

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

UNIVERSITE MENTOURI – CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :
Série :.....

MEMOIR :

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE

OPTION

CRISTALLOGRAPHIE

THEME

*Etude des propriétés optiques des nanocristaux du semi-conducteur CdS
dispersés dans
des films minces du polymère polystyrène et de la silice SiO₂*

PAR

HARIECHE BARKAHOUM

SOUTENU LE / 14 / 11 / 2006

Devant le jury :

Président :	B. BOUDINE	M.C	UNIV. MENTOURI
Rapporteur :	M. SEBAIS	Prof	UNIV. MENTOURI
Examineurs :	A. KARAALI	M.C	UNIV. MENTOURI
	O. HALIMI	M.C	UNIV. MENTOURI

Remerciements

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

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur B. BOUDINE, maître de conférence à l'université Mentouri Constantine, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de soutenance de ce mémoire mais aussi de son aide précieuse.

Mes sincères remerciements sont adressés à Mme O. HALIMI, maître de conférence à l'université Mentouri Constantine, pour avoir accepté de juger mon travail.

Je tiens à remercier également A. KARAALI, maître de conférence à l'université Mentouri Constantine, d'avoir accepté de juger mon travail.

J'aimerais témoigner toute ma sympathie envers les personnes avec lesquelles j'ai réalisé ce travail : Mr A. CHAIB pour son aide et leurs conseils qu'ils m'ont prodigués le long de la réalisation de ce travail, mes camarades de laboratoire B. TROUDI et A. AKSAS.

Par ailleurs je voudrais exprimer mes remerciements à tous les membres de l'équipe « propriétés optiques des cristaux du laboratoire de cristallographie » et surtout à A. BENSUICI, N. TOUKA, R. BOULEKRONE.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail au ma famille

Et A tous mes amis

Table des matières

<i>Introduction générale</i>	1
<i>I– Chapitre I Effet de taille sur les propriétés physiques des nanocristaux semiconducteurs</i>	3
<i>I-1 Introduction</i>	3
<i>I-2 Les semi-conducteurs II-VI</i>	3
<i>I-2-1 Sulfure de Cadmium</i>	4
<i>I-2-1-1 Structure cristalline</i>	4
<i>I-2-1-2 Structure de bandes du CdS</i>	5
<i>I-3 Effet de taille sur certaines propriétés physiques des semiconducteurs</i>	6
<i>I-3-1 Effet sur les propriétés structurales</i>	7
<i>I-3-1-1 Influence de la matrice hôte</i>	7
<i>I-3-1-2 Influence de la méthode de croissance</i>	8
<i>I-3-2 Effet de taille sur les propriétés électroniques</i>	8
<i>I-3-2-1 Le modèle du puits infini</i>	9
<i>I-3-2-2 Le modèle du puit fini</i>	12
<i>I-3-2-3 Le model empirique du pseudo-potentiel</i>	12
<i>I-3-3 Effet de taille sur les propriétés optiques des nanocristaux</i>	12
<i>I-3-3-1 L'absorption optique</i>	12
<i>I-3-3-2 photoluminescence des systèmes confinés</i>	14
<i>I-3-3-3 Production de la couleur</i>	14
<i>I-3-4 Effet de taille sur les propriétés thermiques</i>	15
<i>I-4 Les polymères</i>	16
<i>I-4-1 Définition</i>	16
<i>I-4-2 Synthèse</i>	16
<i>I-4-2-1 Polycondensation</i>	17
<i>I-4-2-2 Polymérisation en chaîne</i>	17
<i>I-4-3 Structure des polymères</i>	18
<i>I-4-3-1 Polymères linéaires</i>	18
<i>I-4-3-2 Polymères non linéaires</i>	19
<i>I-4-4 Les microstructures des polymères seuls (homopolymères)</i>	21
<i>I-4-4-1 Les polymères amorphes</i>	21

I-4-4-2 Les polymères semi-cristallins.....	22
I-4-5 Les propriétés des polymères.....	23
I-4-5-1 Propriétés thermiques	23
I-4-5-2 Propriétés mécaniques	24
I-4-5-3 Propriétés optiques.....	24
I-4-6 Les types des polymères.....	25
I-5 Conclusion.....	25
II–Chapitre II Elaboration des échantillons.....	26
II-1 Introduction	26
II-2 Les procédés de fabrication des nanomatériaux.....	26
II-2-1 Méthodes physiques.....	26
II-2-1-1 Méthode d'évaporation par étincelle électrique	26
II-2-1-2 Elaboration sous gaz neutre	27
II-2-2 Méthodes chimiques.....	28
II-2-2-1 Formation de nanoparticules par réaction en phase vapeur	28
II-2-2-2 Formation de nanoparticules par réaction en milieu liquide.....	28
II-2-2-3 Techniques sol-gel.....	29
II-2-2-4 Formation de nanoparticules par réaction en milieu solide	29
II-2-2-5 Elaboration par implantation ionique	29
II-2-3 Méthodes mécaniques	30
II-2-3-1 Le broyage mécanique	30
II-2-3-2 La mécanosynthèse.....	30
II-3 Les matrices hôtes	31
II-3-1 Les polymères organiques	31
II-3-2 Les matrices sol-gel (matériaux à base minérale).....	34
II-3-2-1 Les précurseurs	36
II-3-2-2 Les réactions chimiques.....	37
II-3-2-3 Paramètres influençant la cinétique des réactions	38
II-4 Elaboration des échantillons.....	39
II-4-1 Elaboration de la poudre nanocristalline de CdS.....	39
II-4-2 Les techniques utilisées pour l'élaboration des échantillons.....	39
II-4-2-1 la technique Spin-coating (dépôt à la tournette).....	39

II-4-2-2	<i>La technique Dip-coating (trempage-tirage)</i>	41
II-4-3	<i>Elaboration des couches de polystyrène dopé par CdS</i>	42
II-4-3-1	<i>Nettoyage des substrats</i>	42
II-4-3-2	<i>La préparation de la solution de polystyrène</i>	43
II-4-3-3	<i>Dépôt des couches de polystyrène pur</i>	43
II-4-3-4	<i>Dopage de la solution par les nanocristaux de CdS</i>	44
II-4-3-5	<i>Dépôt des couches de polystyrène dopées par les cristallites de CdS</i>	44
II-4-4	<i>Elaboration des couches de la silice SiO₂ dopée par les cristallites CdS</i>	44
II-4-4-1	<i>La préparation de la solution de SiO₂</i>	44
II-4-4-2	<i>Dépôt des couches de SiO₂ pure</i>	45
II-4-4-3	<i>Le dépôt des couches de SiO₂ dopées par les cristallites de CdS</i>	45
II-5	<i>Conclusion</i>	45
III	<i>Chapitre III Caractérisation structurale</i>	46
III-1	<i>Introduction</i>	46
III-2	<i>Diffraction des RX sur la poudre nanocristalline de CdS utilisées pour le dopage</i>	46
III-3	<i>Caractérisation par DRX des échantillons élaborés</i>	48
III-3-1	<i>Caractérisation par diffraction des RX des films des matrices pures du polystyrène et de la silice</i>	48
III-3-2	<i>Caractérisation par diffraction des RX des échantillons dopés</i>	50
III-3-2-1	<i>Polystyrène dopé par des cristallites du CdS</i>	50
III-3-2-2	<i>Silice dopée par des cristallites de CdS</i>	52
III-3-3	<i>La spectroscopie RAMAN</i>	53
III-3-3-1	<i>Principe</i>	53
III-3-3-2	<i>Caractérisation par spectroscopie Raman d'un film de polystyrène pur</i>	55
III-3-3-3	<i>Caractérisation d'un film du polystyrène dopé par les nanocristallites du CdS</i>	56
III-4	<i>Conclusion</i>	57
IV	<i>Chapitre IV Caractérisation optique</i>	58
IV-1	<i>Introduction</i>	58
IV-2	<i>Spectrophotomètre UV- visible</i>	58
IV-2-1	<i>Principe</i>	58

<i>IV-2-2 Caractérisation par absorption optique des échantillons élaborés.....</i>	<i>60</i>
<i>IV- 2-2-1 Le spectre de densité optique du polystyrène pur.....</i>	<i>60</i>
<i>IV- 2-2-2 Le spectre de densité optique d'un film de la silice pure.....</i>	<i>62</i>
<i>IV-2-2-3 Spectre de densité optique d'un film du polystyrène dopé par les cristallites du CdS.....</i>	<i>64</i>
<i>IV-2-2-4 Spectre de densité optique d'une couche de silice dopée par des nanocristaux de CdS.....</i>	<i>66</i>
<i>IV-2-3 Estimation de taille.....</i>	<i>69</i>
<i>IV-3 La photoluminescence.....</i>	<i>69</i>
<i>IV-3-1 Principe de la photoluminescence.....</i>	<i>70</i>
<i>IV-3-2 Caractérisation par photoluminescence des échantillons.....</i>	<i>71</i>
<i>IV-3-2-1 Spectre des nanocristaux de CdS dispersés dans un film du polystyrène.....</i>	<i>71</i>
<i>IV-3-2-2 Spectre des nanocristaux de CdS inclus dans une couche de silice.....</i>	<i>73</i>
<i>IV-4 Conclusion.....</i>	<i>75</i>
<i>Conclusion generale.....</i>	<i>76</i>
<i>Références Bibliographiques.....</i>	<i>77</i>

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Depuis quelques années, un fort engouement s'est développé pour tout ce qui touche aux "nanotechnologies". Historiquement, c'est lors d'un discours devant l'assemblée de l'*American Physical Society* en décembre 1959 que le physicien **Richard Feynmann** a posé les jalons de ce qui était selon lui la prochaine révolution en physique, à savoir, la possibilité de construire des objets atomes par atomes. [1]

Mais c'est à partir des années 90, que la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique connaît un progrès considérable grâce aux nouvelles méthodes de synthèse mises en œuvre, il est actuellement possible d'élaborer diverses architectures (atomiques ou moléculaires) présentant au moins une dimension nanométrique (nanostructures, nanotubes, nanoparticules...). L'intérêt croissant accordé à ce type de matériaux se justifie par le fait que ces derniers manifestent des propriétés physico-chimiques inhabituelles [2,3]. Cette particularité a conduit à de nombreuses applications pratiques et par conséquent a ouvert les portes d'un vaste domaine de recherche.

Les nanomatériaux semi-conducteurs sont parmi les plus convoités pour leurs propriétés électroniques mais surtout pour leurs propriétés optiques qui sont fortement influencées par la réduction importante de la taille. La très faible taille des cristallites semi-conductrices induit un confinement de l'énergie et par conséquent une augmentation et une discrétisation des niveaux d'énergie du gap du semi-conducteur nanocristallin. Ces modifications peuvent être ajustées par le contrôle de la taille des cristallites [Alivisatos96] et de la structure cristallographique.

La taille très petite des nanocristallites exige un certain support pour pouvoir les caractériser et étudier leurs propriétés. Différents types de supports ont déjà été utilisés tels que les substrats et les matrices solides amorphes ou cristallines [4]. La taille des nanocristallites est le facteur principal dans la détermination de leurs propriétés.

Cet effet est connu depuis bien longtemps ; mais il fallait attendre *Michael Faraday* qui, en 1856, fût le premier à étudier la dépendance entre la taille des particules et les propriétés physiques de la matière [5,6]. Plusieurs décennies plus tard, en 1926, la première expérience était publiée démontrant cette dépendance entre la taille et les propriétés fondamentales des matériaux et notamment pour les semi-conducteurs [7]. Il fût montré que l'absorption et l'émission du semi-conducteur CdS se déplaçaient vers les faibles longueurs d'onde pour des petits cristaux. Des hypothèses reposant sur l'effet du confinement de l'énergie dans des

volumes réduits ont été proposées pour expliquer les variations observées dans les propriétés des nanoparticules.

A cet effet de taille vient s'ajouter un effet de surface, car à l'échelle nanométrique le rapport surface sur volume devient très important et la contribution des effets de surface aux propriétés des nanoparticules devient considérable [8-12].

Pour le cas des nanoparticules dispersées dans des matrices l'interaction entre la nanoparticule et la matrice joue un rôle non négligeable dans la détermination des propriétés des nanomatériaux.

L'incorporation des cristallites de semi-conducteurs dans des matrices à larges bandes interdites tel que : les verres [13-15], le polystyrène [16-23] a permis de disposer de matériaux dont il était possible de contrôler l'absorption par la concentration et la taille des cristallites introduites. Dans ces nanocristallites, les quasi-particules telles les paires électron-trou, les excitons et les biexcitons se trouvent confinées dans les trois dimensions et paraissent devoir être le siège de non-linéarités géantes. Ces caractéristiques ont été utilisées pour élaborer des matériaux optoélectroniques dont les performances surpasseraient celles des systèmes électroniques disponibles à présent.

Le travail présenté dans ce mémoire a un caractère expérimental. Il consiste en l'élaboration de nanocristaux du semi-conducteur CdS dispersés dans des films minces du polystyrène et de la silice. Les matériaux ainsi obtenus sont soumis à une caractérisation structurale et optique pour mettre en évidence l'effet de la taille des cristallites et l'effet de l'influence de l'interaction matrice hôte - nanocristallites sur les propriétés optiques des échantillons élaborés.

Le premier chapitre du mémoire regroupe les résultats d'une recherche bibliographique mettant en évidence l'effet de taille sur les propriétés physiques des nanocristaux semi-conducteurs dispersés dans des matériaux composites.

Dans le deuxième chapitre est décrite la méthode sol-gel et ses deux techniques spin-coating et dip-coating utilisées pour l'élaboration des échantillons étudiés.

Les résultats des caractérisations structurales par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman des échantillons élaborés sont exposés dans le troisième chapitre

La caractérisation par l'absorption optique et par la photoluminescence fait l'objet du quatrième chapitre.

Le mémoire est terminé par une conclusion générale dans laquelle sont regroupés les principaux résultats obtenus.

CHAPITRE I

***EFFET DE TAILLE SUR LES
PROPRIETES PHYSIQUE DES
NANOCRISTAUX SEMICONDUCTEURS***

I-1 Introduction :

Les composés II-VI sont des semi-conducteurs à gap direct. Ils ont en général une bande interdite assez large avec un gap supérieur à 2 eV [24,25].

Ces caractéristiques font d'eux des matériaux adéquats pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans les régions proche-ultraviolet et visible du spectre de la lumière. Ces semi-conducteurs sont utilisés sous différentes formes tels que les couches et films minces des nanocristaux et nanocomposites, L'ensemble des propriétés physico-chimiques des nanomatériaux semi-conducteurs sont généralement affectés par le confinement énergétique induit par la taille nanométrique des cristallites. Les nanocristaux des semi-conducteurs II-VI manifestent un changement important de leurs propriétés lorsque leur taille se rapproche de celle des molécules [26,27]. Le semi-conducteur CdS, qui fait l'objet du présent travail, présente dans ce contexte un intérêt tout à fait remarquable vue la simplicité de sa synthèse et les bons résultats optique qui permet d'obtenir [28-31].

I-2 Les semi-conducteurs II-VI:

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association des atomes de la colonne II avec ceux de la colonne VI de la table périodique des éléments chimiques (Tableau I - 1) [32].

Tableau I – 1 : Extrait du tableau périodique des éléments chimiques.

(Colonnes II et VI en gras)

IA-B	IIA-B	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB
Li ^{Z=3}	Be⁴	B ⁵	C ⁶	N ⁷	O⁸	F ⁹
Na ¹¹	Mg¹²	Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S¹⁶	Cl ¹⁷
Cu ²⁹	Zn³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se³⁴	Br ³⁵
Ag ⁴⁷	Cd⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te⁵²	I ⁵³
Au ⁷⁹	Hg⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po⁸⁴	At ⁸⁵

Ces atomes ne possèdent que 2 électrons de valence sur leur dernière orbitale s contre 4 sur les orbitales s et p . La liaison II-VI résulte donc de l'hybridation sp³ des orbitales atomiques (liaison covalente) avec, en plus, une partie ionique non négligeable due à la différence de la nature chimique entre le cation (élément II) et l'anion (élément VI) très électronégatif [33].

I-2-1 Le sulfure de Cadmium :

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

Le sulfure de cadmium est un semiconducteur qui cristallise dans deux types de structures : La structure cubique zinc blende de la sphalérite (Fig. I-1) et la structure hexagonale de la wurtzite (Fig. I-2). Toutes les deux, se caractérisent par une disposition tétraédrique des atomes. La structure du type blende est une structure cubique à faces centrées (CFC) dont la maille primitive contient 4 cations (Cd^{2+}) et quatre anions (S^{2-}) [34]. Chaque espèce d'un constituant est entourée à égale distance par quatre atomes de l'autre constituant. L'ensemble définit un tétraèdre régulier dont les atomes occupent les sommets. La structure du CdS possède la symétrie du groupe d'espace $F43m$, pour la phase Sphalérite avec un paramètre de maille $a = 5.832$ (Å). Et pour la phase Wurtzite la symétrie du groupe d'espace hexagonal $P6_3mc$ avec les paramètres des maille $a = 4.135$ (Å) et $c = 6.74$ (Å).

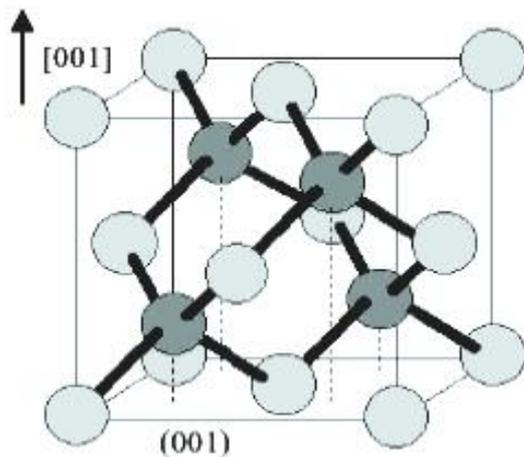


Fig. I-1 : Maille blende.

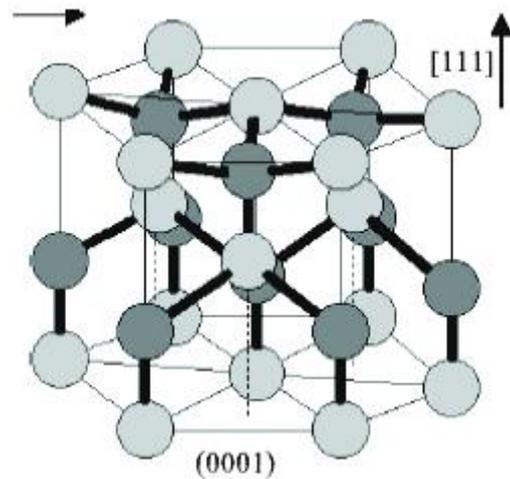


Fig. I-2 : Maille Wurtzite.

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

Le sulfure de cadmium CdS est un semiconducteur à gap direct dont l'énergie est $E_g = 2.5$ eV ($\lambda=496\text{nm}$) [35, 36]. La bande de valence de CdS est essentiellement constituée de la couche p du Sulfure (de configuration [Ne]. $3s^2.3p^6$) que complète les deux électrons de la couche s du Cadmium (de configuration [Kr]. $4d^{10}.5s^2$). La bande de conduction provient de l'orbitale s du Cadmium vidée de ses électrons. La bande de conduction est donc unique (de masse effective m_e^*), et peut être considérée comme parfaitement parabolique pour calculer les niveaux d'énergie électronique (Fig. I-3).

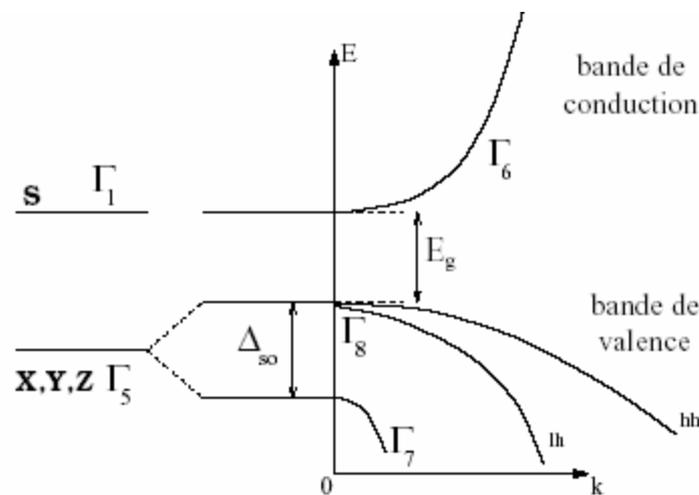


Fig. I-3 : Schéma près du centre de la zone de Brillouin en tenant compte du couplage spin-orbite

La structure cristalline et la structure électronique du CdS lui donne des propriétés spécifiques dont certaines sont regroupées dans le tableau I-2.

Tableau I-2 : Quelques propriétés physiques de Sulfure de Cadmium à 300°C

Propriétés	Structure de CdS	
	Zinc-blende	Wurtzite
Paramètres de maille (nm) [35]	$a_0 = 0.582$	$a_0 = 0.4135$ $c_0 = 0.664$
Densité (g/cm ³) [36]	4.87	4.82
Phase stable [35]		×
Gap Eg (e V) [35,36]	2.50	2.50
Point de fusion (°c) [35,36]		1750
Indice de réfraction [36]		2.506, 2.529
Constante diélectrique statique $\epsilon_{(0)}$ [37]	9.3	
Constante diélectrique optique $\epsilon_{(\infty)}$ [38]	6.3	
Masse effective de l'électron m_e^* [36]	0.19 m_0	
Masse effective du trou m_h^* [3]	0.8 m_0	
Rayon de Bohr (nm) [36]	3	

I-3 : Effet de taille sur certaines propriétés physiques des semi-conducteurs :

L'élaboration et la caractérisation des matériaux à l'échelle nanométrique suscitent, à l'heure actuelle, un intérêt considérable, en raison des propriétés nouvelles qu'ils peuvent présenter. De plus ces nanomatériaux possèdent de nombreuses applications technologiques potentielles dans diverses disciplines telles que la chimie, la physique, l'électronique, l'optique, la science des matériaux et les sciences biomédicales.

Plus récemment on s'est préoccupé à améliorer certaines propriétés des matériaux ou à développer des propriétés nouvelles, en raffinant leur structure (en volume et en surface) ou en incorporant des particules de taille nanométrique. La faible taille de ces nanoparticules permet par exemple:

- d'augmenter les surfaces d'échange et la réactivité, ce qui offre de nombreux avantages en terme de renforcement et d'efficacité.
- de leur conférer des propriétés optiques spécifiques car cette très faible taille est inférieure à la longueur d'onde de la lumière visible (380-780 nm).
- de rendre conducteur électrique des isolants par effet tunnel, c'est le cas par exemple des polymères chargés de nanoparticules métalliques.

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

1-3-1 Effet sur les propriétés structurales :

La majorité des nanocristaux possèdent une forme sphérique néanmoins ils peuvent présenter des faces marquées ou posséder une forme elliptique [39]. Dans d'autres cas, les nanocristallites peuvent développer des faces extérieures en leur donnant une forme prismatique ou octaédrique [40].

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

1-3-1-1 Influence de la matrice hôte :

La croissance des nanoparticules d'oxyde de fer dans des matrices polymères différentes dotées de groupes fonctionnels différents (polystyrène, poly(méthyl méthacrylate), bisphénol polycarbonate, poly(vinylidene di-fluorure) et polysulfone) montre que plus les nanoparticules avaient d'affinité avec la matrice polymère qui détermine la force des interactions durant leur croissance, plus leur taille étaient faibles et leur forme pyramidale. Alors que pour une affinité décroissante, les particules avaient des diamètres plus élevés et une forme sphérique(Fig. I-4) .

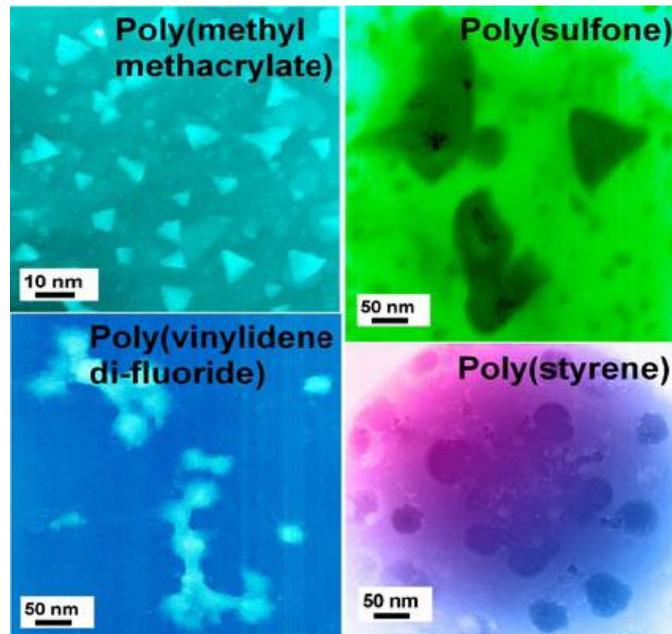


Fig. I -4 : Croissance des nanoparticules d'oxyde de fer contrôlée par les interactions avec les matrices-hôtes de polymères ayant des groupes fonctionnels différents. [41]

I-3-1-2 Influence de la méthode de croissance :

La méthode de croissance des nanoparticules est un des facteurs qui influe sur la morphologie et la structure de ces dernières. Par exemple, les nanocristaux de CdS synthétisé dans des colloïdes présentent une structure cubique type blende Zinc (groupe d'espace : F -43m, avec $a= 0.5818$ nm) dès les premiers stades de la croissance. Dans les stades ultérieurs ils sont stables dans la structure hexagonale de type wurtzite ($a=0.4136$ nm, et $c=0.6713$ nm). Pendant les étapes intermédiaires, les deux structures coexistent [42]. En utilisant la méthode des solutions colloïdes on obtient des nanocristaux sphériques par contre la méthode d'élaboration par micelle inverse favorise la formation des nanocristaux de forme triangulaire [43].

I-3-2 Effet de taille sur les propriétés électroniques :

Dans le cas des nanoparticules, lorsque la taille de la particule est du même ordre de grandeur que le rayon de Bohr de l'exciton (3nm. pour le CdS), le confinement des porteurs de charges se traduit par un déplacement des transitions électroniques vers les hautes énergies. Ceci peut être expliqué par l'évolution des niveaux électroniques de la particule avec la taille, et par un effet de confinement de l'exciton.

Les effets de confinement sur l'absorption des matériaux semi-conducteurs à gap direct avaient été annoncés en 1967, [44] mais ce fut seulement en 1982 que ces effets ont pu être observés expérimentalement. [45] Il est bien connu aujourd'hui que les nanocristaux de semi-conducteurs peuvent émettre de la lumière dans une large bande de couleur, dont la longueur d'onde dépend de leur taille. Ce phénomène est une conséquence directe de la mécanique quantique : les niveaux électroniques sont confinés dans un puit de potentiel dont la taille est proche des longueurs d'onde typiques des transitions électroniques. En diminuant suffisamment la taille des particules des semi-conducteurs, le seuil d'absorption est décalé vers les plus hautes énergies, la bande de gap devient plus large et la structure électronique est affectée.

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

I-3-2-1 Le modèle du puits infini :

Dans cette approximation, la particule est considérée sphérique, l'électron et le trou sont pris comme des particules indépendantes. Cela revient à résoudre le problème d'une particule dans un puit de potentiel infini. [46]. Une première évaluation de l'énergie d'excitation est donnée par la relation :

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

Où R est le rayon de la nanoparticule, m_e^* , et m_h^* , les masses effectives de l'électron et du trou. E_g est l'énergie séparant le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction (Gap) (Fig. I-5, 6). Des améliorations doivent être faites pour avoir des résultats se rapprochant de la réalité :

- Il faut tenir compte de l'énergie coulombienne d'interaction de l'électron et du trou (exciton) [47]; ceci mène donc à considérer un terme supplémentaire $V_c = -\frac{1.786}{e_{(o)}R}$ Où $e_{(o)}$ est la constante diélectrique statique du matériau.
- Il faut tenir compte de l'énergie de corrélation de la paire électron-trou [48]

$E_c = -0.248 E_{Ry}$ Où E_{Ry} est l'énergie effective de Rydberg : $E_{Ry} = \frac{2 m e^4 p^2}{h^2 e_{(o)}^2}$ où m est

la masse réduite $\left(\frac{1}{m} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)$ et e la charge élémentaire.

On obtient finalement :

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

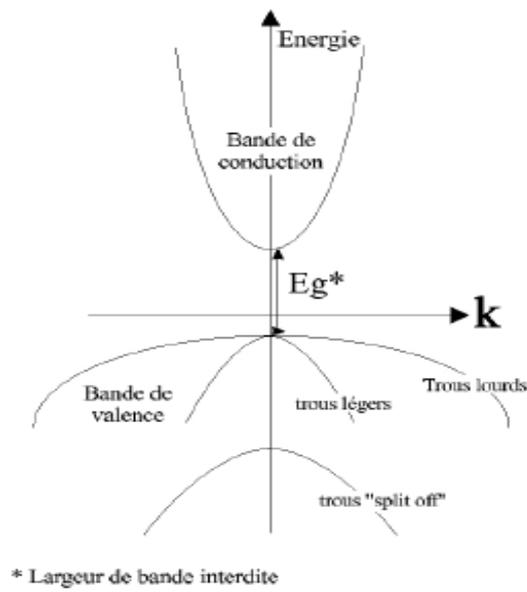


Fig. I-5 : Diagramme des Bandes d'énergie d'un semi-conducteur à transition directe de structure Zinc Blende autour du point G (centre de la première zone de Brillouin).

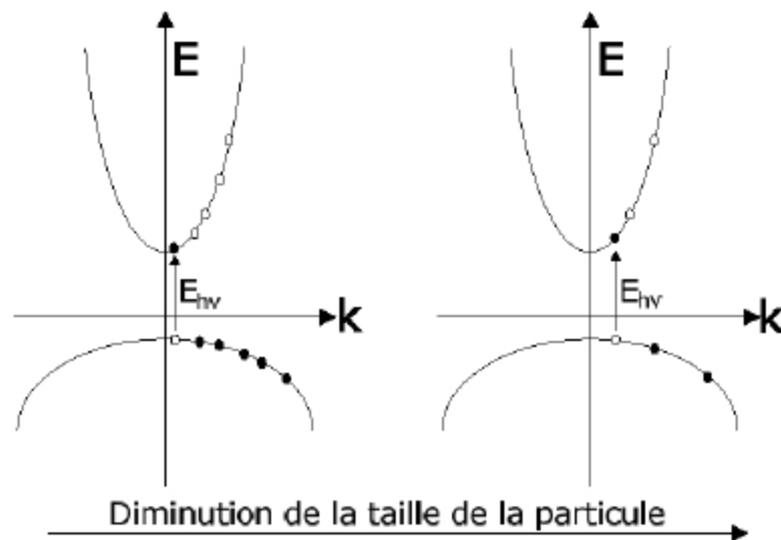


Fig. I-6 : Schéma récapitulatif de la discrétisation des niveaux lorsque la taille du Semiconducteur diminue. Les points indiquent les états quantiques accessibles.

I-3-2-2 Le modèle du puit fini :

Le modèle du puits de potentiel fini, décrit par Nosaka, [49] est une amélioration de celui du puits infini : on considère que la barrière de potentiel n'est plus infinie mais qu'elle est finie. Ceci améliore largement le modèle et les résultats sont en bon accord avec l'expérience.

I-3-2-3 Le modèle empirique du pseudo-potentiel :

Les énergies des états électroniques dans un cristal sont déterminées par l'équation de Schrödinger :

$$H y_{n,k}(r) = E_n(k) y_{n,k}(r) \quad \text{I-3} \quad [50]$$

Il est impossible de résoudre cette équation exactement pour un nombre d'atomes important. Plusieurs approximations sont donc nécessaires :

- Les électrons des orbitales internes sont fixés sur les noyaux pour obtenir des coeurs chargés.
- L'approximation de Born-Oppenheimer est imposée pour avoir les coeurs chargés sur des sites fixes de la maille (noyaux immobiles par rapport aux électrons).
- Chaque électron de valence se déplace indépendamment, dans le champ moyen créé par les coeurs fixes et les autres électrons de valence.

Avec cette approximation le potentiel exact du cristal est remplacé par un potentiel effectif (le pseudo-potentiel) $V_p(r)$ pour obtenir l'Hamiltonien.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_p(r) \quad \text{I-4}$$

Le pseudo-potentiel se calcule numériquement par plusieurs méthodes, sachant que la valeur de $V_p(r)$ dépend de la taille du cristal considéré.

I-3-3 Effet de taille sur les propriétés optiques des nanocristaux :**I-3-3-1 L'absorption optique :**

Dans certains semi-conducteurs, l'absorption optique est due à l'exciton (paire électron-trou liée).

Mais, si le rayon de Bohr effectif de l'exciton est plus grand que la taille de la particule, l'exciton est confiné (confinement quantique) dans la particule, et son énergie se trouve augmentée.

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

Les figures 7 et 8 montrent, par exemple, la variation du gap d'absorption pour différents semi-conducteurs en fonction de la taille des nanocristaux.

La modification des propriétés optiques avec la réduction de la dimension des particules a été également observée dans les nanométaux pour lesquels, le phénomène le plus marquant est la modification des bandes d'absorption (plasmons de surface) en fonction de la taille.[50]

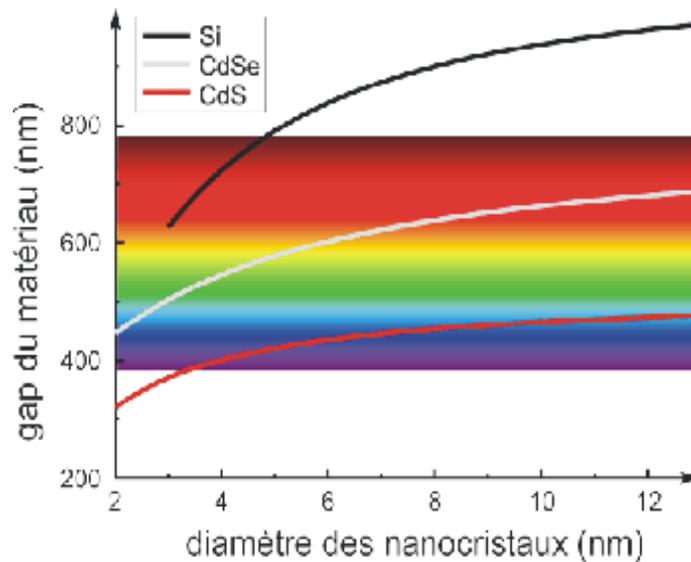


Fig. I-7 : Variation du gap optique pour différents semi-conducteurs en fonction de la taille des nanocristaux. [51]

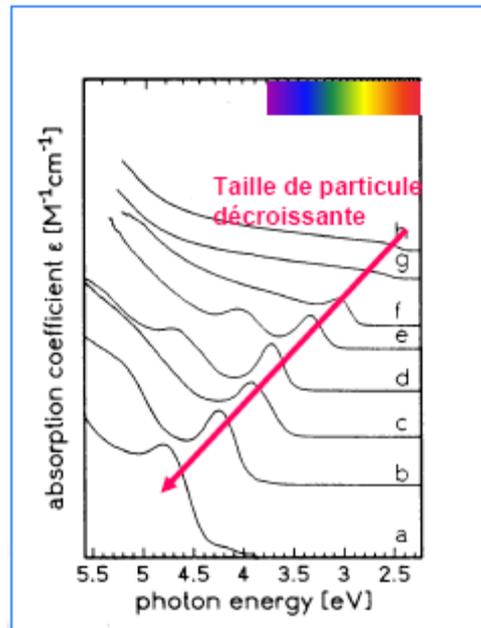


Fig. I-8 : Absorption optique pour différentes tailles de nanocristallites de CdSe [52]

I-3-3-2 photoluminescence des systèmes confinés :

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

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

I-3-3-3 Production de la couleur :

La couleur d'un matériau est pour l'essentiel, la conséquence des transitions entre bandes. Néanmoins il est possible de la modifier en jouant sur la contribution de la forme et de la taille des particules (Fig. I-9). En effet, un semiconducteur soumis à une excitation peut se désexciter en émettant par fluorescence des photons d'énergie égale au gap. Cette énergie dépend du

matériau semiconducteur 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.

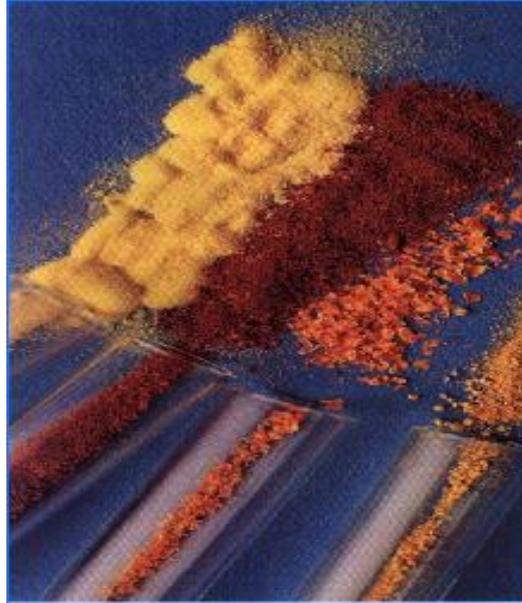


Fig. I-9: Série de nanocristaux de CdSe de différentes tailles [52].

I-3-4 Effet de taille sur les propriétés thermiques :

La température de fusion d'un matériau peut considérablement diminuer lorsqu'on passe de l'état massif à l'état nanométrique. Dans le cas du CdS dont la température de fusion est d'environ 1600°C, la température de fusion des nanocristaux du même matériau varient entre 1400° et 400° lorsque la taille des cristallites de CdS décroît de 5 à 1 nm [53,54].

Dans le cas du cuivre, l'effet de la taille nanométrique se traduit par un comportement super-élastique [55].

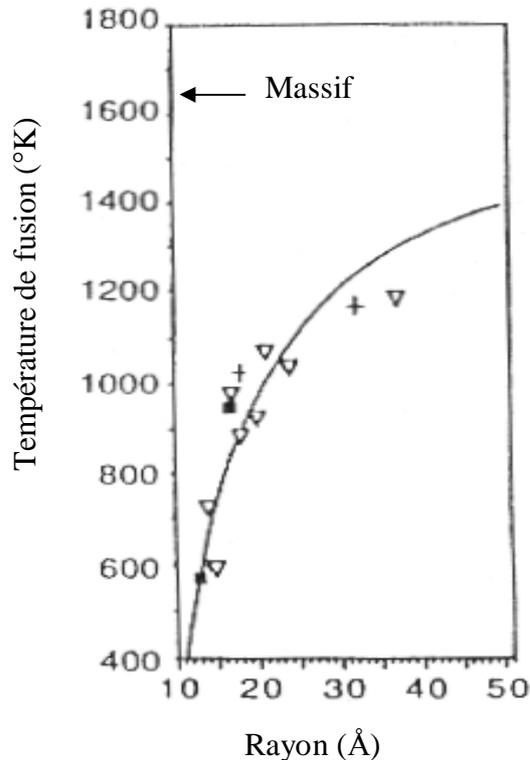


Fig. I-10 : Diminution de la température de fusion des nanocristaux CdS par rapport au cristal massif [53].

I-4 Les polymères :

I-4-1 Définition :

Les polymères sont des substances constituées de grandes molécules formées par la répétition d'un même motif composé d'un ou de plusieurs unités de base. Le nombre moyen de ces unités de base (monomères) dans les molécules finales (polymères) est le degré de polymérisation. Si ce degré de polymérisation est élevé on parle de hauts polymères, lorsqu'il est faible, le composé est une oligomère.

I-4-2 Synthèse :

Au sens large, le terme polymérisation désigne l'ensemble des procédés de formation de chaînes à partir de molécules plus petites (monomères).

Il existe deux types de polymérisation : la polycondensation et la polymérisation en chaîne

I-4-2-1 Polycondensation :

Au cours de la polycondensation, les monomères s'associent avec élimination simultanée d'atomes ou de groupes d'atomes. Les polymères polyesters et certains polyuréthanes sont des exemples typiques de polymères obtenus par polycondensation. [56] Dans ce cas, les réactions qui démarrent la polymérisation, appelées réaction d'initiation, sont de types ioniques. Par un choix judicieux du groupement ionique initiateur, on peut dans certains cas obtenir une réaction stéréospécifique, c'est-à-dire que la disposition des monomères dans le polymère n'est pas aléatoire, mais au contraire orientée. [57]

I-4-2-2 Polymérisation en chaîne :

Dans la polymérisation en chaîne, les monomères s'associent sans réaction d'élimination simultanée. C'est le procédé le plus utilisé dans l'industrie : le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, l'alcool polyvinylique et le polytétrafluoroéthylène (téflon) sont des exemples de polymères obtenus par polymérisation en chaîne. Comme toute réaction en chaîne, cette polymérisation comporte les étapes suivantes : l'amorçage (formation des centres actifs à partir du monomère) ; la propagation (croissance des chaînes de polymères par adition successives) ; la terminaison (destruction du centre actif et interruption de la croissance des chaînes) .La polymérisation peut être radicalaire, cationique ou anionique selon la nature de l'espèce active . Dans le cas des polymérisations radicalaires, l'amorçage s'effectue sous l'action de la chaleur, par irradiation ou par des molécules spécifiques. Les espèces actives sont des radicaux libres. Le polymère ainsi obtenu est dit actif Il a une structure totalement désorganisée, ou amorphe.

En 1983, a été découverte une nouvelle méthode de polymérisation par addition : la polymérisation par transfert de groupe, ou télomérisation. [58] Un groupe activant dans la molécule initiant le procédé établit une réaction de transfert aux extrémités des chaînes en croissance, et limite ainsi la longueur des chaînes. La télomérisation est par exemple utilisée pour synthétiser les plastiques acryliques.

Il existe quatre techniques principales de mise en œuvre des réactions de polymérisation : les polymérisations en solution, en masse, en suspension et en émulsion.

I-4-3 Structure des polymères :

I-4-3-1 Polymères linéaires :

Un polymère linéaire est un polymère dans lequel les molécules sont constituées de plus ou moins longues chaînes d'atomes. Cette chaîne est appelée chaîne principale. en général sur certains atomes de cette chaîne sont attachées de petites chaînes. Ces dernières sont appelées chaînes secondaires, et sont beaucoup plus courtes que la chaîne principale. Elles ont normalement quelques atomes, alors que la chaîne principale en a quelques centaines ou quelques milliers.



Fig. I-11: polymère linéaire fait d'atome de type "A "

Ces chaînes géantes à cause de leur taille et de leur forme se comportent d'une façon différente des petites molécules.

Il y a trois raisons à cela.

- Enchevêtrement des chaînes :

La plupart des polymères sont des polymères linéaires, c'est-à-dire que se sont des molécules dont les atomes sont reliés en une longue ligne pour former une immense chaîne.

La plupart du temps mais pas toujours, cette chaîne n'est pas raide et droite, mais elle est flexible. Elle tourne et se plie et finit par être emmêlée. De plus les chaînes s'emmêlent les unes aux autres et sont finalement toutes enchevêtrées. Les chaînes sont toutes emmêlées et il est difficile de les démêler. C'est ce qui rend les polymères si résistants dans des matériaux tels que les plastiques, les peintures, les élastomères et les composites.

- Addition des forces intermoléculaires :

Toutes les molécules, aussi bien les grosses que les petites, s'attirent les unes les autres grâce aux forces électrostatiques. Certaines molécules sont plus attirées les unes par les autres que d'autres. Les molécules polaires se fixent mieux ensemble que les molécules non polaires. Par exemple, l'eau et le méthane ont des masses moléculaires à peu près identiques.

Les forces intermoléculaires agissent sur les polymères comme sur les petites molécules. Mais avec les polymères ces forces sont très complexes. Plus la molécule est grosse plus elle exerce une force intermoléculaire forte.

Même les faibles forces de Van der Waals entrent en jeu et sont suffisantes pour lier solidement différentes chaînes de polymères. C'est une autre raison pour laquelle les polymères peuvent être des matériaux très résistants

1-4-3-2 Polymères non linéaires :

Beaucoup de polymères sont construits de façon que leurs molécules soient constitués de plusieurs milliers d'atomes arrangés en une chaîne linéaire mais ce n'est pas le cas de tous les polymères . Il existe de nombreux autres arrangements tels que Polymères ramifiés et les Polymères tridimensionnels.

- Polymères ramifiés :

Parfois des chaînes d'une longueur d'onde comparable à la chaîne principale sont attachées à cette chaîne principale. On appelle cela un polymère ramifié. Certains polymères, comme le polyéthylène, existe sous forme linéaire et sous forme ramifiée.

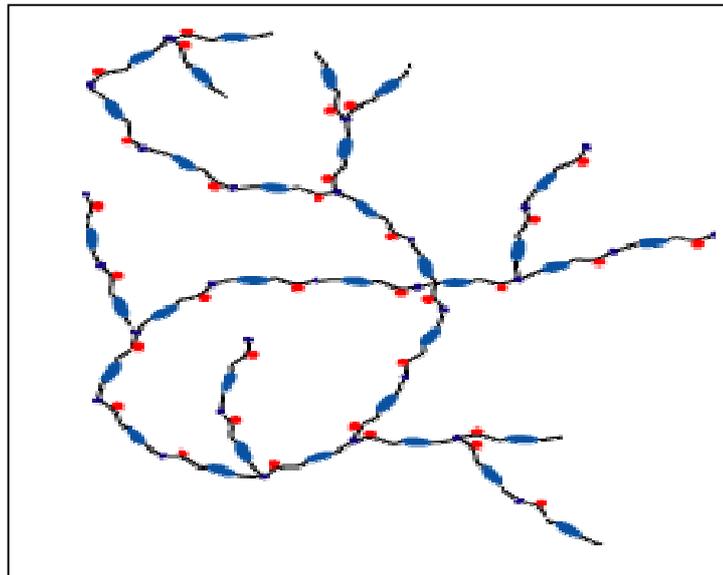


Fig. I-12: Schéma d'une macromolécule ramifiée [59].

Quelque fois les deux extrémités des ramifications sont attachées aux chaînes principales des molécules différentes. Si suffisamment de chaînes secondaires sont attachées aux bouts il peut arriver que toutes les molécules d'un échantillon soient liées les unes aux autres en un gigantesque réseau. Quand cela se produit le polymère devient en fait une seule molécule, suffisamment grosse pour qu'elle soit prise entre les doigts. Ces polymères sont dits réticulés.

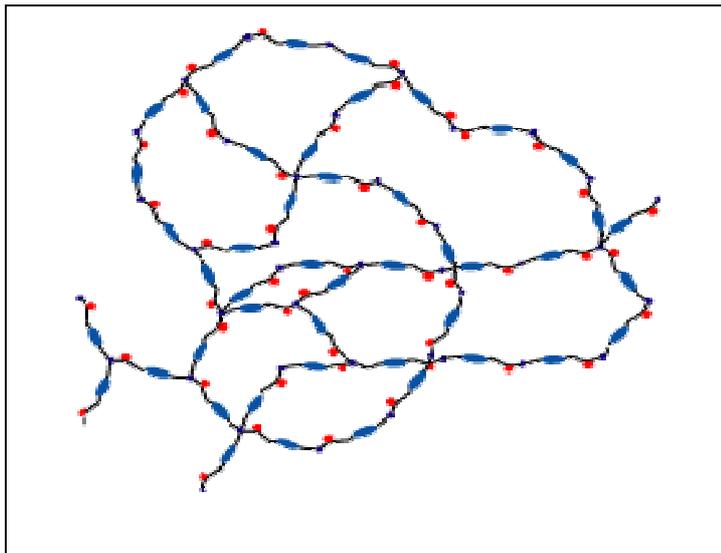


Fig. I-13: Schéma d'une macromolécule en réseau ou réticulée [59]

Parfois les bouts de plusieurs chaînes de polymères sont attachés en un point commun. Les polymères de ce type sont appelés polymères en étoile.

Quelques fois, il n'y a pas du tout de chaîne principale. Dans certains polymères, les branches poussent sur des branches et d'autres branches poussent sur ces branches. On appelle cela des dendrites. Les polymères dendritiques ont des formes inhabituelles qui font de jolies photos, et des propriétés vraiment particulières. Ces polymères peuvent servir par exemple à délivrer des médicaments. Un polymère dendritique à base de silicium peut piéger des molécules d'oxygène dans sa branche. Dans un plus proche avenir les polymères dendritiques serviront dans le revêtement et les catalyseurs.

- Polymères tridimensionnels :

Dans les polymères tridimensionnels, plusieurs chaînes principales sont reliées à des chaînes latérales au niveau de « nœuds ». Avec un faible degré de co-liaisons latérales, un réseau est obtenu et le polymère reste essentiellement bidimensionnel. Dans les

Polymères tridimensionnels lamellaires, la cohésion reste faible dans certaines directions de l'espace. Certains de ces composés peuvent se trouver sous forme de cristaux liquides, de liants pour les colles, peintures ou vernis.

Avec des degrés élevés de co-liaisons latérales, on obtient une structure fortement tridimensionnelle. Parmi ces derniers composés, on peut citer les produits fibreux, les élastomères, les matières plastiques et les thermoplastiques, les résines, certains revêtements de surface. Par exemple, dans le caoutchouc vulcanisé, les liaisons latérales sont formées par des atomes de soufre. Les plastiques thermostables (comme l'ébonite ou les résines thermodurcissables) sont des exemples de polymères tridimensionnels ; leur structure est tellement rigide que, par chauffage, ils se décomposent ou brûlent, mais ne ramollissent pas.

D'une façon générale, en jouant sur le degré de polymérisation, la composition chimique des monomères et les transformations thermiques, on peut obtenir toute une gamme de produits depuis l'état presque liquide à l'état de solide semi-cristallin.

1-4-4 Les microstructures des polymères seuls (homopolymères) :

Les matières haute-températures sont réparties en deux catégories principales (les semi-cristallines et les amorphes) selon leur différence de structure moléculaire.

1-4-4-1 Les polymères amorphes:

Les matières haute-températures amorphes ont une structure moléculaire disposée aléatoirement, et n'ayant pas de point de fusion précis, se ramollissent progressivement à mesure que la température augmente. Ces matières changent de viscosité lorsqu'elles sont chauffées, mais ont rarement un flux aussi aisé que les matières semi-cristallines. [60]

On peut distinguer trois types de ces polymères qui sont :

- Les thermoplastiques :

Comme les plastiques plus faciles à mouler et mettre en forme quand ils sont chauds, et fondent quand ils sont assez chauds, on les appelle thermoplastiques.

Les plastiques ont une température au dessus de laquelle ils sont mous et déformables, et en dessous de laquelle ils sont durs et fragiles. Cette température s'appelle température de transition vitreuse Tg. [59-61]

- Les thermodurcissables :

Sont des matériaux réticulés qui ne fondent pas et qui une fois moulés, ne peuvent plus être ramollis par la chaleur.

- Les élastomères :

Sont des caoutchoucs tels que le polyisoprène (caoutchouc naturel et synthétique) et le polybutadiène. Leur température de transition vitreuse Tg est en-dessous de la température ambiante. Ce qui rend les élastomères spéciaux, c'est qu'ils peuvent être étirés de plusieurs fois leur longueur d'origine, et reprendre leur forme initiale sans déformation permanente.

1-4-4-2 Les polymères semi-cristallins :

La structure cristalline n'est pas réservée au monde minéral. Elle est largement présente dans les polymères thermoplastiques, mais elle se révèle sous des aspects spécifiques aux polymères à cause de leurs longues molécules: les cristallites et les sphérolites. Le polyéthylène en est un bon exemple. Dans une cristallite de polyéthylène, les chaînes macromoléculaires linéaires non ramifiées sont repliées en accordéon. Les parties rectilignes des repliements s'ajustent les unes contre les autres en empilements réguliers (figure I-14). C'est la définition même d'un cristal. Sa particularité est qu'une direction d'empilement (ici celle qui est représentée verticalement) est concrétisée par la chaîne elle-même.

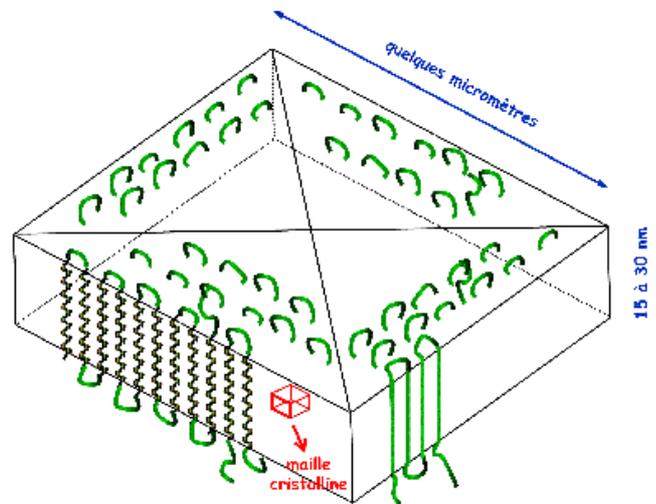


Fig. I-14 : Cristallisation du polyéthylène. [61]

1-4-5 Les propriétés des polymères :

Lorsqu'on parle de propriétés d'un matériau, on se réfère à la façon dont il réagit à une sollicitation [60]. On pourrait aussi la nommer une sensibilité à cette stimulation, ou bien son inverse, la stabilité et la résistance. Ainsi, les propriétés thermiques décrivent le comportement du matériau vis-à-vis de la chaleur.

1-4-5-1 Propriétés thermiques :

On peut classer les polymères en deux types, en fonction de leur réaction à la chaleur: les thermodurcissables et les thermoplastiques.[61]

- Les thermoplastiques fondants :

Lorsqu'on les chauffe ils fondent tout comme la glace ou le beurre. C'est le cas du polyéthylène, du polypropylène, des polyamides, de certains polyesters. En revanche, l'avantage est que dans l'état fondu, on peut les mouler dans la forme désirée. C'est un procédé industriel employé pour fabriquer des objets à la pièce, en discontinu. Ce procédé est bien connu également pour les métaux, mais les températures de fusion des polymères sont bien plus basses, de l'ordre de 80°C à 300°C. Un autre procédé répandu de mise en forme est l'extrusion qui consiste à faire passer la

matière chaude dans une vis qui l'entraîne dans une filière dont le profil permet de produire des fils, des films, des plaques, des tubes et des enrobages de câbles.

- Les thermodurcissables :

Durcissent quand on les chauffe. Un exemple connu est celui des colles ou des peintures. Ils sont également très employés comme pièces de structure thermostables, par exemple les résines polyépoxydes, certains polyuréthanes, certains polyesters. On les met en forme lorsqu'ils sont encore dans leur état mou, de la même manière que les thermoplastiques, avant qu'ils ne durcissent sous l'effet de la chaleur et d'additifs chimiques qui induisent la réaction de polymérisation.

I-4-5-2 Propriétés mécaniques :

Le succès des polymères provient en partie de la facilité avec laquelle on peut leur donner des formes voulues (d'autant plus à l'état fondu). Ils sont très malléables, très plastiques, d'où leur nom. En fait, cette plasticité varie dans une large gamme, des plus rigides, durs et cassants, aux plus mous (pâtes) ou élastiques (élastomères). Les propriétés mécaniques décrivent leur comportement vis à vis des sollicitations mécaniques telles que pressions, étirements, torsions, frottements, chocs et sous l'effet de la pesanteur. Autrement dit est-ce que la structure et la forme du polymère sont stables dans le temps, même s'il est un peu bousculé? Certains polymères seront appréciés pour leur bonne stabilité dimensionnelle (par exemple les polyesters aromatiques). D'autres, les élastomères, seront recherchés pour leur élasticité qui leur confère une excellente capacité d'absorption des chocs. On les emploie dans les pneus, les semelles de chaussures, les matelas, les fibres textiles élasthanne (polyuréthane). Thermoplastiques et thermodurcissables sont soumis au phénomène de vitrification. Au-dessous de leur température de vitrification, ou transition vitreuse, ils deviennent durs et cassants comme du verre. Au-dessus, ils sont plus souples, plus plastiques. A l'extrême, ils deviennent élastiques.

I-4-5-3 Propriétés optiques :

Transparence (étuis de CD, bouteilles d'eau), translucidité, opacité, coloration.....

I-4-6 Les types des polymères :

Les nombreux différents types de polymères se subdivisent en trois catégories :

- polymères organiques de synthèse : Un polymère organique est un polymère dont la chaîne principale est faite essentiellement d'atomes de carbone par exemple le polychlorure de vinyle (PVC), le polystyrène [62].
- polymères inorganiques : sont des polymères qui n'ont pas d'atomes de carbone dans leur chaîne principale, Le verre et le ciment comptent parmi les polymères inorganiques.
- Les biopolymères : Sont des polymères naturelles comme : l'ADN, l'ARN les protéines ...

I-5 Conclusion :

La grande diversité des polymères et les différences importantes soit dans leur composition chimique, soit dans leur comportement physique permettent d'élaborer des matériaux composites à base de polymère dont les propriétés peuvent être ajustés selon le besoin en agissant sur les différents facteurs qui contribuent à leur fabrication.

CHAPITRE II

ELABORATION DES ECHANTILLONS

II-1 Introduction :

Avec le développement technologique, des nouveaux procédés d'élaboration des matériaux ont été mis en œuvre. La nature chimique, la morphologie, la taille, et la qualité cristalline sont souvent à la base du choix de la technique à utiliser. [63]

Il est actuellement possible d'obtenir des tailles de grain très réduites dont les dimensions sont de l'ordre des tailles caractéristiques des défauts qui gouvernent certaines propriétés comme :

- les dislocations (propriétés mécaniques),
- les parois de Bloch (propriétés ferromagnétiques),
- les phénomènes qui n'interviennent qu'à l'échelle du nanomètre ou en dessous (effet tunnel, effets de « confinement » lorsque la taille des particules est inférieure à la longueur d'onde des particules – électrons, photons – qui interviennent dans le phénomène étudié). [64] Ces dimensions, selon les cas, varient entre quelques nanomètres et 100 nanomètres.

En parallèle de cette démarche de miniaturisation, dite "top-down", se développe une autre démarche, dite "bottom-up", qui consiste à construire de façon contrôlée à partir d'atomes et de molécules de nouveaux édifices et structures. [65] Les procédés d'élaboration de ces matériaux constituent un champ d'investigation nouveau qui reste à développer.

Les procédés actuels permettant l'élaboration de nano-objets sont classés en trois grandes catégories :

- élaboration par voie physique.
- élaboration par voie chimique.
- élaboration par méthode mécanique. [66-69]

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

II-2 Les procédés de fabrication des nanomatériaux :

II-2-1 Méthodes physiques :

II-2-1-1 Méthode d'évaporation par étincelle électrique : Cette méthode est utilisée pour la production des nanocristaux de matériaux cristallins ainsi que des alliages amorphes. Le principe de cette méthode consiste à submerger deux électrodes du matériau à étudier dans un fluide diélectrique et appliquer une tension, le fluide réagit avec le matériau et une étincelle se produit.

En un temps infiniment petit une très haute température sera atteinte et il se forme alors dans le fluide diélectrique des bulles dans lesquelles la vapeur du matériau et le diélectrique sera confiné et on obtient enfin des poudres de grains très fins de 10 à 100 nm.

Des nanocristaux de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ élaborés par cette méthode ont des tailles très petites et présentent une morphologie sphérique [70].

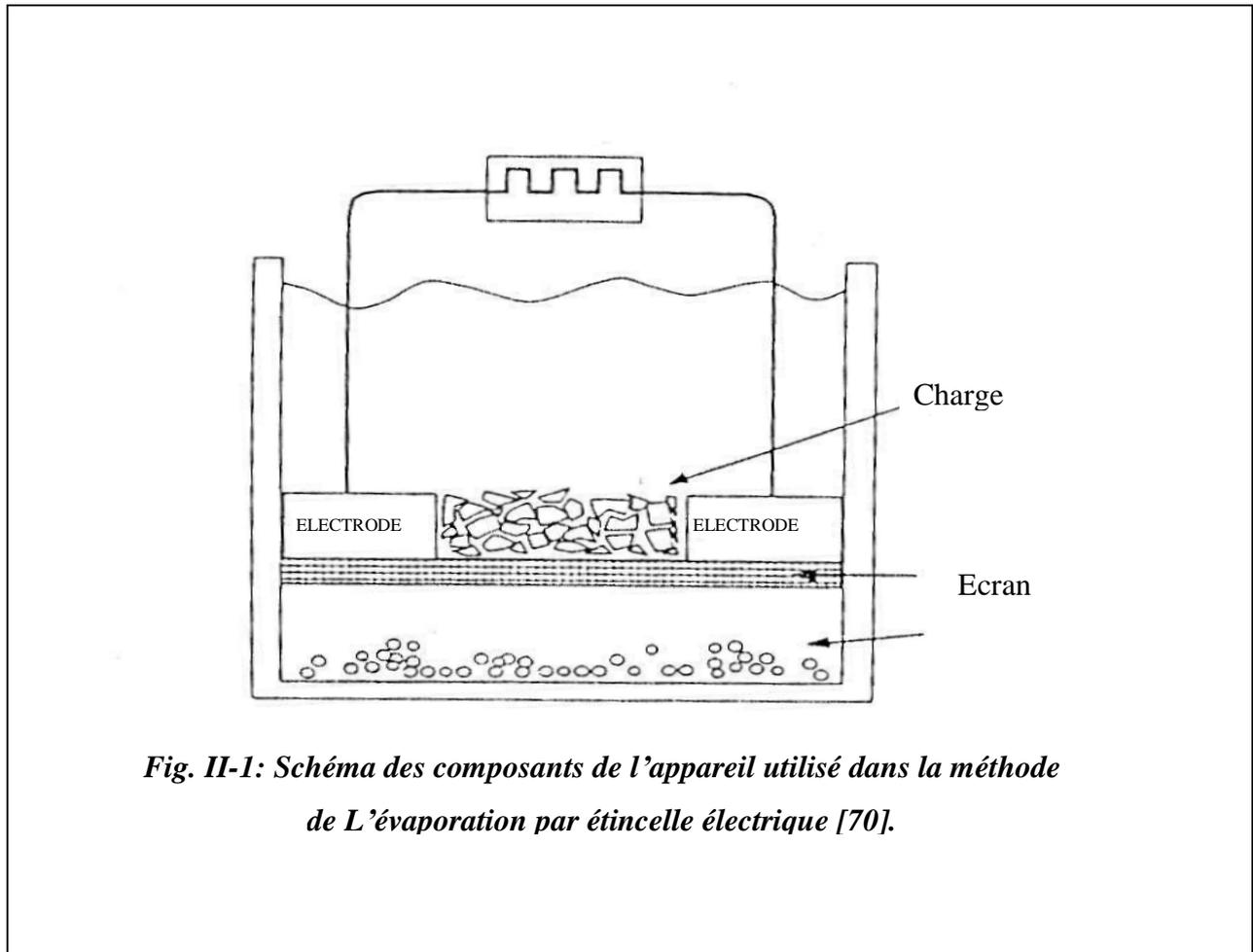


Fig. II-1: Schéma des composants de l'appareil utilisé dans la méthode de L'évaporation par étincelle électrique [70].

II-2-1-2 Elaboration sous gaz neutre : Le porteur utilisé est souvent un gaz rare, hélium ou argon, sauf si l'on veut effectuer une réaction chimique entre ce gaz et le produit de l'évaporation. Le refroidissement de la vapeur est dans certains cas accéléré par un processus de détente adiabatique, où elle se trouve entraînée par un jet gazeux à des vitesses qui peuvent être supersoniques, de la chambre d'évaporation vers une autre chambre évacuée par pompage. De

manière générale cette méthode ne permet de produire que des quantités limitées de poudre ; en effet lorsque l'on augmente la vitesse d'évaporation on augmente également le nombre de germes, la coalescence devient alors importante et la taille des particules croît. [71,72]

II-2-2 Méthodes chimiques :

II-2-2-1 Formation de nanoparticules par réaction en phase vapeur : A la vapeur produite à partir d'un matériau source, on substitue des gaz réactifs ou des produits réactifs pulvérulents qui sont mélangés au gaz neutre porteur avant d'être introduits dans la chambre de réaction. Ici il convient d'ajuster les paramètres de l'élaboration de façon à éviter la croissance et l'agglomération des particules formées.

Cette technique est utilisée pour l'élaboration de certains nanomatériaux semi-conducteurs, les matériaux nanostructurés céramiques, les nanotubes de carbone et le diamant. [72]

II-2-2-2 Formation de nanoparticules par réaction en milieu liquide : la synthèse en milieu liquide est le plus souvent effectuée à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants. La précipitation des nanoparticules est obtenue par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique (pH, concentration en réactant ou en solvant) sont distingués les procédés suivants:

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

Une meilleure homogénéité chimique et un contrôle de la taille des particules.

II-2-2-3 Techniques sol-gel : les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à partir de solutions d'alkoxydes ou de solutions colloïdales. Elles sont basées sur des réactions de polymérisation inorganiques. Cette voie de synthèse est très séduisante par sa simplicité et par les bons résultats qu'elle permet d'obtenir avec les nanocristaux de CdS inclus dans des matrices de verre [73].

Elles permettent la production des échantillons massifs, des fibres mais aussi des dépôts superficiels sur des substrats.

Les matériaux issus du procédé sol-gel couvrent presque tous les domaines des matériaux fonctionnels : optique, magnétique, électronique, supraconducteur à haute température, catalyseur, énergie, capteurs, etc.

Ce procédé est réalisé à des températures nettement basses par rapport aux autres procédés.

II-2-2-4 Formation de nanoparticules par réaction en milieu solide : dans cette rubrique se retrouvent des méthodes très diverses :

- la cristallisation d'alliages métalliques amorphes (cristallites de Nd-Fe-B [74]) ;
- la synthèse par diffusion à l'état solide de nanoparticules au sein d'un verre puis cristallisation (par exemple amas de semi-conducteurs : CdS, CdTe, CuCl) dans certains cas les amas sont séparés par dissolution de la matrice ;
- Synthèse au sein de polymères comme le Nafion qui présentent des sites échangeurs d'ions (par exemple particules de Fe₂O₃ [75]).

II-2-2-5 Elaboration par implantation ionique :

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

Les non-linéarités optiques des matériaux élaborés par cette technique résultent de l'agrégation d'atomes dans la matrice sous forme de colloïdes de dimensions nanométriques, responsables d'effets de confinement diélectrique et quantique [76].

II-2-3 Méthodes mécaniques :

II-2-3-1 Le broyage mécanique : [77]

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

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

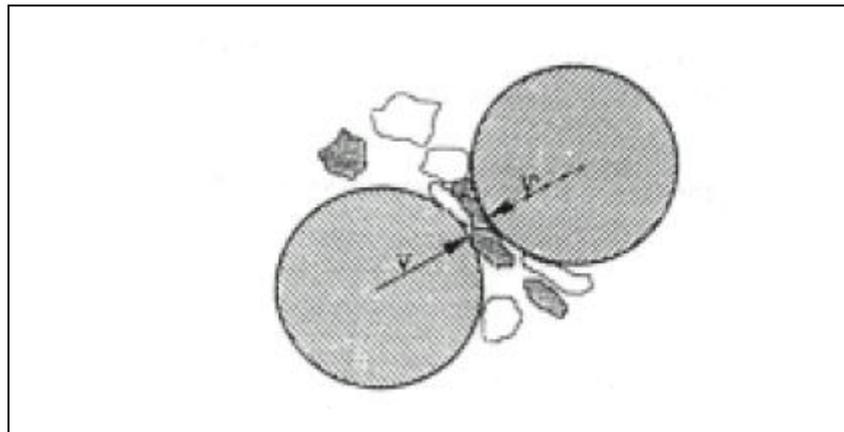


Fig. II-2 : Principe de la technique de broyage mécanique. [77]

II-2-3-2 La mécanosynthèse :

La mécano-synthèse directe est un procédé mécanique permettant l'obtention de poudres constituées du matériau souhaité dont la caractéristique essentielle est l'aspect nano structural [78]. Divers types de broyeurs ont été utilisés pour la mécano-synthèse. Leur caractéristique commune est l'usage de billes de carbure de tungstène ou d'acier dur, de préférence à des billes d'oxydes, car on cherche à accroître au maximum leur énergie cinétique dans les impacts.

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

II-3 Les matrices hôtes :

Deux types de matrices polymères sont utilisées : Les matrices organiques, et les matrices hybrides organo-minérales de type sol-gel. Les matrices organiques que nous avons utilisées sont commercialement disponibles et beaucoup d'équipes de recherche se penchent sur leur étude. Les matrices hybrides organo-minérales sont plus récentes et moins connues, mais de nombreux laboratoires s'y intéressent pour des raisons de stabilité et de conduction thermique. On peut noter que ces dernières années certaines équipes se sont mises au mélange de matrices polymères organiques et organo-minérales de type sol-gel [Costela et autre, 2004]. [79] Nous allons tout d'abord décrire les polymères organiques utilisés au cours de notre étude, puis développer la synthèse des matériaux hybrides sol-gel.

II-3-1 Les polymères organiques :

Les matériaux organiques se sont imposés dans le domaine de l'optique non linéaire depuis le début des années 80 avec la découverte des propriétés de génération de seconde harmonique du *polyvinylidène orienté* (PVDF) [80]. Depuis de nombreux matériaux polymères orientés ont été étudiés, développés et mis en oeuvre dans des systèmes variés tirant profit de leur implémentation peu coûteuse. Les matériaux organiques offrent une excellente transparence dans le domaine visible et proche infrarouge, ainsi que des constantes diélectriques généralement plus faible que pour les matériaux inorganiques [81]. Celles-ci permettent des temps de réponse sub-picoseconde, plus court que dans le cas des cristaux inorganiques La grande processabilité des polymères et l'ingénierie moléculaire bien développé sur ce type de systèmes, permettent des applications dans l'optoélectronique intégrée et dans l'optique guidée.[82,83]

La compréhension de la réponse non linéaire macroscopique d'un matériau passe par celle des propriétés des molécules constitutives. L'origine des effets non-linéaires dans les systèmes organiques est de nature électronique.

Les polymères organiques ont été tout naturellement les premières matrices solides à être utilisées comme hôte de colorants laser [Soffer and McFarland, 1967]. [82,84-86]Ce choix a été largement favorisé par la compatibilité matrice-dopant et par la disponibilité de ces matrices largement utilisées par ailleurs. Les matrices organiques ont été utilisées pour des applications

concrètes, par exemple dans la fabrication d'une sonde spectroscopique [Oki et autre, 2002b]. [87]

Les polymères organiques sont généralement formés de longues chaînes carbonées plus ou moins complexes. Ces polymères sont formés à partir de monomères. Ces unités de base se lient alors entre elles par réaction de polymérisation.

D'autres polymères candidats aux applications laser sont les polymères semi-conducteurs luminescents dont les propriétés laser ont été validés en 1996 [McGehee and Heeger, 2000, Holzer et autres, 2002, Turnbull et autres, 2003]. [88] Il n'est pas nécessaire de doper ces polymères avec des colorants pour que les matériaux aient une activité de fluorescence.

Le polystyrène (PS en abrégé) – $(CH_2 - CH - \Phi)_n$ – est le polymère obtenu par la polymérisation des monomères de styrène $CH_2 = CH - \Phi$

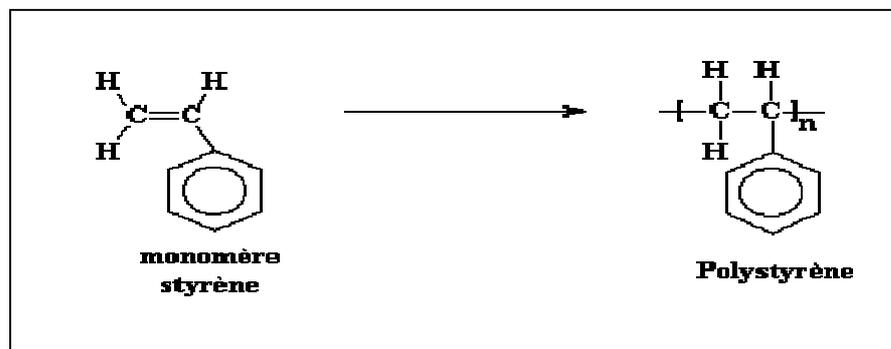


Fig. II-3 : structure du polystyrène. [62]

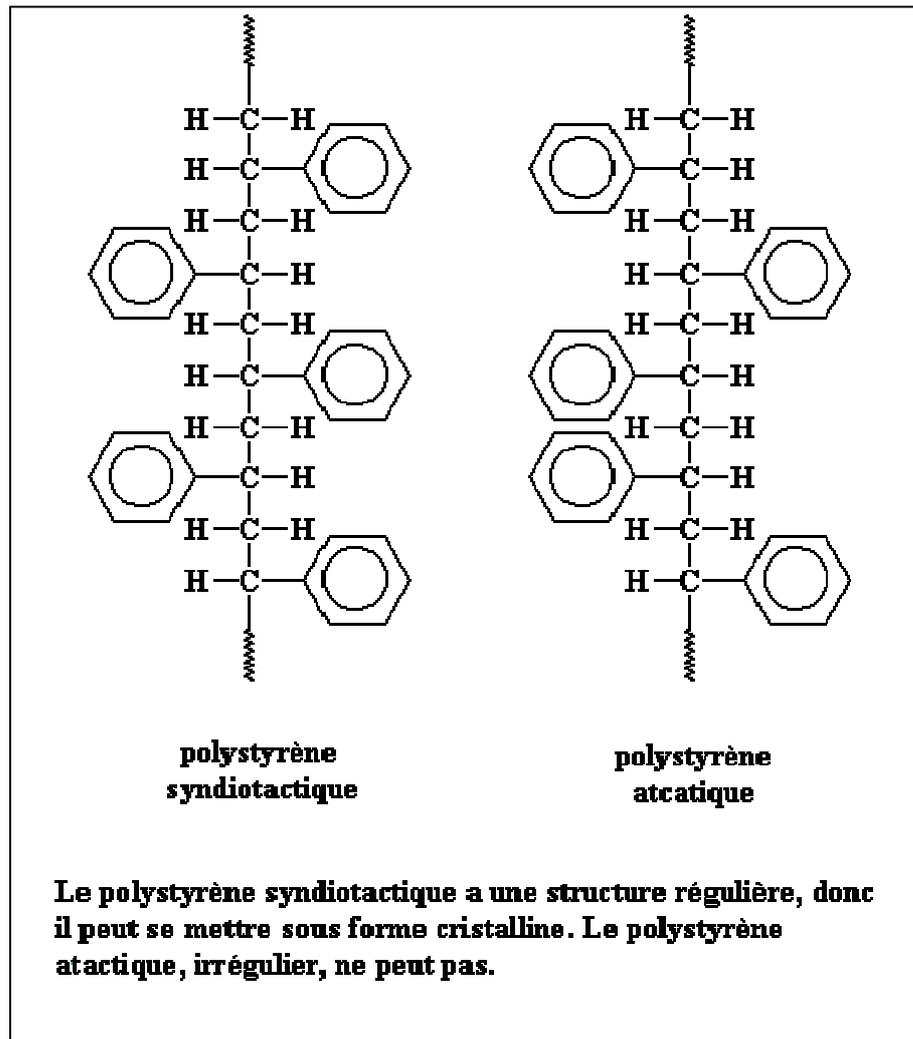


Fig. II-4 : Il y a deux types de polystyrènes: le polystyrène atactique et le polystyrène syndiotactique. L'un est très cristallin, l'autre est très amorphe. [62]

Le polystyrène syndiotactique est très ordonné, avec les groupes phényles alternativement d'un côté et de l'autre de la chaîne. Il peut donc cristalliser très facilement.

Mais ce n'est pas le cas du polystyrène atactique. Les groupes phényles sont positionnés de façon aléatoire par rapport à la chaîne principale. Sans ordre les chaînes ne peuvent pas très bien s'entasser les unes sur les autres. Par conséquent le polystyrène atactique est amorphe. [62]

II-3-2 Les matrices sol-gel (matériaux à base minérale).

Depuis des millénaires le verre est fabriqué par fusion d'un sable de silice auquel on ajoute les fondants tels que la soude, la potasse ou la chaux. La fusion pâteuse d'un tel mélange permet de le couler pour réaliser du verre plat ou de la souffler pour façonner un verre creux. L'encapsulation d'espèces moléculaires dans des matrices vitreuses minérales transparentes a souvent retenu l'attention des chercheurs dans le but de modeler les propriétés optiques des verres. Cet intérêt pour les verres comme matrice d'accueil est lié en grande partie à la grande diversité de leurs compositions, à l'isotropie de leurs propriétés et à leur fabrication aisée accompagnée d'une facile mise en forme.

La chimie sol-gel est un procédé de fabrication de matériaux fondé sur une réaction de polymérisation inorganique prenant place à température ambiante. Elle possède un potentiel d'application très vaste par la variété de matériaux et de formes qu'il est possible d'élaborer : couches minces, préformes de fibres, fibres, verres monolithes, poudres nanométriques, aérogels, etc...). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique [89, 90], l'électronique [91], les biomatériaux [92]. Cette technique présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stoechiométriques [93].

La première synthèse "sol-gel" d'un verre de silice a été décrite par un chimiste français, J.J.Ebelmen lors de la séance de l'académie des sciences du 25 Août 1845. Le premier brevet « sol-gel » a été déposé en 1939 en Allemagne par Schott Glaswerke pour la réalisation des rétroviseurs. Ces rétroviseurs, commercialisés en 1959, ont été suivie de beaucoup d'autres produits, en particulier des revêtements permettant d'accroître le contraste optique des écrans cathodiques sont maintenant produits par plusieurs fabricants de téléviseurs.

La versatilité du procédé sol-gel est couramment utilisée pour fabriquer des matériaux constitués de colloïdes, de polymères, de nanocomposites ou hybrides et dont les propriétés optiques, électriques, mécaniques ou chimiques seront façonnés pour une utilisation précise [94].

Le procédé sol - gel est connu depuis longtemps [95], [96]. Il offre de nombreux atouts pour produire des matériaux de plus grande homogénéité et pureté, à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles. Ce procédé ne fait pas appel à la fusion ou au frittage de poudres pour produire des céramiques, mais il utilise une solution contenant des

précurseurs réactifs tels que les alcoxydes ou les sels métalliques. Si le sol - gel permet d'obtenir des matériaux de grande pureté et homogénéité à compositions variées, voire exotiques, la voie liquide d'élaboration autorise également une mise en forme très diversifiée. À partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes : matériaux massifs (*monolithes de verres ou de céramiques*), poudres, aérogels (*séchage supercritique*), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films ou couches minces. Quelques illustrations de réalisation sol-gel sont présentées sur la (*figure II-5*).

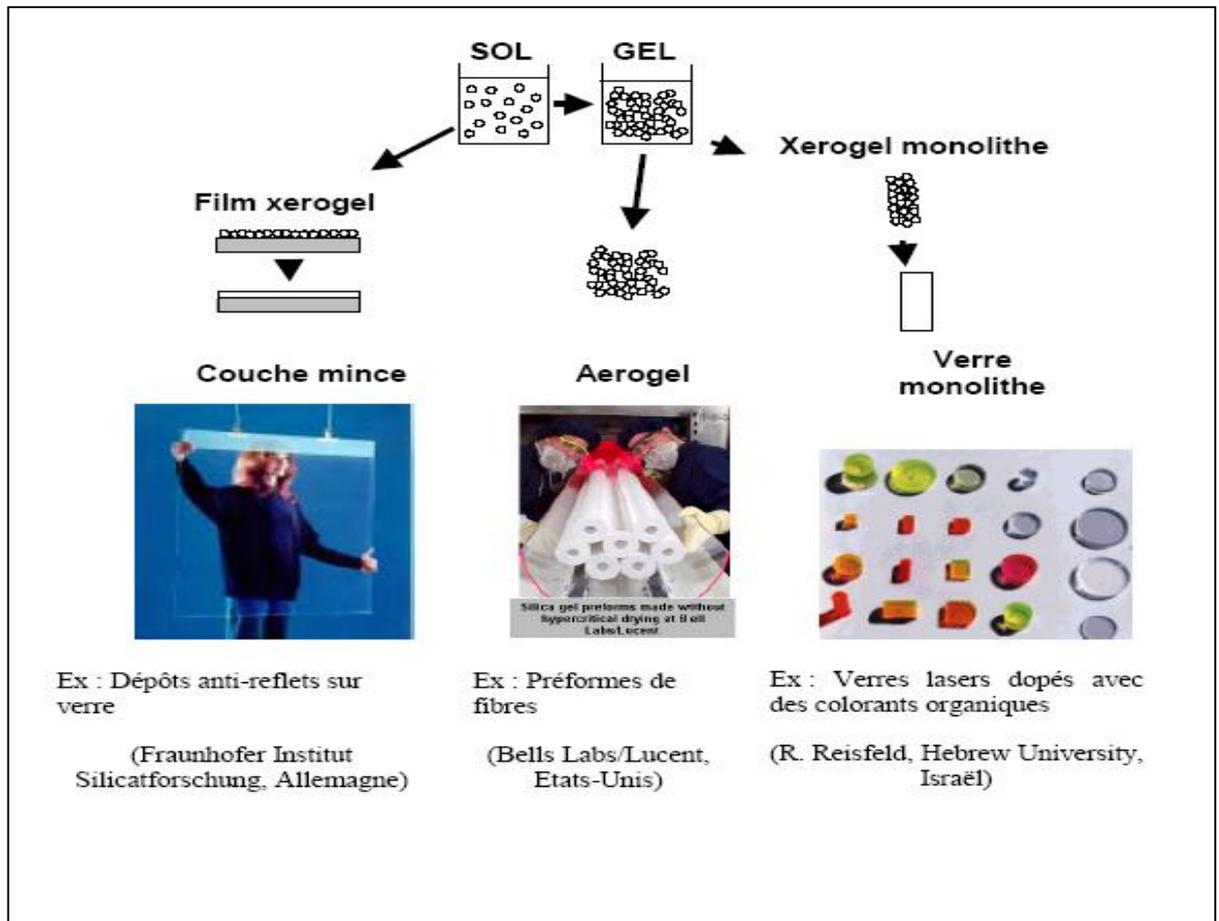


Figure II-5 : Les possibilités de la chimie sol-gel [97].

II-3-2-1 Les précurseurs :

Les précurseurs les plus couramment utilisés pour la fabrication d'oxydes par voie sol-gel sont des organométalliques hydrolysables, appelés alkoxydes et notés $M(OR)_x$ (M: métal, R: un groupement organique alkyle $C_n H_{2n+1}$). Ils peuvent être d'une très grande pureté et présente une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques. La synthèse, le comportement réactionnel et les propriétés physiques des alkoxydes ont été largement étudiés [98,99], c'est pourquoi, il ne sera rappeler que les principales caractéristiques nécessaires à la compréhension des réactions des alkoxydes en solution.

Les précurseurs sont introduits dans une solution contenant essentiellement un solvant. C'est dans cette solution que démarrent les réactions sol-gel. Pour la silice, les précurseurs sont des alkoxydes de formule générale $\text{Si}(\text{OR})_4$.

II-3-2-2 Les réactions chimiques :

Les procédés sol- gel mettent en jeu des réactions de polymérisation inorganique qui peuvent être effectuées en phase aqueuse ou en phase organique. Au cours de ce type de réaction, on passe d'un sol, suspension colloïdale de particules ou de polymères dans un liquide, à un gel, solide contenant du liquide.

Les réactions sont réalisées en milieu organique et comportent deux étapes principales : l'hydrolyse et la condensation.

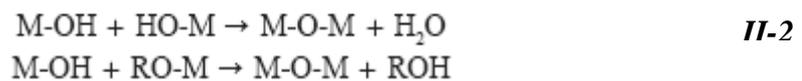
- *l'hydrolyse :*

C'est une réaction d'initiation qui forme les groupements M-OH :



- *la condensation :*

Des réactions de polycondensation qui conduisent à la formation de ponts « oxo » par élimination de molécules d'eau ou d'alcool :



Ces réactions de polymérisation minérale entraînent la formation d'espèces de plus en plus condensées qui conduisent à des particules de silice colloïdale qui forment des « sols » puis des « gels », d'où le nom du procédé « sol-gel ». Le séchage et la densification de ces gels conduisent à des verres ou des céramiques.

L'un des intérêts principaux de cette voie alcoxyde est de permettre la mise en forme du matériau directement à partir de la solution, sans passer par les poudres. [100] Cette propriété a conduit à des applications importantes pour la réalisation de revêtements, de poudres monodisperses ou de fibres minérales. Elle permet aussi, la synthèse de matériaux hybrides

organominéraux, véritables nano-composites où molécules organiques et entités minérales sont intimement mélangées à l'échelle moléculaire. Ces matériaux transparents ouvrent de nombreuses possibilités dans le domaine de l'optique en stabilisant un colorant organique au sein d'un verre de silice. En présence d'une quantité suffisante d'eau, on peut négliger la condensation d'alcool.

Ces étapes réactionnelles conduisent à la formation d'un réseau polymère dont les mécanismes de croissance vont dépendre des conditions chimiques qui auront été fixées au départ. Le matériau pur est ensuite obtenu par évaporation du solvant. On forme ainsi un gel sec ou xerogel.

Enfin on effectue un traitement thermique destiné à l'élimination des impuretés résiduelles (essentiellement des groupements hydroxydes et des espèces carbonées).

II-3-2-3 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, détermine déjà ses propriétés à venir. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit). Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Les vitesses de réaction, et par suite la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra donc tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration :

- **La température :** elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.

- **Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration [101]:** ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde, et du type 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 aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions.

- **Le solvant [102]:** les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique.

• **Le pH du sol (choix du catalyseur) [103,104]** : étant donné 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 OR par OH (hydrolyse), tandis que l'anion OH^- , attiré par le métal M électro-négatif, 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.

II-4 Elaboration des échantillons :

II-4-1 Elaboration de la poudre nanocristalline de CdS :

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

II-4-2 Les techniques utilisées pour l'élaboration des échantillons :

L'élaboration des couches minces par la voie sol-gel, permet la fabrication de films protecteurs, de films conducteurs (Oxydes Transparents Conducteurs), de films antireflets. Plusieurs techniques ont été développées pour le dépôt des couches sur un substrat donné. Ayant chacune ses caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille. Les deux techniques présentées dans ce chapitre sont : Spin-coating et Dip-coating

II-4-2-1 la technique Spin-coating (dépôt à la tournette) : le procédé de spin-coating a été largement utilisé pour obtenir des films d'épaisseur suffisamment homogène, de liquide non volatil pour différentes applications, comme, photorésistante, lithographie, et protective coatings (Jenekhe et Schuldt, 1984). Elle a l'avantage d'être facile à mettre en œuvre, pour des investissements modérés et elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm^2 .

• **Principe de la technique** : cette technique de dépôt peut être décomposée en quatre étapes comme il est montré dans (la figure II-6)

- Le dépôt de la solution sur le substrat.
- Le début de la rotation : la phase d'accélération progressive provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat ;
- La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur de la pastille de façon uniforme ;
- L'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur de la couche déposée.

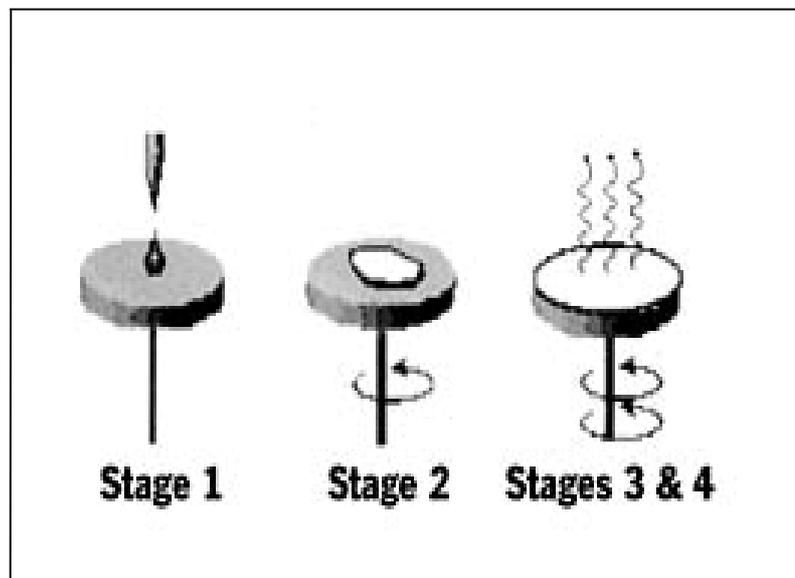


Fig. II-6: Les quatre stages de Spin-Coating [105].

II-4-2-2 La technique Dip-coating (trempage-tirage) :

- **Principe de technique** : le substrat est trempé dans la solution et puis retiré dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière (figure II-7).

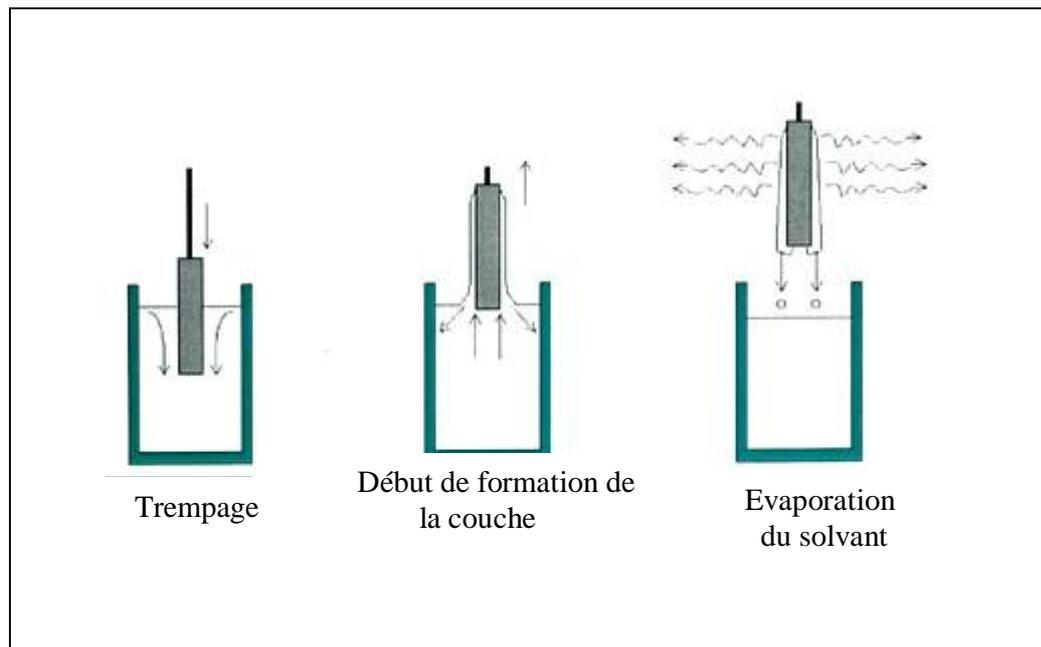


Fig. II-7 : Schéma de la technique Dip-Coating [106].

Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux.

La (figure II-8) montre les changements structuraux du film déposé par dip-coating, changements produits par l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires [107]. Tous ces phénomènes physico-chimiques sont simultanés.

L'épaisseur des couches résulte de six forces : la viscosité du sol, la pression, la force de tirage, la force de gravitation, la résultante des forces de tension superficielles, et le gradient de tension de surface.

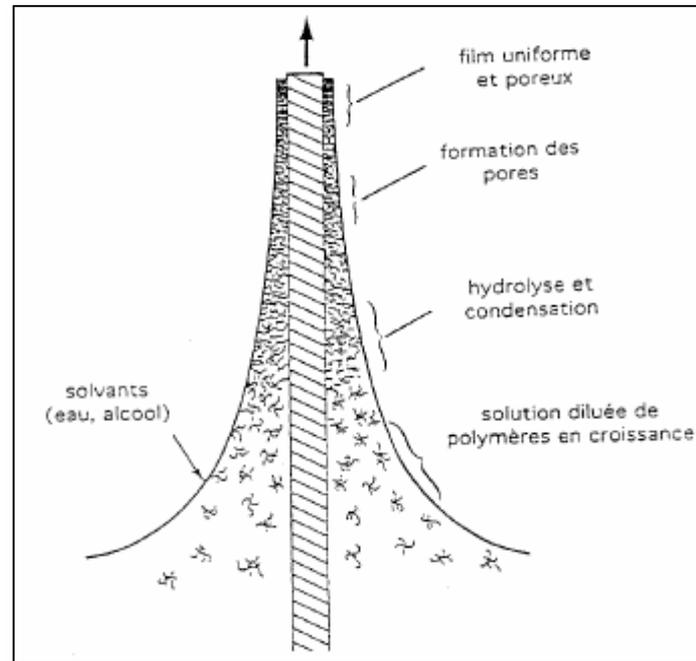


Fig. II-8 : Schéma de la formation de la couche par la technique Dip-coating [107].

Dans cette partie on va voir les étapes suivies pour l'élaboration des couches de deux matrices différentes l'une organique et l'autre inorganique qui sont respectivement (le polystyrène et la silice SiO_2)

II-4-3 Elaboration des couches de polystyrène dopé par CdS :

Les étapes suivantes sont à effectuer avec beaucoup de précaution

II-4-3-1 Nettoyage des substrats : Le nettoyage des substrats est une étape critique de la fabrication des couches minces. En effet, un nettoyage insuffisant laisse des impuretés sur la surface du substrat qui empêchent le bon étalement de la solution. Si la couche mince est inhomogène, alors les propriétés optiques de la couche mince seront aussi inhomogènes et perturbées, et on obtiendra des résultats peu concluants et non-reproductibles.

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

II-4-3-2 La préparation de la solution de polystyrène : dans un récipient propre, on met un morceau de polystyrène, en suite on ajoute à celui ci un volume du solvant choisie (dans notre cas c'est le chloroforme). On laisse le contenu sous agitation magnétique pendant deux jours (le temps nécessaire pour la dissolution complète du polystyrène dans le solvant).

II-4-3-3 Dépôt des couches de polystyrène pur : Le dépôt des matériaux polymères sous forme de couche mince peut se faire de plusieurs manières.

Le substrat est simplement recouvert de la solution par dépôt de gouttes et est laissé en étuve jusqu'à totale évaporation du solvant. Cette méthode ne permet pas de faire des couches fines (inférieures à quelques microns) et donne des échantillons inhomogènes en épaisseur, et qui peuvent présenter des points de diffusion [Kawabe et autre, 2002] [108].

Le dépôt du polymère peut aussi se faire par trempage [Peng et autres, 2000] [108]. On plonge le substrat dans la solution du polymère et on le retire de manière régulière.

Une couche de polymère se dépose alors sur toutes les surfaces du substrat. Par contre, l'écoulement de la solution et le poids de la couche mince font que la partie basse du dépôt sera plus épaisse que la partie haute. On obtient alors une couche mince avec un gradient d'épaisseur en fonction de la hauteur sur le substrat. Il faut ensuite sécher le polymère en étuve pour faire évaporer le solvant.

La dernière méthode qu'on va exposer ici est celle qu'on a utilisée dans nos travaux.

Le dépôt du polystyrène se fait à la tournette. On dépose au centre du substrat une goutte de la solution, la rotation de la platine, et donc du substrat, est enclenchée immédiatement.

Si on tarde à lancer la rotation du substrat, la goutte risque de sécher en partie et de laisser sa trace sur la surface du substrat, ce qui engendre une inhomogénéité.

En effet, lors de la rotation du substrat, la solution est soumise à une force centrifuge et s'étale alors de manière uniforme sur la surface du substrat, mais l'excès de solution s'accumule sur les bords du substrat. De plus, la vitesse d'un point du substrat est de plus en plus élevée plus on se place loin de l'axe de rotation. Le solvant s'évapore alors plus vite sur les bords du substrat qu'au centre, ce qui amplifie la formation du bourrelet.

II-4-3-4 Dopage de la solution par les nanocristaux de CdS :

- Dans un tube à essai, on verse du chloroforme et on ajoute une quantité de la poudre de CdS.
- le mélange est laissé reposer quelques jours (nous avons préparé cette solution en parallèle avec celle du polystyrène pur) pour que les particules légères restent en suspension et les grosses particules se déposent au bas du tube. On aspire juste la solution proche de la surface de la solution contenant les plus petits agrégats de CdS.
- après avoir préparé les échantillons témoins comme il est décrit dans la partie précédente, on ajoute la solution du dopant à celle du polystyrène pur.
- on laisse le mélange sous agitation magnétique jusqu'à l'obtention d'une solution homogène.

II-4-3-5 Dépôt des couches de polystyrène dopées par les cristallites de CdS :

A partir de la solution du mélange, On effectue le dépôt des couches de polystyrène dopé par des nanocristaux de CdS, en utilisant toujours la technique du spin-coating et de la même manière que les échantillons témoins.

II-4-4 Elaboration des couches de la silice SiO_2 dopée par les cristallites CdS :

II-4-4-1 La préparation de la solution de SiO_2 : La préparation de l'échantillon témoin de la silice a été réalisée selon les étapes suivantes :

- On nettoie bien les béchers avec l'éthanol et de l'eau distillée. Nettoyage de tout le matériel à utiliser
- On verse dans un bécher **17,4 ml d'éthanol, 09 ml de TEOS**, et on les mélangeant à l'aide d'un agitateur magnétique pendant **1h**, le temps nécessaire pour l'homogénéisation de la solution.
- On **ajoute 4,8 ml d'eau pour** l'hydrolyse. Le mélange reste sous agitation pendant **20 minutes**, le temps qu'il faut pour que les réactions d'hydrolyse et de condensation soient activées.
- On additionne quelques gouttes de **HCl (2 gouttes)** pour accélérer les réactions.

II-4-4-2 Dépôt des couches de SiO_2 pur :

Le dépôt des couches de SiO_2 se fait par la technique du trempage-tirage en utilisant des lames en verre.

On a trempé les lames avec une vitesse constante mais pour un nombre de fois différent.

II-4-4-3 Le dépôt des couches de SiO_2 dopées par les cristallites de CdS : Pour obtenir des pastilles de SiO_2/CdS , il faut d'abord doper la solution mère comme suit:

— On verse de l'éthanol dans un bécher et on ajoute une quantité de la poudre de CdS en le mélangeant bien pour avoir une homogénéisation des particules de la poudre et puis On filtre la solution obtenue.

— On additionne le sol de l'échantillon témoin à la solution du dopant et on laisse le contenu en agitation pendant (*Ih*).

— On termine cette étape par le dépôt des couches en trempant et tirant les lames en verre (substrat).

De nombreux auteurs élaborent ainsi des nanocristaux de CdS [108] possédant d'excellentes propriétés optiques [109, 110], mais également d'autres composés tels PbS [111], $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ [112].

II-5 Conclusion :

Les méthodes d'élaboration utilisées, dip-coating et spin-coating, ont permis d'élaborer avec succès des échantillons de la silice (SiO_2) et du polymère polystyrène purs et dopés par les cristallites du semi-conducteur CdS dont la caractérisation a mis en évidence leurs propriétés structurale et optique.

CHAPITRE III

CARACTERISATION STRUCTURALE

III-1 Introduction :

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

Le diffractomètre des RX utilisé est celui de l'université de Jijel, c'est un **D8-Advanced** de la société Brucker-Siemens, travaillant en géométrie *Bragg Brentano*.

Le rayonnement X utilisé provient de l'émission $K \alpha$ du cuivre, de longueur d'onde $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$.

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

La *figure III-1* représente le spectre de diffraction sur la poudre nanocristalline de CdS. En comparant les positions des pics de ce spectre avec celles rapportés sur les fiches ASTM, relatives au CdS, on a pu déduire que la poudre utilisée présente une structure hexagonale d'après les données de la fiche ASTM JCPDS 01-0783 et son groupe d'espace est $P6_3mc$. Le faible élargissement des pics de diffraction apparent sur le spectre est dû aux faibles tailles (tailles submicroniques) des cristallites qui forment la poudre du CdS.

Concernant l'intensité des pics, on observe clairement sur le spectre que le pic le plus intense du CdS de structure hexagonale est situé à $2\theta = 26.534^\circ$. Il correspond à la raie (002), ce qui montre que la majorité des cristallites de CdS est orienté selon la direction [002] (perpendiculairement au plan (002)) mais dans les fiches ASTM (JCPDS 02-0549) le pic le plus intense est situé à $2\theta = 28.399^\circ$. Ce dernier pic correspond à la raie (101) de CdS de symétrie hexagonale. On peut dire que la poudre du CdS présente une orientation préférentielle (texture) selon le plan (002).

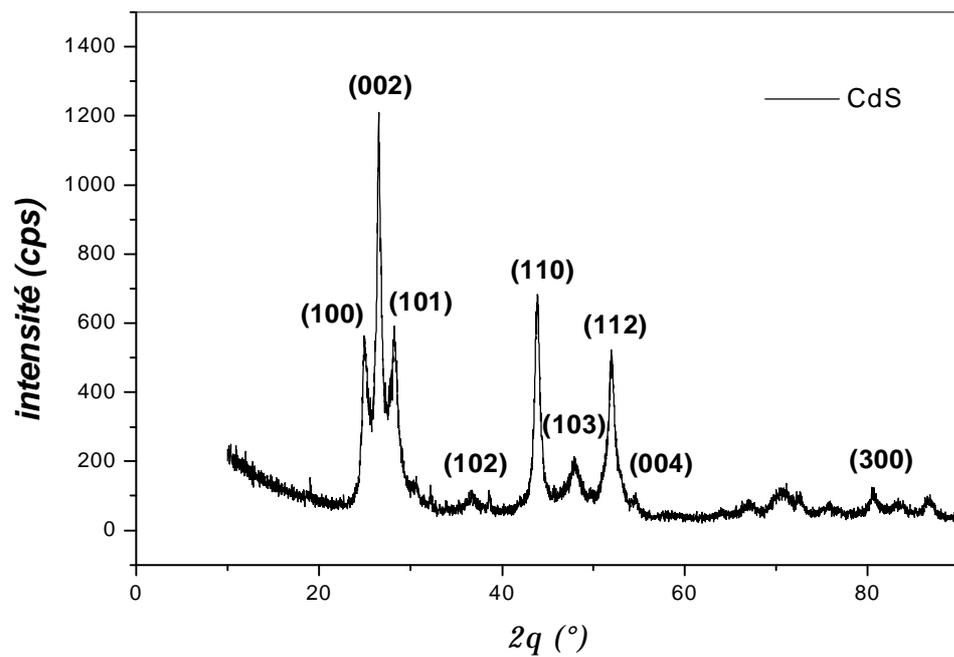


Fig. III-1 : spectre de diffraction des RX de la poudre du CdS utilisée pour le dopage.

En utilisant la formule de Scherrer [113, 114] donnée par l'équation **III-1** et à partir du spectre de diffraction des rayons X sur la poudre des cristallites de CdS, on a estimé les tailles moyennes des particules, Les résultats sont reportés dans le tableau 1 :

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

Où

D: le diamètre moyen des cristallites ;

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

$\Delta(q)$: 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- 1: différentes tailles de la poudre nanocristalline de CdS

$2q$ (°)	<i>FWMH</i> (°)	<i>Orientation des cristaux (hkl)</i>	<i>Tailles moyennes</i> (Å)
25.096	0.814	(100)	107.725
26.534	0.425	(002)	208.690
28.117	1.057	(101)	085.197
36.728	0.859	(102)	115.537
43.864	0.601	(110)	183.138
47.926	1.029	(103)	115.267
51.979	0.792	(112)	162.814

Les tailles estimées des particules sont comprises entre 8.52 nm et 20.87 nm pour les différentes directions considérées

III-3 Caractérisation par DRX des échantillons élaborés :

III-3-1 Caractérisation par diffraction des RX des films des matrices pures du polystyrène et de la silice :

D'après les spectres de diffraction des RX des échantillons des deux matrices pures, polystyrène et silice (*Fig. III-2* et *III-3*) qui ne présentent aucun pic, on peut déduire que les deux matrices utilisées ont une structure amorphe.

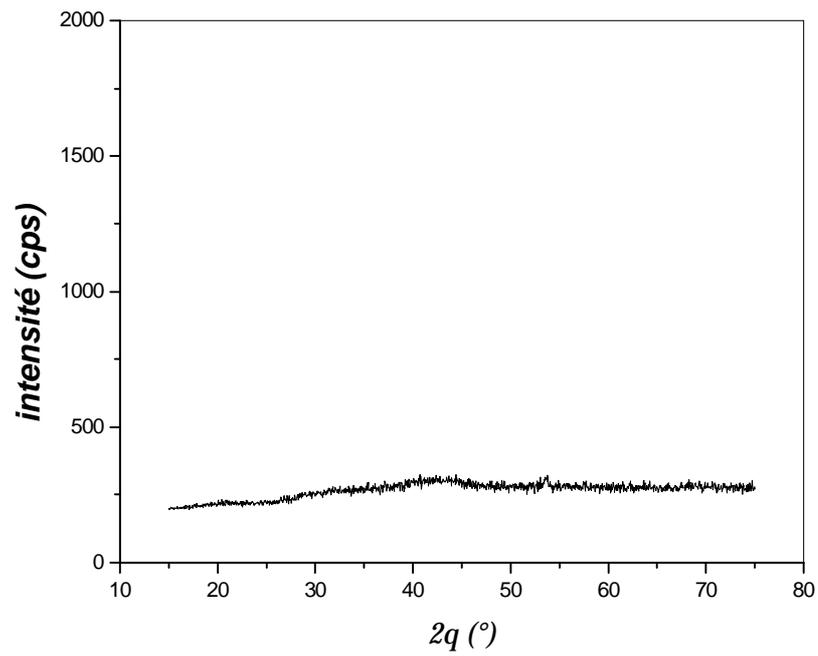


Fig. III - 2 : spectre de diffraction des RX du polystyrène pur.

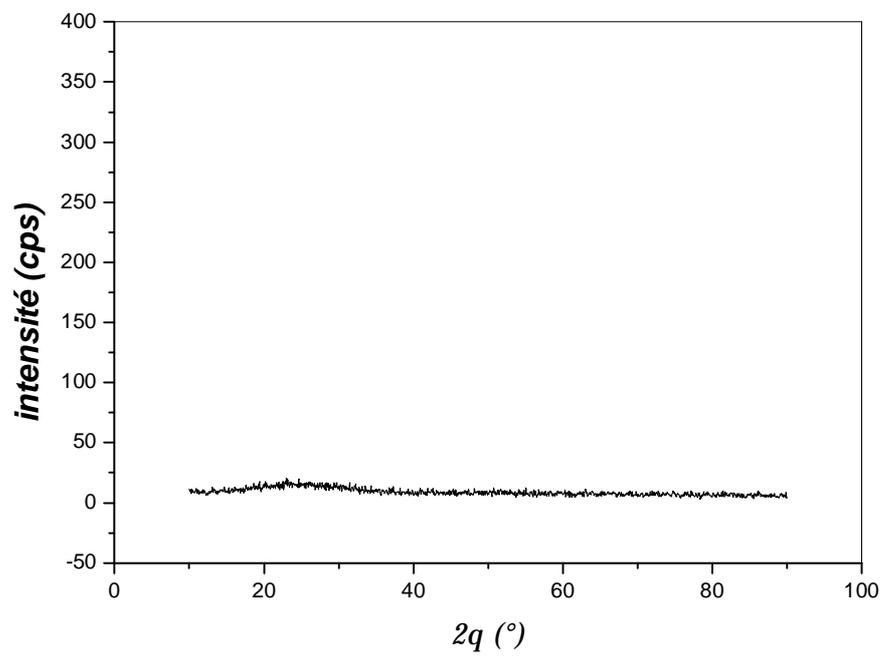


Fig. III - 3 : spectre de diffraction des RX de la silice SiO_2 pure

III-3-2 Caractérisation par diffraction des RX des échantillons dopés :

III-3-2-1 Polystyrène dopé par des cristallites du CdS : Le spectre donné dans la *figure III-4*, présente des pics dans les positions suivantes :

$$2\theta = 24.594^\circ, 2\theta = 26.22^\circ, 2\theta = 27.923^\circ, 2\theta = 43.521^\circ, 51.645^\circ, 2\theta = 53.551^\circ.$$

Ces positions sont identiques à celles observées pour la poudre nanocristalline du CdS utilisée pour le dopage. Cependant le pic le plus intense correspond à la raie (110), donc la direction privilégiée des nanocristaux de CdS dispersés dans la matrice du polystyrène est [110]. Cette orientation est la même pour les différents échantillons qu'on a analysés mais elle diffère de celle de la poudre nanocristalline du CdS. Ce changement peut s'expliquer par l'interaction polystyrène - CdS.

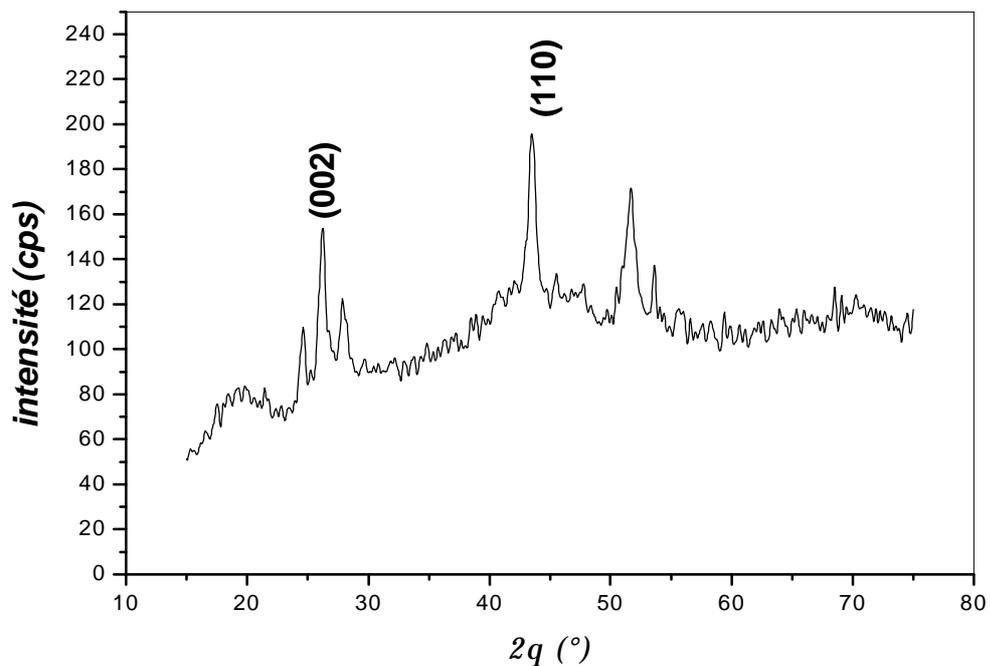


Fig. III-4 : Spectre de diffraction des RX des nanocristaux de CdS dispersés dans une pastille de polystyrène.

Au fait, nous avons appliqué la diffraction par RX à cinq échantillons, et nous avons ainsi obtenu les spectres montrés par la (*figure III-5*).

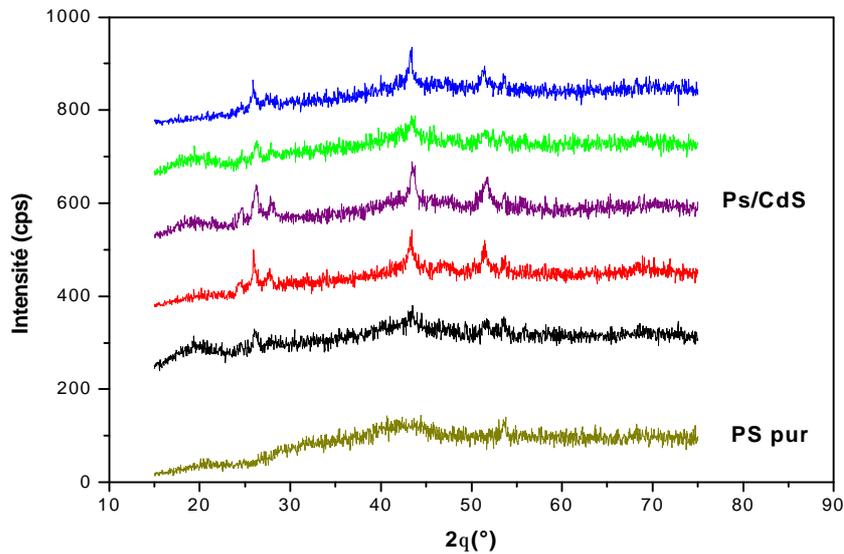


Fig. III-5 : spectre de diffraction des RX pour différents échantillons de PS/CdS.

L'analyse de ce spectre a donnée les résultats inscrits dans le tableau ci-dessous (tableau 2)

D'après ce tableau on constate que les tailles des particules du CdS sont :

- Pour l'échantillon N°1 : R varie entre 8.135 nm et 21.048 nm.
- Echantillon N°2 : R est compris entre 3.397 nm et 13.217 nm.
- Echantillon N°3 : R est de l'ordre de 1.971 nm à 22.211 nm.
- Echantillon N°4 : R varie de 1.506 nm jusqu'à 16.852 nm.
- Echantillon N°5 : R varie de 3.220 nm à 15.541 nm.

Les moyennes des tailles pour les cinq échantillons sont respectivement $R1 = 11.073 \text{ nm}$, $R2 = 9.209 \text{ nm}$, $R3 = 10.030 \text{ nm}$, $R4 = 7.483 \text{ nm}$, $R5 = 8.561 \text{ nm}$. A partir de ces résultats on peut dire qu'on a un régime du confinement faible pour les échantillons *1, 2, 3 et 5* ; mais l'échantillon N°4 est dans un régime du confinement intermédiaire ($4 \leq R \leq 8 \text{ nm}$).

Tableau III-2 : les tailles estimés pour les particule de CdS dispersés dans le polystyrène

Echantillon N°1	2θ (°)	24.594	26.220	27.923	43.521	51.645	53.551
	FWMH (°)	0.525	0.544	0.433	0.548	0.747	0.318
	D (nm)	16.635	16.270	20.743	19.986	17.142	42.096
Echantillon N°2	2θ (°)	24.491	26.008	27.661	43.335	47.003	51.472
	FWMH (°)	0.449	0.334	0.737	0.538	1.723	0.5008
	D (nm)	19.415	26.433	12.163	20.276	6.759	25.464
Echantillon N°3	2θ (°)	24.737	26.255	28.096	42.461	51.558	53.521
	FWMH (°)	0.394	0.393	2.284	0.643	3.015	0.265
	D (nm)	22.192	22.558	3.942	17.014	4.238	50.422
Echantillon N°4	2θ (°)	24.562	26.183	28.229	43.378	51.552	53.592
	FWMH (°)	0.259	0.547	2.992	1.226	2.044	0.616
	D (nm)	33.704	16.173	3.013	8.916	6.252	21.738
Echantillon N°5	2θ (°)	24.535	25.944	27.650	43.291	51.355	53.579
	FWMH (°)	1.176	0.374	1.392	0.488	0.627	0.961
	D (nm)	7.422	23.591	6.440	31.082	20.280	13.914

III-3-2-2 Silice dopée par des cristallites de CdS :

Le spectre représenté sur la figure III-6 montre que l'analyse par DRX des couches de silice dopées par les cristallites de CdS ne montre pas de pics relatifs au semiconducteur CdS à cause de la très faible concentration en CdS vue la très faible épaisseur de la couche de la silice. Pour mettre en évidence l'incorporation des cristallites de CdS dans la couche mince de SiO₂, une analyse complémentaire par une diffraction rasante des RX est nécessaire.

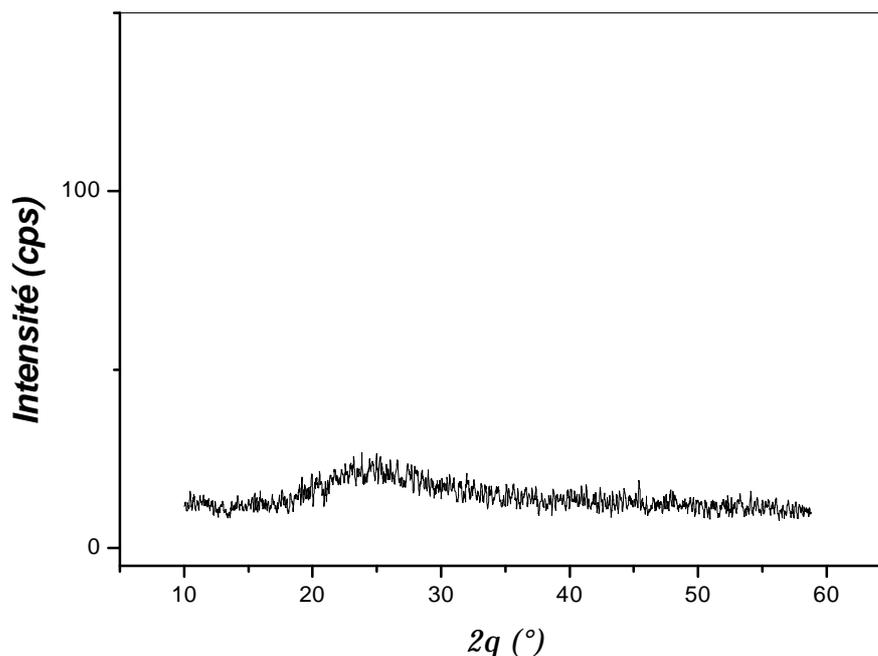


Fig. III-6 : spectre de diffraction des RX d'une couche de silice dopée par des cristallites de CdS.

III-3-3 La spectroscopie RAMAN :

L'effet Raman indique une modification de fréquence d'une lumière lorsqu'elle traverse un matériau transparent. Ce phénomène fut découvert en 1928 par le physicien indien Chandrasekhara Venkata Raman. [115] Lorsqu'une lumière monochromatique, celle d'un laser par exemple, traverse un gaz, un liquide ou un solide transparents, et qu'elle est observée avec un spectromètre, la raie spectrale initiale est associée à des raies de longueur d'onde supérieure ou inférieure. Ce spectre porte le nom de spectre Raman. Ces lignes proviennent des photons qui ont perdu ou gagné de l'énergie lors de collisions inélastiques avec les molécules du matériau transparent. Le spectre Raman dépend de la nature du matériau qui disperse la lumière. L'effet Raman a des applications importantes dans l'analyse chimique par spectroscopie et pour la résolution des structures des molécules.

III-3-3-1 Principe :

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

avoir alors une diffusion élastique (Diffusion Rayleigh) [116] pour laquelle la fréquence de la lumière diffusée est égale à celle de la lumière incidente. Pour une moindre fraction du faisceau incident, la diffusion est inélastique et se traduit par un échange d'énergie entre le rayonnement et la matière. Ce processus correspond à la diffusion Raman. [115,116]

Soit une molécule possédant deux niveaux d'énergie de vibration ($v=1$ et $v=2$) soumise à une onde électromagnétique. Suivant la fréquence (donc l'énergie) des photons incidents, on observe plusieurs phénomènes :

Si le photon incident a la même énergie qu'un niveau de vibration, il y a **absorption** du photon, principe de la **Spectroscopie infrarouge**

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

- **Rayleigh** si le photon incident et diffusé ont même énergie
- **Raman Stokes** si le photon diffusé est à plus faible énergie. Le photon incident a cédé à la molécule au repos une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration nécessaire à la transition de l'état fondamental E_0 ($v=0$) à l'état excité E_1 ($v=1$)
- **Raman Antistokes** si le photon diffusé est à plus grande énergie. [117] La molécule dans un état excité a cédé au photon incident une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration lors de la transition de l'état excité E_1 ($v=1$) à l'état fondamental E_0 ($v=0$) (figure III-7)

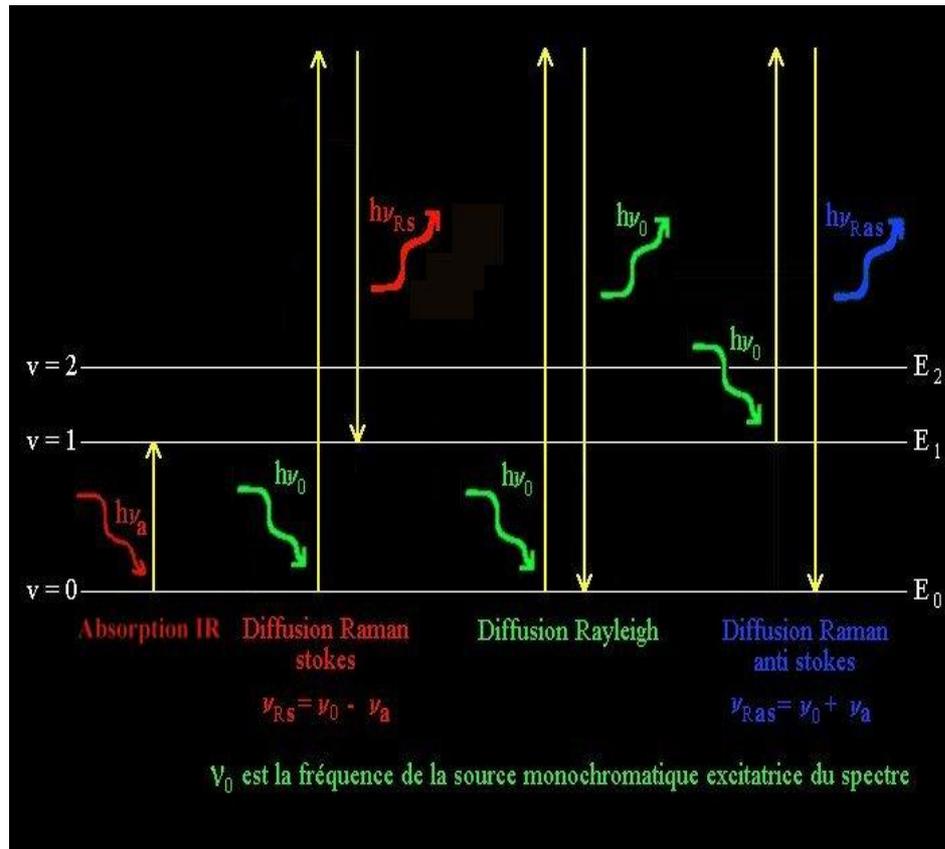


Fig. III -7 : Principe de la diffusion RAMAN [117]

III-3-3-2 Caractérisation par spectroscopie Raman d'un film de polystyrène pur :

La (figure III-8) représente les spectres Raman de deux films du polystyrène pur. Ces spectres montrent l'existence des bandes situées à **178.186, 220.559, 401.462, 616.590, 795.826, 840.409, 905.599 et 996.322 cm^{-1}** . Ces bandes sont identiques pour les deux échantillons analysés, seuls les intensités diffèrent ; elles augmentent avec le temps d'expositions des échantillons.

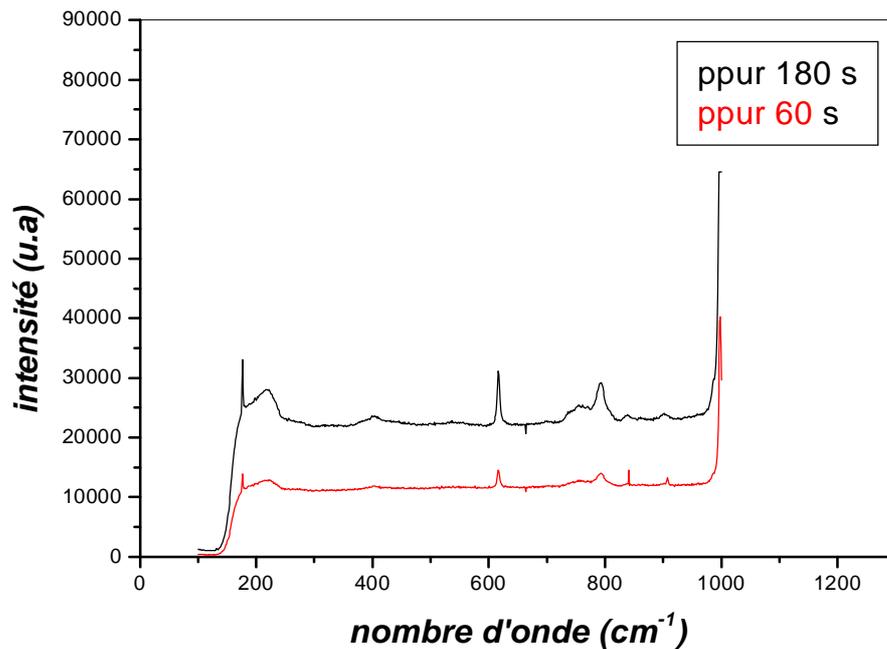


Fig. III-8 : spectres Raman des films du polystyrène pur

III-3-3-3 Caractérisation d'un film du polystyrène dopé par les nanocristallites du CdS :

La *figure III-9* illustre le spectre Raman du polystyrène pur et du polystyrène *dopé par les nanocristallites du CdS*.

Le graphe (a) correspond au polystyrène pur, les bandes observées sont déjà déterminées.

En ce qui concerne le polystyrène dopé par les nanocristaux de CdS (graphes (b) et (c)), on voit des bandes à **176.765, 220.485, 300.844, 403.677, 616.172, 795.445, 843.710, 903.259, 996.656 cm^{-1}** .

On peut remarquer l'existence d'une bande additive à **300.844 cm^{-1}** sur les graphes *b et c* correspondant à deux pastilles du polystyrène dopé. Cette bande est attribuée au mode vibrationnel longitudinal (**LO**) de phonon du CdS. Ce résultat a aussi été obtenu par V. Vidiya et all [118] en utilisant un autre polymère la polyaniline - cadmium arachidate (PANI-CdA) comme précurseur et par H. Villaviecenio Garcia et all [119].

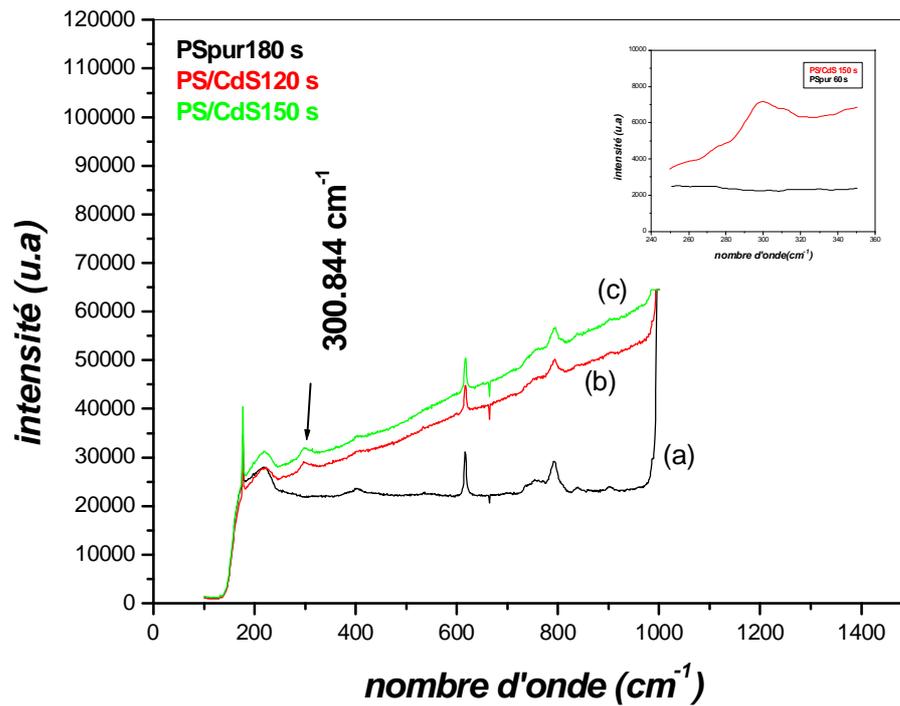


Fig. III-9 : spectres Raman : (a) polystyrène pur, (b) polystyrène dopé par CdS (120 secondes, (c) polystyrène dopé par CdS (150 secondes).

III-4 Conclusion :

La caractérisation par diffraction des rayons X nous permet de déduire l'incorporation des nanocristallites de semi-conducteur CdS dans la matrice de polystyrène.

L'élargissement des pics obtenus par la caractérisation RX est dû à la faible taille des cristallites.

L'apparition de raies Raman sur les spectres représentant les cristallites de CdS incorporé dans le polymère permet de confirmer que ce milieu présente une réponse à une excitation optique.

Le résultat de la spectroscopie Raman vient confirmer les résultats de la diffraction X concernant l'incorporation des cristallites du CdS dans la matrice polymère polystyrène.

Ce résultat est aussi validé par les travaux des chercheurs.

CHAPITRE IV

CARACTERISATION OPTIQUE

IV-1 Introduction

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

La matière est soumise à un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde et la puissance sont choisies en fonction de la nature de l'échantillon et des phénomènes optiques à mettre en œuvre. Lors de sa propagation à travers la matière le rayonnement est adsorbé et peut induire plusieurs phénomènes : Transition des électrons entre les niveaux d'énergie de la molécule, vibration ou rotation des liaisons interatomiques, modification des spins électroniques (voir Atome ; Quantique, théorie). Ces phénomènes engendrent à leur tour un rayonnement qui sera émis par la matière à analyser. Ainsi, les spectromètres émettent un rayonnement électromagnétique qui traverse l'échantillon étudié, et enregistrent le spectre d'absorption ou d'émission, qui permet de déterminer les longueurs d'onde et les intensités du rayonnement absorbé ou émis par la matière. [116].

IV-2 Spectrophotomètre UV- visible :

La spectrophotométrie d'absorption dans le visible ou l'ultraviolet est une technique d'analyse très utilisée aussi bien pour les substances minérales que organiques.

Les mesures de densité optique (absorbance) effectuées à température ambiante sur nos échantillons ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV - visible (type UV 3101 PC Shimadzu) dont la gamme spectrale s'étale sur le domaine 190 nm à 3200 nm.

IV-2-1 Principe :

Pour la spectrophotométrie d'absorption, l'analyse repose sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue [117]. La lumière utilisée pour cette analyse est une lumière monochromatique.



*Fig. IV-1 : montage du Spectrophotomètre UV/Visible :
U-3010/U-3310 [118].*

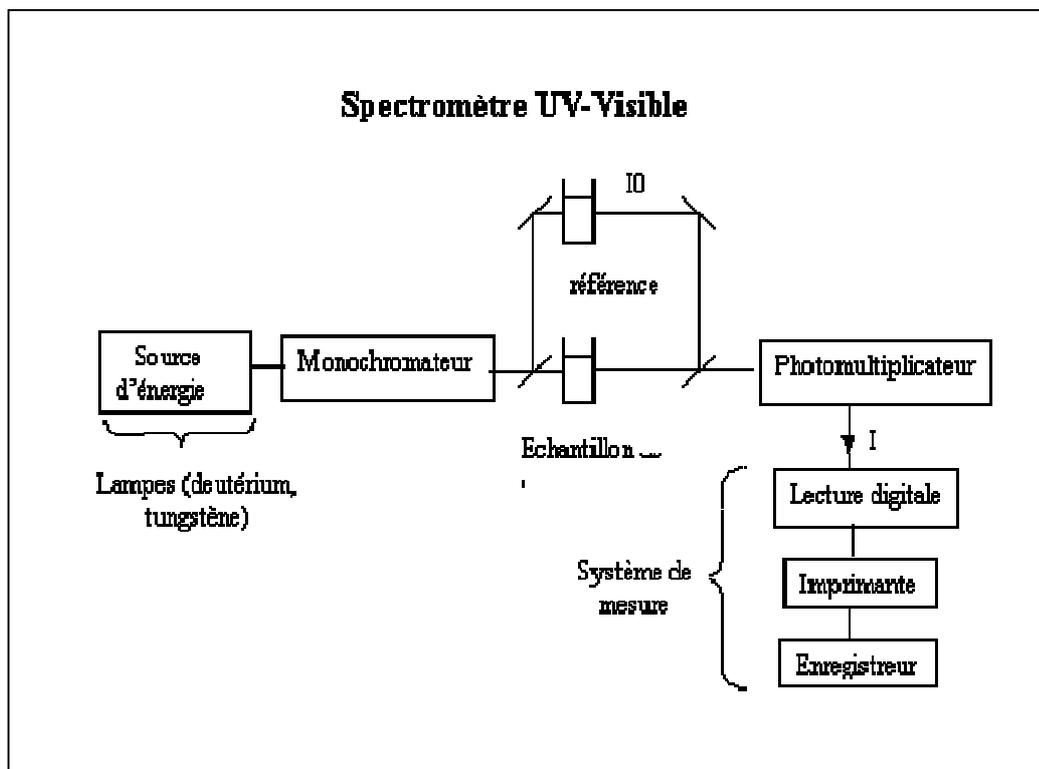


Fig .IV-2 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV- visible à double faisceau [119]

IV-2-2 Caractérisation par absorption optique des échantillons élaborés :**IV-2-2-1 Le spectre de densité optique du polystyrène pur :**

Les spectres de densité optique d'un film du polystyrène pur sont donnés sur les figures (IV-3, IV-4). Dans l'intervalle 600 nm à 400 nm (2.06 eV à 3.10 eV), le polystyrène est transparent et ne présente aucune absorption. Pour l'intervalle 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.. Au dessous de 300 nm, il existe deux pics d'absorption situés à 292.63 nm et à 283.78 nm donc à 4.24 eV et 4.37 eV respectivement. Ils peuvent être dus à des centres colorés (défauts lacunaires) présents dans le polystyrène. Le spectre présente un bord d'absorption abrupte dans l'ultraviolet vers 275 nm.

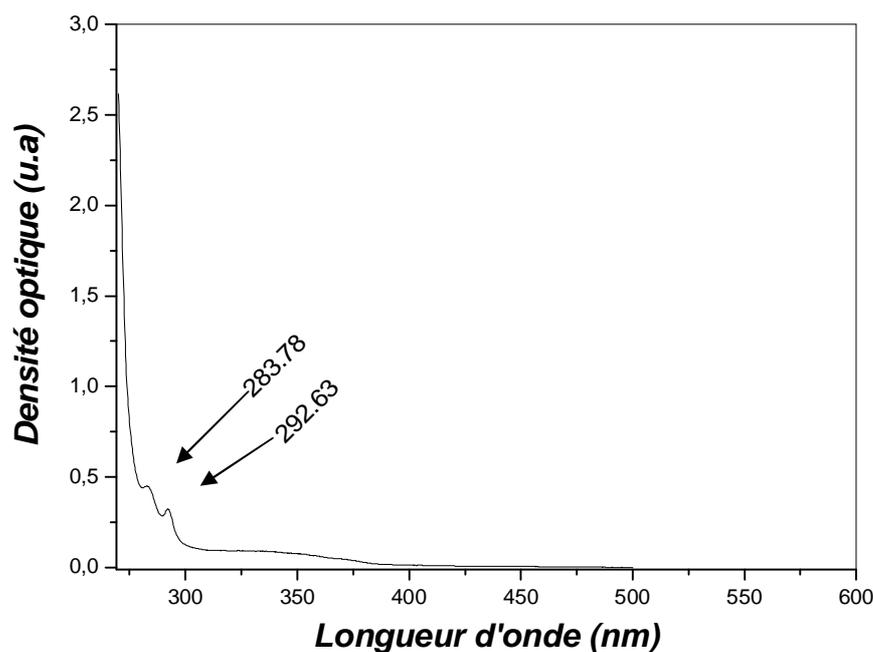


Fig.IV-3 : Spectre d'absorption optique d'une pastille du polystyrène pur en fonction de la longueur d'onde.

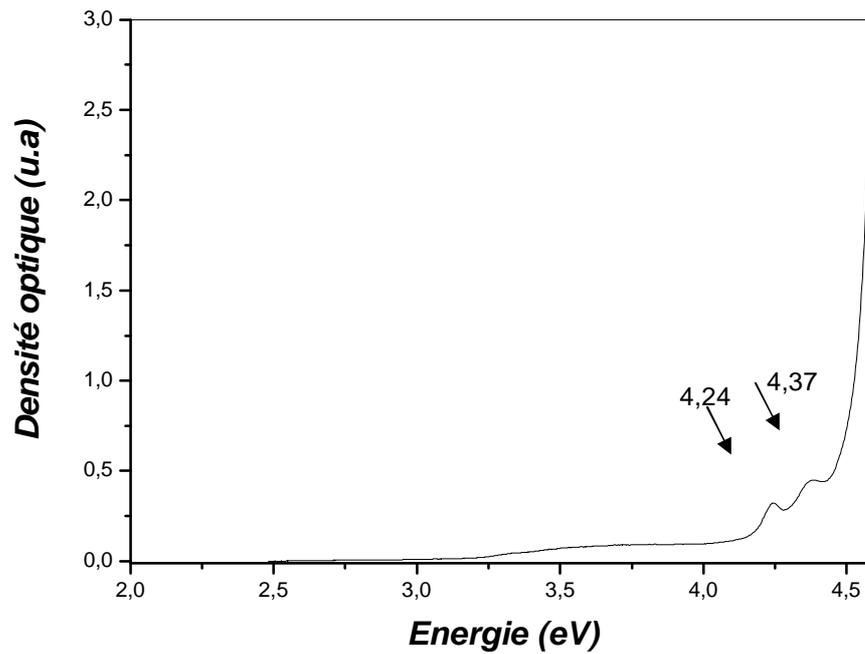


Fig.IV-4 : Spectre d'absorption optique d'une pastille de polystyrène pur en énergie.

Le gap optique du polystyrène pur est 4.54 eV, ce résultat est obtenu par la dérivée seconde [120] du spectre de densité optique du polystyrène pur (figure IV-5).

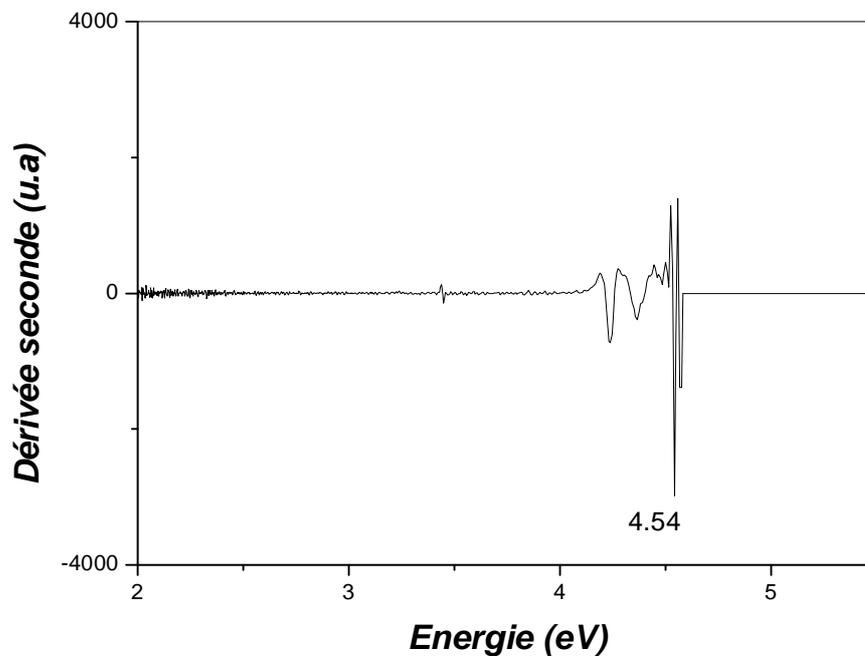


Fig. IV-5 : Gap optique du polystyrène pur.

IV-2-2-2 Le spectre de densité optique d'un film de la silice pure :

D'après les figures IV- 6, 7 on observe que le spectre de densité optique d'un film de la silice pure présente une légère absorption entre 600 nm et 360 nm, (2.06 eV – 3.44 eV) qui est certainement due aux défauts (impuretés et lacunes) dans le film. Au dessous de 360 nm apparaît une absorption intense qui mène à un bord d'absorption abrupte.

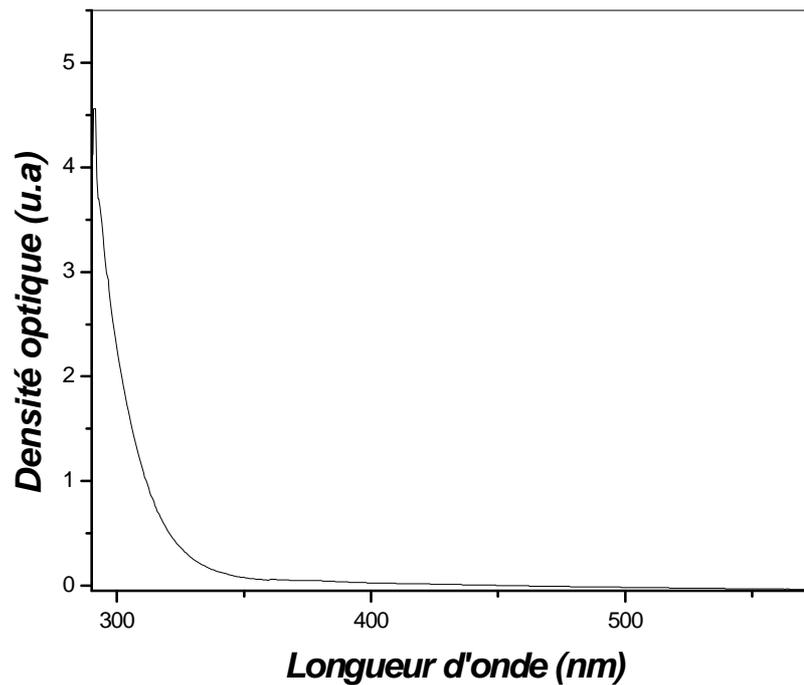


Fig.IV-6 : Densité optique d'un film de la silice pure en fonction de la longueur d'onde.

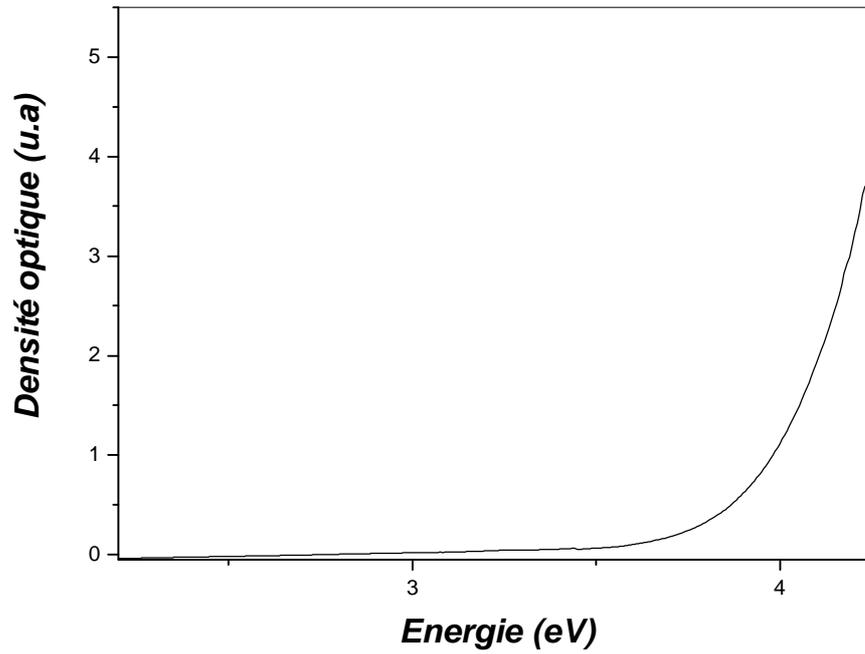


Fig.IV-7 : Densité optique d'un film de la silice pure en énergie.

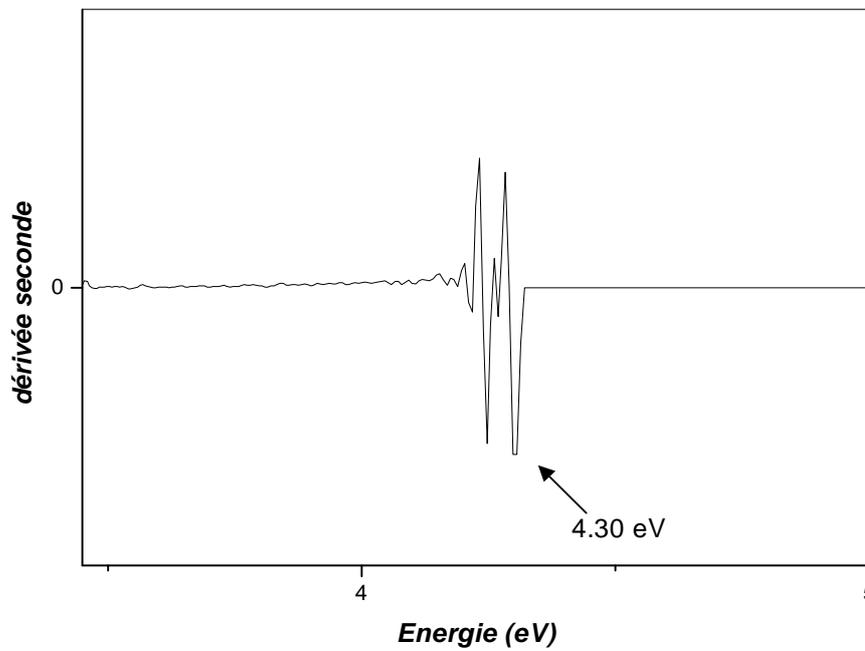


Fig. IV-8 : Gap optique d'une couche de silice pure.

Le gap d'énergie de l'échantillon, déterminé par la méthode de la seconde dérivée, *est 4.30 eV* (figure IV-8). Une valeur qui est en accord avec les données de la littérature [121] si on tient compte des défauts de structure.

Les deux films du polystyrène et de la silice purs qui vont être utilisés comme matrices hôtes pour le dopage par des cristallites du semi-conducteur CdS sont tous les deux transparents dans les domaines du visible et du proche ultraviolet. Ils permettent donc d'étudier les propriétés optiques du CdS dont le gap optique est de l'ordre de 2.5 eV et correspond au domaine du visible.

IV-2-2-3 Spectre de densité optique d'un film du polystyrène dopé par les cristallites du CdS :

Le spectre de densité optique des cristallites du CdS dispersés dans un film du polystyrène est illustré sur les figures IV-9, 10. Il présente, en plus des deux pics observés dans le cas du polystyrène pur, deux épaulements situés à 515 nm (2.40 eV) et 350 nm (3.54 eV). Ces épaulements signifient que les cristallites de CdS ont une certaine dispersion de taille. Car pour des cristallites de même taille on aurait obtenu des pics d'absorption. Cette différence dans le spectre d'absorption du polystyrène dopée par rapport à celui du polystyrène pur confirme le résultat de la caractérisation par les rayons X sur la présence des cristallites du CdS dans le film du polystyrène.

On remarque que le bord d'absorption est déplacé vers les grandes longueurs d'onde par rapport à celui du polystyrène pur et vers les courtes longueurs d'onde (hautes énergies) par rapport à celui du CdS massif.

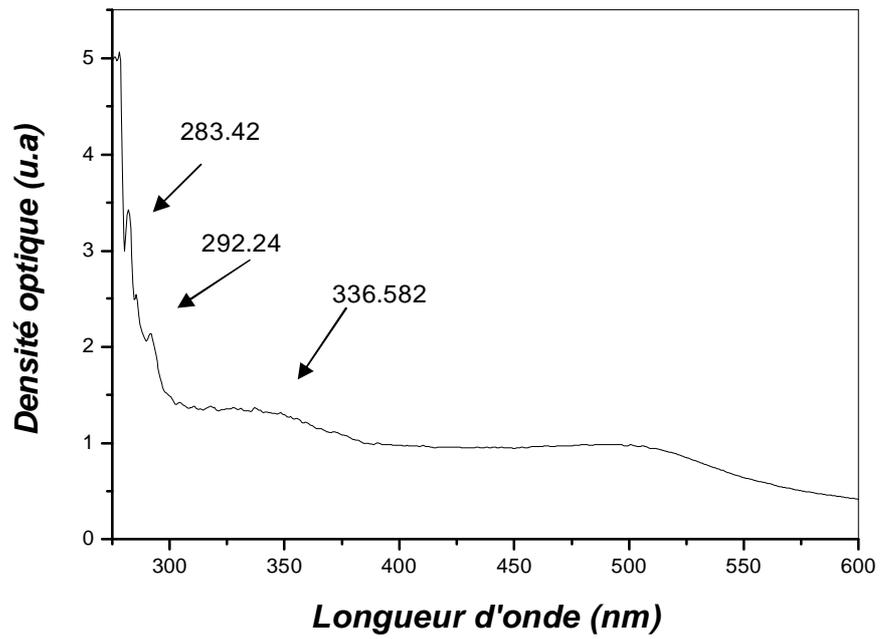


Fig.IV-9 : Densité optique des cristallites du CdS dispersés dans une couche du polystyrène.

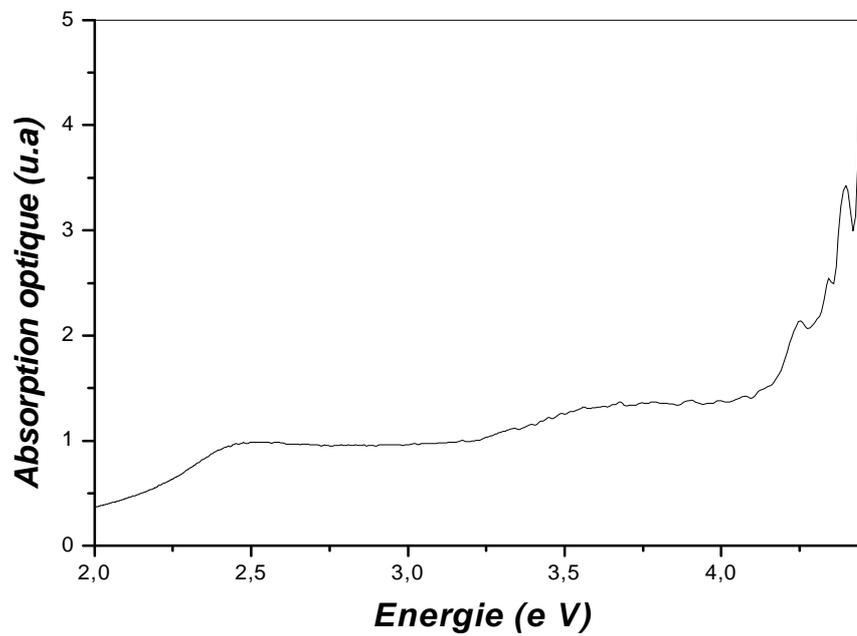


Fig.IV-10 : Densité optique des cristallites du CdS dispersés dans une couche du polystyrène.

En utilisant la méthode de la dérivée seconde on a pu déterminer le gap optique des cristallites de CdS dont la valeur est égale à 3.68 eV

(fig. IV - 11) qui est supérieure à celle du cristal massif de CdS ($E_g = 2.5 \text{ eV}$) [122]. Cette augmentation de l'énergie du gap ($\Delta E_g (\text{CdS}) = 1.18 \text{ eV}$) est due à la très faible taille des cristallites qui a induit un phénomène de confinement quantique et augmente le gap du semi-conducteur. On note donc un shift vers les hautes énergies de 1.18 eV .

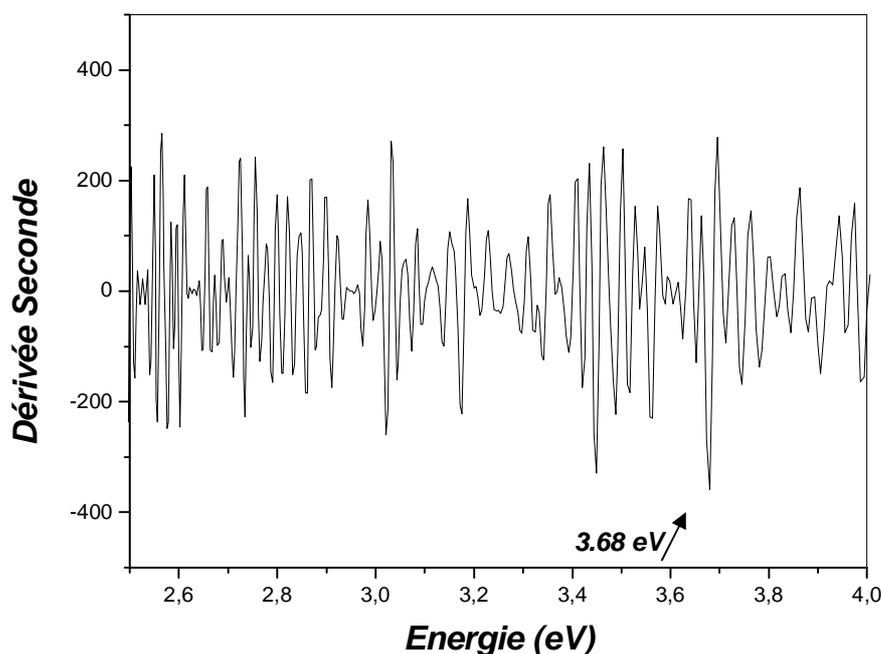


Fig.IV-11 : Gap optique des cristallites de CdS dispersés dans un film du polystyrène.

IV-2-2-4 Spectre de densité optique d'une couche de silice dopée par des nanocristaux de CdS :

Le spectre d'absorption d'une couche de silice dans laquelle sont dispersées les cristallites de CdS, enregistré à température ambiante, est présenté sur les deux figures (figure IV-12, 13).

Sur ce spectre on constate une légère absorption entre 432.01 nm et 376.22 nm c'est-à-dire ($2.87 \text{ eV} - 3.29 \text{ eV}$) et un pic intense à 331.06 nm (3.74 eV) Ce pic est probablement le résultat d'une zone de résonance excitonique. Ces différences dans le spectre d'absorption de silice dopée par rapport à celui de silice pure nous informent sur la présence des cristallites de CdS dans la

matrice de silice et confirment les résultats obtenus précédemment par la diffraction des rayons X et la spectroscopie *Raman*.

La nouvelle position du bord d'absorption est due aux cristallites du semiconducteur de dopage CdS, mais elle diffère à celle de CdS massif vu la faible taille des cristallites. La détermination du gap optique des cristallites de CdS par la méthode de la seconde dérivée (fig. IV-14) a donnée une valeur de 3.53 eV qui est inférieure à celle de la silice pure 4.30 eV et supérieure à celle du cristal massif de CdS ($E_g \text{ CdS eV} = 2.50$). Cette augmentation de l'énergie du gap du semiconducteur ($\Delta E \text{ CdS eV} = 1.03$) est due à la très faible taille des cristallites qui a induit un phénomène de confinement quantique et augmente le gap du semiconducteur.

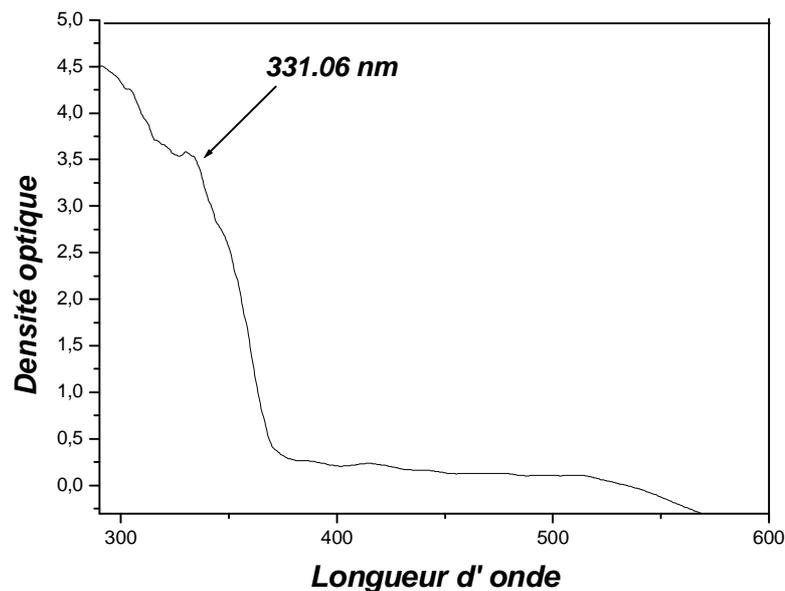


Fig. IV-12 : Densité optique des nanocristaux de cdS inclus dans une couche de silice.

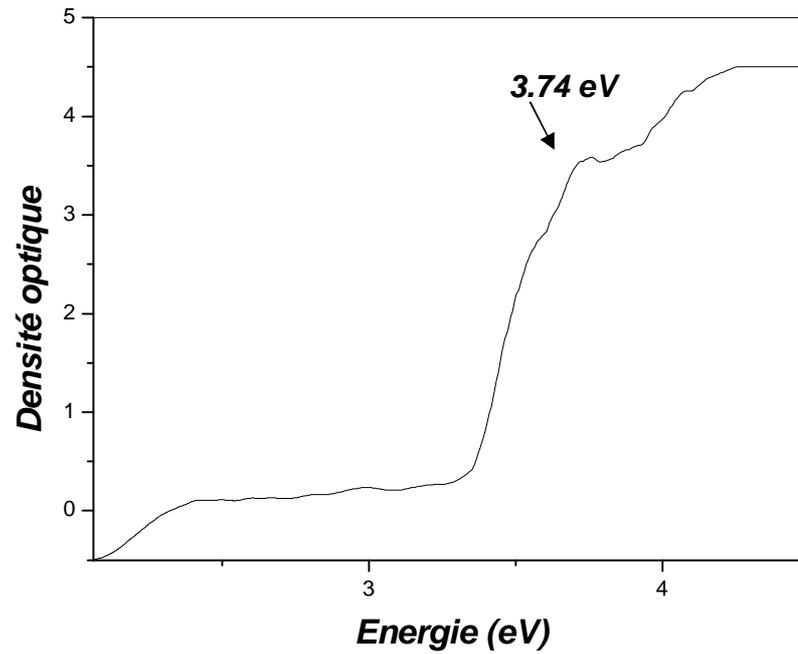


Fig. IV-13 : Densité optique des nanocristaux de cdS inclus dans une couche de silice en énergie

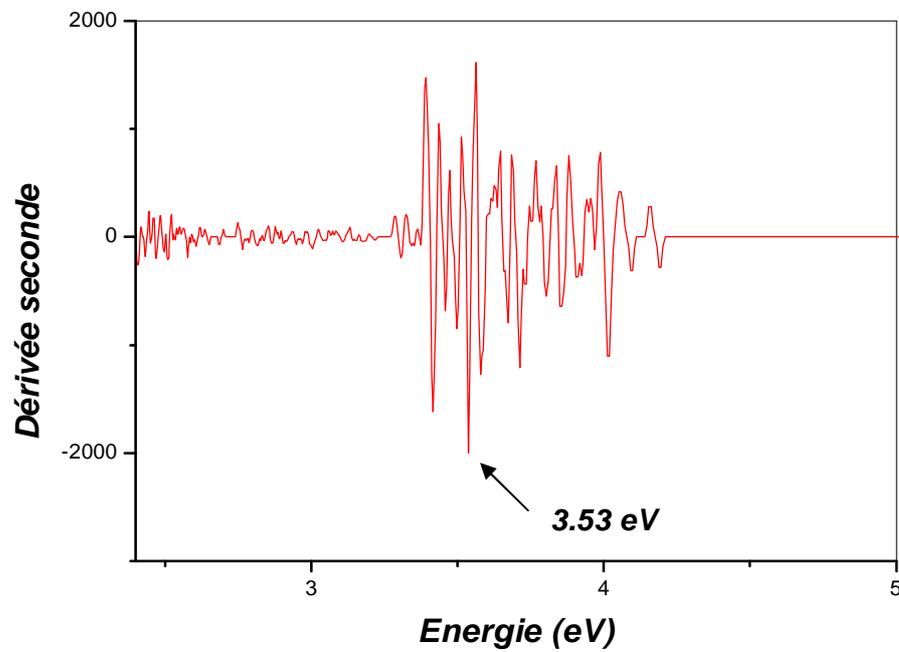


Fig. IV-14 : Gap optique des cristallites de CdS dispersés dans la silice.

IV-2-3 Estimation de taille :

En se basant sur le modèle de la masse effective, La taille moyenne des nanocristaux de CdS est déterminée en utilisant l'équation IV-1 et IV-2 [123] :

$$E_x = E_g + \frac{\hbar^2 p^2}{2mR^2} - \frac{3.6e^2}{2eR} \quad \text{IV-1}$$

$$E_x = 2.50 + \frac{2.45}{R^2(nm)} - \frac{0.45}{R(nm)} \quad \text{IV-2}$$

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

On trouve (pour les échantillons de polystyrène dopé par les nanocristaux CdS) une taille moyenne de **1.26 nm**, valeur inférieure à celle du rayon de Bohr de l'exciton libre du cristal massif du CdS ($a_{ex} = 3$ nm [22]). On peut déduire que le confinement des nanocristaux de CdS est un confinement fort.

En ce qui concerne l'échantillon de la silice dopée par les nanocristaux de CdS, toujours en appliquant les équations (IV-1) et (IV-2), on trouve **1.33 nm**, cette valeur est aussi inférieure au rayon de Bohr et on est toujours dans un confinement fort.

IV-3 La photoluminescence :

Parmi les méthodes utilisées pour la caractérisation optique des matériaux semiconducteurs et des isolants, la photoluminescence qui a connu beaucoup d'expansion et de raffinement depuis les années 70, est une technique très efficace permettant d'obtenir des résultats satisfaisants. [124] Selon la source d'excitation, on peut distinguer plusieurs types de luminescence :

- La photoluminescence qui résulte d'une excitation lumineuse.
- L'électroluminescence est la lumière émise par un corps excité par un courant électrique.

- La catholuminescence résulte du bombardement par un faisceau d'électrons.
- La chimiluminescence fait suite à une réaction chimique.
- La triboluminescence est due à une excitation mécanique (frottement, écrasement).

IV-3-1 Principe de la photoluminescence :

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

Les photons réémis ont une énergie plus faible que celle des photons incidents. En pratique, l'intensité émise par les solides est souvent très faible. Il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation de même qu'un système de détection performant.

L'observation de la recombinaison radiative des paires électrons-trous dans les semi-conducteurs nécessite d'abord l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ supérieure à la largeur de bande interdite E_g . Cette absorption de photon fait transiter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction avec création d'un trou dans la bande de valence. Les porteurs de charge perdent une partie de leur énergie (représentant approximativement l'excès de $h\nu$ par rapport à E_g) par thermalisation (création de phonons) qui ramène l'électron vers le bas de la bande de conduction et le trou vers le haut de la bande de valence. Ce processus de thermalisation est quasi instantané (10-12 -10-13 seconde) [125] et est donc beaucoup plus rapide que les processus de recombinaison.

La recombinaison de la paire électron-trou peut alors suivre deux voies différentes : radiative ou non radiative. Cette dernière est induite par la présence de défauts de toute nature qui piègent l'un des porteurs. Certains défauts, par contre, peuvent jouer le rôle de centres de recombinaison radiative, telle que le NBOHC [126].

La photoluminescence peut servir à étudier la configuration des bandes d'énergie des solides de même que leurs niveaux d'impuretés.

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

- Les spectres d'émission ont été mesurés par un spectromètre de luminescence de type Perkin-Elmer LS 50B à l'aide d'un port échantillons solide.
- Les spectres d'émission sont enregistrés entre 325 et 800 nm sous une longueur d'onde d'excitation égale à 350 nm comme un flux de photons $\Phi(\lambda)$ par unité de longueur d'onde $\Delta\lambda$

(nm).

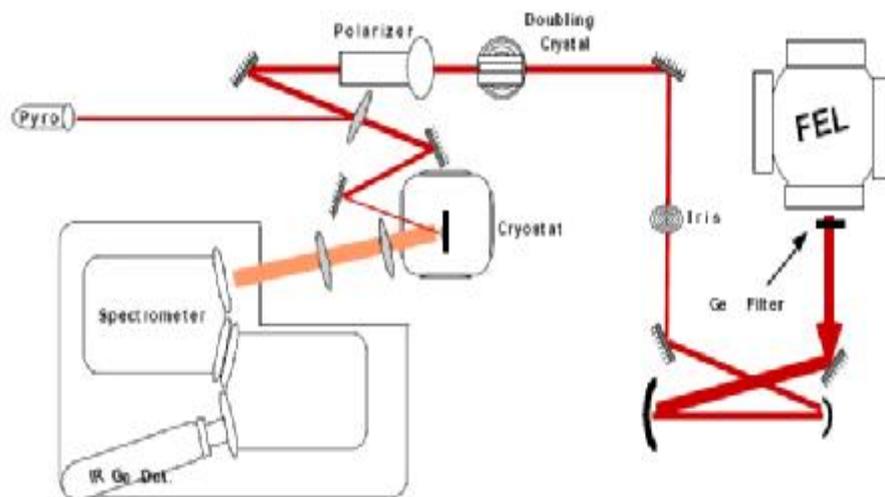


Fig. IV-15 : Schéma du dispositif utilisé pour les mesures de la photoluminescence [127]

IV-3-2 Caractérisation par photoluminescence des échantillons :

IV-3-2-1 Spectre des nanocristaux de CdS dispersés dans une film du polystyrène :

Les figures (IV-16, 17) représentent respectivement les spectres de la photoluminescence du composite polystyrène nanocristaux de CdS et du polystyrène pur en longueur d'onde et en énergie. La différence entre les deux spectres se situe dans l'apparition - sur le spectre du composite polystyrène nanocristaux de CdS - d'une recombinaison de deux bandes centrés à 450.31 nm (2.75 eV) et à 509.43 nm (2.43 eV). On observe un décalage du signal de photoluminescence vers le rouge par rapport à celui bord d'absorption. Ce résultat est en bon accord avec les travaux déjà effectués sur le composite NCs de CdS - PS [12,17,130-134].

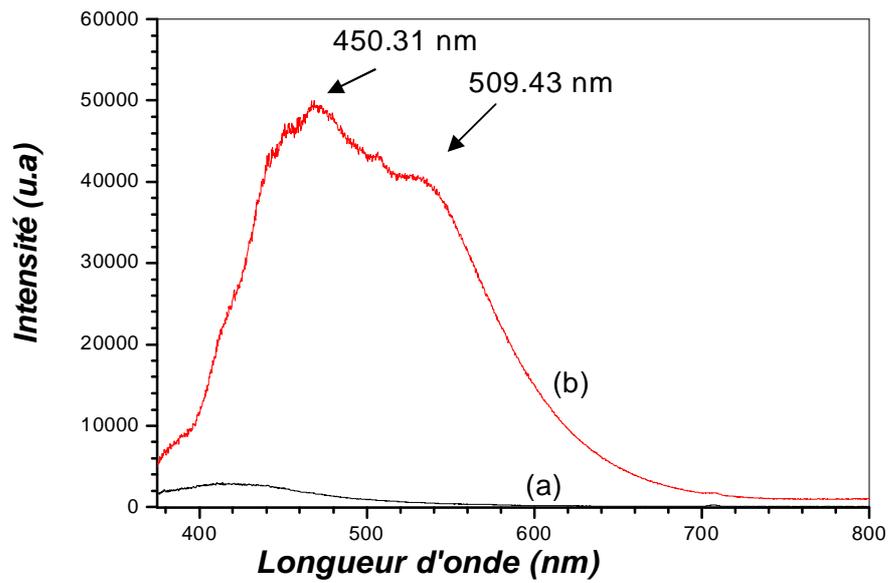


Fig. IV-16 : Spectres de photoluminescence de (a) : polystyrène pur, (b) : nanocristaux de CdS dispersés dans la matrice du polystyrène.

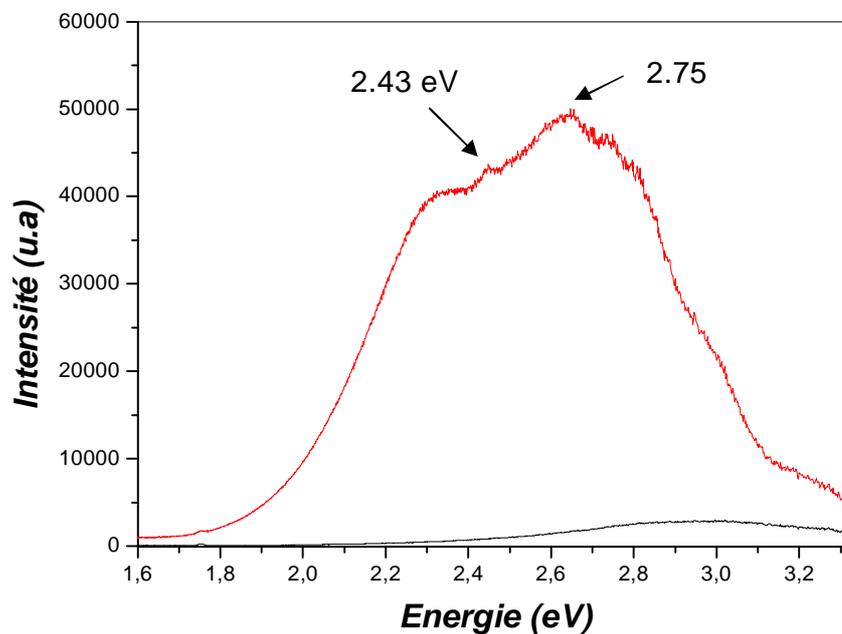


Fig. IV-17 : Spectre de photoluminescence en énergie de (a) : polystyrène pur, (b) : des cristallites du CdS inclus dans un film de polystyrène.

IV-3-2-2 Spectre des nanocristaux de CdS inclus dans une couche de silice:

La figure IV-18 représente le spectre de la photoluminescence d'une couche de silice pure et la figure IV-19 représente le spectre de photoluminescence des cristallites de CdS dispersées dans une couche de silice.

La déconvolution du spectre de photoluminescence de la silice pure révèle l'existence de trois bandes centrées autour de 2.18 eV, 2.57 eV et 2.89 eV, ces bandes sont aussi obtenus dans le cas de la couche de silice dopé par les nanocristaux de CdS en plus d'une bande centrée à 2.43 eV, proche du bord d'absorption, (voir fig. IV-20) cette bande est assignée à la transition bande à bande des cristallites de CdS.

Ce résultat est aussi obtenu par S. A. Gurevish et all, NCs de CdS introduits dans les films de silice [135], et par B. Ullrich et all (les nanocristaux de CdS sont incorporés dans les verres) [136].

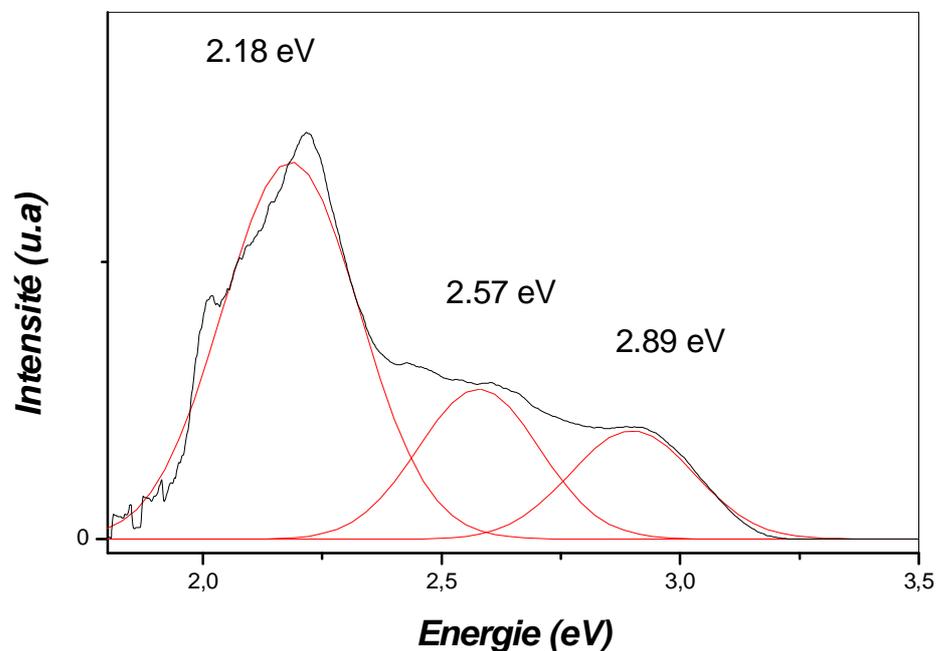


Fig. IV-18 : Spectre de photoluminescence d'une couche de silice pure.

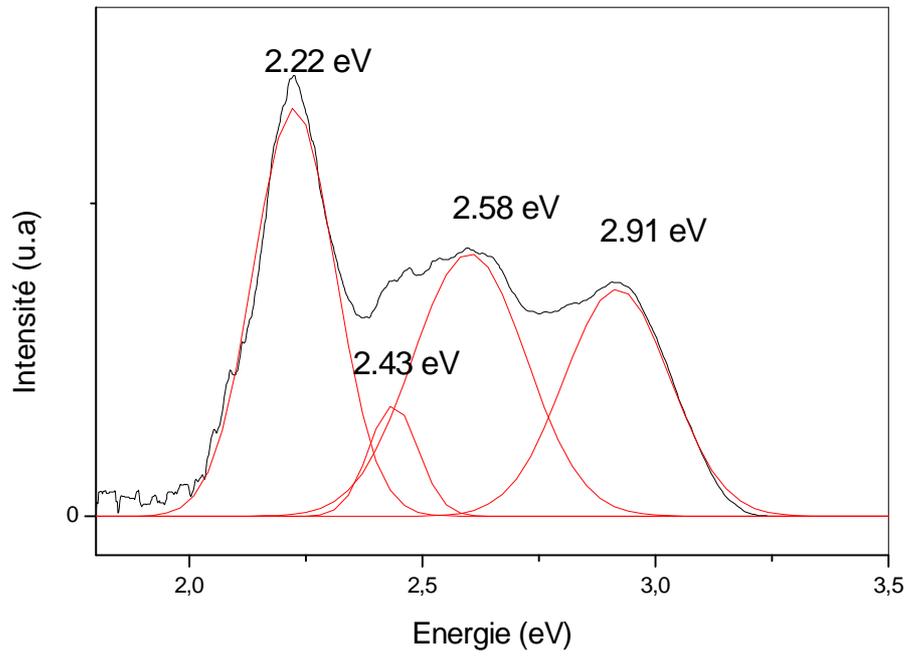


Fig. IV-19 : *Spectre de photoluminescence des cristallites de CdS dispersés dans une couche de silice.*

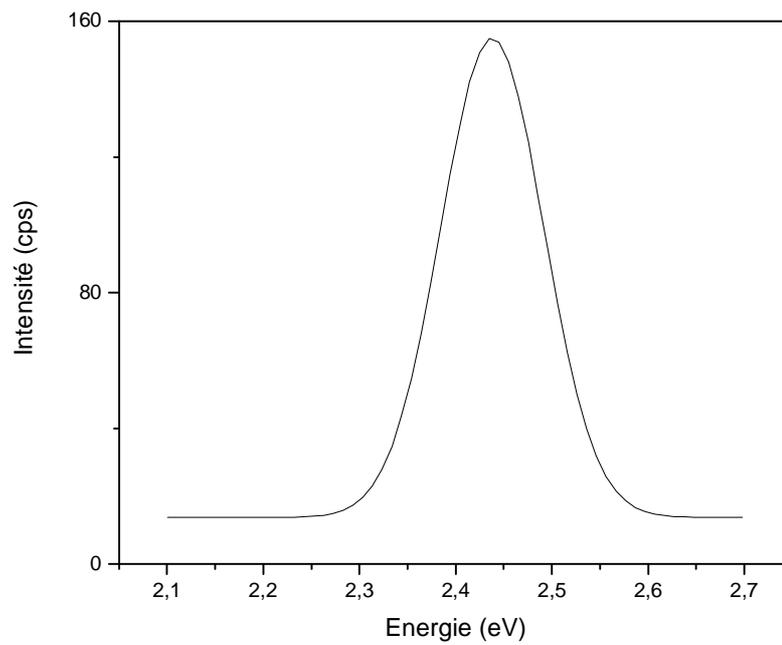


Fig. IV-20 : *bande de photoluminescence attribuée aux cristallites du CdS.*

IV-4 Conclusion :

La caractérisation par mesure d'absorption optique dans le domaine UV – visible a montré un déplacement du bord d'absorption du semiconducteur CdS vers les hautes énergies (courtes longueurs d'ondes) par rapport à celui du cristal massif du CdS. Ce décalage est dû au confinement quantique induit par l'effet de réduction de taille. Le résultat est en accord avec ceux obtenus par d'autres chercheurs [16,137,138].

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

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous sommes intéressés à l'élaboration et aux propriétés, structurales et optiques, des nanocristaux du semiconducteur CdS. Des nanocristaux incorporés et dispersés dans deux types de matrice, l'une est la silice et l'autre est un polymère.

Les échantillons de nanocristaux de CdS dispersés dans deux matrices différentes (la silice et le polystyrène), ont été élaborés pour la première fois dans notre laboratoire, selon respectivement le procédé sol-gel et la méthode spin-coating.

L'élaboration des échantillons de silice dopée par des cristallites de CdS a été préparé par la Technique dip – coating et ceux du polymère dopé par le même composé a été préparé par la Technique spin – coating.

La caractérisation structurale par diffraction des RX a révélée l'introduction de particules cristallines de CdS de structure Wurtzite et d'orientation préférentielle suivant la raie (110) dans la matrice amorphe du polystyrène.

La spectroscopie *Raman* a confirmée aussi l'incorporation de ces cristallites de CdS dans la matrice polymère et les spectres montrent des nouvelles raies qui ne peuvent être qu'a la faible taille des nanocristaux qui influent sur les règles de sélection de la diffusion Raman.

L'étude de l'absorption optique des nanocristaux de CdS inclus dans la silice et dans le polymère montre un décalage du bord d'absorption vers les hautes énergies par rapport à celui du cristal massif par l'effet quantique de taille prévu par la théorie. Les estimations de tailles moyennes des nanocristaux de CdS indiquent qu'on est dans un régime de confinement fort.

Le spectre de photoluminescence à montrer l'existence des pics au voisinage du gap du cristal massif (transition bande à bande).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] : José Cohelho, thèse de doctorat, Université Paris XI UFR Scientifique, ORSAY (2004).
- [2] : Masayuki Naguami, Kakasumi Nagaska, Etsuro Kato, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [7], (1990).
- [3] : Stephane Pons, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, GRENOBLE 1 (2002).
- [4] : M. Faraday. Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philos. Trans. R. Soc. London* 147, 145–181 (1857).
- [5] : M. Faraday, *The Royal Institution of Great Britain*, Edited by T. Martin, Bell And Sons, VII, 63, London (1936)
- [6] : A.I. Ekimov, A.L. Efr'os, and A.A. Onushchenko. Quantum size effect in semiconductor microcrystals. *Solid State Comm.* 56, 921–924 (1985).
- [7] : Jaeckel, G. Z. *Tech. Phys.* 6, 301, (1926).
- [8] : P. Joyes, “les agrégats inorganiques élémentaires”, Ed physique, Paris (1983).
- [9] : P. Sreekumari Nair, T. Radhakrishnan, N. Revaprasadu, G.A. Kolawole, A.S. Luyt, V. Djokovic, *J. of Materials Letters* xx (2005).
- [10] : Min Zhi Rong, Ming Qiu Zhang, Hai Chun Liang, Han Min Zeng , *J. of Chemical Physics* 286, 267–276 (2003).
- [11] : Andrey L. Rogach, Nicholas A. Kotov , Dmitry S. Koktysh, Andrei S. Susha, Frank Caruso; *J. of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 202, 135–144 (2002).
- [12] : Xiyang M, Weilin Shi, *Microelectronic Engineering* 66 153–158(2003).
- [13] : A. Ekimov, *Journal of luminescence* 70, elsevier p.1-20, (1996).
- [14] : Philippe Riblet, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1995).
- [15] : Xavier Brokmann, Thèse de doctorat, Université Paris VI Pierre et Marie Curie, (2004).
- [16] : F. Antolini, M. Pentimalli, T. Di Luccio, R. Terzi, M. Schioppa, L. Mirengi, L. Tapfer *J. of Physics and Chemistry of Solids* xx 1–5 (2005).
- [17] : P. Sreekumari Nair, T. Radhakrishnan, N. Revaprasadu, G.A. Kolawole, A.S. Luyt, V. Djokovic, *J. of Materials Letters* xx (2005).
- [18] : M. Mukherjee, Neelima Deshmukh, S.K. Kulkarni, *J. of Applied Surface Science* 218 323–328 (2003).
- [19] : Dazhen Wu, Xuewu Ge, Yuhong Huang, Zhicheng Zhang, Qiang Ye, *J. Materials Letters*

- 57, 3549– 3553 (2003).
- [20] : Min Zhi Rong, Ming Qiu Zhang, Hai Chun Liang, Han Min Zeng, *J. of Chemical Physics* 286, 267–276 (2003).
- [21] : J. Kuljanin, M. Vučkovic, M.I. Comor, N. Bibic, V. Djokovic, J.M. Nedeljkovic, *J. of European Polymer Journal* 38, 1659–1662 (2002).
- [22] : Dragana Sajinovic, Zoran V. Saponjic, Nikola Cvjeticanin, Milena Marinovi-Cincovic, Jovan M. Nedeljkovic, *J. of Chemical Physics Letters* 329 168±172 (2000).
- [23] : H. Du, G. Q. Xu, et W. S. Chin, L. Huang and W. Ji, *Chem. Mater*, 14, 4473-4479 (2002).
- [24] : Jonathan COULOMBE , thèse de doctorat, Université de Montreal (2000).
- [25] : Horst Stocker, Francis Jundt, Georges Guillaume, "Toute la physique", Dunod, Paris (1999).
- [26] : Brito FERREIRA, thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1 (2002).
- [27] : Frank TINJOUX dit TINJOD, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I (2003).
- [28] : Markus MÜLLER, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble1 (2000).
- [29] : P.Kiréev ; "la physique des semi-conducteurs" ; Ed. Mir (Moscou) (1975).
- [30] : Frank W. Wise, *Acc. Chem. Res*, 33, 773-780 (2000).
- [31] : V. Chernyak and S. Mukamel, *J. Opt. Soc. Am. B*/Vol. 13, No. 6 (1996).
- [32] : P.Baranki, V.Klotchkov, I.Potykévitch, "Electronique des semi-conducteurs ". 2^{ème} partie, Edition de Moscou (1978).
- [33] : Vincent HUARD, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble 1 (2000).
- [34] : I. N. Orgorodnikov, V. A. Pustovarov, V. S. Chermnykh; *Optics and Spectroscopy* 95 2 413 (2001).
- [35] : Virginie Albe, thèse de doctorat, Université Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc (1997).
- [36] : <http://www.semiconductors.co.uk>.
- [37] : Efremov and Pokutnii, *Soviet Phys. Solid State* 32, 955 (1990).
- [38] : A. Hadni, *J. Chem. Phys. Rev. B* 10, 671 (1974).
- [39] : Claude.J.A.monty, "Nanomaterials :The state of the art". CNRS/LEA Simap Font. Romeu, France p.1.13 (1994).
- [40] : Pascal ANDRE, thèse de doctorat d'état, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), (2001).
- [41] : http://www.eurekalert.org/pub_releases/2005-09/giot-rfn083105.php.

- [42] : Landolt, Bornstein , Semiconductors, springerBerlin, 17 (1983).
- [43] : N. Pinna, K. Weiss, J. Urban, M. P. Pileni , Adv.Mater. Res. 13, 4 (2001).
- [44] : Berry, C. R.161, 848 (1967).
- [45] : Ekimov, A. I. ; Onuschchenko, A. A. Sov. Phys. Semicond. 16, 775 (1982).
- [46] : Efros, A. L. Sov. Phys. Semicond. 772, 16 (1992).
- [47] : Brus, L. E. J. Chem. Phys. 79, 5566 (1993).
- [48] : Kayanuma, Y. Phys. Rev. B, 38, 9797 (1988).
- [49] : Bruno Mercier, thèse de doctorat, Université Claude Bernard, LYON I (2005).
- [50] : Louis, C. Synthèse et caractérisation de nanoparticules hybrides à cœur d'oxyde de gadolinium, Thesis, UCBL, Lyon I, (2004).
- [51] : <http://pcml.univ-lyon1.fr/raman/petites.html>.
- [52] : Zeroual Soraya, these de Magister, Université Mentouri, constantine (2000).
- [53] : Herve arribat, Nanomatériaux pour l'optique, (2005).
- [54] : A. Roanet, G. pichlin, C. Roucan, E. Snoech, C. Monty. Academic publishers, Dordrecht, Netherlands series E: Applied science 260, p 85 (1994).
- [55] : H. Holfmann, J-c Valmalette, L. Lemaire ; Optical properties of metal clusters based nanocomposites analysis. 24. M 24 (1996).
- [56] : http://perso.wanadoo.fr/olivier.albenge/page_site/Site_mat/polymys/pol_gen.htm.
- [57] : <http://encyclopedia.thefreedictionary.com/Leo+Baekeland>.
- [58] : <http://www.cercle-recyclage.asso.fr/publi/dossiers/materiaux/conclusion.htm>.
- [59] : <http://www.cheminst.ca/ncw/articles/findex.html>.
- [60] : <http://www.rtpcompany.com/fr/produits/hautetemp/cristallins.htm>.
- [61] : <http://www.techno-science.net/>.
- [62] : <http://www.pslc.ws/french/styrene.htm#syn>.
- [63] : A. N. Holden : Discussions of the Faraday Society5 : 312-315 (1949).
- [64] : Alexei E.Ramanov , Properties of defects in nanostructured materials, A.F.ioffe physicotechinstitute, Russian Academy of sciences, Polytechniches kaja26, St.Petersbourg, Russia
- [65] : K. Lark – Okoniz and V. A. Johson : Methods of Experimental Physics 6 (A), London (1959).
- [66] : P. Joyes : Les agrégats inorganiques élémentaires. Editions de Physique, Les Ulis (1990).
- [67] : P. H. Egli and S. Zerfoss : Discussion of the Faraday Society 5 : 61-66 (1949).
- [68] : P. D Persans, L. B. Pant, G. D. Lian, T. M. Hayes ; Phys. Rev. B 63 : 115320 (2001).

- [69] : B. Li, Y. Bai, N. Lu, W. Pang, R. Xu ; *Surface Science* 441 : 436 (1999).
- [70] : B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J.P. Boilot, Y. Levy, V. Alain, L. Ventelon, M. Blanchard- Desce ; *Optical Materials* 9 : 265 (1998).
- [71] : S. Rabaste ; thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon 1 (2003).
- [72] : S. Sarig, F. Kahana; *Journal of Crystal Growth* 237–239: 55 (2002).
- [73] : L. E. A Berlouis, A. W. Wark, F. R. Cuickshank, D. Pugh, P. F. Brevet ; *Electrochimica Acta* 45623 (1999).
- [74] : L. Marot ; thèse Doctorat, Université de Poitiers (2001).
- [75] : H. Harada, H. Kondo, N. Ichimura, S. Hashimoto; *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 : L1318 (1999).
- [76] : A.I. L.Efros et A.L. Efros ; *Sov. Phys. Semicond.* 16, 772 (1982).
- [77] : L. Saviot, B. Champagnon, E. Duval, A. I. Ekimov ; *Phys. Rev. B* 57 1, 341 (1998).
- [78] : R. Birringer, H. Gleiter, H. P. Klein and P. Marquardt : *Physics Letters A* 102 (8) : 365-369 (1984).
- [79] : S. R. J. Pearce, S. J. Henley, F. Claeysens, P. W. May, K. R. Hallam, J. A. Smith and K. N. Rosser : *Diamond and Related Materials* 13 (4-8) :661-665 (2004).
- [80] : M. D. Shirk and P. A. Molian : *Journal of Laser Applications* 10 : 18-28 (1998).
- [81] : R. H. Kodama, A.E. Nash, F. E. Spada, and A.E. Berkowitz : *NATO Advanced Study Institute on Nanophase Materials*, G.C. Hadjipanayis and R.W. Siegel (eds.), Kluwer Academic Publishers : 101 (1994).
- [82] : E. T. Voiles, L. S. Chumbley, Y. Han and M. Akinc : *Journal of the American Ceramic Society* 77 (12) : 3273-3276 (1994).
- [83] : Z. Qiao, Y. Xie, Y. Qian and Y. Zhu : *Materials Chemistry and Physics* 62 (1) : 88-90 (2000).
- [84] : C. Ricolleau, L. Audinet, M. Gandais, T. Gacoin, J. P. Boilot and M. Chamarro : *Journal of Crystal Growth* 159 (1-4) : 861-866 (1996).
- [85] : L. Levya, D. Ingerta, N. Feltina and M. P. Pilenia : *Journal of Crystal Growth* 184-185 : 377- 382 (1998).
- [86] : S. Hingorani, V. Pillai, P. Kumar, M. S. Multani and D. O. Shah : *Materials Research Bulletin* 28 (12) : 1303-1310 (1993).
- [87] : Y. Oki, S. Miyamoto, M. Maeda and N. Vasa : *Optics Letters* 27 (14) : 1220–1222 (2002).
- [88] : T. Turk, U. Resch, M. A. Fox and A. Vogler : *Journal of Physical Chemistry* 96 (9) : 3818-3822 (1992).
- [89] : G. D. Stucky and J. E. MacDougall : *Science* 247 (4943) : 669-678 (1990).

- [90] : A. Othmania, J. C. Pleneta, E. Bersteina, C. Boviera, J. Dumasa, P. Ribletb, P. Gilliotb, R. Lévyb and J. B. Grunb : *Journal of Crystal Growth* 144 (3-4) : 141-149 (1994).
- [91] : G. D. Watkins : *Journal of Crystal Growth* 159 (1-4) : 338-344 (1996).
- [92] : A. I. Ekimov, Al. L. Efros, A. A. Onushchenko; *Solid. State Commun.* 56, 921(1985).
- [93] : L. E. Brus ; *J. Chem. Phys.* 80 : 4403 (1985).
- [94] : B. I. Yakobson and R.E. Smalley : *La Recherche* 307 : 50-56 (1998).
- [95] : M Muller ; thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble1 (2000).
- [96] : L. Besombes ; thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble 1 (2001).
- [97] : N. A. Hill, K. B. Whaley ; *Chem. Phys.* 210 : 117 (1995).
- [98] : K. S. Ramaiah, R. D. Pilkington, A. E. Hill, R. D. Tomlinson, A. K. Bhatnagar ; *Mat. Chem.And Phys.* 68 : 22 (2001).
- [99] : L. Marsal : Thèse de doctorat d'état, Université Joseph Fourier - Grenoble I, (2001).
- [100] : A.C. Wright ; *J. of Crystal Growth* 203 : 309 (1999).
- [101] : V. G. Solovyev, S. G. Romanov, C. M. S Torres; *J. of Appl. Phys.* 94 : 1205 (2003).
- [102] : N. Sankar and K. Ramachandran : *Bulletin of Materials Science* 25 (4) : 329–334 (2002).
- [103] : J. Hübner, W. W. Rühle, M. Klude, D. Hommel, R.D.R. Bhat and J. E. Sipe : *Physical Review Letters* 90 (21) : id 216601 (2003).
- [104] : C. D. Poweleit, L. M. Smith and B. T. Jonker : *Physical Review B* 55 (8) : 5062-5064(II) (1997).
- [105] : C. D. Poweleit, L. M. Smith and B. T. Jonker : *Physical Review B* 55 (8) : 5062-5064 (1997).
- [106] : D. W. Palmers : Edition Mir (2000).
- [107] : L. A. Sysoev, V. M. Andreev, E. K. Raiskin, et al., *Monokrist., Stsintil. Organ. Lyuminofovy* 135–136 (1968).
- [108] : H. Kimura and H. Komiya : *Journal of Crystal Growth* 20 (4) : 283-291 (1973).
- [109] : I. Kikuma and M. Furucoshi : *Journal of Crystal Growth* 41 (1) : 103-108 (1977).
- [110] : V. A. Sokolov : *Tr. Gos. Opt. Inst.* 55 (12) : 63-73 (1983).
- [111] : V. D. Kulakovskii and M. P. Kulakov : *Kristallografiya* 20 (5) : 1072-1074 (1975).
- [112] : V. A. Kobzar-Zlenko, V. K. Kulik, V. K. Komar et al. : *Sb. Nauchn. Tr. Vses. Nauchno-Issled. Inst. Monokrist., Stsintil. Mater. Osobo Chist. Veshchestv* 21 : 36-42 (1988).
- [113] : A. A. Davydov and A. A. Glebkin : *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 8 (10) : 1731–1733 (1972).
- [114] : I. A. Maksimova, I. A. Mironov and V. N. Pavlova : *USSR Inventor's Certificate no.*

- 844609 (1981).
- [115] : A. A. Demidenko, A.A. Dunaev, S. N. Kolesnikova and I. A. Mironov : *Vysokochist. Veshchestva* 1 : 103–109 (1991).
- [116] : M. N. Vladyko, V. I. Dernovskii and V. A. Tatarchenko : *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 22 (2) : 208–210 (1986).
- [117] : H. M. Manasevit and W. I. Simpson : *J. Electrochem. Soc.* 118 (4) : 644–651 (1971).
- [118] : V. Vidya, N. Prasanth Kumar, S.N. Narang, S. Major, Satish Vitta, S.S. Talwar, P. Dubcek, H. Amenitsch, S. Bernstorff, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 198–200 67–74 (2002).
- [119] : H. Villavicencio Garcia, M. Hernandez Vélez, O. Sanchez Garrido, J. M. Martinez Duart, J. Jiménez, *Solid- State Electronics* 43, 1171-1175 (1999).
- [120] : B. V. Zhuk, V. N. Khamylov, B. S. Kaverin, et al. : *Poverkhnost* 7 : 112-120 (1982).
- [121] : B. S. Kaverin, B. A. Nesterov, M. I. Zhuk, et al. : *Gorkii* 1983 : 178–179 (1983).
- [122] : N. D. Roenkov and S. N. Solov'ev : Available from VINITI Leningrad 6841 : (1987).
- [123] : H. Hartman, L. Hildisch, E. Krause and W. Mohling : *J. Mater. Sci.* 26 : 4917–4923 (1991).
- [124] : A. M. Zykov, N. D. Roenkov and S. N. Solovév : *Leningrad* : 34–35 (1989).
- [125] : R. L. Taylor and R. N. Donadio : *Laser Focus* : 41–43 (1981).
- [126] : P. Miles : *Opt. Eng.* 15 (5) : 451–459 (1976).
- [127] : J. S. Goela and R. L. Taylor : *Journal of Materials Science* 23 (12) : 4331–4339 (1988).
- [128] : E. M. Gavrushchuk : *Inorganic Materials* 39 (9) : 883-898 (2003).
- [129] : N. Kumbhojkar, S. Mahamuni, V. Leppert and S.H. Risbud : *Nanostructured Materials* 10 (2) : 117-129 (1998).
- [130] : Jessica O. Winter, Nathalia Gomez, Sam Gatzert, Christine E. Schmidt, Brian A. Korgel, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 254, p 147-157 (2005).
- [131] : Xiying Ma, Gongxuan Lub, Baojun Yang, *Applied Surface Science* 187 235–238 (2002).
- [132] : T. R. Ravindran, Akhilesh K. Arora, B. Balamurugan and B. R. Mehta, *Nanostructured Materials*, Vol. 11, No. 5, p.603-609, (1999).
- [133] : Yameng Chen, Xiangling Ji, Qi Sun, Shichun Jiang, Bingzheng Jiang, *journal of Non-Crystalline Solids* 311, p314-317 (2002).
- [134] : Y. Lin, J. Zhang, E. H. Sargent, E. Kumacheva, *Applied Physics Letters*, volume 81, number17 (2002).
- [135] : A. Ekimov, *Journal of Luminescence* 70 1-20 (1996).

- [136] : B. Ullrich, R. Schroeder, W. Graupner and H. Sakai, OPTICS EXPRESS 116 / Vol. 9, No. 3 /30 July 2001.
- [137] : P. K. Khanna, M. V. Kulkarni, Narendra Singh, S. P. Lonkar, V. V. V. S. Subbaraw, A. Kasi Viswanath, Materials Chemistry and Physics xxx (2005).
- [138] : M. P. Pileni, Catalysis Today 58 , p 151-166 (2000).

Résumé

Etude des propriétés optiques des nanocristaux du semiconducteur CdS dispersés dans des films minces du polymère polystyrène et de la silice SiO₂.

Le présent travail rassemble plusieurs et différents résultats concernant l'élaboration ainsi que la caractérisation structurale et optique des nanocristaux de CdS inclus dans deux matrices différentes, le polymère polystyrène et la silice SiO₂.

L'élaboration des échantillons a été réalisée par les techniques Dip-coating et Spin-coating. L'incorporation des nanocristallites du semi-conducteur de CdS a été effectuée à l'état liquide dans les deux matrices, en additionnant une poudre très fine de CdS obtenue préalablement par broyage mécanique

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

Une caractérisation par mesure d'absorption optique, dans le domaine UV – visible, du polystyrène et de la silice dopé par les cristallites de CdS a montré un déplacement du bord d'absorption du semi-conducteur CdS vers les hautes énergies (courtes longueurs d'ondes) par rapport à celui du cristal massif du CdS. Ce décalage est dû au confinement quantique induit par l'effet de réduction de taille. L'estimation de la taille des cristallites de CdS incorporés dans les matrices a donné : R (polystyrène) = 1.26 nm et R (silice) = 1.33 nm.

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

Mots clés : *nanocristaux de CdS, sol – gel, diffraction des rayons X, spectroscopie Raman, absorption optique, photoluminescence, polymère, SiO₂.*

Abstract

Study of optical properties of semiconductor nanocrystals CdS dispersed in thin films of polymer polystyrene and silica SiO₂

In this work we can find many and different results about the elaboration, structural and characterization of semiconductor CdS nanocrystals imbedded in the tow matrix the polymers polystyrene and silica SiO₂.

The Dip-coating and the spin coating methods were used in the preparation of samples.

The incorporation of the nanocrystals of the semiconductor CdS was affected at liquid stat in the two matrixes.

The characterization of X – ray diffraction has showed the presence of the semiconductor CdS in the polymer matrix and it is confirmed by Raman spectroscopy.

The optical density measurements in the UV-Visible range of the CdS nanocrystals embedded in the polystyrene and the silica show a shift of the CdS band edge to the height energy (the low waves lengths) in comparison with the edge to the bulk crystal. This shift is due to the confinement caused by the nanometric size of CdS semiconductor. The size estimation of crystallites of CdS is give: R (polystyrène) = 1.26 nm et R (silice) = 1.33 nm.

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

Key words: *Nanocrystals of CdS, sol – gel, X – ray diffraction, Raman spectra, optical absorption, photoluminescence, polymer, SiO₂.*

ملخص

دراسة الخصائص الضوئية لنانوبلورات نصف الناقل CdS الموزعة داخل الطبقات الرقيقة للماكبات بوليستيران و السيلسيوم SiO_2

هذا العمل يضم عدة نتائج تتعلق بتحضير و دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية لنانوبلورات CdS الموزعة داخل مادتين مختلفتين هما الماكبات و ثاني أكسيد السيلسيوم .
تحضير العينات بطريقة $Sol - gel$ بالنسبة لمادة السيلسيوم و $spin-coating$ بالنسبة لمادة البوليستيران،
زرع نانوبلورات نصف الناقل CdS كان في الحالة السائلة لكلتا المادتين.
باستعمال انعراج الأشعة السينية قد تبين زرع الحبيبات البلورية لنصف الناقل CdS داخل المادتين.
المطيافية $Raman$ للعينات المطعمة أظهرت قمم اضافية مقارنة بالنتائج المحصل عليها في العينات غير
المطعمة، اذن التأكد من تواجد نانو بلورات نصف الناقل CdS داخل مادة البوليستيران.
خاصية ضوئية بقياس الامتصاص الضوئي في المجال فوق البنفسجي- مرئي بينت انزياح حافة الامتصاص
الضوئي لنصف الناقل CdS نحو الطاقات العالية (أطوال موجات قصيرة) مقارنة مع حافة الامتصاص
للبلورة الصلبة لنصف الناقل. هذا الانزياح راجع للحصر الكوانتي الناتج عن تقليص الحجم.
خاصية ضوئية ثانية وذلك بقياس الانبعاث الضوئي، بينت أن العينات المحضرة أظهرت عصابات إضاءة في
المجال المرئي حيث يمكن اعتبار هذه العينات كأوساط ذات نشاط ضوئي.

كلمات مفتاحية: نانوبلورات CdS ، $sol - gel$ ، انعراج أشعة X ، مطيافية $Raman$ ، امتصاص ضوئي، انبعاث
ضوئي، مماكبات و السيلسيوم.