

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

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE

OPTION RAYONNEMENT ET APPLICATIONS

Par ABDELALI AOUINA

THEME

**ROLE DU RAYONNEMENT DANS L'ELABORATION ET L'ETUDE
DE NANOAGREGATS SEMI CONDUCTEURS DE ZnS**

Soutenu le :

Devant le jury :

<u>Président :</u>	A. Roustila	M.C.	Université MENTOURI
<u>Rapporteur :</u>	N. Keghouche	Prof.	Université MENTOURI
<u>Examineurs :</u>	A. Djemel	Prof.	Université MENTOURI
	A. Lechehe	M.C	Université MENTOURI

Remerciements

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de Microstructures et défauts dans les matériaux (LMDM) du département de physique de l'université de Mentouri-Constantine. Sous la direction du **Mme N. Keghouche** professeur à l'université de Mentouri-Constantine.*

Je tiens à la remercier pour le sujet de recherche qu'elle m'a proposé, et lui exprime ma profonde reconnaissance pour toute son aide scientifique, sa disponibilité, ses conseils, sa gentillesse et pour l'intérêt qu'elle m'a porté à mon travail.

*Je suis sensible à l'honneur que m'a fait **Mlle A. Roustila** Maître de Conférence à l'université de Mentouri-Constantine d'avoir accepté de présider ce jury.*

*J'ai un grand plaisir à remercier Monsieur **A. Djemel** professeur à l'université de Mentouri-Constantine pour avoir accepté de faire partie de jury.*

*Je remercie également Monsieur **A. Lecheheb** Maître de Conférences à l'université de Mentouri-Constantine d'avoir accepté d'être membre du jury.*

*Mes remerciements les plus vifs vont aux membres du laboratoire (LMDM) et à tous les chercheurs de notre équipe à **Mme S. Chettibi, Mr L. Hioul, Mme Z. Chafi, Mlle S. Benguedouare, Mme N. Ouafek, Mr H. Boudjned, Mr F. Torche, Mlle A. Kimouche** pour leur aide, et en particulier à **Mr. A. Souici** pour l'irradiation des échantillons et pour les nombreuses discussions scientifiques.*

Enfin mes remerciements les plus sincères vont à mes parents, mes sœurs, mes frères, pour leur aide, leurs encouragements et leur soutien moral.

TABLE DES MATIERS

INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre1.GENERALITES SUR LES SEMI CONDUCTEURS, LES NANOPARTICULES ET SUR LA RADIOLYSE	
I- LES SEMI CONDUCTEURS	3
I-1. Introduction	3
I-2. Différents types de Semi conducteurs.....	3
I-2-1. Semi conducteur intrinsèque.....	3
I-2-2. Semi conducteur extrinsèque.....	3
I-2-2-a. Type n.	3
I-2-2-b. Type p.	4
I-3. Gap direct et indirect.....	4
I-3-1. Gap direct	4
I-3-2. Gap indirect.....	4
I-4. Structure de bandes.....	5
I-5. Interaction rayonnement - semi conducteur.....	5
I-5-1. Absorption fondamentale	5
I-5-2. Emission spontanée	5
I-5-3. Emission stimulée	5
I-6. La recombinaison dans les semi conducteurs.....	5
I-6-1. Recombinaisons radiative et non radiative	5
I-6-2. Centres de recombinaison et niveaux pièges	6
I-7. Les excitons dans les semi conducteurs massifs	6
I-8. Semi conducteurs II-VI.....	7
I-8-1.Caractéristiques	7
I-8-2. Structure cristalline.....	8
II-NANOAGREGATS SEMI CONDUCTEURS	9
II-1. Définitions	9
II-2. Effet quantique de taille.....	10
II-3. Propriétés optiques des nano semi conducteurs.....	10
II-4. Applications des nano semi conducteurs	11
II-4-1. Sources de la lumière.....	11
a) Diodes électroluminescentes.....	11

b) Lasers.....	11
II-4-2. Photovoltaïque.....	12
II-4-3. Biologie.....	12
II-5. Différentes méthodes d'élaboration.....	13
II-5-1. Système micellaire	13
II-5-2. Précipitation arrêtée.....	14
II-5-3. Méthode sol –gel.....	14
II-5-4. Implantation ionique.....	14
II-5-5. Epitaxie par jet moléculaire (EJM)	14
II-5-6. Évaporation par des rayons laser.....	15
II-5-7. Voie radiolytique.....	15
III- MODELISATION DE L'EFFET QUANTIQUE DE TAILLE.....
III-1. Modélisation.....	16
III-1-1. Confinement sur 0 dimensions.....	17
III-1-2. Confinement sur une dimension.....	17
III-1-3. Confinement sur deux dimensions.....	17
III-1-4. Confinement sur trois dimensions	17
III-2. Modèles théoriques.....	19
III-2-1. Le modèle de masse effective (puit infini)	19
III-2-2. Le modèle du puit fini.....	20
III-2-3. Le pseudo potentiel.....	21
III-3. Divers Régimes de confinement.....	21
III-3-a) Confinement fort ($R/a_x \ll 1$)	22
III-3-b) Confinement faible ($R/a_x \gg 1$)	22
III-3-c) Confinement intermédiaire.....	22
IV-APPLICATION DU RAYONNEMENT IONISANT POUR LA SYNTHÈSE DE	
NANOAGREGATS D'ATOMES.....	23
IV-1. Radiolyse	23
IV-1-1. Introduction	23
IV-1-2. Interaction rayonnement ionisant- matière.....	23
IV-2. Les espèces radiolytiques.....	24
IV-2-1. Etude quantitative.....	24
IV-2-2. Etude qualitative.....	25

IV-2. Principe de la synthèse radiolytique	27
IV-2- 1) Agrégats d'atomes	27
a) Réduction	27
b) Stabilisation des nanoparticules.....	28
IV-2- 2) Agrégats semi conducteurs.....	28
a) Sélection des entités radicalaires	28
b) Réduction et agrégation.....	29
IV-2-3). Avantages de la réduction radiolytique.....	29
V- CONCLUSION	31

Chapitre 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I-PRODUITS CHIMIQUES	32
II-PROTOCOLE DE PREPARATION DES ECHANTILLONS	32
III- IRRADIATION	34
III-1-Source d'irradiation.....	34
III-2- Dose d'irradiation.....	34
IV-TECHNIQUES D'ANALYSE ET CARACTERISATION	35
IV- 1-Spectrophotométrie UV visible.....	35
IV-2- Microscopie Electronique à Transmission (MET).....	35
IV-3- Photoluminescence.....	35
IV-4- P H- Métrie.....	36
V- CONCLUSION	36

Chapitre 3. NANOPARTICULES SEMI-CONDUCTRICES de ZnS FORMATIONSOUS RAYONNEMENT g et CARACTERISATION

I. RADIOLYSE DES COMPOSES INTERVENANT DANS LA SYNTHESE DE ZnS	
I- 2- Radiolyse du zinc.....	37
I- 2- Radiolyse des thiols.....	38
I-3-Radiolyse d'une solution d'ions Zn^{+2} en présence d'un thiol	39
II. FORMATION DE PARTICULES DE ZnS SOUS IRRADIATION	39
II- 1- Principe.....	39
II-2- Préparation des échantillons.....	40

II-3- Irradiation des solutions.....	41
II-4- Estimation de la taille des particules	42
III- INFLUENCE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES SUR LE SPECTRE D'ABSORPTION UV VISIBLE DES NANOPARTICULES DE ZnS.....	44
III- 1- Influence du rapport $R = [Zn^{+2}]/[RSH]$.....	44
III- 1- 1. Rapport 100.....	44
III- 1- 2. Rapport 50	45
III- 1- 3. Rapport 20	47
III- 1- 4. Rapport 10.....	48
III- 1- 5. Rapport 5.....	49
III- 2- Influence de la dose	51
III-2-1-Effet quantique de taille sur l'absorption UV visible des nanoparticules de ZnS.....	53
III- 3- Effet de surfactant (TDE).....	54
III- 1- 1. Rapport 100.....	54
III- 1- 2. Rapport 50.....	56
III- 1- 3. Rapport 20.....	57
III- 1- 4. Rapport 10.....	58
III- 1- 5. Rapport 5.....	59
IV- SPECTRE DE PHOTOLUMINESCENCE DES NANOPARTICULES DE ZnS	
V- IMAGERIE DES NANOPARTICULES DE ZnS PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION.....	63
VI - CONCLUSION.....	65
CONCLUSION GENERALE.....	67

INTRODUCTION GENERALE

Durant les deux dernières décennies les nanotechnologies et les nanosciences se sont imposées comme deux secteurs majeurs de la recherche, tant pour les sciences que pour les applications. La nanotechnologie recouvre toutes les techniques de miniaturisation qui permettent de fabriquer et d'exploiter les matériaux de taille nanométrique. Les nanosciences regroupent les disciplines scientifiques qui permettent de comprendre et de prévoir les nouvelles propriétés de ces matériaux. Les nanomatériaux constituent les briques élémentaires des matériaux du futur [1]. La découverte des nanotubes de carbone a eu un impact sur la nanotechnologie grâce à leurs propriétés électroniques et mécaniques exceptionnelles [2]. Les nanoparticules métalliques ou semi conductrices de taille nanométrique se caractérisent par leur taille qui varie du nanomètre à la centaine de nanomètres, occupant une position intermédiaire entre les molécules et les cristaux et se composent de quelques centaines à quelques milliers d'atomes arrangés selon un ordre cristallin [3]. Les nanoparticules semi conductrices de type binaire II-VI ont suscité de nombreuses recherches en raison de leur importance stratégique dans divers domaines tels que les cellules solaires [15] ; l'électroluminescence ; l'optoélectronique [16] et les biotechnologies [17.18].

Au plus bas de l'échelle de taille, il y a ce qu'on appelle les points quantiques ou «quantum dots». Dans ces structures les électrons sont confinés dans les trois dimensions de l'espace [4, 5, 6, 7]. Du fait de la réduction des dimensions, les niveaux d'énergie de ces structures présentent un spectre discret similaire à celui des atomes. C'est pour cette raison qu'ils sont souvent désignés par «atomes artificiels» [8].

La mise au point durant les années 80 de la technique de radiolyse basée sur la décomposition de l'eau par rayonnement ionisant a permis d'obtenir des nanoparticules métalliques ou semi conductrices en suspension c'est-à-dire sous forme colloïdale (Ag, Pt, Au,...)[9], CdS [10,11,12,13], AgBr [14]. Comme cette technique permet d'atteindre une grande dispersion, nous nous proposons dans ce travail d'exploiter ses possibilités afin de synthétiser des nanoparticules semi-conductrices de ZnS possédant des propriétés optiques nouvelles.

Le plan de ce manuscrit est le suivant :

Le chapitre 1 est structuré en trois parties. Dans la première, nous traitons les propriétés structurales et optiques des semi-conducteurs. Un intérêt particulier est accordé aux semi-conducteurs II-VI. Nous consacrons la deuxième partie aux semi conducteurs à l'état ultra divisé: techniques d'élaboration et méthodes théoriques d'étude. Nous insistons sur l'impact de l'effet quantique de taille sur les propriétés physiques et chimiques des nanoparticules semi-conductrices. Finalement, dans la dernière partie, après quelques rappels sur la radiolyse, nous présentons le procédé de synthèse d'agrégats d'atomes par voie radiolytique.

Nous présentons dans le chapitre 2 les produits chimiques utilisés dans la préparation des échantillons, ainsi que l'appareillage exploité pour l'irradiation et la caractérisation de nos échantillons.

Dans le Chapitre 3, nous montrons comment la formation des nanoparticules de ZnS a pu être induite par rayonnement γ . Nous traitons l'influence de divers facteurs sur les propriétés optiques des particules de ZnS synthétisées tel que la dose, la nature et la concentration du surfactant.

I- LES SEMI CONDUCTEURS

I-1 Introduction...

On différencie trois types des matériaux : les isolants, les conducteurs et les semi conducteurs. Ceux-ci sont intermédiaires entre les métaux et les isolants : à $T = 0 \text{ K}$ un semi conducteur se comporte comme un isolant. Néanmoins, il conduit l'électricité dès que la température augmente. La résistivité des semi conducteurs varie entre $10^{-3} \Omega\text{cm}$ et $10^9 \Omega\text{cm}$, alors que celle des métaux est de l'ordre de $10^{-6} \Omega\text{cm}$ et celle des isolants peut atteindre $10^{22} \Omega\text{cm}$.

Dans un semi conducteur il existe deux types de conceptions : la conduction par électrons et la conduction par trou. Lorsque dans un cristal certaines liaisons entre atomes se cassent, les électrons sont libres de se déplacer. L'emplacement de la liaison cassée est appelé trou. Sous l'effet du champ électrique les électrons se déplacent dans le sens inverse du champ et les trous se déplacent dans le sens de champ.

I-2- Différents types de Semi conducteurs

I-2-1- Semi conducteur intrinsèque

Un semi conducteur est dit intrinsèque si le nombre d'électrons est égal au nombre de trous. Le taux d'impuretés y est très faible (moins d'un atome pour 10^{13} atomes de l'élément semi conducteur).

I-2-2- Semi conducteur extrinsèque

Un semi conducteur est dit extrinsèque s'il comporte un taux d'impuretés très grand par rapport à celui du semi conducteur intrinsèque (un atome pour 10^5 atomes de l'élément semi conducteur). Selon la nature des impuretés il existe deux types des semi conducteurs : type n et type p.

I-2-2-a-Type n. Considérons par exemple les semi conducteurs tétravalents tels que Si ou Ge. Ils cristallisent dans une structure où chaque atome est relié à quatre atomes voisins par des liaisons covalentes. Introduisons un atome ayant cinq électrons de valence (phosphore, arsenic antimoine...). Il prend la place d'un atome du cristal. Parmi les électrons de l'impureté, quatre participeront aux liaisons avec les voisins et le cinquième restera célibataire. L'atome d'impureté est associé un niveau d'énergie appelé niveau donneur qui se

situe juste en dessous de la bande de conduction. Dans ce cas, le semi conducteur est dit de type n.

I-2-2-b- Type p. Si on introduit un atome d'impureté ayant trois électrons de valence (bore aluminium ou galium). Cet atome ne peut saturer que trois liaisons. Ainsi une liaison par atome d'impureté manque et correspond un niveau d'énergie situé au dessus de la bande de valence appelé niveau accepteur. Le semi-conducteur est dit de type p.

I-3-Gap direct et indirect

I-3-1- Gap direct: Un semi-conducteur est à gap direct si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande conduction peuvent correspondre au même vecteur d'onde k .

I-3-2-Gap indirect : Un semi conducteur est à gap indirect si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne correspondent pas au même vecteur d'onde k . La distinction entre les semi conducteurs à gap direct et indirect est très importante notamment dans les processus radiatifs. Les processus d'absorption ou d'émission sont considérablement plus importants dans les semi conducteurs à gap direct que dans les semi conducteurs à gap indirect

I-4-Structure de bandes

Dans un atome un électron est soumis à un potentiel coulombien créé par le noyau et le nuage électronique qui est constitué par les autres électrons. Il ne peut occuper que des états quantiques bien définis et distincts les uns des autres. Ces états sont caractérisés par des niveaux d'énergie bien définis auxquels sont associées des fonctions d'onde.

Chaque système quantique est caractérisé par des fonctions d'ondes ψ qui sont les solutions de l'équation de Schrödinger :

$$\frac{2m}{h}(E - V)\Psi = 0 \quad (\text{Eq-1})$$

Dans le cas de l'atome isolé la solution de l'équation de Schrödinger n'existe que pour des valeurs discrètes d'énergie $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$. Dans un solide cristallin les noyaux sont disposés en réseaux réguliers, les orbitales sont remplacées par des ondes de Bloch et les couches sont remplacées par des bandes d'énergie permises séparées par d'autres bandes

interdites. Une bande permise comporte un nombre considérable de niveaux d'énergie comparable au nombre d'atomes dans le cristal.

Plusieurs méthodes, basées sur des hypothèses simplificatrices, sont utilisées pour déterminer la structure des bandes dans les semi conducteurs. Parmi celles-ci on peut citer :

§ La méthode CLOA, appelée aussi méthode des liaisons fortes, consiste à développer les fonctions d'onde de cristal sous forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques.

§ La méthode OPW (Orthogonised Plane waves) consiste à développer les fonctions d'onde du cristal, sur la base des fonctions d'ondes des électrons libres.

I-5- Interaction rayonnement - semi conducteur

L'interaction du rayonnement avec les électrons d'un semi conducteur se manifeste selon trois processus :

I-5-1- Absorption fondamentale

Lorsque le photon absorbé provoque un saut d'électron d'un état occupé de la bande de valence vers un état vide de la bande conduction, on dit qu'il y a absorption.

I-5-2- Emission spontanée

Lorsqu'un électron de la bande de conduction retombe spontanément sur un état vide de la bande de valence, il y'a émission spontanée.

I-5-3- Emission stimulée

Si le photon absorbé induit la transition d'un électron de la bande de conduction vers un état vide de bande de valence avec émission d'un photon, l'émission est dite stimulée.

I-6- Phénomène de recombinaison dans les semi conducteurs

I-6-1 - Recombinaisons radiative et non radiative

Il existe deux mécanismes de recombinaison des porteurs de charges dans les semi-conducteurs : la recombinaison radiative et la recombinaison non radiative. Dans le premier mécanisme, la recombinaison des partenaires se manifeste sous forme d'émission d'énergie de photon. On distingue plusieurs processus dans le second mécanisme:

§ La recombinaison par effet Auger : l'énergie des partenaires qui se recombinent est transférée à une troisième particule qui devient chaude. Ce mécanisme trouve son analogue dans le processus de désexcitation des atomes.

§ La recombinaison excitonique: c'est le cas dans lequel l'électron et le trou forment un exciton.

§ La recombinaison phonique: dans ce cas l'énergie des partenaires est transférée au réseau.

I-6-2 - Centres de recombinaison et niveaux pièges

Les centres de recombinaison sont dus aux atomes d'impuretés. Les niveaux pièges sont des niveaux de défauts qui captent soit un électron soit un trou puis les relâchent. Ils correspondent respectivement à un niveau piège d'électron et à un niveau piège de trou.

Dans les semi-conducteurs, les atomes d'impuretés se comportent comme des centres de recombinaisons. Les deux cas de figure suivants peuvent se présenter :

- Un défaut, portant une charge négative, capte un électron de la bande de conduction puis il capte un trou de la bande de valence.
- Un défaut, chargé positivement, capte un trou de la bande de valence puis il capte un électron de la bande de conduction.

I-7- Les excitons dans les semi conducteurs massifs

Lorsqu'un électron est amené de la bande de valence à la bande de conduction celui-ci ressent toujours la force d'attraction coulombienne d'un trou restant dans la bande de valence. L'électron peut se lier à ce trou formant ainsi un pseudo - atome d'hydrogène appelé exciton, par analogie avec l'électron et le proton qui forment l'atome d'hydrogène. Pour l'atome d'hydrogène l'énergie de liaison E_0 et le rayon de Bohr a_0 sont donnés par :

$$a_0 = \frac{e_0 \mathbf{h}^2}{\rho m_e e^2} = 0,50A^0 \quad (\text{Eq-2})$$

$$E_0 = - \frac{m_e e^4}{8 e_0^2 \mathbf{h}^2} \quad (\text{Eq-3})$$

Où m_e est la masse de l'électron et \mathbf{h} la constante de Planck. Pour l'atome d'hydrogène, la masse réduite de la paire électron - proton est équivalente à celle de l'électron. En ce qui concerne l'exciton, les masses effectives du trou et de l'électron sont de même grandeur. La masse réduite de la paire électron - trou est exprimée en fonction de la masse effective de l'électron m_e^* et celle du trou m_h^* par :

$$u = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \quad (\text{Eq-4})$$

L'énergie de liaison de l'exciton (E_x) et le rayon Bohr (a_x) sont donnés par :

$$E_x = -\frac{ue^4}{8e^2h^2} = \frac{u}{8e_r^2m_e} E_0 \quad (\text{Eq-5})$$

$$a_x = \frac{e}{pue^2} = \frac{mee_r}{u} a_0 \quad (\text{Eq-6})$$

Dans le cas de ZnS, objet de ce travail, $E_x = 34$ meV et $a_x = 5,2$ nm [19]

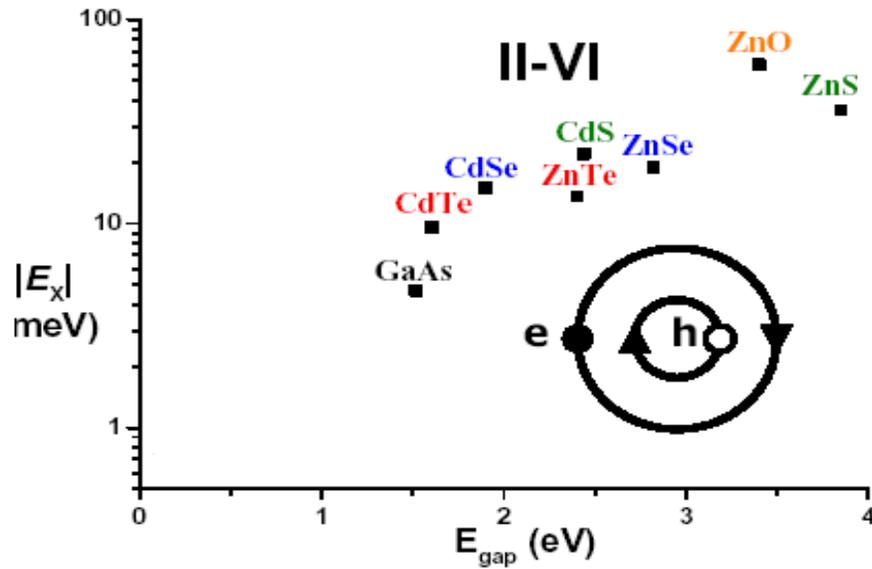


Figure 1-1 : Variation de l'énergie de l'exciton en fonction de l'énergie de gap [20]

Selon que la force d'interaction est faible ou importante, il existe deux types d'excitons. L'exciton de Mott et Wannier pour qui la liaison est faible et la distance électron – trou est grande par rapport au paramètre cristallin et l'exciton de Fränkel qui considère que l'électron et le trou sont étroitement liés.

I-8-Semi conducteurs II-VI

I-8-1-Caractéristiques

Le semi conducteur dont il est question dans cette thèse est de type II-VI, c'est-à-dire qu'il est constitué d'un élément de la colonne II de la classification périodique de Mendeleïev et d'un élément de la colonne VI. L'atome de zinc étant de type II, il possède deux électrons

de valence sur une orbitale s, sa configuration électronique étant : $[Zn] = [Kr] 4d^{10}5s^2$. L'atome de soufre est de type VI. Sa configuration électronique étant : $[S] = [Ne] 3s^23p^4$, il possède six électrons de valence sur des orbitales s et p. La liaison de ZnS résultant de l'hybridation sp^3 des orbitales atomiques, est covalente avec une part d'ionité. La nature de la liaison entre le soufre (S^{2-} anion) très électronégatif et le zinc (Zn^{+2} cation) très électropositif est ion-covalente.

<i>GROUP II</i>	<i>GROUP III</i>	<i>GROUP IV</i>	<i>GROUP V</i>	<i>GROUP VI</i>
	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>
<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>
<i>Zn</i>	<i>Ga</i>	<i>Ge</i>	<i>As</i>	<i>Se</i>
<i>Cd</i>	<i>In</i>	<i>Sn</i>	<i>Sb</i>	<i>Te</i>
<i>Hg</i>	<i>Tl</i>	<i>II- VI</i>		

Figure 1-2 : Morceau du tableau périodique des éléments de Mendeleïv.

I-8- 2- Structure cristalline

Les semi conducteurs II-VI cristallisent en deux structures L'une est cubique zinc blende dite aussi sphalérite et l'autre hexagonale, dite aussi wurtzite. Dans la première structure le réseau se décompose en deux sous réseaux cubiques faces centrées décalés l'un par rapport l'autre par un quart de la diagonale du cube. Un sous réseau est occupé par les anions (S^{2-}) et l'autre par les cation (Zn^{+2}) (Figure 1-3). Bien que le sulfure de zinc cristallise dans les deux structures, la plus stable est la sphalérite. Celle-ci se transforme en structure hexagonale dès que la température atteint $1020^{\circ}C$ [21].

Dans la structure blende, les atomes de zinc occupent les positions:

$(0, 0, 0)$; $(0, 1/2, 1/2)$; $(1/2, 0, 1/2)$; $(1, 1/2, 0)$.

Les coordonnées des atomes S sont :

$(1/4, 1/4, 1/4)$; $(1/4, 3/4, 3/4)$; $(3/4, 3/4, 1/4)$; $(3/4, 1/4, 3/4)$.

La maille conventionnelle comporte quatre molécules de ZnS et le paramètre de maille de ZnS est de 5,41 Å. Cette structure ne possède pas de centre de symétrie.

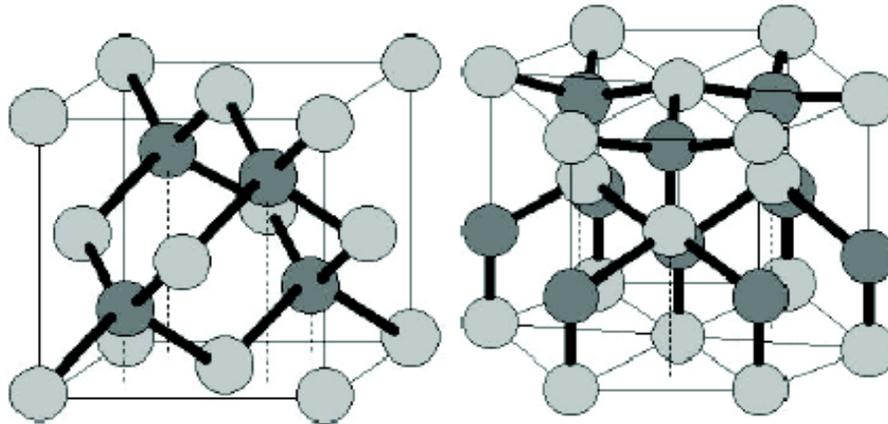


Figure 1-3 : Maille blende à gauche et Maille wurtzite à droite [22]

La bande de conduction des composés $\text{II}^{\text{A}}\text{-VI}^{\text{B}}$ est due à l'orbitale 5s de l'élément II et une bande de valence due aux orbitales 3p de l'élément VI.

II- NANOAGREGATS SEMI CONDUCTEURS

II-1- Définitions

Les nano particules semi conductrices représentent une nouvelle classe de matériaux de taille variant de 1 à 100 nm [23, 24, 25]. Ils occupent l'interface entre les molécules et les solides massifs, et exhibent des propriétés physiques et chimiques différentes de celles des molécules et des solides.

Les nano semi conducteurs (NSC) occupent une place de choix parmi les nano particules (NPs) en raison de leur importance technologique. Selon leur taille, ils sont classés en trois types:

- Les nano fils sont des SC cylindriques de diamètre variant de 10 à 100 nm et de longueur de quelques microns.
- Les boîtes quantiques ont une base de $100 \times 100 \text{ nm}^2$ et une épaisseur de 10 nm

- Les points quantiques se trouvent dans l'intervalle de taille de 1-10 nm.

Dans la dernière gamme de taille les propriétés optiques et électroniques sont considérablement modifiées par rapport aux semi conducteurs massifs. Des effets quantiques apparaissent du fait de leur faible dimension.

II-2 Effet quantique de taille

La diminution du nombre d'atomes dans un semi conducteur nanométrique induit une discrétisation de leurs niveaux d'énergie et une augmentation de la bande interdite. Cet effet se traduit par un effet quantique de taille. Lorsque la taille du semi conducteur est comparable à celle de rayon Bohr de l'exciton [26], il y a un effet de confinement appelé confinement quantique.

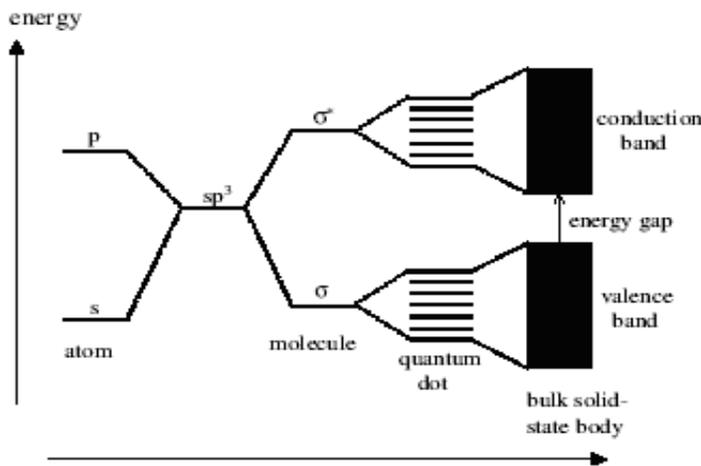


Figure 1-4 : Densification des niveaux d'énergie en fonction de la taille [8]

II-3 Propriétés optiques des nano semi conducteurs

Les effets spectaculaires de confinement quantique apparaissent sur les spectres d'absorption et d'émission des nano agrégats semi conducteurs qui conduit à des déplacements d'absorption et d'émission vers les hautes énergies

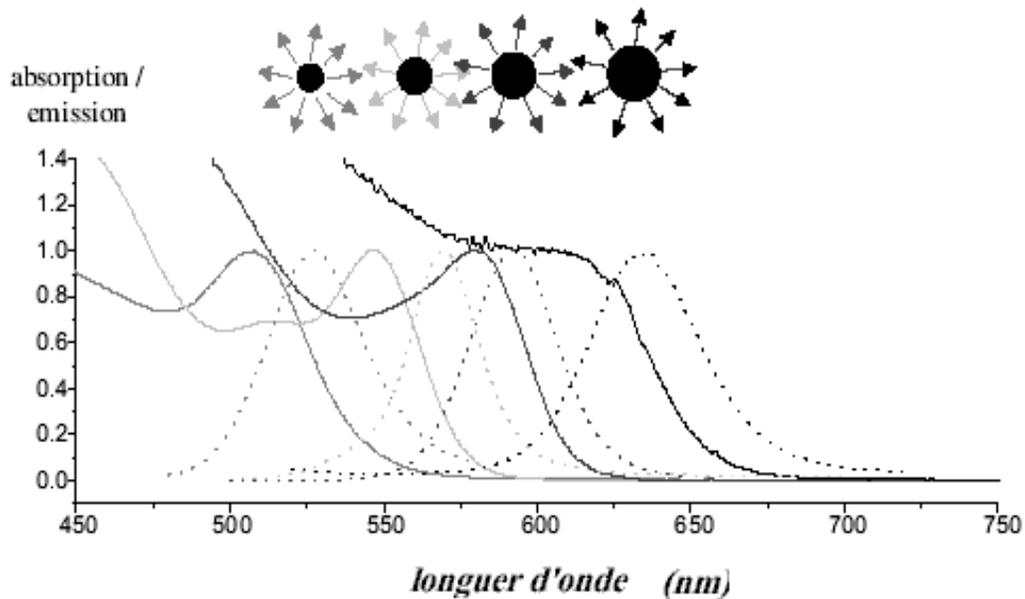


Figure1-5 : Spectres d'absorption et d'émission (lignes pointillées) des nano agrégats semi conducteurs de CdS [8]

II-4-Applications des nano semi conducteurs

Les nano semi conducteurs constituent un domaine d'application très important allant des dispositifs optoélectroniques, photovoltaïque, photonique à l'analyse biologique et le diagnostic médical.

II-4-1- Sources de la lumière

a) Diodes électroluminescentes

Les propriétés de fluorescence des nano semi conducteurs ouvrent des nouvelles voies dans le domaine de l'optoélectronique. Ils sont susceptibles d'être à la base de diodes électroluminescentes. Ils ont la possibilité d'être incorporé dans des structures mixtes pour réaliser des matériaux organique/inorganique.

Bawandi et collaborateurs ont développé une structure hybride constituée par un film monocouche de nanocristaux entouré par deux couches de composant organiques [27]. Le composant organique, sélectionné pour être excitable par le courant, transfère l'énergie au film monocouche de nanocristaux qui se désexcite radiativement.

b) Lasers

Le principe du laser est de convertir l'énergie de pompage en énergie lumineuse par un amplificateur optique intégré dans une cavité résonante.

II-4-2- Photovoltaïque

Les cellules photovoltaïques convertissent la lumière en électricité avec l'exploitation de l'effet photovoltaïque. La découverte de l'effet photovoltaïque remonte à l'année 1839 quand le physicien français Edmond Becquerel [28] observa le changement de la tension d'une électrode de platine sous l'effet de l'illumination par la lumière. L'exploitation de cet effet a commencé à partir de 1950, lorsque les chercheurs de *Bell Laboratories* aux Etats-Unis fabriquèrent la première cellule photovoltaïque au silicium cristallin. Les cellules solaires restant trop chères pour avoir une exploitation à grande échelle, le défi est aujourd'hui, de concevoir des matériaux moins onéreux. Une équipe de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne a développé un nouveau type de cellules basées sur des films semi conducteurs nanocristallins de dioxyde de titane TiO_2 [29]. L'absorption de la lumière est assurée par un colorant (S) bien choisi adsorbé chimiquement à la surface d'un semi conducteur nanocristallin de TiO_2 .

II-4-3-Biologie

Les points quantiques sont utilisés en biologie comme des sondes fluorescences pour sonder les propriétés des molécules biologiques. En 1998 le group d'Alivistos effectua la première expérience sur l'emploi en biologie de nanoagrégats semi conducteurs de CdSe/ZnSe de type cœur - coquille. La voie chimique a été utilisée par Chan et al. Pour synthétiser des points quantiques de CdSe [16].

L'intérêt particulier de l'application des points quantiques en biologie vient du fait qu'ils sont préparés dans un milieu aqueux qui leur donne la capacité de s'accrocher sur des molécules biologiques, telles que les protéines et les acides nucléique (ADN, ARN). Cette

aptitude provient des ligands qui servent à faire des ponts entre les points quantiques et le milieu environnant. À cause de la nature cristalline des points quantiques ils présentent un avantage supplémentaire par rapport aux fluorophores organiques. Ces molécules sont capables d'émettre par fluorescence de lumière à des longueurs d'onde plus élevées, cependant ils sont sensibles au phénomène de photodestruction [30].

II-5 - Différentes méthodes d'élaboration

La miniaturisation de la matière constitue l'un des défis de ce début du troisième millénaire. Elle attire l'attention de plusieurs chercheurs qui se consacrent à développer de nouvelles méthodes de synthèse de nano particules semi conductrices. L'intérêt particulier de celles-ci réside dans leurs applications illimitées dans plusieurs domaines notamment en nanotechnologies (nano électronique, optoélectronique, optique non linéaire, cellules photovoltaïques, biologie électronique moléculaire...). Afin de former des particules de taille nanométrique, tout en évitant leur croissance vers le matériau massif, plusieurs méthodes physiques et chimiques sont mises en œuvre. Celles-ci sont classées selon deux voies opposées :

- Voie ascendante (bottom up). Cette stratégie comprend toutes les méthodes physiques et chimiques qui s'intéressent par la construction de la matière atome par atome dans les divers milieux en solution homogène ou en milieu colloïdal, dans diverses cavités telles que les zéolites, les couches de Langmuir Blodgett, les argiles et les micelles inversées.
- Voie descendante (top down). Cette méthode consiste en la miniaturisation des systèmes existants.

II-5 – 1- Système micellaire

Les micelles inverses sont des gouttelettes d'eau dans l'huile stabilisées par un surfactant tel que AOT. Le paramètre qui caractérise ces systèmes est le rapport entre la concentration de l'eau et la concentration de surfactant $w = [H_2O] / [AOT]$. Ce paramètre est relié à la taille des nanoparticules synthétisées par cette méthode selon :

$$d \text{ (nm)} = 1,5 w \quad [31]$$

L'intérêt de ce système réside dans le fait que les micelles favorisent la nucléation et limitent la croissance des particules [32]. En faisant varier le paramètre w entre 5 et 7, des nano

particules métalliques et semi conductrices telles que Ag, Pt [33], ZnS/pyridine /AOT, de taille comprise entre 2,4 et 2,6 nm ont été obtenues [34].

II-5 - 2- Précipitation arrêtée

Cette méthode consiste à arrêter la précipitation d'un mélange de deux solutions telles que Cd (ClO₄)₂ et Na₂S suivant la réaction [35]



La croissance des nano particules de sulfure de cadmium au cours de la réaction (R-1) est arrêtée par l'augmentation de pH de la solution. Cette technique permet aussi de synthétiser des nano particules d'oxyde de métal. Les particules de ZnS ont été synthétisées par cette méthode dans un large domaine de taille (1,4-5 nm) [36].

II-5 - 3- Méthode sol –gel

La technique sol gel conduit à l'élaboration des nano particules. Le point de départ de la synthèse est un mélange de précurseurs ioniques (les sels) ou moléculaires (les oxydes) en solution, nommé sol. Celui-ci est le siège de réactions chimiques d'hydrolyse permettant d'engendrer des fonctions réactives de polymérisation qui conduit à la gélification [37]. Cette technique est couramment utilisée pour fabriquer des verres, céramiques et des poudres. Les paramètres influençant les réactions sont le pH, la température et la concentration de réactifs, le premier paramètre étant déterminant. En effet, un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la gélification, alors qu'un pH basique accélère la condensation [38].

II-5 – 4- Implantation ionique

Une technique largement utilisée dans l'industrie des semi conducteurs massifs a été appliquée au niveau des nano semi conducteurs. Cette méthode elle consiste à accélérer des ions (10-100keV) pour les faire pénétrer dans un substrat. Un traitement thermique après l'implantation conduit à l'apparition de particules dont la taille peut être de l'ordre du nanomètre. Plusieurs éléments ont été implantés dans une matrice de silice ou de verre, tels que (Si, Ge, Co, Ni, Zn, Te) pour former des nano matériaux métalliques (Co, Ni) ou des nano semi conducteurs mono métalliques (Si, Ge) ou binaires (ZnTe, CdS) [39]

II-5 – 5- Epitaxie par jet moléculaire (EJM)

Le principe de base de cette méthode consiste en la création d'une couche atomique sur un substrat. Les atomes qui vont constituer les couches sont bombardés sur le substrat sous forme d'un flux gazeux.

La croissance des nano semi conducteurs par cette méthode se fait en trois étapes [40] :

- Polissage et nettoyage de la surface du substrat.
- Transfert du substrat dans la chambre d'épitaxie.
- Croissance moléculaire dans la chambre épitaxie.

II-5 - 6- Évaporation par rayons laser

Cette méthode permet de synthétiser des nano particules par notamment les oxydes de différents métaux. Le dispositif de cette méthode est constitué par une chambre formée de deux plats horizontaux séparés par un cylindre de verre contenant un mélange d'un gaz inerte tel que He et Ar, sous pression de (10-21 torr) et un gaz réactif pour former le composé désiré (O₂ pour les oxydes, N₂ et NH₃ pour les nitrures et le méthane pour les carbures). Le métal cible, porté sur le plat inférieur, est bombardé par des rayons laser tel que Nd:YAG (532 nm, de 15-30mJ/pulse, durée d'impulsion 10-9s). Le dispositif délivre environ 10¹⁴ atomes évaporés [41]. Les atomes chauds vont réagir avec les molécules de gaz réactif et un nouveau composé est formé. En changeant la composition de gaz inerte, la nature du réactif, la température et la puissance de l'impulsion on peut obtenir la taille de nano particules désirée.

II-5 – 7- Voie radiolytique

La dernière méthode de synthèse des nano agrégats semi conducteurs que nous présentons est celle que nous utilisons : il s'agit de la synthèse radiolytique en milieu colloïdal. La voie radiolytique permet de produire à température ambiante, de manière simple et reproductible, des nano agrégats semi conducteurs dont il est possible de contrôler la taille et la composition. Le principe de cette méthode consiste à réduire des ions métalliques en solution au moyen d'espèces produites par radiolyse. Dans de telles solutions, les ions métalliques sont en concentration suffisamment faible pour qu'il n'y ait pas d'effet direct des rayonnements sur ces ions. La synthèse peut donc se décrire en deux parties qui sont l'étape de radiolyse du solvant et l'étape de réactions de réduction des ions métalliques par les

espèces primaires produites par radiolyse suivies par la coalescence des atomes produits. Cette technique est reprise en détail plus loin (§ V.)

III- MODELISATION DE L'EFFET QUANTIQUE DE TAILLE

III-1- Modélisation

La diminution du nombre d'atomes dans un semi conducteur nanométrique induit une discrétisation de leurs niveaux d'énergie et une augmentation de la bande interdite. Cet effet se traduit par un effet quantique de taille.

Plusieurs études ont été faites pour comprendre le changement des propriétés électroniques et optiques des nanoparticules semi conductrices aux faibles dimensions. Qualitativement on peut modéliser la variation de ces propriétés par le problème d'une particule dans une boîte orthorhombique de dimensions L_x , L_y et L_z dans les trois dimensions de l'espace. L'énergie cinétique de particule est donnée par l'équation:

$$E_c = \frac{\hbar^2}{2m} (K_x^2 + K_y^2 + K_z^2) \quad (\text{Eq-7})$$

Les projections du vecteur d'onde K sur les trois directions, K_x , K_y et K_z , ne peuvent prendre que certaines valeurs :

$$K_x = \frac{\pi n_x}{L_x} \quad (\text{Eq-8})$$

$$K_y = \frac{\pi n_y}{L_y} \quad (\text{Eq-9})$$

$$K_z = \frac{\pi n_z}{L_z} \quad (\text{Eq-10})$$

La différence entre deux valeurs permises de l'énergie est donnée par l'expression:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{1}{L_x^2} + \frac{1}{L_y^2} + \frac{1}{L_z^2} \right) \quad (\text{Eq-11})$$

L'énergie cinétique d'une particule de masse m dans une boîte de dimension d est:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m} \left(\frac{1}{d^2} \right) \quad (\text{Eq-12})$$

L'énergie minimum de la particule dans boîte quantique est donnée par :

$$E = \frac{\hbar^2 p^2}{2md^2} \quad (\text{Eq-13})$$

Cette modélisation du confinement nous offre la possibilité de comprendre qualitativement les phénomènes suivants :

- Ø L'augmentation du gap d'un semi conducteur avec la diminution de la taille.
- Ø Le déplacement de l'énergie de particule vers les hautes énergies.
- Ø La discrétisation des niveaux énergétiques autorisés.
- Ø Le changement de la densité d'état en fonction de l'énergie.

III-2- Confinement quantique

Quatre cas peuvent avoir lieu, selon les dimensions de la boîte et la longueur d'onde λ de la particule.

III-2- 1- Confinement sur 0 dimensions

Dans ce cas, les trois dimensions de la boîte sont très grandes par rapport à la longueur d'onde λ . C'est le cas d'un cristal massif.

III-2- 2- Confinement sur une dimension

Ce cas se présente lorsqu'on restreint une dimension de l'espace. Les particules sont confinées dans un plan, c'est-à-dire l'une de dimensions est comparable à longueur d'onde de particule. Il s'agit des couches minces ou "quantum wells".

III-2- 3- Confinement sur deux dimensions

Dans ce cas, deux de trois dimensions sont comparables à la longueur d'onde des particules, les fils quantiques ou "quantum wires". Correspondent à une telle structure

III-2- 4- Confinement sur trois dimensions

Dans ce cas les trois dimensions de la boîte sont comparables à celles de la longueur d'onde des particules. Il s'agit des points quantiques ou "quantum dots".

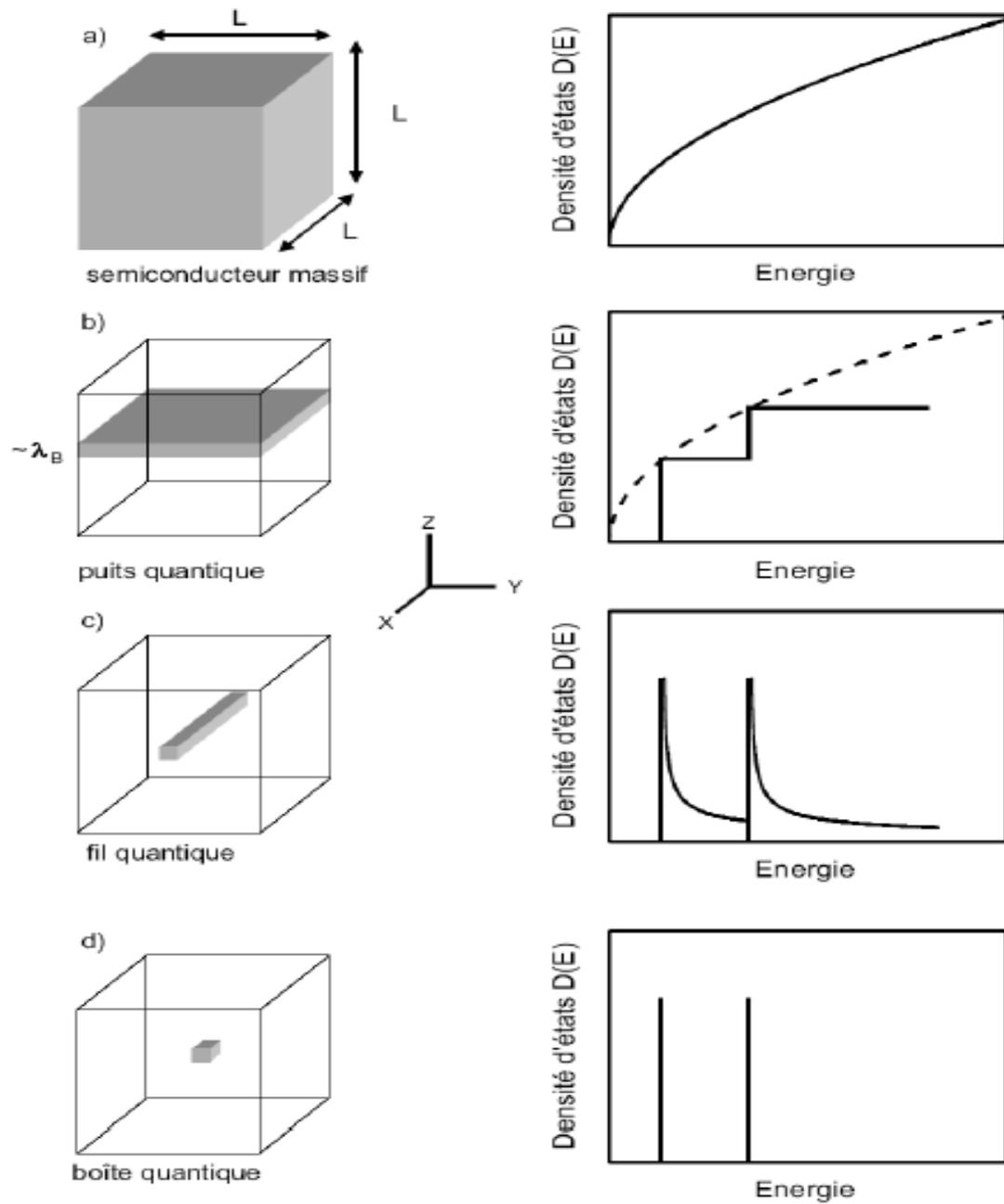


Figure 1-8 : Divers types de confinements [22]

III-3- Modèles théoriques

Plusieurs méthodes de calcul ont été utilisées pour accéder aux niveaux électroniques d'un agrégat semi conducteur.

III-3- 1- Modèle de la masse effective (puits infini)

Le modèle du puits infini, proposé par Brus [42], est aussi appelé l'approximation de masse effective. En supposant que la forme des agrégats est sphérique et que les porteurs de charge sont indépendants, on peut résoudre le problème d'une particule dans un puits de potentiel infini.

L'énergie d'excitation est donnée par la formule suivante [43] :

$$E_x = E_g + \frac{\hbar^2 p^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad (\text{Eq-14})$$

E_g est la largeur de la bande interdite d'un semi conducteur massif. Le deuxième terme présente les énergies cinétiques de l'électron et du trou dans une boîte sphérique de rayon R , constituant un puits de potentiel infini ; m_e et m_h sont les masses effectives respectives de l'électron et du trou. Cette expression ne donne pas de résultats en accord avec l'expérience. Afin de perfectionner ce modèle et rendre compte des résultats expérimentaux, les théoriciens ont rajouté un terme supplémentaire, V_c , qui représente l'énergie coulombienne de l'interaction de l'électron et du trou [44] :

$$V_c = - \frac{C e^2}{\epsilon R} \quad (\text{Eq-15})$$

Où ϵ est la constante diélectrique du matériau massif ; C est une constante de l'ordre de 1,8 (1,8 [42] ; 1,786[44]). L'énergie d'excitation devient :

$$E_x = E_g + \frac{\hbar^2 p^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1,8e^2}{\epsilon R} - 0.248E_{RY} \quad (\text{Eq-16})$$

E_{RY} est l'énergie de

$$E_{RY} = \frac{2 m e^4 p^2}{\hbar^2 e^2} \quad (\text{Eq-17})$$

μ , la masse réduite de l'électron et du trou, est :

$$m = \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad (\text{Eq-18})$$

Ce modèle a été utilisé pour estimer la taille de nanoparticules semi conductrices.

III-3- 2- Le modèle du puit fini

Dans ce modèle, suggéré par Y. Nosaka, la barrière de potentiel est supposée finie [45,46]. C'est une amélioration du modèle du potentiel du puit infini.

L'énergie d'excitation dans le modèle du puit fini est donnée par :

$$E_x = E_g + E_e + E_h + E_c \quad (\text{Eq-19})$$

E_g est la bande interdite du semi conducteur à l'état massif, E_e est l'énergie cinétique de l'électron, E_h est l'énergie cinétique du trou et E_c est l'énergie de confinement.

$$V_i = V_0 \left(\frac{a + b}{\left(\left(V_0 \frac{m_i^*}{m_e} \right)^{1/2} \cdot R + C^2 \right)} \right) \quad (\text{Eq-20})$$

a, b et c sont des paramètres liés aux masses effectives de l'électron et du trou, V_0 est la profondeur de puit.

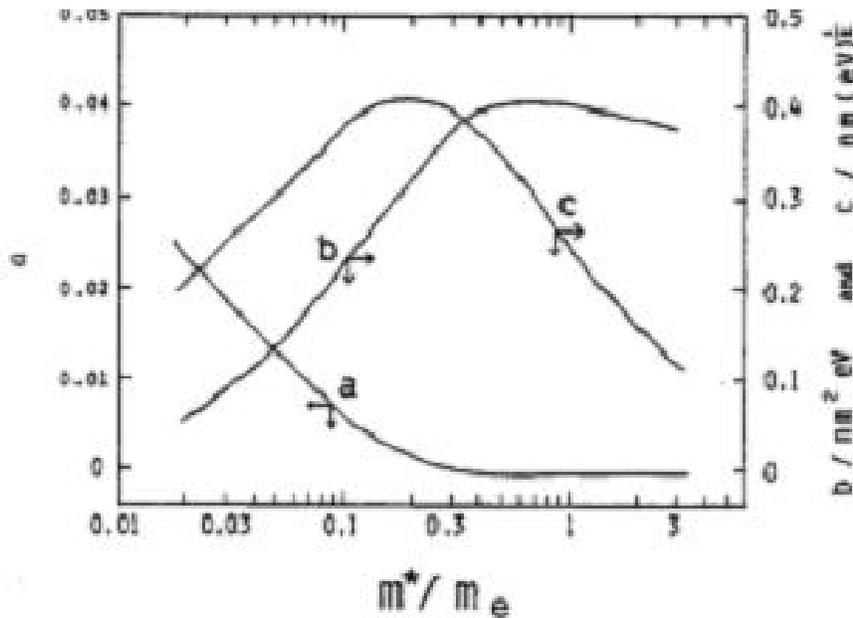


Figure1-9 : Variation des constantes a, b et c avec la masse réduite de l'électron [45]

L'énergie d'excitation est alors donnée par l'équation :

$$E_x = E_g + V_0 \left\{ \frac{(a+b)_e}{\left(\left(V_0 \frac{m_e^*}{m_e} \right)^{1/2} \cdot R + C_e \right)^2} + \frac{(a+b)_h}{\left(\left(V_0 \frac{m_h^*}{m_h} \right)^{1/2} \cdot R + C_h \right)^2} \right\} \frac{1,8e^2}{eR} \quad (\text{Eq-21})$$

III-3- 3- Modèle du pseudo potentiel

Dans ce modèle, les énergies des états électroniques sont données par l'équation de Schrödinger:

$$H y_{n.k}(r) = E_{n.k} y_{n.k}(r) \quad (\text{Eq-22})$$

La résolution de cette équation nécessite plusieurs hypothèses:

- Les noyaux sont supposés immobiles par rapport aux électrons. C'est l'approximation de Born – Oppenheimer.
- Les électrons des orbitales de cœur sont fixés sur les noyaux pour obtenir des cœurs chargés.
- Chaque électron de valence se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons de valence et les cœurs chargés.

Le Hamiltonien est alors donné par:

$$H = - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_p(R) \quad (\text{Eq-23})$$

III-3- 4- Divers régimes de confinement

Lors de la création d'une paire électron - trou (exciton), il faut prendre en compte le potentiel de confinement et le potentiel coulombien entre les deux partenaires. L'énergie de confinement varie comme l'inverse du rayon au carré des particules ($1/R^2$), alors que l'énergie d'interaction coulombienne varie comme l'inverse de ce rayon ($1/R$).

La contribution de ces deux effets évolue de manière différente avec l'évolution du rayon des nanoparticules(R).

Selon la prédominance de deux contributions il existe trois régimes de confinement:

III-3- 4- a) Confinement fort ($R/a_x \ll 1$)

Lorsque le rayon R est inférieur au rayon de Bohr de l'exciton, on se situe en régime de confinement fort. L'électron et le trou peuvent être considérés comme étant indépendants l'un par rapport à l'autre et l'énergie d'excitation est donnée par :

$$E_x = E_g + \frac{\hbar^2 p^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1,786e^2}{eR} - 0,248E_{RY} \quad (\text{Eq-24})$$

III-3- 4- b) Confinement faible ($R/a_x \gg 1$)

Lorsque $R \gg a_x$ on se situe en régime de confinement faible. Le potentiel coulombien d'interaction des particules (électron et trous) prédomine par conséquent la formation de paire exciton est plus probable et l'énergie d'excitation est donné par :

$$E_x = E_g + \frac{\hbar^2 p^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad (\text{Eq-25})$$

III-3- 4- c) Confinement intermédiaire

On définit l'extension spatiale relative à chaque particule par a_e pour l'électron et a_h pour le trou :

$$a_e = \frac{4pe\hbar^2}{m_e^* e^2} \quad (\text{Eq-26})$$

$$a_h = \frac{4pe\hbar^2}{m_h^* e^2} \quad (\text{Eq-27})$$

Le confinement intermédiaire est défini dans le domaine compris entre a_e et a_h ($a_h < R < a_e$). L'énergie d'excitation est donnée par :

$$E_x = E_g + \frac{\hbar^2 p^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1,8e^2}{eR} \quad (\text{Eq-28})$$

IV- APPLICATION DU RAYONNEMENT IONISANT POUR LA SYNTHÈSE DE NANOAGREGATS D'ATOMES

IV- 1- Radiolyse

IV- 1- 1- Introduction

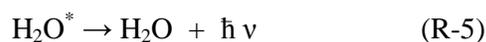
La radiolyse est définie comme l'ensemble des transformations chimiques provoquées dans l'eau par l'absorption de l'énergie d'un rayonnement ionisant. La décomposition de l'eau par rayonnement remonte à l'année 1902, quand Giesel [47] observa la décomposition de l'eau sous l'effet d'un sel de radium. Cette constatation a été ensuite observée par d'autres chercheurs. En 1914, Debiere émit l'hypothèse de dissociation de l'eau en radicaux H^\bullet et OH^\bullet sous l'effet de rayonnement [48]. À partir des années 50, le développement des réacteurs nucléaires et les progrès de l'électronique rapide ont permis d'obtenir un grand nombre de résultats concernant la radiolyse de l'eau.

IV- 1- 2- Interaction rayonnement ionisant / matière

L'étape primaire suivant l'irradiation de l'eau est l'étape d'excitation et d'ionisation



L'eau excitée peut conduire soit à une dissociation (réaction 4) soit à une désexcitation (réaction 5) mais la plus courante étant la première



Après irradiation, les électrons secondaires sont à leur tour ralentis par ionisation et excitations successives d'autres molécules d'eau. Les radicaux (H_2O^+) réagissent alors avec des molécules d'eau :



Les espèces primaires sont remplacées en moins de 10^{-12} s en milieu H_2O par : e^-_a , OH^\bullet , H^\bullet et H_3O^+ . Elles se répartissent dans le milieu dans des zones appelées grappes. Celles-ci sont le siège de réaction inter grappe (Tableau1-3).

Tableau1-3 : réactions inter grappes

N ⁰ réaction	Réaction	k (M ⁻¹ s ⁻¹)	Références
R-7	OH [•] + OH [•] → H ₂ O ₂	1,1×10 ¹⁰	[49]
R-8	OH [•] + e ⁻ _{aq} → OH	8,2 ×10 ¹⁰	[49]
R-9	OH [•] + H [•] → H ₂ O	3,5 ×10 ¹⁰	[49]
R-10	e ⁻ _{aq} + H ₃ O ⁺ → H [•] +H ₂ O	2,3×10 ¹⁰	[49]
R-11	e ⁻ _{aq} + e ⁻ _{aq} → H ₂ +2 OH ⁻	2,3×10 ¹⁰	[49]
R-12	e ⁻ _{aq} + H [•] → H ₂ +OH ⁻	2,5×10 ¹⁰	[49]
R-13	H [•] + H [•] → H ₂		[49]

Quelques nanosecondes après l'interaction du rayonnement avec la matière les espèces radicalaires et moléculaires se distribuent de façon homogène dans le milieu :



IV- 1- 3- Espèces radiolytiques

a) Etude quantitative

La radiolyse de l'eau entraîne la formation des produit radicalaires (OH[•], H[•], e⁻_{aq}) et moléculaires (H₂O₂, H₂). L'évaluation du nombre de ces espèces nous permet d'estimer le rendement radicalaire et moléculaire (RRM). Celui-ci est défini comme étant le nombre de molécules formées ou disparues pour une énergie de 100 eV absorbée, ou comme le nombre des moles produites ou consommées par Joule absorbé. Le tableau 1-4- donne les RRM des espèces primaires. Ces valeurs montrent que la radiolyse de l'eau conduit à la formation en majeure quantité de radicaux hydroxyle et d'électrons solvatés.

Tableau 1-4 : RRM obtenues par radiolyse γ de ⁶⁰Co, p H= 7 [48].

RRM	G(e ⁻ _{aq})	G (OH)	G (H)	G (H ₂ O ₂)	G (H ₂)
Mole/100 e V	2,65	2,80	0,60	0,68	0,45

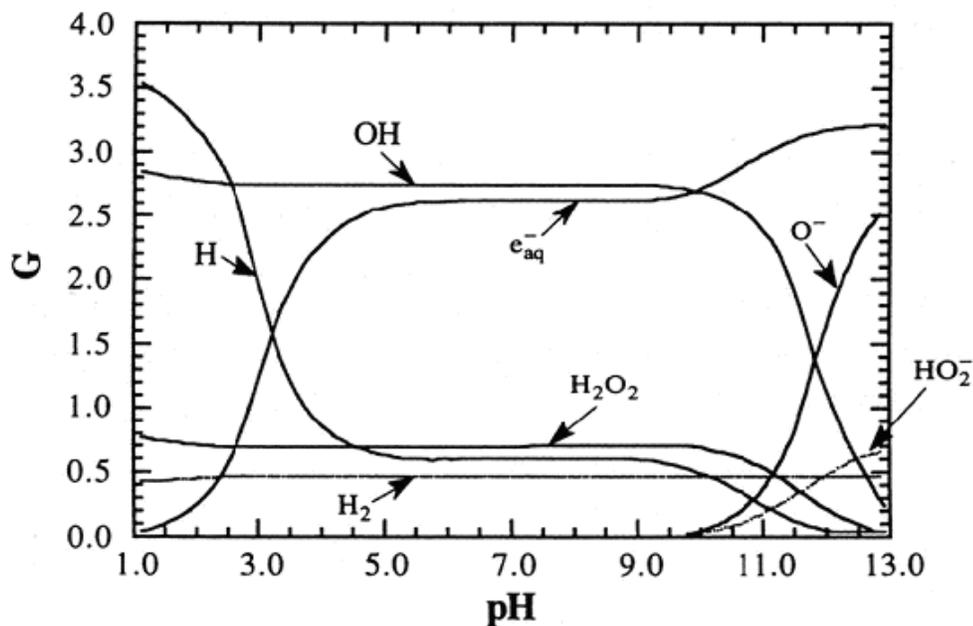


Figure1-6: Rendement radiolytique G (atome /100 eV) en fonction du pH de la solution [50]

b) Etude qualitative

Les espèces radiolytiques sont des espèces transitoires possédant deux propriétés intéressantes. D'une part, elles possèdent un spectre dans le domaine UV visible, pourvu qu'on dispose d'un système de détection rapide. D'autre part, elles possèdent des propriétés redox, qui leur confèrent une grande réactivité, intéressante pour des applications pratiques (Tableau 1-5).

Tableau1-5 : Propriétés des espèces radiolytiques

	Potentiel redox	λ (nm)	Référence
e_{aq}^-	-2,95	720	[51]
H^\bullet	-2,30	≈ 200	[51]
OH^\bullet	2,76	220	[52]

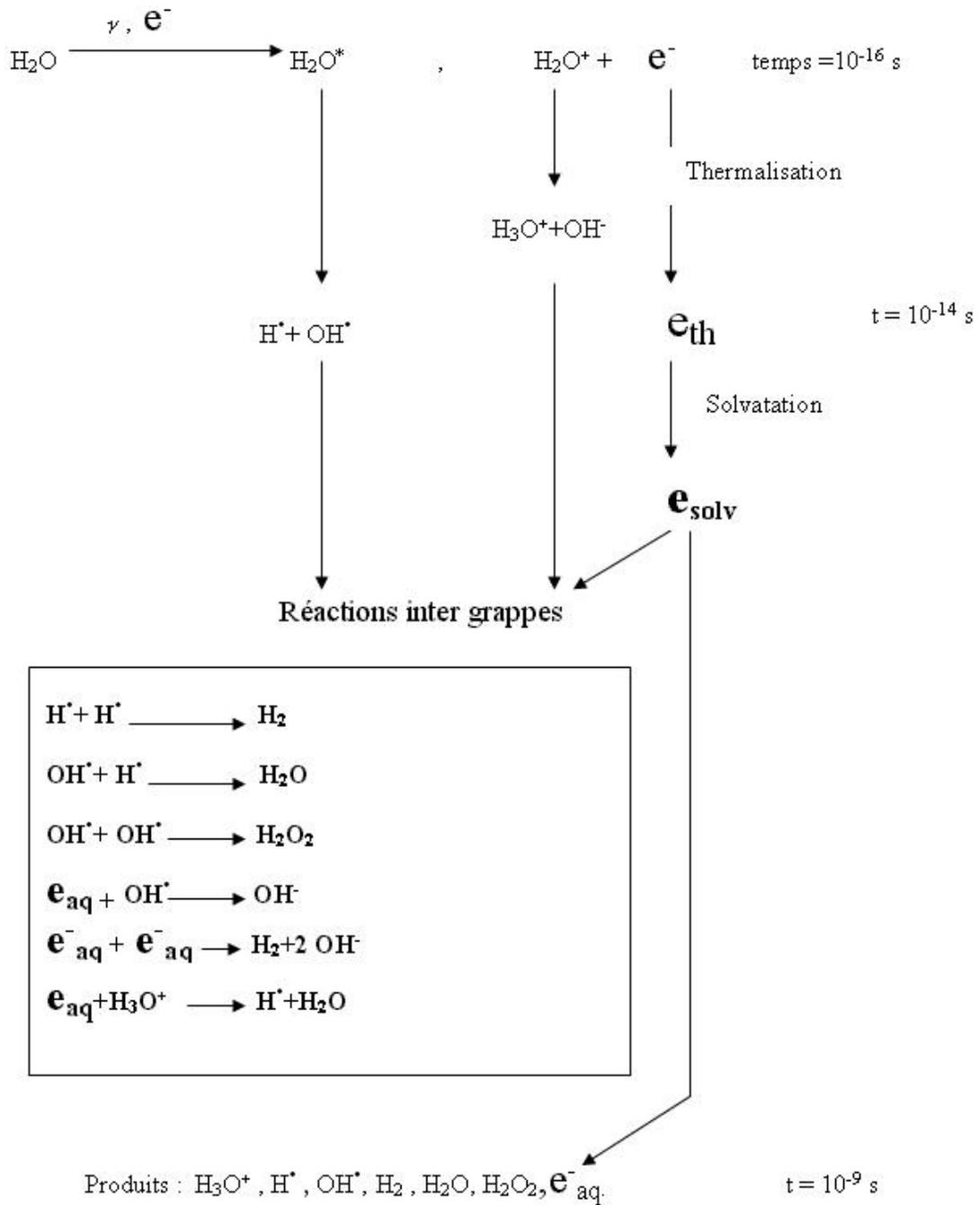


Figure1-6 : Schéma de la radiolyse de l'eau

IV- 2- Principe de la synthèse radiolytique

IV- 2- 1) Agrégats d'atomes

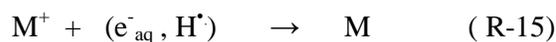
Les propriétés des espèces radiolytiques ont été exploitées par Belloni et Delcourt [53] du Laboratoire de Physico-Chimie des rayonnements pour développer une méthode puissante pour la synthèse de nano agrégats métalliques basée sur la réduction des ions métalliques préalablement dissous dans une solution.

a. Réduction

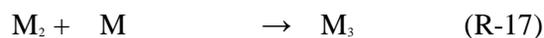
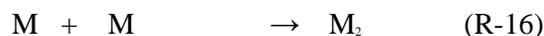
Les ions métalliques introduits dans la solution réagissent avec les espèces formées (action indirecte des rayonnements) et les réactions suivantes ont lieu :



Les réductions successives d'ions métalliques aboutissent à la production d'atomes métalliques. L'ultime réaction s'écrit :



D'une manière générale, les atomes coalescent entre eux selon des réactions du type :



etc.....

Parallèlement à ces réactions de coalescence, les atomes et les premiers agrégats sont rapidement complexés par les ions métalliques en excès. On observe des réactions du type :



Les petits agrégats ont à leur tour tendance à coalescer entre eux :



Pendant le processus de croissance, les agrégats formés peuvent subir des réactions de réoxydation, notamment par les ions H_3O^+ , dont le rendement est assez élevé : ($G(H_3O^+) = 2,7$ molécules/100 eV). L'efficacité de ces réactions dépend de la nature du métal. Elles sont thermodynamiquement favorables pour les nanoparticules de plus petites tailles pour lesquelles le potentiel d'oxydoréduction est le plus négatif.

b. Stabilisation des nanoparticules

Afin de freiner la coalescence des nanoparticules et de les stabiliser sur de longues périodes, deux types d'agents stabilisants, ajoutés à la solution contenant un précurseur métallique et l'intercepteur de radicaux oxydants avant irradiation, peuvent être utilisés. Le premier type d'agent stabilisant est un ligand chargé greffé à la surface de la nanoparticule. Il entraîne une répulsion électrostatique entre les nanoparticules et empêche la coalescence. L'autre agent est une macromolécule qui assure une stabilisation stérique. Ces macromolécules (polymères, nafion, micelles) s'attachent à la surface des nanoparticules soit par greffage iono-covalent soit par adsorption physique. Cette interaction dépend de la nature des macromolécules et des groupements fonctionnels, comme par exemple les polymères, tels que le polyméthyl-méthacrylate (PMMA), le poly-2-hydroxyethyl méthacrylate (PHEMA), le polyvinylalcool (PVA)[54], l'acide polyacrylique (APA) et le polyacrylamide. Ces polymères sont bien connus dans la littérature pour protéger les nanoparticules métalliques contre la coalescence.

IV- 2- 2) Agrégats semi conducteurs

Les premières études sur les nanoagrégats semi conducteurs synthétisées par voie radiolytique se sont faites par Henglein et ses collaborateurs [55]. Il profita de l'avancée dans la connaissance des étapes primaires de la radiolyse de métaux tels que cadmium pour synthétiser des nanoagrégats semi conducteurs. Il a utilisé la radiolyse de l'eau en présence de H_2S et les ions de Cd^{+2} pour élaborer les clusters de CdS. Il a étudié les facteurs influençant la taille des nano particules de CdS, tels que la dose d'irradiation, la concentration de surfactant (ligand) et le pH. L'influence du débit de dose sur la taille de ce type de nanoparticules a été étudiée par la suite par Mostafavi et coll. [56]. Cette étude a permis de simuler le processus de coalescence numériquement. Plus récemment Yandong et coll. ont synthétisé par radiolyse des nanoparticules de ZnS [57].

c) Sélection des entités radicalaires

La radiolyse de l'eau conduit à la formation des espèces radicalaires, les électrons aqueux (e^-_{aq}) fortement réducteurs et les radicaux hydroxyde OH^\bullet fortement oxydants. Selon l'utilisation, des capteurs adéquats doivent être choisis. Afin de favoriser les radicaux

réducteurs on capte les espèces oxydantes et vice versa. Un capteur est un produit chimique qui réagit avec l'entité radicalaire avec une vitesse de réaction très élevée. Les bons capteurs sont les thiols (RSH). (2-mercaptoethanole, 3-mercapto1, 2-propanadoile) dérivé des alcools par remplacement de l'oxygène par le soufre. Ce sont des composées organiques possédant la liaison SH, qui non seulement capte les radicaux hydroxyle mais aussi forme un radical réducteur [58].



Les thiols sont aussi des bons capteurs de H^{\bullet}



d) Réduction et agrégation

Les nano agrégats semi conducteurs sont composés d'un cation métallique M^+ et d'un anion A^- . L'irradiation d'un solvant contient un précurseur électrophile (RA) préalablement choisi, conduit à la génération d'un anion A^- par attachement dissociatif d'un électron:



IV- 2- 3. Avantages de la réduction radiolytique

D'une manière générale, la réduction radiolytique présente plusieurs avantages par rapport aux voies de synthèse classiquement utilisées, telle que la voie chimique qui nécessite des réactifs chimiques:

- Elle évite une contamination des échantillons par l'introduction d'agents réducteurs extérieurs, puisque c'est le solvant lui-même qui génère les espèces réductrices.
- Le rayonnement pénètre instantanément dans tout le volume réactionnel ce qui entraîne une distribution homogène des agents réducteurs formés et en conséquence la formation homogène de nanoparticules avec une distribution étroite des tailles.
- La grande pénétration des rayonnements ionisants permet d'effectuer des réductions dans des cavités isolées à condition que l'introduction du précurseur y soit possible.

- La possibilité d'effectuer la réduction à des températures variables, notamment température ambiante, permettant d'éviter le frittage des particules.
- La possibilité de contrôler la vitesse de réduction en faisant varier le débit de dose

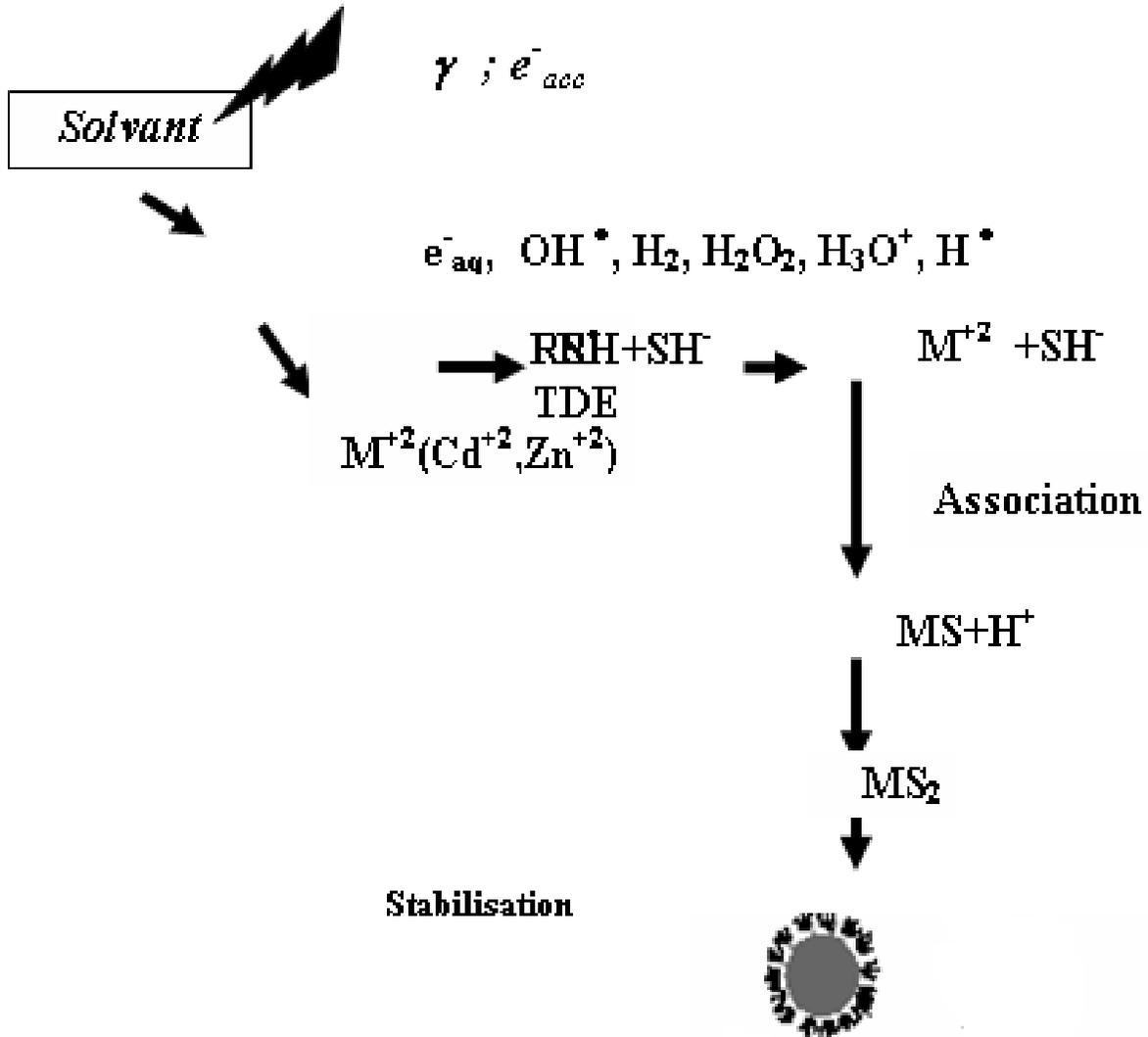


Figure 1-7 : Ensemble de processus de la synthèse radiolytique

V- CONCLUSION

Après des généralités sur les semi-conducteurs, nous avons traité dans ce chapitre ces matériaux à l'état ultra divisé. Nous avons ainsi présenté les domaines d'application des nanoagrégats, les diverses techniques permettant de les préparer, ainsi que les modèles théoriques d'étude. Finalement, nous avons insistons sur le procédé de synthèse radiolytique

Chapitre 2

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. PRODUITS CHIMIQUES

Afin de préparer nos échantillons, nous avons utilisé les produits chimiques disponibles commercialement à un haut degré de pureté. Le solvant utilisé est l'eau bidistillée.

Table 2-1: Produits chimiques

Produits	Symbole chimique	Provenance	Remarques	MW
2-Mercaptoéthanol (RSH)	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	Merck	Solvant	78,13
2-2 Thiodiéthanol (TDE)	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$	Prolabo	Solvant	177,99
Disodium hydrogèno phosphate	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4$	Prolabo	Poudre	156,01
Sulfate de zinc	ZnSO_4	Merck	Poudre	122,19

II- PROTOCOLE DE PREPARATION DES ECHANTILLONS

Nous avons préparé une série d'échantillons en présence des deux solvants. Les conditions de concentrations des échantillons préparés sont reportées dans le tableau ci – dessous (Tableau 2-2).

La préparation des échantillons nécessite un milieu aussi propre que possible afin d'éviter les impuretés qui ont un effet déterminant sur les propriétés des semi conducteurs particulièrement sur leurs propriétés optiques.

Table 2-2 : Condition de préparation des échantillons.

N°		Rapport	[RSH] (M)	[ZnSO ₄] (M)	pH
1	[RSH]	100	$2,5 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-4}$	6,79
2		50	$2,5 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-4}$	7,27
3		20	$2,5 \times 10^{-2}$	$1,25 \times 10^{-3}$	6,88
4		10	$2,5 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-3}$	6,83
5		5	$2,5 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-3}$	6,41
6	[TDE]	100	$2,5 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-4}$	7,27
7		50	$2,5 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-4}$	7,40
8		20	$2,5 \times 10^{-2}$	$1,25 \times 10^{-3}$	7,20
9		10	$2,5 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-3}$	7,35
10		5	$2,5 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-3}$	7,20

III- IRRADIATION

III-1-Source d'irradiation

Lors de la désintégration de certains noyaux radioactifs comme le cobalt 60 (^{60}Co) et le césium 137 (^{137}Cs), un rayonnement continu de grande énergie est émis. De la désintégration de ^{60}Co résulte l'émission de deux photons d'énergies 1,32 MeV et 1,17 MeV, alors que le rayonnement γ provenant du césium possède une énergie de 0,66 MeV. Les rayonnements β du césium sont bloqués par l'écran qui entoure les sources.

Pour l'irradiation de nos échantillons nous avons utilisé une source d'irradiation continue γ de cobalt 60 (^{60}Co) de 7000 Ci dont dispose le Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay. Chaque position indique un débit de dose bien défini. Il varie entre une valeur maximum au centre et une valeur minimale à la position la plus éloignée. Le débit de dose d'irradiation de nos échantillons était de l'ordre de 3,6 kGy/h.

II-2- Dose d'irradiation

La dose d'irradiation se définit comme la quantité d'énergie absorbée par unité de masse de matière. L'unité internationale utilisée est le Gray (1Gy = 100 rad = 1J/Kg). Un paramètre important à considérer conjointement est la vitesse de dépôt de cette énergie, c'est-à-dire le débit de dose. Celui-ci est défini comme la dose d'irradiation par unité de temps exprimé en $\text{Gy}\cdot\text{s}^{-1}$.

La dose nécessaire à la réduction totale d'une concentration C en sels métalliques peut être calculée si on connaît le rendement radiolytique.

Pour un métal de degré d'oxydation Z la dose nécessaire de réduction est donnée par :

$$D (\text{eV/litre de solution}) = (100 \times Z \times N_A \times C) / G \quad (2-1)$$

N_A est le nombre d'Avogadro et G est le rendement de réduction

La dose est souvent exprimée en eV/g de solution ou en Gy

$$D (\text{e V/g de solution}) = (0,1 \times Z \times N_A \times C) / G \quad (2-2)$$

$$D (\text{Gy}) = (1,6 \times 10^{-17} \times Z \times N_A \times C) / G \quad (2-3)$$

IV-TECHNIQUES D'ANALYSES ET CARACTERISATION

IV- 1-Spectrophotométrie UV visible

La spectrométrie optique est un outil privilégié pour sonder les propriétés optiques nanoagrégats semi conducteurs. Cette technique permet, tout d'abord, de vérifier la formation des nanoagrégats puisque ces objets possèdent des niveaux d'énergie discrets ce qui traduit par la présence de pics d'absorption sur le spectre. La forme et la largeur à mi-hauteur de ces pics nous renseignent sur la dispersion en taille des particules.

Les spectres UV visible de nos échantillons sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type SHUMADZU (UV 3101PC) de l'Université de Constantine. Il est piloté par ordinateur. Sa gamme de travail varie entre 190 et 3200 nm. Les cellules utilisées sont en quartz. Le parcours optique est réglable en cas de besoin et peut varier entre 0,2 et 1 cm. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC.

IV-2- Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Le principe de fonctionnement de la Microscopie Electronique à Transmission (en anglais Transmission Electron Microscope TEM, est basé sur l'accélération d'un faisceau sonde des électrons sous une tension de quelques centaines de kV. Ce faisceau Avant de traverser l'échantillon rencontre des lentilles de focalisation constituées par des bobines servant à focaliser les électrons sur l'échantillon. Cette technique est bien appropriée à l'estimation de la taille des nanoparticules. Pour mesurer la taille de nos particules nous avons utilisé les clichés TEM obtenus par Patricia Beaunier du Laboratoire de Réactivité des surfaces l'université Paris VI, à l'aide d'un microscope électronique en transmission de type JEOL 100 CXII.

Afin de visualiser les particule de ZnS par MET une goutte de solution est déposée sur une grille de carbone puis séchée.

IV-3 Photoluminescence

C'est une technique largement utilisée pour la caractérisation des matériaux semi conducteurs et isolants. Son principe de fonctionnement est simple. On excite les électrons de la substance étudiée à l'aide d'un rayonnement monochromatique (laser) et l'on détecte la lumière émise par cette substance. Généralement l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation.

Nous avons utilisé un spectrophotomètre de type SPEX 1681 FLUOROLOG dont dispose le Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay.

IV-4 PH- Métrie

Pour la mesure de pH des solutions Nous avons utilisé un pH mètre de type HANNA 211. La formation des particules de ZnS n'est possible qu'en milieu neutre.

V- CONCLUSION

Après avoir sélectionné les produits chimiques nécessaires à la préparation de nos échantillons, nous avons présenté les méthodes de caractérisation permettant d'étudier les propriétés optiques (spectrophotométrie UV VISIBLE et photoluminescence) et structurales (TEM) des nanoagrégats de ZnS

Chapitre 3

NANOPARTICULES SEMI-CONDUCTRICES de ZnS.

FORMATION SOUS RAYONNEMENT γ

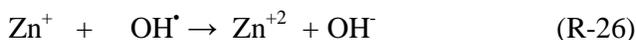
et CARACTERISATION

I- RADIOLYSE DES COMPOSES INTERVENANT DANS LA FORMATION DE ZnS

I- 1- Radiolyse du zinc

Il est bien connu que l'irradiation d'un solvant polaire contenant des ions métalliques mène à des réactions d'oxydoréduction avec les espèces radicalaires et les solutés qui se trouvent dans la solution. Ces espèces possèdent des propriétés très spécifiques notamment une courte durée de vie, une absorbance dans le domaine de UV visible. Notons, en outre, le caractère réducteur de l'électron solvaté (e^-_{aq}).

L'irradiation d'un solvant contenant des ions divalents de zinc Zn^{+2} conduit à la formation des ions monovalents de Zn^+ par réduction. Les ions Zn^+ ne sont pas stables thermodynamiquement. Ils disparaissent par réaction soit avec d'autres ions Zn^+ [59], soit avec les produits de radiolyse tels que l'eau oxygénée H_2O_2 [60], soit le radical hydroxyle OH^\bullet . Ils génèrent les réactions suivantes :



Les ions Zn^+ ont été identifiés grâce à leur spectre temporel (Figure 3-1), mesuré par radiolyse pulsée. Celui-ci présente un pic dans l'ultraviolet ($\lambda = 300$ nm) [60].

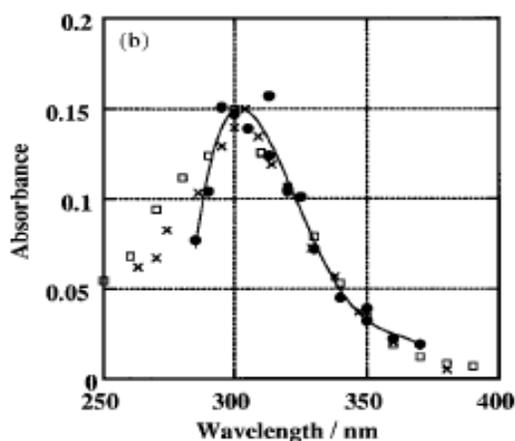


Figure 3-1. Spectre d'absorption des ions de Zn^+ à 300 nm : (●) [60], □ [61], x [62]

Tableau 3-1. Constantes de vitesse des réactions des ions Zn^{+2} avec les espèces radicalaires

Réaction	k ($M^{-1} s^{-1}$)	Référence	N°
$Zn^{+2} + e^-_{aq} \rightarrow Zn^+$	$1,8 \times 10^9$	[60]	(R-27)
$Zn^{+2} + OH^\bullet \rightarrow ZnOH^{+2}$	$< 5 \times 10^5$	[63]	(R-28)
$Zn^{+2} + H^\bullet \rightarrow Zn^+ + H^+$	$< 1 \times 10^6$	[63]	(R-29)

Tableau 3-2 : Constantes de vitesse des réactions des ions Zn^+ avec les espèces radicalaires.

Réaction	k ($M^{-1} s^{-1}$)	Référence	N°
$Zn^+ + H^\bullet \rightarrow ZnH^+$	$1,9 \times 10^9$	[63]	(R-30)
$Zn^+ + H_2O_2 \rightarrow Zn^{+2} + OH^\bullet + OH^\bullet$	$2,45 \times 10^9$	[63]	(R-31)

I- 2- Radiolyse des thiols

Les thiols sont des composés organiques comportant un groupement thiol ou SH, attaché à un atome de carbone (nommé mercaptan « mercurius captan »)[64]. Les réactions possibles entre le thiol et les espèces radicalaires formées suite au dépôt d'une énergie ionisante dans le milieu sont reportées dans le tableau 3-3.

Tableau 3-3. Constantes de vitesse des réactions de RSH avec les espèces radicalaires.

Réaction	k ($M^{-1} s^{-1}$)	Référence	N°
$HOCH_2CH_2SH + e^-_{aq} \rightarrow \cdot SCH_2CH_2OH + SH^-$	$6,8 \times 10^9$	[65]	(R-32)
$HOCH_2CH_2SH + OH^\bullet \rightarrow \cdot SCH_2CH_2O + H_2O$	$6,8 \times 10^9$	[65]	(R-33)
$HOCH_2CH_2SH + H^\bullet \rightarrow \cdot SCH_2CH_2OH + H_2$	$1,4 \times 10^9$	[65]	(R-34)

Dans le cas de 2,2' thiodiéthanol (TDE), les réactions possibles entre les espèces radicalaires et le TDE sont reportées sur le tableau 3-4.

Tableau 3-4. Réactions de TDE avec les espèces radicalaires.

Réaction	k (M ⁻¹ s ⁻¹)	N°	Référence
(HOCH ₂ CH ₂) ₂ SH + e ⁻ _{aq} → ·S (CH ₂ CH ₂ OH) ₂ + SH ⁻		(R-35)	[66]
(HOCH ₂ CH ₂) ₂ SH + OH· → ·S (CH ₂ CH ₂ OH) ₂ + H ₂ O	1,7 × 10 ⁹	(R-36)	[66]
(HOCH ₂ CH ₂) ₂ SH + H· → ·S (CH ₂ CH ₂ OH) ₂ + H ₂	2,7 × 10 ⁸	(R-37)	[66]

I- 3- Radiolyse d'une solution d'ions Zn²⁺ en présence d'un thiol

Suite au dépôt d'une énergie ionisante dans un milieu contenant des ions Zn⁺² et du thiol les réactions suivantes peuvent se produire :



Comme le potentiel redox de couple Zn⁺²/Zn⁺ est très bas (-2,87 V < E⁰ (Zn⁺²/Zn⁺) < -2,31 V), la réaction R-39 est la plus probable. Ainsi, dès que des ions Zn⁺ sont formés, ils réagissent indirectement avec le thiol et produisent SH⁻ (réaction R-32). Finalement, des molécules de sulfure de zinc sont formées avec un rendement égal au rendement de l'électron solvaté (G (ZnS) = 2,7 × 10⁻⁷ mol/J).

II- FORMATION DE PARTICULES DE ZnS SOUS IRRADIATION

II-1- Principe

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que l'irradiation d'une solution contenant des ions Zn⁺² et RSH, conduit à la formation de molécules ZnS. Celles-ci coalescent pour former les clusters d'une taille contrôlée par les conditions expérimentales. En jouant sur ces

conditions, nous allons voir dans ce qui suit comment obtenir par radiolyse γ des particules de ZnS et comment varient leurs propriétés optiques. L'unité de base de construction étant la molécule, la technique devrait être favorable à une bonne dispersion et à une grande homogénéité du colloïde.

II-2- Préparation des échantillons

Afin de synthétiser des nanoagrégats des semi conducteurs de ZnS par rayonnement ionisant, nous avons préparé une solution contenant du sulfate de zinc $2,5 \times 10^{-4}$ M, du thiol $2,5 \times 10^{-2}$ M et du phosphate de sodium 2×10^{-2} M ; soit un rapport entre la concentration de thiol et celle du sulfate de zinc $R = 100$. Le spectre d'absorption est présenté sur la figure 3-2.

La figure 3-2 montre que le spectre UV visible de la solution non irradiée présente une forte absorption à une longueur d'onde $\lambda < 230$ nm. Cette absorption, attribuée aux cations Zn^{+2} , s'atténue et devient nulle aux longueurs d'onde $\lambda \geq 245$ nm.

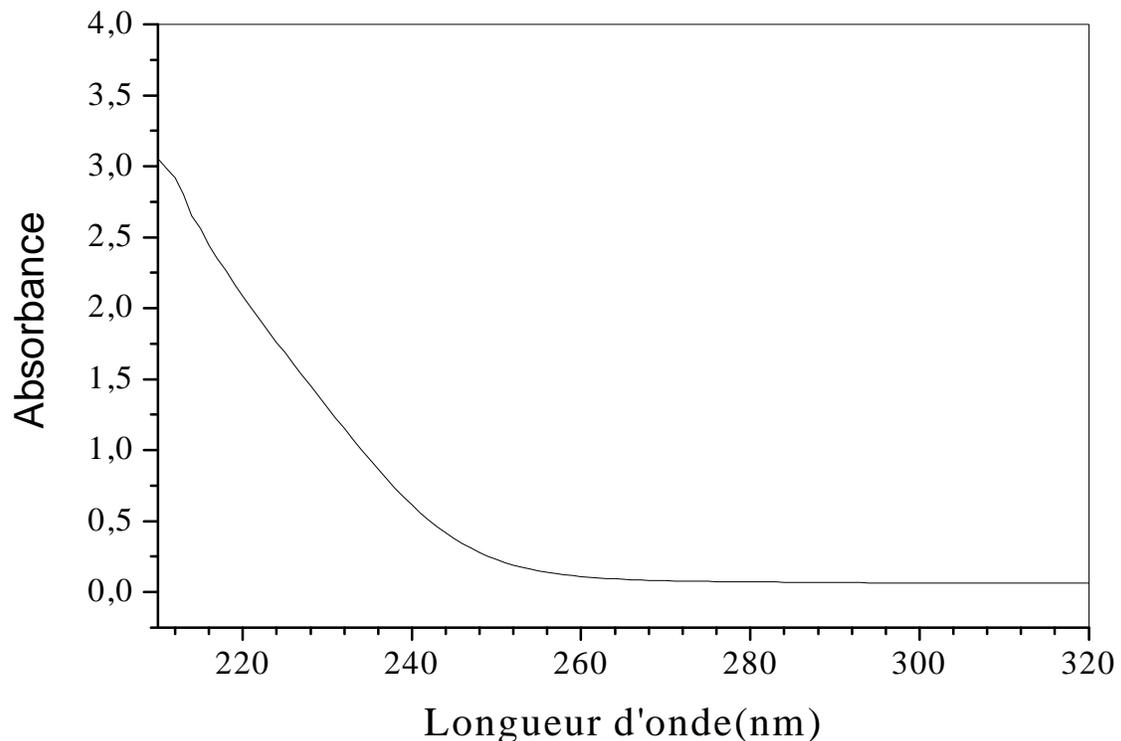


Figure 3-2. Spectre d'absorption d'une solution contenant $ZnSO_4$ ($2,5 \times 10^{-4}$ M) ;

$HOCH_2CH_2SH$ ($2,5 \times 10^{-2}$ M) ; $Na_2H_2PO_4$ (2×10^{-2} M). pH = 7,2.

Parcours optique : 0.2 cm ; Référence : air.

II- 3- Irradiation des solutions

Nous avons soumis une série d'échantillons de la solution de rapport $R = 100$ à diverses doses d'une source γ de ^{60}Co inférieures à 1 kGy (0,1 ; 0,27 ; 0,4 ; 0,57 ; 0,72 et 0,9 kGy). Les spectres d'absorption obtenus après irradiation sont présentés sur la figure 3-3.

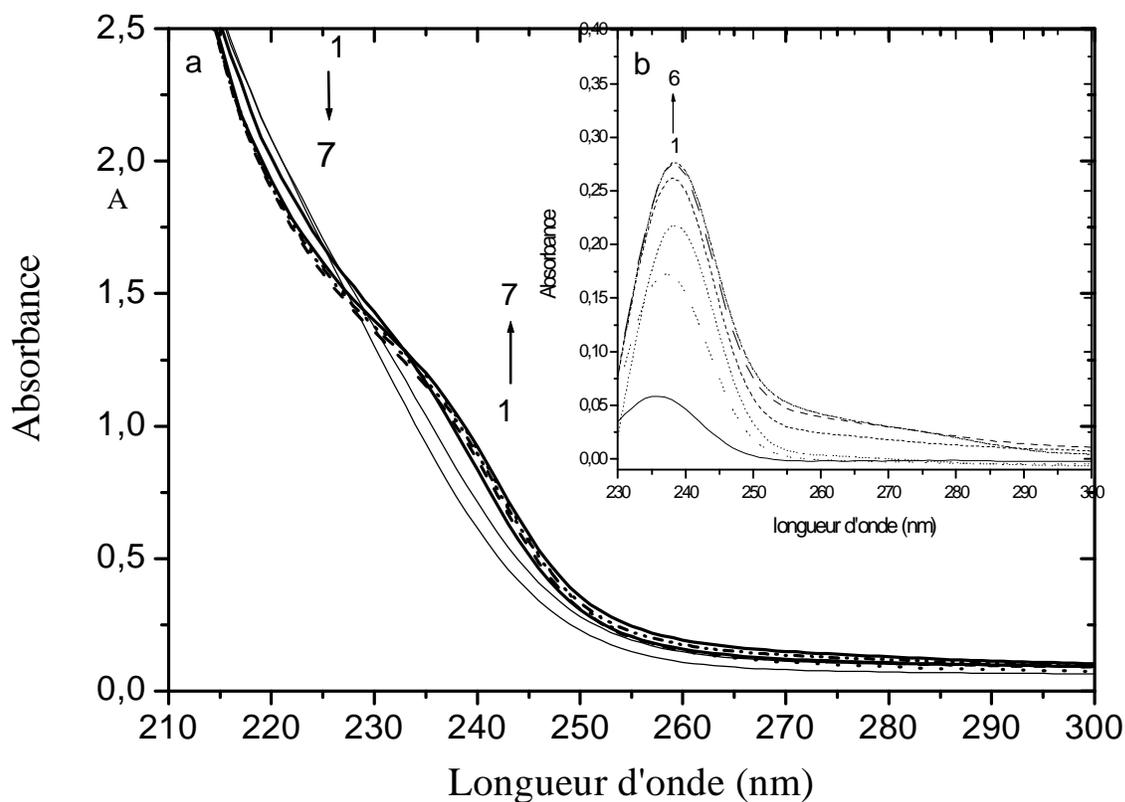


Figure 3-3. Spectres d'absorption aux doses d'irradiation: 0 ; 0,1 ; 0,27 ; 0,4 ; 0,57 ; 0,72 et 0,9 kGy. Conditions similaires à celles de Figure 3-2. Parcours optique : 0.2 cm. Référence : air (a) ; solution non irradiée (b)

Après irradiation, les spectres présentent en plus de l'absorption située autour de 225 nm, une autre absorbance située autour 238 nm (Figure 3-3.). Lorsque la dose augmente, le maximum de la deuxième bande se déplace légèrement vers les grandes longueurs d'onde. Son intensité augmente au détriment de celle de la première bande observée avant irradiation.

Sur la figure 3-3-b, nous avons porté les spectres des mêmes échantillons par rapport à une référence contenant la solution non irradiée.

L'apparition suite à l'irradiation d'un pic situé à 238 nm, l'augmentation de son intensité avec la dose et l'existence d'un point isobestique à la longueur d'onde $\lambda = 225$ nm (Figure 3-3-a), mettent en évidence la formation par radiolyse d'une nouvelle espèce absorbant 238 nm, dont la concentration croit avec la dose. Le principe de radiolyse d'une solution contenant des ions Zn^{+2} et RSH (§ I-3 et II-1) suggère que ce spectre est celui de nanoparticules de ZnS. La finesse des pics d'absorption, pour les faibles doses ($\leq 0,9$ kGy), laisse supposer que celles-ci sont monodisperses et que le spectre est discret, c'est – à – dire qu'elles sont à l'état quasi-moléculaire. Les particules de ZnS synthétisées sous irradiation ont donc une taille réduite.

Les particules de ZnS obtenues sous irradiation aux faibles doses ont un spectre décalé vers l'ultra violet, donc une valeur du gap plus importante. Ainsi, celles qui absorbent à 235 nm ont un gap $E_g = 5,27$ e V, bien plus grand que celui de ZnS massif ($E_{g,bulk} = 3,66$ e V). Ce phénomène est dû à la réduction de taille des particules de ZnS : c'est un effet quantique de taille sur l'absorption UV visible des nanoparticules.

II- 4- Estimation de la taille des particules

Afin d'estimer la taille des particules de ZnS élaborées par voie radiolytique, nous avons utilisé le modèle de Nosaka : (Chapitre 1, § 3.2) pour le semi conducteur ZnS la formule utilisée est la suivante :

$$E_x = 3,66 + \frac{1,396}{(R+0,500)^2} + \frac{0,681}{(R+0,262)^2} - \frac{0,312}{R}$$

Les paramètres utilisés sont les suivants:

- § Masse effective de l'électron $m_e^* = 0,42 m_e$ [46]
- § Masse effective de trou $m_h^* = 0,61 m_e$ [46]
- § Largeur de la bande interdite de ZnS à l'état massif $E_{g,bulk} = 3,66$ e V
- § Barrière de potentiel de puit fini $E_0 = 2,60$ e V
- § Constante diélectrique de matériau à l'état massif $\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0 = 8,346$ [46]

Les résultats ont été représentés sur la figure 3-3 qui représente la variation de la longueur d'onde d'absorption avec la taille.

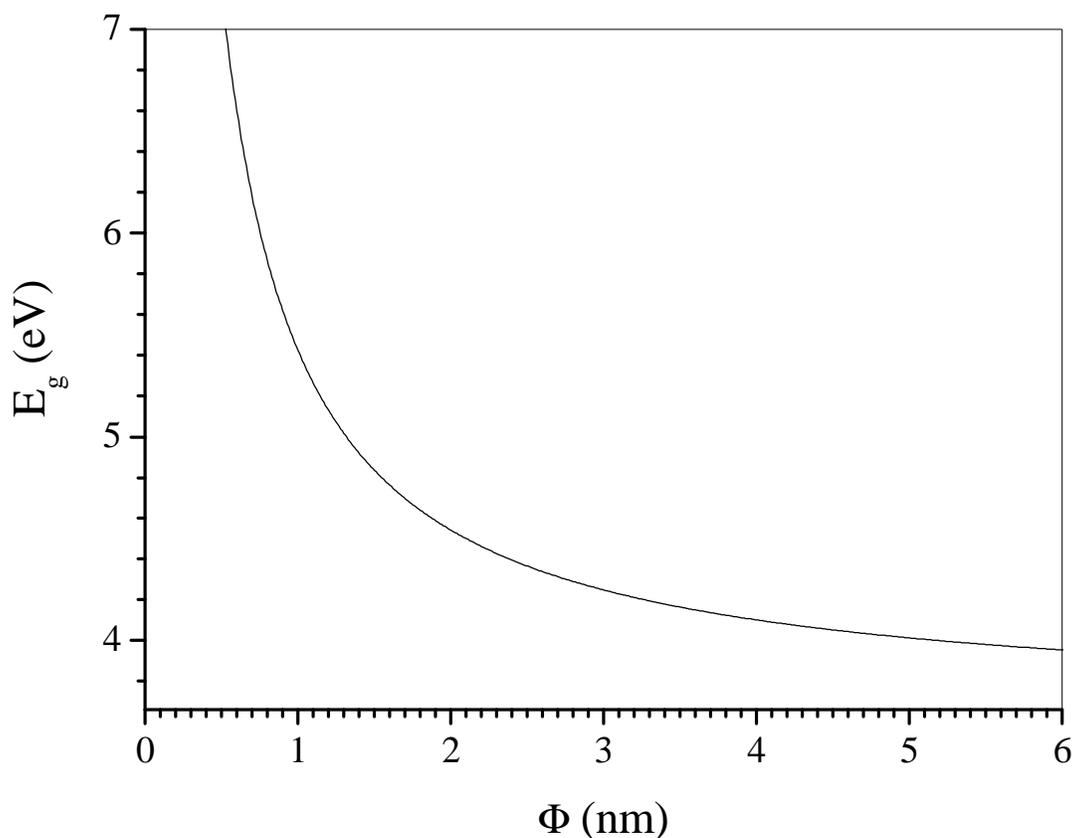


Figure 3- 4. Variation de l'énergie de la bande interdite avec la taille des nanoparticules de ZnS selon le modèle de Nosaka

Le tableau 3-2 regroupe les caractéristiques des particules de ZnS obtenues. Il montre que pour les conditions expérimentales utilisées ici (faibles doses, rapport $R = 100$), la taille des particules est pratiquement constante. Elle est de l'ordre 1,1 nm. Cependant, l'augmentation de l'intensité du pic d'absorption UV visible indique que la concentration en particules augmente de façon appréciable avec la dose d'énergie déposée dans le milieu. En considérant le rendement de formation des particules égal au rendement de l'électron solvaté, nous attribuons ce fait à l'augmentation avec la dose de la quantité d'électrons solvatés formés suite à l'irradiation avec un rendement radiolytique $G(e^-_{aq}) = 2,65$ môle/100 e V.

Table3-2: Caractéristiques des particules de ZnS obtenus par radiolyse aux faibles doses.

Dose (kGy)	λ_{\max} (nm)	E_g (eV)	Φ (nm)	ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$)
0,10	235	5,27	1,10	$1,13 \times 10^4$
0,27	237	5,23	1,13	$1,2 \times 10^4$
0,40	238	5,21	1,15	$1,22 \times 10^4$
0,48	238	5,21	1,15	$2,59 \times 10^4$
0,72	238	5,21	1,15	$3,10 \times 10^4$
0,90	238	5,21	1,15	$3,2 \times 10^4$

III- INFLUENCE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES SUR LE SPECTRE D'ABSORPTION UV VISIBLE DES NANOPARTICULES DE ZnS

III- 1- Influence du rapport $R = [Zn^{+2}] / [RSH]$

Afin d'étudier l'influence du rapport entre la concentration de thiol et celle des ions Zn^{+2} sur les propriétés des nanoparticules de ZnS notamment sur la taille, nous avons préparé une série des solutions de même concentration de thiol ($2.5 \times 10^{-2} M$).en faisant varier la concentration des ions de Zn^{+2} , c'est à dire le rapport $R = [Thiol] / [ZnSO_4]$

III -1- 1- Rapport 100

Le spectre d'absorption d'un échantillon dont le rapport R est 100 ($[ZnSO_4] = 2,5 \times 10^{-4} M$) présente un maximum à la longueur d'onde $\lambda = 247$ nm. Celui -ci correspondant à la formation, suite au dépôt de 1 kGy d'énergie dans le milieu, de particules de ZnS. Le coefficient d'extinction optique estimé à partir du spectre est $\epsilon_{247} \approx 4,6 \times 10^3 M^{-1} cm^{-1}$. La longueur d'onde d'absorption de ces particules est beaucoup plus faible que celle de l'état massif (340 nm). Il y a donc eu un déplacement de l'absorption vers le bleu. C'est l'effet de confinement quantique.

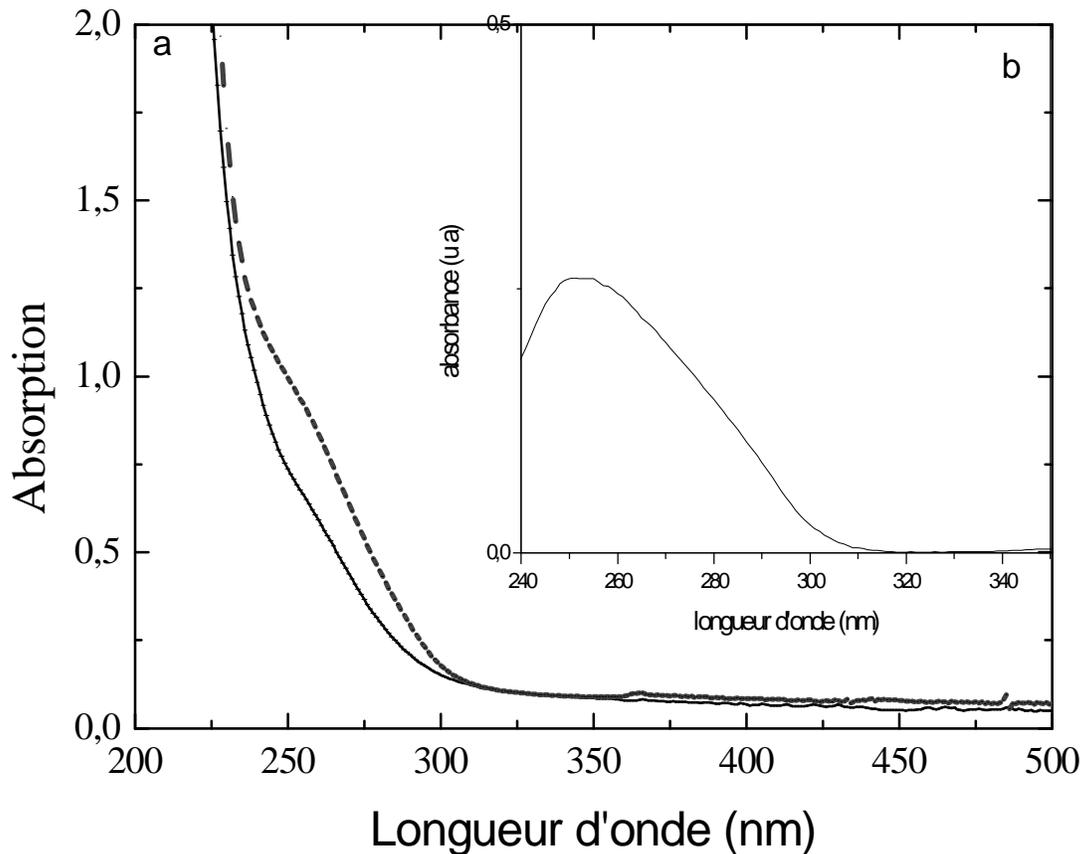


Figure 3-5. Spectre d'absorption avant (—) et après (---) irradiation d'un échantillon contenant $2,5 \times 10^{-4}$ M de ZnSO_4 et $2,5 \times 10^{-2}$ M de $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ ($R = 100$) ; pH = 6,79.
Dose = 1kGy ; débit de dose $3,6 \text{ kGy h}^{-1}$. Parcours optique : 0.2 cm.
Référence : air (a) ; solution non irradiée (b)

III- 1- 2. Rapport 50

Le spectre d'absorption des particules de ZnS formées suite à l'irradiation d'un échantillon dont le rapport R entre la concentration de thiol et celle de ZnSO_4 est 50 ($[\text{ZnSO}_4]=5 \times 10^{-4}$ M) présente en plus de l'absorption à 242 nm, un épaulement à 262 nm, de plus faible intensité. Le coefficient d'extinction optique est pour les deux longueurs d'onde respectives 242 et 262 nm $\epsilon_{242} \approx 3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ et $\epsilon_{262} \approx 2,2 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Deux raisons

peuvent expliquer l'apparition d'un deuxième pic : soit la formation dans le colloïde d'une deuxième population de particules de ZnS de taille supérieure à la première, soit à un niveau excitonique. Les bandes interdites des nanoparticules de ZnS absorbant à 242 nm et à 262 nm sont respectivement de 5,12 et 4,13 e V, supérieures à celle de ZnS massif.

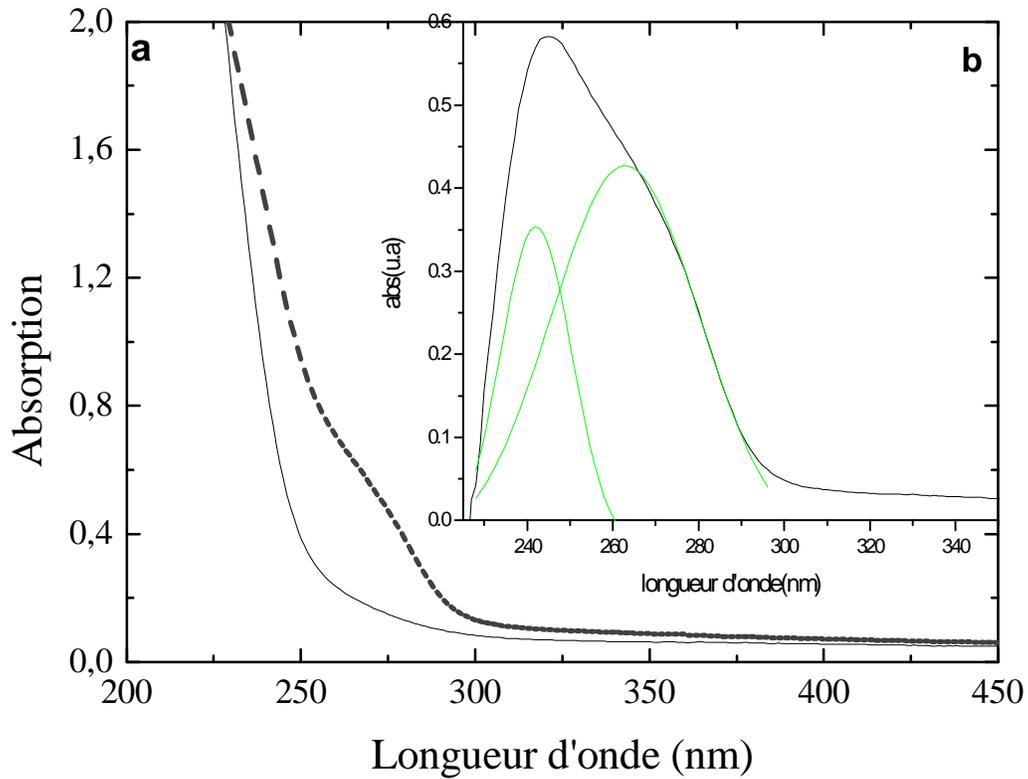


Figure 3-6. Spectre d'absorption avant (—) et après (---) irradiation d'un échantillon contenant : 5×10^{-4} M de ZnSO_4 et $2,5 \times 10^{-2}$ M de $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ ($R = 50$) ; $\text{pH} = 7,27$
Dose = 3,6 kGy ; débit de dose $3,6 \text{ kGy}^{-1}$. Parcours optique : 0.2 cm.
Référence : air (a) ; solution non irradiée (b)

III- 1- 3. Rapport 20

La figure 3-7-a représente les spectres d'absorption avant et après irradiation d'un échantillon de pH initial 6,88 contenant du thiol ($2,5 \cdot 10^{-2}$ M) et ZnSO_4 ($1,25 \cdot 10^{-3}$ M), soit un rapport $R = 20$ et irradié à une dose de 5,6 kGy. Sur la figure 3-7-b nous avons porté le spectre des particules de ZnS formées dans ces conditions, enregistré par rapport à une cellule de référence contenant la solution non irradiée. Ce spectre montre que celles-ci absorbent aux deux longueurs d'ondes 238 nm ($\epsilon_{238} \approx 2,7 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) et 254 nm ($\epsilon_{254} \approx 1,5 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Nous remarquons qu'il y a un déplacement de l'absorption des nanoparticules (NPs) de ZnS vers des longueurs d'onde plus faibles relativement à celles obtenues au paragraphe précédent (dose = 3,6 kGy et rapport 50). Les absorptions à 238 nm et 254 nm correspondent à des bandes interdites respectives de 5,21 eV et 4,88 eV respectivement.

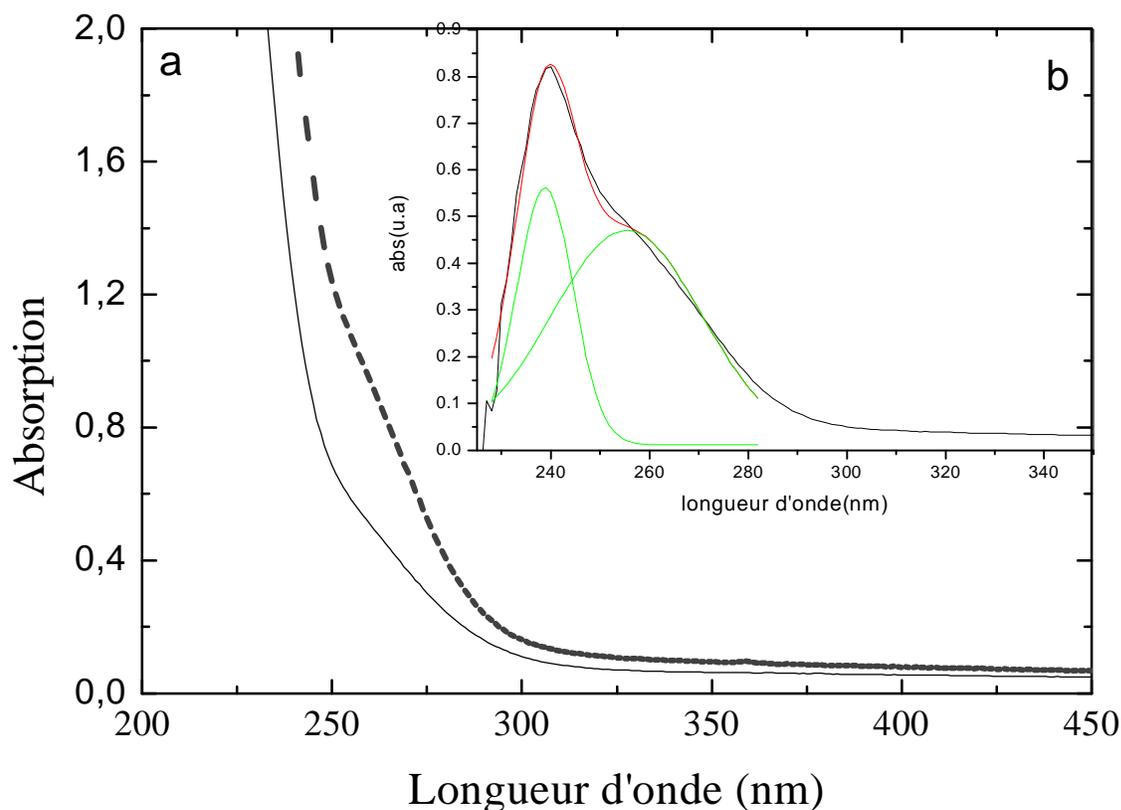


Figure 3-7. Spectre d'absorption avant (—) et après (---) irradiation d'un échantillon contenant $1,25 \times 10^{-4}$ M de ZnSO_4 et $2,5 \times 10^{-2}$ M de $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ ($R = 20$) ; pH = 6,88
Dose = 5,6 kGy ; débit de dose $3,6 \text{ kGy h}^{-1}$. Parcours optique : 0,2 cm.

III- 1- 4. Rapport 10

Sur la figure 3-8-a les spectres d'absorption d'un échantillon de concentration $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ de ZnSO_4 et $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ de thiol le pH de solution est 6,83 la dose d'irradiation est de 12 kGy

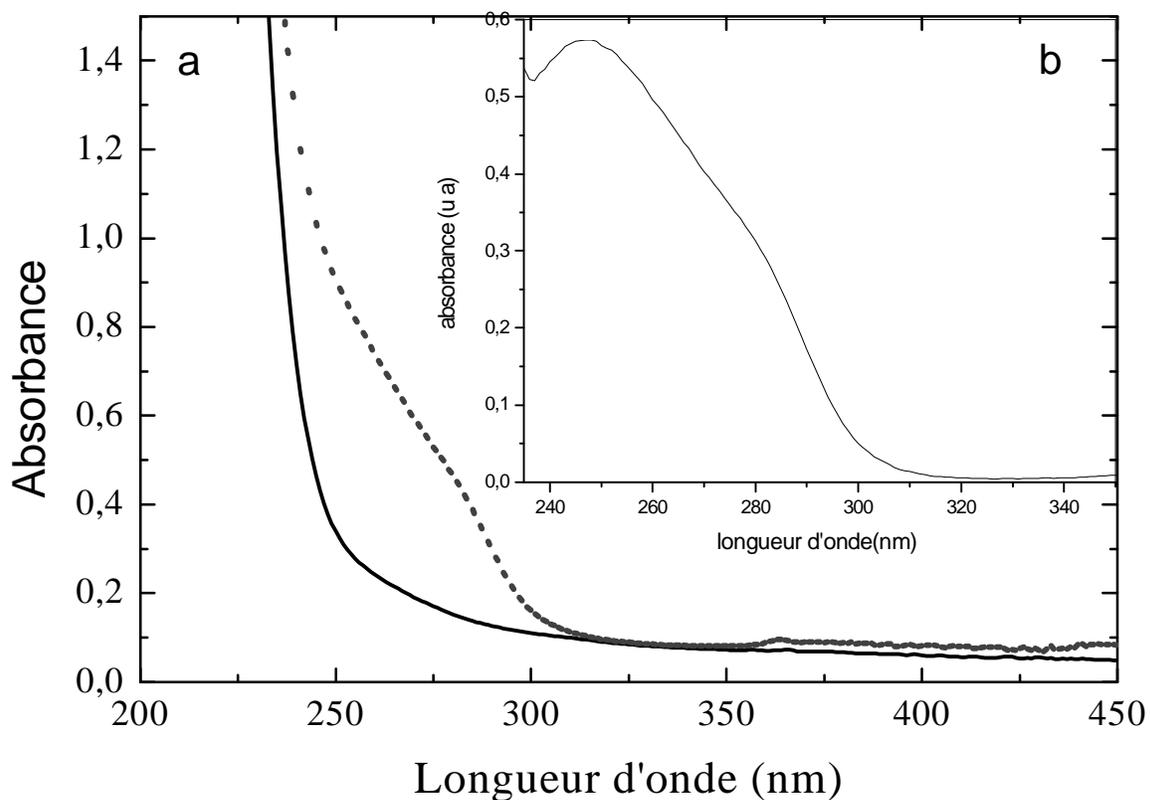


Figure 3-8. Spectre d'absorption avant (—) et après (---) irradiation d'un échantillon contenant : $2,5 \times 10^{-3} \text{ M}$ de ZnSO_4 et $2,5 \times 10^{-2} \text{ M}$ de $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ ($R = 10$) ; pH = 6,83
Dose = 12 kGy ; débit de dose 3,6 kGy/h. Parcours optique : 0,2 cm.
Référence : air (a) ; solution non irradiée (b)

III- 1- 5. Rapport 5

Lorsque le rapport R est de 5, les PQs de ZnS formées après irradiation à une dose de 16 kGy, absorbent aux longueurs d'onde 241 nm et 260 nm (Figure 3-9-a), avec des coefficients d'extinction optique respectifs $\epsilon_{260} \approx 10^2 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et $\epsilon_{241} \approx 2,5 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Les valeurs du gap sont respectivement 5,14 e V et 4,76 e V

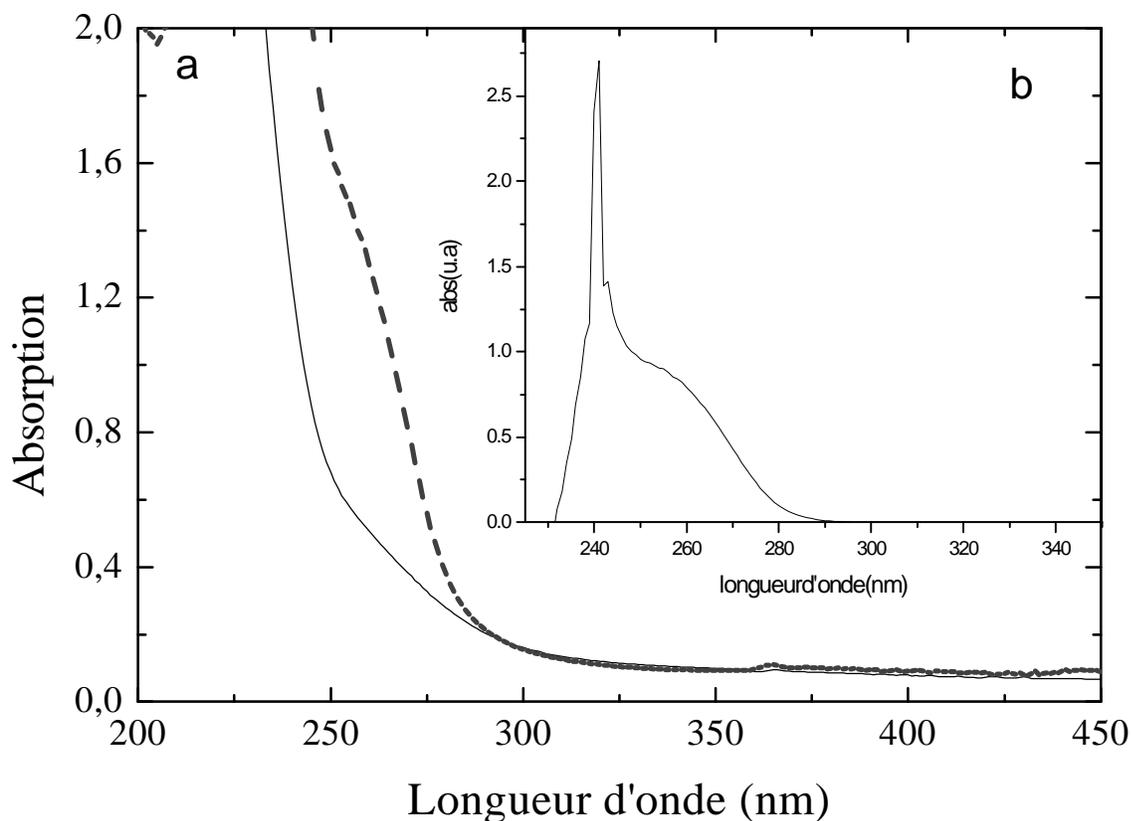


Figure 3-9. Spectre d'absorption avant (—) et après (---) irradiation d'un échantillon contenant :
 $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ de ZnSO_4 et $2,5 \times 10^{-2} \text{ M}$ de $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ ($R = 5$) ; $\text{pH} = 6,41$
Dose = 16 kGy ; débit de dose 3,6 kGy/h. Parcours optique : 0,2 cm.
Référence : air (a) ; solution non irradiée (b)

A titre comparatif nous avons regroupé sur la Figure 3-10, les spectres d'absorption UV visible pour les divers rapports. De même, nous avons rassemblé les résultats dans le tableau récapitulatif 3-5. Ces résultats montrent que lorsque la concentration du thiol augmente, l'intensité d'absorption diminue et le spectre se déplace vers le bleu.

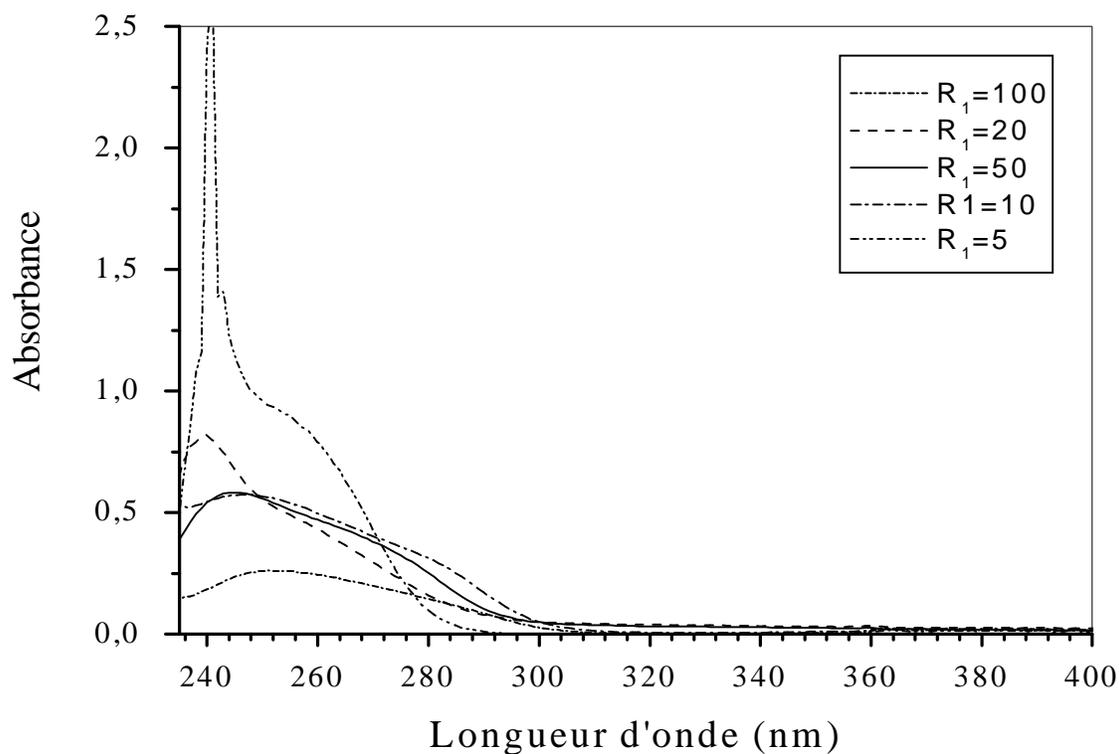


Figure 3-10. Spectre d'absorption UV visible de nanoparticules de ZnS obtenues par radiolyse pour divers rapports $R = [Zn^{+2}] / [RSH]$.

Parcours optique : 0, 2 cm. Référence : solution non irradiée

Tableau 3-5. Taille des particules de ZnS pour divers rapports. Estimation à partir de la formule de Nosaka []

Rapport	100	50	20	10	5
λ_{\max} (nm)	247	242 - 262	238 - 254	247 - 283	241 - 260
Taille (nm)	1,3	1,20 - 1,60	1,10 - 1,40	1,30 - 2,40	1,20 - 1,60

III- 2- Influence de la dose

Afin d'étudier l'effet de dose sur la nature des particules de ZnS formées (taille, spectre optique), nous avons soumis un échantillon de rapport 20 ($R = [\text{thiol}] / [\text{ZnSO}_4]$), à diverses doses de rayonnement γ . L'influence de la dose sur le spectre UV visible, donc sur la taille des particules apparaît d'une manière très claire sur les figures 3-11 et 3-12. En effet, pour un même rapport, la densité optique augmente avec la dose d'irradiation, avec une différence de la forme du spectre entre les faibles doses (Figures 3-11) et les fortes doses (Figures 3-12).

Aux faibles doses (2,6 kGy et 2,8 kGy), le spectre des NPs de ZnS formées présente un seul pic situé autour de 238 nm (Figure 3-12.), correspondant à une bande interdite de 5.21 e V.

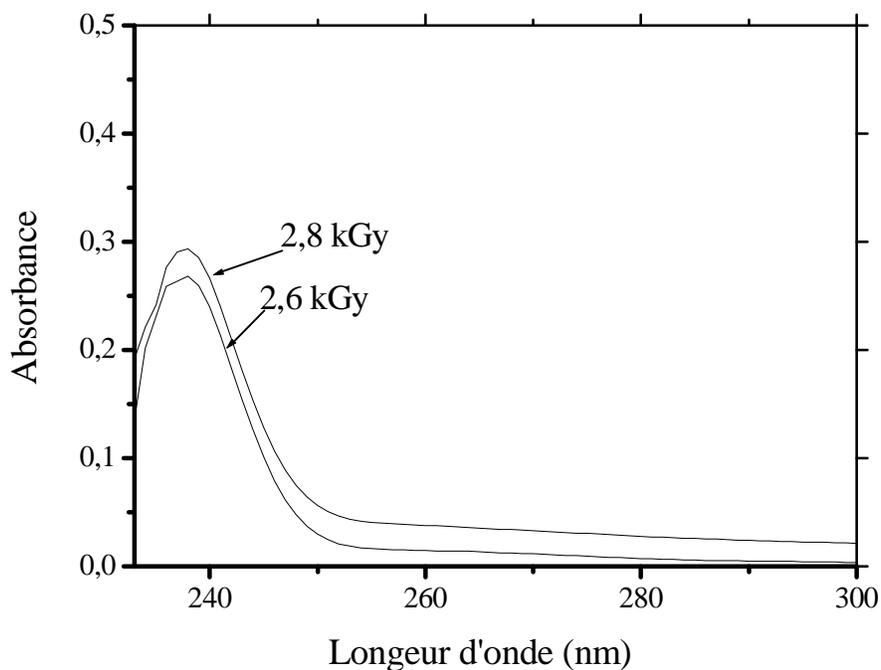


Figure 3-11. Variation du Spectre d'absorption de nanoparticules de ZnS avec la dose.

Solution initiale : $2,5 \times 10^{-2}$ M de thiol, $1,25 \times 10^{-3}$ de ZnSO_4 p H=7,2,

Doses d'irradiation: 2,6 et 2,8 kGy.

Parcours optique : 0,2 cm. Référence : solution non irradiée

Pour des doses plus élevées, 10, 12, 16.8 et 22 kGy, le spectre d'absorption UV visible présente un deuxième pic, avec une augmentation de son intensité avec la dose et un déplacement vers les grandes longueurs d'onde (Figure 3-12.). Ce déplacement correspond à des particules de ZnS de tailles plus grandes.

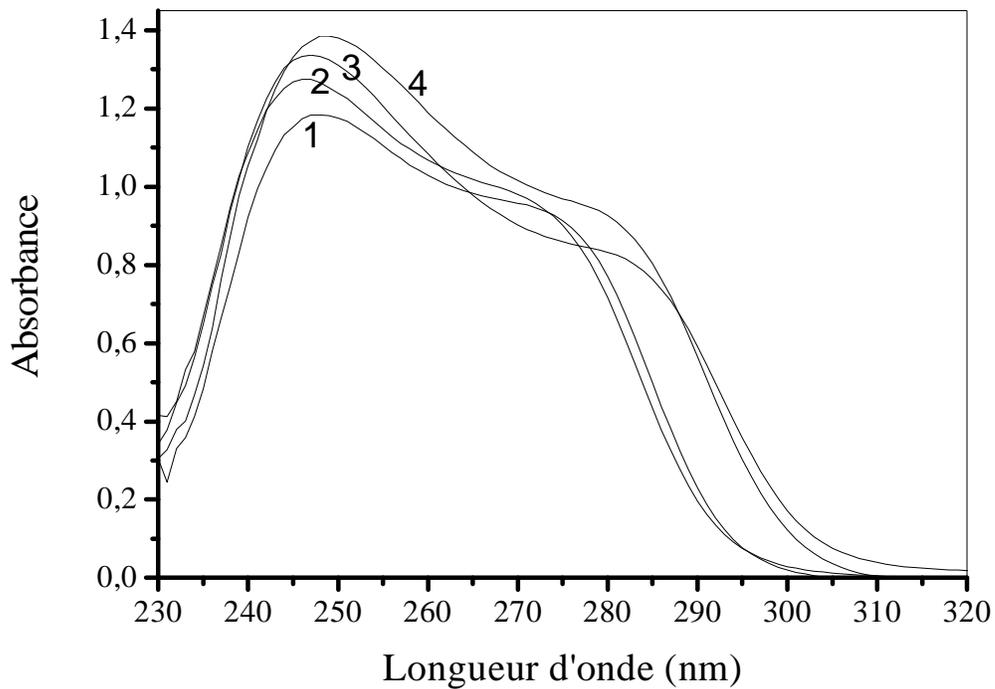


Figure 3-12. Variation du Spectre d'absorption de nanoparticules de ZnS avec la dose.

Les courbes 1 à 4 correspondent aux doses respectives : 10, 12, 16,8 et 22 kGy

Solution initiale : $2,5 \times 10^{-2}$ M de thiol, $1,25 \times 10^{-3}$ de $ZnSO_4$ p H=7,2,

Parcours optique : 0,2 cm. Référence : solution non irradiée

Tableau 3-4 : Influence de la dose d'irradiation sur l'absorption optique des particules de ZnS

Echantillon N ^o	1	2	3	4	5	6
Dose (kGy)	2,6	2,8	10	12	16,8	22
λ_{max} (nm)	238	238	274	276	279	282
F (nm)	1,20	1,20	2,00	2,10	2,25	2,40

III-2-2 EFFET QUANTIQUE DE TAILLE SUR L'ABSORPTION UV VISIBLE DES NANOPARTICULES DE ZnS

Les particules de ZnS obtenues sous irradiation aux faibles doses ont un spectre décalé vers l'ultra violet, donc une valeur du gap plus importante. Ainsi, celles qui absorbent à 235 nm ont un gap $E_g = 5,27$ eV, bien plus grand que celui de ZnS massif ($E_{g \text{ massif}} = 3,66$ eV). Ce phénomène est dû à la réduction de taille des particules de ZnS : c'est un effet quantique de taille sur l'absorption UV visible des nanoparticules. La Figure 3-3, représentant la variation de la longueur d'onde d'absorption avec la taille estimée à partir du modèle de Nosaka (Chapitre 1, § 3.2), illustre cet effet. Cette figure montre que lorsque la taille des particules diminue la largeur de la bande interdite augmente. Ce déplacement vers les faibles longueurs d'onde est du phénomène de « **blue shift** ».

Les résultats obtenus après utilisation des mêmes paramètres qu'au paragraphe II-4 sont reportés sur la figure 3-13. Sur la figure 3-14, nous avons exprimé l'effet de dose sur la taille des particules de ZnS obtenues après irradiation.

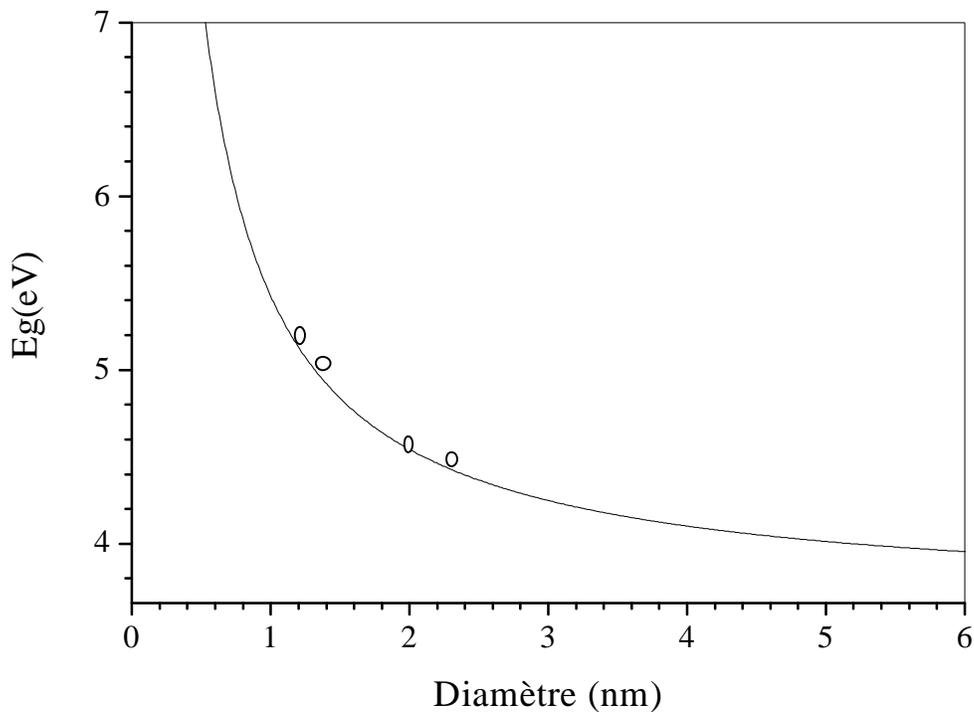


Figure 3-13. Taille des particules de ZnS synthétisées sous irradiation (o) estimées à partir du modèle de puit fini (—)

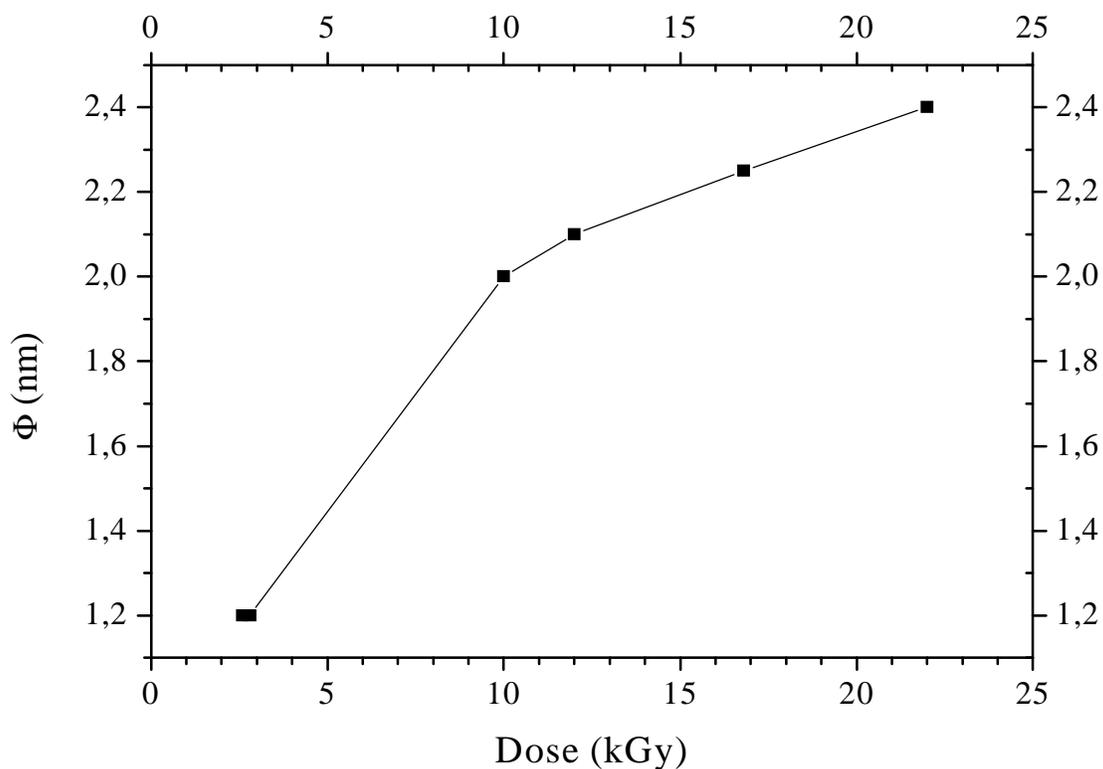


Figure 3-14 : Evolution de la taille des particules de ZnS en fonction de la dose d'irradiation

III- 3- Effet de surfactant (TDE)

Afin d'étudier l'effet du surfactant sur les propriétés et sur la taille des nanoparticules de ZnS, nous avons utilisé un deuxième surfactant, qui est le thiodiéthanol. Ainsi, nous avons préparé une série d'échantillons avec les rapports ($R = [\text{thiodiéthanol}] / [\text{ZnSO}_4]$) de 100, 50, 20 et 10.

III- 3- 1. Rapport 100

Les spectres d'absorption avant et après l'irradiation d'un échantillon contenant $2,5 \times 10^{-2}$ M de 2, 2' thiodiéthanol et $2,5 \times 10^{-4}$ M de ZnSO_4 à $\text{pH} = 7,27$, soumis à une dose de 1kGy sont représentés en Figure3-15-a. Avant irradiation, le spectre présente une forte absorption dans

l'ultra violet située à une longueur d'onde inférieure à 260 nm. Après irradiation, on constate l'apparition d'une faible absorption située à des longueurs d'onde comprises entre 250 et 280 nm. Le spectre, pris contre une référence constituée de la solution non irradiée, montre une bande de faible intensité (Figure 3-15.b), dont le maximum est situé autour de 269 nm avec un coefficient d'extinction optique $\epsilon_{269} \approx 1 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Cette bande est due à la formation en solution de PQs de ZnS de très petite taille. Le gap de ces particules semi-conductrices est de 4,6 e V. Le décalage par rapport à l'état massif (bulk) est $\Delta E_g (\text{ZnS}) = 0.94 \text{ e V}$. Ce déplacement vers de plus grandes énergies est du au phénomène de confinement quantique induit par la très faible taille des particules.

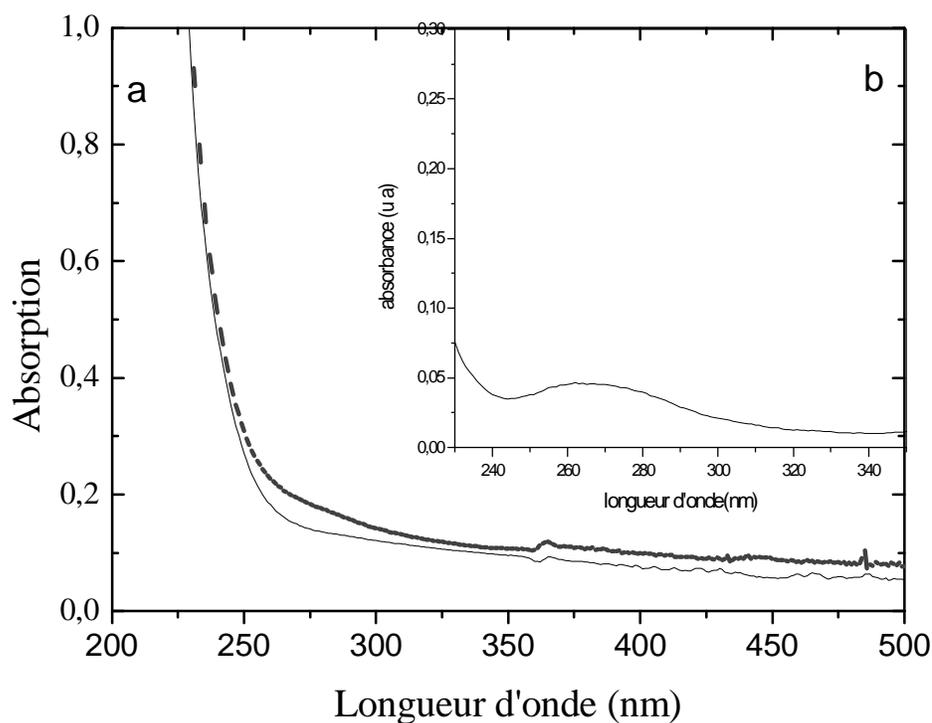


Figure 3-15. Spectre d'absorption avant (—) et après (---) irradiation d'un échantillon contenant : $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ de sulfate de zinc et $2,5 \times 10^{-2} \text{ M}$ de thiodiéthanol ($R = 5$) ; $\text{pH} = 6,41$; Dose = 16 kGy ; débit de dose $3,6 \text{ kGy h}^{-1}$.
Parcours optique : 0,2 cm. Référence : air (a) ; solution non irradiée (b)

III- 3- 2.Rapport 50

Le spectre d'absorption d'un échantillon contenant initialement de $2,5 \cdot 10^{-4}$ M ZnSO_4 et $2,5 \cdot 10^{-2}$ M de thiodiethanol, à un p H de 7,40, soumis à une dose de 3,6 kGy, présente une bande autour de 234 nm et un épaulement vers 280 nm. Les énergies correspondant aux longueurs d'onde respectives 234 et 282 nm sont 5,30 et 4,40 e V et les coefficients d'extinction optiques sont $\epsilon_{234} \approx 1 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ et $\epsilon_{282} \approx 4 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Le déplacement en énergie du spectre par rapport à ZnS massif est $\Delta E (\text{PQs ZnS}) = 0,9 \text{ e V}$ montre l'importance des effets du phénomène de confinement quantique.

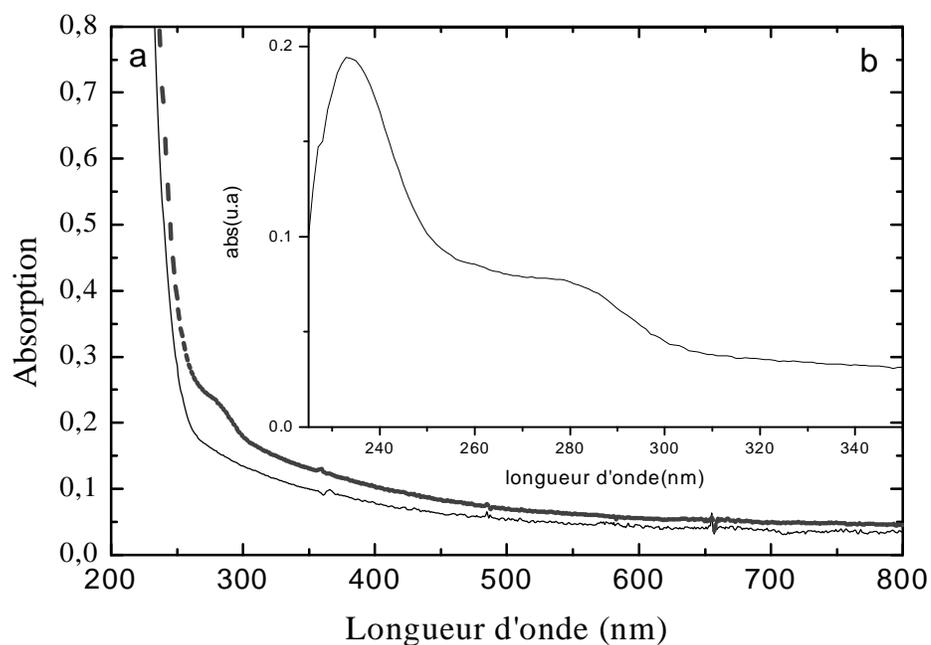


Figure 3-16. Spectre d'absorption avant (—) et après (---) irradiation d'un échantillon contenant : $2,5 \times 10^{-4}$ M de sulfate de zinc et $2,5 \times 10^{-2}$ M de thiodiéthanol (R =); pH = 7,40 ; Dose = 16 kGy ; débit de dose $3,6 \text{ kGy h}^{-1}$. Parcours optique : 0,2 cm. Référence : air (a) ; solution non irradiée (b)

III- 3- 3. Rapport 20

La figure 3-17 correspondant à un échantillon avec un rapport initial de 20, présente deux absorptions. La première, située à 233 nm, est étroite alors que la seconde située autour de 279 nm, est beaucoup plus large.

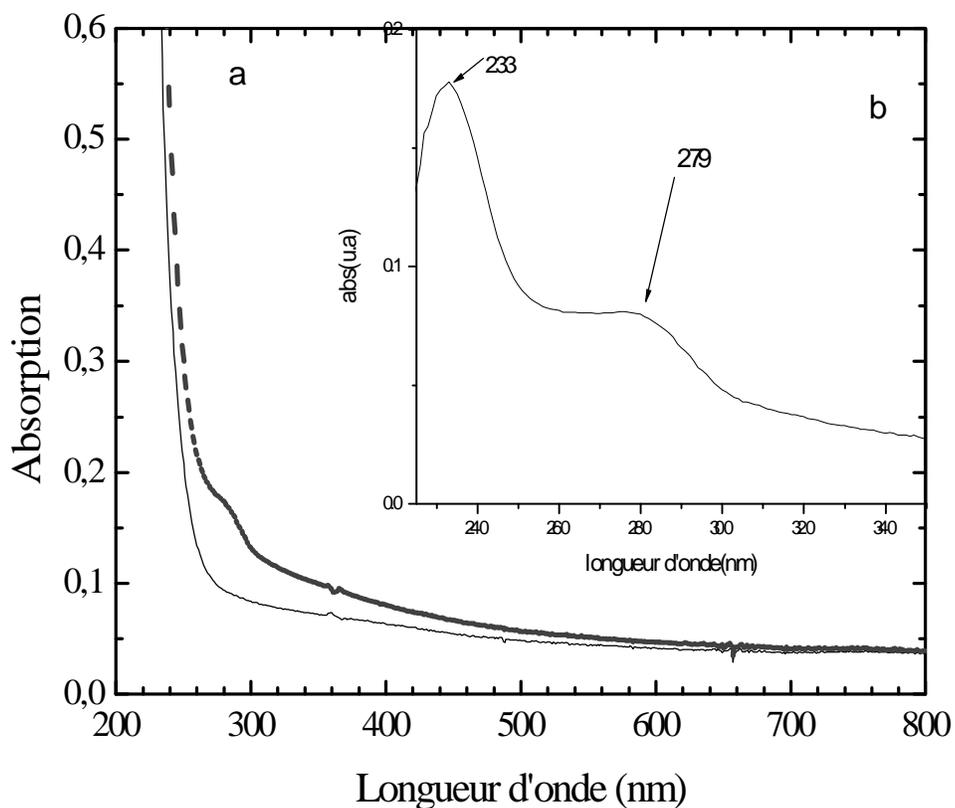


Figure 3-17. Spectre d'absorption avant (—) et après (---) irradiation d'un échantillon contenant : $2,5 \times 10^{-3}$ M de sulfate de zinc et $2,5 \times 10^{-2}$ M de thiodiéthanol (R =); pH = 7,40 ; Dose = 16 kGy ; débit de dose $3,6 \text{ kGy h}^{-1}$. Parcours optique : 0,2 cm. Référence : air (a) ; solution non irradiée (b)

III- 3- 4. Rapport 10

Le spectre d'absorption d'un échantillon contenant initialement ZnSO_4 ($2,5 \times 10^{-3}$ M) et du thiodiethanol ($2,5 \times 10^{-2}$ M) irradié à une dose de 12 kGy (Figure 3-18), montre la formation de particules de ZnS absorbant aux longueurs d'onde 234 et 282 nm. Les coefficients d'extinction optique sont respectivement $\epsilon_{234} \approx 3.10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ et $\epsilon_{282} \approx 1.10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

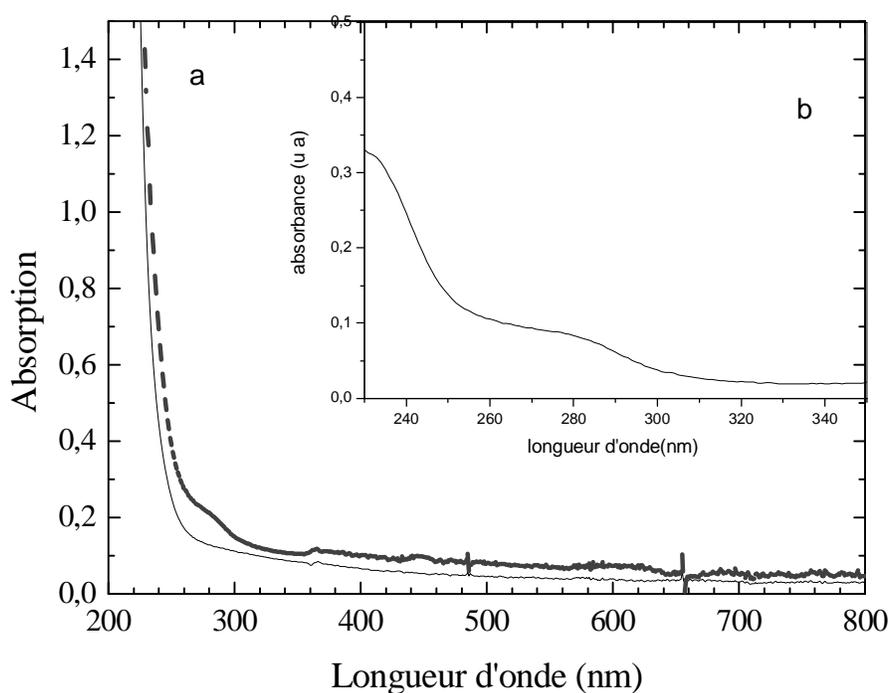


Figure 3-18. Spectre d'absorption avant (—) et après (---) irradiation d'un échantillon contenant $2,5 \times 10^{-3}$ M de sulfate de zinc et $2,5 \times 10^{-2}$ M de thiodiéthanol (R =) ; pH = 7,40.
Dose = 16 kGy ; débit de dose $3,6 \text{ kGy h}^{-1}$.

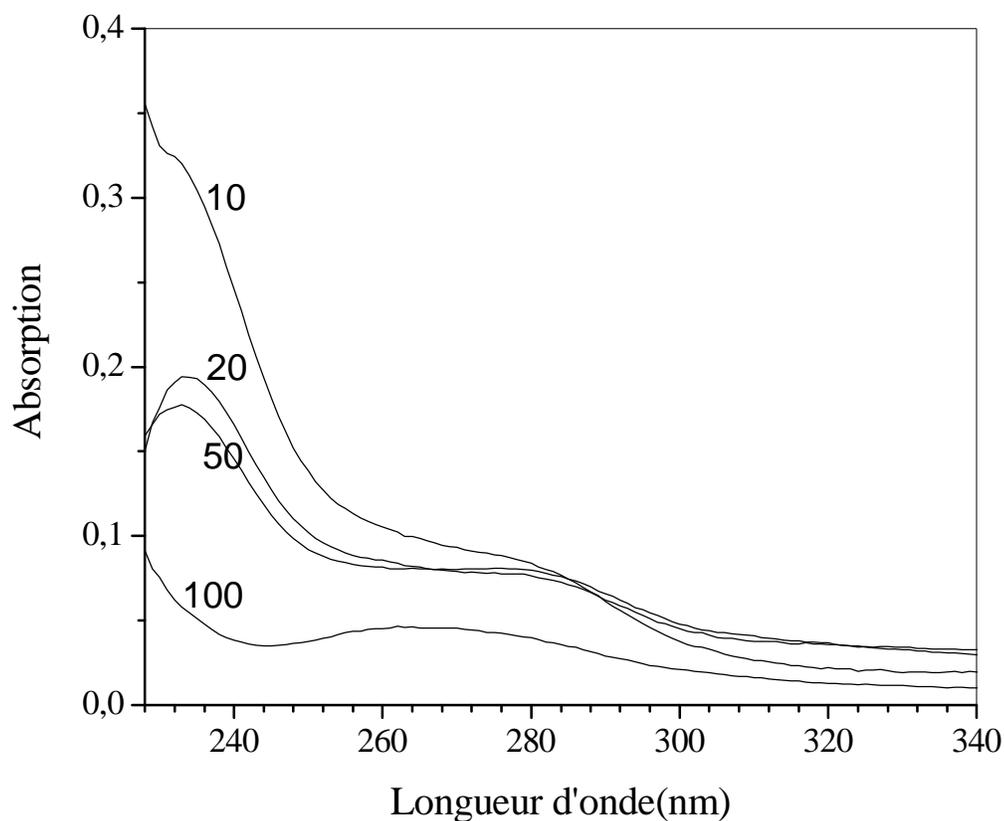


Figure 3-19. Spectre d'absorption des nanoparticules de ZnS synthétisées pour différents rapports : ($R = [\text{ZnSO}_4]/[\text{thiodiéthanol}] = 100, 50, 20$ et 10)
Parcours optique : 0,2 cm. Référence : solution non irradiée

Afin de mieux visualiser l'influence du rapport R dans le cas où le surfactant est thiodiéthanol, nous avons porté sur la figure 3-19, les courbes obtenues pour divers rapports. Le tableau 3-5 récapitule les résultats obtenus.

Tableau 3-5 : Longueur d'onde d'absorption (λ) et taille des nanoparticules de ZnS (Φ) synthétisées par voie radiolytique pour divers rapports $R = [\text{ZnSO}_4]/[\text{Thiodiéthanol}]$

R	100	50	20	10
λ (nm)	269	234 - 282	233 - 282	234 - 279
Φ (nm)	1,80	1,10 - 2,40	1,1- 2,4	1,10 - 2,20

V- SPECTRE DE PHOTOLUMINESCENCE DES NANOPARTICULES DE ZnS

La spectroscopie de photoluminescence (PL) permet d'étudier la distribution en énergie des photons émis par un ensemble de nanoparticules. Dans le cadre d'étude des propriétés optiques des nanoparticules de ZnS, et pour d'éventuelles applications, nous avons étudié la photoluminescence des NPs synthétisées sous irradiation γ . Pour cela, nous avons préparé une série d'échantillons contenant initialement ZnSO_4 ($1,25 \times 10^{-3}$ M), du mercaptoéthanol ($2,5 \times 10^{-2}$ M) à pH 7,2, soumis aux doses respectives : 2,6 ; 2,8 ; 10 ; 12 ; 16,8 et 22 kGy . Le spectre de photoluminescence a été enregistré à température ambiante et la longueur d'onde d'excitation était de 250 nm, soit une énergie de 4,96 e V.

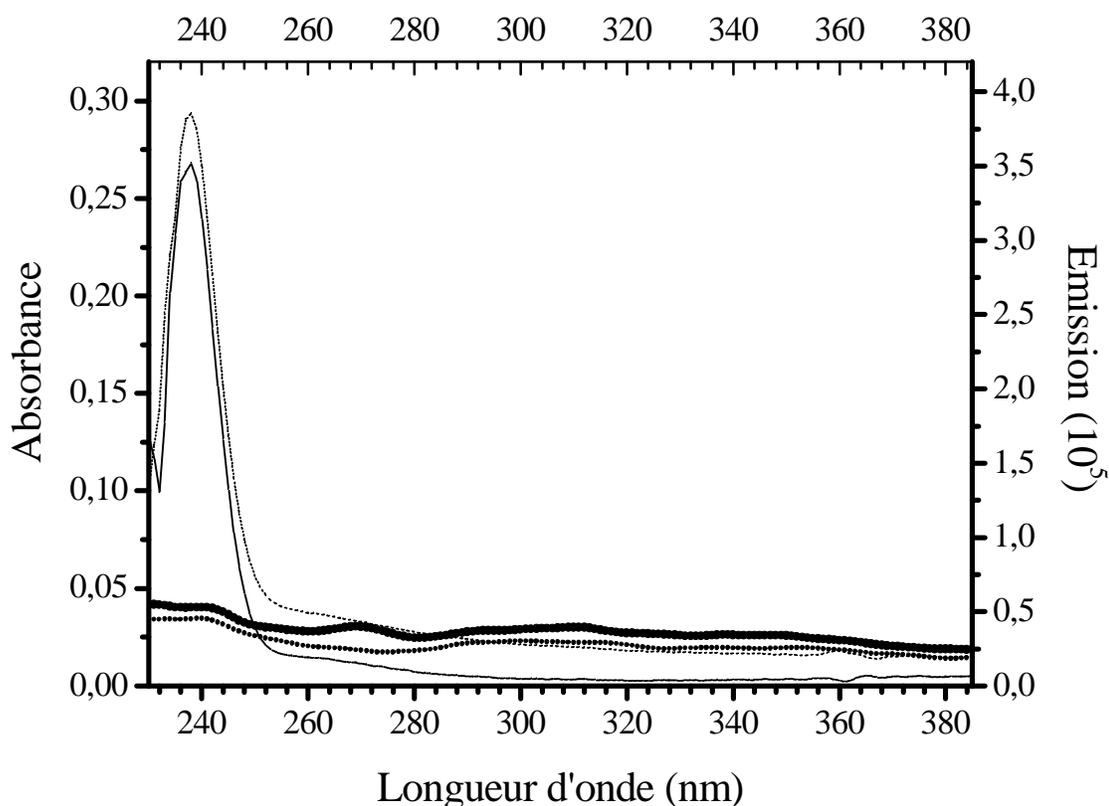


Figure 3-20. Spectre de photoluminescence de nanoparticules de ZnS synthétisées sous irradiation γ , aux doses respectives 2,6 kGy 2,8 kGy, d'une solution contenant ZnSO_4 ($1,25 \times 10^{-3}$ M), thiol ($2,5 \times 10^{-2}$ M), pH = 7,2
Parcours optique : 0.2 cm ; Référence air.

La figure 3-20 montre les spectres obtenus dans le cas des faibles doses (2,6 et 2,8 kGy). Seul le pic correspondant à l'excitation est présent sur ces spectres. Ces spectres montrent que les particules formées dans ces conditions de dose n'émettent pas de lumière. En plus, on constate un déplacement significatif en énergie de l'absorption par rapport à l'excitation ($\Delta\lambda = 10$ nm). Les particules formées aux faibles doses, dont la taille est réduite ($\Phi \approx 1,1$ nm), ne sont donc pas fluorescentes.

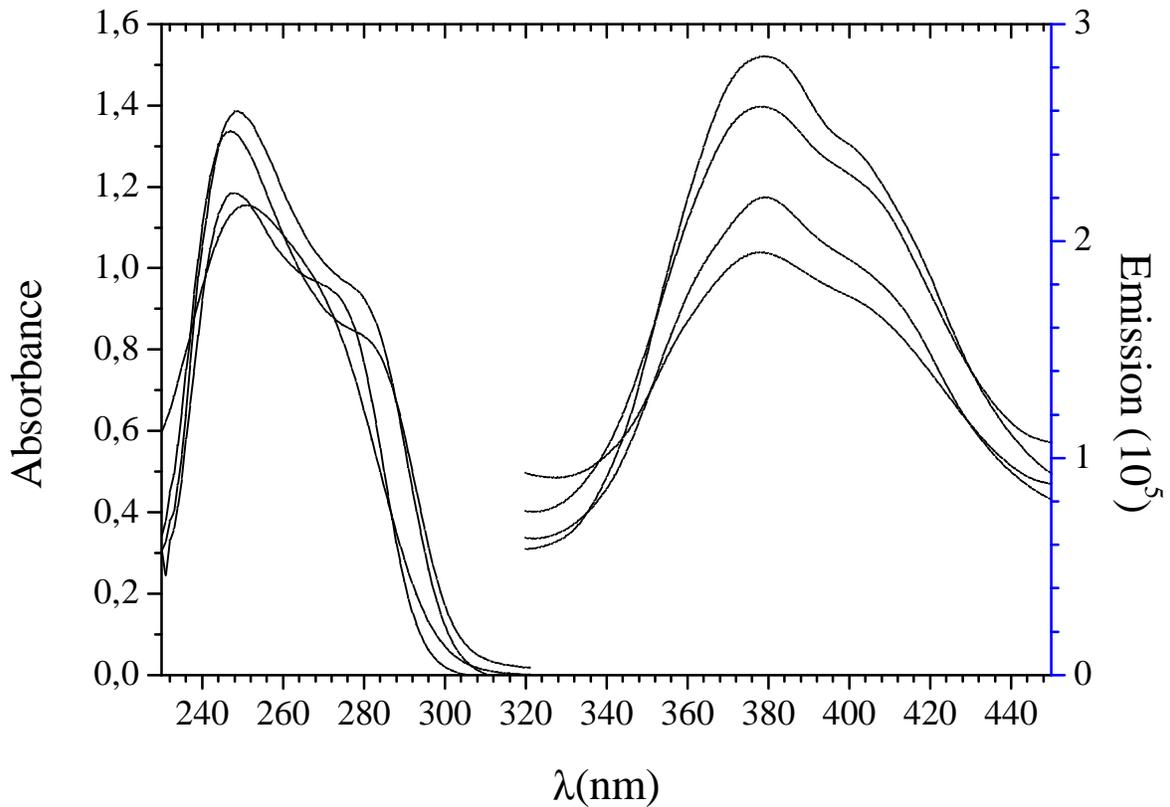


Figure 3-20. Spectre de photoluminescence de nanoparticules de ZnS synthétisées sous irradiation γ d'une solution contenant ZnSO_4 ($1,25 \times 10^{-3}$ M), thiol ($2,5 \times 10^{-2}$ M), pH: 7,2
 Les courbes 3-6 correspondent aux doses respectives : 10, 12, 16,8 et 22 kGy ;
 Excitation à 250 nm. Parcours optique : 0.2 cm ; Référence air.

Pour les doses plus grandes (10 ; 12 ; 16,8 et 22 kGy), le spectre de photoluminescence des particules de ZnS, présente une émission dans la région UV ($340 < \lambda < 440$ nm). Cette émission est attribuée aux particules de ZnS absorbant entre 270 et 280 nm.

Nous avons effectué une déconvolution de la bande obtenue (Figure 3-21). Les longueurs d'onde d'émission sont 371 et 407 (± 0.63) nm et correspondent aux énergies respectives de 3,34 et 4,05 e V.

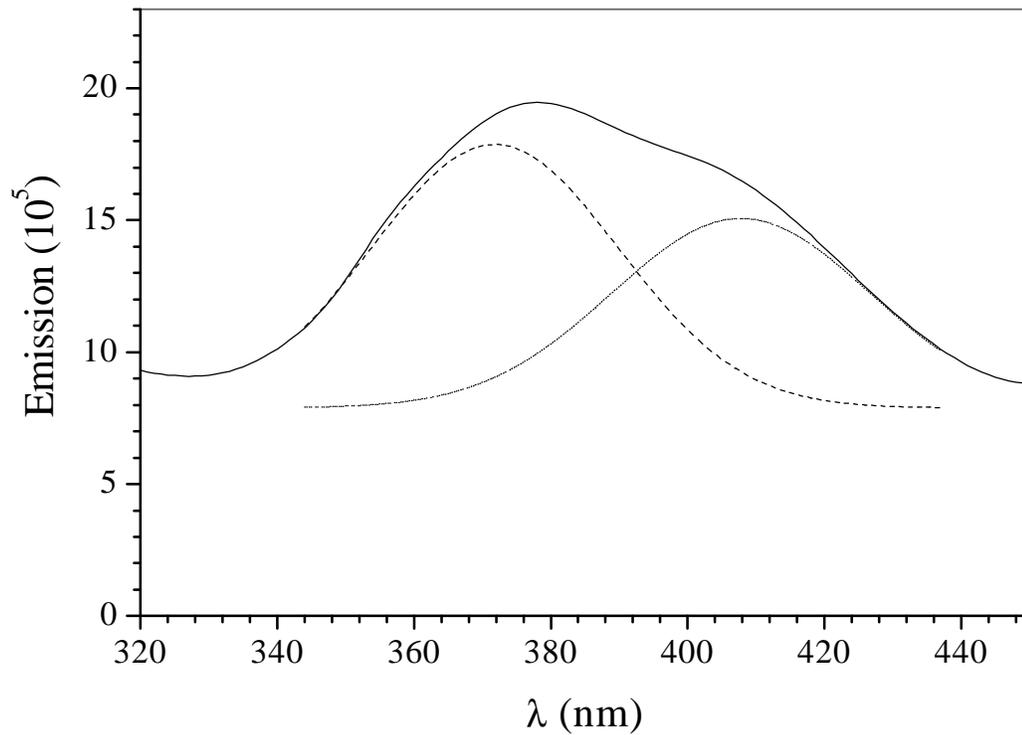


Figure 3-21. Déconvolution d'un spectre de photoluminescence de particules de ZnS obtenues par voie radiolytique

VI- IMAGERIE DES NANOPARTICULES DE ZnS PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique classique pour caractériser les nanoparticules. Elle permet de déterminer assez précisément la taille des particules. Elle permet aussi de déterminer la structure cristallographique du matériau. En effet, en mode haute résolution, il est possible de visualiser les plans atomiques et de déterminer la distance interréticulaire pour la comparer à celle du matériau massif.

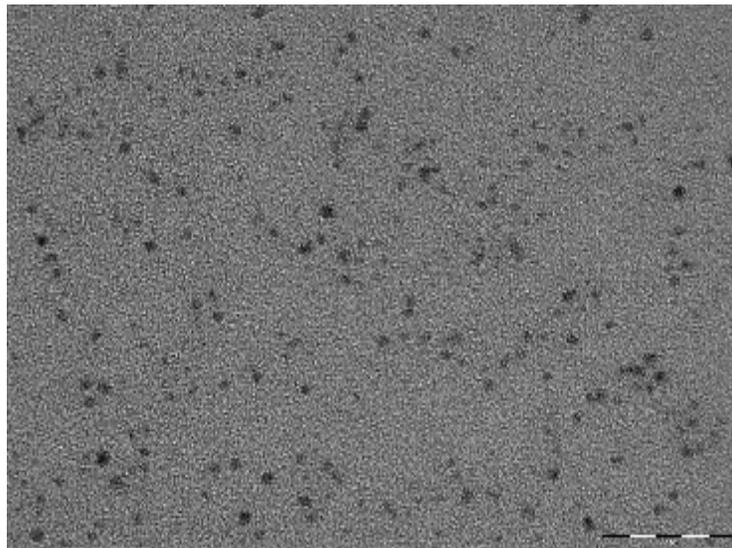


Figure3-22 : Micrographie MET de nanoparticules de ZnS obtenues par irradiation γ d'un échantillon de rapport $R = 20$ à une dose de 1 kGy.

La figure3-21 montre une micrographie MET des nanoparticules de ZnS d'un échantillon de rapport 20, soumis à une dose de 1kGy. Cette image confirme la formation par radiolyse γ de particules de ZnS, de taille nanométrique, monodisperses et de forme sphérique. La répartition en taille est étroite et se situe autour de 1,4 nm.

La figure3-22 montre une micrographie MET de nanoparticules de ZnS d'un échantillon de rapport 20, soumis à une dose de 5kGy. Les particules qui apparaissent sur cette photo, sont

constitués d'amas de particules beaucoup similaires à celles observées précédemment (dose 1 kGy). Ces particules semblent s'agréger d'une façon anisotrope (en batonnets et non pas en sphère). Cette image explique l'allure des spectres d'absorption (persistance du pic obtenu aux faibles doses et bande large à une plus grande longueur d'onde)

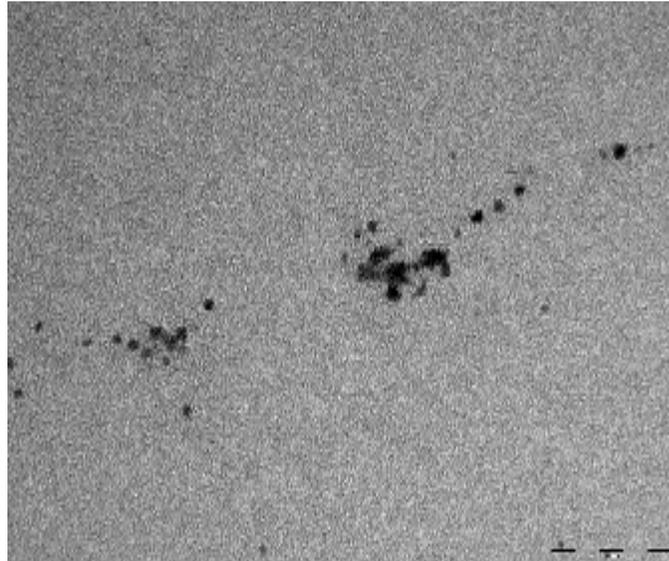


Figure3-22 : Micrographie MET de nanoparticules de ZnS obtenues par irradiation γ d'un échantillon de rapport $R = 20$ à une dose de 5 kGy.

Ce résultat est assez intéressant, dans la mesure où l'anisotropie de forme est très recherchée pour les applications pratiques. Ce sont ces particules qui possèdent un spectre de fluorescence.

VI- CONCLUSION

Le présent chapitre rassemble les résultats concernant l'élaboration ainsi la caractérisation optique et structurale des nanoparticules semi-conductrices de ZnS synthétisées par radiolyse γ .

Nous avons pu utiliser la voie radiolytique pour l'élaboration des nanoparticules semi conductrices de ZnS de très petite taille. La caractérisation par spectroscopie optique UV visible des nanoparticules de ZnS montre que les particules absorbent aux longueurs d'onde 233 nm, 235, 238 nm, 270 nm, 280, correspondant à des valeurs du gap beaucoup plus grandes que la valeur du gap de ZnS à l'état massif.

L'étude par spectroscopie de photoluminescence montre que, lorsqu'elles sont excitées à une longueur d'onde 250 nm, que les plus petites particules ne sont pas fluorescentes, alors que les particules plus grandes présentent une large bande d'émission s'étalant entre 380 et 440 nm. L'observation en microscopie électronique en transmission montre que les particules formées à une dose de 1 kGy sont sphériques et ont une taille de l'ordre de 1,4 nm, alors que celles formées suite à une irradiation plus grande (5 kGy), présentent une anisotropie de forme (sous forme de batonnet), facteur important pour les applications pratiques, particulièrement en optoélectronique (effets optiques non linéaires).

CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans cette thèse concerne la synthèse de nanoparticules de ZnS à l'échelle nanométrique. L'objectif principal de ce travail était d'explorer les possibilités offertes par rayonnements ionisants pour élaborer des particules de semi-conductrices de ZnS et d'étudier leurs propriétés optiques

Dans un premier temps nous avons synthétisé par voie radiolytique des nanoparticules de ZnS en solution à partir d'un sel de sulfate de zinc en présence de mercapthoéthanol. Les spectres d'absorption des particules de ZnS formées présentent un effet quantique de taille. En effet un déplacement de spectre vers le bleu a été observé.

Dans une deuxième partie nous nous sommes intéressé à l'influence des facteurs tels que la dose, la nature du surfactant sur la taille des particules et sur les propriétés optiques des particules. Nous avons montré la dépendance de la taille des particules avec la dose d'irradiation. Nous avons obtenu des particules de taille de 1,2 nm pour des faibles doses. Dans le cas des irradiations effectuées par des doses plus élevées, les particules ont des tailles plus grandes de 2,4 nm.

L'influence de la nature du surfactant sur la taille des particules apparaît sur les spectres d'absorptions. L'utilisation d'un deuxième thiol (thiodiéthanol) pour des mêmes rapports que les particules synthétisées par mercapthoéthanol nous avons pu synthétisées des nanoparticules de ZnS ont été obtenus par le thiodiéthanol, des tailles plus petites que celles synthétisée par le mercapthoethanol.

La caractérisation par photoluminescence à température ambiante des particules de ZnS synthétisées par voie radiolytique a permis d'observer une bande d'émission très intense située autour 400 nm.

La caractérisation par microscope électronique à transmission confirme la formation des nanoparticules de ZnS sous rayonnement γ . Cette méthode de caractérisation nous a permis de confirmer aussi la dépendance entre la taille et la dose d'irradiation.

La possibilité qu'offre la radiolyse de synthétiser des particules semi-conductrices de taille aussi réduite que le rayon de Bohr permet d'avancer dans la compréhension des phénomènes quantiques dans les semi-conducteurs.

Par ailleurs, les propriétés optiques des particules de ZnS synthétisées dans ce travail (absorption aux faibles longueurs d'onde et luminescence) leur confèrent une place de choix pour des applications très recherchées, telles que l'optoélectronique, la photocatalyse et en biologie.

REFERENCES

Références

- [1] E.L. Wolf, Nanophysics and Nanotechnology An introduction to modern concepts in Nanoscience, Wiley Ed. (2004).
- [2] D. Tomanek, R.J. Enbody, Science and Application of Nanotubes, Kluner Academic Publishers (2002).
- [3] A.Nabok, Organic and Inorganic Nanostructures, Artech-House Edition (2005).
- [4] Y. Kayanuma, Physical Review B, 38 (1987) 14
- [5] T. Rajh, M. I. Vucemilovic, N. M.Dimitrijevic, O. I. Micic, A. J. Nozik, Chem. Phys. Lett. 143 (1988) 3
- [6] L. Katsikas, A. Eychmuller, M. Giersig, H. Weller, Chemical Physics Lett. 172 (1990) 34.
- [7] A. Eychmuller, L. Katsikas, H. Weller, Langmuir 6 (1990) 10.
- [8] G. Schmid, Nanoparticles from Theory to Applications, Wiley-Vch Ed. (2004).
- [9] G.R. Dey, K. Kishore Radiat. Phys. and Chem. 72 (2005) 565.
- [10] A. Henglein, A. Kumar, E. Janata, H. Weller. Chem. Phys. Lett. 132 (1986) 2.
- [11] D. Hayes, O.I. Mocic, M.T. Nenadovic, V. Swayombunathan, D. Meisel, J. Am. Chem. Soc. 112(10) (1989) 3831.
- [12] D. Meisel, J. Am. Chem. Soc. 112 (10) 5 (1990) 3831
- [13] M. Mostafavi, Y. Liu, P. Pernot, J. Belloni, Radiat. Phys. and Chem. 59 (2000)
- [14] H. Zhang, M. Mostafavi, J. Phys. Chem. 101 (1997) 8443.
- [15] A. J. Bard, J. of Phys. Chem. 862 (1982)
- [16] C.J. Murrphy, J. L. Coffey, Appl. Micros. 56 (2002) 1.
- [17] M. Bruchez, Jr. M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, J. Science 281 (1998)
- [18] W. C. W. Chan, S. Nie, J Science 281 (1998)
- [19] F. W. Wise, Accounts of Chem. Res. 33 (2000) 11.
- [20] F. Tinjoux, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier- Grenoble I (2003)
- [21] J. Nanda, D.D. Sarma, N. Chandrasekharan, G. Hodes Chem. Mater. 12 (2000) 1018.
- [22] S. Carayon, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier- Grenoble I (2005)
- [23] P. Knauth, Nanostructured Matériaux: Selected Synthesis Methods Properties and Applications, Kluwer Academic Publishers (2004)
- [24] J. J. Ramsden, S. E. Webber J. of Phys. Chem. 89 (1985) 13.
- [25] M. L. Steigerwald, L. E. Brus Acc.Chem res.23 (1990) 183.
- [26] N. Groszami, P.Sen, Solid State Com. 132 (2004) 791.
- [27] C. B. Murray, D. J. Noms, M. G. Bawendi, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 19.

- [28] M.Graetzel, *Coord. Chem Re.* 111 (1991) 167.
- [29] P. V. Kamat, D. Meisel, *C. R. Chem.* 6 (2003) 999.
- [30] J.O. Winter, PHD Thesis, University of Texas (2004)
- [31] C. Petit, M. P. Pileni, *Journal of Physical Chemistry* 92 (1988) 8.
- [32] H.Tang, G. Xu, L.Wen, L.Pan, L.Wang, *Acta Mater.* 52 (2004) 1489.
- [33] M.N. Pinna, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2001)
- [34] N.I. Kovtyukhova, E.V. Buzaneva, C.C. Waraksa, T.E. Mallouk, *Materials Science and Engineering B* 69 70 (2000) 411.
- [35] J. H.Fendler, *Nanoparticules and Nanostructured films : Preparation, Characterization and Application*, J. Wiley Ed. (1998).
- [36] D.Denzler, M.O. Leschenski, K.Sattler, *Journal of Applied Physics* 85 (1998) 5
- [37] J. Butty, Y. Z. Hu, N. Peyghambarian, Y. H. Kao, J. D. Mackenzie, *Appl. Phys. Letters* 67 (1995) 18.
- [38] I. Wang, Thèse de doctorat, Université Josèphe Fourier Grenoble1 (2002).
- [39] E. Thune, Thèse de doctorat, Université de Poitiers (2001).
- [40] C. D'Orléans, Thèse de doctorat Université Louis Pasteur Strasbourg (2003).
- [41] J. Dupuis, J.P. Perez, J. Tuailon, V. Paillard, P. Mélinon, A. Perez, B. Barbara, L. Thomas, S. Fayeulle, J.M. Gay, *J. Appl. Phys.* 76 (10) (1994) 6676.
- [42] L. Brus, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 12.
- [43] A. L. Efros, *Soviet Physics: Semiconductor* 16 (1982) 7.
- [44] Y. Kayanuma, *Physical Review B* 38 (1988) 14.
- [45] Y. Nosaka, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 5054.
- [46] Y. Nakaoka, Y. Nosaka, *Langmuir* 13 (1997) 708.
- [59] M. Anbar, E.J Hart, *J. Phys. Chem* 69 (1965) 973.
- [47] C. Ferradini, J. Pucheault, *Biologie de l'action des rayonnements ionisants*, Ed. Masson Paris (1983)
- [48] C.Ferradini, J-P. Jay-Gerin, *Com. J. Chem.*, 77 (1999) 1542.
- [49] D.Swiatla-wojlik, G.V.Buxton, *Radiat. Phys. and Chem.* 74 (2005) 210.
- [50] R. Benoit, Thèse de doctorat Université d'Orléans (2005).
- [51] A.Mozumder, Y. Hatano, *Charged Particles and photon interaction with matter*, Marcel Dekker Inc. Ed. (2004).
- [52] B. Hickel, K. Sehested, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 5271.
- [53] J.Belloni, M. Mostafavi, H.Remita, J.L.Marigner, M.O.Delcourt, *New J. Chem.* (1998) 1239.

- [54] M. Mostafavi, N. Keghouche, M.O. Delcourt, J. Belloni, Chem. Phys. Let. (1990) 167.
- [55] A. Henglein, A. Fojtik, H. Weller, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 91 (1987)
- [56] Y. Yin, X. Xu, X. Ge, Y. Lu, Z. Zhang, Radiat. Phys. and Chem. 55 (1999) 353.
- [57] Y. Liu, R.G. Finke, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 8335.
- [58] Clefs, CEA N^o 43, Printemps (2000).
- [59] G.V. Buxton, R.M. Sellers, D.R Mc Cracken, J. Chem. Soc. Far. Trans. 172 (1976) 1464.
- [60] M. Domae, N. Chitose, Z. Zuo, Y. Katsumura, Radiat. Phys. Chem. 56 (1999) 315.
- [61] G.V Buxton, R.M. Sellers, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 171 (1975) 558.
- [62] A. V. Gogolev, I.E Makarov, A.K Pikaev, High Energy Chem. 15 (1981) 85.
- [63] B. Pastina, Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay (1997).
- [64] www.chemicaland21.com
- [65] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Heanon, A.B. Ross, J. Phys. Chem. Ref. data 17 513 (1988)
- [66] H. Mohan, J. P. Mittal, Radiat. Phys. Chem. 38 (1991) 45.

دور الأشعة في تحضير و دراسة النانو تجمعات لنصف الناقل ZnS

ملخص

يهتم هذا العمل بدراسة دور الأشعة في تحضير ودراسة النانوتجمعات لنصف الناقل ZnS. في الجزء الأول من هذا العمل قمنا بتحديد الشروط التجريبية التي تسمح بتحضير النانوتجمعات المعلقة لنصف الناقل ZnS. مباشرة بعد تعريض محلول مكون من كبريتات الزنك و الثيول للأشعة المؤينة. الدراسة الضوئية في المجال فوق البنفسجي و المرئي بينت الانتقال في الامتصاص للجزيئات ZnS المحضرة نحو أطوال الموجات القصيرة. هذا الانتقال يبين الفعل الكمي للحجم و يفسر التوزيع الكبير للجزيئات المحضرة بواسطة الراديو ليز. حجم الجزيئات المقدر بواسطة نموذج بئر الكمون المنتهى و المتحصل عليه بالمجهر الإلكتروني كان في جوار 1, 4 nm.

في الجزء الثاني كان لاهتمام بتأثير العوامل (جرعة الإشعاع. ونوع المثبت). الزيادة في جرعة الإشعاع كانت مرفقة بانتقال الامتصاص نحو اللون الأحمر هذا يعنى تكون جزيئات ذات حجم اكبر. الدراسة الفوتوضوئية بينت انه عند إثارة الجزيئات بطول الموجة 250 nm. كانت شدة الانبعاث كبيرة في المجال 340 إلى 440 nm بالنسبة للجزيئات المحضرة بواسطة جرعات اكبر من 10 kGy.

الكلمات الدالة: راديو ليز γ ، المطيافية فوق البنفسجي و المرئي، الفوتوضوئية، ZnS ، النانو جزيئات انصاف النواقل، النقط الكمية، الفعل الكمي للحجم، نموذج نوزاكا.

Role of the radiations in the elaboration and the study of ZnS semi conductor nanoparticles

Abstract

This work studies the radiation induced synthesis of ZnS semi conductor nanoparticles and the study of their properties .

In a first step, we optimized the experimental conditions allowing the formation of colloidal ZnS clusters after irradiation of solution containing zinc sulphate and thiol.

The study by UV visible spectrophotometer shows an absorption shift of ZnS particles towards the low wavelengths. This shift highlights a quantum size effect and shows the reduced size of the particles synthesized by radiolysis. The size of the particles estimated by the finite depth model, confirmed by Transmission Electron Microscopy, is 1.4 nm.

In a second step, we were interested by the influence of the several experimental parameters (deposited energy, surfactant nature). An increase in the dose is accompanied by a shift of the absorption spectrum towards the red, indicating the formation of the increasingly large particles.

The photoluminescence characterization shows that, when excited at 250 nm, the particles formed under higher doses than 10 kGy, exhibit broad fluorescence band, situated between 340 and 440 nm.

Key words: γ Radiolysis, UV visible spectrophotometre, photoluminescence, ZnS, Semi conductor nanoparticles, quantum dots, quantum size effect, Nosaka model

Rôle du rayonnement dans l'élaboration et l'étude de nanoagrégats Semi conducteurs de ZnS

Résumé

Ce travail traite de l'élaboration induite par rayonnement de l'étude de nanoagrégats semi conducteurs de ZnS.

Dans une première étape nous avons optimisé les conditions expérimentales permettant la formation d'agrégats de ZnS en suspension, suite à l'irradiation d'une solution contenant du sulfate de zinc et un thiol. L'étude par spectrophotomètre UV visible montre un déplacement de l'absorption des particules formées vers les faibles longueurs d'onde. Ce déplacement met en évidence un effet quantique de taille et traduit la haute dispersion des particules synthétisées par radiolyse. La taille des particules estimée par le modèle de puit fini, confirmée par Microscopie Electronique en Transmission, est de l'ordre 1,4 nm.

Dans une seconde étape, nous nous sommes intéressés à l'influence des divers paramètres expérimentaux (énergie déposée, nature du surfactant). L'augmentation de la dose d'irradiation s'accompagne d'un déplacement du spectre d'absorption vers le rouge, indiquant la formation de particules de plus en plus grandes.

La caractérisation par photoluminescence montre que, lorsqu'elles sont excitées à 250 nm, les particules formées à des doses supérieures à 10 kGy possèdent une large bande de fluorescence, s'étalant de 340 nm à 440 nm.

Mots clés : Radiolyse γ , Spectrophotométrie UV visible, Photoluminescence, ZnS, Nanoparticules semi conductrices, Points quantiques, Effet quantique de taille, Modèle de Nosaka.