, G. Counio, J.P. Boilot, R. Cases, J. Crystal Growth 159, 853 (1996).
- [57] - Sameer Sapra, J. Nanda, D.D Sarma, Solid state and structural chemistry unit, Indian Institute of science, Bangalore – 560012,
- [58] – L. Brus, the journal of chemistry, vol. 90, n° 12 (1986)
- [59] – E. Herz, thèse de master of science, Virginia Polytechnic Institute and State University (2003)
- [60] - G. Ledoux, thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon (1999).
- [61] - S. Carayon, thèse de doctorat Université Joseph Fourier Grenoble I (2005).
- [62] - C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing, Academic Press, San Diego (1990).
- [63] - M. Yoshimura, J. Livage, Soft processing for advanced inorganic materials, Material Research Society Bulletin, 25 (2000).
- [64] - B. Boudine, Thèse de doctorat, université Mentouri, Constantine (2005).
- [65] - M. Fontanille, Y. Gnanou, Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites A 3 042.
- [66] - R.H. Kodama, A.E. Nash, F.E. Spada, A.E. Berkowitz : NATO Advanced Study Institute on Nanophase Materials, G.C. Hadjipanayis and R.W. Siegel (eds.), Kluwer Academic Publishers: 101 (1994).
- [67] - E.T. Voiles, L.S. Chumbley, Y. Han, M. Akinc, Journal of the American Ceramic Society 77 (12): 3273-3276 (1994).
- [68] - S. Hingorani, V. Pillai, P. Kumar, M.S. Multani, D.O. Shah, Materials Research Bulletin 28 (12): 1303-1310 (1993).
- [69] - G. Teyssedre, C. Lacabanne, Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites AM 3 274.
- [70] - B. Soffer, B. Mc Farland, Applied physics letters 10, 266 (1967).
- [71] - P. Heim, O. de Linarés, L. Hym , Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites AM3 340.
- [72] - M. Biron, Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites form. AM3 306.
- [73] - P.K. Kuri, B. Joseph, J. Ghatak, H.P. Lenka, G. Sahu, B.S. Acharya, D.P. Mahapatra, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 248 (2006).
- [74] - S.M. Scholz, R. Vacassy, J. Dutta, H. Hofmann, M. Akinc, J. Appl. Phys. 83 (1998).
- [75] - A. D. Yoffe, Adv. Phys. 42, 173 (1993).
- [76] - R.G. Murray, A.J. Tossier, J. Electron. Lett. 9 (1973).
- [77] - A. Preisinger, H.K. Pulker, Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 2, Part 1 (1977).
- [78] - Y. Yang, S. Xue, S. Liu, J. Huang, J. Shen, Appl. Phys. Lett. Vol. 69, n° 3 (1996).
- [79] - W. Tang, D.C. Cameron, Thin Solid Films 280 (1996).
- [80] - H. Jin, Y. Hou, X. Meng, F. Teng, Chemical Physics 330 (2006).
- [81] - S. Sapra, N. Shanti, D.D Sarma, Phys. Rev. B66, 205202 (2002).
- [82] - D.E. Bornside, C.W. Macosko, L.E. Scriven, J. Imaging Technol. 13, 122 (1987).
- [83] - M. Langlet, D. Walz, P. Marage, J.C. Joubert, Thin Solid Films 238, 218 (1994).
- [84] - D. Meyerhofer, J. of Appl. Phys. 49, 3993 (1978).

-
- [85] - P.Q. Zhao, X.L. Wu, J.Y. Fan, Paul K. Chuc, G.G. Siu, *Scripta Materialia*, Vol. 55 (2006).
- [86] - R. Maity, U.N. Maiti, M.K. Mitra, K.K. Chattopadhyay, *Physica E* 33 (2006).
- [87] - X. Zhang, Y. Zhang, Y. Song, Z. Wang, D. Yu, *Physica E* 28 (2005).
- [88] - J.I Pankove, *Optical processes in semiconductors* 1th ed. New York, Dover publications (1975)
- [89] - B. Bhattacharjee, C.H Lu, *Thin Solid Films* 514 (2006).
- [90] - H. Tang, G. Xu, L. Weng, L. Pan, L. Wang, *Acta Mater.* 52 (2004)
- [91] - Subhendu K. Panda, Subhadra Chaudhuri, *Journal of Colloid and Interface Science* 313 (2007).
- [92] - Y. Chang, M. Wang, X. Chen, S. Ni, W. Qiang, *solid state communications* 142 (2007).
- [93] - S. Saravana Kumar, M. Abdul Khadar, S.K. Dhara, T.R. Ravindran, K.G.M. Nair, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 251 (2006).
- [94] - X. Zhang, H. Song, L. Yu, T. Wang, X. Ren, X. Kong, Y. Xie, X. Wang, *Journal of luminescence* 118, (2006).
- [95] - N. Karar, *solid state communications* 142 (2007).
- [96] - N. Pinna, *thèse de doctorat université Pierre et Marie Curie Paris VI* (2001).
- [97] - Y. Chang, M. Wang, X. Chen, S. Ni, W. Qiang, *solid state communications* 142 (2007).
- [98] - D. Denzler, M. Olschewski, K. Sattler, *J. Appl. Phys.* 84 (1998).
- [99] - W. Chen, Z. Wang, Z. Lin, L. Lin, *J. Appl. Phys.* 82 (1997).
- [100] - H.Y Lu, S.Y Chu, C.C Chang, *Journal of Crystal Growth* 280 (2005).
- [101] - X. Zhang, Y. Zhang, Y. Song, Z. Wang, D. Yu, *Physica E* 28 (2005).

RÉSUMÉ

Élaboration et caractérisation de films de polystyrène dopés par des nanocristaux du semi-conducteur ZnS

Ce travail consiste en l'élaboration, et les caractérisations structurale et optique de films minces de polystyrène dans lesquels ont été dispersés des nanocristaux du semi-conducteur à grand gap ZnS.

Le principe de dopage utilisé est du type système hôte-invité (guest-host). La solution de polystyrène est obtenue par sa dissolution dans du chloroforme. Les cristallites de dopage, de ZnS, obtenues par broyage mécanique, sont ensuite dispersées dans le polystyrène à l'état liquide.

Les films minces de polystyrène ont été déposés sur des substrats en verre par la technique de spin-coating.

La caractérisation par la diffraction des rayons X a mis en évidence la présence de plusieurs pics qui témoignent de la présence de cristallites de ZnS de structure wurtzite dans les films de polystyrène. La taille des cristallites varie entre 16 et 28 nm.

La caractérisation optique montre des bandes d'absorption relatives aux cristallites de ZnS, une dispersion en taille et un pic excitonique. Le gap optique des nanocristaux de ZnS, déterminé par la méthode de la dérivée seconde de l'absorption, a été évalué à 3.97 eV. Il est plus grand que celui du ZnS massif ($E_g=3.54$ eV) ; ce décalage du seuil d'absorption vers les hautes énergies (blue shift) est dû au confinement quantique induit par la très faible taille des cristallites de ZnS. Les cristallites de ZnS sont dans un état de confinement intermédiaire.

La mesure de la photoluminescence a révélé des bandes d'émission intenses dans le domaine du visible et du proche UV, qui peuvent être attribuées à des recombinaisons radiatives des porteurs de charges à travers des défauts (lacunes de soufre et de zinc) et des états de surface des cristallites de ZnS.

L'activité optique observée peut mener à des applications pratiques en optoélectronique.

Mots-clés: Semi-conducteurs II-VI, ZnS, nanocristal, polystyrène, diffraction des rayons X, absorption optique, photoluminescence, confinement quantique.

ABSTRACT

Elaboration and characterization of polystyrene films doped with nanocrystals of ZnS semiconductor

The aim of this work is to elaborate thin films of polystyrene doped with nanocrystals of the wide gap semiconductor ZnS and to study the structural and optical properties of this composite.

The doping used is host-guest type. The liquid solution of polystyrene is obtained by its dissolution in chloroform. The ZnS powder doping, prepared by ball milling method was then dispersed in the polystyrene, in the liquid state.

Polymeric films embedding the ZnS nanoparticles were deposited on glass substrates by the spin coating method.

X-ray diffraction study revealed several peaks which demonstrate the presence of ZnS crystallites into the polystyrene matrix composed with wurtzite structure. The particle size was found to lie in the range of 16–28 nm.

The characterization by optical measurement of absorption, in the UV-visible range showed, absorption bands of the ZnS crystallites, a dispersion in size, and an excitonic peak.

The optical bandgap of the ZnS nanocrystals determined by the second derivative of the absorption spectrum, was found 3.97 eV; it is higher than the bulk crystal value ($E_g=3.54$ eV); this shift of the edge of absorption towards the high energies (blue shift) is the result of the quantum confinement induced by the effect of the reduction of size. The ZnS crystallites are in an intermediary confinement state.

The photoluminescence spectra revealed intense emission bands in the visible and near UV spectral regions, which can be explained to originate from radiative recombinations of charge carriers from defaults (sulphide and zinc vacancies) and surface states.

The present findings should lead to potential applications in optoelectronics.

Key-words: II-VI semiconductors, ZnS, nanocrystal, polystyrene, X-rays diffraction, optical absorption spectrum, photoluminescence, quantum confinement.

ملخص

تحضير و دراسة خصائص أفلام البوليستيران المطعمة بنانوبلورات النصف الناقل ZnS

هذا العمل يتضمن تحضير و دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية لأفلام البوليستيران التي وزعت بداخلها نانوبلورات النصف الناقل ZnS ذو عصابة امتناع ضوئية كبيرة. مبدأ التطعيم المستعمل هو من نوع المستقبل-مضيف (guest-host). سائل البوليستيران تم الحصول عليه بذوبان البوليستيران الصلب في الكلوروفورم. حبيبات التطعيم المتحصل عليها سابقا عن طريق السحق الميكانيكي وزعت داخل أفلام البوليستيران في الحالة السائلة. الأفلام الرقيقة لبوليستيران قد وضعت على صفائح من زجاج بطريقة spin-coating. دراسة العينات باستعمال انعراج الأشعة السينية تبين وجود عدة قمم لحبيبات البلورية لنصف الناقل ZnS ذات البنية السداسية (wurtzite) داخل أفلام البوليستيران. أبعاد الحبيبات البلورية محصورة بين 16 و 28 نانومتر.

دراسة الخصائص الضوئية اظهرت وجود: عصابات الامتصاص الخاصة بحبيبات النصف الناقل ZnS ، توزيع في الابعاد و حافة ايكسيتونية. العصابة الطاقوية لنانوبلورات ZnS، المحسوبة بطريقة المشتقة الثانية للامتصاص، قدرت ب 3.97 eV، وهي أكبر من حافة الامتصاص للبلورة الصلبة لنصف الناقل ZnS (Eg=3.54 eV). هذا الإنزياح نحو الطاقات العالية (blue shift) راجع للحصر الكوانتي الناتج عن تقليص الحجم. الحبيبات البلورية ل ZnS موجودة في حالة حصر كوانتي متوسط .

قياس الانبعاث الضوئي أظهر وجود عصابات انبعاث شديدة في المجال المرئي و البنفسجي القريب، الذي بالإمكان أن يرجع إلى إعادة الترابط الإشعاعي لحوامل الشحن من خلال العيوب البنيوية (فراغات الكبريت و الزنك) و حالات سطح بلورات ZnS . إن النشاط الضوئي المشاهد للعينات يمكن أن يؤدي إلى تطبيقات في المجالات الإلكترونية الضوئية.

كلمات مفتاحية: أنصاف النواقل II-VI ، ZnS ، نانوبلورات، انعراج أشعة X، الحصر الكوانتي، امتصاص ضوئي، انبعاث ضوئي، بوليستيران.