

UNIVERSITE MENTOURI – CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre:
Série:

MEMOIRE
Présenté pour obtenir le diplôme de magister en physique

OPTION
Cristallographie

THEME

**Elaboration et caractérisation des nanocristaux du semi-conducteur
à grand gap ZnO dispersés dans deux matrices :
Le polymère polystyrène et la silice SiO₂**

Par : *Bariza TROUDI*

Soutenu le : / /2006

Devant le jury :

Président :	O. HALIMI	M. C	Univ. Mentouri – Constantine
Rapporteur :	M. SEBAIS	Prof.	Univ. Mentouri – Constantine
Examineurs :	B. BOUDINE	M. C	Univ. Mentouri – Constantine
	T. KERBACHE	M. C	Univ. Mentouri – Constantine

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Cristallographie, au sein de l'équipe « propriétés optiques des cristaux », département de Physique, Faculté des Sciences, Université Mentouri de Constantine.

*Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur le Professeur **M. Sebais**, le directeur de mon travail, pour m'avoir permis de mener à bien ce mémoire au sein de son groupe de recherche, et aussi pour sa disponibilité durant les deux années de travail.*

*Je remercie vivement Madame **O. Halimi**, Maître de Conférences à l'Université Mentouri de Constantine, pour sa présidence du jury de ce mémoire.*

*Mes sincères remerciements sont adressés à Monsieur **B. Boudine**, Maître de Conférences à l'Université Mentouri de Constantine, pour son jugement de mon travail et pour son aide pendant la réalisation du projet.*

*Merci à Monsieur **T. Kerbache**, Maître de Conférences à l'Université Mentouri de Constantine, pour sa participation au jury.*

*Je tiens particulièrement à remercier Monsieur le Professeur **S. Sahli** pour son aide pour l'obtention des spectres IR de nos échantillons. Un grand merci à Monsieur **L. Garbous** pour les spectres de photoluminescence.*

*Je profite également de cette occasion pour remercier Monsieur le Professeur **A. Boudrioua** de l'Université de Metz, pour l'aide précieuse qu'il a apporté pour la réalisation de ce travail.*

Je suis également reconnaissante à mes nombreux amis et collègues pour l'aide morale qu'ils m'ont accordé.

Enfin, merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce travail

au ma famille.

et

A tous mes collègues et ami(e)s.

Table des matières

Introduction générale	01
-----------------------------	----

Chapitre I Aperçu sur les propriétés des nanomatériaux à base de Semi conducteurs

I.1. Introduction	04
I.2. Structure de bandes des semi-conducteurs de taille infinie	05
I.3. Structure de bandes des semi-conducteurs de taille finie.....	08
I.4. Les nanocristaux semi-conducteurs fluorescents.....	10
I.5. Le choix du semi-conducteur étudié ZnO	11
I.6. Propriétés physiques des nanocristaux de ZnO	12
I.6.1. Effet piézoélectrique et surfaces polaires	13
I.6.2. propriétés électriques des nanocristaux de ZnO	14
I.6.3. Propriétés optique des nanocristaux de ZnO	14
I.7. Les méthodes de synthèse des nanocristaux de ZnO.....	16
I.8. Les différentes matrices pour la dispersion des nanocristaux de ZnO.....	16
I.8.1. Les matrices polymères (matrices organiques)	17
I.8.1.1. <i>Les polymères amorphes dopés</i>	17
I.8.1.2. <i>Dispersion des nanoparticules dans une matrice polymère</i>	17
I.8.2. Les matrices inorganiques préparées par le procédé sol-gel.....	19
I.9. Interaction des nanocristaux avec la matrice hôte	20
I.10. Conclusion.....	24

Chapitre II Elaboration des matériaux étudiés

II.1. Introduction.....	25
-------------------------	----

II.2. Aperçu sur les techniques d'élaboration des films minces	25
II.2.1. Dépôt par roll-coating	25
II.2.2. Dépôt par l'aérosol gel.....	26
II.2.3. Dépôt par drain-coating	26
II.3. Elaboration des films minces du polymère polystyrène dopés par les cristallites du semi-conducteur ZnO	27
II.3.1. Principe de la technique de spin – coating	27
II.3.2. Préparation de la solution	29
II.3.2.1. <i>Dissolution du polymère</i>	29
II.3.2.2. <i>Compatibilité avec la technique de Spin-Coating</i>	30
II.3.2.3. <i>Préparation des nanocristallites de ZnO</i>	31
II.3.2.4. <i>Opération de dopage du polystyrène</i>	31
II.3.3. Paramètres expérimentaux influents	32
II.4. Elaboration des films minces de la silice SiO ₂ dopés par les cristallites du semi-conducteur ZnO	33
II.4.1. Principe de la méthode Sol-Gel	34
II.4.1.1. <i>La réaction d'hydrolyse</i>	34
II.4.1.2. <i>La réaction de condensation</i>	35
II.4.2. La transition Sol-Gel.....	35
II.4.3. Paramètres influençant la cinétique des réactions	36
II.4.3.1. <i>Température</i>	37
II.4.3.2. <i>Nature de l'alcoxyde et sa concentration</i>	37
II.4.3.3. <i>Nature du solvant</i>	37
II.4.3.4. <i>Rapport eau-alcoxyde</i>	37
II.4.3.5. <i>Le pH du sol (choix du catalyseur)</i>	38
II.4.4. Le dopage de la solution	39
II.5. Etapes de l'élaboration des échantillons étudié SiO ₂ -ZnO.....	39
II.5.1. Préparation du sol de la silice pure	40
II.5.2. Préparation du sol de la silice dopée par les cristallites de ZnO	40
II.5.3. Préparation des substrats	40

II.5.4. Tirage (dip-coating) des films minces de la silice dopée par des cristallites de ZnO.....	41
II.5.5. Traitement thermique	42
II.5.6.1. <i>Avantages</i>	42
II.5.6.2. <i>Inconvénients</i>	43
II.6. Conclusion	43

Chapitre III Etude structurale des nanocristaux de ZnO

III.1. Introduction	44
III.2. Caractérisation par la diffraction des rayons X.....	44
III.2.1. Principe de la diffraction des RX	44
III.2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X des films minces du polystyrène dopés par les cristallites de ZnO.....	46
III.2.3. Détermination de la taille des cristallites de ZnO incorporées dans le film mince du Polystyrène	48
III.2.4. Caractérisation par diffraction des rayons X des films minces de la silice dopés par les cristallites de ZnO	50
III.3. Caractérisation par spectroscopie Raman	51
III.3.1. Principe de la diffusion Raman	52
III.3.2. Caractérisation par spectroscopie Raman des films minces du polystyrène dopé par les cristallites de ZnO	53
III.4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	55
III.4.1. Principe de la spectroscopie infrarouge	55
III.4.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge des films du polystyrène dopé par les cristallites de ZnO	56
III.4.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge des films de la silice dopé par les cristallites de ZnO	58
III.5. Conclusion	59

Chapitre IV Propriétés optiques des nanocristaux de ZnO

IV.1. Introduction	60
IV.2. Caractérisation par absorption optique	60
IV.2.1. Principe de l'absorption optique.....	60
IV.2.2. Caractérisation par absorption optique des films minces du polystyrène dopé par les cristallites de ZnO	61
IV.2.2.1. <i>Spectre d'absorption optique d'un film du polystyrène pur</i>	62
IV.2.2.2. <i>Spectre d'absorption optique d'un film du polystyrène dopé par les cristallites de ZnO</i>	63
IV.2.2.3. <i>Détermination du gap optique des nanocristaux de ZnO dispersés dans le polystyrène</i>	64
IV.2.2.4. <i>Détermination de la taille des cristallites du ZnO</i>	65
IV.2.3. Caractérisation par absorption optique des échantillons de la silice SiO ₂ dopée par les cristallites de ZnO	66
IV.2.3.1. <i>Spectre d'absorption optique de ZnO/SiO₂ en solution</i>	66
IV.2.3.2. <i>Spectre d'absorption optique des couche minces de SiO₂ dopé par des cristallites de ZnO</i>	96
IV.2.3.3. <i>Détermination du gap optique des cristallites de ZnO dispersés dans la matrice de SiO₂</i>	70
IV.2.3.4. <i>Détermination de la taille des cristallites de ZnO dispersés dans la matrice de SiO₂</i>	71
IV.3. Caractérisation des échantillons élaborés par Photoluminescence	71
IV.3.1. Principe de la photoluminescence	72
IV.3.2. Caractérisation par photoluminescence des films du polystyrène dopé par les cristallites de ZnO	72
IV.3.3. Caractérisation par photoluminescence des films minces de la silice SiO ₂ dopée par les cristallites de ZnO	74

IV.4. Conclusion75
Conclusion Générale77
Référence79

Introduction générale

Depuis le début des années 90, la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique connaît un développement important et régulier. A l'aide de méthodes de synthèse variées, il est possible, maintenant, de réaliser diverses architectures présentant au moins une dimension nanométrique (nanostructures, nanotubes, nanoparticules, etc.) [01]. Les propriétés physiques de ces nanomatériaux, du point de vue mécanique, électronique ou optique, peuvent différer notablement de celles de la même matière sous forme massive. En revanche, de profonds bouleversements, concernant les propriétés dans le domaine de l'optique linéaire et non linéaire, ont été prédits et observés.

Pour certains matériaux, tels que les semi-conducteurs sous forme de nanocristaux, leurs propriétés peuvent être ajustées en optimisant la taille et la concentration des cristallites ainsi que la symétrie de leur structure [02]. Il est ainsi possible de modifier les excitations et absorptions caractéristiques par les effets de confinement. De plus, en raison d'une surface spécifique importante à cette échelle de taille, la surface externe des nanocristaux contribue de façon prépondérante aux propriétés physiques des particules.

En effet, il est bien clair que le confinement des porteurs de charge dans le nanocristal produit une augmentation de la largeur de la bande interdite du semi-conducteur et une discrétisation des niveaux électroniques. Du point de vue optique, les transitions à un ou plusieurs photons sur ces niveaux discrets voient leurs forces d'oscillateur augmenter de manière significative, ce qui engendre une réponse optique du milieu avec un déplacement vers les hautes énergies.

Depuis une certaine période, pour exploiter les propriétés de ces nanocristaux, on assiste à leur dispersion dans divers milieux hôtes en utilisant des matrices organiques ou inorganiques (amorphes ou cristallines). Les applications visées de ces nanomatériaux concernent des procédés pour la photo- ou l'électroluminescence, ainsi que l'élaboration de matériaux photo-réfractifs ou électro-optiques [03].

C'est dans le but de l'obtention des nanomatériaux composites avec de telles fonctionnalités que nous avons cherché l'association des nanocristallites semi-conductrices avec une matrice polymère (polystyrène) et une matrice de silice (SiO_2). Le choix de ces deux matrices est motivé par

le fait qu'elles sont optiquement transparentes dans le domaine du visible et du proche ultraviolet, domaine de manifestation des activités optiques des semi-conducteurs à grand gap. Cette transparence permet de faire une caractérisation des cristallites dispersées dans ces matrices.

L'un des semi-conducteurs à grand gap typique est l'oxyde de zinc (ZnO) dont la large bande interdite autorise la première transition bande à bande pour des longueurs d'onde comprises entre 200 et 1000 nm selon la taille des nanocristallites. Cet intervalle couvre toutes les fenêtres de télécommunication.

L'objectif du présent travail est de dégager des techniques d'élaboration de films minces dopés par des nanocristaux semi-conducteurs et la détermination de conditions d'élaboration pour optimiser leurs propriétés optiques. Cette étude nécessite la mise en évidence de la nature des interactions entre la surface de la nanocristallite et son environnement, d'une part, et la maîtrise de la dispersion de la taille des nanocristallites ainsi que l'obtention d'une bonne homogénéité des échantillons d'autre part.

En somme, ce mémoire présente les résultats de l'élaboration et des caractérisations structurale et optique des nanocristaux semi-conducteurs de ZnO dispersés dans deux matrices, sous forme de films minces, Ces films sont obtenus par la technique de spin-coating, pour les échantillons du polystyrène, et par la technique de dip-coating pour les échantillons de la silice.

Le premier chapitre est consacré à la présentation des propriétés physiques des nanomatériaux, particulièrement, leurs propriétés optiques. Une attention particulière est accordée à l'élaboration et aux propriétés optiques des nanomatériaux à base du semi-conducteur ZnO.

Dans le deuxième chapitre est exposé un aperçu sur le procédé sol-gel avec un rapport sur les paramètres expérimentaux et les étapes suivies pour la mise en œuvre de la méthode du dip-coating ainsi que la méthode du spin-coating utilisées pour l'élaboration des échantillons étudiés.

Le principe des méthodes de la caractérisation structurale par la diffraction des rayons X, spectroscopie IR et la spectroscopie Raman ainsi que les résultats obtenus pour les échantillons élaborés font l'objet du troisième chapitre.

Le principe et le résultat de la caractérisation optique par l'absorption optique et la photoluminescence des échantillons élaborés font l'objet du quatrième chapitre.

Enfin, le travail s'achève avec une conclusion dans laquelle sont rappelés les principaux résultats obtenus.

I.1. Introduction

Imaginez des machines tellement petites qu'elles soient invisibles à l'œil nu et que ces machines soient fabriquées par milliers à la fois. Imaginez un monde si petit que la gravité ne joue plus de rôle, mais où les effets des forces atomiques prédominent. A ce stade les propriétés de la matière deviennent imprévisibles.

L'une des tendances majeures des sciences et des technologies d'aujourd'hui est la course à la miniaturisation. Faire toujours plus petit est le maître mot de nombreux scientifiques et industriels. Faire toujours plus petit pour mieux connaître et utiliser les lois fondamentales du comportement de la matière. Faire toujours plus petit pour être plus rapide moins cher et plus performant.

Dans le domaine technologique, faire plus petit, c'est travailler avec des atomes, les utiliser et les manipuler. Certes, cela fait longtemps que les physiciens, les chimistes, les biologistes et les ingénieurs utilisent les propriétés des atomes ; mais ce n'est que depuis les années 80 que les scientifiques manipulent les atomes un par un. Ce progrès a donné lieu à des sciences nouvelles : Les nanosciences (nanotechnologies).

Les scientifiques ne sont pas unanimes quant à la définition de la nanoscience (et des nanotechnologie). C'est un domaine de recherche pluridisciplinaire concernant la physique, la chimie, la biologie Cette absence de définition rigide est le signe d'une recherche jeune et en plein essor.

Malgré un temps relativement court, diverses techniques ont été développées pour la fabrication des matériaux de dimension nanométrique. Ces méthodes physico-chimiques d'élaboration très avancées permettent actuellement de modifier et d'ajuster les propriétés initiales des matériaux. Cette capacité de presque produire des matériaux à la carte a ouvert un champ de recherche pour la compréhension des processus de formation des matériaux et du rôle du milieu de croissance sur les caractéristiques physico-chimiques des nanomatériaux synthétisés.

Les matériaux biologiques constituent un modèle que les scientifiques tentent de reproduire pour essayer de mieux comprendre l'activité de ce type de nanomatériaux.

Les nanomatériaux semi-conducteurs constituent la deuxième classe des matériaux à qui les scientifiques accordent le plus d'intérêt, car leurs propriétés électriques et optiques inhabituelles font d'eux des matériaux privilégiés pour de nombreuses applications scientifiques et technologiques.

I.2. Structure de bandes des semi-conducteurs de taille infinie

Dans un semi-conducteur infini et parfait, il y a une périodicité stricte des atomes dans le réseau cristallin. Cette caractéristique indique qu'il y a une interaction périodique entre électrons (libres) et le potentiel produit par les atomes du réseau, et a comme conséquence une structure de bandes [04].

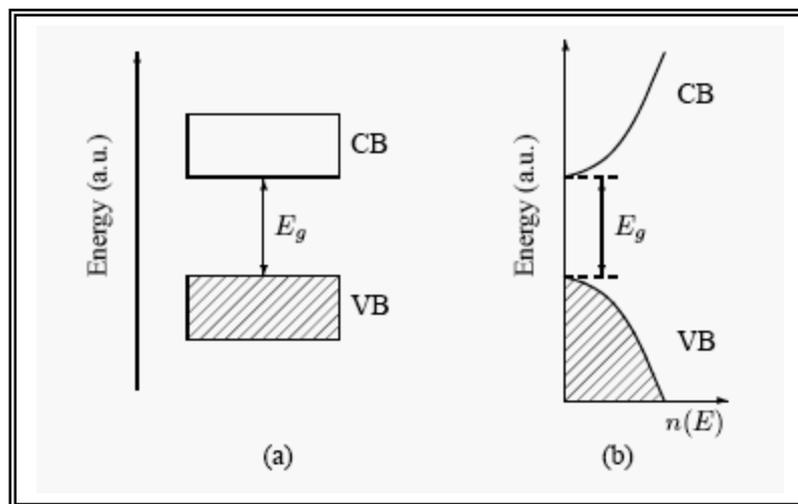


Figure I-1: (a) Structure de bandes d'un semi-conducteur infini et parfait.

(b) densité des états pour les deux bandes [05].

La présence d'une structure de bandes implique que certaines énergies sont permises pour les électrons et les trous dans le semi-conducteur, alors que d'autres ne le sont pas. L'exemple simple de la majorité des structures de bandes est montré sur la figure I-1 (a), où l'énergie est représentée par l'axe vertical et l'axe horizontal n'a aucune signification physique réelle. Cependant, parfois cet axe est choisi pour représenter la position dans le cristal ou pour énumérer différents processus qui peuvent avoir lieu. Cette structure de bandes est propre à un matériau sans défauts et à 0 K. Dans cet état la bande inférieure, est la bande de valence (VB), où tous les états électroniques sont

occupés. La bande plus haute est la bande de conduction (CB) et elle est composée des états inoccupés. La largeur (en énergie) de la région où aucun électron (trou) n'est permis est dénotée par E_g , (énergie du gap). Pour un semi-conducteur typique cette énergie est dans la gamme de 0.5 à 4 eV

Une autre manière d'illustrer une telle structure de bandes est de tracer l'énergie en fonction de la densité des états $n(E)$ (Figure I-1 (b)). Cette représentation décrit le nombre des états par unité de volume (densité d'états) qui sont accessibles pour un porteur de charge avec une énergie donnée E . La densité d'états pour un électron dans la bande de conduction d'un semi-conducteur tridimensionnel augmente avec l'énergie E comme le montre la relation suivante :

$$n(E) \propto \sqrt{E - E_c} \text{ (si } E \geq E_c) \quad \text{I.1}$$

où E_c est l'énergie du bord inférieur de la bande de conduction.

Une relation semblable peut être écrite pour le trou dans la bande de valence mais avec la condition $E \leq E_v$ car il n'existe pas d'état dans le gap. La relation (I.1) est seulement valide près du bord de la bande, comme la largeur des bandes est finie (en général 1 - 2 eV, non représenté sur le schéma I-1 (b)) la densité des états doit diminuer pour certaine énergie. La valeur réelle de la densité des états dépend de la nature chimique et de la structure du cristal semi-conducteur ainsi que du gap et des masses effectives de l'électron et du trou. Les représentations graphiques de la figure I-1, sont seulement un modèle très brut d'une structure de bande vraie. Une représentation plus correcte impliquerait le calcul de l'énergie des états permis de l'électron et du trou pour différentes valeurs du vecteur d'onde k ($\hbar k$ est le moment des l'électrons ou des trous) [06].

Quand un cristal de semi-conducteur est illuminé avec des photons d'énergie suffisamment grande alors la lumière peut être absorbée par le matériau. L'absorption de la lumière par le semi-conducteur habituellement résulte de la promotion d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Une autre manière de décrire ce processus, est que l'absorption de la lumière par le semi-conducteur a comme conséquence l'excitation du semi-conducteur et la formation d'une paire électron (dans la bande de conduction) - trou (dans la bande de valence).

Une telle paire électron-trou est habituellement dénotée par « exciton de Mott-Wannier » ou simplement « exciton » [07].

On peut associer une fonction d'onde à l'électron et au trou dans le semi-conducteur. Ces fonctions d'onde sont des solutions de l'équation de Schrodinger :

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} q_x^2 + U(x) \right] y(x) = E y(x) \quad \text{I. 2}$$

Ce qui signifie que l'électron et le trou ont une certaine expansion spatiale. Par conséquent, la paire électron-trou (l'exciton) aura une expansion spatiale. Pour simplifier la description théorique d'un exciton, on peut considérer l'exciton comme une particule simple se déplaçant avec un mouvement du centre de masse et ignorer le fait que l'exciton est réellement une particule composée. En raison du mouvement du centre de masse, une masse réduite est assignée à l'exciton :

$$m \equiv \left[(m_e^*)^{-1} + (m_h^*)^{-1} \right]^{-1} \quad \text{I.3}$$

Cette masse réduite est définie par les masses effectives de l'électron et du trou, dénotées respectivement par m_e^* et m_h^* . Ces masses effectives sont liées au degré d'interaction de l'électron et du trou avec le réseau du semi-conducteur. Au lieu de considérer l'électron avec sa masse m_e dans le potentiel périodique du réseau du cristal, on suppose que l'électron est libre et avec une masse effective m_e^* qui explique l'interaction avec le potentiel périodique. Il en est de même pour le trou. Cette hypothèse est connue par : *approximation de la masse effective*. Puisque l'exciton se comporte comme une particule simple, il est utile de trouver une mesure de la taille de cette quasi-particule. Pour cette raison est introduit le rayon de Bohr d'exciton. Ce rayon est donné par la relation suivante [08] :

$$a_B = e_r m_0 m^{-1} a_0 = \frac{4\pi e_0 e_r \hbar^2}{m_0 e^2} \left(\frac{m_e^* + m_h^*}{m_e^* m_h^*} \right) \quad \text{I.4}$$

où m_0 est la masse de l'électron libre, a_0 est le rayon de Bohr de l'hydrogène et e_r est la constante diélectrique du semi-conducteur. Le rayon de Bohr de l'exciton d'un semi-conducteur est habituellement dans la gamme de 10-100Å. Donc pour une particule de semi-conducteur de rayon plus petit (5nm), on peut observer des propriétés inhabituelles. Dans ce cas il n'est plus possible

d'employer l'approche normale (de semi-conducteur infini). La compréhension des propriétés de tels petits cristaux sera seulement possible si le caractère fini du matériau est pris en considération.

I.3. Structure de bandes des semi-conducteurs de taille finie

Quand la taille d'un cristal semi-conducteur devient suffisamment petite, le rayon de Bohr peut devenir comparable ou même plus grand que les dimensions de ce petit cristal. Cependant, en raison de la barrière de potentiel présente sur la surface du petit cristal, la fonction d'onde de l'exciton ne peut pas se prolonger au delà du bord du petit cristal.

En conséquence, toute la fonction d'onde de l'exciton devra être restreinte (confinée) pour s'adapter dans le cristal. Ce qui induit une augmentation de l'énergie cinétique de l'exciton, habituellement appelée : *énergie de confinement*. Il en résulte un changement dans la structure des bandes électroniques du semi-conducteur.

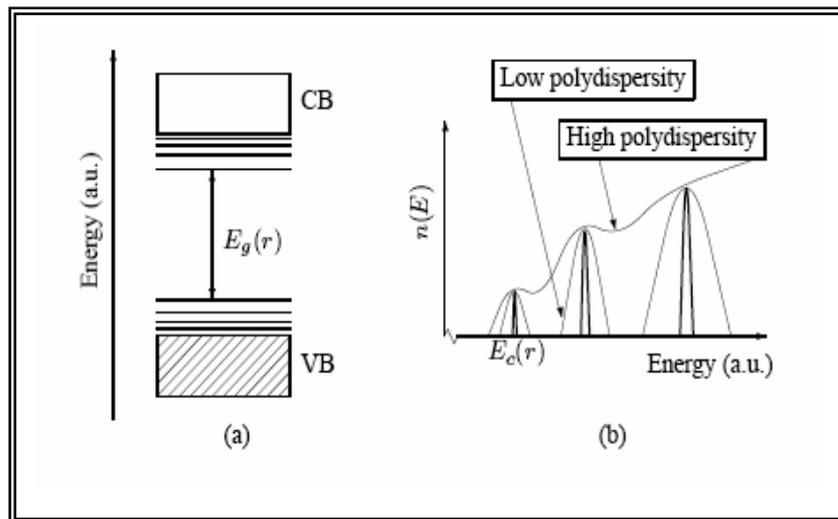


Figure I-2: (a) Variation de la structure de bandes pour un nanocristal de taille r .

(b) Variation de la densité d'états avec la taille pour un électron dans la bande de conduction d'un nanocristal.

Ce changement est dû à deux effets séparés (Figure I-2). Ces effets désignés souvent sous le nom d'*effets quantiques de taille*.

Le premier effet se produit en raison du nombre relativement petit d'atomes dans un nanocristal (en général $\approx 10^2 - 10^5$ atomes). Dans ce cas, seulement un nombre fini des orbitales des molécules peuvent contribuer à la formation de la structure des bandes. Par conséquent la continuité des bandes sera perdue pour des énergies où la densité des états est basse. L'équation (I.1) montre que la densité des états est la plus basse aux bords des bandes, et donc l'énergie discrète commencera à apparaître aux bords des bandes quand la taille du cristal est très réduite. En raison de la quantification de l'énergie à proximité du haut de la bande de valence et du bas de la bande de conduction, des transitions aux énergies discrètes émergent (figure I-2 (a)). La densité des états aux bords des bandes se compose d'une série de fonctions delta :

$$n(E) = \sum_i \delta(E - E_i) \quad \text{I.5}$$

où i indique le niveau des énergies (discrètes) du semi-conducteur et δ dénote le symbole de Kronecker. Comme c'était le cas pour équation (I.1), on doit écrire des versions séparées de l'équation (I.5) pour les électrons dans la bande de conduction et pour les trous dans la bande de valence.

Comme il est montré sur le schéma I-2(b) l'influence d'une distribution de dimension particulière (c.-à-d. la multidispersion), qui rapidement obscurcit la plupart des dispositifs discrets dans la densité des états d'un ensemble de nanocristaux.

L'équation (I.5) s'applique principalement près des bords des bandes où le nombre d'orbitales moléculaires est très réduit. Cet effet devient plus prononcé au fur et à mesure que la taille diminue jusqu'à ce que la limite d'un atome soit atteinte.

Le deuxième effet quantique de taille est : *l'énergie de confinement*. Elle augmente quand la taille du cristal diminue. Les deux bandes de valence et de conduction s'éloignent et donc le gap augmente. Il en résulte un décalage vers les hautes énergies d'excitation des transitions bande à bande du semi-conducteur. Une expression analytique de l'effet de la taille sur le gap énergétique est présentée par l'équation largement répandue de Brus [09]. Dans cette équation certaines approximations ont été faites, les plus importantes sont :

- ∅ Approximation de la masse effective.
- ∅ Nanocristaux sphériques.
- ∅ Barrière de potentielle infinie.

$$E_g(r) = E_g(r \rightarrow \infty) + \frac{\hbar^2 p^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.786e^2}{4\pi\epsilon_r r} + O(r^{-3}) \quad \text{I.6}$$

Le premier terme représente le gap du cristal infini de semi-conducteur. Le deuxième terme est inversement proportionnel au carré du rayon du cristal. Le troisième terme, linéairement proportionnel à $1/r$, décrit l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou en confinement fort. Le facteur numérique dans ce terme provient des calculs de l'intersection d'intégrales de la fonction d'onde et sa valeur peut changer légèrement d'un matériau à un autre. Finalement, le terme $O(r^{-3})$ indique des corrections en $1/r$ au cube et peut habituellement être ignoré.

I.4. Les nanocristaux semi-conducteurs fluorescents

Lorsque des matériaux semi-conducteurs sont préparés sous forme de grains nanométriques, des effets quantiques apparaissent du fait de leurs faibles dimensions. Eclairés en ultraviolet, ces nanocristaux émettent de la lumière dont la couleur varie en fonction de leurs tailles (figure I-3). *Il devient ainsi possible de fabriquer toute la palette des couleurs.* Dotés de cette propriété, les nanocristaux de semi-conducteurs, souvent appelés *quantum dots*, peuvent par exemple être utilisés comme marqueurs luminescents de systèmes biologiques pour suivre l'évolution de processus biologiques dans les cellules vivantes, ou encore comme marqueurs d'objets précieux et de produits commerciaux.



Figure I-3 : *Nanocristaux de semi-conducteurs de tailles différentes éclairés par un rayonnement ultraviolet.*

Parmi les effets de taille spectaculaires que présentent les nano-objets, il faut souligner ceux liés au confinement quantique dans les nanocristaux de matériaux semi-conducteurs. Quand la taille de ces derniers diminue, leurs propriétés deviennent intermédiaires entre celles de l'atome isolé, où les niveaux d'énergie sont discrets, et celles du solide massif, où les niveaux se recouvrent en bandes d'énergie. Le confinement quantique entraîne en particulier, une augmentation de la différence d'énergie entre le dernier niveau occupé et le premier niveau vide. Cette ouverture du *gap* a un effet considérable sur les propriétés optiques. En effet, un semi-conducteur soumis à une excitation peut se désexciter en émettant par fluorescence des photons d'énergie égale au *gap*. Cette énergie dépend du matériau semi-conducteur considéré. Dans les nanocristaux, elle dépend en plus de la taille, ce qui permet de choisir la couleur de la lumière émise par le biais du paramètre taille. Toute la gamme du visible à l'infrarouge est alors accessible.

I.5. Le choix du semi-conducteur étudié ZnO

Le principal avantage de l'oxyde de zinc (ZnO) est le fait que ses composants sont non toxiques et sont très abondants sur terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production. L'oxyde de zinc est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO) [10].

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à grand gap direct (l'écart énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction est de 3.37 eV ou 368 nm) [11]. Il présente un grand intérêt pour le développement de nouvelles applications en photonique. Par exemple, c'est un bon candidat pour des contacts électriques transparents dans le domaine visible (électrodes de surface des panneaux solaires, ou disques optiques de très haute densité). Il aussi utilisé pour la fabrication des lasers émettant dans le bleu ou le proche ultraviolet.

Le ZnO est un matériau très prometteur sur le plan des applications optoélectroniques. Ses propriétés de photoluminescence dépendent fortement de l'état de surface et de la stœchiométrie en oxygène des cristallites.

I.6. Propriétés physiques des nanocristaux de ZnO

Le tableau I.1 énumère les propriétés physiques de base du ZnO à l'état massif [12]. Lorsque la taille du matériau décroît et atteint des dimensions nanométriques, ces propriétés changent considérablement sous l'effet quantique de taille. Par exemple, le confinement quantique augmente l'énergie de la bande interdite du ZnO, ce qui a été confirmé par photoluminescence [13].

Tableau I.1 Propriétés physiques du ZnO (structure wurtzite)

Propriétés	Valeurs
Constantes de réseau (T = 300 °K)	
a_0	0.32469 nm
c_0	0.52069 nm
Densité	5.606 g/cm ³
Point de fusion	2248 °K
Constante diélectrique relative	8.66
Energie de gap	3.37 eV, direct
Concentration en porteur intrinsèque	< 10 ⁶ cm ⁻³
Énergie de liaison d'exciton	60 meV
Masse effective d'électron	0.24
Vitesse des électrons	(T = 300 °K) 200 cm ² /V.s
Masse effective de trou	0.59
Vitesse de trou	(T = 300 °K) 5-50 cm ² /V.s

I.6.1. Effet piézoélectrique et surfaces polaires

En tant que propriété importante du ZnO, la piézoélectricité a été intensivement étudiée pour différentes applications : résonateur d'onde acoustique, modulateur acousto-optique... [14,15]. L'origine de la piézoélectricité est liée à la structure cristalline, dans laquelle les atomes d'oxygène et les atomes de zinc forment la structure d'un tétraèdre. Dans une structure non centrosymétrique, le centre de la charge positive et de la charge négative peuvent être déplacés à cause de la déformation du réseau induite par pression externe (Figure I-4). Ce déplacement a comme conséquence l'apparition dans tout le cristal de moments de dipôles locaux, ainsi que des moments de dipôles macroscopiques. En fait, parmi les semi-conducteurs à caractère tétraédrique, le ZnO est caractérisé par son haut coefficient piézoélectrique [16]. La propriété piézoélectrique des nanocristaux de ZnO a été également étudiée pour leurs applications potentielles dans les systèmes nanoélectromécaniques [17, 18, 19]. Le coefficient piézoélectrique de nanocristaux de ZnO a été mesuré par MFA (Microscope à Force Atomique). Comme résultat, le coefficient piézoélectrique efficace de la surface (0001) des nanocristaux est beaucoup plus grand que celui de la surface (0001) à l'état massif.

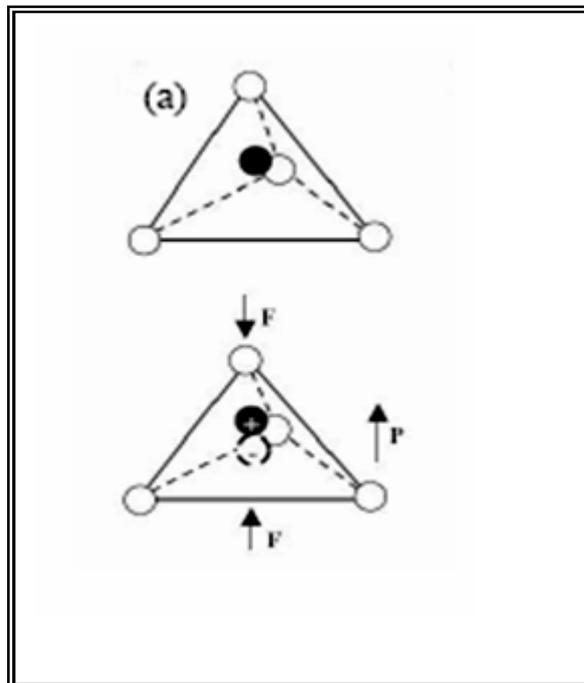


Figure I-4 : effet piézoélectrique dans les tétraèdres

I.6.2. propriétés électriques des nanocristaux de ZnO

L'étude fondamentale des propriétés électriques des nanostructures de ZnO est très importante pour développer leur application dans les nanoélectronique.

Les propriétés électriques FET (field effect transistor) de nanocristaux de ZnO ont été étudiées en utilisant le AFM [20] ; le potentiel électrique local a été tracé et l'uniformité de la propriété électrique du nanocristal a été démontrée. Les nanocristaux de ZnO rendent supérieurs propriétés électrique que les cristaux de ZnO à l'état massif. Par exemple une vitesse d'électron sous l'effet de champs de $7\text{cm}^2/\text{V.s}$ pour le ZnO massif [21], cependant les nanocristaux de ZnO montrent une vitesse aussi haute que $80\text{ cm}^2 /\text{V.s}$ [22]. Park et al. avait rapporté une vitesse de l'électron de $1000\text{cm}^2/\text{V.s}$ après avoir enduit les nanocristaux avec polyimide [23]. La concentration et la vitesse des porteurs des nanocristaux, donnent la possibilité de modifier leurs propriétés électriques [24].

I.6.3. Propriétés optique des nanocristaux de ZnO

Les propriétés optiques intrinsèques des nanostructures de ZnO sont intensivement étudiées ces dernières années en vue de les utiliser dans les dispositifs photoniques. Le spectre de photoluminescence (PL) des nanocristaux de ZnO est rapporté dans de nombreux travaux [25,21,26,27] ; Il permet d'observer des émissions excitoniques de photoluminescence et montre que le confinement quantique induit par la taille nanométrique fait augmenter de manière significative l'énergie de liaison de l'exciton. L'émission dans la région du vert-bleu est liée à la diminution du diamètre des nanocristaux ; cette observation est attribuée à l'augmentation du rapport surface/volume qui favorise l'effet de surface par rapport à celui du volume (figure I-5) [28]. Le décalage de la photoluminescence vers la région UV-Visible, est une des caractéristiques des systèmes nanométriques comme cela est montré sur la figure I-6 [29].

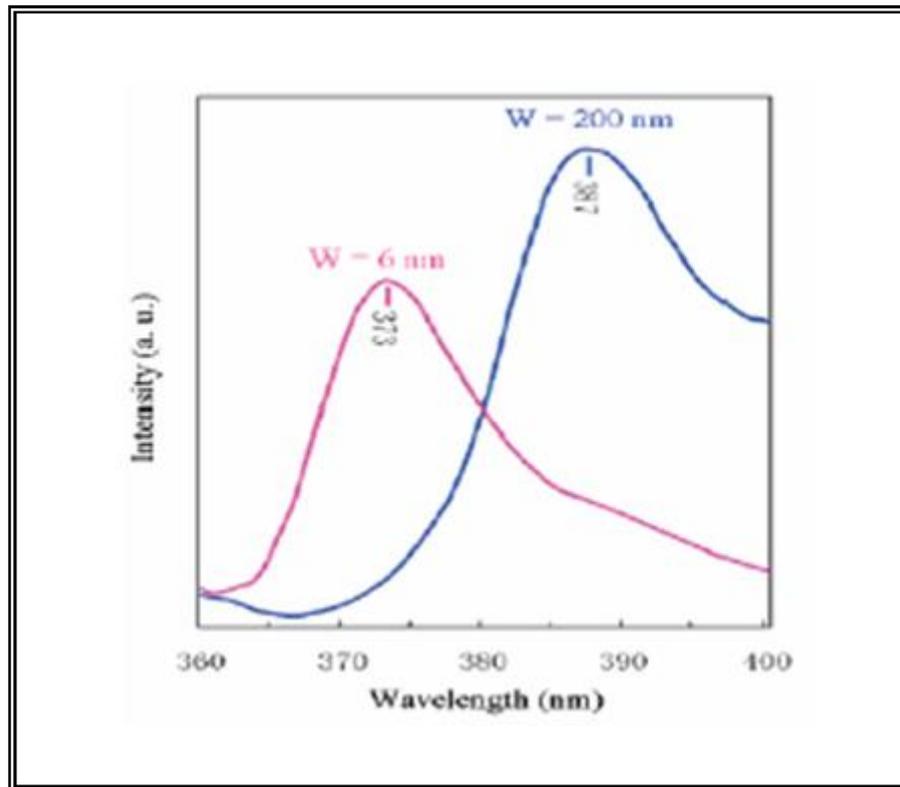


Figure I-5 : Spectres de photoluminescence de nanocristaux de ZnO avec une taille de 6 et 200 nm

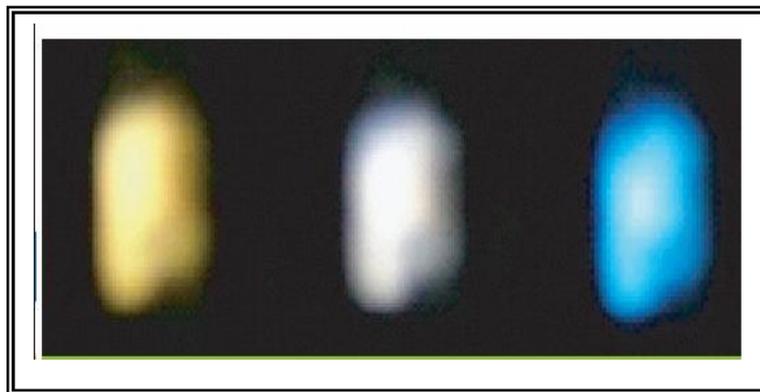


Figure I-6 : Nanocristaux de ZnO émettant dans différents domaines du spectre visible en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

I.7. Les méthodes de synthèse des nanocristaux de ZnO

La méthode la plus commune pour la synthèse des nanostructures de ZnO utilise un procédé de transport de vapeur. Dans un tel processus, de la vapeur de zinc et de la vapeur d'oxygène sont transportées et mélangées. En réagissant entre elles, elles donnent lieu à la formation des nanostructures de ZnO.

Bien que le procédé de transport de vapeur soit la méthode dominante de synthèse des nanostructures des semi-conducteurs tels que les puits quantiques de ZnO, de GaN et de silicium, d'autres méthodes de synthèse comme le dépôt électrolytique et le procédé sol-gel permettent d'obtenir des nanostructures de bonne qualité sous des conditions moins contraignantes. Ces méthodes donnent la possibilité de fabriquer des nanostructures de ZnO à basse température [30, 31, 32].

I.8. Les différentes matrices pour la dispersion des nanocristaux de ZnO

L'insertion des nanocristaux semi-conducteurs dans différentes matrices permet d'obtenir des matériaux composites dont les propriétés dépendent de la composition chimique, la méthode de synthèse, la forme et la taille de ces nanocristaux. Ainsi, la nature de la matrice hôte joue un rôle très important sur les propriétés de ces nanocristaux. Les nanocristaux semi-conducteurs peuvent être directement synthétisés dans des colloïdes ou des matrices diélectriques (verre, gels, cristaux liquides, polymères) [33-37], Comme ils peuvent être dispersés dans des films organiques ou insérés dans des matériaux cristallins poreux tels que les zéolithes [38-40]. La transparence optique du milieu hôte dans le domaine de l'UV-Visible permet l'étude des propriétés optiques des nanocristallites semi-conductrices.

Les nanocristaux peuvent notamment être extraits du milieu de synthèse et flocculés en poudre libre [41- 48], on peut alors modifier les propriétés de surface des cristallites en greffant des molécules ou en redispersant les poudres dans des solvants, des gels, des polymères ou des matrices de verre permettant l'étude de leurs propriétés optiques. Dans tous les procédés d'élaboration, le rôle joué par l'interface nanocristal/milieu de croissance sur la morphologie et la structure des cristallites est fondamental.

I.8.1. Les matrices polymères (matrices organiques)

I.8.1.1. Les polymères amorphes dopés

Ce type de système correspond à la codissolution des chromophores avec un polymère hôte pour former un matériau solide dopé [49, 50]. La possibilité d'utiliser une matrice polymère de structure amorphe induit une transparence importante et une grande qualité optique du composé formé. La plupart du temps, le matériau est structuré en film mince solide déposé à partir de la solution mère par différentes techniques : spin-coating, dip-coating, etc.

I.8.1.2. Dispersion des nanoparticules dans une matrice polymère

Au départ d'une matrice polymère, deux techniques peuvent être utilisées pour assurer la dispersion des nanoparticules: mise en solution et mis en œuvre dans le fondu.

Mise en solution :

Les premières tentatives de préparation de nanocomposites à base de montmorillonite et d'une matrice polymère ont été faites en dispersant l'argile dans une solution de polymère, dans un solvant adéquat, suivi de l'évaporation du solvant. Les résultats obtenus ont souvent été décevants. Dans la plupart des cas, le polymère ne pénètre pas dans l'espace interfeuillet ou seulement de manière très partielle. Cet échec est attribué à la présence du solvant. En effet, celui-ci entre en composition avec le polymère. Le polymère en solution est caractérisé par de nombreuses configurations des chaînes, libres de se mouvoir. Or, lorsque ce polymère se trouve confiné dans l'espace interfeuillet, il perd en grande partie sa liberté conformationnelle, ce qui se traduit par une forte perte d'entropie, défavorable à la pénétration du polymère. Le solvant étant une petite molécule, il ne subit pas cette perte d'entropie et pénètre l'espace interfeuillet préférentiellement [51].

Dans les autre cas (nanotubes et nanoparticules isométrique), cette procédure n'entraîne aucune modification d'entropie et consiste en une méthode utilisable pour la préparation de nanocomposite, surtout lorsque la désagrégation est encore améliorée par l'utilisation d'ultrasons. Cette méthode a d'ailleurs été utilisée pour la préparation de nanocomposites à base de nanotubes de carbone dispersées dans des matrices de polystyrène ou d'alcool polyvinylique.

Mise en œuvre dans le fondu:

Les matrices polymères thermoplastiques ont la propriété, au-delà d'une température critique (la température de transition vitreuse pour les matrices amorphes et la température de fusion pour les polymères semi cristallins), de se comporter comme un fluide viscoélastique. Dans cet état, le polymère peut être mis en œuvre, c'est-à-dire être malaxé par l'intermédiaire d'outils adéquats (malaxeurs, extrudeuses, etc.). En 1993, des recherches menées à l'université de Cornell (New-york) ont démontré la possibilité de faire pénétrer du polystyrène fondu dans l'espace interfeuillet d'une montmorillonite modifiée par un ammonium quaternaire. Cette technique a, par la suite, été utilisée avec succès pour d'autres matrices [52].

La technique de mise en œuvre dans le fondu a également été utilisée avec succès dans le cas des nanotubes de carbone multiparois dans des matrices polypropylène et des copolymères et avec des nanowhiskers de cellulose dans une matrice poly (chlorure de vinyle). La figure I-7[53] illustre de façon schématique la dispersion des nanoparticules dans une matrice polymère.

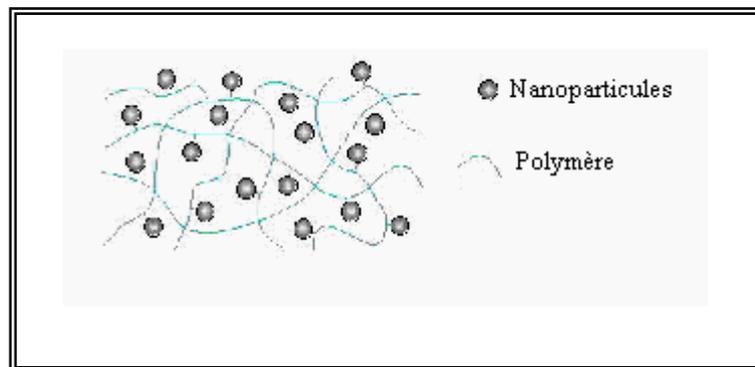


Figure I-7 : Polymère organique dopé par des nanoparticules.

Le premier attrait des matériaux organiques est qu'ils bénéficient de toute la richesse de la chimie de synthèse qui ouvre la possibilité d'obtenir des propriétés optiques par une approche d'ingénierie moléculaire. Cependant, le développement de ces matériaux s'est heurté à des difficultés de mise en forme, de stabilité mécanique et thermique, et de dommage optique. L'obtention de films inorganiques, de haute qualité optique, constitués des entités nanométriques a nécessité l'utilisation de techniques plus spécifiques

I.8.2. Les matrices inorganiques préparées par le procédé sol-gel

Un matériau est appelé sol-gel [54,55], s'il est issu d'un procédé comprenant une transition sol-gel. Cette transition concerne en général une solution monophasée qui devient un système biphasé constitué d'un solide poreux et d'un solvant contenu dans les pores. Dans le cas le plus classique, la méthode sol-gel est utilisée pour synthétiser des oxydes (SiO_2 , B_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 ...). Les réactifs utilisés peuvent être des alkoxydes métalliques $\text{M}(\text{OR})_x$ où (OR) désigne un groupe alkoxy. Dans la solution de départ, ils doivent être mis en présence d'eau par l'intermédiaire d'un co-solvant,

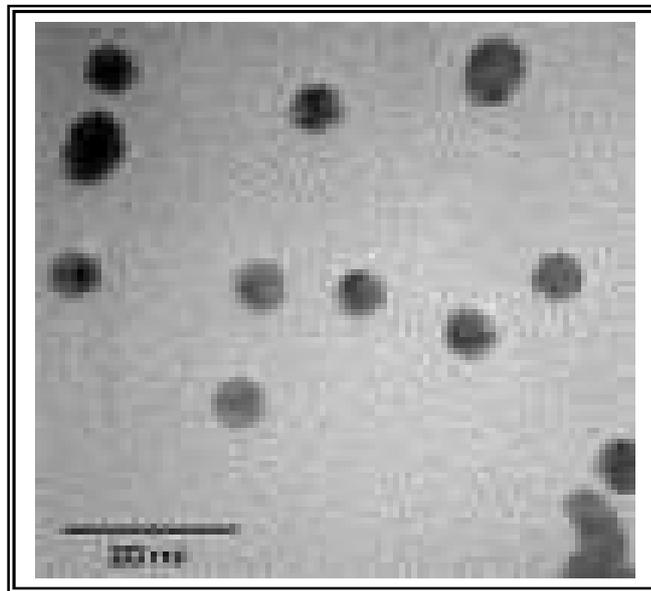


Figure I-8 : Nanocristaux d'or dans une matrice SiO_2
(Laboratoire Daresbury)[56]

La méthode sol-gel offre la possibilité de combiner, à des échelles nanométriques, aussi bien des oxydes inorganiques que des fonctionnalités organiques à des structures inorganiques. Ainsi elle permet de concevoir des matériaux composites avec de multiples fonctions optiques dont les propriétés peuvent être modulées constamment entre celles de polymères organiques et de verres minéraux.

Comme c'est un procédé à basse température, il est particulièrement bien adapté à l'incorporation de colorants organiques [57], souvent instables thermiquement, qui confère au matériau des propriétés optiques spécifiques. Cette particularité a permis d'envisager l'utilisation de tels matériaux pour les lasers solides à colorants [58,59], les dispositifs non linéaires, les photochromes [60], ou photoréfractifs [61]. De son côté, la matrice inorganique contribue à une meilleure stabilité mécanique et thermique et possède un seuil de dommage optique élevé.

Les propriétés rhéologiques des sols permettent aisément le dépôt de matériaux sol-gel sous forme de couches minces (par "dip coating" ou "spin-coating"). La possibilité de réaliser des composants pour l'optique intégrée en verre inorganique ou en matériau hybride par méthode sol-gel a suscité un certain intérêt [62-64]. En effet, leur indice de réfraction peut être modulé grâce au mélange de plusieurs précurseurs (les alkoxydes de Ti et Zr sont généralement utilisés pour augmenter l'indice) et l'ajout de groupements organiques photopolymérisables par lithographie UV permet de fabriquer des guides d'ondes linéaires et divers composants passifs (jonctions Y, coupleurs, réseau de Bragg...) [65-67]. De même que les matrices polymères, les matrices sol-gel peuvent constituer des milieux hôtes (figure I-8), appropriés pour le développement de matériaux dédiés à l'optique non linéaire du second ordre. Ces réseaux inorganiques présentent des particularités par rapport aux polymères organiques: il s'agit d'un réseau très rigide avec une grande densité de liaisons réticulaires. Ces caractéristiques sont de nature à améliorer la stabilité orientationnelle des entités non linéaires: Un réseau plus rigide est moins susceptible de relaxer dans le temps et les interactions chromophores/matrice sont favorisées par la réticulation. C'est pourquoi il y a eu un certain nombre de travaux s'intéressant à l'orientation de chromophores non linéaires dans les matrices sol-gel. Cependant, ces matériaux, élaborés en milieu aqueux et souvent sous catalyse acide, sont plus ioniques que les polymères organiques et on a craint que leur conductivité ne soit un obstacle à la polarisation par champ électrique. Les premiers travaux se sont donc attachés à élaborer des matrices sans ions H^+ , grâce en particulier à l'action catalytique d'alkoxydes de zirconium [68,69]. Par la suite, il s'est avéré que l'influence des ions reste limitée car, lorsque la matrice se condense, leur mobilité est rapidement réduite.

I.9. Interaction des nanocristaux avec la matrice hôte

La diversité des matrices hôtes où les nanocristaux sont dispersés implique une certaine variation des propriétés physiques des nanoparticules d'une matrice à l'autre. Cette variation est

due à leur nature : amorphe ou cristalline, organique ou inorganique. Le rôle joué par l'environnement des nanocristaux sur leurs propriétés est très important.

J. Bouclé [70] a étudié l'influence de la matrice hôte sur les propriétés des nanoparticules. Il a utilisé trois types de polymères et il a illustré l'influence de la matrice hôte sur la réponse électro-optique EO de leurs films composites. Une comparaison directe des paramètres de coefficient EO est effectuée pour les trois types de polymères utilisés.

D'après les résultats de dispersion, les diamètres des particules en suspension présentent des valeurs similaires, indiquant qu'une quantité quasiment égale d'interface particule/polymère est développée pour chaque matrice hôte. Ainsi les différences observées sur le coefficient linéaire, dominé par les effets d'interface, sont liées à la nature des interactions avec les groupements chimiques des polymères. La (figure I-9) présente les structures chimiques des trois polymères utilisés: poly(méthyl méthacrylate) PMMA, poly(bis phénol A carbonate) PC et poly(N-vinyl carbazole) PVK.

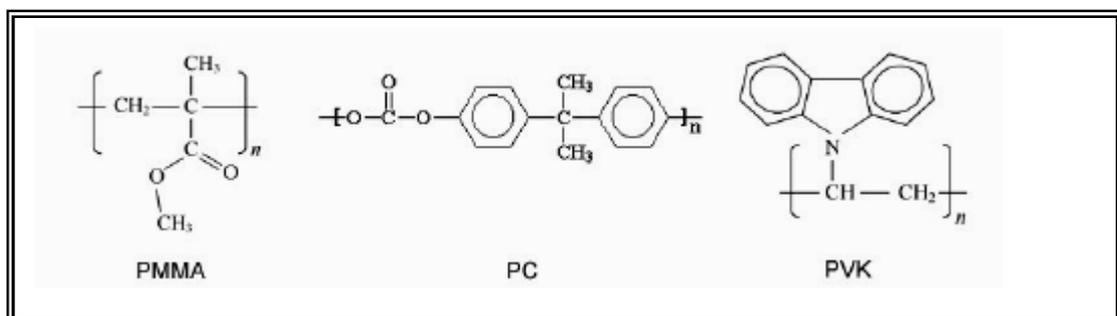


Figure I-9 : Structure chimique des polymères utilisés comme matrice hôte

Les deux polymères PMMA et PC se distinguent par la présence des groupements de type $-C=O$ conférant un caractère polaire au polymère. En effet, la forte électronégativité de l'oxygène induit une polarisation le long de la liaison double. L'existence de moments dipolaires localisés à l'interface avec le polymère est alors un élément clef pour comprendre la réponse linéaire et non linéaire des composites. Les deux matrices présentent des coefficients relativement proches, témoignant d'une nature chimique similaire.

Le fait que le PC induise de meilleures propriétés EO que le PMMA peut s'expliquer par la plus grande stabilité thermique du matériau. Avec une température de transition vitreuse de 150°C (comparée à 105 -120°C pour le PMMA), l'orientation par procédure de poling des centres polarisables est a priori plus stable en température. La mesure sous faisceau laser pouvant induire un faible échauffement, une relation locale de l'orientation s'opère de façon plus rapide dans le PMMA que dans le PC. Cet effet reste difficile à estimer, du fait que la caractérisation par la méthode de Sénarmont en régime dynamique s'est déroulée après la procédure de poling, mais dans un laps de temps variable d'un échantillon à l'autre.

A l'opposé, le PVK est un polymère présentant un comportement photoconducteur. La présence de groupements carbazoles à système d'électrons délocalisés, ainsi que l'apparition éventuelle d'un photo-courant durant la mesure EO, inhibe par transfert de charge les gradients de champ électrique à l'interface avec les nanoparticules. Ainsi, les polarisations d'interface sont réduites et l'interaction électrostatique avec les centres actifs présents à la surface des particules est limitée. L'obtention de dispersions de bonne qualité avec le PVK peut néanmoins s'expliquer par l'adsorption du polymère à la surface des grains (interaction de Van der Waals à courte portée) induisant un encombrement stérique important dû à la présence des cycles carbazoles volumineux.

Ainsi, le PC permet l'obtention d'une réponse EO améliorée comparée au PMMA moins stable thermiquement et au PVK moins sensible aux contributions interfaciales (inhibition par des photocourants).

Origine de l'effet électro-optique

L'attribution d'une origine électronique au phénomène permet de conclure sur l'importance des effets de polarisation (non linéaire). Dans un premier temps, la particule localisée dans le volume libre du polymère possède des caractéristiques intrinsèques liées à la nature du cœur cristallin (figure I-10). Celui-ci est susceptible de posséder un moment dipolaire non nul et une hyperpolarisabilité associée permettant l'observation d'effets non linéaires (c'est le cas des guides d'onde).

D'autre part, la mise en évidence du rôle des interfaces permet de mettre en avant les interactions électrostatiques existant entre les groupements chimiques des chaînes polymères de la matrice et les nanoparticules. De ce fait, la nature de surface des grains joue un rôle prépondérant. La localisation de phases excédentaires de carbone ou de silicium à la surface des particules,

associées à la présence de centres électroniques actifs, rend d'autant plus fortes les interactions avec le polymère entraînant une augmentation locale des hyperpolarisabilités. En liaison avec les modèles numériques [69], la reconstruction de surface est facilitée par la présence de centres électroniques actifs. Cette reconstruction contribue alors aux coefficients non linéaires des composites.

Sans procédure d'orientation, les dipôles aux interfaces subissent une moyenne spatiale à l'échelle d'un grain, rendue d'autant plus importante que la particule présente une forme sphérique. A l'échelle macroscopique, la distribution aléatoire des particules dans la matrice génère une centrosymétrie, ne permettant pas l'observation d'effets non linéaires du second ordre, et plus particulièrement d'effet EO linéaire. L'utilisation de la procédure de poling est rendue nécessaire afin d'induire un alignement relatif des centres polarisables avec le champ électrique de poling appliqué. Le polymère étant alors ramolli par la température, des réorganisations locales sont possibles. Bien que la réorientation des grains de SiC soit peu probable en raison de leur faible contribution dipolaire intrinsèque, une non-centrosymétrie est néanmoins générée à l'échelle macroscopique.

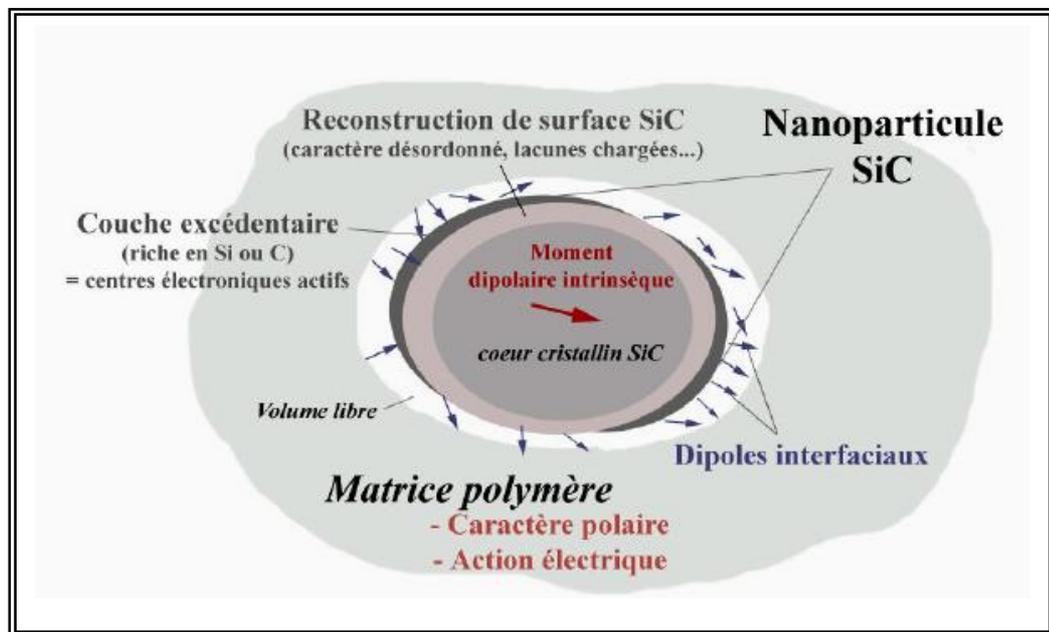


Figure I-10 : Modèle d'interaction entre une nanoparticule de SiC et la matrice polymère hôte.

Cependant, le fait que l'effet EO présente une stabilité dans le temps importante lors de la suppression du champ de poling corrobore l'obtention d'une orientation de type «moléculaire» (c'est-à-dire une réorganisation atomique et non seulement une polarisation électronique).

Le rôle de la matrice hôte est alors prépondérant sur la réponse du système. En effet, la matrice photoconductrice de PVK peut induire une délocalisation importante de la densité de charge, inhibant de ce fait les polarisations locales.

Ce modèle simple peut ainsi permettre de comprendre les observations expérimentales sur la réponse EO des films minces SiC/polymère. Le rôle joué par les interfaces rend alors nécessaire l'obtention d'une dispersion de particules dans la matrice de haute qualité, afin de tirer profit des interactions locales avec le polymère. Un contrôle de l'état de surface des particules est alors décisif.

I.10. Conclusion

Les études optiques montrent un effet quantique de taille sur les propriétés des puits quantiques, cet effet a permis d'estimer l'épaisseur des nanocristaux. Ces propriétés sont fortement modifiées par l'interaction avec le milieu dans lequel a eu lieu la dispersion.

II.1. Introduction

Les récentes méthodes utilisées pour l'élaboration des nouveaux matériaux sont parfois très complexes et nécessitent des moyens sophistiqués pour leur mise en œuvre. Pour obtenir des matériaux avec des propriétés bien définies, il faut une bonne maîtrise des conditions expérimentales de l'élaboration à laquelle il faut ajouter un savoir faire particulier. Les méthodes les plus utilisées ces derniers temps sont celles qui reposent sur le procédé sol-gel., car elles offrent plusieurs possibilités et nécessitent relativement peu de moyens. C'est dans le domaine des films minces que le procédé sol-gel trouve ses principales applications et entre en compétition avec les procédés de dépôt sous vide. Ses principaux avantages sont la simplicité, la rapidité, le revêtement simultané des deux faces et la possibilité de former des multicomposants en mélangeant simplement les alcoxydes correspondants dans la solution de départ. Il est aussi possible d'optimiser la morphologie des films en fonction des applications recherchées. Par exemple, l'hydrolyse de la silice, selon qu'elle a lieu en milieu acide ou basique, donne des produits totalement différents. En milieu acide, on obtient une structure polymérique en chaîne qui conduit à des films denses, tandis qu'en milieu basique on forme des particules colloïdales qui donnent des films poreux. Un composé organique peut également être ajouté à la matrice minérale, il permet de réduire le degré de liaison, d'augmenter l'adhésion du film et surtout d'introduire des groupes fonctionnels, réactifs.

Autour du procédé sol-gel, diverses techniques ont été développées "dip-coating", "spin-coating", spray-coating, roll-coating et drain-coating. Elles présentent différents protocoles expérimentaux pour atteindre le produit final.

II.2. Aperçu sur les techniques d'élaboration des films minces

II.2.1. dépôt par roll-coating

On fait défiler le substrat sur un rouleau dont la moitié baigne dans la solution (figure II-1). Ce procédé permet de traiter de grandes surfaces[71], ce qui conduit à son utilisation dans le domaine industriel.

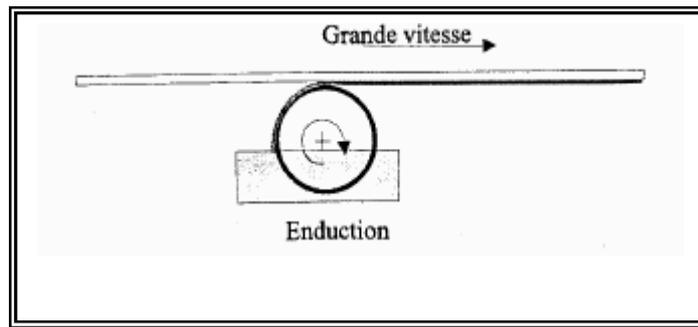


Figure II-1 : Dépôt de couches minces par roll-coating.

II.2.2. Dépôt par l'aérosol gel

Ce procédé consiste à générer un brouillard de solution et de l'amener jusqu'au substrat où il se dépose (figure II-2). Cette technique offre des possibilités particulières très intéressantes, principalement lorsque le substrat possède des surfaces complexes [72]. Cependant son utilisation est difficile pour de grandes surfaces.

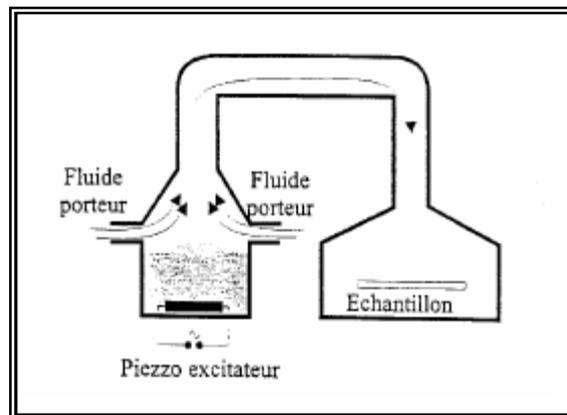


Figure II-2 : Dépôt de couches minces par Aérosol gel.

II.2.3. Dépôt par drain-coating

Dans cette technique, un substrat est plongé dans un récipient contenant le sol, relié à un second récipient mobile. En abaissant ce dernier, le sol va s'écouler, c'est le système des vases

communiquants. A l'inverse du dip coating, ce n'est donc pas le substrat qui est en mouvement mais c'est le sol [73].

Pour l'élaboration des matériaux étudiés dans ce mémoire, nous avons utilisé deux techniques avec des principes distincts à cause de la nature chimique différente des matériaux à élaborer. La première technique du spin – coating est utilisée pour l'élaboration des films minces du polymère polystyrène (matrice organique) dopé par les cristallites du semi-conducteur ZnO. La deuxième méthode du Dip-Coating est utilisée pour les films minces de silice SiO₂ (matrice inorganique) dopée par les cristallites de ZnO.

II.3. Elaboration des films minces du polymère polystyrène dopé par les cristallites du semi-conducteur ZnO

Les polymères organiques ont été tout naturellement les premières matrices solides à être utilisées comme milieu hôte pour des colorants laser [74]. Ce choix a été largement favorisé par la compatibilité matrice - dopant et par la disponibilité de ces matrices largement utilisées dans divers domaines. Les polymères organiques sont généralement formés par l'association de monomères qui se lient entre eux par réaction de polymérisation et donnent lieu à de longues chaînes carbonées plus ou moins complexes. Les matrices organiques ont été utilisées pour des applications concrètes, par exemple dans la fabrication d'une sonde spectroscopique [75].

II.3.1. Principe de la technique de spin – coating

Cette méthode consiste à étaler par centrifugation une solution déposée sur un substrat. La surface plane du substrat est maintenue horizontale et peut tourner autour d'un axe verticale. Cette technique a l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et nécessite des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm². Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases dont la chronologie est schématisée par la figure II-3:

1) **Le dépôt de la solution** : La quantité de la solution déposée ne doit pas être excessive surtout si la surface plane du substrat est petite. Elle doit être déposée le plus près possible de l'axe de rotation.

2) **Le début de la rotation** : La rotation avec accélération progressive provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.

3) **La rotation à vitesse constante** : Elle permet l'éjection de l'excès du liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme. Plus la vitesse et le temps de rotation sont importants plus l'épaisseur du film déposé sera mince

4) **L'évaporation des solvants** : Les solvants utilisés sont souvent volatils à basses températures ; leur évaporation accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé et favorise sa densification.

Il est donc possible pour une solution dont la viscosité est connue de déterminer la vitesse de rotation optimale pour obtenir des films minces avec une épaisseur désirée.

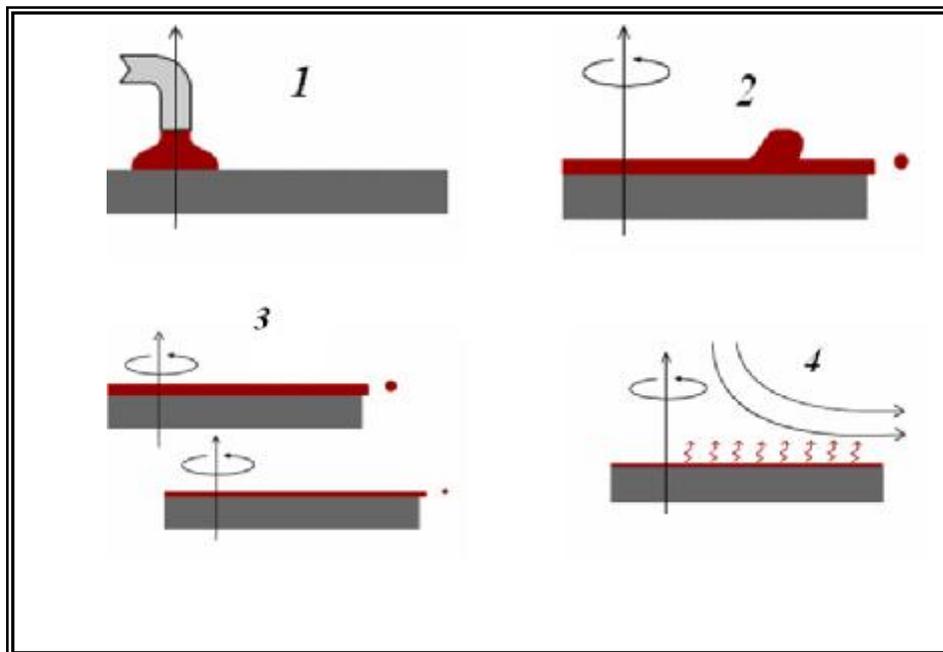


Figure II-3 : Etapes du dépôt de films minces par la technique du spin coating [76].

II.3.2. Préparation de la solution

II.3.2.1. Dissolution du polymère

Le solvant utilisé doit permettre la dissolution du polymère. Le polymère utilisé pour cette étude est le polystyrène dont la formule chimique est $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5)$. Il est insoluble dans l'eau mais soluble dans plusieurs solvants organiques tels que le toluène, le tétrahydrofurane (THF), le chloroforme, l'acétone ou encore le benzène.

Les paramètres physico-chimiques du polystyrène sont résumés dans le tableau II-1.

Tableau II-1: Propriétés physico-chimiques du polymère polystyrène

Usages :	Thermoplastiques
Monomère :	Styrène ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$)
Structure :	$-\text{[CH}_2-\text{CH]}\text{-}$ 
Polymérisation :	Polymérisation radicalaire en chaîne (atactique), polymérisation Ziegler-Natta (syndiotactique)
Morphologie :	Très amorphe (atactique), très cristallin (syndiotactique)
Température de fusion :	$270\text{ }^\circ\text{C}$ (syndiotactique)
Température de transition vitreuse :	$100\text{ }^\circ\text{C}$

Les schémas du mode de polymérisation des variants cristalline et amorphe du polystyrène sont donnés en figure II-4

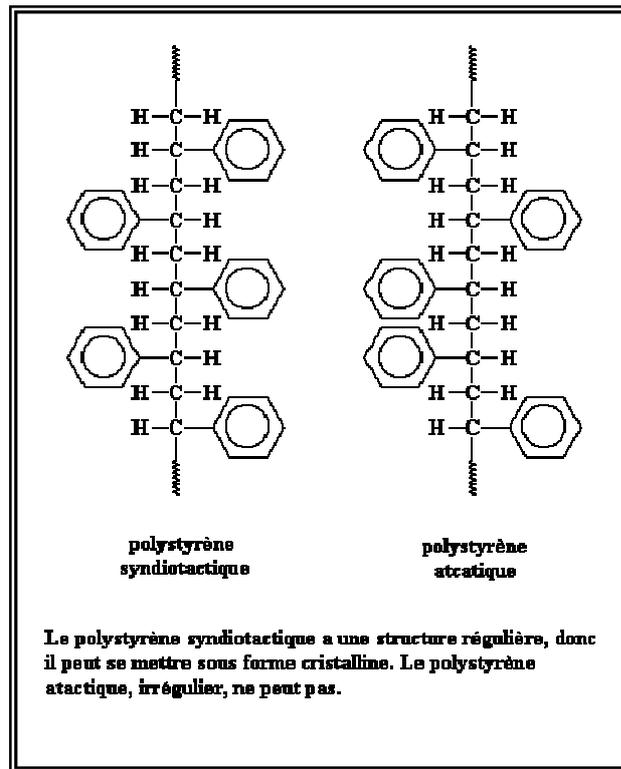


Figure II-4: schéma du mode de polymérisation des deux variantes (cristalline et amorphe) du polystyrène [77].

II.3.2.2. *Compatibilité avec la technique de spin-coating*

La technique de dépôt par spin-coating, dont les caractéristiques ont été développées dans le paragraphe précédent, nécessite un solvant possédant un taux d'évaporation suffisamment élevé afin d'obtenir des films minces d'épaisseur homogène et de haute qualité optique.

Les solvants organiques précédemment cités présentent dans la plupart des cas des caractéristiques compatibles avec cette technique (viscosité appropriée et bon écoulement). Le chloroforme, qui répond aux deux critères, a été choisi comme solvant pour le polymère utilisé. Ce solvant permet en effet l'obtention de films minces présentant une surface plus lisse que dans le cas des autres solvants cités (phase de test réalisée préalablement par l'observation sous microscope optique de la qualité des films déposés)

II.3.2.3. Préparation des nanocristallites de ZnO

La poudre nanocristalline de ZnO utilisée pour le dopage des films minces du polystyrène est élaborée par broyage mécanique à billes. La poudre initiale de ZnO est introduite dans une enceinte cylindrique sous une atmosphère d'argon avec des billes en alumine. L'enceinte est placée sur une enceinte animée d'un mouvement planétaire. Le broyage est effectué à la température ambiante pendant 48 heures. Les collisions répétées des microcristaux de ZnO avec les billes et les parois de l'enceinte facilitent la fragmentation de ces microcristaux. On obtient à la fin une poudre nanocristalline.

II.3.2.4. Opération de dopage du polystyrène

Les concentrations en polymère et en nanoparticules de ZnO dans le solvant chloroforme sont choisies de façon à obtenir des solutions non agglomérées, stables et présentant des viscosités compatibles avec la technique de dépôt des films par Spin-Coating.

La concentration dans le solvant régit la viscosité du mélange final. L'influence des cristallites de ZnO sur les propriétés rhéologiques des solutions est très limitée (faible concentration utilisée) car les concentrations relatives en polymère et cristallites de ZnO doivent être choisies afin d'obtenir des taux de dopage du composite final bien adaptés. Typiquement, les concentrations en polymère par rapport au solvant sont comprises entre 20 et 100 mg/ml [78]. Soit entre 1.32 et 6.3% en masse par rapport au solvant pour des taux de dopage en ZnO dans le polymère de l'ordre de 0.5 à 3%.

La solution finale solvant/polymère/ZnO utilisée pour le dépôt par spin-coating est préparée en plusieurs étapes

1^{ère} solution : Elle correspond à la dissolution du polystyrène dans une quantité convenable de chloroforme ; celle-ci est préparée quelques heures avant son utilisation afin d'assurer une dissolution complète du polymère. Pour augmenter la vitesse de dissolution il est recommandé de la placer dans un bain thermostaté à 50°C. une partie de cette solution est utilisée pour la préparation des films minces non dopés (polymère pure) qui serviront d'échantillons témoins.

2^{ème} solution : Elle correspond à la dispersion des cristallites de ZnO dans le solvant chloroforme. Une certaine quantité de poudre de ZnO est versée dans le chloroforme. Le mélange

est maintenu sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique jusqu'à obtenir une solution homogène. Puis la solution est laissée au repos pour que les cristallites, relativement de grosse taille, se déposent sous l'effet de la gravitation au fond de la solution. La partie haute de la solution, contenant théoriquement que des cristallites de très faible taille, est récupérée pour le dopage.

3^{ème} solution : La solution finale utilisée pour la préparation des films minces du polystyrène dopé par les cristallites de ZnO est obtenue par addition des deux solutions précédentes solvant/polystyrène et solvant/ ZnO dans des proportions bien définies.

II.3.3. Paramètres expérimentaux influants

Des travaux théoriques sur la méthode de dépôt par spin-coating, ainsi que des comparaisons avec des mesures expérimentales ont mis en évidence le rôle des principaux facteurs influant sur la qualité et l'épaisseur des films déposés [79, 80]. La force centrifuge induite par le mouvement de rotation tend à étendre le film sur la surface du substrat, alors que les forces de frottement intrinsèques au fluide tendent à maintenir sa cohésion. Ainsi, la vitesse de rotation w utilisée durant le dépôt et la viscosité h de la solution initiale constituent les facteurs principaux de contrôle de l'épaisseur et de la qualité du film déposé.

La viscosité de la solution ZnO/polymère/solvant découle essentiellement de la nature du polymère et de sa concentration C . Un modèle simple établi par C.B. Walsh et al [81] permet d'évaluer la variation de l'épaisseur du film déposé en fonction de la vitesse de rotation et de la concentration en polymère selon l'expression suivante :

$$d_f = AC^m w^{-n}$$

(m et n sont deux réels positifs)

Les paramètres expérimentaux tels que la nature chimique du solvant (évaporation plus ou moins lente), la viscosité de la solution, la vitesse de rotation et l'état de la surface du substrat permettent d'obtenir des films de bonne qualité optique avec une épaisseur contrôlée comprise entre quelques dizaines de nanomètres et plusieurs microns.

La figure II-5 représente une image d'un du film mince élaboré sous forme circulaire dont le diamètre moyen est de 10 mm et d'épaisseur égale à 0.1mm

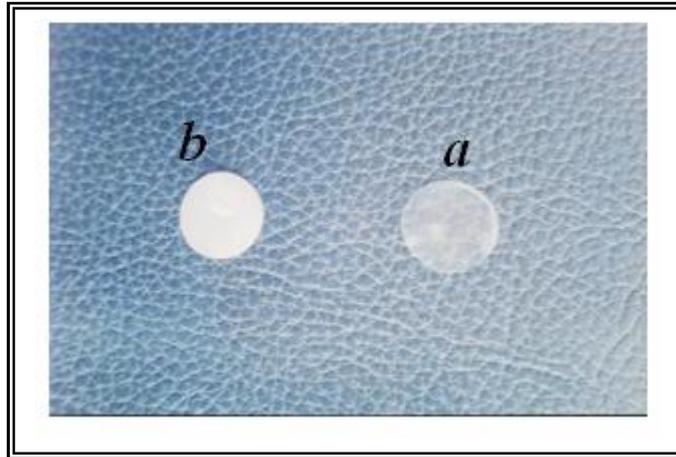


Figure II-5 : Image d'échantillon en polystyrène :

a) échantillon non dopé.

b) échantillon dopé par des cristallites de ZnO.

II.4. Elaboration de films minces de silice SiO_2 dopés par les cristallites du semi-conducteur ZnO

La méthode d'élaboration des matériaux par le procédé Sol Gel est maintenant assez répandue. Elle permet la synthèse de nombreux matériaux (verres, céramiques et composés hybrides organo-minéraux) à partir de précurseurs en solution. Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de "chimie douce" à des températures nettement plus basse que celles des voies classiques de synthèse.

Ces conditions offrent également la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, possédant des propriétés inédites.

Le procédé sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes de grande pureté et sous différentes formes (monolithe, films minces, fibres, poudres).

C'est sans conteste dans la réalisation de dépôt en couches minces qu'il trouve sa principale application tout en restant dans un domaine de température relativement basse [82].

La technique sol gel a permis d'élaborer des matériaux aux propriétés nouvelles notamment en optique. La grande variété de matériaux, toujours en expansion, que l'on est maintenant capable de produire et le vaste domaine d'application qui s'y rattache, font de cette technique l'une des plus intéressantes pour la conception de nouveaux matériaux [83].

II.4.1. Principe de la méthode Sol-Gel

Le procédé Sol-Gel fait appel à des précurseurs moléculaires en solution, que l'on transforme progressivement en un réseau d'oxyde solide par des réactions de polymérisation analogues à celles que l'on utilise dans le domaine des polymères organiques. Ces précurseurs sont essentiellement des alcoxydes métalliques de formule $M(OR)_m$ où M est un atome (le plus souvent métallique) et R un groupement organique alkyl C_nH_{2n+1} . La transformation se fait dans une solution alcoolique et en présence d'eau. Ces précurseurs alcoxydes subissent des réactions d'hydrolyse et de condensation qui conduisent à la gélification. Par exemple dans le cas de la synthèse d'un verre de silice, on utilise un alcoxyde de silicium du type $Si(OR)_4$. Les réactions de polymérisation peuvent schématiquement se décomposer en deux catégories : les réactions de polymérisation et celles de condensation [82]:

II.4.1.1. La réaction d'hydrolyse

L'hydrolyse est une réaction de substitution nucléophile. Cette réaction qui peut se répéter sur chacun des groupements OR de la molécule conduit à la formation de groupes silanols ($Si-OH$) et au relâchement de molécules d'alcool (Figure.II-6).

Cette réaction est réalisée en présence d'un alcool $R-OH$ afin d'homogénéiser la solution, car l'alcoxyde n'est pas soluble dans l'eau. La solution ainsi obtenue est appelée **Sol**



Figure II -6 : Schéma réactionnel de l'hydrolyse du tétraéthoxysilane.

II.4.1.2. *La réaction de condensation*

La condensation est une substitution nucléophile qui se traduit soit par une expulsion d'eau par réaction entre deux groupes silanols, soit par le départ d'alcool par réaction entre un groupe silanol et un groupe alcoxyde. Cette étape voit apparaître les liaisons (Si-O-Si) et permet la formation de l'unité de base du polymère inorganique (figure II-7).

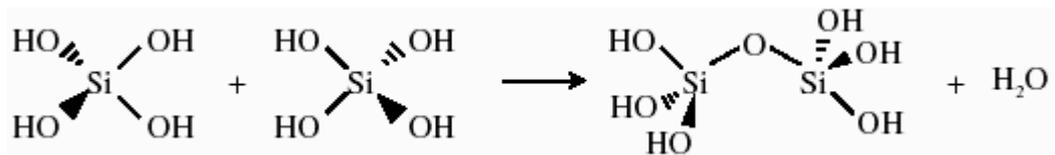


Figure II -7: Réaction de condensation de deux groupes silanols.

Ces réactions conduisent à la gélification et la formation d'un **Gel** constitué de chaînes Si-O-Si et dont la viscosité augmente au cours du temps. Ce gel contient encore des solvants et des précurseurs qui n'ont pas réagi. La compétition entre hydrolyse et condensation conditionne l'équilibre entre le grossissement des agrégats denses et leur agglomération (Figure II-8) ; elle détermine ainsi, à l'échelle du nanomètre, la géométrie des structures formées.

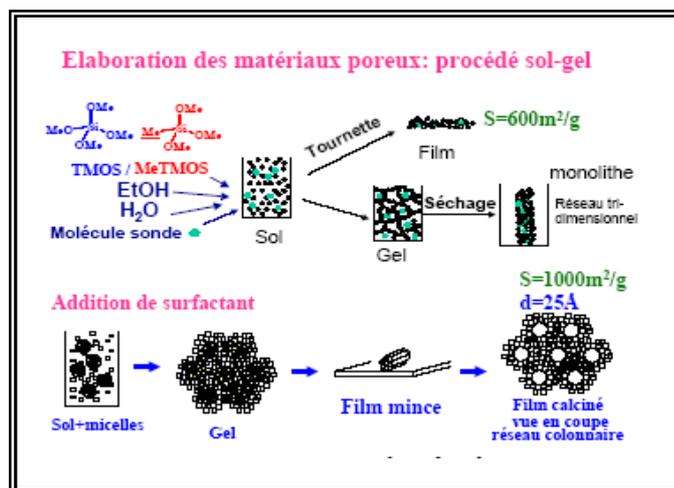


Figure II-8 : Diversité des matériaux sol - gel et leur mise en forme.

II.4.2. La transition Sol-Gel

Le point de transition sol-gel est défini comme l'instant où l'une de ces chaînes polymériques atteint une dimension macroscopique, soit généralement la taille du récipient.

L'état de gélification se caractérise par une divergence de la viscosité; le gel acquiert alors une constante élastique G qui croît jusqu'à une valeur limite (Figure II-9). On peut distinguer les gels physiques des gels chimiques suivant la réversibilité ou non des liaisons entre monomères. Les gels chimiques sont non réversibles car les liaisons entre les atomes des monomères sont de nature covalente [84] ; dans le cas des gels physiques, ce sont des liaisons faibles qui assurent la cohésion entre atomes et sont donc réversibles. On peut revenir à l'état liquide par un simple chauffage.

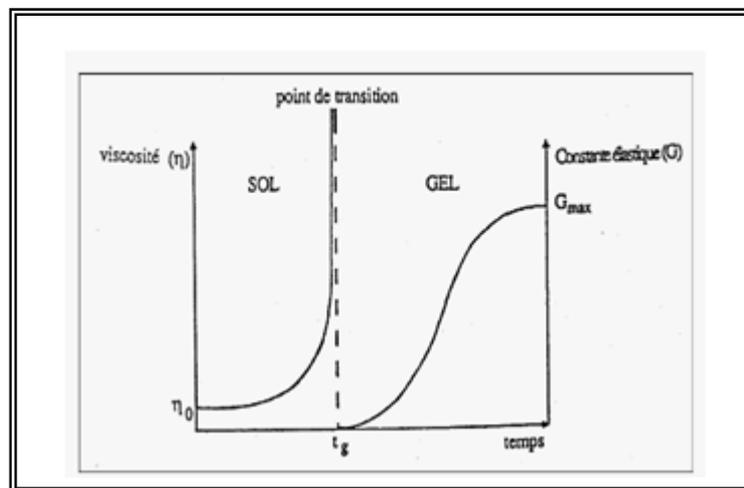


Figure II-09 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel

II.4.3. Paramètres influençant la cinétique des réactions

Dans le cas des précurseurs alcoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment des réactions, et par conséquent sont déjà déterminées ses futures propriétés. Seules quelques caractéristiques peuvent être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit) [85]. Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont ainsi imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction, et par suite la viscosité, dépendent de

plusieurs paramètres dont il faut tenir compte lors du choix du processus d'élaboration ; les principaux paramètres sont :

II.4.3.1. *Température*

C'est le premier paramètre à considérer car elle intervient dans toute réaction chimique. Elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Évidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.

II.4.3.2. *Nature de l'alcoxyde et sa concentration*

Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde, et de la morphologie d'échantillon que l'on veut élaborer. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation. En effet, plus elle est faible plus les molécules sont aptes à se lier sont s'éloigner les unes des autres, ce qui retarde les réactions de polymérisation et de condensation.

II.4.3.3. *Nature du solvant*

Les alcoxydes ne sont pas miscibles avec l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est pour cela préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réaction [86]. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique, d'où le terme générique alcogel, en opposition à celui d'hydrogel qui s'applique aux gels obtenus à partir de sols à base d'eau [87].

II.4.3.4. *Rapport eau-alcoxyde*

Ce rapport va réguler la cinétique de réaction de l'hydrolyse; il faut le choisir en fonction de l'alcoxyde et de son affinité avec l'eau, qui peut être déterminée par le modèle des charges partielles. Ce modèle, développé par Livage, Sanchez et al. [88] permet, comme son nom l'indique, de définir la charge électrique partielle de chaque atome d'une molécule. Si l'on fait ce calcul pour toutes les espèces présentes dans le sol, il est alors possible de prédire les réactions et ainsi estimer leur évolution, pour ensuite élaborer le sol en conséquence.

Les alcoxydes métalliques sont en général très réactifs vis-à-vis de l'eau, il faut souvent les stabiliser pour éviter une hydrolyse trop rapide. Dans le cas de sols pour films minces, par exemple, on ajoute des agents complexants (acide acétique, acétylacétone,)[89]. Car ce rôle de la complexion sur la cinétique de l'hydrolyse a été étudié en détail par livage et al [90]. à partir du modèle des charges partielles.

II.4.3.5. *Le pH du sol (choix du catalyseur)*

Étant donnés les mécanismes mis en jeu lors de la gélification il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions. En effet, les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction:

Le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes $-\text{OR}$ par OH (hydrolyse), tandis que l'anion OH^- , attiré par le métal M électropositif, privilégie la formation de liaison M-O-M (condensation). En résumé, on peut dire qu'un milieu acide favorise l'hydrolyse, alors qu'un milieu basique accélère la condensation.

L'une des deux réactions étant privilégiée par rapport à l'autre, les cinétiques relatives de réaction seront différentes pour les deux types de catalyseurs utilisés. Les réseaux M-O-M obtenus ne seront pas les mêmes et par conséquent la porosité non plus ; c'est ainsi qu'un catalyseur acide conduit à un réseau formé de grandes chaînes linéaires (porosité assez fine) à l'inverse, un pH basique favorise la formation de particules denses qui donnent naissance à un gel très poreux.

En milieu acide, l'hydrolyse est une réaction électrophile, le proton de H_3O^+ est attiré par l'oxygène du groupe alkyl-OR , ce qui déplace le nuage électronique de la liaison Si-O vers l'oxygène. Le silicium, devenu plus électrophile, est alors plus sensible à une attaque de l'eau; il y a alors substitution de $-\text{OR}$ par OH , soit formation d'une liaison silanol Si-OH. La cinétique de l'hydrolyse en milieu acide dépend donc de la concentration en ion hydronium; plus le pH est faible plus la réaction d'hydrolyse est rapide. Alors qu'en milieu basique; c'est un anion hydroxyl OH^- très nucléophile, qui, attiré par Si, induit la substitution de $-\text{OR}$ par $-\text{OH}$. La cinétique en milieu basique dépend de la concentration en ions hydroxydes.

Dans le cas de la condensation, les mécanismes sont un peu semblables:

en milieu acide, c'est maintenant un groupe SiOH^+ qui attire l'oxygène et rend Si plus électrophile. Alors qu'en milieu basique, c'est un groupe SiO qui, attiré par la charge positive du silicium, va réagir avec une molécule $\text{Si}(\text{OH})_4$ pour former une liaison siloxane Si-O-Si avec libération de OH^-

Le catalyseur joue donc un rôle très important pour la cinétique de réaction et ainsi détermine la structure de gel final.

II.4.4. Le dopage de la solution

La méthode sol gel permet d'utiliser, pour un matériau donné, divers procédés d'élaboration; sa souplesse de mise en œuvre lui confère également une relative facilité de dopage par des ions, des particules et des cristallites. Ce dopage peut lui aussi se faire de différentes façons. Il existe deux méthodes principales de dopage : le dopage direct du sol et le dopage par réactions chimiques ; cette dernière méthode de dopage consiste à introduire les précurseurs et à précipiter les nanoparticules directement dans la matrice lors de la transition sol gel ; elle permet d'obtenir un système simple assez poly-disperse dans lequel les états de surface sont nombreux ; c'est une méthode difficile à réaliser car elle présente des problèmes au niveau des d'élaboration tel que la concentration de dopage qui dépend de la quantité de précurseur utilisé et la taille des cristallites est incontrôlable...

Le dopage directe de la solution pur consiste à introduire les nanoparticules sous forme d'une poudre fine dans la solution de silice pure, cette méthode est simple de mise en œuvre, car on peut contrôler : la taille, la concentration, homogénéité du matériau final ; en se basant sur ces avantages on a utilisé cette méthode pour réaliser nos échantillons SiO_2/ZnO .

II.5. Etapes de l'élaboration des échantillons étudiés $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$

La matrice choisie pour abriter les cristallites étudiées de ZnO est la silice pure SiO_2 . Ce choix est motivé par les larges potentialités technologiques qu'offre la silice [91].

Dans le cas de nos échantillons (silice dopée par des cristallites de ZnO), nous avons adopté la technique du dip-coating et le dopage direct du sol.

II.5.1. Préparation du sol de silice pure

L'alcoxyde de silicium utilisé ici est le TEOS (tetra-éthyl-ortho-silicate) de formule $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. On lui ajoute de l'éthanol, comme solvant commun, puis de l'eau désionisée, car l'alcoxyde n'est pas soluble dans l'eau. A l'aide d'un agitateur magnétique, la solution est mélangée pendant un temps suffisamment long. Pour activer l'hydrolyse on ajoute l'acide chlorhydrique comme catalyseur (les proportions molaires sont rapportées dans le tableau II.2). Il est en effet important d'amorcer la réaction d'hydrolyse, car le TEOS est difficilement hydrolysable. Le sol de la silice pure obtenu est stable: il reste clair et limpide et de faible viscosité, pendant plusieurs semaines. Il permet donc le dépôt de films de silice de bonne qualité pendant toute cette période.

Tableau II-2 : Fractions molaires des réactifs utilisés pour la préparation du sol de silice

Solution	Précurseur	Ethanol	Acide	Eau	pH
SiO_2	1	7.7	0.04	3	1

II.5.2. Préparation du sol de la silice dopée par les cristallites de ZnO

Le sol de la silice obtenu précédemment est partagé en deux parties dont la première est destinée à l'obtention des films minces de la silice pure qui vont par la suite servir d'échantillons témoins. A la deuxième partie est ajoutée une poudre très fine des cristallites de ZnO obtenue préalablement par broyage mécanique. Puis on mélange suffisamment longtemps pour avoir un sol dopé et homogène.

II.5.3. Préparation des substrats

La nature chimique, la rugosité et la propreté de la surface du substrat sont des facteurs dont il faut tenir compte pour obtenir des films minces de qualité et avec une bonne adhérence.

Nos films minces de silice sont déposés sur des substrats en verre (25X25 mm). Ces substrats présentent l'avantage d'être de même nature que les films déposés ; on évite ainsi les problèmes d'adhérence qui peuvent survenir pour d'autres matériaux. Du fait, ils conviennent également pour des températures de recuit assez élevées.

La qualité des l'échantillons dépend de la propreté et de l'état de la surface du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante. Il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat et à son uniformité (épaisseur constante).

II.5.4. Tirage (dip-coating) des films minces de la silice dopée par des cristallites de ZnO

Le tirage des films par dip-coating est effectué à l'aide d'un appareillage réalisé au laboratoire selon le principe présenté par la figure II-10. Le tirage ce fait à l'abri des poussières et en évitant toute vibration mécanique nuisible à l'homogénéité du dépôt.

Le sol est versé dans un récipient en téflon afin d'éviter toute adhérence ou interaction avec les parois, et ainsi limiter les effets de bords. De plus, après l'immersion du substrat on laisse le liquide se stabiliser avant d'effectuer le tirage. Juste après le tirage, la lame est maintenue suspendue quelques instants, laissant les solvants les plus volatils s'évaporer.

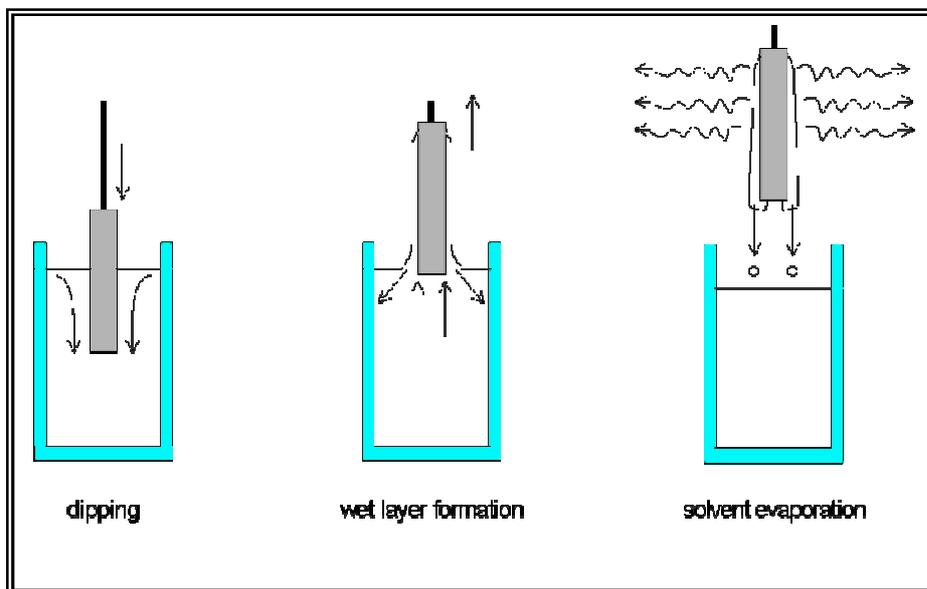


Figure II-10 : principe de la technique du dip-Coating

Nos films ont tous été déposés à température ambiante avec une vitesse de tirage de 2mm/min, le nombre de couches variant suivant l'épaisseur désirée, les dépôts sont réalisés après un certain temps de vieillissement du sol, lorsque celui-ci à atteint une viscosité adéquate (figureII-11).

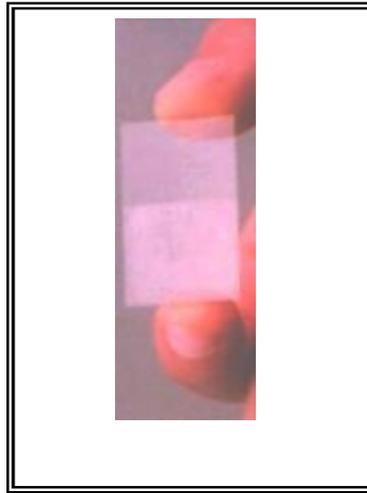


Figure II-11 : Image d'un échantillon de silice dopée par des cristallites de ZnO déposé sur une lame de verre .

II.5.5. Traitement thermique

Les films obtenus subissent par la suite un séchage rapide à 100°C pendant quelques minutes pour éliminer l'eau et le solvant. Le séchage est suivi par un recuit dans un four à 350°C pour éliminer les produits organiques. Ce traitement thermique permet d'obtenir une matrice SiO₂ très pure; et de densifier le film.

II.5.6. Les avantages et les inconvénients de la méthode Sol-Gel

II.5.6.1. Avantages

- * La possibilité de réaliser des films minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur.
- * La possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques.
- * La possibilité de dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- * La possibilité d'obtenir, contrairement aux autres méthodes, une concentration en dopant importante.

II.5.6.2. Inconvénients

* le principal inconvénient de cette méthode est relatif à la porosité car après le départ des solvants et produits organiques certaines lacunes subsistent et donnent lieu à des pores.

* Coût des précurseurs alcoxydes assez élevé.

* Manipulation d'une quantité importante de solvants.

II.6. Conclusion

Après plusieurs tentatives avec à chaque fois changement et adaptation des conditions d'élaboration nous avons à la fin réussi à obtenir des films minces de qualité appréciable pour le polystyrène et de la silice purs. Ces matrices ont aussi fait l'objet d'un dopage direct par des cristallites du semi-conducteur à grand gap ZnO. Le traitement thermique effectué a pour but d'améliorer la qualité et les propriétés des films élaborés.

III.1. Introduction

Après la synthèse ou l'élaboration d'un nouveau matériau une caractérisation structurale s'impose pour identifier le produit obtenu et déterminer ses paramètres structuraux. Ces paramètres sont souvent responsables des propriétés physico-chimiques du matériau. La connaissance de ces paramètres permet généralement d'expliquer et parfois de prédire les propriétés du matériau. Pour avoir un maximum d'informations sur le produit, plusieurs méthodes de caractérisation structurale complémentaires sont utilisées. Les matériaux élaborés dans le cadre du présent travail ont fait l'objet d'une caractérisation par la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman et la spectroscopie Infrarouge.

III.2. Caractérisation par la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et déterminer la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux (roche, cristaux, minéraux, pigment, argiles.....) présentant les caractéristiques de l'état cristallin.

Les propriétés structurales et microstructurales des nanocomposites, que ce soit sous forme de poudre, d'échantillons massifs ou de couches minces peuvent être étudiés par la diffraction des rayons X. En plus de la détermination des phases en présence, l'analyse du profil des raies de diffraction permet en effet de déterminer la taille et la forme des cristallites ainsi que les distorsions de réseau (ou microdéformations).

III.2.1. Principe de la diffraction des RX

La Figure III-1 montre le schéma du principe de fonctionnement d'un diffractomètre. Les rayons X incidents arrivent sur la surface plane de l'échantillon, à travers un collimateur, avec un angle d'incidence égal à q_{hkl} . Les intensités des rayons diffractés sont collectées par un compteur sous un angle de $2q$. Le spectre de diffraction représente les variations de l'intensité en fonction de l'angle de diffraction.

L'identification des phases existantes est effectuée en comparant le spectre de diffraction obtenu à une banque de donnée (fichiers ASTM (American Society for Testing Materials)).

Un diagramme de diffraction est caractéristique d'un composé. La position angulaire $2q_{hkl}$ des raies de diffraction obéit à la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin q_{hkl} = n\lambda \quad \text{III.1}$$

où :

- λ : est la longueur d'onde du rayonnement incident;
- d_{hkl} : la distance entre les plans réticulaires;
- n l'ordre de la réflexion.
- q_{hkl} l'angle entre la surface plane de l'échantillon et les rayons X incidents;

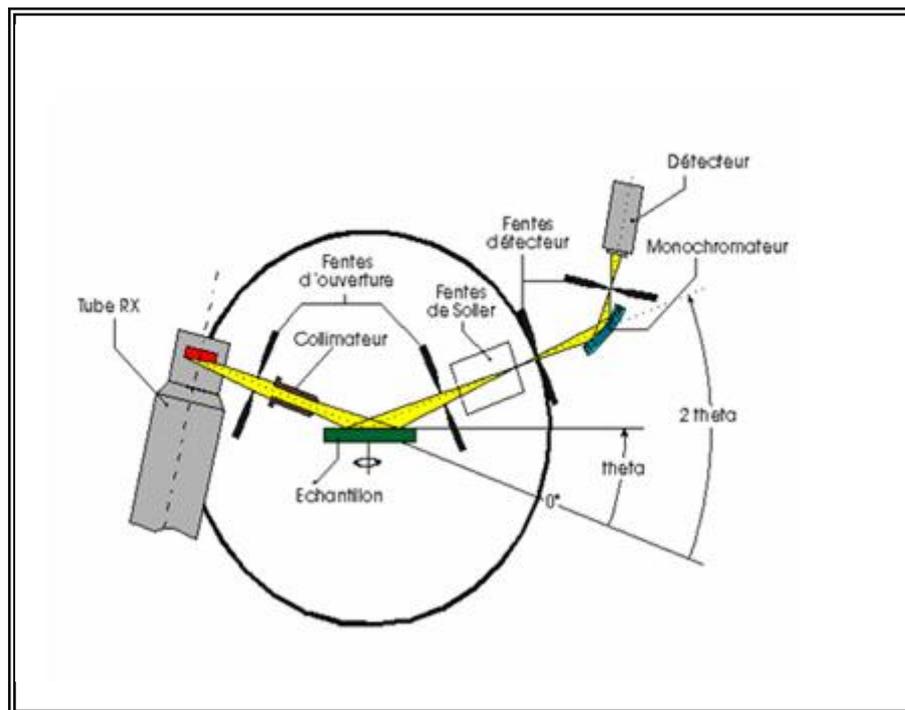


Figure III-1 : Schéma du principe de fonctionnement d'un diffractomètre.

la connaissance des angles de diffraction permet de déduire les distances inter-réticulaires d_{hkl} et donc on peut déterminer qualitativement les phases en présence par comparaison des distances inter-réticulaires calculées avec celles stockées dans des bases de données (fichiers JCPDS par exemple) si le composé est déjà connu et répertorié.

Les spectres de diffraction des rayons X, utilisés pour la caractérisation des matériaux élaborés, ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre du type SIMENS D8 advanced du Département de Physique de la faculté des Sciences exactes de l'Université Mentouri de Constantine.

Les rayons X incidents proviennent de l'émission K_{α} d'une anticathode de cuivre, de longueur d'onde $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ filtrée par un monochromateur en graphite.

III.2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X des films minces de polystyrène dopé par les cristallites de ZnO

Les figures III-2 et III-3 présentent respectivement les diagrammes de diffraction des rayons X des films minces du polystyrène pur et dopé par les cristallites de ZnO. Le premier diagramme du polystyrène pur ne présente aucun pic de diffraction ; cette absence de pics de diffraction témoigne de la structure amorphe pour le polystyrène pur. Par contre sur le deuxième diagramme on observe la présence de plusieurs pics de diffraction bien définis situés à 2θ égal à 31.75° , 34.51° , 36.27° , 47.54° , 56.63° , 62.92° , 68.00° et 69.20° . Ces pics ont été attribués aux raies (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) et (201) correspondant à la structure wurtzite du ZnO (avec $a=0.3249 \text{ nm}$ et $c=0.526 \text{ nm}$) et dont le groupe d'espace est $P6_3mc$. La bonne résolution des pics signifie que les cristallites possèdent une bonne qualité cristalline. On peut aussi remarquer un léger décalage dans les positions des raies de diffraction par rapport à celles rapportées dans la fiche ASTM de ZnO (Tableau III.1). Ce décalage est dû la contraction des paramètres de la maille qui est induite par la très faible taille des cristallites de ZnO. [92]

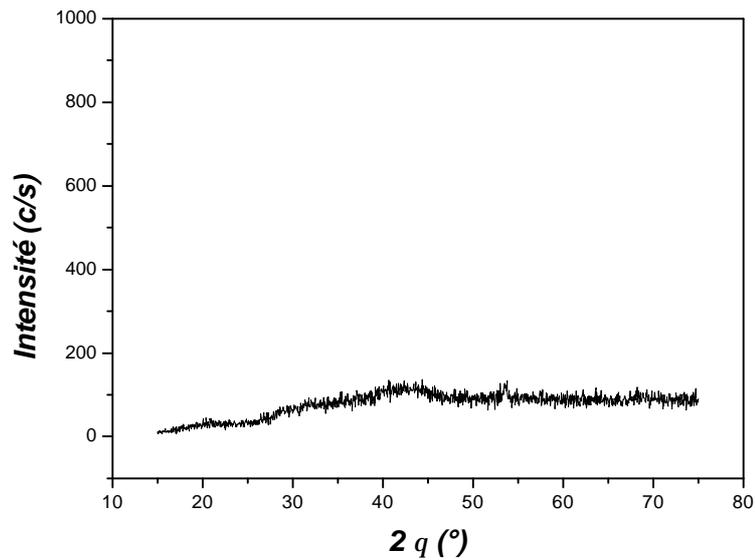


Figure III-2: Spectre de diffraction des rayons X d'un film mince de polystyrène pur

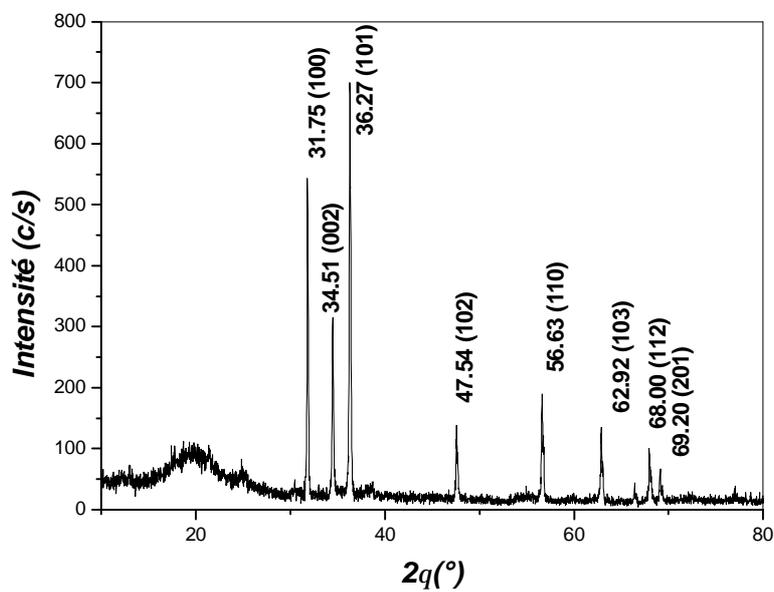


Figure III-3 : Spectre de diffraction des rayons X d'un film mince du polystyrène dopé par des cristallites de ZnO.

Tableau.III.1 : Fiche ASTM de ZnO structure de type wurtzite

36-1451		Wavelength- 1.5418				
ZnO		2 θ	Int	h	k	l
Zinc Oxide		31.798	57	1	0	0
		34.451	44	0	0	2
		36.293	100	1	0	1
Zincite, syn		47.560	23	1	0	2
		56.655	32	1	1	0
Rad.: CuK α 1	λ : 1.540598	Filter: Graph Mono	d-sp: Diff.			
		82.969	29	1	0	3
Cut off: 17.7	Int.: Diffract	1/feor:				
		88.441	4	2	0	0
		88.925	25	1	1	2
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)		101.164	11	2	0	1
		72.630	2	0	0	4
		77.028	4	2	0	2
Sys.: Hexagonal	S.G.: P6 ₃ mc (186)	81.450	1	1	0	4
a: 3.24982(8)	b:	c: 5.20661(15)	A:	C: 1.6021		
		89.699	7	2	0	3
		92.881	3	2	1	0
α :	β :	γ :	δ :	ϵ :	ζ :	η :
Ref: Ibid.		95.405	6	2	1	1
		99.720	4	1	1	4
		103.062	2	2	1	2
		104.253	5	1	0	5
Dx: 5.675	Dm:	SS/POM: F27 - 131(.0071 . 39)	107.556	1	2	0
			110.525	3	2	0
ca:	no β : 2.013	en: 2.029	Sign: +2V:	116.228	5	2
				121.737	4	2
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 504				125.387	1	0
				134.150	3	2
				136.752	1	1
				170.758	2	2
				143.195	3	2
Color: Colorless						
Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 30 C. References to other entry patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA. CAS #: 1312-10-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). $a(1,0,0) = 2a_0$. A high pressure cubic NaCl type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radziewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white, PSE: hP4. To replace 5-55a (5). Mwt: 81.36. Volume[CD]: 47.62.						

III.2.3. Détermination de la taille des cristallites de ZnO incorporées dans le film mince du polystyrène

Les résultats de la diffraction des rayons X peuvent être utilisés pour la détermination de la taille moyenne des cristallites, En considérant en première approximation que l'élargissement des raies de diffraction est dû principalement à la taille des cristallites [93] on arrive à déterminer la taille des cristallites de ZnO dispersées dans la matrice de polystyrène en appliquant la relation de Scherrer (éq. III.2) [94] aux différents pics de diffraction. Les valeurs moyennes trouvées sont rapportées dans le tableau III.2.

$$d = \frac{Kl}{\Delta(q)\cos q} \quad \text{III.2}$$

d : le diamètre moyen des cristallites;

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

K : est une constante varie entre 0.89 et 1.0

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

q : l'angle de diffraction de Bragg de chaque pic de diffraction

Tableau III.2 Valeur moyenne de la taille des cristallites de ZnO

Réflexion	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)	(103)
2θ (°)	31.75	34.51	36.27	47.54	56.63	62.92
$\Delta(\theta)$ (°)	0.15484	0.15213	0.1706	0.22962	0.24216	0.33817
d (nm)	53.4	54.7	49.0	37.8	37.3	27.5
D moyen (nm)	43.283					

Les valeurs trouvées pour le diamètre des cristallites de ZnO dispersées dans les films du polystyrène sont comparables à celles rapportées dans des travaux d'autres chercheurs ayant effectué la mesure à l'aide d'un microscope électronique à transmission (MET) [95, 96, 97, 98,99].

On ne peut pas calculé les tailles moyennes des cristallites de ZnO à l'origine de la diffraction par les plans (112) et (201) par l'utilisation de la formule de Scherrer parce que les intensités des pics sont très faibles [100].

Notre spectre ne donne pas une estimation exacte de la taille moyenne des cristallites de ZnO parce que l'équation de Debye Scherrer est utilisée pour des aries de diffraction de forme gaussienne contrairement à notre diagramme où les pics ne sont pas de forme gaussienne.

III.2.4. Caractérisation par diffraction des rayons X des films minces de la silice dopée par les cristallites de ZnO

La figure III-4 montre un spectre de diffraction des rayons X réalisé à l'aide d'un film mince de la silice pure. L'allure de ce spectre témoigne du caractère amorphe de l'échantillon.

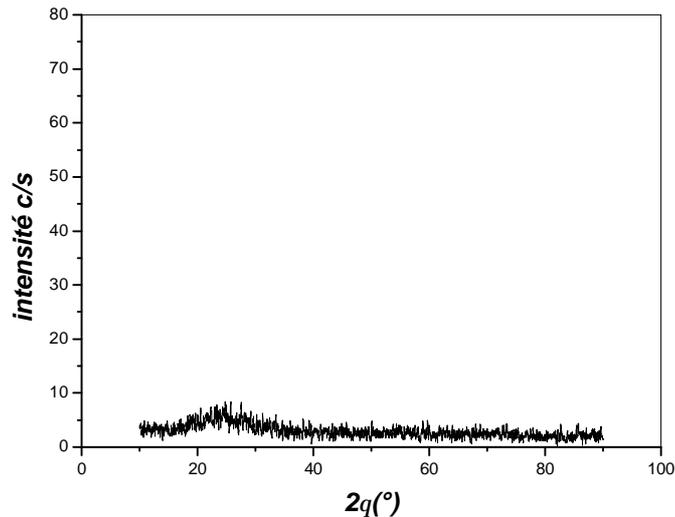


Figure III-4: Spectre de diffraction des rayons X d'un film mince de silice pure

Sur la figure III-5 est représenté le spectre de la diffraction des rayons X obtenu à partir d'un film mince de la silice SiO_2 dopée par les cristallites de ZnO. Ce spectre ne montre pas de manière claire la présence de pics de diffraction. Cette absence des pics est probablement due à la faible quantité des cristallites de ZnO vu la très faible épaisseur du film mince de la silice. Pour mieux mettre en évidence la présence des cristallites de ZnO on doit faire recours à la technique de diffraction rasante des rayons X qui permet de caractériser les couches minces ou bien à l'aide du MET [101] .

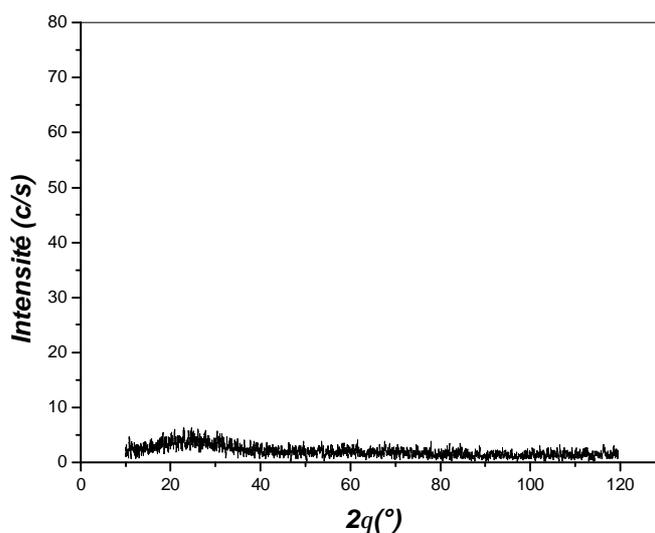


Figure III-5 : *Spectre de diffraction des rayons X d'un film mince de la silice SiO₂ dopée par des cristallites de ZnO.*

III.3. Caractérisation par spectroscopie Raman

L'effet Raman résulte de l'interaction de phonons, issus d'une source de lumière monochromatique, avec des molécules. Certains mouvements du nuage électronique d'une molécule peuvent en effet être mis en résonance par une onde électromagnétique de même fréquence. Ce qui donne lieu à un phénomène d'absorption du rayonnement : c'est ce qui se produit en spectroscopie infrarouge. Au contraire, lorsque la fréquence de l'onde lumineuse est loin de toute fréquence de vibration de la molécule (ce qui est le cas en spectroscopie Raman), on a un phénomène de diffusion lié à la polarisabilité de la molécule. On parle alors de diffusion Raman.

La caractérisation par la spectrométrie Raman, est une méthode qui permet d'obtenir des informations sur la composition chimique et la structure des matériaux. La spectroscopie Raman est utilisée pour la caractérisation des matériaux cristallisés ou amorphes (verres, catalyseurs, semi-conducteurs, matériaux carbonés, composés inorganiques et organométalliques, minéraux, polymères...) et pour l'étude des transitions de phase sous contraintes externes (haute pression, haute température).

III.3.1. Principe de la diffusion Raman

Le principe de la spectroscopie Raman est relativement simple. Il consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et puis analyser la lumière diffusée. Le processus mis en jeu est le suivant: les photons incidents sont détruits et leur énergie sert à créer des photons diffusés et à créer (processus Stokes) ou détruire (processus anti-Stokes) des vibrations dans l'échantillon étudié. Ceci peut être schématisé de la façon suivante (processus Stokes)(Figure III-6)

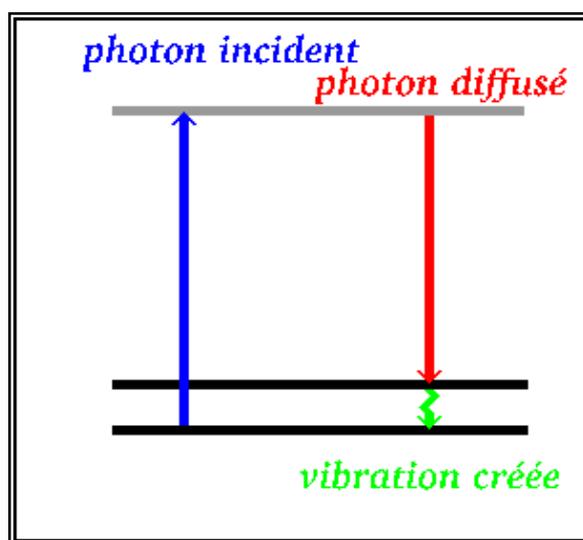


Figure III-6 : Schéma du principe de la diffusion Raman

Deux types de règles régissent ce processus: la conservation de l'énergie qui est représentée sur la figure III-6 et aussi les règles de symétrie qui dépendent du matériau étudié.

D'un point de vue pratique, pour réaliser une expérience de diffusion Raman, il faut focaliser de la lumière (en général un laser) sur l'échantillon à étudier à l'aide d'une lentille. Ensuite la lumière diffusée est focalisée à l'aide d'une autre lentille et est envoyée dans un monochromateur, puis son intensité est mesurée à l'aide d'un photo-multiplicateur. La lumière diffusée est plutôt détectée dans une direction autre que celle de la lumière réfléchi par l'échantillon.

L'échelle utilisée en abscisse est une échelle en énergie dont le zéro est déplacé à l'énergie des photons incidents et inversée afin que les énergies correspondant à des processus Stokes soient

positives. En effet, la diffusion Stokes est plus intense que la diffusion anti-Stokes (sauf exceptionnellement en cas de processus résonants) et elle est donc beaucoup plus utilisée.

Dans la figure III-6, seule une vibration est observée, mais dans la réalité, on peut aussi bien en observer une dizaine ou bien aucune. De plus, l'intensité des raies Raman est beaucoup plus faible que celle du laser dans le cas de la diffusion spontanée. Dans le cas de matériaux désordonnés (des verres par exemple) on observe des bandes larges à la place des raies.

III.3.2. caractérisation par spectroscopie Raman des films minces de polystyrène dopé par des cristallites de ZnO

La spectroscopie micro Raman a été réalisée à température ambiante avec une excitation d'un rayonnement laser ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$).

La figure III-7 présente les spectres de la diffusion Raman des échantillons élaborés par la technique du spin-coating où le spectre (a) correspond à la matrice (film) du polystyrène pur et le spectre (b) correspond au polystyrène dopé par des cristallites de ZnO. On note une différence dans l'allure des deux spectres avec apparition de pics additifs sur le spectre du polystyrène dopé, donc on peut dire que le dopage est réussi. Les raies situées à $220.64, 400, 617.34, 758.00, 793.85, 840.7$ et 909.69 cm^{-1} sont communes et sont dues au polystyrène. Alors que les raies additives, dues aux cristallites de ZnO, sont situées à 330 et 436 cm^{-1} . Ce résultat confirme bien celui de la diffraction des rayons X sur l'incorporation des cristallites de ZnO dans les films du polystyrène.

La structure wurtzite de ZnO a la symétrie du groupe d'espace C_{6mm} [96,97] Le pic localisé à 436 cm^{-1} est dû au mode E_2 (haute fréquence) caractéristique de la phase wurtzite de ZnO [102].

Le pic localisé à 330 cm^{-1} correspond au mode vibrationnel dû au processus multiple phonon ; ce mode vibrationnel indique qu'il y a un effet de confinement quantique dans nos échantillons qui est dû aux très petites tailles des cristallites de ZnO [103].

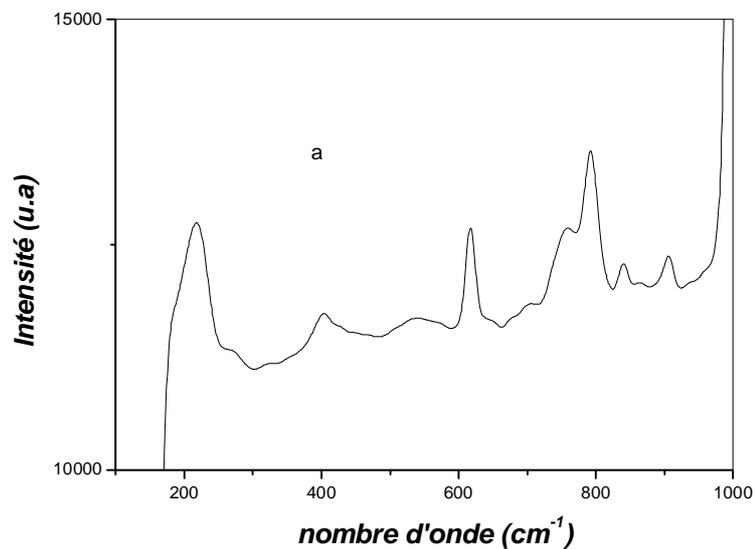
Les spectres Raman obtenus démontrent clairement que le composé ZnO est de structure hexagonale wurtzite.

Le rôle joué par la matrice fait également apparaître de nouveaux modes résonants ; les modes situés à 491 cm^{-1} , 512 cm^{-1} et 536 cm^{-1} correspondent :

1) aux modes localisés qui existent dans la matrice autour d'une nanoparticule et sont situés au voisinage des modes de la nanocristallite de ZnO.

2) à l'oscillation du centre de gravité de la nanoparticule et à la rotation de celle-ci par rapport à une position moyenne (la conservation de la quantité de mouvement et du moment cinétique étant réalisés par la matrice) [104].

Les pics additifs observés sur le spectre de diffusion Raman pour l'échantillon dopé sont bien dûs aux cristallite de semi-conducteur de dopage ZnO et donc ils confirment les résultats de diffraction de RX sur l'incorporation des cristallites de ZnO dans les films de polystyrène.



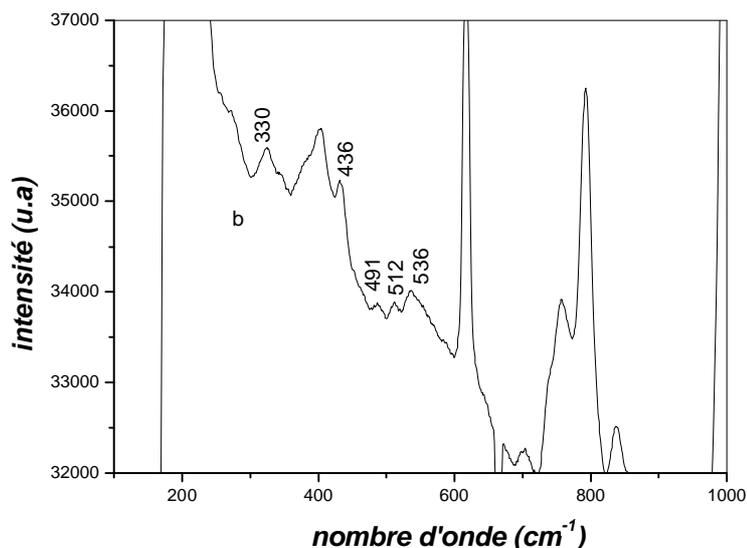


Figure III-7: Spectres de diffusion Raman

a) polystyrène pur

b) polystyrène dopé par des cristallites de ZnO

III.4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des molécules. Elle est en effet une méthode de caractérisation rapide et sensible pour la majorité des molécules des composés connus. Son utilisation est simple et peu onéreuse.

III.4.1. Principe de la spectroscopie infrarouge

En spectrophotométrie infrarouge on soumet un échantillon du composé à étudier à une radiation (on effectue en fait un balayage) de fréquence comprise entre 4000cm^{-1} et 625cm^{-1} . Lorsque la fréquence de cette radiation incidente est égale à la fréquence de résonance de la molécule il y a absorption de l'énergie lumineuse et amplification des vibrations de la molécule. Cet état excité ne dure qu'une fraction de seconde. Le retour à l'état fondamental libère l'énergie absorbée sous forme de chaleur.

Le spectrophotomètre IR dispose d'une source de rayonnements infrarouge, d'un réseau et d'un système permettant de diviser le faisceau en deux. Le premier sert de référence, l'autre est utilisé pour l'analyse de la substance étudiée. Un photomètre transforme l'énergie reçue en énergie électrique. Le photomètre est couplé à un enregistreur.

Les positions des bandes d'absorption d'un spectre IR sont représentés soit en fonction de la longueur d'onde λ (nm), soit en fonction du nombre d'onde ν (vibration de valence) ou δ (vibration de déformation) en cm^{-1} . Supposons que pour une longueur d'onde donnée le faisceau d'analyse est absorbé. Le système de détection mesure alors la différence d'énergie entre les deux faisceaux et donne un signal proportionnel à cette différence.

III.4.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge des films de polystyrène dopé par des cristallites de ZnO

Sur la figure III-8 et III-9 on peut observer les spectres infrarouges obtenus à partir des échantillons de polystyrène pur et dopé. Ils ont été réalisés dans le domaine des fréquences allant de 400 à 2000 cm^{-1} .

Le polystyrène comme tous les polymères est constitué de grandes molécules formées par la répétition d'un même motif composé d'une ou de plusieurs unités de base. Le polystyrène de formule chimique $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5)$ comporte différents types de liaisons et donc on observe plusieurs bande sur le spectre IR. La bande située à 3424 cm^{-1} correspond à la liaison O-H, la bande à 2922 cm^{-1} est propre à la liaison C-H, la bande à 1455 cm^{-1} correspond la liaison C=O et la bande 2348 cm^{-1} est attribuée au groupe CO_2 . Sur le deuxième spectre correspondant au polystyrène dopé il existe les mêmes bandes mais avec une bande supplémentaire à 503 cm^{-1} elle est attribuée à un mode de ZnO selon les travaux de S. J. Jun et A.C. Tas [105,106].

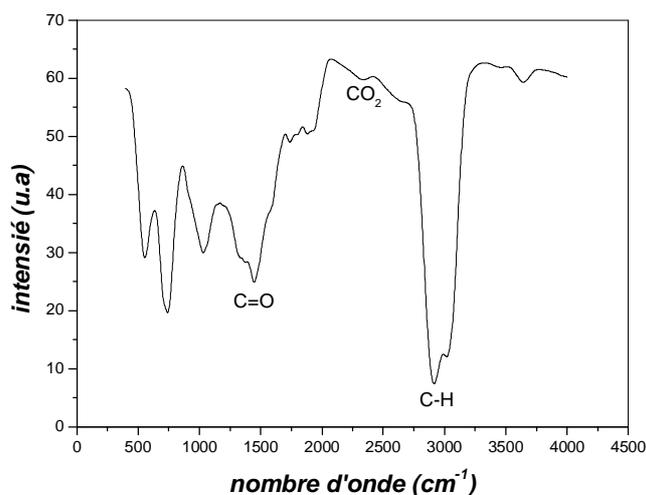


Figure III-8 : Spectre IR d'une couche mince de polystyrène Pur

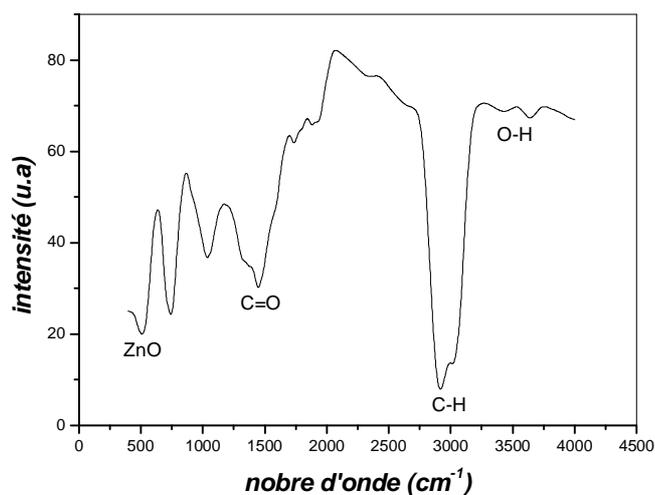


Figure III-9 : spectre IR d'une couche mince de polystyrène dopé par des cristallites de ZnO

III.4.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge des films de la silice dopée par des cristallites de ZnO

La figure III-10 présente le spectre IR d'une couche de silice SiO₂ dopée par des cristallites de ZnO. Le spectre permet d'observer plusieurs bandes dont la première est située à 1000 cm⁻¹ qui elle correspond à l'extension du mode vibrationnel caractéristique du groupement Si-O-Si [107].

La bande 810 cm^{-1} est aussi assignée au groupement Si-O-Si. Alors que la bande à 860 cm^{-1} est associée au mode de vibration de SiH_2 . Enfin la bande à 502 cm^{-1} est due au mode vibrationnel de la liaison Zn-O [108].

Les positions des bandes relatives à la liaison Zn-O sont très proches dans les deux spectres correspondant aux deux matrices (le polystyrène et la silice dopés par des cristallites de ZnO)

Ces résultats viennent une fois de plus confirmer ceux de la caractérisation par la DRX et de la diffusion Raman.

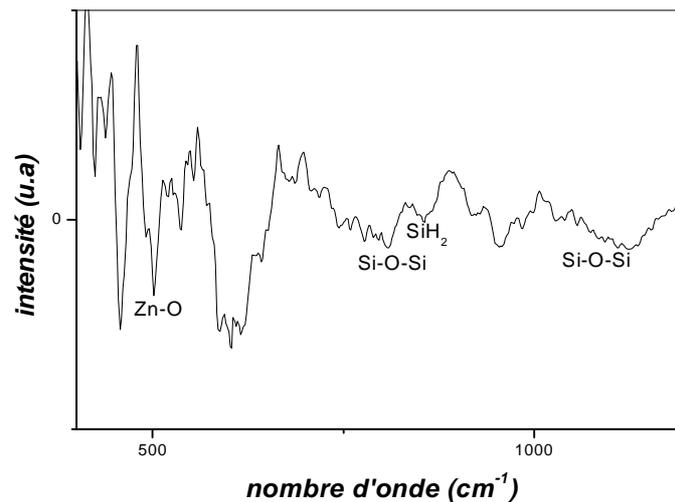


Figure III-10: spectre IR d'une couche mince de SiO_2 dopée par des cristallites de ZnO

III.5. Conclusion

La diffraction des rayons X a confirmé la présence des cristallites de ZnO ainsi que leur dispersion dans les matrices amorphes (polystyrène et la silice) sous forme de couches minces élaborées par les techniques spin-coating et dip-coating.

Les pics correspondants aux cristallites de ZnO sont bien définis et témoignent de leur bonne qualité cristalline.

L'estimation de la taille des cristallites de ZnO à partir des spectres de DRX en utilisant la relation de Scherrer nous a permis d'obtenir des diamètres de quelques dizaines de nanomètres.

L'incorporation de cristallites de ZnO dans la matrice amorphe de polystyrène est justifiée par la présence des aires supplémentaires sur le spectre de diffusion Raman du polystyrène dopé par des nanoparticules semi-conducteurs.

Le rôle joué par la matrice fait également apparaître de nouveaux modes résonants autour d'une nanoparticule qui sont situés au voisinage des modes de la nanocristallite de ZnO.

Les mesures par spectroscopie IR démontrent des modes de vibration caractéristiques de Zn-O dans les deux matrices amorphes.

Les résultats de la spectroscopie Raman et IR sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature.

Les résultats des trois méthodes utilisées pour la caractérisation structurale des échantillons élaborés concordent sur l'incorporation de cristallites de ZnO dans le polystyrène et la silice.

IV.1. Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons démontré l'incorporation des nanocristaux de ZnO dans les deux matrices amorphes étudiées (le polystyrène et la silice). Après l'étude structurale des échantillons élaborés, nous allons maintenant nous intéresser à leurs propriétés optiques tout en présentant les différentes méthodes de caractérisation optique ainsi que l'interprétation des résultats obtenus.

De nombreuses techniques spectroscopiques sont basées sur l'interaction lumière-matière (diffusion Rayleigh, photoluminescence, réflectivité, absorption, etc.). L'étude des spectres enregistrés permet de comprendre les mécanismes de l'interaction lumière-matière pour mieux optimiser les conditions d'élaboration et d'excitation pour obtenir les réponses optiques désirées.

IV.2. Caractérisation par absorption optique

La spectrométrie d'absorption optique sonde les niveaux d'énergie excités des matériaux étudiés. Cette technique permet, entre autre de vérifier la formation des nanocristaux dans un matériau composite puisque ces derniers possèdent des niveaux d'énergie discrets [109], ce qui se traduit par la présence de pics d'absorption caractéristiques sur le spectre. La position des pics d'absorption donne l'énergie des niveaux excités. La forme et la largeur à mi-hauteur de ces pics nous renseignent essentiellement sur la dispersion en taille des particules. Le premier pic d'absorption qui correspond au premier niveau excité possède généralement un caractère excitonique. La position de son maximum donne la valeur moyenne du gap sur l'ensemble des nanocristaux, ce qui permet de calculer, grâce à une courbe expérimentale liant les deux paramètres, la valeur moyenne de la taille des particules.

IV.2.1. Principe de l'absorption optique

Les spectres de l'absorption optique de nos échantillons sont réalisés à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type UV 3101 PC Shimadzu dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine 190 nm à 3200 nm et dont le principe est schématisé sur la figure IV-1.

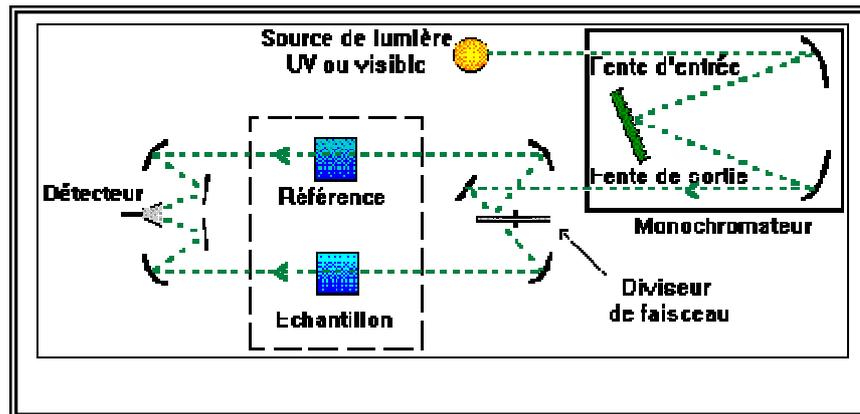


Figure IV- 1 : Schéma du principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.

Le faisceau initial incident à longueur d'onde variable provient d'une source lumineuse dont la gamme couvre tout le domaine UV- Visible. A l'aide de miroirs, le faisceau est divisé en deux, le premier faisceau va servir de référence alors que le deuxième va analyser le matériau à étudier. Un détecteur collecte l'intensité des deux faisceaux. Un système d'acquisition fait la différence entre les intensités des deux faisceaux est permet de représentation graphique de cette différence en fonction de la longueur d'onde.

IV.2.2. Caractérisation par absorption optique des films minces de polystyrène dopé par des cristallites de ZnO.

Elle nous renseigne sur la taille et la poly-dispersion des nanoparticules. En effet, lorsque la taille de la nanoparticule diminue et atteint la taille de quelques nanomètres, il y a un élargissement de la bande interdite. C'est l'effet quantique de taille qui peut être vu sous deux aspects différents:

- soit par la diminution du nombre d'atomes dans un semi-conducteur qui induit une discrétisation des niveaux électroniques, ce qui se traduit par une augmentation de la bande interdite ;
- soit par un effet de confinement de l'exciton (une paire électron-trou en interaction électrostatique) caractérisé par un rayon électrostatique qui dépend du matériau, pour le ZnO, il est de 1.3 nm. Lorsque la taille du semi-conducteur est supérieure à celle de l'exciton, il n'y a pas d'effet de confinement, en revanche lorsque la taille de l'exciton est du même ordre que celle de la nanoparticule, voire plus grande, il y a un effet de confinement qui se traduit par une

augmentation de la bande interdite.

IV.2.2.1. Spectre d'absorption optique d'un film de polystyrène pur

Le spectre d'absorption optique d'un film de polystyrène pur est donné sur la figure IV-2 . Le polystyrène est transparent dans l'intervalle 600 nm à 400 nm (2.06 eV à 3.10 eV). Entre 400 nm à 300 nm (3.10 à 4.13 eV) on observe une légère absorption qui peut être due aux défauts de la structure créés pendant l'élaboration. A 292.63 nm et à 283.78 nm donc à 4.24 eV et 4.37 eV on observe deux bandes d'absorption. Elles sont probablement dues à des centres colorés (défauts lacunaires) présents dans le polystyrène. Dans le domaine de l'ultraviolet vers 274 nm le spectre présente un bord d'absorption abrupte qui marque la limite de la transparente du polystyrène pur.

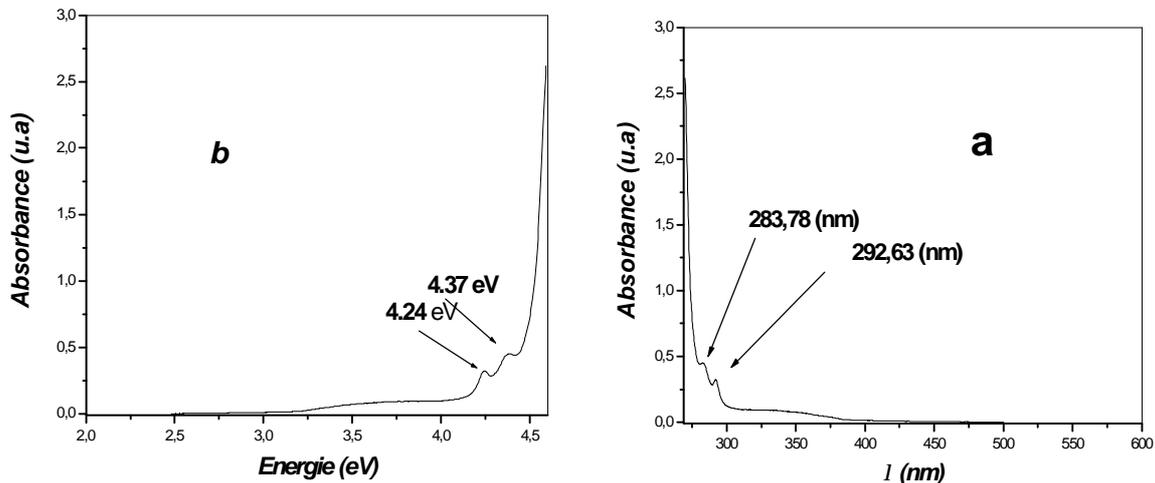


Figure IV-2 : Spectre d'absorption optique d'un film de polystyrène pur :

a) en fonction de la longueur d'onde.

b) en fonction de l'énergie.

Le gap optique du polystyrène pur est déterminé en utilisant la méthode de la dérivée seconde de l'absorbance [110]. La valeur obtenue est égale à 4.54 eV (figure IV-3).

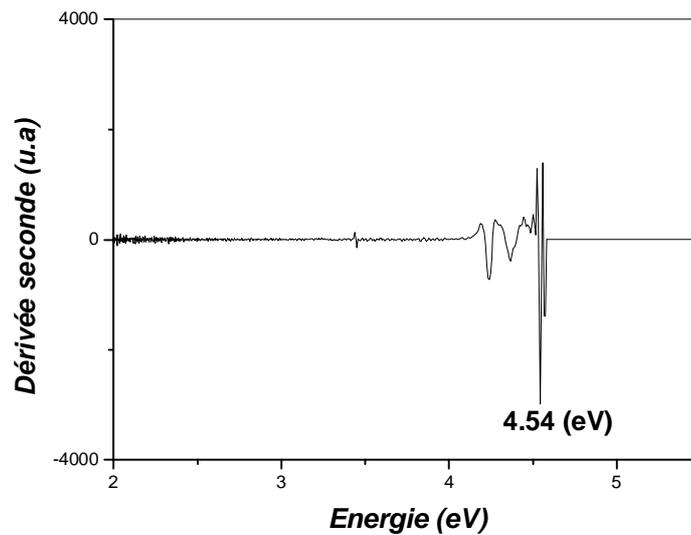


Figure IV-3 : Gap optique du polystyrène pur.

IV.2.2.2. Spectre d'absorption optique d'un film de polystyrène dopé par des cristallites de ZnO

Le semi-conducteur ZnO massif a un bord d'absorption à 368 nm, soit une énergie du gap de 3.37 eV [111]. Sous l'effet du confinement les niveaux d'énergie des cristallites du semi-conducteur ZnO sont discrets et déplacés vers les hautes énergies.

La figure IV-4 présente le spectre d'absorption d'un film de polystyrène dopé par les cristallites de ZnO. On observe sur ce spectre deux bandes d'absorption, la première est située à 335 nm soit 3.70 eV (le premier niveau excité), et la deuxième bande d'absorption est à 318 nm .soit 3.89 eV Ces bandes sont dues aux cristallites de ZnO et par conséquent elles révèlent la présence de ces cristallites dans la matrice amorphe de polystyrène.

On peut aussi constater un décalage des ces pics excitoniques vers les petites longueurs d'onde par rapport au cristal massif. D'après les travaux de W.Y. Liang et al [112] ,ce décalage vers le bleu est dû à l'effet de deux facteurs principaux qui sont :

- effet de confinement électronique dû à la petite taille des cristallites ;
- effet de l'interaction entre la matrice amorphe hôte et la surface des cristallites de ZnO de dopage.

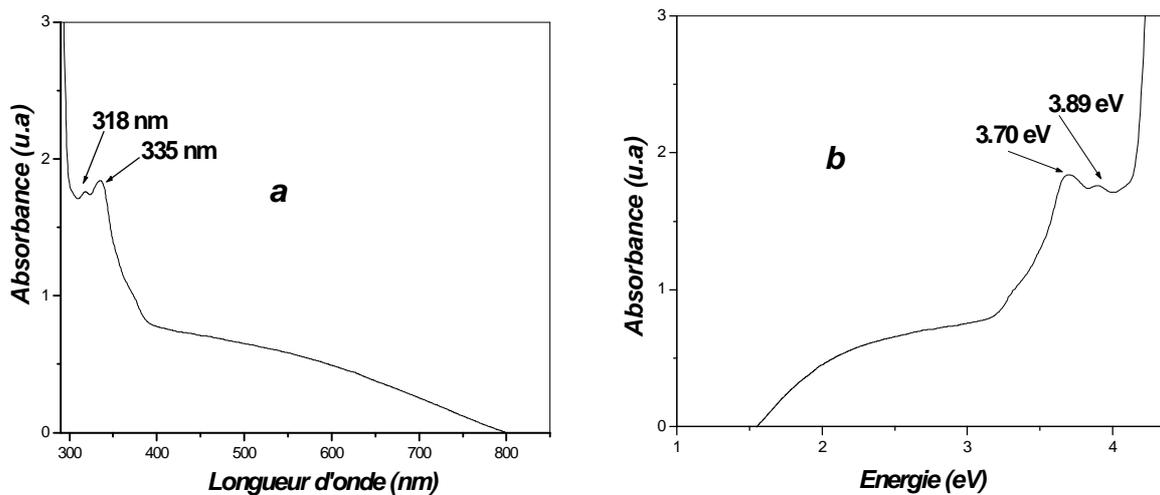


Figure IV-4 : Spectre d'absorption optique d'un film du polystyrène dopé par les cristallites de ZnO :

a) en fonction de la longueur d'onde. b) en fonction de l'énergie.

La très large bande d'absorption, observée entre 800 nm et 390 nm, est due à l'interaction des cristallites de ZnO avec la matrice polymère, ainsi l'élargissement inhomogène des bandes d'absorption excitoniques est dû à la dispersion de taille des cristallites de ZnO [113].

La première transition excitonique à 335 nm, soit une énergie de 3.70 eV, est plus intense par rapport à la seconde transition à 318 nm soit une énergie 3.8 eV ; l'écart observé entre les deux transitions étant de 17 nm soit 0.1 eV.

IV.2.2.3. Détermination du gap optique des nanocristaux de ZnO dispersés dans le polystyrène.

Le gap optique des nanocristaux de ZnO dispersés dans le polystyrène est déterminé par la méthode de la dérivée seconde. Il est estimé à 3.65 eV (figure IV.5). On note un déplacement du gap de 0,28 eV vers les hautes énergies par rapport à celui du cristal massif. L'énergie associée aux transitions optiques est étroitement liée à la taille des nanocristallites.

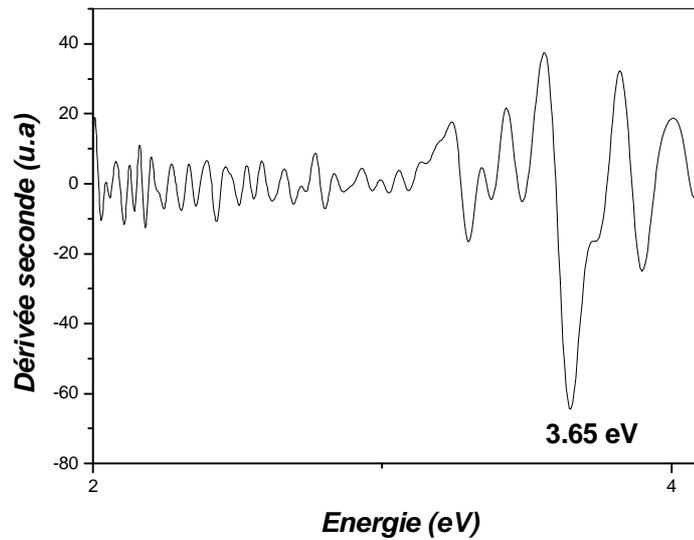


Figure IV-5 : *Gap optique des nanocristaux de ZnO dispersés dans le film de polystyrène.*

IV.2.2.4. Détermination de la taille des cristallites du ZnO

Pour les tailles réduites, on observe un confinement qui se traduit par l'apparition de pics d'absorption dus à des transitions excitoniques discrètes à partir desquelles il est possible de déterminer la taille moyenne des cristallites, supposées sphériques, en utilisant la formule de Kayanuma [114].

les paramètres utilisés sont :

- masse effective de l'électron ;
- masse effective du trou ;
- largeur de bande interdite du matériau à l'état massif ;
- constante diélectrique du matériau à l'état massif ;

$$E(R) = E_g + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \frac{p^2}{R^2} - 1.786 \frac{e^2}{eR} - 0.248 E_{Ry}$$

En utilisant les données de Dijken et son équipe [115] la relation de Kayanuma appliquée aux cristallites de ZnO sera :

$$E(R) = 3.37 + 2.10/R^2 - 0.29/R$$

En utilisant le gap des cristallites déterminé dans le paragraphe précédent ($E_g = 3.65$ eV), la taille moyenne des cristallites de ZnO qui est égale à 2.27 nm. Cette valeur est supérieure à celle du rayon de Bohr de l'exciton libre du cristal massif du ZnO qui est de 1,3 nm [116]. On peut déduire que le confinement des nanocristaux de ZnO est un confinement faible.

Cette valeur est très petite par rapport à celle obtenue par l'utilisation de l'équation de Debye-Sherrer car ces deux modèles théoriques s'appuient sur des données expérimentales de natures différentes.

IV.2.3. Caractérisation par absorption optique des échantillons de la silice SiO₂ dopée par des cristallites de ZnO

IV.2.3.1. Spectre d'absorption optique de ZnO/SiO₂ en solution

Pour s'assurer de la dispersion et la non dissolution des nanoparticules de ZnO dans la matrice SiO₂ lors de la préparation des échantillons par la méthode sol-gel nous avons réalisé des spectres d'absorption optique pour vérifier la présence des cristallites de ZnO dans la solution

La figure IV-6 présente le spectre d'absorption optique d'une solution de la silice pure. On n'observe aucune bande d'absorption dans l'intervalle allant de 350 nm jusqu'à 200 nm sauf une augmentation rapide de l'absorption pour atteindre le bord d'absorption vers 200 nm. Le gap optique de la solution de SiO₂ est estimé par la méthode de la dérivée seconde qui donne une valeur de 6.25 eV (figure IV-7).

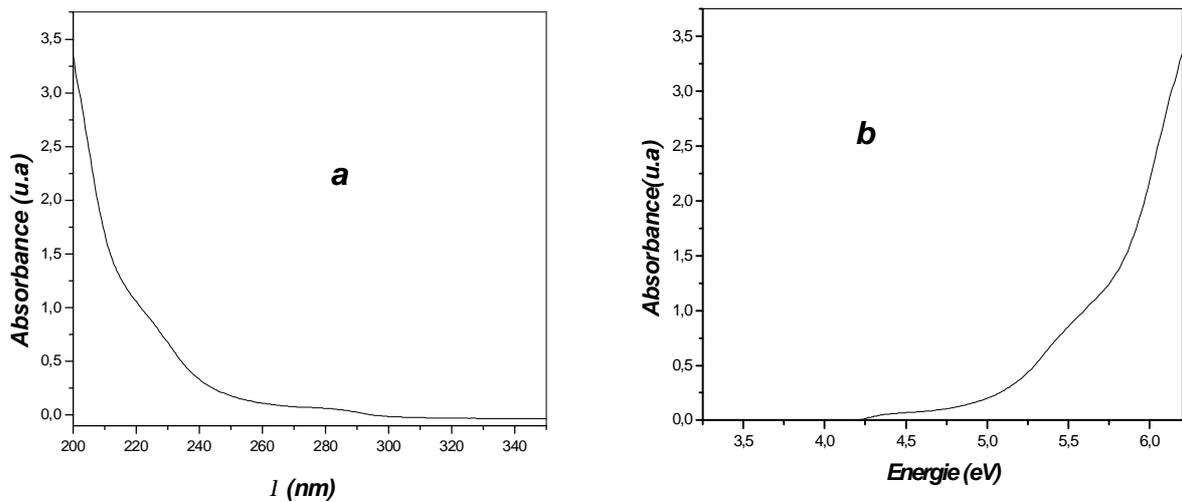


Figure IV-6 : Spectre d'absorption optique d'une solution de silice pure :

a) en fonction de la longueur d'onde.

b) en fonction de l'énergie.

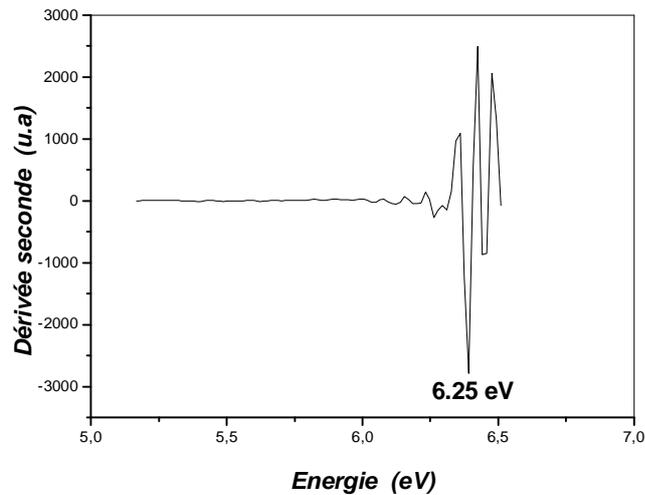


Figure IV-7 : Gap optique d'une solution de silice pure.

Par contre, on peut observer des bandes excitoniques bien définies sur le spectre de la solution SiO_2 dopée par les cristallites de ZnO (figure IV-8). Elles sont situées à 274 nm, 223 nm et 212 nm. Ces bandes confirment la présence des cristallites de ZnO dans la matrice SiO_2 sous forme

de solution. Ces bandes sont respectivement décalées par rapport à celles du cristal massif de ZnO de 94 nm, 145 nm et 158 nm. Elles nous renseignent sur la faible taille des cristallites de ZnO.

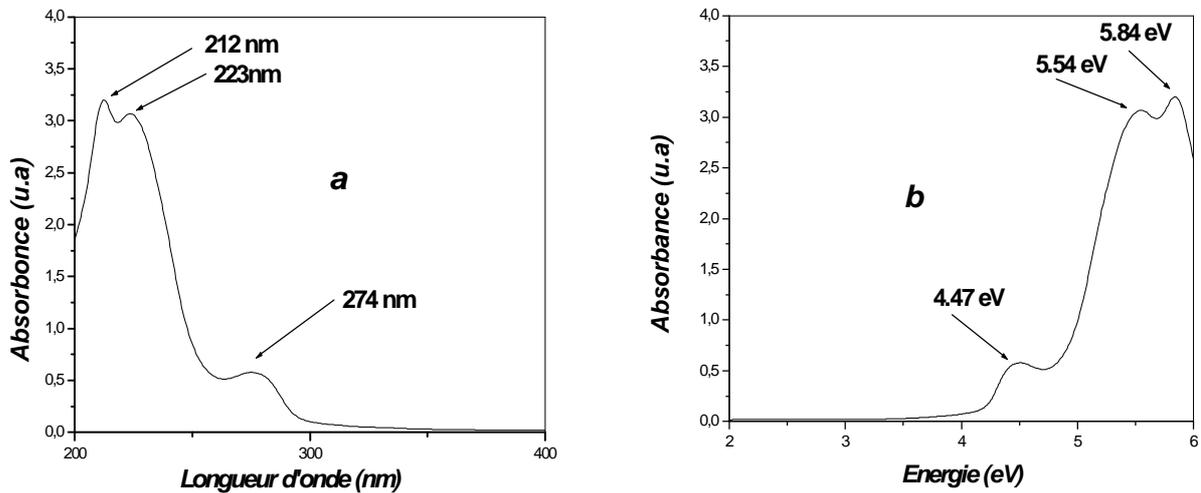


Figure IV-8 : Spectre d'absorption optique d'une solution de SiO₂ dopée par des cristallites de ZnO : a) en fonction de la longueur d'onde. b) en fonction de l'énergie.

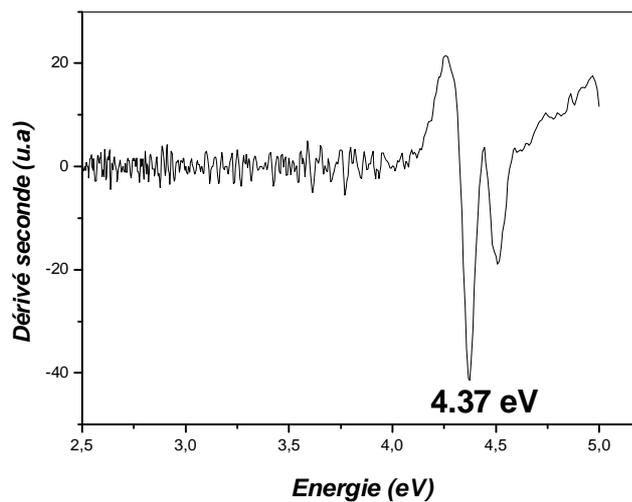


Figure IV-9 : Gap optique de silice en solution dopée par des cristallites de ZnO

IV.2.3.2. Spectre d'absorption optique des couche minces de SiO₂ dopée par des cristallites de ZnO

Le spectre d'absorption optique, d'un film mince de SiO₂ dopée par des cristallites de ZnO déposé sur une lame de verre, est présenté sur la figure IV-10. On observe trois (03) bandes d'absorption situées à 288 nm, 292 nm et 283 nm. Ces bandes confirment la présence des cristallites de ZnO dans le xérogel de SiO₂. Le déplacement des bandes est dû au confinement induit par la faible taille des cristallites de ZnO.

Les cristallites, déposées sur la lame de verre, ont une taille plus grande que celles trouvées dans la solution car les bandes d'absorptions sont décalées vers les grandes longueurs d'onde.

On constate un décalage de ces bandes de 65.95 nm, 75.95 nm et 79.95 nm par rapport à celles du cristal massif. L'effet de confinement est moins intense que celui observé dans le cas de la solution. Lors du dépôt des couches et pendant les étapes de séchage et de recuit lesquelles s'effectuent sous chauffage, on assiste à une croissance des cristallites de ZnO.

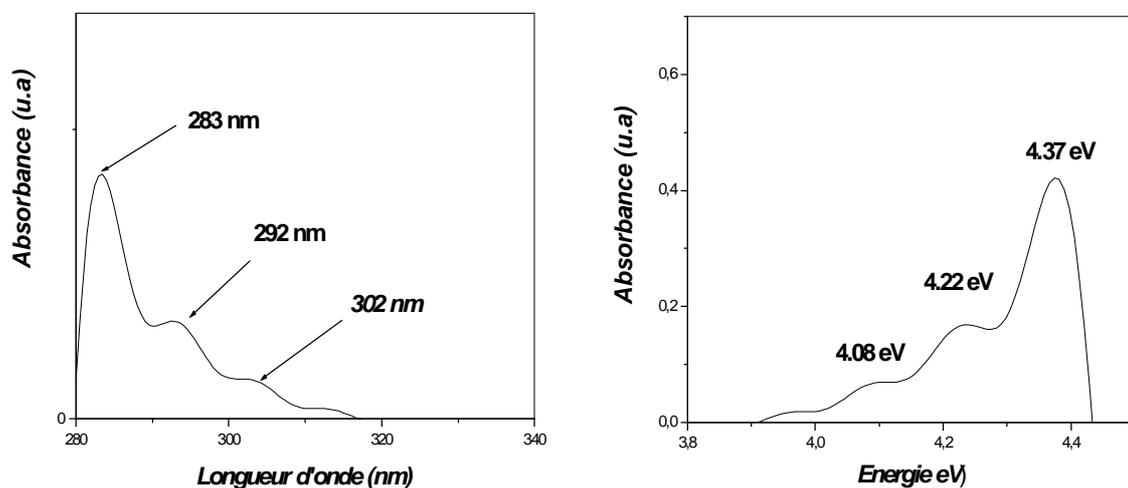


Figure IV-10 : Spectre d'absorption optique des couches minces SiO₂ dopée par les cristallites de ZnO :

a) en fonction de la longueur d'onde. b) en fonction de l'énergie.

La largeur des bandes d'absorption observées sur le spectre indique une grande dispersion

de la taille des cristallites de ZnO. Cette largeur est le résultat de la superposition des bandes d'absorption de plusieurs cristallites de différentes tailles

Contrairement aux autres méthodes de dopage, les cristallites sont piégés dans les pores de la matrice de SiO₂ après l'évaporation de l'eau, durant l'étape de séchage. Il est possible de faire croître des cristallites de très faible taille (. Le confinement dans les pores de la matrice permet de limiter la taille des cristallites. On peut atteindre des tailles plus grandes en utilisant lors du dopage des cristallites de taille plus importante.

IV.2.3.3. Détermination du gap optique des cristallites de ZnO dispersées dans la matrice de SiO₂

La détermination du gap optique des cristallites de ZnO dispersées dans la matrice de SiO₂ en solution par la méthode de la dérivée seconde, figure IV-9 a donné une valeur de 4.37 eV. Cette valeur présente le gap des nanocristaux ZnO dans la solution de la silice. Le gap optique des cristallites de ZnO dispersées dans la silice SiO₂ sous forme de couches minces est égale à 4.22 eV (figure IV-11).

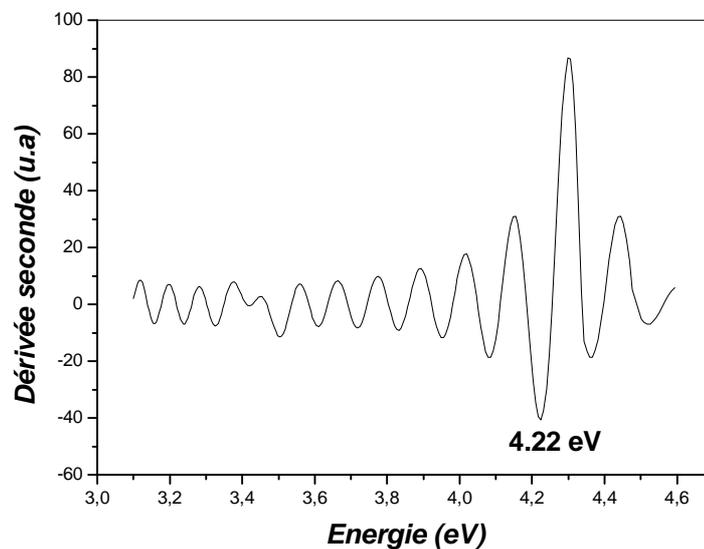


Figure IV-11 : Gap des cristallites de ZnO dispersées dans la matrice SiO₂ en couche mince.

IV.2.3.4. Détermination de la taille des cristallites de ZnO dispersés dans la matrice de SiO₂

De la même manière que pour le polystyrène, en utilisant la relation de Kayanuma appliquée aux ZnO, on détermine le rayon moyen des cristallites de ZnO.

- 1) ZnO/SiO₂ en solution : $R = 1.30$ nm.
- 2) ZnO/SiO₂ en couche mince : $R = 1.40$ nm.

Le résultat obtenu permet de déduire que nous avons des cristallites de ZnO qui se trouvent dans un état de confinement intermédiaire.

IV.3. Caractérisation des échantillons élaborés par photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence (PL) nous permet d'étudier la distribution en énergie des photons émis par un ensemble de cristallites. La position du maximum du spectre de photoluminescence nous renseigne sur la valeur moyenne de l'énergie des excitons présents dans les cristallites et la forme du spectre donne des indications sur leur dispersion en taille.

Outre la photoluminescence, qui résulte d'une excitation lumineuse, il existe plusieurs autres formes de luminescence utilisant d'autres sources d'excitation. L'électroluminescence est la lumière émise par un corps traversé par un courant électrique. La cathodoluminescence résulte du bombardement par un faisceau d'électrons. La triboluminescence est due à une excitation mécanique alors que la chimiluminescence fait suite à une réaction chimique. La photoluminescence peut aussi servir à étudier la configuration des bandes d'énergie des solides de même que leurs niveaux d'impureté.

IV.3.1. Principe de la photoluminescence

La photoluminescence linéaire (figure IV-12) est une puissante technique optique permettant de caractériser les matériaux semi-conducteurs et les isolants. Son principe de fonctionnement est simple: On excite les électrons de la substance étudiée à l'aide d'un rayonnement (généralement monochromatique) et l'on détecte la lumière émise par cette dernière. En général, l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation. En pratique, l'intensité émise par les solides est souvent très faible. Il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation de même qu'un système de détection performant.

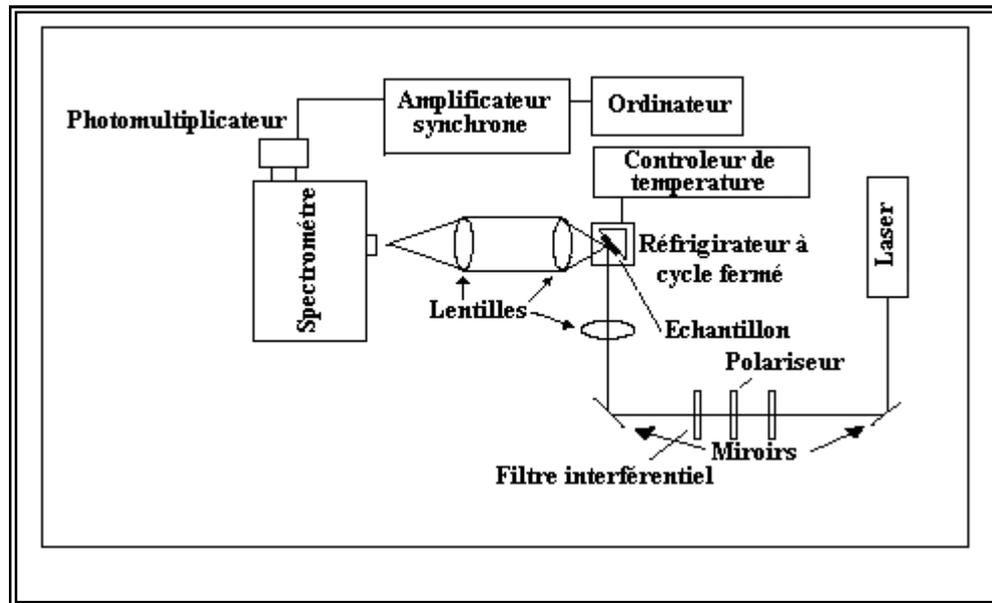


Figure IV-12 : Représentation schématique du montage de photoluminescence.

La caractérisation par photoluminescence des échantillons élaborés est effectuée à l'aide d'un spectromètre de luminescence de type Perkin-Elmer LS 50 avec un porte échantillon solide dans un intervalle entre 350 nm et 700 nm de longueur d'onde sous une excitation de 325 nm.

IV.3.2. Caractérisation par photoluminescence des films de polystyrène dopé par des cristallites de ZnO

La spectroscopie PL est un outil puissant pour la caractérisation de la qualité optique des matériaux semi-conducteurs. L'intensité du pic PL correspond directement à la densité des défauts dans le matériau. Généralement le spectre de la PL de ZnO comprend des bandes situées dans le domaine de l'UV- visible qui correspondent à une émission d'exciton.

La figure IV-13-a représente le spectre de la photoluminescence d'un film de polystyrène pur. On observe, sur ce spectre, une faible luminescence. Cette dernière est due à la recombinaison des porteurs de charges après avoir été piégés par des lacunes ou des défauts de la structure.

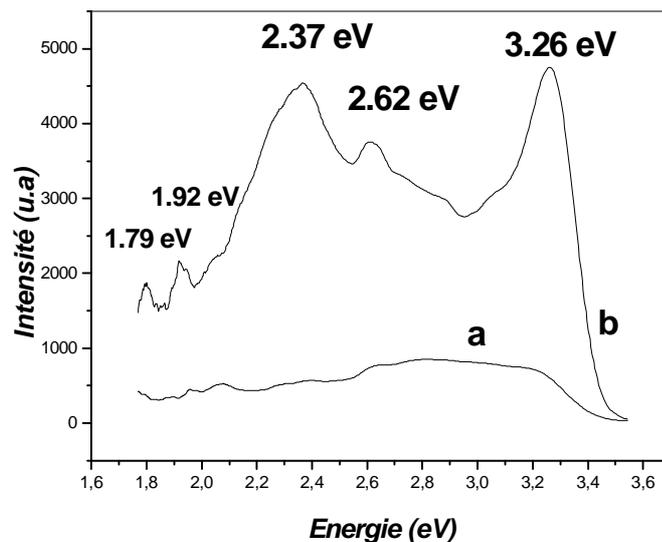


Figure IV-13 : Spectre de photoluminescence.

(a) polystyrène pur. (b) polystyrène dopé par ZnO.

Par contre, on observe des pics bien définis, pour les échantillons de polystyrène dopé par les cristallites de ZnO, dont les positions sont : 3.26 eV, 2.62 eV et 2.37 eV (figure IV-13-b).

Le premier pic (3,26 eV) est dû aux émissions de phonons de répliques et/ou recombinaisons bande à bande [117]. Le deuxième pic (2,62 eV) est attribué à l'émission des niveaux profonds et/ou recombinaisons d'accepteurs - donneurs. Cependant, la plupart des chercheurs consentent de considérer les sites vacants de l'oxygène comme responsables de cette émission [118, 119]. Le mécanisme de cette émission est comme suit : un trou est photo-généré et immédiatement piégé sur un site vacant d'oxygène (VO). Par conséquent, un VO est créé au-dessus de la bande de valence et donne une émission radiative par recombinaison de l'électron avec ce site. L'élargissement de cette bande est dû à plusieurs facteurs classés selon la distribution de la taille des cristallites du semi-conducteur, l'environnement de la cristallite et la participation de l'électron piégé dans et sur la surface des cristallites ZnO. La bande centrée à 2.37 eV correspond à des transitions bande à bande du semi-conducteur. Les bandes (1.92 eV) et (1.79) eV sont probablement dues à défauts de structure.

IV.3.3. Caractérisation par photoluminescence des films minces de la silice SiO₂ dopée par les cristallites de ZnO

Une investigation profonde du spectre de PL a été faite en procédant à une déconvolution du spectre obtenu en adoptant des fonctions gaussiennes et ce en se basant sur les travaux de Mahmuni et son équipe [120].

Dans nos échantillons, où de nombreuses fautes d'empilement sont visibles, l'intensité de la luminescence, dans la région à basse énergie, indique la présence de défauts de structure.

Dans le semi-conducteur ZnO, les émissions légères visibles sont attribuées aux défauts de structure [121] tels que les sites vacants du zinc, les sites vacants de l'oxygène, zinc interstitiel, oxygène interstitiel [122,123].

En comparant les spectres de PL de la silice pure et la silice dopée (figures IV-14 et IV-15) on constate que les bandes centrées à 2.18 eV, 2.57 eV et 2.89 eV existent dans les deux spectres. Cela signifie que ces bandes d'émission sont dues à la matrice hôte de la silice. Seule la bande centrée à 2.03 eV est due aux cristallites du semi-conducteur ZnO de dopage.

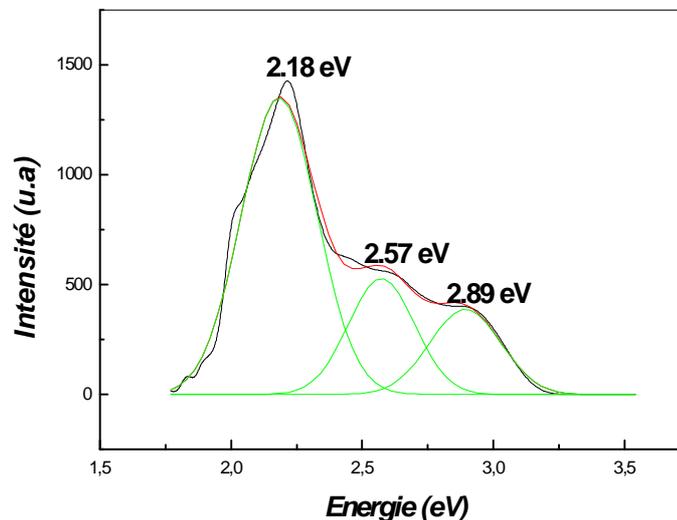


Figure IV-14 : Spectre de photoluminescence de la silice pure.

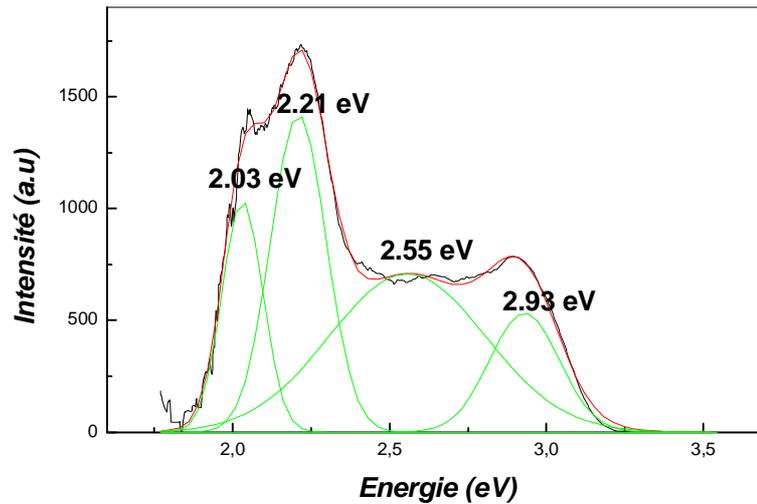


Figure IV- 15: Spectre de photoluminescence des couches minces ZnO/SiO₂.

IV.4. Conclusion

La présence d'agrégats de ZnO en suspension dans le polystyrène et la silice a été confirmée par l'apparition d'une différence entre les spectres de la matrice non dopée par rapport à celle dopée par du ZnO. L'intensité de la luminescence dépend de la puissance du laser d'excitation et de la concentration des cristallites ZnO de dopage ainsi que de l'interaction matrice hôte et cristallite du semi-conducteur.

La transparence du milieu hôte (polystyrène et silice) permet l'analyse optique des cristallites de dopage.

Le bord d'absorption optique se déplace vers le rouge par rapport aux deux matrices et vers le bleu par rapport au cristal massif de ZnO ce qui indique la présence des particules de ZnO dans les deux matrices (polystyrène et silice).

Les études des couches minces, par l'absorption optique, montrent la présence de ZnO cristallin au sein des matrices amorphes du polystyrène et de la silice.

Les études optiques montrent un effet quantique de taille, cet effet a permis d'estimer le rayon moyen des nanocristaux dont la valeur est de 0,84 nm et 1,36 nm dans chacune des matrices.

Les bandes d'absorption, des nanocristaux de ZnO sont caractérisées par un élargissement qui trouve son origine dans deux processus distincts : l'interaction d'un exciton avec le réseau, ou les défauts présents dans la matrice hôte conduit à un élargissement homogène, par contre le fait que les nanocristaux ne sont pas tous de la même taille génère un élargissement inhomogène. En effet tout procédé d'élaboration génère une distribution de taille pour la plupart des nanocristaux.

Pour observer une désexcitation radiative, la bande interdite de la matrice doit être énergétiquement plus élevée que celle du nanocristal et le gap de la matrice doit être supérieur à celui du nanocristal.

Conclusion générale

Le travail réalisé pour la préparation de ce mémoire consiste en l'élaboration de films minces du polystyrène et de la silice SiO_2 purs et dopés par des nanocristallites du semi-conducteur à grand gap ZnO. L'intérêt accordé aux nanomatériaux est dû aux propriétés physico-chimiques inhabituelles qu'ils présentent. Ces propriétés sont dues au confinement quantique de l'énergie qui est induit par la réduction de la taille des cristallites. Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont parmi les propriétés les plus sensibles à ce confinement. Les films minces du polystyrène ou de la silice sont utilisés comme milieu support pour les nanocristaux de ZnO. Ils ont été choisis vu leur transparence dans le domaine de l'activité optique du semi-conducteur ZnO. En fonction de la taille des cristallites de ZnO ce domaine couvre toute la gamme des télécommunications.

Les échantillons étudiés ont été élaborés selon le principe du procédé sol-gel à l'aide d'un appareil conçu est monté au laboratoire de cristallographie. Les films minces du polystyrène ont été obtenus par la technique du spin-coating alors que ceux de la silice par la technique du dip-coating.

Le dopage des films est réalisé lors de l'élaboration par des cristallites de ZnO obtenues préalablement par broyage mécanique. La bonne maîtrise des conditions d'élaboration et le recuit subi par les échantillons ont permis d'obtenir des films de bonne qualité.

Les films minces élaborés ont subi une première caractérisation structurale par diffraction des RX, par spectroscopie Raman et par Spectroscopie Infrarouge.

La diffraction des RX a montré l'incorporation de cristallites du semi-conducteur ZnO dans les films du polystyrène et de la silice par l'apparition sur les spectres de pics de diffraction propres aux cristallites de dopage. Dans le cas des films du polystyrène l'allure des spectres permet de déduire l'orientation aléatoire des cristallites, leur concentration relativement importante et leur bonne qualité cristalline. Par contre dans le cas des films de la silice, l'absence de pics relatifs aux cristallites de ZnO est due à leur faible quantité vu la très faible épaisseur de la couche de silice.

Les spectres Raman et infrarouge ont confirmé le résultat de la diffraction des RX sur l'incorporation des cristallites de ZnO dans les films élaborés en faisant apparaître des pics correspondant aux modes de vibration du réseau cristallin du semi-conducteur de dopage ZnO.

Les spectres de l'absorption optique ont mis en évidence l'apparition d'un bord d'absorption décalé vers les courtes longueurs d'onde par rapport à celui du semi-conducteur de dopage à l'état massif et vers les grandes longueurs d'onde par rapport à celui des matrices hôtes. Ce décalage est dû à la présence des cristallites de ZnO. Ce résultat confirme l'hypothèse de l'incorporation des cristallites de dopage dans les matrices hôtes et met en évidence les propriétés de l'absorption optique des échantillons élaborés.

L'estimation de la taille des cristallites du semi-conducteur de dopage, en utilisant le modèle de la masse effective, a donné des valeurs des rayons moyens des cristallites de l'ordre de quelques nanomètres.

Les spectres de photoluminescence, à température ambiante réalisés à partir des échantillons élaborés ont permis d'observer des bandes de luminescence intenses situées dans le domaine UV-Visible. Parmi ces bandes il y a celle due aux cristallites du semi-conducteur ZnO de dopage.

La luminescence observée permet d'espérer une éventuelle application pratique pour nos échantillons.

Références Bibliographiques

- [01] S. Pons, thèse de thèse de doctorat d'état, Université Joseph Fourier, Grenoble I (2002).
- [02] A. Alivisatos, Science 271(5251), 933 (1996).
- [03] <http://www.cheminst.ca/ncw/articles/findex.html>.
- [04] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, Saunders College Publishing: Fort Worth (1976).
- [05] Jan Frederik Suyver. Synthesis, Spectroscopy and Simulation of doped Nanocrystals.(2003).
- [06] J. M. Ziman, Theory of Solids, Cambridge University Press: Cambridge (1972)
- [07] B. Henderson and G. F. Imbusch, Oxford, page 27 (1989).
- [08] C. F. Klingshirn, Semiconductor Optics, Springer: Berlin (1995).
- [09] L. Brus, J. Phys. Chem. 90, 2555 (1986).
- [10] Sylvie Fuy, these doctorat d'état, L'Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne (2003).
- [11] M. Matsumura, Renato, P. Camata, Thin Solid Films 476 (2005).
- [12] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, T. Steiner, Prog. Mater. Sci. 50, 293 (2005).
- [13] X. Wang, Y. Ding, C. J. Summers, Z. L. Wang, J. Phys. Chem. B 108, 8773 (2004).
- [14] M. Catti, Y. Noel, and R. Dovesi, J. Phys. Chem. Solids 64, 2183 (2003).
- [15] A R. Hutson, Phys. Rev. Lett. 4, 505 (1960).
- [16] A. D. Corso, M. Posternak, R. Resta, and A. Balderschi, Phys. Rev. B 50, 10715 (1994).
- [17] Z. L. Wang, X. Y. Kong, Y. Ding, P. Gao, W. L. Hughes, R. Yang, and Y. Zhang, Adv. Funct. Mater. 14, 943 (2004).
- [18] X. Y. Kong, Z. L. Wang, Nano. Lett. 3, 1625 (2003).
- [19] M. H. Zhao, Z. L. Wang, and S. X. Mao, Nano Lett. 4, 587 (2004).
- [20] Z. Fan, and J. G. Lu, Appl. Phys. Lett. 86, 03211 (2005).
- [21] F. M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, T. Sugihara, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Koinuma, H. Ohno, M. Kawasaki, Physica E 21, 911 (2004).
- [22] P. Chang, Z. Fan, W. Tseng, D. Wang, W. Chiou, J. Hong, J. G. Lu, Chem. Mater. 16, 5133 (2004).
- [23] W. I. Park, J. S. Kim, G.-C. Yi, M. H. Bae, H.-J. Lee, Appl. Phys. Lett. 85, 5052 (2004).
- [24] P. Chang, Z. Fan, W. Tseng, D. Wang, W. Chiou, J. Hong, J. G. Lu, Chem. Mater. 16, 5133 (2004).
- [25] P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, R. He, H. J. Choi, Adv. Mater. 12, 323 (2002).

- [26] H. T. Ng, B. Chen, J. Li, J. Han, M. Meyyappan, Appl. Phys. Lett. 82, 2023 (2003).
- [27] W. Lee, M.-C. Jeong, and J.-M. Myoung, Nanotechnology 15, 1441 (2004).
- [28] W.I. Park, Y.H. Jun, S.W. Jung, and G. Yi, Appl. Phys. Lett. 82, 964 (2003).
- [29] X. Wang, Y. Ding, C. J. Summers, Z. L. Wang, J. Phys. Chem. B 108, 8773 (2004).
- [30] Y. Li, G. S. Cheng, and L. D. Zhang, J. Mater. Res. 15, 2305 (2000).
- [31] B. B. Lakshmi, P. K. Dorhout, and C. R. Martin, Chem. Mater. 9, 857 (1997).
- [32] Z. Miao, D. Xu, J. Ouyang, G. Guo, X. Zhao, and Y. Tang, Nano Lett. 2, 717 (2002).
- [33] P. Leebver, T. Richard, J. Allegre, H. Mathieu, A. Pradel, J.L. Marc, L. Boudes, W. Granier and M. Ribes, Sol-Gel Optics III 2288, 163 (1994).
- [34] G. Hodes, A. Albu Yaron, F. Decker and P. Motisuke, Phys. Rev. B 36, 4215 (1987).
- [35] F. Grieser, D.N. Furlong, D. Scoberg, I. Ichinose, N. Kimuzuka and T. Kunitake, J. Chem. Soc, Faraday Trans. 88, 2207 (1992).
- [36] S.A. Gurevich, A.I. Ekimov, I.A. Kudryavtsev, A.V. Osinskii, V.I. Skopina and D.I. Chepik, Soviet Phys. Semicond. 26, 57 (1992).
- [37] P.A. Bianconi, J. Lin, and A.R. Strzelceki, Nature 349, 11261 (1990).
- [38] N. Herron, A. Suna and Y. Wang, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 15, 2329 (1992).
- [39] D.B. Tran Tohai, Y.Z. Hu and S.W. Koch, Phys. Rev. B 42, 11261 (1990).
- [40] P.A. Bianconi, J. Lin, and A.R. Strzelecki, Nature 349, 313 (1991).
- [41] Y. Wang and N. Herron, Phys. Rev. B 42, 7253 (1990).
- [42] T. Turk, U. Resch, M.A. Fox and A. Vogler, J. Phys. Chem. 96, 3818 (1992).
- [43] Y. Wang and N. Herron, Chem. Phys. 91, 257 (1987).
- [44] G.D. Stucky and J.E. Macdougall, Science 247, 669 (1990).
- [45] Y. Wang, A. Suna, W. Mahler and R. Kasowski, J. Chem. Phys. 87, 7315 (1987).
- [46] N. Kakuta, M. White, A. Campion, A.J. Bard, M.A. Fox and S.E. Webber, Phys. Chem. 89, 42 (1985).
- [47] B. Mandelbrot, *The fractal geometry of nature*, San Francisco: Freeman (1982).
- [48] L. Sbanhel, M. Haase H. Wellel and A.J. Heiglein, Am. Chem. Soc. 109, 569 (1987).
- [49] J. Kuczkzynski and J.K. Thomas, J. Phys. 89, 2722 (1985).
- [50] Y. Wang A. Lecomte, SPIE Sol Gel Optics II 1, 758 (1992).
- [51] C. Janot et B. Ilschner, *Materiaux émergents*, Traité des matériaux Vol, 19, presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, (2001).
- [52] T.J. Pinnavia et G.W. Beall, *polymer-clay nanocomposites*, (2000).

- [53] www.unifr.ch/physics/mm/proj/coll_nanohybr.html.
- [54] C. Brinker and G. Scherrer, Sol-gel science, San Diego: Academic Press, (1989).
- [55] L. Klein, ed., Sol-gel optics, Boston: Kluwer Academic, (1994).
- [56] http://www/gencoa_com-tech-images-cluster4_jpg.htm.
- [57] D. Avnir, D. Levy, and R. Reisfeld, J. Phys. Chem., vol. 88, pp. 5956-5959, (1984).
- [58] H. T. Lin, E. Bescher, J. Mackenzie, H. Dai, and O. Stafsudd, J. Mater. Sc., vol. 27, pp. 5523-5528, (1992).
- [59] M. Rahn and T. King, Appl. Opt., vol. 34, pp. 8260-8271, (1995).
- [60] B. Schaudel, C. Guermeur, C. Sanchez, K. Nakatani, and J. Delaire, J. Mater. Chem., vol. 7, pp. 61-65, (1997).
- [61] B. Darracq, M. Canva, F. Chaput, J.-P. Boilot, D. Riehl, Y. Lévy, and A. Brun, Appl. Phys. Lett., vol. 70, pp. 292-294, (1997).
- [62] R. Syms and A. Holmes, J. Non-Crystalline Solids, vol. 170(3), pp. 223-233, (1994).
- [63] Y. Sorek, R. Reisfeld, I. Finkelson, and S. Ruschin, Appl. Phys. Lett., vol. 63, pp. 3356-3358, (1993).
- [64] P. Innocenzi, A. Martucci, M. Gugliemi, L. Armelao, S. Pelli, and G. Battaglin, J. Non-Crystalline Solids, vol. 259, pp. 182-90, (1999).
- [65] P. Coudray, J. Chisham, A. Malek-Tabrizi, C.-Y. Li, M. P. Andrews, N. Peyghambarian, and S. Najafi, Opt. Comm., vol. 128, pp. 19-23, (1996).
- [66] C. Y. Li, J. Chisham, M. P. Andrews, S. Najafi, J. Mackenzie, and N. Peyghambarian, Electronics Lett., vol. 31, pp. 271-272, (1995).
- [67] M. Fardad, T. Touam, P. Meshkinfam, R. Sara, X. Du, M. P. Andrews, and S. Najafi, Electronics Lett., vol. 33, pp. 1069-1070, (1997).
- [68] E. Toussaere, J. Zyss, P. Griesmar, and C. Sanchez, Nonlinear Optics, vol. 1, pp. 349-354, (1991).
- [69] L. Kador, R. Fischer, D. Haarer, R. Kasemann, S. Brück, H. Schmidt, and H. Dürr, Adv. Mater., vol. 5(4), pp. 270-273, (1993).
- [70] J. Boucle, Thèse de doctorat, Université du Maine (2004).
- [71] P. Gastaldo, thèse de doctorat, Grenoble (1999)
- [72] M. Langlet, D. Walz, P. Marage, J.C. Joubert, Thin Solid Films 238, 218 (1994)
- [73] www.efm.leeds.ac.uk/www/industry/casestudy1.html
- [74] B. Soffer and B. McFarland : Applied Physics Letters 10 : 266 (1967).

- [75] Y. Oki, S. Miyamoto, M. Maeda and N. Vasa : Optics Letters 27 (14) : 1220–1222 (2002).
- [76] A.P Alivisatos, J. of Chem. Phys. 100, 13226 (1996)
- [77] <http://www.pslc.ws/french/styrene.htm#syn>
- [78] J.H. Lee, B.O. Park, Mater. Sci. Eng. B 106 242. (2004).
- [79] W.W. Flack, D.S. Soog, A. T. Bell, D.W. Hess, J.Appl. Phys. 56(4) 1199 (1984).
- [80] D.E. Bornside, C.W. Macosko, L.E. Seriven, Spin-coating : one-dimensional model , J. Appl. Phys. 66(11) 5185 (1989).
- [81] C.B. Walsh, E.I. Franses, Thin Solid Films 429, 71 (2003).
- [82] <http://www.cheminst.ca/ncw/articles/findex.html>.
- [83] J.P. Perez, R. Carles, R. Flekinger, 2nd Ed, Masson, paris (1996).
- [84] F. Paille, thèse de doctorat, Lyon (1997).
- [85] J. Livage, M. Henry, and C. Sanchez. Progr. in Sol. State Chem., 18 :259, (1988).
- [86] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, and F. Babonneau. J. Non-Cryst. Sol., 100 :65, (1988).
- [87] G. Winter. J. Oil and Color Chemist's Association, 34 :30, (1953).
- [88] E. Bistan and I. Gomory. Chem. Zvesti, 10 :91, (1956).
- [89] R. C. Mehrotra. J. Non-Cryst. Solids, 100 :15, (1988).
- [90] D. C. Bartley and W. Wardlaw. Nature, 165 :75, (1950).
- [91] G. Montchartre. Patent. L'actualité chimique, (1984).
- [92] M.V.Artemyev, V.Sperling, U.Woggon, J. Crystal Growth 184/185, 374 (1998).
- [93] G. Enrico, thèse doctorat, (2004).
- [94] B.E. Warren, X-ray Diffraction, Addison-Wesley, Massachusetts (1969).
- [95] E.A. Meulenkamp, J. Phys. Chem. B 102, 5566 (1998).
- [96] L. Spanhel and M.A. Anderson, J. Am. Chem. Soc. **113**, 2826 (1991).
- [97] G. Redmond, A. O'Keeffe, C. Burgess, C. MacHale and D. Fitzmaurice, J. Phys. Chem. **97**, 11081 (1993).
- [98] I. Yu, J. Phys. Chem. Solids **57**, 373 (1996).
- [99] V. Noack and A. Eychmüller, Chem. Mater. **14**, 1411 (2002).
- [100] V.V. Siva Kumar , F. Singh, Amit Kumar, D.K. Avasthi, B 244 91–94 (2006).
- [101] M. Bouguerra, M. Samah, M.A. Belkhir, A. Chergui, L. Gerbous, G. Nouet, D. Chateigner , R. Madelon. Chemical Physics Letters, (2006).
- [102] C.A. Arguello, D.L. Rousseau, S.P.S. Porto, Phys. Rev. **181**.1351 (1969).
- [103] V.V. Ursaki, I.M. Tiginyanu, V.V. Zalamai, E.V. Rusu, G.A. Emelchenko, V.M.

- Masalov, E.N. Samarov, Phys. Rev. B 70 155204 (2004).
- [104] D.B. Murray and L. Saviot, , Phys. Rev. B 69 (2004).
- [105] S. J. Jun, S. Kim, and J.-H. Han, J. Kor. Ceram. Soc. 35[3] 209 (1998).
- [106] A.C. Tas, P.J. Majewski, and F. Aldinger, J. Am. Ceram. Soc. 83[12] 2954 (2000).
- [107] D.V. Tsu, G. Lucovsky, B.N. Davidson, Phys. Rev. B 40 1795 (1998).
- [108] A.E. Jiminez-Gonzalez, J.E. Sota Urueta, R. Suanez Parra, J. Cryst. Growth 192, 430 (1998).
- [109] S.Carayon. (2005).
- [110] B. V. Zhuk, V. N. Khamylov, B. S. Kaverin, et al. : Poverkhnost 7 : 112-120 (1982).
- [111] C. S. Hong, H. H. Park, S.J. Wang, J. Moon, Simon Fraser University, Burnaby, BC, Canada V5A 1S6 (2006).
- [112] W.Y. Liang, A.D. Yoffe, Phys. Rev. Lett. 20, 59 (1968).
- [113] K.K. Nada,S.N. Sarangi,S.Mohanty,S.N. Sahu,Thin Solid Films,322,21(1998)
- [114] Y. Kayanuma : Physique Review B 38 : 9797 (1988).
- [115] S.A. Studenikin, N. Golero, M. Cocivera, J. Appl. Phys. 84 2287 (1998).
- [116] P.Lefebver, P.Christol, H.Mathieu, Superlattices and Microstructures, Vol.17, No. 1 (1995).
- [117] T. Hirai, Y. Harada, S. Hashimoto, T. Itoh, N. Ohno, J. Lumin. 112-196 (2005).
- [118] H.J. Chang, C.Z. Lu, Y. Wang, C.-S. Son, S.-I. Kim, Y.-H. Kim, I.- H. Choi, J. Korean Phys. Soc. 45 (4), 959 (2004).
- [119] M. Shim, P. Guyot-Sionnest, J. Am. Chem. Soc. 123, 11651 (2001).
- [120] S. Mahmuni, K. Borgohain, B.S. Bendre, J. Appl. Phys. 85 (5) 2861 (1999).
- [121] W.S. Shi, O. Agyeman, C.N. Xu, J. Appl. Phys. 91, 5640 (2002).
- [122] Bixia Lin, Zhuxi Fu, Yunbo Jia, Appl. Phys. Lett. 79, 943 (2001).
- [123] G.H. Lee, Solid State Commun. 128, 351 (2003).

Chapitre I

***Aperçu sur les propriétés des
nanomatériaux à base de
semiconducteurs***

Chapitre II

***Elaboration des Matériaux
étudiés***

Chapitre III

**Caractérisation structurale
des nanocristaux de ZnO**

Chapitre IV

**Caractérisation optique des
Nanocristaux de ZnO**

Conclusion Générale

Sommaire

Références

Introduction Générale

Résumé

Elaboration et caractérisation des nanocristaux du semi-conducteur à grand gap ZnO dispersés dans deux matrices : Le polymère polystyrène et la silice SiO₂.

L'objectif de ce travail est de maîtriser les différents paramètres de la méthode d'élaboration selon le procédé sol-gel et d'arriver à produire des matériaux composites constitués par des nanocristaux du semi-conducteur à grand gap ZnO dispersés dans une matrice (organique ou inorganique) amorphe. Les nanomatériaux sont très étudiés ces derniers temps car ils présentent des propriétés physiques inhabituelles et particulièrement les nanocristaux des semi-conducteurs à grand gap qui présentent des propriétés optiques très intéressantes. Pour étudier les propriétés de ces nanomatériaux, des milieux supports sont indispensables. Ces milieux sont choisis pour leur transparence dans le domaine de l'activité optique du semi-conducteur étudié et pour leur aptitude à contenir en suspension des nanocristallites du semi-conducteur en question. Ce type de matériaux peut prétendre à des applications dans divers domaines tel que l'optoélectronique et les télécommunications.

Les échantillons des matériaux étudiés ont été élaborés à l'aide d'un appareil conçu et réalisé au laboratoire. Les échantillons sous forme de films minces ont été obtenus par la technique spin-coating pour le polymère polystyrène et par la technique dip-coating pour la silice SiO₂. Lors de l'élaboration, ces deux matrices ont été dopées par des cristallites du semi-conducteur ZnO. Les caractérisations structurales par diffraction des rayons X, spectroscopie Raman et spectroscopie infrarouge ont toutes confirmé la présence des nanocristallites de ZnO dans les films minces du polystyrène et de la silice.

Les caractérisations optiques par la mesure de l'absorption optique et la photoluminescence montrent bien que les échantillons élaborés manifestent une activité optique dans le domaine proche de l'ultraviolet et nous renseignent sur une légère dispersion de la taille des cristallites de ZnO. La taille moyenne des cristallites de ZnO dispersés dans les deux matrices a été estimée à quelques nanomètres. Les résultats optiques obtenus sont légèrement différents de ceux trouvés par d'autres travaux pour d'autres matrices vu que les propriétés optiques dépendent aussi de la nature de l'interaction entre la cristallite du semi-conducteur et la matrice hôte.

Mots clés : Sol-gel, Nanocristaux, Semi-conducteur ZnO, Polystyrène, Silice, Absorption Optique, Photoluminescence.

Abstract

Elaboration and characterization of nanocrystals of ZnO semiconductors with large gap dispersed in two matrix: the polymer polystyrene and silica SiO₂

the objective of this work is to study the Sol-Gel method to produce composite materials from ZnO semiconductor nanocrystals with large gap dispersed in a (organic or inorganic) amorphous matrix. The Nanomaterials very studied because they have practically physical properties, particularly semiconductors nanocrystals with large witch present interesting optical properties. For study the properties of nanocrystals the supports mediums are essential. These mediums are selected for their transparent in the domain of the optical activity of the studied semiconductor. This type of material are used in various fields such as optoelectronics and telecommunications. The samples were elaborated using apparatus produced at the laboratory. The samples in the form of thin films were obtained by the spin-coating technical for the polymer polystyrene and by the dip-coating technical for Silica SiO₂. During the elaboration these two matrixes were doped by ZnO semiconductor nanocrystals. The structural characterizations by diffraction of the X-ray, Raman Spectroscopy and Infra-red spectroscopy confirmed the presence of the ZnO nanocrystals in thin films of polystyrene and silica.

The optical characterization by the measurement of optical absorption and the photoluminescence shows well that the elaborate samples present an optical activity in the field close to the ultraviole and to inform us about a light dispersion of the size of ZnO crystals. The average size of the ZnO crystals dispersed in the two matrixs was estimated at some nanometers.

The optical results obtained are slightly different from those found by other researchers for other matrixes considering the optical properties also depend on the nature of the interaction between the semiconductor nanocrystals and hôte matrix.

Key words: Sol- Gel, Nanocrystals, ZnO Semiconductors, Polystyrene, Silica, Optical Absorption and Photoluminescence.

ملخص

تحضير و دراسة النانوبلورات أنصاف النواقل ذات النطاق الكبير الموزعة في الوسطين : المماكبات البوليسستيران و أكسيد السيليسيوم

الهدف من هذا العمل هو دراسة و تحضير عينات بواسطة طريقة *Sol-gel*، و للحصول على مواد مركبة انطلاقا من النانوبلورات أنصاف النواقل ذات النطاق الكبير المزروعة في أوساط لابلورية عضوية أو غير عضوية. في الفترة الأخيرة كان التوجه كبير نحو دراسة النانوبلورات لتمييزها بخصائص ضوئية مهمة . لدراسة خصائص النانولورات نحتاج إلى أوساط ذات شفافية في مجال النشاط الضوئي لأنصاف النواقل.

يستعمل هذا النوع من المواد في مجالات مختلفة منها الكهروضوئية و الاتصالات . قمنا بتحضير العينات المدروسة بواسطة جهاز تم تصميمه وانجازه في المخبر. استعملنا تقنية *Spin-Goating* لتحضير البوليسستيران وليستيران و تقنية *Dip-Coating* بالنسبة SiO_2 ، خلال عملية التحضير طعم الوسطين بالنانوبلورات أنصاف النواقل ZnO

الدراسة البنيوية بواسطة انعراج الأشعة X و المطيافية *Raman* و تحت الحمراء أكدت تواجد النانوبلورات داخل الوسطين. بينت الدراسة الضوئية للعينات المحضرة نشاطا ضوئيا قريبا من المجال الفوق بنفسجي ، هذه النتائج كانت مختلفة نوعا ما عما تحصل عليه الباحثون ذلك لان الخصائص الضوئية تتعلق طبيعة التفاعل بين النانوبلورات أنصاف النواقل و الوسط المنتشرة فيه.

الكلمات المفتاحية : *Sol-Gel*، النانوبلورات، أنصاف النواقل ZnO ، بوليسستيران، أكسيد السيليسيوم، امتصاص الضوئي و الانبعاث الضوئي.