

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

UNIVERSITE MENTOURI – CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N^o d'ordre:
Série:

MEMOIRE
Présenté pour obtenir le diplôme de magister en physique

OPTION
Cristallographie

THEME

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

Par : *NASRI Fatima*

Soutenu le : 04 / 04 /2012

Devant le jury :

Président :	O. HALIMI	Prof.	Univ. Mentouri – Constantine
Rapporteur :	B. BOUDINE	Prof.	Univ. Mentouri – Constantine
Examineurs :	C. BOUDAREN	Prof.	Univ. Mentouri – Constantine
	F. BOUDJADA	M. C.	Univ. Mentouri – Constantine

Remerciement

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de Cristallographie du département de physique, faculté des sciences exactes d'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.

Mes remerciements vont en premier lieu à Allah le tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données durant toutes ces longues années.

Je tiens à remercier vivement ma directeur de mémoire Monsieur B.BOUDINE Maître de Conférence à l'Université Mentouri-Constantine, pour m'avoir proposé ce travail de recherche. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour l'aide et les conseils utiles qu'il m'a prodigués tout au long de la réalisation de ce travail.

Je remercie très sincèrement Monsieur à Madame O.HALIMI professeur à l'Université Mentouri Constantine, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

Mes remerciements les plus sincères sont également adressés à Madame BOUDJADA et Monsieur C. BOUDAREN pour avoir accepté de juger mon travail.

Sommaire

Table des matières

Introduction générale.....	12
Chapitre I : Aspects théorique et définition	
I .Introduction.....	15
I .1 . Généralités sur les semi-conducteurs	15
I .1.1. Définition d'un semi-conducteur	15
I .1.2. Différents types de Semi conducteurs	15
I.1.2.1. Semi-conducteur de type n	16
I.1.2.2 Semi-conducteur de type p	17
I.1.3. Notion de bande d'énergie	17
I.1.3.1. Gap direct et indirect	17
I.1.3.1.1. Gap direct.....	17
I.1.3.1.2. Gap indirect	17
I.1.3.2. Les excitons.....	17
I.2. Les semi-conducteurs II-VI	19
I.2.1. Le tellurure de cadmium CdTe	20
I.2.1 .1. Structure cristalline du CdTe	20
I.2.1 .1.1. La structure Würtzite	21
I.2.1 .1.2. La structure sphalérite.	22
I.2.1 .2. La structure de bande	22
I.2.1.3. Les propriétés physique des CdTe	24
I.2.1.3.1. Propriétés optiques et électriques	24
I.2.1 .3.2. Propriétés plastiques	26

Chapitre II : Elaboration des matériaux étudiés

II.1. Introduction.....	36
II.2. Aperçu sur les techniques d'élaboration des films minces.....	36
II.2.1. dépôt par roll-coating	36
II.2.2. Dépôt par l'aérosol gel	37
II.2.3. Dépôt par drain-coating	38
II.2.4. Dépôt de films minces par voie sol-gel	38
II.3. Techniques utilisées pour le dépôt des couches minces de CdTe	39
II .3.1. Trempage-Tirage ou Dip –Coating	39
II.3.2. Spin –coating	40
II .4. Dépôt des films minces	40
II. 4.1. Choix des substrats	40
II. 4.2. Nettoyage des substrats	41
II. 4.3. Elaboration de la poudre nanocristalline de CdTe	42
II .4.4. Préparation de la matrice	42
II.4.5. Le solvant	45
II.4.6. La préparation de la solution de polystyrène	46
II.4.6.1. Purification du polystyrène	46
II.4.6.2. Préparation de la solution du polystyrène pure et dopée par les nanocristaux de CdTe	46
II.4.7. Dépôt des films de polystyrène pur	46
II.4.8. Paramètres expérimentaux influents	47
II.4.9. Dopage de la solution par les nanocristaux de CdTe	47

II.4.10. Dépôt des Films de polystyrène dopé par les cristallites de CdTe	48
II.5. Conclusion	49

Chapitre III : Caractérisation structurale des nanocristaux CdTe

III .1. Introduction	50
III.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	50
III.2.1. Morphologie des films de CdTe.....	50
III .3. Caractérisation par la diffraction des rayons X	52
III .3.1. Principe de la diffraction des RX	52
III .3.2. Spectre de diffraction des rayons X d'un film de polystyrène pur	54
III .3.3. Spectre de diffraction d'un film mince de polystyrène dopé par des cristallites de CdTe	55
III .4. Caractérisation par spectroscopie Raman	58
III .4. 1. Principe de la spectroscopie Raman	61
III .4.2. Spectrométrie micro-Raman des nanocomposites CdTe/polystyrène	64
III .5. Conclusion	67

Chapitre IV : Caractérisation optiques des nanocomposites élaborés

IV.1. Introduction	68
IV.2. Caractérisation par absorption optique	68
IV.2.1. Principe de l'absorption optique	68
IV.2.2. Caractérisation par absorption optique des films minces du polystyrène dopé par les cristallites de CdTe	70
IV.2.2.1. Spectre d'absorption optique d'un film mince de polystyrène pure.....	72
IV.2.2.2. Spectre d'absorption optique d'un film mince de polystyrène dopé par des cristallites de CdTe	73
IV.3. Caractérisation des échantillons élaborés par Photoluminescence	75
IV. 3.1. Principe de la photoluminescence	76
IV. 3.2. Spectre de photoluminescence d'un film mince de polystyrène pur	78
IV. 3.3. Spectre de photoluminescence du nanocomposite CdTe/ Polystyrène	79
IV. 4. Conclusion	83

Introduction Générale

Introduction générale

Les semi-conducteurs présentent des propriétés optoélectroniques remarquables qui leur confèrent une place tout à fait importante dans la technologie moderne. Bien que l'essentiel de leurs applications reste toujours dans le domaine de l'électronique et de la micro-électronique, leur utilisation pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques est en train de se développer considérablement.

Parmi ces matériaux, les semi-conducteurs à large bande interdite ont fait l'objet d'intenses investigations. Sous forme de nanoparticules, ces mêmes matériaux présentent des propriétés physiques et chimiques incroyables qui font d'eux des candidats potentiels pour de nombreuses applications technologiques notamment en optoélectronique et en microélectronique [1,2, 3].

Ces propriétés sont le résultat de l'effet du confinement quantique des excitations électroniques dans un espace très restreint [4-7, 8, 9]. Cet effet entraîne une augmentation du gap, un décalage des propriétés optiques vers les petites longueurs d'onde et une discrétisation des niveaux d'énergie [4]. L'élargissement du gap, à titre d'exemple, a un effet considérable sur les propriétés optiques. Un semi-conducteur soumis à une excitation peut se désexciter en émettant un photon d'énergie inférieure ou égale au gap. Dans les nanocristaux cette énergie dépend considérablement de leur taille. Cette caractéristique permet de sélectionner une couleur de la lumière émise en choisissant convenablement la taille des cristallites [10]. On peut donc explorer toute la gamme du visible à l'infrarouge.

Des études théoriques et expérimentales ont été entamées dès le début des années quatre vingt [11-16, 17, 18-22] pour tenter d'élaborer des nanocristaux et d'expliquer leurs particularités afin d'envisager leur utilisation à des fins technologiques. Dans le but d'exploiter les propriétés optiques de nanoparticules semi-conductrices, on les incorpore dans différentes matrices à large bande interdite, transparentes dans le domaine UV-visible; des milieux amorphes tels que les verres [23, 24, 25] et les polymères [26, 27, 28] ont été choisis car ceux-ci présentent des avantages de simplicité de synthèse et de mise en forme. Il est ainsi possible de contrôler l'absorption des cristallites introduites par leur concentration et leur taille.

Parmi tous ces matériaux, le tellure de cadmium est actuellement beaucoup utilisé pour la fabrication de détecteurs notamment dans le domaine médicale. Sa bande interdite à température ambiante est de 1.6 eV. L'élaboration de ces nanocristaux par différentes technique (broyage mécanique par billes, sol-gel, implantation ionique etc..) est maîtrisée et reproductible.

Ce travail consiste en l'élaboration et la caractérisation structurale et optique, de films minces formés de nanocristallites semi-conductrices de CdTe dispersées dans une matrice amorphe de polystyrène. Ces nanostructures combinent les propriétés électroniques du semi-conducteur et les propriétés mécaniques du polymère. Ce qui permet de préparer des films composites polystyrène / nanocristaux de CdTe par des méthodes standards le spin coating .

Ce mémoire est organisé de la façon suivante:

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

Le deuxième chapitre concerne la présentation des méthodes d'élaboration, de dépôts et utilisées dans ce travail.

Les résultats des caractérisations structurales par MEB, diffraction des rayons X et 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

Aspects théorique et définition

I. Introduction

Dans ce chapitre nous allons donner quelques notions relatives aux semi-conducteurs suivis par un rappel sur les effets de la taille nanométrique des semi-conducteurs sur les propriétés physiques.

On le terminera par une description détaillée du semi-conducteur CdTe (Le tellure de cadmium) et des polymères.

I.1. Généralités sur les semi-conducteurs

I.1.1. Définition d'un semi-conducteur

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

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

I.1.2. Différents types de Semi conducteurs

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

I.1.2.1. Semi-conducteur de type n

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

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

I.1.3. Notion de bande d'énergie

Si on considère un solide qui consiste en la combinaison d'un très grand nombre d'atomes et en vertu du principe d'exclusion de Pauli, tous les niveaux d'énergie devraient être différents. En conséquence il serait difficile de visualiser tous ces niveaux d'énergie. Ce handicap a contribué à introduire le concept de bande d'énergie qui est par définition un ensemble de niveaux d'énergie. On distingue trois types de bandes d'énergie (*figure I-1*) : La bande de valence (BV) qui contient les niveaux d'énergie les plus bas. La bande de conduction (BC) qui contient les niveaux d'énergie les plus élevés. Et la bande interdite (BI) appelé aussi *gap* qui ne contient aucun niveau d'énergie et sert de frontière entre la bande de valence et la bande de conduction. La largeur de la bande interdite joue un grand rôle dans l'interprétation des propriétés électriques des matériaux. Van Del WALL et al. [03] présenté une étude concernant l'alignement relatif de bande interdite d'une large famille des matériaux présentée sur la figure (I.2).

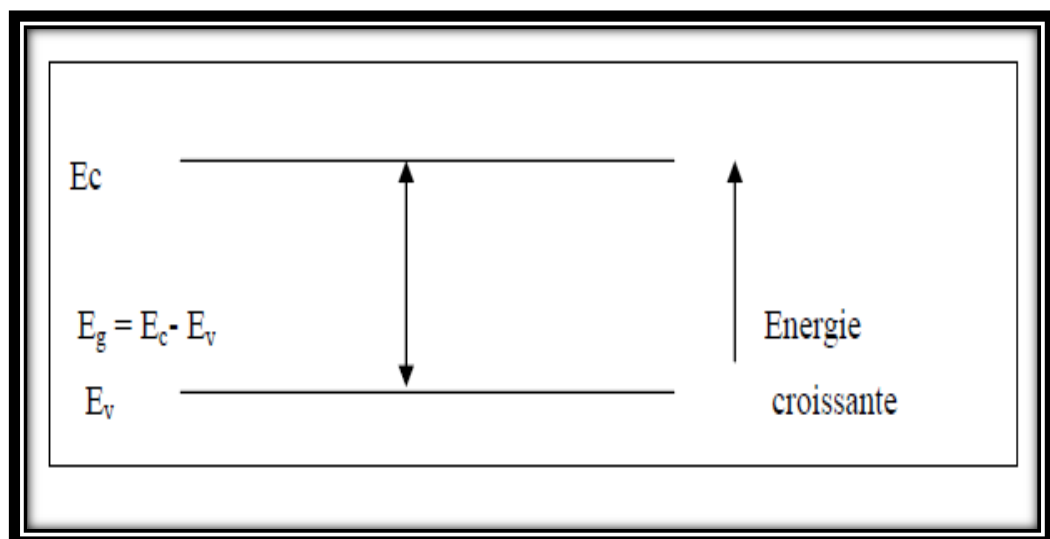


Fig. (I-1) : Structure des bandes d'énergies dans un cristal.

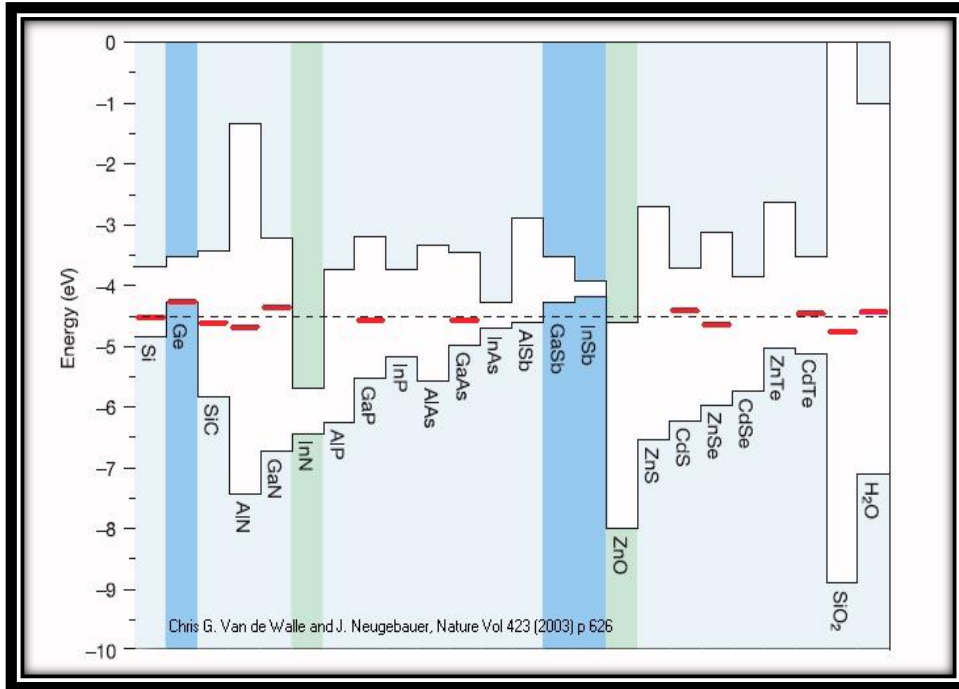


Fig. I.2 : diagramme de structure de bande interdite [03]

I.1.3.1. Gap direct et indirect

I.1.3.1.1. Gap direct

Un semi-conducteur est à gap direct si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction peuvent correspondre au même vecteur d'onde \vec{k} .

I.1.3.1.2. Gap indirect

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

I.1.3.2. Les excitons

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

de même grandeur. La masse réduite du pair électron - trou est exprimée en fonction de la masse effective de l'électron m_e^* et celle du trou m_h^* par :

$$\mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \quad (\text{Eq-3})$$

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

$$E_X = - \frac{ue^4}{8\varepsilon_r^2 h^2} = \frac{u}{8\varepsilon_r^2 m_e} E_0 \quad (\text{Eq-4})$$

$$a_x = \frac{\varepsilon}{\pi u e^2} = \frac{m e \varepsilon_r}{u} a_0 \quad (\text{Eq-5})$$

Dans le cas de CdTe, objet de ce travail, $E_x = 10$ meV [29.30] et $a_x = 7,5$ nm [31] (Figure I.3).

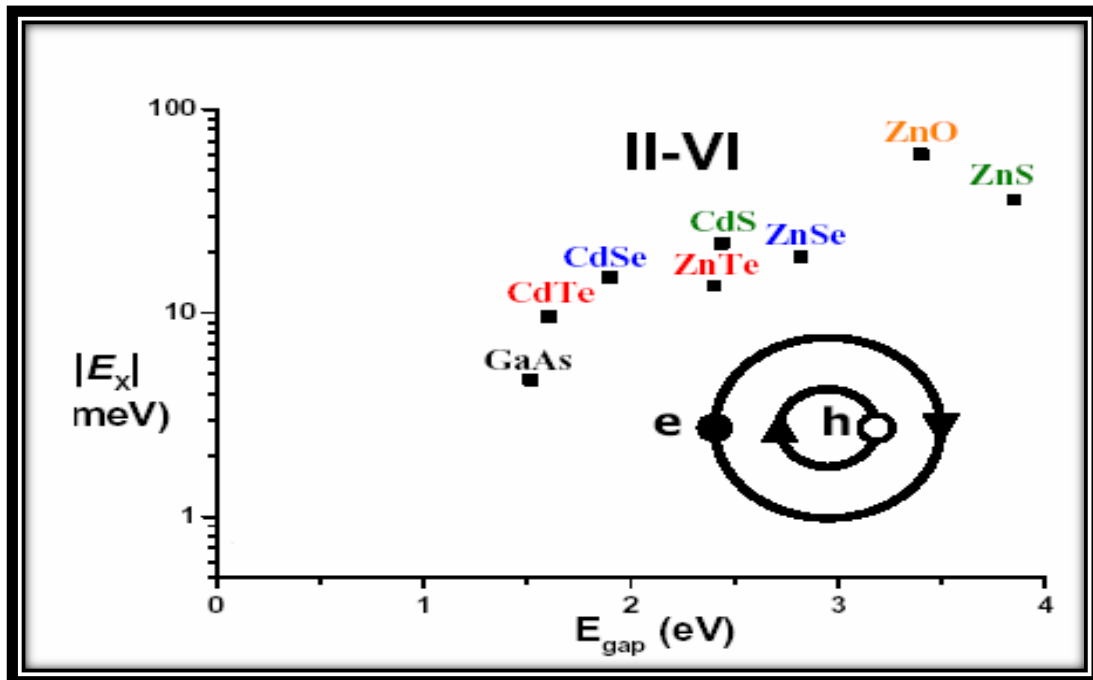


Figure I.3 : Variation de l'énergie de l'exciton en fonction de l'énergie de gap [32].

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

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) [33].

	12 II	13 III	14 IVA	15 VA	16 VIA
		boron 5 B 10,811	carbone 6 C 12,0107	azote 7 N 14,00674	oxygène 8 O 15,9994
		aluminium 13 Al 26,9815386	silicium 14 Si 28,0855	phosphore 15 P 30,973762	soufre 16 S 32,065
	zinc 30 Zn 65,39	gallium 31 Ga 69,723	germanium 32 Ge 72,61	arsenic 33 As 74,92160	sélénium 34 Se 78,96
	cadmium 48 Cd 112,411	indium 49 In 114,818	étain 50 Sn 118,710	antimoine 51 Sb 121,760	tellure 52 Te 127,60
	mercure 80 Hg 200,59	thallium 81 Tl 204,3833	plomb 82 Pb 207,2	bismuth 83 Bi 208,98040	polonium 84 Po [209,9624]

II-VI

Figure I.4: Morceau du tableau périodique des éléments de Mendeleïv.

Ces atomes ne possèdent que 2 électrons de valence sur leur dernière orbitale contre 4 sur les orbitales s et p. La liaison II-VI résulte donc de l'hybridation sp^3 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 [34].

I.2.1. Le tellure de cadmium CdTe

Beaucoup d'hétéro-structures et de composants électroniques et optoélectroniques présents dans le marché sont fabriqués à base de semi-conducteurs de la famille II-VI dont le tellure de cadmium CdTe.

Dans ce qui suit nous présentons un certain nombre d'informations concernant ces matériaux sous forme massive. Pour plus de clarté, la plupart des paramètres et grandeurs physiques sont présentés sous forme de tableaux.

I.2.1 .1.Structure cristalline du CdTe

C'est un des matériaux binaires qui peut cristalliser dans deux structures différentes: la structure cubique «sphalérite» (fig. I.5.a) et la structure hexagonale «Wurtzite» (fig. I.5.b). La structure cubique est la plus stable dans les conditions normales de température et de pression [34].

Dans cette structure, les atomes de cadmium et les atomes de tellure forment deux sous- réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la grande diagonale du cube.

On peut assister, sous certaines conditions, à des transitions de l'une à l'autre ou à l'existence des deux structures en même temps [35].

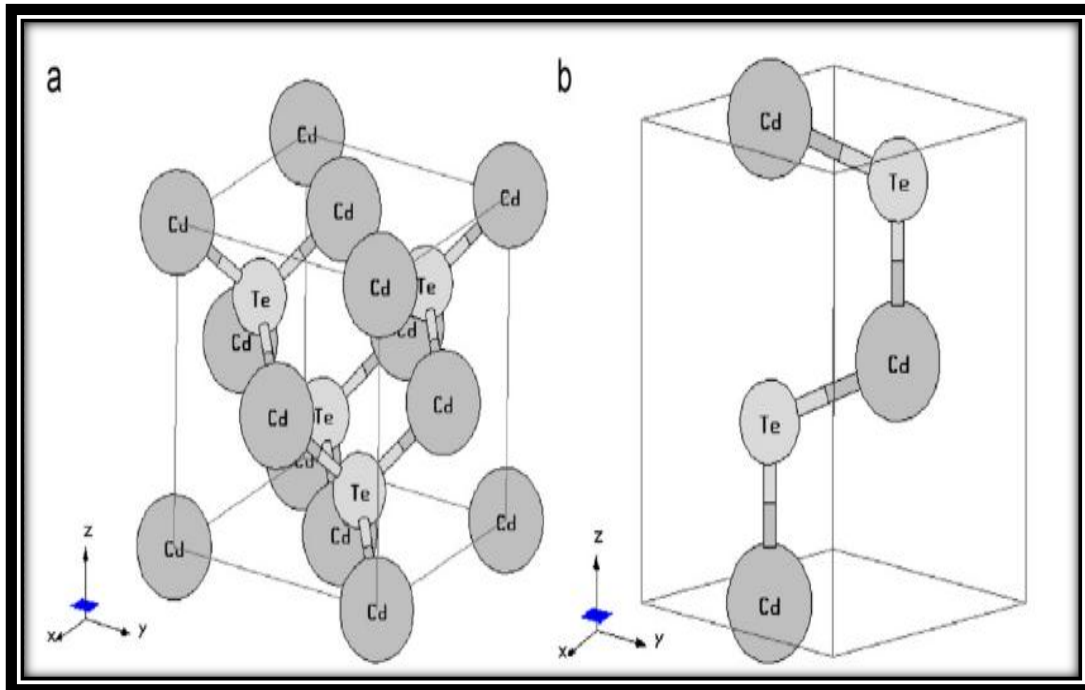


Fig. I-5 : a) structures sphalérite (group d'espace $F\bar{4}_3m$).
 b) structure würtzite de CdTe (group d'espace $P6_3mc$).

I.2.1.1.1. La structure Würtzite

La maille élémentaire est composée de deux molécules du composé II-VI. Les atomes du groupe II occupent les positions $(0, 0,0)$ et $(1/3,1/3,1/2)$ et les atomes du groupe VI occupent les sites $(0, 0, u)$ et $(1/3,2/3,1/2+u)$, avec $u=3/8$; un atome du groupe II est entouré de quatre atomes du groupe VI disposées aux sommets d'un tétraèdre. Le groupe d'espace est $P6_3mc$.

I.2.1 .1.2. La structure sphalérite

La maille élémentaire comporte quatre molécules du composé II-VI : les atomes du groupe II situés à $(0,0,0)$; $(0,1/2,1/2)$; $(1/2,0,1/2)$; $(1/2,1/2,0)$, et les atomes du groupe VI occupent les positions $(1/4,1/4,1/4)$; $(1/4,3/4,1/4)$; $(3/4,1/4,1/4)$; $(1/4,3/4,3/4)$.

Chaque atome est entouré de quatre atomes de l'autre type, placés aux sommets d'un tétraèdre. Cette structure est appelée zinc blende qui fait référence à la structure du

ZnS. Le groupe d'espace est $F\bar{4}_3m$. Dans le tableau 1 sont reportées quelques données cristallographiques concernant CdTe [36].

Groupe d'espace	$F\bar{4}_3m$
Paramètre de maille de la Structure stable blende	$a = 6.481 \text{ \AA}$ $a = 6.4825 \text{ \AA}$
Distance Cd-Te	2.806 \AA
Distance Cd-Cd	4.580 \AA
Point de fusion	$1092 \text{ }^\circ\text{C}$
Masse molaire	240 g/mol
Volume molaire	40.99 cm^{-3}
Concentration des sites Cd	$1.469 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$
Masse Volumique	5.855 g. cm^{-3} 6.1 g. cm^{-3}
Ionicité (échelle de Philips)	0.717 (4)
Paramètres de maille de la Structure métastable wurtzite	$a = 4.57 \text{ \AA}$ $c = 7.57 \text{ \AA}$

Tableau I.1 : Données cristallographiques de CdTe.

I.2.1 .2. La structure de bande

Les matériaux binaires (*CdTe par exemple*) sont des semi-conducteurs à bande interdite directe : le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent au centre de la zone de Brillouin (point Γ sur la fig. I.6). L'absorption et l'émission de lumière peuvent alors se faire avec conservation du vecteur d'onde c'est-à-dire sans impliquer d'interaction avec d'autres quasi particules comme les phonons.

La bande de conduction est deux fois dégénérée au point Γ et possède la symétrie Γ_6 . La structure de bande, calculée avec le formalisme du pseudo potentiel [37], est représentée sur la (fig. I.7).

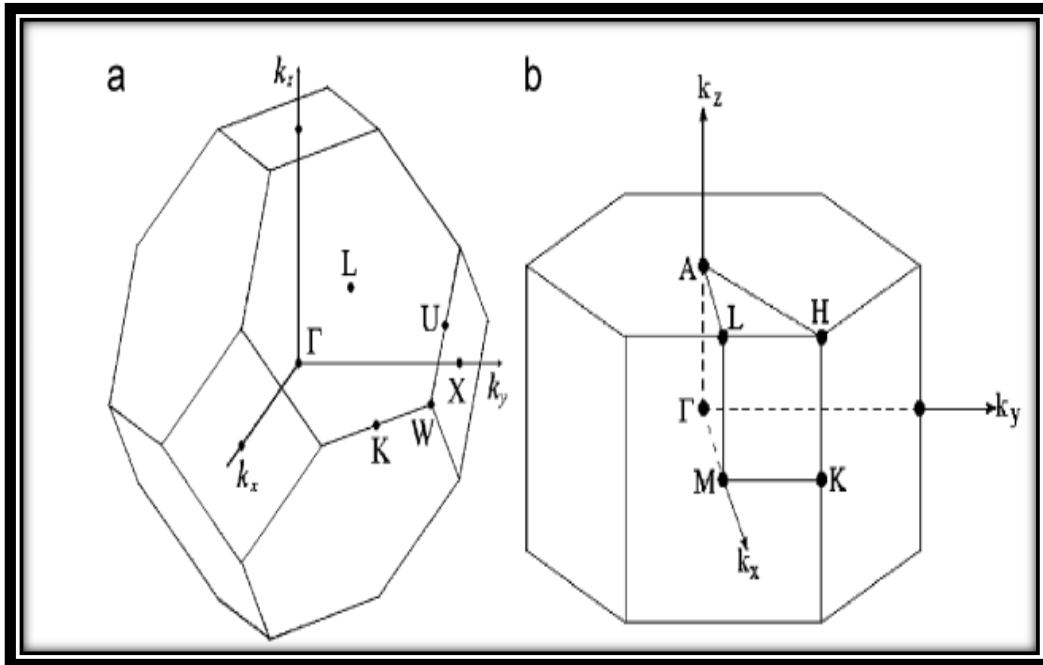


Fig. I.6 : Première zone de Brillouin du CdTe (a) cubique blende de zinc.
(b) la structure hexagonale «würtzite».

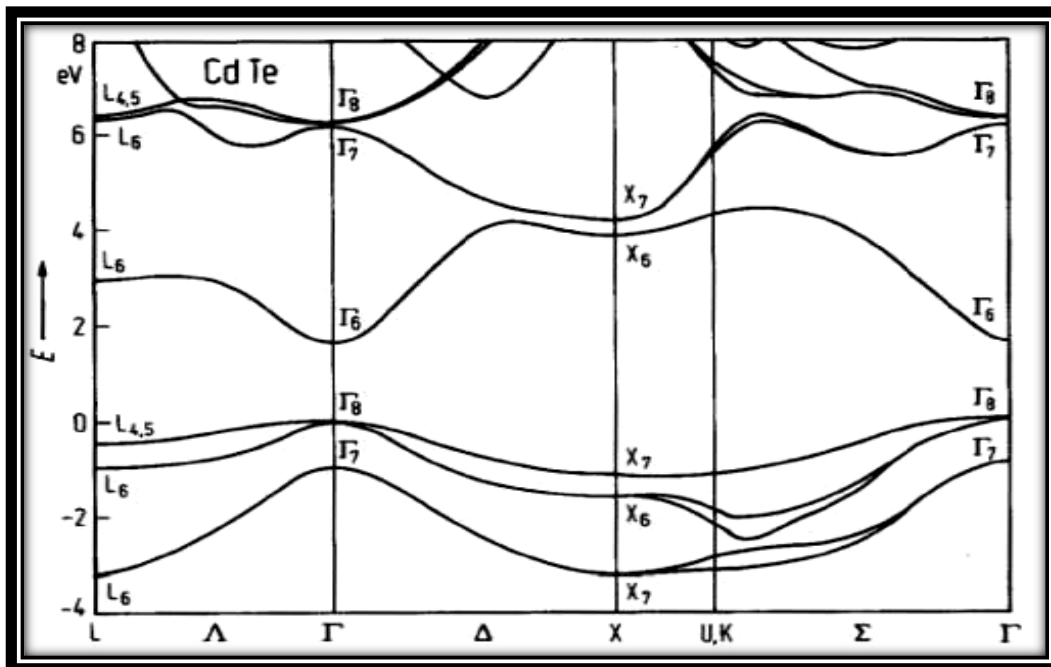


Fig. I-7 : Structure de bande électronique de *CdTe* déterminée par la

Fig. I-7 : Structure de bande électronique de *CdTe* déterminée par la méthode du pseudo-potential empirique incluant le couplage spin-orbite [37,38].

La largeur de bande interdite E_g les constants diélectriques statiques ϵ_0 et ϵ_∞ et les masses effectives des porteurs sont présentés dans le tableau I-2, qui indique les valeurs de ces paramètres près du point Γ . Grandeur Valeur de ces paramètres près du point Γ .

Grandeur	Valeur
E_g	1606 meV
ϵ_∞	7.4
ϵ_0	10.6
ΔS_0	0.90 eV
m_{hhz}	0.4
m_e	0.096

Tab I.2 : Valeurs de quelques paramètres physiques de CdTe [37].

I.2.1 .3. Les propriétés physiques des CdTe

I.2.1 .3.1. Propriétés optiques et électriques

CdTe est un semi-conducteur à gap direct, sa structure de bande (fig. I.8) [39], lui permet des transitions verticales radiatives entre la bande de valence et la bande de conduction (fig. I.8.a). Il présente une large bande interdite, d'environ 1.606 eV à température ambiante, ce qui lui donne un seuil d'absorption optique dans le domaine de l'infrarouge.

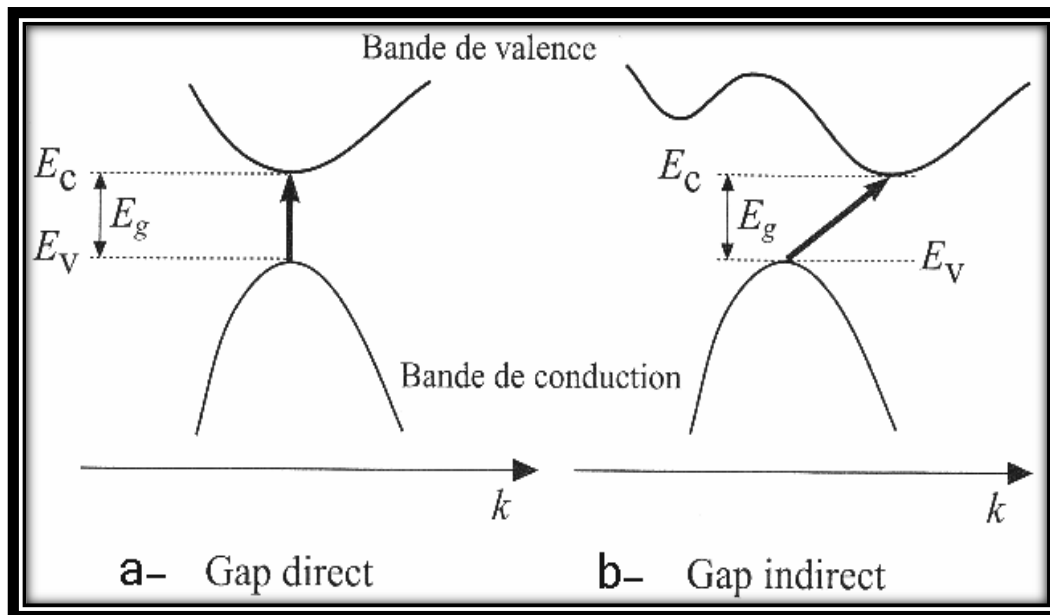


Fig. I.8: Transitions électroniques entre les extremas des bandes de valence et de conduction a) semi-conducteur à gap direct, (les transitions sont verticales radiatives).
 b) semi-conducteur à gap indirect, les transitions sont obliques (non radiatives).

CdTe peut présenter les deux types de conductivité n ou p, leur obtention, facile à contrôler, justifie les multiples applications de ce matériau dans le domaine de l'optoélectronique. Concernant l'absorption optique A. Rolo et al ont trouvé que les nanocristaux de *CdTe* de forme sphérique et de taille de 5 nm présentent une bande d'absorption située à 620 nm (fig. I.8) [40]. Les principales Propriétés optiques et électriques de *CdTe* sont résumées dans le tableau I.3.

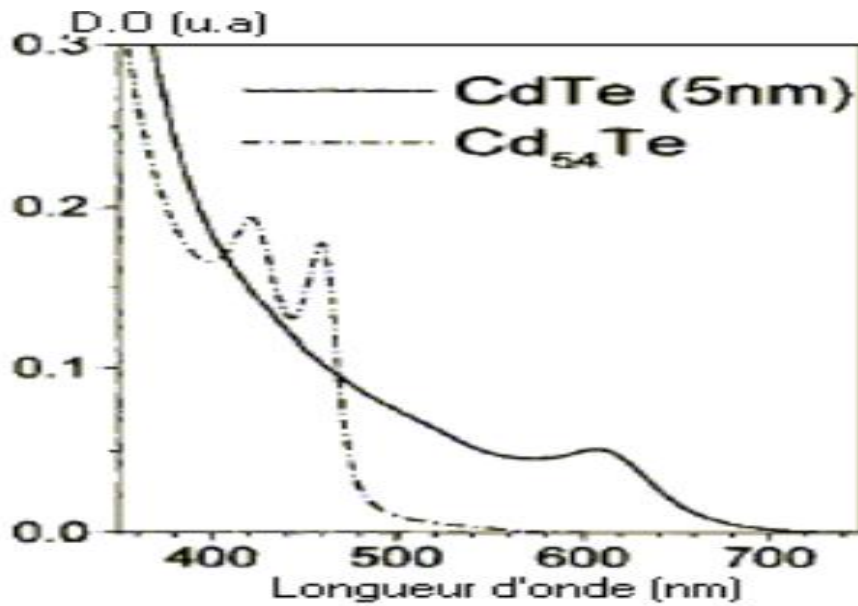


Fig.I.9 : Spectres d'absorption optique des films minces des nanocristaux de CdTe (5nm) et de Cd₅₄Te clusters [40].

<i>Propriétés Electriques</i>		
<i>Grandeur</i>	Symbole (unité)	Valeur
Largeur du gap (à 2K°)	E_g (eV)	1 ; 606
Largeur du gap (à 300 K°)	E_g (eV)	1 ; 5 ± 0,02
Dépendance de E_g avec la température	E_g (eV /deg. K)	-5 ; 6 × 10 ⁻⁴
Mobilité maximale des électrons à (300 K°)	μ_e (cm ² v ⁻¹ .s ⁻¹)	1200
Mobilité maximale des trous à (300 K°)	μ_e (cm ² v ⁻¹ .s ⁻¹)	80
Durée de vie moyenne de porteurs minoritaires (e ou t)	τ (s)	10 ⁻⁶
Masse effectives des électrons	m_{eff} (m_0)	0 ; 096
Masse effectives des trous	m_{eff} (m_0)	0 ; 60 m_0
Densité d'état dans la BC (à 300 K°)	N_c (cm ⁻³)	7 ; 46 10 ¹⁸
Densité d'état dans la BV(à 300 K°)	N_V (cm ⁻³)	1 ; 16 10 ¹⁹
Vitesse thermique des électrons à (300 K°)	V_e (cm . S ⁻¹)	3 ; 7 10 ⁷

Vitesse thermique des trous à (300 K°)	$V_t (cm . S^{-1})$	$1 ; 5 \cdot 10^7$
Densité des porteur intrinsèque (à 300 K°)	$n_\epsilon (cm^{-3})$	$6 ; 9 \cdot 10^5$
Résistivité maximale pratique (à 300 K°)	$\rho (\Omega . cm)$	10^{19}
Résistivité théorique (à 300 K°)	$\rho_{th} (\Omega . cm)$	10^{11}
Propriétés optique		
Réflexivité à 10.6 μm		20.7%
Indice de réfraction à 10 μm	N	2.67

Tableau I.3: Propriétés optiques et électriques de *CdTe*

I.2.1 .3.2. Propriétés plastiques

CdTe est un matériau plastique à température ambiante et même à températures plus basses [40]. Les scissions résolues sont de l'ordre de 25 MPa et 40MPa avec pré-déformation à 300°K et sans pré-déformation à 220°K respectivement, elle chute à quelque MPa pour T=873K (déformation sous air).

Les principales caractéristiques de *CdTe* sont résumées dans le tableau I.4.

Propriétés cristallographiques et énergétique		
Grandeur	Symbole (unité)	Valeur
Paramètre de la maille de la structure CFC	$a (\text{Å})$	6.481
Longueur de liaison	$L_{CdTe} (\text{Å})$	2.81
Plan de clivage	(110)	
Nombre de molécules CdTe par celle		4
Número atomique de Cd	Z_{Cd}	48
Masse atomique de Cd	$M_{Cd} \text{ g/mol}$	112.4
Energie de migration d'atome de Cd	$H_{Cd} (\text{ev})$	5.6
Número atomique de Te	Z_{Te}	52
Masse atomique de Te	$M_{Te} \text{ g/mol}$	127.6
Energie de migration d'atome de Te	$H_{Te} (\text{ev})$	7.8
Affinité électronique	$X (\text{ev})$	4.28
Ioénicité	f_t	0.72
Propriétés Thermiques		
Temperateur de fusion	$T_f (\text{C}^\circ)$	1092
Densité	$d (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	5.85
Condicctivité thermique	$(\text{w} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{k}^{-1})$	0.075
Chaleur spéfique (à 300 K°)	$c (\text{cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{k}^{-1})$	0.44
Coeficient de dilatation thermique	k^{-1}	$4.96 \cdot 10^{-6}$

Tableau I.4: Propriétés cristallographiques ; énergétique et Thermiques de CdTe.

I.2.1 .4. L'application technologique

La largeur de la bande interdite directe de CdTe située au milieu de la plage du rayonnement solaire est adaptée pour la conversion photovoltaïque. Comme la longueur de diffusion des porteurs minoritaire dans le cas de CdTe dopé est encore

faible ; ce matériau ne peut se substituer au silicium [42] pour le moment dans les cellules solaires.

La combinaison de son numéro atomique moyen élevé ; de sa largeur de bande interdite et du produit mobilité-durée de vie pour les électrons et les trous donne au matériau CdTe un ensemble de propriétés unique pour son utilisation comme détecteur nucléaire. Sa performance dépend principalement de la réduction de la densité des pièges (des impuretés résiduelles) ; des défauts et de la déviation par rapport à la stœchiométrie. L'efficacité de ces détecteurs dépend également de la résistivité du matériau qui détermine l'épaisseur sensible. Un bon détecteur de rayons γ doit avoir une concentration en porteurs de charges libres très faible (10^{11} cm^{-3}) et une très forte résistivité ($> 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$) [43]. L'emploi des détecteurs nucléaires (détection d'infections dentaires ; détection de l'infarctus du myocarde).

Le matériau CdTe est enfin utilisé comme substrat d'épithaxie pour l'alliage vedette de l'infrarouge (Cd ; Hg) Te.

I.3. NANOAGREGATS SEMI CONDUCTEURS

Les nano particules représentent une nouvelle classe de matériaux de taille variant de 1 à 100 nm [44, 45,46]. Ils occupent l'interface entre les molécules et les solides massifs, et exhibent des propriétés physiques et chimiques différentes de celles des molécules et des solides.

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

- Les nano fils sont des SC cylindriques de diamètre variant de 10 à 100 nm et de longueur de quelques microns.
- Les boîtes quantiques ont une base de $100 \times 100 \text{ nm}^2$ et une épaisseur de 10nm.
- Les points quantiques se trouvent dans l'intervalle de taille de 1-10 nm.

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

I.3.1. Effet quantique 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 termes 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).

L'étude des nanostructures et des nanomatériaux à base de semi-conducteurs est actuellement en plein essor en raison de leurs propriétés électroniques et optiques remarquables. Ces nanostructures et nanomatériaux 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.

I.3.1.1. Confinement quantique dans les nano-cristaux

La réduction de dimensionnalité dans un matériau produit une quantification de l'énergie des électrons. La figure (I.9) représente les différents systèmes quantiques et leurs directions de confinement et de la densité d'états électroniques associée.

Dans le cas où le confinement est unidirectionnel (figure. I.9.b), on obtient une structure dite à deux dimensions (2D), appelée puits quantique; c'est le cas des films minces.

Les structures 1D dont le confinement spatial est réalisé sur deux dimensions (figure. I.9.c) sont appelées fils quantiques; c'est le cas des nanotubes.

Lorsque les porteurs de charges sont confinés dans une région étroite dans les trois directions de l'espace (figure. I.9.d), le système est dit à zéro dimension (0D); c'est le cas des boîtes quantiques ou nanocristaux qui sont au centre de notre étude.

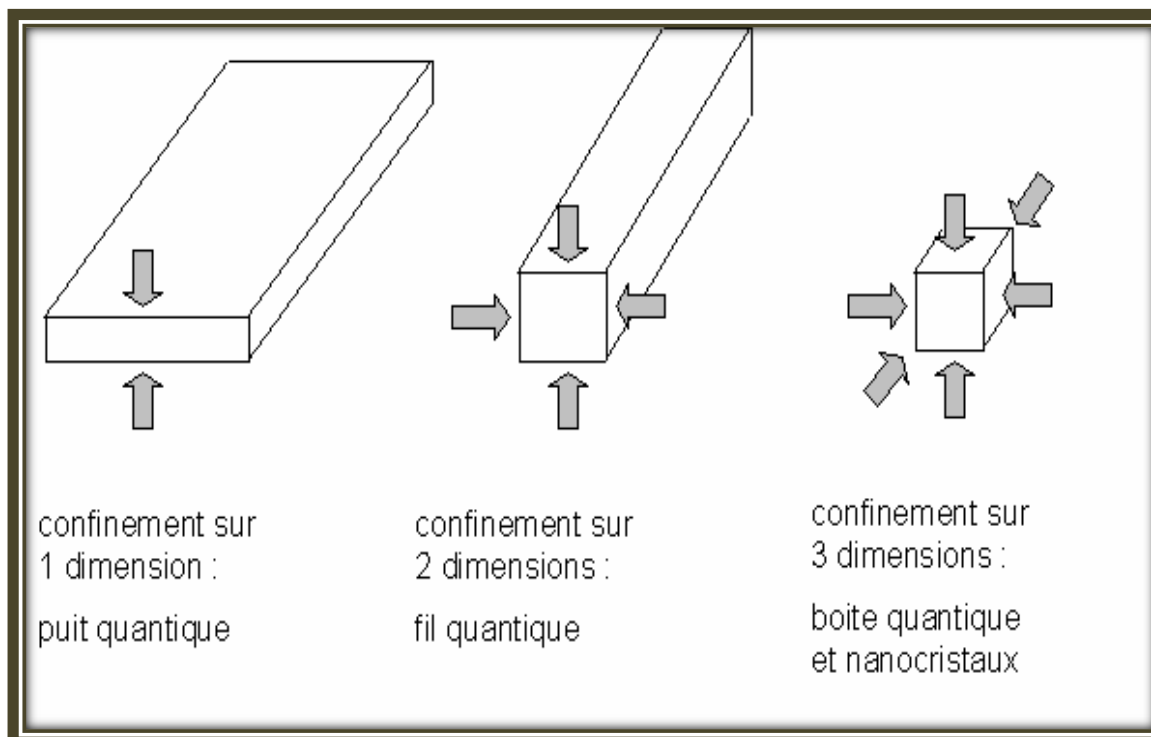


Fig I-9 : Différent confinement quantique

Ce confinement quantique tri-dimensionnel modifie fortement la structure électronique et les propriétés optiques des cristallites. Ces nouvelles propriétés présentent un grand intérêt technologique avec des applications possibles comme composants dans le domaine des communications optiques [47,48]. Les nanocristaux dispersés dans une matrice de verre ont été utilisés, par exemple, comme absorbants saturables [49,50] ou pour réaliser des guides d'ondes [51,52], des dispositifs bistables [53,54] et des lasers [55]. Dans ce but, de nombreuses recherches ont été menées sur les différentes techniques de fabrication des nanocristaux.

I.3.1.2 .Structures électroniques dans les nanoparticules semi-conductrices

Dans le cas des nanoparticules semi-conductrices, la situation du diagramme énergétique est complètement différente de celle de l'état massif. La présence d'une structure à niveaux discrets au lieu d'une structure de bande a pour effet d'une part, d'espacer d'avantage les niveaux d'énergie, particulièrement le plus haut niveau de la BV et le plus bas niveau de la BC. D'autre part, l'énergie cinétique de la paire électron-trou (exciton) augmente. C'est pourquoi, l'appel à la théorie des orbitales moléculaires et l'emploi des termes HOMO et LUMO, à la place de BV et BC, est nécessaire.

Les propriétés optiques des nanoparticules semi-conductrices sont étroitement liées à la structure électronique. Le confinement du pair électron – trou dans une particule de taille nanométrique change considérablement l'énergie correspondante aux transitions optiques. En effet, deux énergies doivent être prises en compte lors du calcul de la première transition excitonique : l'énergie du confinement et l'énergie coulombienne responsable de la formation de l'exciton. Ces deux énergies sont en relation directe avec le rayon de la particule, mais elles évoluent de manière différente. [56-57]. L'énergie du confinement varie comme l'inverse du carré du rayon du nanocristal ($\propto 1/R^2$). Alors que l'énergie coulombienne varie comme l'inverse de la du rayon du nanocristal ($\propto 1/R$). Elles déterminent le régime de confinement des porteurs de charges : faible, fort ou intermédiaire.

I.3.1.2.1. Différents Régimes de Confinement

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

Les trois régimes de confinement possibles (Fig. I-10) sont alors définis par comparaison du rayon R du nanocristal et du rayon de Bohr a_B [58] :

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

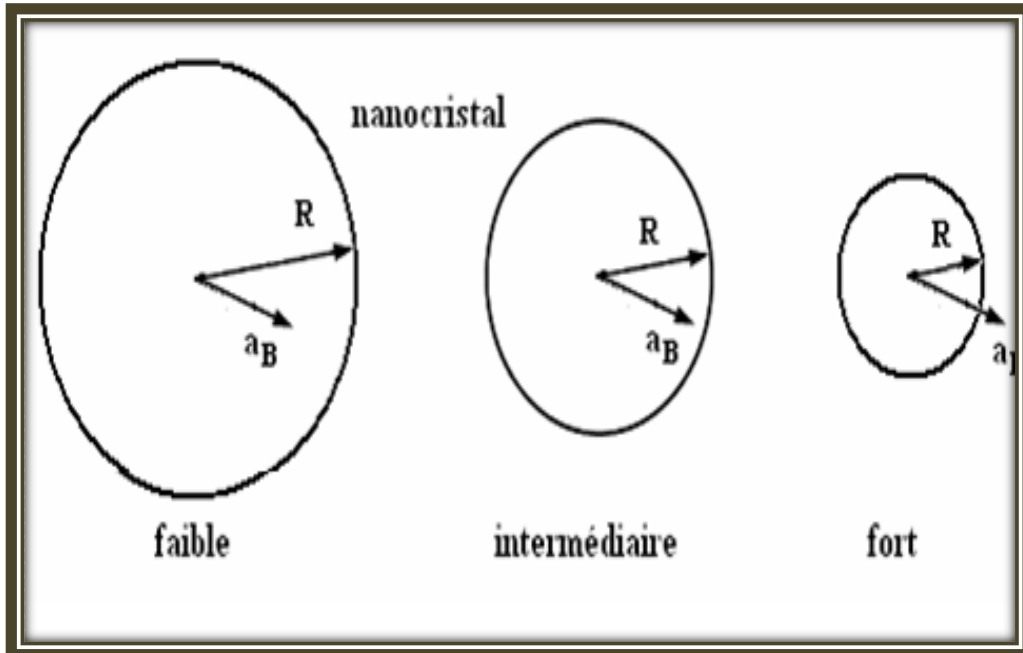


Fig. I.9 : Les trois régimes de confinement pour un nanocristal.

I.3.2. Propriétés optiques des nanocristaux

I.3.2.1. L'absorption optique

Dans certains semi-conducteurs, l'absorption optique est due à l'exciton. 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.

La figure (I.10) met en évidence le décalage du bord d'absorption des cristallites de CdTe. Ainsi pour les cristallites de rayon 3.2 nm, le bord d'absorption est à $\lambda = 525\text{nm}$ ($E = 2.36\text{eV}$), par contre pour les nanocristaux dont le rayon est 9.1nm le bord est à $\lambda = 725\text{nm}$ ($E = 1.71\text{eV}$). [59].

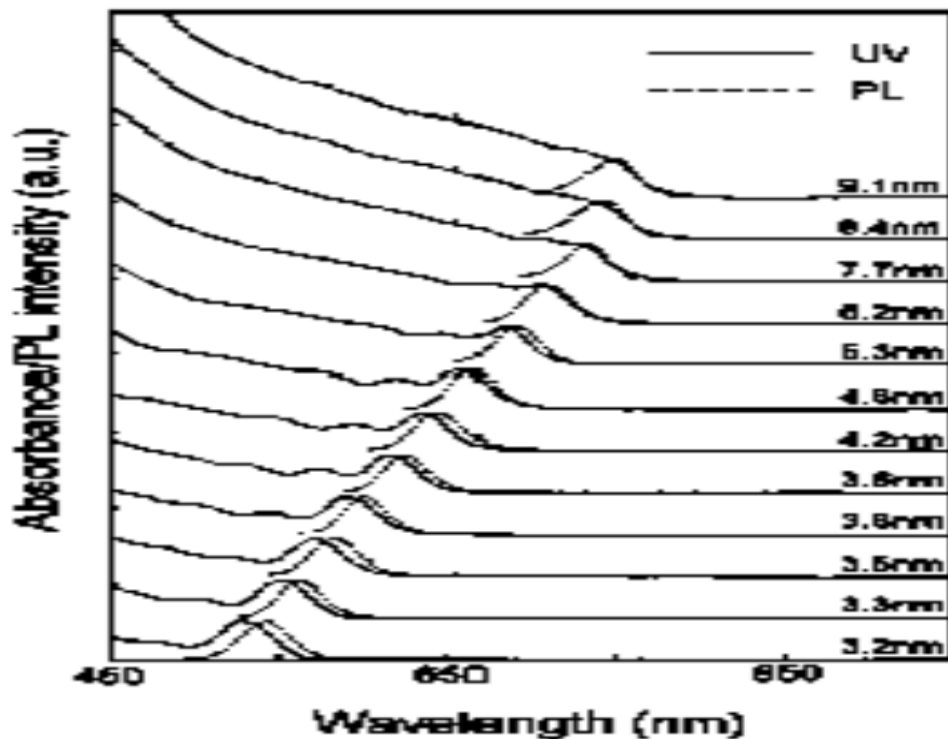


Fig. I.10 : Spectres UV et photoluminescence (PL) des nanocristaux de CdTe [59].

I.3.2.2. 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. Applications des nanocristaux semi-conducteurs

L'application, des nanocristaux semi-conducteurs II-VI, la plus développée à l'heure actuelle est celle du marquage fluorescent d'objets biologiques [60].

Les nanocristaux peuvent ainsi remplacer les fluophores organiques (phycoérythrine, cyanine, Alexafluor,.....) notamment grâce à leur stabilité augmentée jusqu'à plusieurs jours [61], et à leur couleur d'émission pure permettant l'utilisation simultanée de plusieurs types de nanocristaux de taille différentes pour visualiser par exemple plusieurs parties d'une cellule [62].

Suivant les biomolécules auxquelles ils sont conjugués, les nanocristaux se fixent sur les membranes cellulaires et on cible des composants du cytoplasme ou du noyau à l'intérieur de la cellule. Les nanocristaux peuvent être utilisés pour l'imagerie in-vitro [63-66] où in-vivo [67] de métaux lourds.

Pour l'instant les études ne montrent aucune toxicité lorsque l'enrobage du nanocristal est suffisant robuste pour éviter la libération d'ion Cd^{+2} [68].

Il existe dans la littérature de nombreuses autres applications proposées pour les nanocristaux fluorescents, on citera entre autres :

La plupart des polymères techniques comme les polyesters, polyamides, polyuréthanes, polycarbonates, polyimides et polysiloxanes, les polymères cristaux liquides, les polysulfones, et la plupart des thermodurcissables (époxydes, phénolformaldéhyde) sont produits par polycondensation.

Les polymères peuvent être linéaires (les chaînes), ramifiés ou tridimensionnels. La structure du motif et la taille de la chaîne sont deux éléments clés qui permettent de définir la structure chimique d'un polymère.

Les réactions de polymérisation sont en général aléatoires, de sorte que toutes les chaînes d'un polymère n'ont pas la même longueur. Une chaîne polymère est caractérisée par son degré de polymérisation, qui est le nombre de motifs monomères la constituant, et par sa masse molaire, qui est le produit de la masse molaire d'un motif par le nombre de motifs. Le polymère est alors caractérisé par sa distribution de masses molaires et par ses masses molaires moyennes en nombre et en masse, respectivement définies par :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (\text{Eq-6})$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad (\text{Eq-7})$$

Où n_i est le nombre de macromolécules de masse molaire M_i .

Ces deux paramètres régissent fortement les propriétés des polymères. A titre d'exemple, une masse molaire moyenne en nombre supérieure à une valeur critique comprise entre 10 000 et 50 000 g.mol^{-1} , selon le polymère, conduit à une bonne résistance mécanique de celui-ci.

Les propriétés physiques (qui mesurent le comportement des matériaux soumis à l'action de la température, des champs électriques ou magnétiques, ou de la lumière), chimiques (qui caractérisent le comportement des matériaux soumis à un environnement plus ou moins agressif) et mécaniques (qui reflètent le comportement des matériaux déformés par des systèmes de forces) des espèces moléculaires varient progressivement du monomère à l'oligomère puis au polymère.

La totalité des propriétés des polymères ne sera pas passée en revue, mais uniquement celles qui seront abordées dans cette thèse.

I .4.2. Propriétés physiques

En fonction de la structure physique des polymères, on peut les classer en quatre types d'état :

- l'état amorphe, dans lequel les arrangements moléculaires n'ont pas d'ordre prédéfini. Les macromolécules sont enchevêtrées en pelotes. Cette absence d'ordre engendre une absence de point de fusion, l'existence d'une température de transition vitreuse qui marque le passage d'un état vitreux (où le matériau se comporte comme un verre, c'est-à-dire dur et cassant) à un état caoutchoutique (où les chaînes peuvent glisser plus facilement), ainsi qu'une transparence dans le visible comme cela est le cas du polystyrène ou du poly (chlorure de vinyle) qui sont tous deux amorphes.

- l'état amorphe orienté, où les arrangements moléculaires sont tous orientés dans la même direction.

- l'état cristallin, caractérisé par un arrangement organisé des molécules. Les chaînes s'organisent de façon ordonnée et compacte. Le cristal polymère est décrit par son réseau et son motif. Le réseau caractérise la périodicité dans les trois directions de l'espace. Les principales caractéristiques de l'état cristallin sont une compacité supérieure à celle de la phase amorphe, l'existence d'un point de fusion et l'absence de transition vitreuse, une rigidité supérieure à celle de la phase amorphe.

- l'état semi cristallin, qui associe à la fois un arrangement organisé et des zones amorphes (figure I.11).

On rencontre généralement soit des polymères amorphes, soit des polymères semi-cristallins.

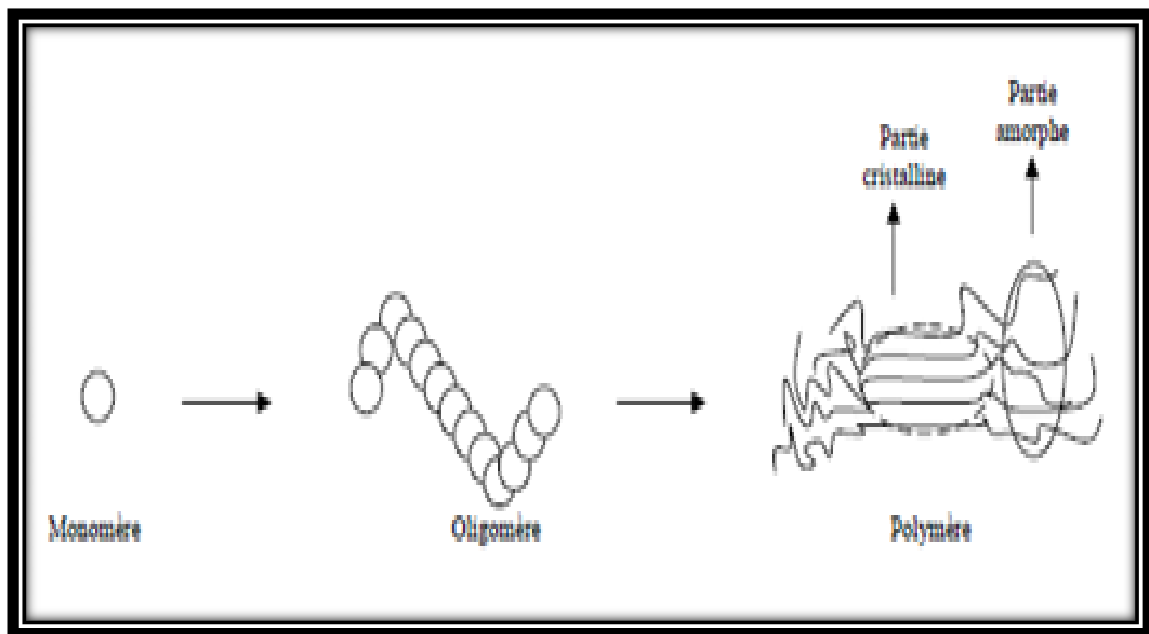


Fig. I.11: Formation d'un polymère.

On distingue deux groupes de polymères synthétiques (figure I.12) en fonction de leurs structures et de leurs comportements à température ambiante :

- les thermoplastiques, qui sont des composés formés par addition et fondent lorsqu'on les chauffe. Ce sont des matières transformables à l'état fondu. Dans la plupart des procédés de fabrication, les thermoplastiques sont chauffés, puis formés par moulage, injection, extrusion ou thermoformage, avant d'être refroidis afin que le produit fini conserve sa forme. On trouve aujourd'hui de nombreux types de thermoplastiques offrant une vaste gamme de propriétés intéressantes. On peut les rendre aussi souples que le caoutchouc, aussi rigides que le métal et le béton, ou aussi transparents que le verre, pour un usage dans de nombreux produits de tuyauterie et autres composants. Certains d'entre eux peuvent supporter des températures atteignant 315 °C. D'autres conservent leurs propriétés jusqu'à -73 °C. Ils ne s'oxydent pas, ont une haute résistance à la corrosion et sont d'excellents isolants thermiques et électriques. De par leur légèreté, leur haute résistance mécanique et leur résistance aux effets de l'environnement, les thermoplastiques constituent un matériau idéal pour de très nombreuses applications.

Dans cette catégorie de polymères, on distingue entre autres le polyéthylène basse et haute densité (PE), le polystyrène (PS), le polychlorure de vinyle (PVC), le polypropylène (PP), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le polyamide (PA), le polycarbonate (PC), les polyesters saturés, ...

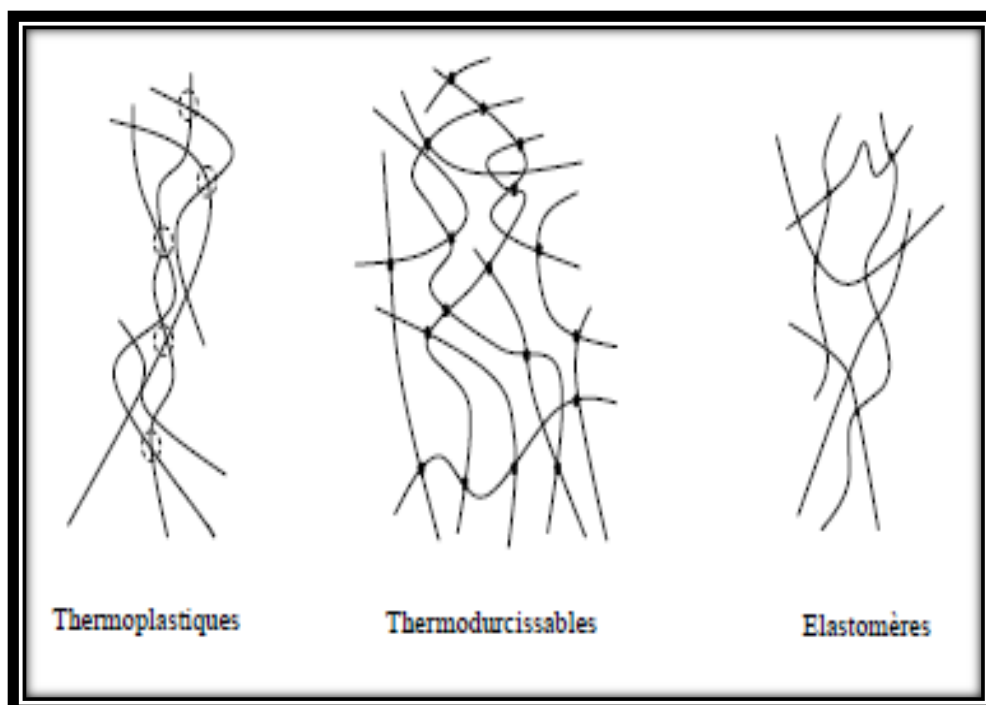


Figure I.12: Les principaux groupes de polymères.

- les polymères réticulés à structure tridimensionnelle, subdivisés en deux catégories:

-les thermodurcissables à haut degré de réticulation et les élastomères. Les thermodurcissables durcissent quand on les chauffe. Ils sont très employés comme pièces de structure thermostable. On les met en forme lorsqu'ils sont encore à l'état mou. Les réticulations et pontages ont lieu dans toutes les directions, empêchant tout ordre d'orientation, provoquant l'isotropie du matériau. Cela ressemble à un enchevêtrement de lianes s'accrochant les unes aux autres par des tentacules en de multiples points. Ils sont

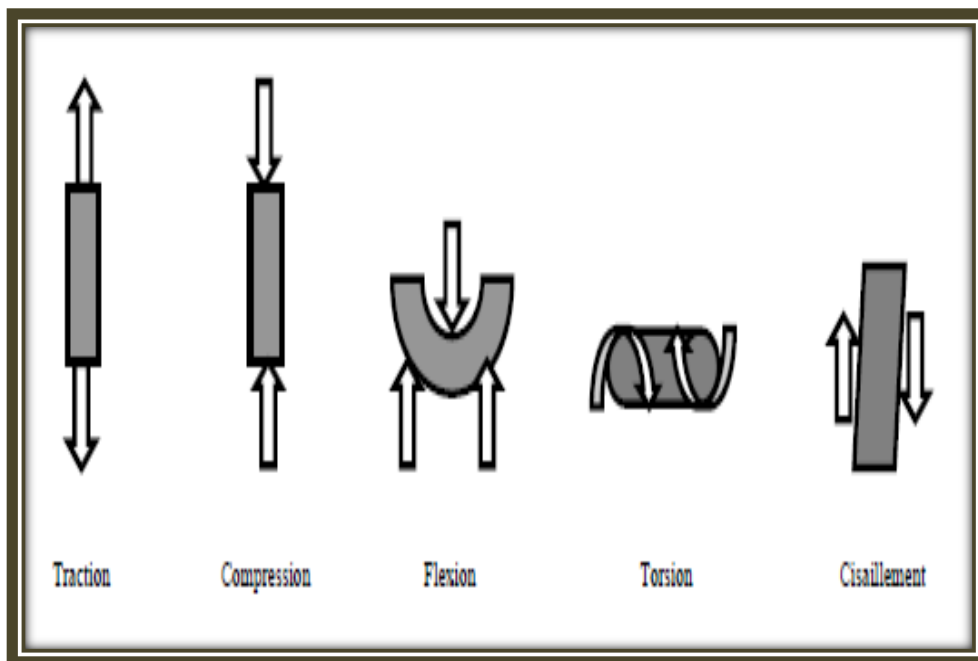


Fig. I.13 : Différentes sollicitations mécaniques.

C'est la structure du réseau résultant de l'enchevêtrement des chaînes qui confère aux polymères leurs propriétés mécaniques les plus importantes, à savoir l'élasticité caoutchoutique et le comportement viscoélastique à l'état fondu d'une part, et un comportement à la fois vitreux et ductile à l'état solide d'autre part.

La figure (I.14) présente un exemple de comportement d'un matériau soumis à une contrainte de traction. On y distingue trois zones :

- la zone 1 de la courbe contrainte – élongation est linéaire et correspond à une déformation élastique. Le matériau s'allonge sous l'action de la traction et reprend sa forme et ses dimensions initiales lorsque la contrainte est interrompue. Le coefficient de proportionnalité du droit est appelé module de Young ou module d'élasticité. Celui-ci est d'environ 10^{-3} GPa pour un caoutchouc, contre quelques unités pour le polystyrène, quelques dizaines pour les métaux et 10 000 pour le diamant.

- La zone 2 est appelée zone de déformation plastique. La déformation est toujours élastique, mais la variation contrainte-déformation n'est plus linéaire. Cette zone présente un maximum au-delà duquel le matériau subit une déformation irréversible. A

l'arrêt de la contrainte, le matériau ne retrouve pas sa forme initiale : il existe une déformation résiduelle permanente.

- Au-delà d'une déformation critique, une contraction du matériau s'opère en un point donné jusqu'à rupture. On aborde alors la zone 3 de la courbe, dite zone de rupture. Si un matériau se casse dans son domaine élastique, c'est-à-dire sans subir de déformation plastique avant sa rupture, il est considéré comme fragile. Par contre, il sera considéré comme ductile s'il peut subir de grandes déformations plastiques avant sa rupture.

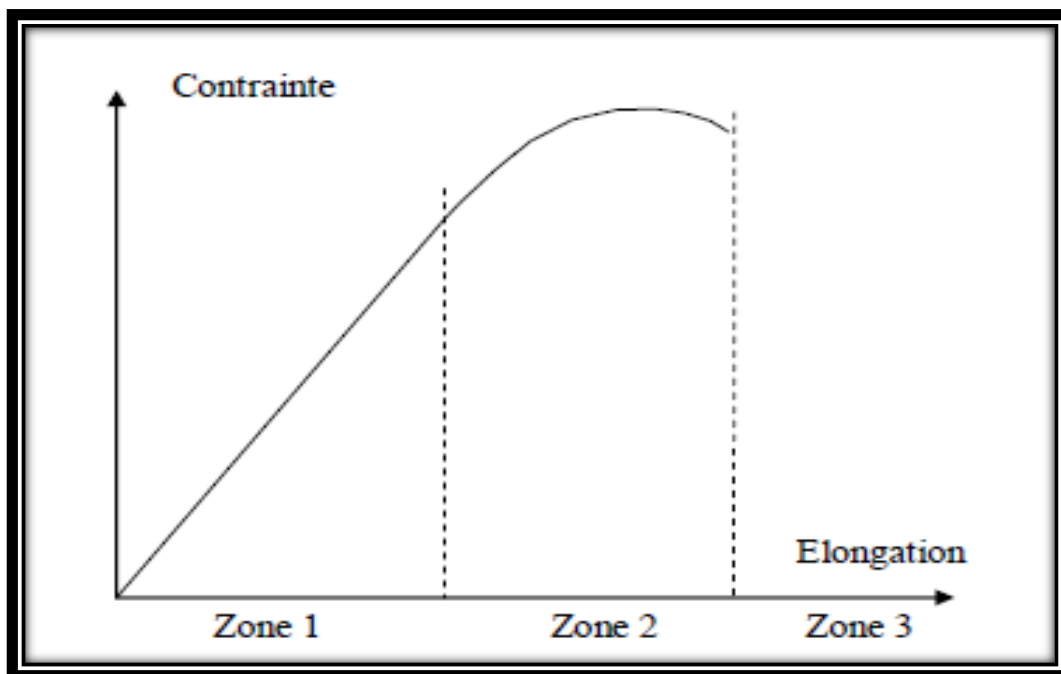


Fig. I.14 : Comportement d'un matériau soumis à une contrainte mécanique.

Différents paramètres peuvent influencer les propriétés mécaniques des polymères :

- la température : il est à noter que lorsque la température de travail est inférieure à la température de transition vitreuse du matériau, la partie de la courbe à droite du maximum est courte, voire inexistante. Les chaînes se déforment peu. Au-dessus de la température de transition vitreuse, le mouvement des chaînes est possible

dans les zones amorphes du matériau. Les déformations sont plus aisées. Le polymère perd de sa ténacité et le module d'élasticité diminue fortement.

- la cristallinité : dans un polymère semi-cristallin, les cristallites jouent le rôle de renfort. La valeur du module d'Young est alors plus élevée que celle d'un polymère amorphe.

- la masse molaire : une valeur élevée de celle-ci signifie une longueur importante des chaînes, ce qui favorise leurs enchevêtrements dans les zones amorphes et de meilleures liaisons entre zones cristallines. Il existe ainsi une valeur seuil de la masse molaire à partir de laquelle la résistance à la rupture augmente fortement.

I.4.4. Propriétés optiques

Les plastiques diffèrent par leur capacité à transmettre la lumière. Certains plastiques sont transparents, proposant des propriétés optiques similaires à celles du verre. D'autres sont opaques et ne laissent passer aucune lumière. Les plastiques translucides laissent passer un peu de lumière, mais les images sont floues. Enfin, certains plastiques sont semi-opaques, c'est-à-dire qu'il laisse passer une quantité de lumière suffisante pour pouvoir voir des ombres et des formes. Comme les valeurs de transmission de lumière correspondant à ces différentes catégories ne sont pas clairement définies, quelques règles ont été établies. Si un journal est placé de l'autre côté du plastique et est facilement lisible, le plastique est transparent. Si l'image est floue et qu'on ne peut rien lire, mais que les formes générales peuvent être distinguées, le plastique est translucide. Si seulement de vagues ombres peuvent être discernées, le plastique est semi-opaque. Si aucune lumière n'est transmise, le plastique est opaque.

Certains plastiques sont utilisés pour leur transparence : le polycarbonate, le polystyrène. Ils sont utilisés pour fabriquer des lentilles pour les yeux, des vitres pare-balle, des éclairages de voiture. Contrairement au verre, une exposition prolongée aux U.V. dégrade les polymères qui deviennent jaunes et perdent de leur transparence.

Les propriétés optiques d'un polymère sont déterminées par sa structure chimique. En effet, un polymère semi-cristallin dont les cristallites ont au moins une

dimension voisine de celle de la longueur d'onde de la lumière va la diffuser. Le matériau sera alors opaque ou translucide. Par contre, un polymère amorphe, isotrope à la lumière visible, est en général transparent. L'ajout de renforts ou d'additifs conduit bien souvent à une réduction de la transmission de lumière.

I. 5. Conclusion

Après des généralités sur les semi-conducteurs et les nanoagrégats, nous avons retenu que quand la taille des cristallites d'un matériaux diminue jusqu'à atteindre l'ordre nanométrique l'ensemble des propriétés physico-chimiques de ce nanomatériau changent considérablement par rapport à celles du matériau massif. C'est un état intermédiaire entre le cristal et la molécule. Les limites des propriétés sont poussées à l'extrême, ce qui a permis diverses nouvelles applications. Ces précieuses propriétés ont suscité une recherche intense autour de ces nanomatériaux, ce qui a permis de développer de nombreuses méthodes d'élaboration et de caractérisation et donner lieu à la naissance d'une nouvelle science : la nanotechnologie.

Chapitre II

Elaboration des matériaux étudiés

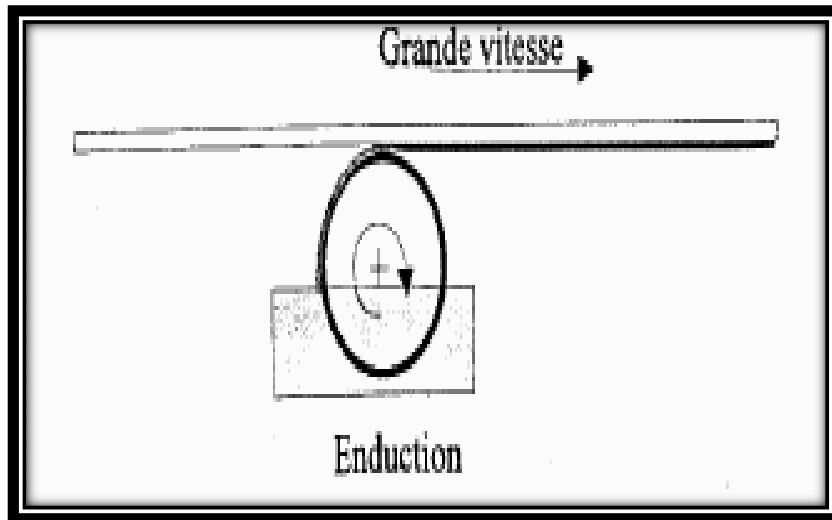


Figure II.1 : Dépôt de couches minces par roll-coating.

II.2.2. Dépôt par l'aérosol gel (spary-coating)

Ce procédé consiste à générer un brouillard de solution et de l'amener jusqu'au substrat où il se dépose (figure II.2). Cette technique offre des possibilités particulières très intéressantes, principalement lorsque le substrat possède des surfaces complexes [80]. Cependant son utilisation est difficile pour des grandes surfaces.

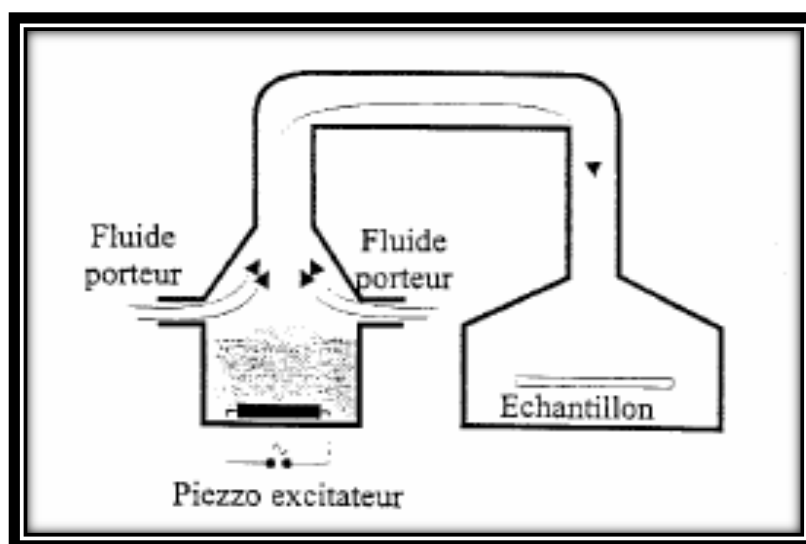


Figure II.2 : Dépôt de couches minces par Aérosol gel.

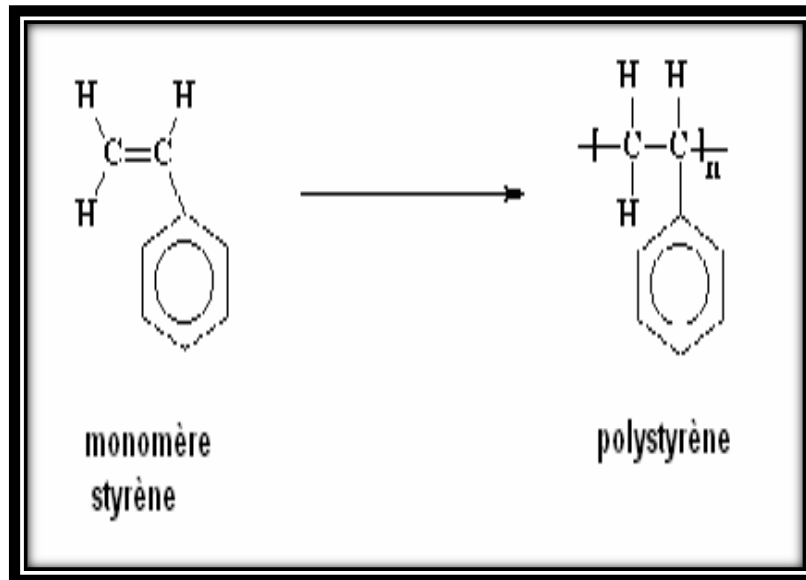


Fig. II.5 : Structure chimique du polystyrène.

La polymérisation radicalaire du styrène seul donne le polystyrène standard, produit amorphe, de structure atactique, transparent, brillant, rigide et cassant. Les groupes phényles sont positionnés de façon aléatoire par rapport à la chaîne principale (fig. II.6.a).

La polymérisation à catalyse métallocène conduit à un polystyrène syndiotactique, produit opaque à structure cristalline, ayant de hautes performances techniques mais beaucoup plus cher que le PS standard. Les groupes phényles sont alternativement ordonnés d'un côté et de l'autre de la chaîne (fig. II.6. b).

Du fait de la compatibilité du styrène avec de nombreux monomères et polymères, on peut le modifier par copolymérisation pour apporter des propriétés particulières, comme la résistance aux chocs, une meilleure tenue thermique, etc [84].

Les propriétés générales du polystyrène sont reportées dans le tableau II-1.

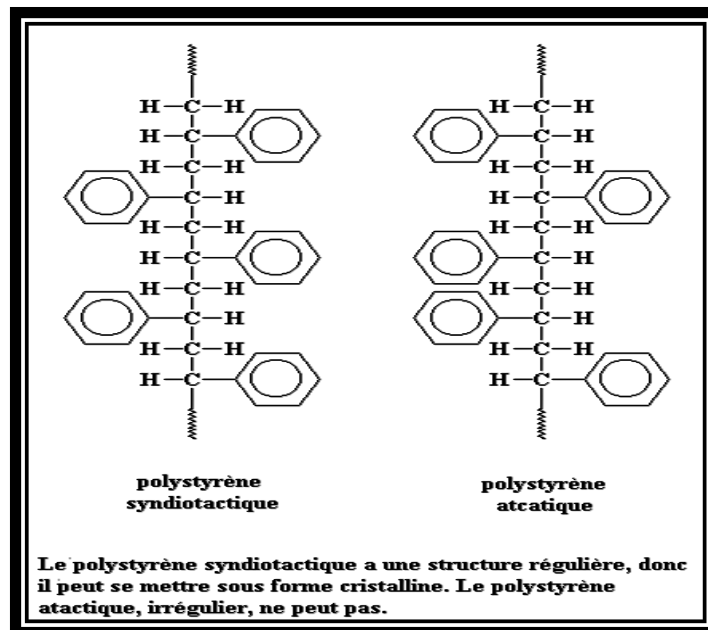


Fig. II.6: Schéma du mode de polymérisation des variantes amorphe et cristalline du polystyrène.

Propriété		
Masse volumique	(g/cm ³)	1.04 à 1.05
Indice de réfraction		1.55 à 1.59
Indice de fluidité (charge = 5 kg T° = 200C°)	(g / 10 min)	1.5 à 30
Coefficient de dilatation linéaire	(mm /C°)	7 × 10 ⁻³
Conductivité thermique	(w/m.k)	0.17
Capacité thermique massique à 23 C°	(J/kg. C°)	1200
Température de transition vitreuse	(C°)	90 à 100
Température de fusion (syndiotactique)	(C°)	270
Contrainte à la rupture en traction	(MPa)	40 à 60
Contrainte à la rupture en flexion	(MPa)	70 à 95
Allongement à la rupture en traction	(%)	1 à 4
Module d'élasticité	(GPa)	3 à 3.4
Rigidité diélectrique	(kv / mm)	16 à 50
Résistivité superficielle	(Ω)	10 ¹³
Résistivité transversale	(Ω cm)	10 ¹⁶ à 10 ¹⁷
Permittivité relative (constante diélectrique)		2.5 à 2.65

Tab. II-1: Propriétés physico-chimiques du polystyrène [84, 85].

II.4.5. Le solvant

Pour transformer le polystyrène à l'état liquide on doit utiliser un solvant qui puisse le dissoudre et qui doit être transparent dans la région UV-visible examinée (180 à 450 nm). Le polystyrène est soluble dans plusieurs solvants organiques tels que le toluène, le chloroforme, le tétrahydrofurane (THF), l'acétone et le benzène.

La technique de dépôt par centrifugation (spin-coating), dont le principe sera développé dans le paragraphe suivant, nécessite un solvant possédant un taux d'évaporation suffisamment élevé afin d'obtenir des films minces d'épaisseur homogène et de haute qualité optique. Les solvants organiques précédemment cités présentent dans la plupart des cas les caractéristiques compatibles avec cette technique. Le chloroforme (trichlorométhane) et tétrahydrofurane (THF) a été choisi comme des solvants dans notre étude; c'est un liquide hautement volatil, limpide et incolore qui dégage une odeur éthérée. Les propriétés physico-chimiques du solvant chloroforme et tétrahydrofurane sont reportées respectivement dans le tableau II.2.

Propriété physico-chimiques du chloroforme		
Formule chimique		CHCl_3
Masse molaire	(g)	119
Masse volumique	(g / cm ³)	1.49
Polarité	D ²	0.40
Température d' ébullition	(C°)	61
Viscosité (20C°)	(g / l)	8.7
Seuil d' absorption	(nm)	245

Propriété physico-chimiques du THF		
Formule chimique		$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
Masse molaire	(g)	72.12
Masse volumique	(g / cm ³)	0,89
Polarité	D ²	1,75 ± 0,04
Température d' ébullition	(C°)	66
Viscosité (20C°)	cP	0.6
Indice de refraction (20C°)		1.406

Tab II.2 : Propriétés physico- chimiques du chloroforme et tétrahydrofurane (THF).

II.4.6. La préparation de la solution de polystyrène

II.4.6.1. Purification du polystyrène

On dissout du polystyrène dans l'hexane. On ajoute à la solution obtenue du méthanol. Le polystyrène se précipite et le produit obtenu est très pur.

II.4.6.2. Préparation de la solution du polystyrène pure et dopée par les nanocristaux de CdTe

Le précipité obtenu est ensuite dissout dans le chloroforme. La solution obtenue est portée sous homogénéisation agitation magnétique pendant une durée de 24 heures.

II.4.7. Dépôt des films de polystyrène pur

Le dépôt du polystyrène se fait par la tournette. A l'aide d'une seringue, on dépose au centre du substrat une goutte de la solution sur un substrat en verre monté sur l'arbre d'un moteur animé d'un mouvement de rotation de vitesse allant de 0 à 3200 tr/mn.

Si on tarde à lancer la rotation du moteur, 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.

La concentration dans le solvant régit la viscosité du mélange final. L'influence des cristallites de CdTe sur les propriétés rhéologiques des solutions est très limitée (faible concentration utilisée) car les concentrations relatives en polymère et cristallites de CdTe doivent être choisies afin d'obtenir des taux de dopage du composite final bien adaptés. Typiquement, les concentrations en polymère par rapport au solvant sont comprises entre 20 et 100 mg/ml [77]. (Soit entre 1.32 et 6.3% en masse par rapport au solvant) pour des taux de dopages en CdTe dans le polymère de l'ordre de 0.5 à 3%.

La solution finale CdTe /polystyrène /solvant utilisée pour le dépôt par Spin-Coating est préparée en plusieurs étapes :

- Dans un tube à essai, on verse du chloroforme et on ajoute une quantité de la poudre de CdTe.
- le mélange est laissé reposé 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 CdTe.
- 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.4.10. Dépôt des Films de polystyrène dopé par les nanocristaux de CdTe

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

II.5. Conclusion

L'élaboration d'un film mince est une étape décisive car les propriétés physiques du matériau résultant en dépendent, il est donc important de choisir la méthode d'élaboration la plus appropriée à l'application recherchée et de contrôler au maximum les conditions d'élaboration.

La méthode utilisée d'élaboration des films minces de Films de polystyrène pur et dopé par des nanocristaux de CdTe est portée sur la méthode sol-gel et déposées sur substrats de verre, par spin-coating . En effet, elles conduisent à des produits de grande pureté et permettent de contrôler la composition du matériau final à l'échelle moléculaire.

Chapitre III

Caractérisation structurale des nanocristaux CdTe

III .1. Introduction

Pour déterminer la structure cristallographique des nanocristaux de CdTe ainsi que celle de la matrice hôte, on a procédé à l'analyse par diffraction des rayons X du polystyrène dopée par les nanocristaux de CdTe. Les diagrammes de diffraction des rayons X sont obtenus en utilisant le rayonnement $K_{\alpha 1}$ d'un tube en cuivre d'un diffractomètre de poudre D8 advanced Prokelsse ($\lambda_{K_{\alpha Cu}} = 1.5402 \text{ \AA}$, $V = 40 \text{ KV}$ et $I = 25 \text{ mA}$) muni d'un monochromateur en graphite.

Le polystyrène dopé par les nanocristaux de CdTe est de couleur gris transparent. Initialement (à son état pur) le polystyrène est transparent.

III.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une méthode à haute résolution qui est utilisée pour visualiser l'image d'une surface d'un film à l'échelle micrométrique ou nanométrique elle peut aussi nous renseigner sur la taille des grains.

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage MEB est basé sur des interactions électrons-matière. Un faisceau très fin d'électrons, monocinétique, balaie la surface d'un échantillon à analyser qui, en réponse, est le siège de divers phénomènes : émission d'électrons secondaires et électrons Auger ; émission de photons...etc. Chacun de ces effets peut donner lieu à la formation d'une image, si on dispose d'un détecteur, capable de transformer l'effet objet en signal électrique.

Les analyses micrographiques de nos échantillons ont été réalisées à l'aide de microscope électronique à balayage de type JEOL JSM-6301F Scanning microscope.

III.2.1. Morphologie des films de CdTe

L'analyse par MEB des films de CdTe préparées permet de visualiser l'aspect morphologique de ces films à savoir : l'uniformité, la répartition des grains, leurs façons de croissance et leurs tailles approximatives.

La figure(III.1) montre les images MEB prise sur un film de composite PS/CdTe. On observe des agrégats de cristallites du CdTe dispersés dans le polystyrène.

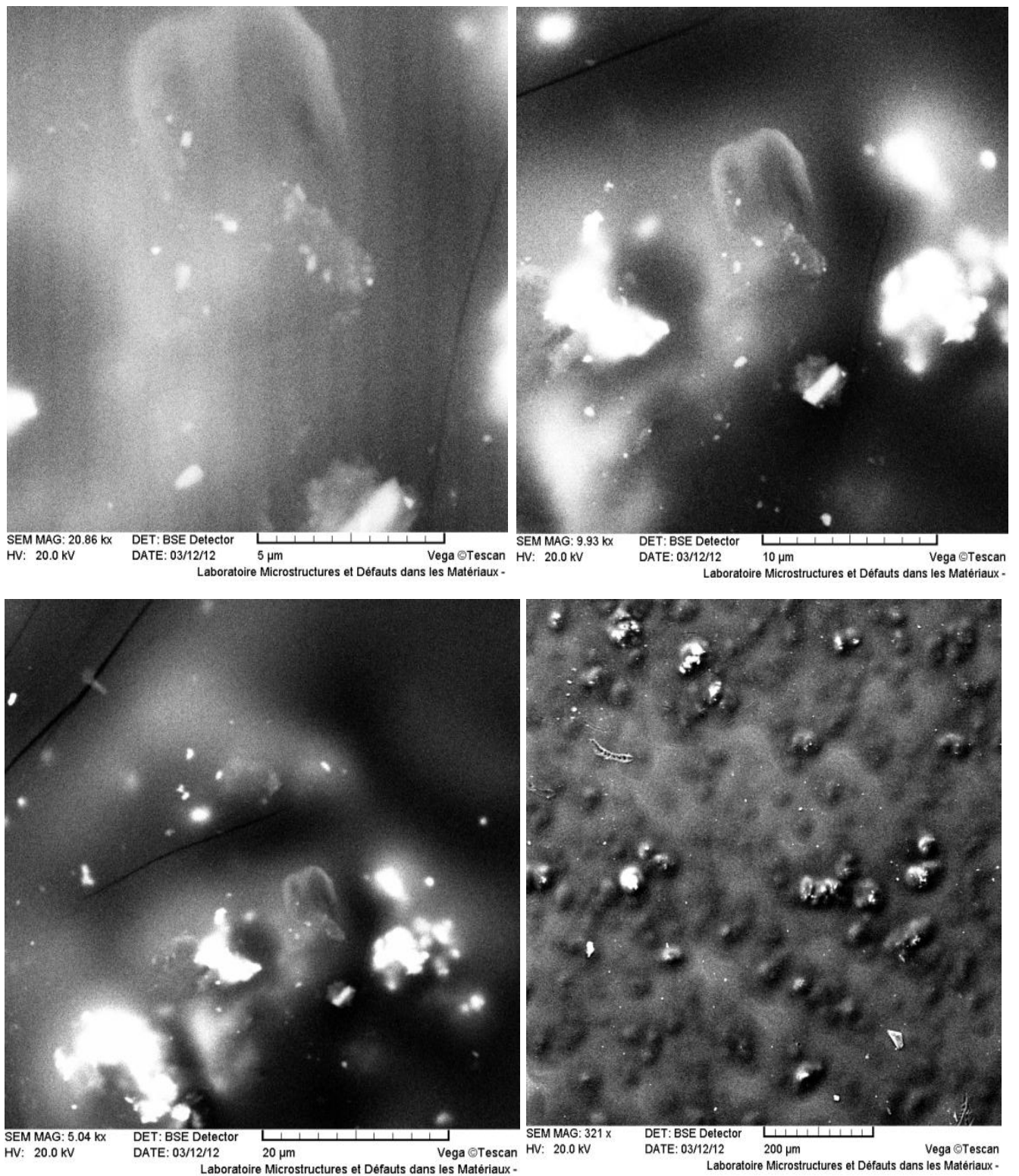


Figure III.1: images MEB de la surface des films minces de CdTe.

III. 3. Caractérisation par la diffraction des rayons X

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

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

III.3.1. Principe de la diffraction des RX

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

L'identification des phases existantes est effectuée en comparant le spectre de diffraction obtenu à une banque de donnée pdf2 (fichiers JCPDS).

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

$$2 d \sin \theta_{hkl} = n \lambda \quad (\text{III.1})$$

Où :

λ : est la longueur d'onde du rayonnement incident;

d_{hkl} : La distance entre les plans réticulaires;

n : L'ordre de la réflexion.

θ_{hkl} : L'angle entre la surface plane de l'échantillon et les rayons X incidents;

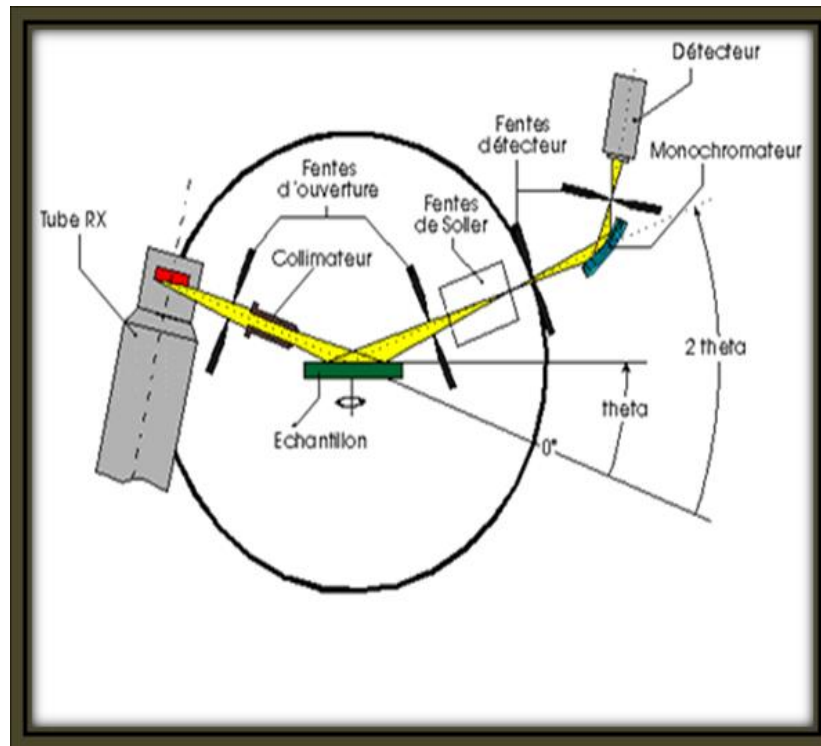


Fig III.2 : Schéma du principe de fonctionnement d'un diffractomètre.

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

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

Les rayons X incidents proviennent de l'émission $K_{\alpha 1}$ d'une anticathode de cuivre, de longueur d'onde $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ filtrée par un monochromateur en graphite.

III.3.2. Spectre de diffraction des rayons X d'un film de polystyrène pur

La figure (III .3) représente le diagramme de diffraction de rayons X d'un film mince de polystyrène pur. Ce spectre ne présente aucun pic de diffraction. Ce qui permet de conclure que le polystyrène utilisé est une matrice amorphe.

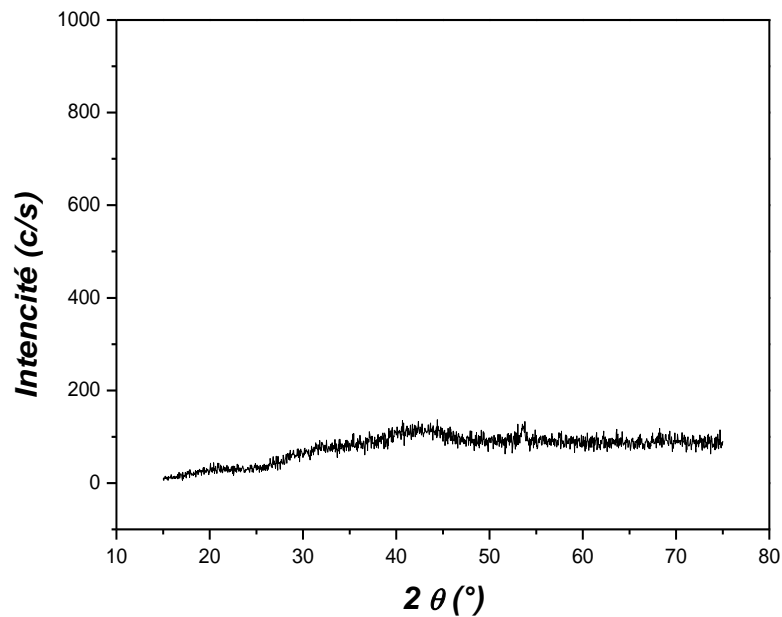
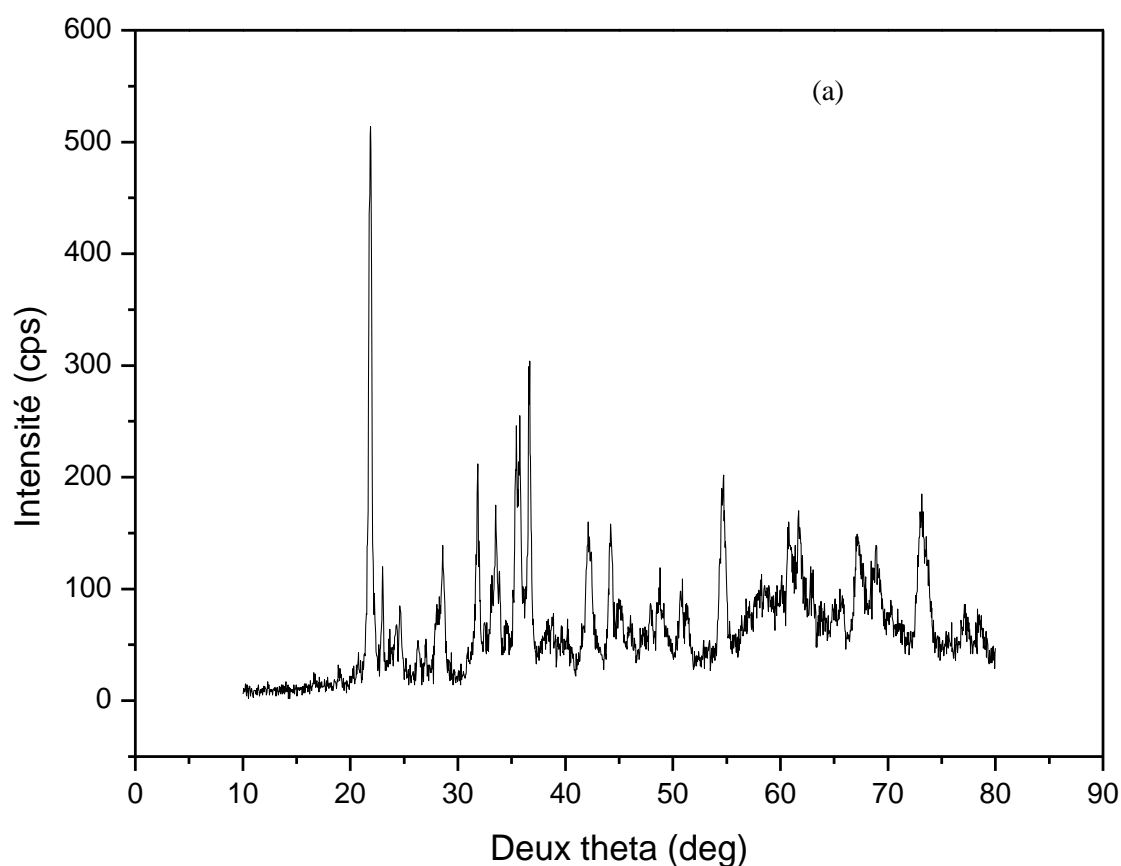


Fig III . 3 : Diagramme de diffraction des rayons X du polystyrène pur.

III. 3.3. Spectre de diffraction d'un film mince de polystyrène dopé par des nanocristaux de CdTe

Les figures (III.4 a et b) présentent respectivement les diagrammes de diffraction des rayons X des films minces du polystyrène dopé par les nanocristaux CdTe. La figure (III.4 a) correspond au diagramme des RX du composite PS/ CdTe préparé avec le solvant tétrahydrofurane (THF). Alors que la (III.4 b) est celle où on a utilisé le chloroforme comme solvant de préparation. Les diagrammes de diffraction ont été réalisés dans les mêmes conditions pour chaque échantillon.



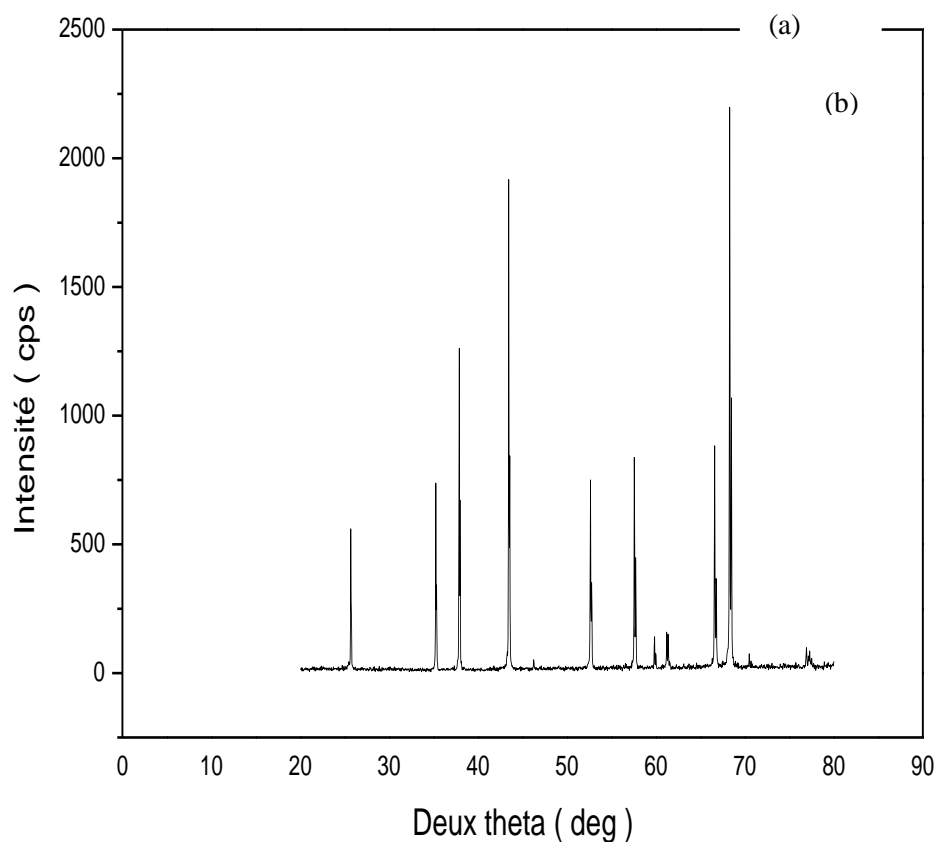


Fig III .4: Diagramme de diffraction de rayons X du composite PS/CdTe solvant de préparation a) tétrahydrofurane (THF), b) Chloroforme

On note sur la figure (III .4a) la présence des pics localisé à $2\theta = 22.04^\circ$, 23.04° , 42.02° , 47.82° et 73.23° . Ces pics correspondent respectivement aux plans de diffraction (100), (002), (103), (201) et (213) du CdTe de structure hexagonale (JCPDS N° 19-0193) (Tabl. III .1) avec le groupe d'espace $P63mc$. En plus des pics de diffractions du CdTe de structure hexagonale, on a observé aussi d'autres pics situés à $2\theta = 31.86^\circ$ et 33.53° . Ces pics sont attribués aux plans (200) et (101) du CdTe de structure tetragonale avec le groupe d'espace $I41/amd$ (JCPDS N°19-0192) tableau III.2.

La présence de plusieurs pics signifie une orientation aléatoire des cristallites; on note toutefois la plus grande intensité pour le pic (100), cette direction est donc privilégiée.

(a) (b)

Dans le deuxième diagramme (figure III.4b) on observe plusieurs pics de diffraction bien définis situés à $2\theta = 25.6^\circ, 34.25^\circ, 38.2^\circ, 43.41^\circ, 52.6^\circ, 57.5^\circ, 59.9^\circ, 61.5^\circ, 66.6^\circ$ et 68.5° . Les pics situés à 2θ égal à $25.6; 43.41; 52.6; 59.9$ et 66.6 sont assignés aux plans de diffraction (101), (103), (202), (203) et (105) du CdTe de structure hexagonale (JCPDS N° 19-0193) (tableau III. 1).

On a attribué le reste des pics de diffraction de ce diagramme aux Cd et Te. Les pics du Cd sont situés à $2\theta = 34.25^\circ; 38.2^\circ, 61.5^\circ$ ((JCPDS 01-1175) Tab. III. 3)). Ces pics ont été attribués aux plans de diffractions (100), (101), et (103). Et les pics du Te situés à 2θ égal à 57.5° et 68.5° (JCPDS 02-0511) (Tab. III. 4). Ces pics ont été assignés aux plans de diffractions (202) et (104) du Te (JCPDS 02-0511) (Tab. III. 4). Cependant le pic le plus intense correspond à la raie (104), donc la direction privilégiée des nanocristaux de CdTe dispersés dans la matrice du polystyrène est (104). On note un décalage des positions des pics de diffraction. Ce décalage est dû probablement à la contraction de la maille du CdTe.

On peut conclure que les cristallites de CdTe sont introduites dans la matrice de polystyrène.

19-0193	Quality:	Cd Te															
CAS Number:	1306-25-8	Cadmium Telluride															
Molecular Weight:	240.01	Ref: Shalimova et al., Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.), 11, 431 (1966)															
Volume[CD]:	136.25																
Dx:	5.850	Dm:															
S.G.:	P6 ₃ mc (186)																
Cell Parameters:																	
a	4.58	b		c	7.50												
α		β		γ													
SS/FOM:	F21=5(0.103, 39)																
I/lor:																	
Rad:	CuK α																
Lambda:	1.5418																
Filter:																	
d-sp:																	
		2 θ	int-f	h	k	l	2 θ	int-f	h	k	l	2 θ	int-f	h	k	l	
		22.319	90	1	0	0	52.068	16	2	0	2	76.154	20	0	0	6	
		23.707	100	0	0	2	53.210	8				80.350	20	1	0	6	
		25.281	80	1	0	1	59.429	40	2	0	3	84.557	10	2	2	0	
		32.716	30	1	0	2	62.027	25	2	1	0	89.306	16	2	2	2	
		39.222	100	1	1	0	63.588	25	2	1	1	92.876	16	2	1	5	
		42.717	80	1	0	3	66.654	30	1	0	5	99.801	20	3	1	3	
		45.425	75	2	0	0	71.214	30	3	0	0						
		47.331	25	2	0	1	73.660	30	2	1	3						

Tab III. 1: JCPDS card N° 19-0193 du CdTe.

19-0192	Quality: 0	Cd Te															
CAS Number:	1306-25-8	Cadmium Telluride															
Molecular Weight:	240.01	Ref: Borg, Smith, J. Phys. Chem. Solids, 28, 49 (1967)															
Volume[CD]:	95.47																
Dx:	8.349	Dm:															
S.G.:	I4 ₁ /amd (141)																
Cell Parameters:																	
a	5.66	b		c	2.98												
α		β		γ													
SS/FOM:	F 3=4(0.171, 4)																
I/lor:																	
Rad:																	
Lambda:																	
Filter:																	
d-sp:	Debye-Scherrer																
		2 θ	int-f	h	k	l	2 θ	int-f	h	k	l	2 θ	int-f	h	k	l	
		31.137	100	2	0	0	44.599	100				56.027	10				
		33.928	50	1	0	1	47.045	50	2	1	1						

Tab III. 2: JCPDS card N° 19-0192 du CdTe.

01-1175 (Deleted)	Cd														
CAS Number:	Cadmium														
Molecular Weight: 112.41	Ref: Hanawalt et al., Anal. Chem., 10, 475 (1938)														
Volume[CD]: 42.93															
Dx: 8.637 Dm: 8.650															
S.G.: P6 ₃ /mmc (194)															
Cell Parameters:															
a 2.973 b c 5.605															
α β γ															
SS/FOM: F18=16(0.045, 26)															
I/I _{cor} :															
Rad: MoK α															
Lambda: 0.709															
Filter: ZrO ₂															
d-sp:															
	2 θ	int-f	h	k	l	2 θ	int-f	h	k	l	2 θ	int-f	h	k	l
	31.936	40	0	0	2	66.761	3	0	0	4	93.217	5	2	0	3
	34.742	30	1	0	0	72.030	27	1	1	2	98.082	4	1	1	4
	38.438	100	1	0	1	73.327	2	2	0	0	106.71	10	2	1	1
	48.103	20	1	0	2	76.082	20	2	0	1	113.70	2	2	1	2
	61.344	25	1	0	3	77.547	2	1	0	4	127.19	4	3	0	0
	62.258	18	1	1	0	82.350	3	2	0	2	139.89	2	3	0	2

Tab III. 3: JCPDS card N°01-1175 du Cd

02-0511 (Deleted)	Te														
CAS Number:	Tellurium														
Molecular Weight: 127.60	Ref: Harcourt, G., Am. Mineral., 27, 63 (1942)														
Volume[CD]: 100.95															
Dx: 6.296 Dm: 6.240															
S.G.:															
Cell Parameters:															
a 4.445 b c 5.90															
α β γ															
SS/FOM: F23=7(0.061, 55)															
I/cor:															
Rad: MoKa															
Lambda: 0.709															
Filter:															
d-sp:															
	2 θ	int-f	h	k	l	2 θ	int-f	h	k	l	2 θ	int-f	h	k	l
	23.082	50	1	0	0	57.166	60	2	0	2	82.350	70	2	1	3
	27.681	100	1	0	1	63.202	50	1	1	3	85.948	20	1	0	5
	38.609	80	1	0	2	64.177	30	2	1	0	94.378	20	3	1	1
	40.605	70	1	1	0	66.227	50	2	1	1	95.574	10	2	2	2
	43.692	50	1	1	1	67.859	50	1	0	4	99.397	10	2	0	5
	46.283	50	0	0	3	72.673	30	2	1	2	118.13	10	1	1	6
	50.077	60	2	0	1	76.082	20	3	0	1	126.13	10	4	0	3
	51.594	30	1	1	2	77.547	20	1	1	4					

Tab III.4: JCPDS card N° 02-0511 du Te

La taille des cristallites du CdTe est estimée en utilisant la formule de Scherrer (éq. III.2) [89] :

$$d = \frac{0.89 \lambda}{\Delta(\theta) \cos \theta} \quad (\text{III. 2})$$

Ou : d - diamètre moyen des cristallites,

λ - longueur d'onde des rayons X utilisés,

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

θ - angle de diffraction de Bragg de chaque pic de diffraction.

Les résultats sont regroupés dans le tableau III.5.

	$2\theta(^{\circ})$	Plan (hkl)	FWMH($^{\circ}$)	Taille moyenne des cristallites D(nm)
composite PS/CdTe préparé avec le (THF) comme solvant	22.04 $^{\circ}$	(100)	0.27953	28.63
	23.04 $^{\circ}$	(002)	0.42536	18.47
	42.02 $^{\circ}$	(103)	0.33378	25.21
	47.82 $^{\circ}$	(201)	0.50593	0.27727
	31.86 $^{\circ}$	(101)	0.31102	15.52
	33.53 $^{\circ}$	(101)	1.0481	29.47
	73.23 $^{\circ}$	(200)		26.83
		(213)		8.39
composite PS/CdTe préparé avec le Chloroforme comme solvant	25.6 $^{\circ}$	(101)	0,057614	13.98
	43.41 $^{\circ}$	(103)	0,050533	16.73
	52.6 $^{\circ}$	(202)	0,056954	15.83
	59.9 $^{\circ}$	(203)	0,041853	21.67
	66.6 $^{\circ}$	(105)	0,049273	19.08

Tableau III.5 : Tailles des cristallites de CdTe dans le polystyrène.

Les diamètres trouvés ont une valeur moyenne comprise entre 8.39 nm et 28.63 nm pour des cristallites de CdTe dispersées dans les films du polystyrène préparé avec le solvant (THF).

Dans le deuxième composite PS/CdTe préparé avec le solvant Chloroforme Les valeurs trouvée sont compris entre 13.98 nm et 21.67 nm

III.4. Caractérisation par spectroscopie Raman

Cette technique permet d'obtenir des informations structurales complémentaires de celles fournies par la DRX, principalement lorsque l'échantillon n'est pas bien cristallisé. De plus, elle est non destructive et ne demande aucune préparation de l'échantillon. Réalisée sous microscope optique, la spectroscopie micro-Raman peut atteindre une résolution spatiale de l'ordre du micromètre. Ceci permet de travailler sur des microéchantillons ou d'analyser différentes zones d'un échantillon hétérogène en focalisant le faisceau laser sur une zone choisie de l'échantillon observé au microscope optique.

III.4. 1. Principe de la spectroscopie Raman

Lors de l'interaction de la lumière avec la matière, différents phénomènes peuvent se produire comme l'absorption, la réflexion, la diffusion ou la luminescence (suite à un phénomène d'absorption). Dans le cas particulier de la diffusion de la lumière deux situations peuvent se produire :

- ❖ la diffusion élastique (Rayleigh), conduisant à une lumière diffusée de même longueur d'onde que le faisceau incident ; cette composante représente la contribution majoritaire au faisceau diffusé
- ❖ la diffusion inélastique ou diffusion Raman (ou Brillouin), qui donne lieu à une composante du faisceau diffusé de longueur d'onde différente de celle du faisceau incident; cette composante est très minoritaire par rapport à la diffusion élastique.

La diffusion Raman met en jeu un couplage entre les vibrations de la matière et le vecteur champ électrique de l'onde lumineuse excitatrice, par le biais de la polarisabilité de la molécule ou du solide. La spectrométrie Raman permet d'accéder à l'étude de ce couplage et donc des modes de vibration du système.

Dans un édifice polyatomique, les vibrations des atomes dépendent de leur nature, de la distance qui les sépare et de la force des liaisons interatomiques. L'ensemble des vibrations est caractéristique de l'édifice. A chacune de ces vibrations (modes de vibration) correspond une énergie caractéristique qui correspond à l'écart entre un ensemble de niveaux vibrationnels.

La figure (III.5) schématise les phénomènes de diffusion élastique et inélastique dans une description quantique de la matière dans laquelle le niveau fondamental électronique est éclaté dans un ensemble de niveaux vibrationnels correspondants à un mode de vibration donnée. Lorsque les niveaux vibrationnels initial et final sont différents, les photons incidents et diffusés ont une énergie différente, inférieure ou supérieure selon les niveaux impliqués, et cet écart correspond à la différence d'énergie entre deux niveaux vibrationnels consécutifs. Les deux processus possibles sont les suivants :

- ❖ diffusion Raman Stokes : l'énergie du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident; elle correspond à la différence d'énergie entre l'état électronique excité virtuel (atteint par l'interaction avec le photon incident) et le premier niveau vibrationnel excité E_1 ($v=1$) du niveau fondamental électronique. La perte d'énergie du photon incident correspond à une excitation de la vibration , autrement dit à la création d'un phonon (quantum d'énergie associée à un mode de vibration).
- ❖ diffusion Raman anti-Stokes : l'énergie du photon diffusé est supérieure à celle du photon incident ; elle correspond à la différence d'énergie entre l'état électronique excité virtuel, atteint par l'action du photon incident sur l'état fondamental électronique, et le niveau vibrationnel fondamental E_0 ($v=0$) du niveau fondamental électronique. Le gain d'énergie par rapport au photon incident correspond à l'annihilation d'un phonon.

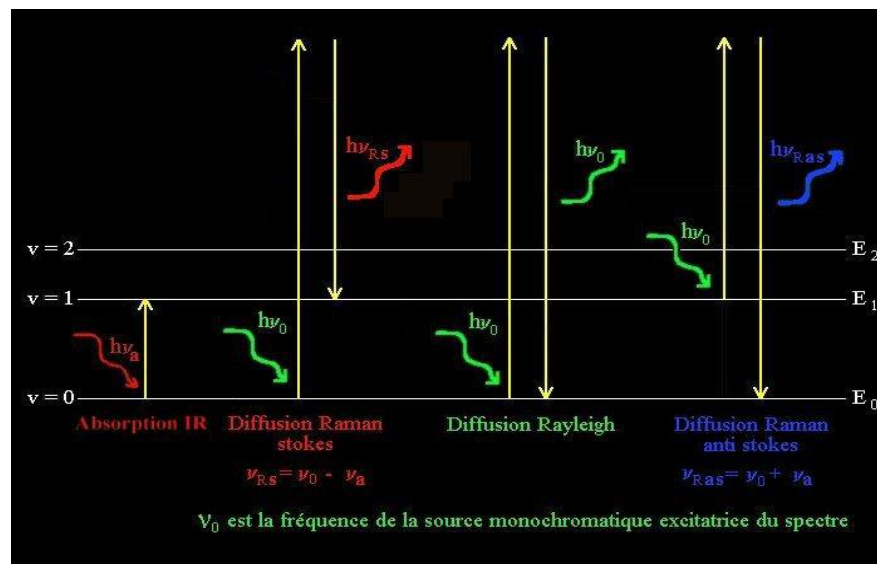


Fig. III.5: Principe de la diffusion RAMAN [90]

Le spectre de diffusion (figure III.6) comporte une bande centrale intense à la même fréquence que l'onde lumineuse excitatrice ou incidente, la diffusion Rayleigh, et de part et d'autre, symétriques par rapport à la bande centrale, les raies Raman Stokes et anti-Stokes, de très faible intensité par rapport à la diffusion Rayleigh. De plus l'intensité des raies anti-Stokes est inférieure à celle des raies Stokes qui sont donc beaucoup plus utilisées. La position de pics Raman s'exprime en général en nombre d'ondes (en cm^{-1}), rapportée à la raie Rayleigh, d'où des grandeurs caractéristiques de la molécule et indépendantes de la raie excitatrice choisie.

La mesure de l'intensité du rayonnement diffusé conduit à un spectre sur lequel la position des bandes est reliée aux énergies des modes de vibration du matériau analysé. Celles-ci ne dépendent pas seulement de la composition du matériau analysé, mais aussi de la structure cristalline ou pas, des contraintes, de la température, etc. Dans le cas des matériaux désordonnés, on observe en général des bandes larges à la place des raies fines, mais la spectroscopie Raman a été utilisée dans des très nombreux travaux pour l'étude des verres organiques ou inorganiques.

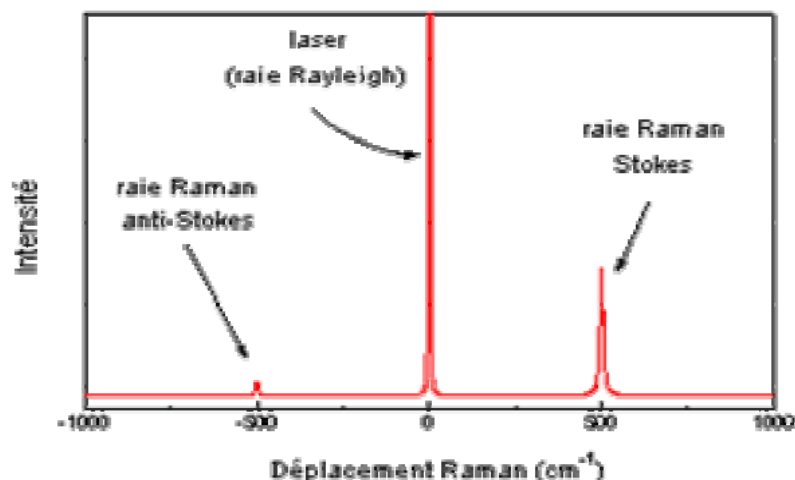


Fig III.6: exemple d'un spectre de diffusion Raman.

III.4.2. Spectrométrie micro-Raman du composites PS/CdTe

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

La figure (III.7) présente les spectres de la diffusion Raman des échantillons élaborés par la technique du spin-coating avec l'utilisation du solvant chloroforme où le spectre (a) correspond à la matrice (film) du polystyrène pur et le spectre (b) correspond au polystyrène dopé par les nanocristaux de CdTe. 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 présents dans les deux spectres, on peut donc déduire qu'ils sont caractéristiques du polystyrène. En plus de ces pics, on observe dans le spectre de la figure (III.7.b) d'autres pics à : 165.9 cm^{-1} qui est dû aux phonons optiques longitudinales (LO) de CdTe (structure hexagonal). Ces modes de vibration sont observés dans le cas de CdTe massif à fréquence 165 cm^{-1} [91,92]. Le décalage observé dans le cas de nos échantillons est dû à l'effet de confinement induit par la très faible taille des cristallites de CdTe.

La spectroscopie μ -Raman a confirmé la formation de CdTe de structure wurtzite suite à l'apparition des modes de vibrations relatifs au CdTe.

Le pic additif observé sur le spectre de diffusion Raman pour l'échantillon dopé sont bien dus au nanocristaux de semi-conducteur de dopage CdTe et donc ils confirme les résultat de diffraction de RX sur l'incorporation des cristallites de CdTe dans les films de polystyrène.

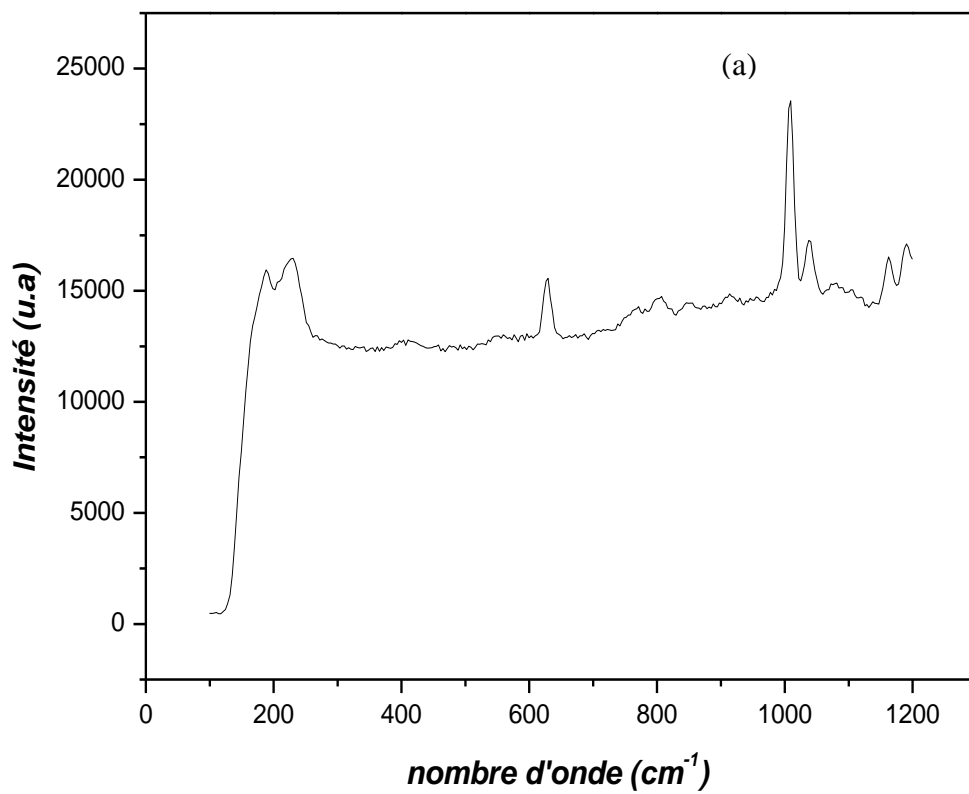


Fig III.7: Spectres Raman de films du polystyrène pur.

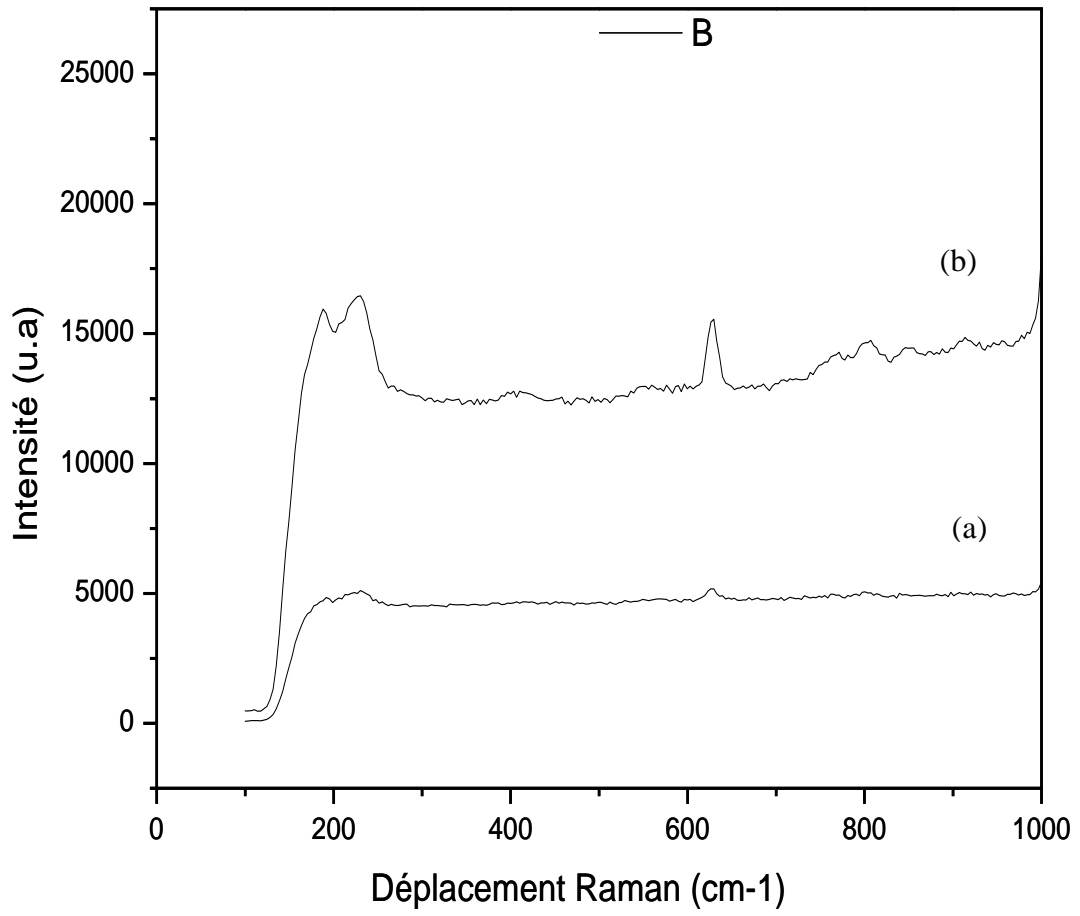


Figure III.7: Spectres micro- Raman
(a) polystyrène ; (b) composite PS/CdTe

III.5. Conclusion

La caractérisation par la diffraction des rayons X a révélé l'incorporation des nanocristaux de CdTe dans la matrice du polystyrène. L'élargissement des pics témoigne le caractère nanométrique du CdTe. La spectroscopie Raman a confirmé l'introduction du CdTe dans la matrice du polystyrène.

Chapitre IV

Caractérisation optiques des nanocristaux élaborés

IV.1. Introduction

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

IV.2. Caractérisation par absorption optique

Les méthodes de caractérisation optique sont des moyens d'analyse très précise et souvent non destructive. Leur principe est basé sur l'interaction entre le rayonnement électromagnétique utilisé et la matière à analyser [93]. Parmi ces méthodes, on peut citer : les spectrophotométries d'absorption dans le visible, dans l'ultraviolet et dans l'infrarouge, et la photoluminescence.

IV.2.1. Principe de l'absorption optique

La caractérisation par absorption optique permet de vérifier la présence des nanocristaux semi-conducteurs dans le mélange réactionnel puisque ces objets possèdent des niveaux d'énergie discrets [94], ce qui se traduit par la présence de pics d'absorption sur le spectre. La position des pics d'absorption donne en suite l'énergie des niveaux excités. Cette méthode est devenue un outil important pour mettre en évidence les effets de confinement quantique induits par la faible taille des cristallites.

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur le 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 [95]. En analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière monochromatique. Ces méthodes d'analyse sont intéressantes car elles permettent de travailler sur de faibles quantités de substances et sont non destructrices. Elles s'appliquent à un très grand nombre de dosages.

Pour rendre compte de l'intérêt des mesures d'absorption UV-visible, on examine attentivement les limites des spectres en énergie ; ces limites se situent entre 200 nm et 900 nm, soit entre 6,2 eV et 1,37 eV. Ce qui permet la caractérisation optique de nos échantillons.

Cette technique permet d'avoir des informations sur les transitions électroniques élémentaire qui se situent aux voisinages du bord fondamental d'absorption notamment les transitions excitoniques. Elle nous permet de déterminer la zone de résonance excitonique du matériau. Les mesures d'absorption de nos échantillons nous donnent la densité optique pour différentes longueurs d'ondes de l'excitation incidente.

Dans notre travail, on s'intéresse aux cristallites semi-conductrices sous l'effet du confinement. Les niveaux d'énergies sont alors discrets et déplacés vers les hautes énergies. Les raies d'absorption excitoniques correspondantes vont nous permettre ainsi de déterminer la taille moyenne des nanocristaux absorbants. La formation des nanocristaux de différentes tailles, donne lieu à une bande d'absorption excitonique relativement large. La position spectrale et la largeur de cette bande d'absorption nous permettent d'estimer la valeur moyenne de la taille ainsi que la dispersion de taille de nos échantillons.

Les spectres de l'absorption optique de nos échantillons sont réalisés à l'unité de recherche de physique, université Mentouri- Constantine, à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de type UV 3101 PC Shimadzu dont la gamme spectrale s'étale sur le domaine 190 nm à 3200 nm; son principe de fonctionnement est représenté par la figure(IV.1).

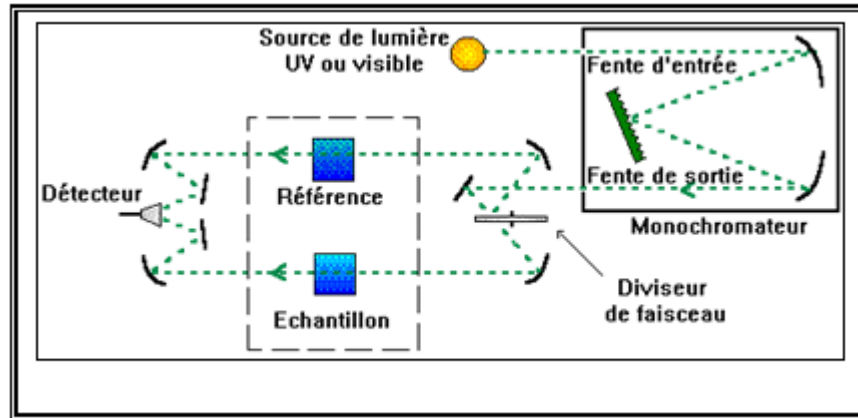


Fig IV.1 : Schéma du principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.

IV.2.2. Caractérisation par absorption optique des films minces du polystyrène dopé par les cristallites de CdTe

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

Le spectre de la figure (IV.2) montre que le film mince de polystyrène pur ne présente pratiquement aucune absorption dans le domaine spectral 275 à 880 nm.

Néanmoins, on constate une légère absorption constante et monotone due aux défauts de structure (impuretés). Ces défauts peuvent être créés pendant l'élaboration qui se fait à l'air libre. Au-dessous de 297nm, on constate une absorption très importante qui fait apparaître un bord d'absorption abrupt. Ce qui le rend un bon milieu pour disperser les nanocristaux de CdTe.

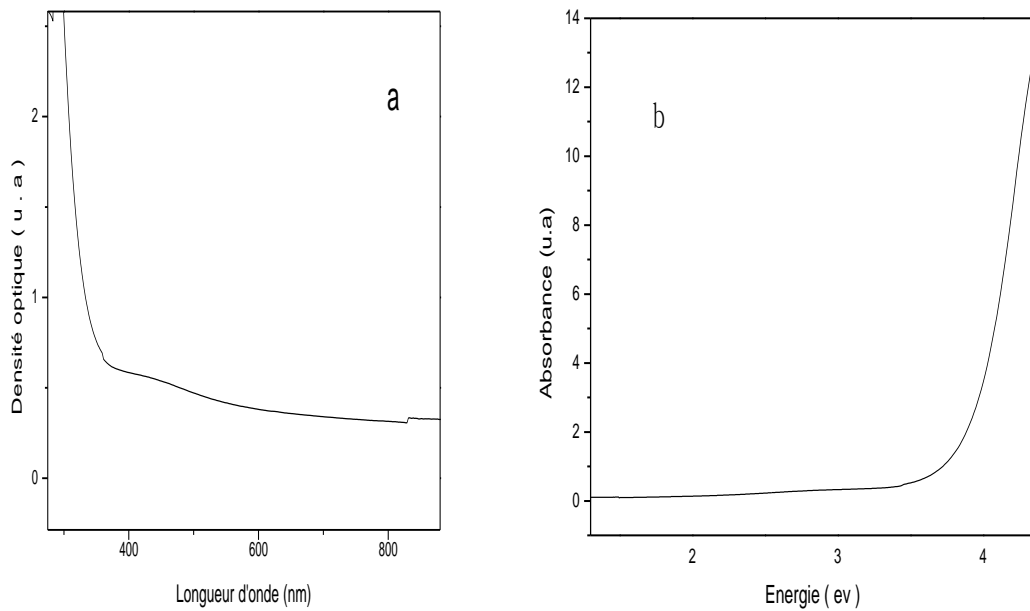


Fig.IV.2 : Spectre d'absorption optique d'un film mince de polystyrène pur.

a) en fonction de la longueur d'onde.

b) en fonction de l'énergie.

La valeur du gap optique du polystyrène calculée par la méthode de la dérivée seconde est de 4,35 eV (figure IV.3). Ce résultat est en accord avec celui trouvé par Zhao et al [95]. Cette valeur indique que le polystyrène constitue un milieu transparent dans le visible et le proche ultraviolet, est donc favorable pour la dispersion de nanocristaux semi-conducteurs en vue d'étudier les propriétés optiques dans ce domaine.

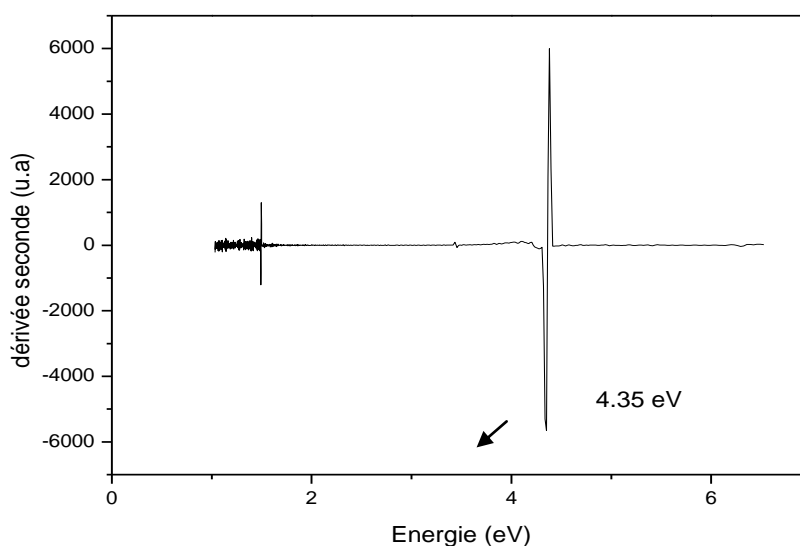


Fig.IV.3 : Gap optique d'un film mince de polystyrène pur.

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

Pour s'assurer de la dispersion des nanoparticules de CdTe dans la matrice polystyrène lors de préparation des échantillons par la méthode chimie douce, nous avons réalisé des spectre d'absorption optique pour vérifier la présence des cristallites de CdTe dans la solution avec l'utilisation du solvant tétrahydrofurane (THF) et chloroforme les deux spectres présentent respectivement dans La figure (IV .4) et (IV .5).

La figure (IV .4) représente le spectre d'absorption optique des nanocristaux de CdTe introduits dans le film de polystyrène obtenu par la technique spin-coating avec l'utilisation du solvant tétrahydrofurane (THF) . Nous remarquons que le film est transparent dans le visible. On observe un pic d'absorption en 273nm (4,5 eV) qui est probablement dû à la création d'excitons dans les cristallites de CdTe. Et présente un bord d'absorption dans le proche UV. Qui est différents de ce qui a été observé pour nanocristaux CdTe préparé par chimiques conventionnels méthode (généralement 500-600 nm). Ce résultat est en accord avec celui trouvé par Tan et al [95]. Et par conséquent elles révèlent la présence de ces cristallites dans la matrice amorphe du polystyrène.

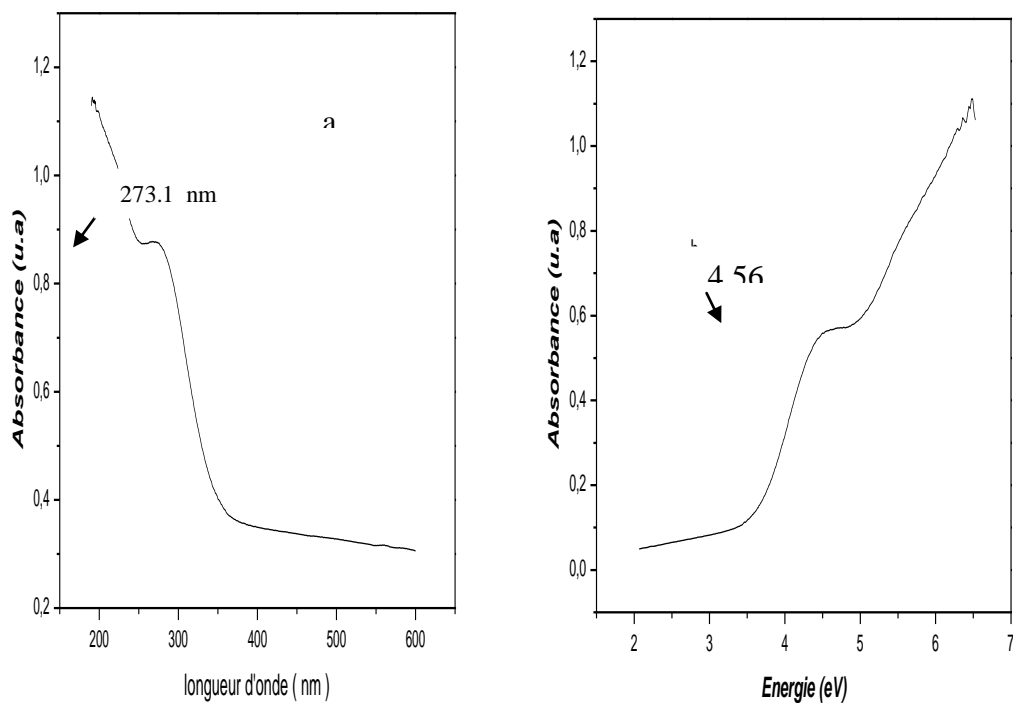


Fig.IV.4 : Densité optique du composite PS/CdTe
a) en fonction de la longueur d'onde. b) en fonction de l'énergie.

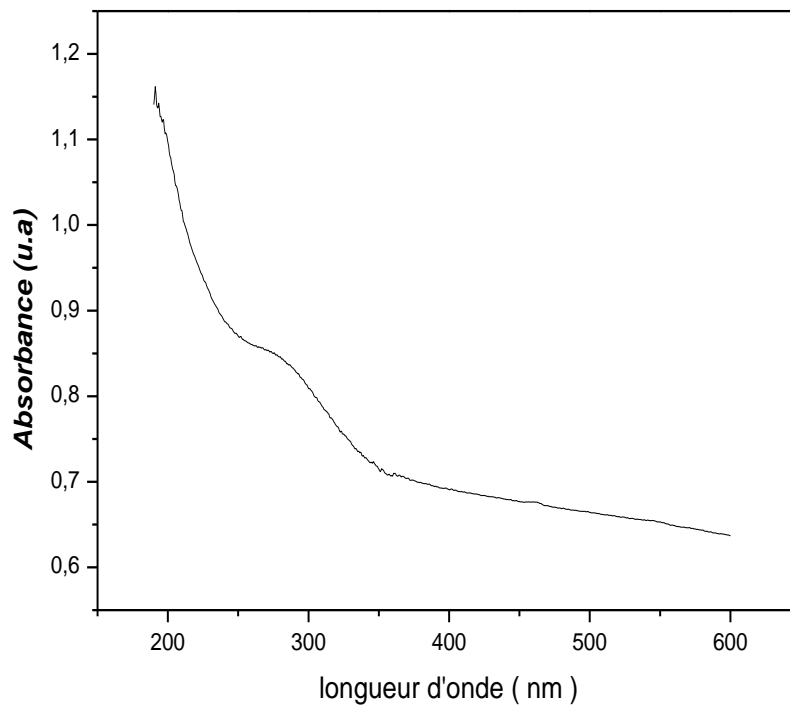


Fig.IV.5: Densité optique Densité optique du composite PS/CdTe.

Dans la figure (IV .5) ; Nous remarquons que la couche de polystyrène dopées par CdTe avec le solvant chloroforme sont transparentes dans le domaine visible et présentent une forte absorption dans le proche ultra violet avec l'apparition d'une large bande excitonique centrée autour de 269 nm. L'élargissement de cette bande peut s'expliquer par la présence d'une dispersion de tailles des cristallites de CdTe à l'intérieur de la couche. Notons également que le bord d'absorption est décalé vers les grandes énergies.

A partir de ces résultats on constate que l'utilisation de solvant influe sur l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction. En effet, l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction diminue par l'utilisation du solvant tétrahydrofurane.

L'estimation du gap optique par la dérivée seconde donne une valeur de 2.1 eV. Cette valeur est supérieure à celle du cristal massif de CdTe ($E_g=1.6$ eV) [23].

Cette augmentation de l'énergie du gap ($\Delta E_g(\text{CdTe}) = 0.5 \text{ eV}$) est due à la très faible taille des cristallites qui a induit un phénomène de confinement quantique. On note donc un décalage vers les hautes énergies de 0.5 eV.

On peut estimer la taille des cristallites en utilisant l'équation (IV.1) qui lie l'énergie du gap et la taille des cristallites dans le modèle de la masse effective :

où :

$$E(R) = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.786 e^2}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0 R} \quad (\text{équ IV.1})$$

Les paramètres utilisés sont :

- * R est le rayon moyen des cristallites de CdTe, supposées sphériques;
- * E(R) est l'énergie de gap (2.1 eV);
- * E_g est la largeur de la bande interdite du CdTe à l'état massif (1.6 eV);
- * μ est la masse réduite de l'exciton, pour le CdTe, $m_g^* = 0,096$, $m_e^* = 0,4$ [7].
- * ε₀ et ε_r est la constante diélectrique relative du CdTe à l'état massif, ε₀ = 10.6 ; ε_r = 7.4 [7].

En utilisant le gap des cristallites déterminé dans le paragraphe précédent (E_g = 2.1 eV), la taille moyenne des cristallites de CdTe est égale à 1.75 nm. Cette valeur est très inférieure à celle du rayon de Bohr de l'exciton libre du cristal massif du CdTe est de 7.5 nm [31]. On peut déduire que le confinement des nanocristaux de CdTe est un confinement fort.

La valeur moyenne des taille des cristallites trouvée à partir du spectre de l'absorption UV-visible n'est pas en accord avec celle calculée à partir du spectre de la diffraction des rayons X; cet écart pourrait être expliqué par le fait que la lumière interagisse avec n'importe quelle taille, alors que les rayons X ne peuvent être diffractés que si on dépasse une certaine section appelée section efficace.

IV.3. Caractérisation des échantillons élaborés par Photoluminescence

Parmi les méthodes utilisées pour la caractérisation optique des matériaux semi-conducteurs et des isolants, la photoluminescence qui a connu beaucoup d'expansion et de raffinement depuis les années 70, est une technique très efficace permettant d'obtenir des résultats satisfaisants. [96] 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).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 '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) [89] 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 [97].

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 $\Delta\lambda$

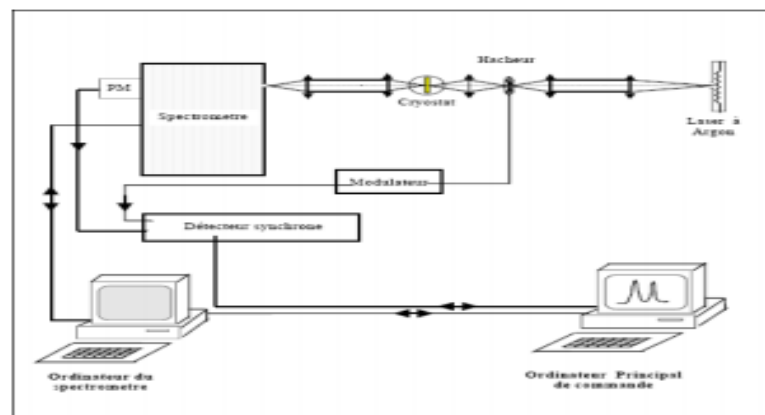


Fig IV.6:Schéma de principe du montage de caractérisation optique linéaire [98].

IV.3.2. Spectre de photoluminescence d'un film mince de polystyrène pur

La figure (IV.7) représente le spectre de la photoluminescence d'un film mince de polystyrène pur en fonction de l'énergie. On remarque que l'activité du polystyrène dans le visible et le proche ultraviolet est faible.

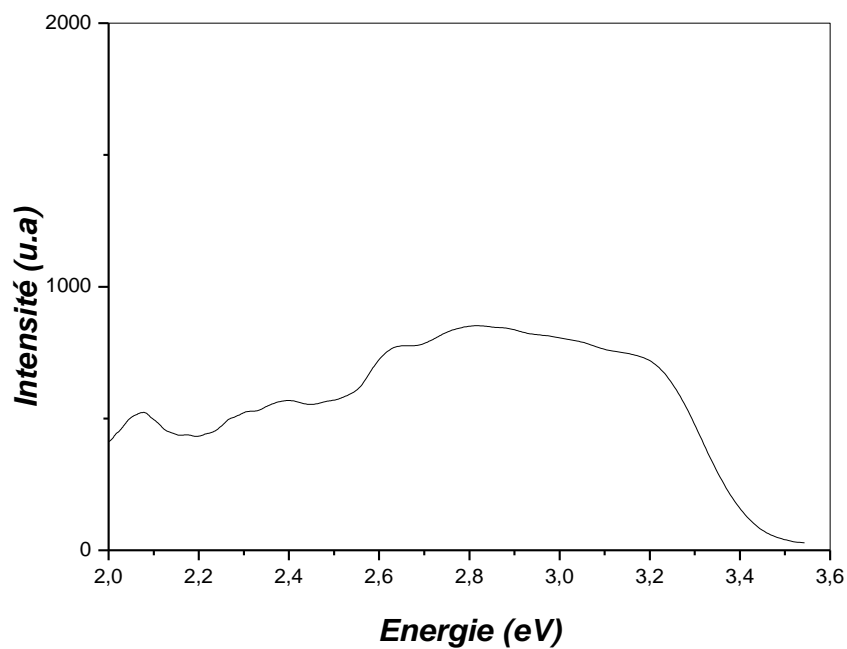
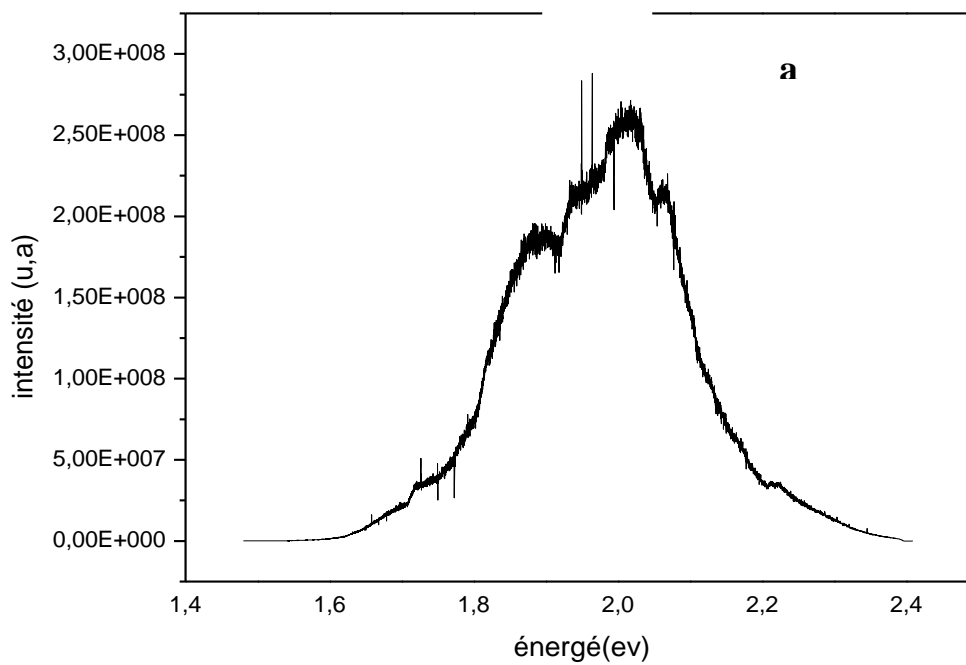


Fig IV.7: Spectre de photoluminescence d'un film mince de polystyrène ($\lambda_{exc} = 325$ nm) en fonction de l'énergie.

IV.3.3. Spectre de photoluminescence du nanocomposite CdTe/ Polystyrène

La spectroscopie PL est un outil puissant pour la caractérisation de la qualité optique des matériaux semi-conducteurs. L'intensité du pic PL correspond directement à la densité des défauts dans le matériau. Généralement le spectre de la PL de CdTe comprend une bande près du gap qui correspondent à une émission excitonique (transition bande à bande).

Les figures (IV.8 (a et b)).représentent les spectres de photoluminescence du composite PS / CdTe en fonction de l'énergie et de la longueur d'onde. On observe un décalage du signal de photoluminescence vers le rouge par rapport à celui de bord d'absorption. Le spectre de la photoluminescence est constitué par quatre bandes (IV.8. et IV.9). Ces bandes sont respectivement centrées autour de 2.26 eV (546 nm), 2.02 eV (612 nm), 1.86 eV (666 nm) et 1.79 eV (692 nm).



b

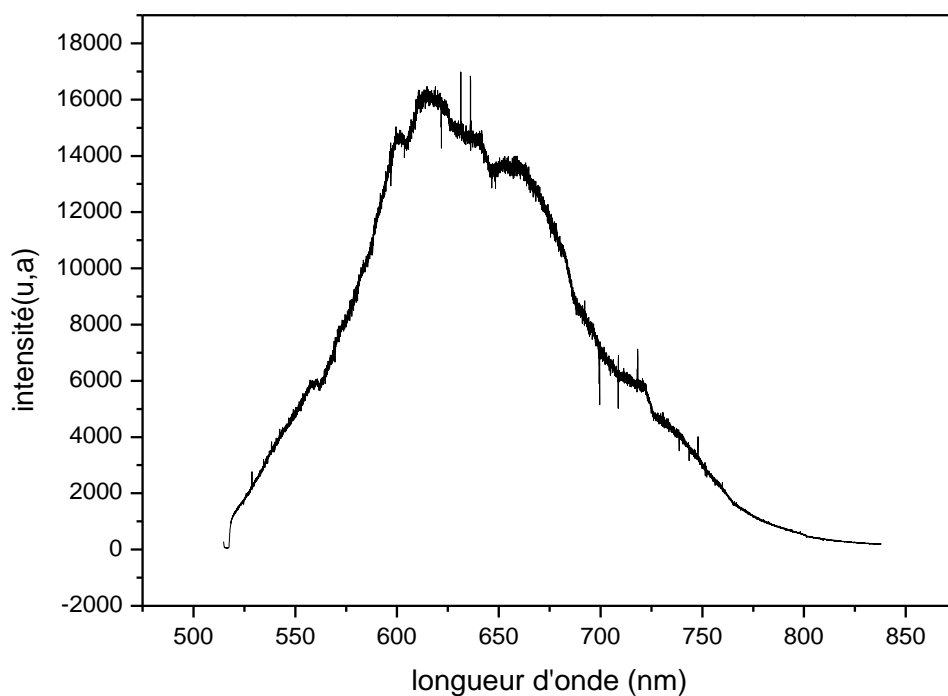


Fig IV.8: Spectre de photoluminescence du composite PS/ CdTe ($\lambda_{exc} = 514.5$ nm)
a: en fonction de l'énergie. b: en fonction de la longueur d'onde.

La déconvolution du spectre de PL illustrée en figure (IV.9), permet d'identifier clairement ces quatre bandes lumineuses dont les paramètres sont rapportés dans le tableau IV.1

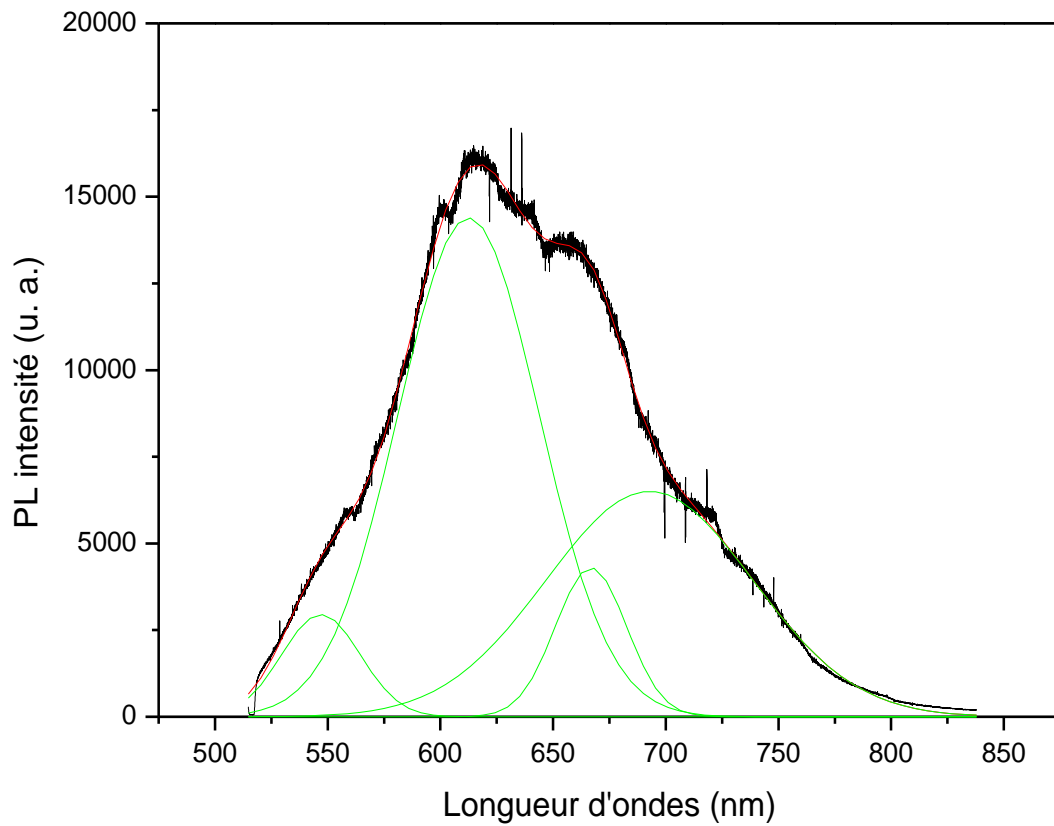


Fig. IV.9: Déconvolution par des gaussiennes du spectre de PL du PS/CdTe.

	Bande I	Bande II	Bande III	Bande IV
E_{pic} (eV)	2.26	2.02	1.86	1.79
λ_{pic} (nm)	546	612	666	692

Tab. IV.1: Positions, et surfaces des bandes de luminescence

La bande de luminescence située au voisinage du gap optique des nanocristaux CdTe ($E=2.26$ eV) est assignée à la transition excitonique ou transition bande à bande. On note un décalage vers le rouge de cette bande. Ce décalage a été observé par Jiang C et al [99]. La seconde bande observée à 2.02 eV est attribuée à la transition donneurs accepteur (DAP). La bande de luminescence qui se trouve à 1.86 est associé aux centres profonds eV. La dernière bande est située à $E = 1.79$ eV. Cette bande résulte de l'émission causée par l'état de surface des nanocristaux de CdTe [100].

IV.4. Conclusion

Les caractérisations optiques par absorption optique et photoluminescence ont permis de mettre en évidence les effets du confinement quantique induit par la très faible taille des cristallites des semi-conducteurs étudiés. Ces effets se traduisent par un décalage de leurs propriétés optiques vers les hautes énergies.

Les spectres d'absorption optique des composites PS/CdTe ont révélé la présence de pics à caractère excitonique qui ne sont observables que lorsque la structure de bande est en niveaux discrets. Cette propriété est caractéristique des nanocristaux et ainsi elle a permis de vérifier l'incorporation des cristallites de CdTe de taille nanométrique dans la matrice polystyrène.

Un décalage des seuils d'absorption vers le bleu a été observé. Ce dernier a permis de déterminer le gap optique et la taille des cristallites de CdTe dans la matrice.

Les spectres de photoluminescence des films composites ont montré l'existence des pics de luminescence au voisinage du gap de CdTe. Ces pics révèlent la création des excitons dans les nanocristaux de CdTe.

Ces résultats montrent que nous avons réussi à élaborer des matériaux dont les propriétés optiques sont prometteuses.

Conclusion Générale

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

Les spectres d'absorption optique des nanocomposites PS/CdTe ont révélé la présence de pics qui ont un caractère excitonique qui ne sont observables que lorsque la structure de bande est en niveaux discrets. Cette propriété est caractéristique des nanocristaux et nous a permis de vérifier encore l'incorporation de CdTe de taille nanométrique dans la matrice du polystyrène. Aussi, un décalage des seuils d'absorption vers le bleu par rapport à celui du cristal massif par l'effet quantique de taille prévu par la théorie. L'estimation de la taille des cristallites du semi-conducteur CdTe, en utilisant le modèle de la masse effective, indiquent qu'on est dans un régime de confinement quantique.

Les spectres de photoluminescence à température ambiante des composites PS/CdTe étudiés ont permis d'observer quatre bandes de luminescence intenses situées dans le domaine du visible. La position de ces bandes est décalée vers les hautes énergies par rapport à celle due à CdTe massif. Ce décalage est dû au confinement des porteurs de charge responsables de l'émission optique. Ce confinement est induit par la réduction de la taille des cristallites de CdTe.

Références

Références Bibliographiques

- [01] Semi-conductor Nanostructures for Optoelectronic Applications, *Artech House, Inc.*(2004).
- [02] A.L. Rogach, *Materials Science and Engineering B*, Vol. 69-70 (2000) 435-440.
- [03] Electronic and Optoelectronic properties of semiconductor structures, Jasprit Singh *Cambridge university press* (2003).
- [04] A.Ekimov, *Physica Scripta*, Vol.T 39 (1991) 217-222.
- [05] M. G. Bawendi , A.R. Kortan , M. L. Steirgeward, L . E. Brus, *Journal of Chemicalphysics*, Vol. 91 (1989) 7282-7290.
- [06] D. J. Norris, Al. L. Efros, M. Rosen, M. G. Bawendi, *Physical Review B*, Vol.53, N° 24(1996)16347- 16354.
- [07] D. J. Norris, M. G. Bawendi, *Physical Review B*, Vol. 53 N° 24 (1996) 16338-16346
- [08] M. Chamarro, C. Gourdon, P. Lavallard, O. Lublinskaya, A.I. Ekimov, *Physical ReviewB*, Vol. 53 N°3 (1996) 1336-1342.
- [09] O.R. Ochoa, C. Colagacomo, E.J. Witkowski, J.H. Simmons, B.G. Potter, *Solid StateCommunication*, Vol. 98 N°8 (1996) 717-721.
- [10] *Colloids and colloid Assemblies* édité par Franck Caruso, *Wiley-VCH Verlag GmbH &Co. KGaA, Weinheim* (2004).
- [11] A. Henglein, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 86, N° 13, (1982) 2291-2293.
- [12] Al. L. Efros, A. L. Efros, *Soviet Physics Semiconductors*, Vol. 16, N° 7 (1982) 772-775
- [13] L. E. Brus, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 79, N° 11, (1983) 5566-5571
- [14] L. E. Brus, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 80, N° 9, (1984) 4403-4409
- [15] R. Rossetti, J. L. Ellison, J. M. Gibson, and L. E. Brus, *Journal of Chemical Physics*, Vol.80 N°9, (1984) 4464-4469

- [16] R. Rossetti, S. Nakahara, and L. E. Brus, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 79 N°2,(1983) 1086-1088.
- [17] M. G. Bawendi , A.R. Kortan , M. L. Steirgewald, L . E. Brus, *Journal of Chemical physics*, Vol. 91 (1989) 7282-7290
- [18] F. Henneberger, J. Puls, C. Spiegelberg, A. Schulzgen, H. Rossman, V. Jungnickel, A.I.Ekimov, *Semiconductor Science and Technology*, Vol. 6 (1991) A41-A50.
- [19] L. Brus, *Journal of Physics Chemistry*, Vol.90 (1986) 2555-2560
- [20] A. P. Alivisatos, A.L. Harris, N.J. Levinos, M.L. Steigerwald, L.E. Brus, *journal of chemistry physics*, Vol. 87 N°7 (1988) 4001- 4011
- [21] T. Takagahara, *Physical Review B*, Vol.36 N° 17 (1987) 9293-9296
- [22] Y. Wang, N. Herron, *Journal of Physics Chemistry*, Vol. 95 (1991) 525-532
- [23] A. Ekimov, *Journal of luminescence* 70, elsevier p.1-20, (1996).
- [24] P. Riblet, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1995).
- [25] X. Brokmann, thèse de doctorat, Université Paris VI Pierre et Marie Curie, (2004).
- [26] F. Antolini, M. Pentimalli, T. Di Luccio, R. Terzi, M. Schioppa, L. Mirengi, L. Tapfer
J. of Physics and Chemistry of Solids 15 (2005).
- [27] J. Kuljanin, M.Vu ckovic, M.I. Comor, N. Bibic, V. Djokovic, J.M. Nedeljkovic, J. of European Polymer Journal 38, 1659– 1662 (2002).
- [28] P. Sreekumari Nair, T. Radhakrishnan, N. Revaprasadu, G.A. Kolawole, A.S. Luyt, V. Djokovic, J. of Materials Letters (2005).
- [29] Numerical Data and Functional Relationships in Science andTechnology, Physics of II-VI and I-VII Compounds, Semimag-netic Semiconductors, edited by O. Madelung, Landolt-Bo rnstein, New Series, Group III, Vol. 17, Pt. b ~Springer-Verlag, Berlin, 1982!.
- [30] Physics and Chemistry of II-VI Compounds, edited by M. Avenand J. S. Prener ~North-Holland, Amsterdam, 1967!, Chap. 7.

- [31] V. Esch, B. Fluegel, G. Khitrova, H. M. Gibbs, Xu. Jiajin, K.Kang, S. W. Koch, L. C. Liu, S. H. Risbud, and N. Peygham-barian, Phys. Rev. B 42, 7450 ~1990!
- [32] P.Baranki, V.Klotchkov, I.Potykevitch, ²Electronique des semi-conducteurs ². 2^{ème} partie, Edition de Moscou (1978).
- [33] Vincent HUARD, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble 1 (2000).
- [34] K. Zanio, Semiconductors and Semimetals, R. K. Willardson and C. Beer, Academic Press .
- [35] 1.-R.B.Bylsma, P. M .Bridenbaugh, D.H. Olson, A.M. Glass, Appl. Phys . Lett ., 51, 889, 1987.
- [36] L. Börnstein. Semiconductors, volume III/17.B. Springer, Berlin, (1999).
- [37] D. J. Chadi, J. P. Walter, M. L. Cohen, Y. Petroff, and M. Balkanski. "Reflectivities and Electronic Band Structures of CdTe and HgTe". Phys. Rev. B, 5 :3058, (1972).
- [38] K. Zanio, semiconductors and semimetals, R. K. Willqrdson and C. Beer, Academic Press New York (1978).
- [39] F. A. Sellim, V. Swaminathan, F. A. Karoger, Physic. Stat. Sol., A29, 465, (1975)
- [40] A.G.Rolo, M.I.Vasilevskiy, N.P.Gaponik, A.L.Rogach, and M.J.M.Gomes, phys.stat.sol.(b)229 ,No.1,433 –437 (2002) .
- [41] F. S. Ham, G .W .Ludwig, G. D .Watkins, H .H. Woodbury, phys.Rev.Lett. 5, 468, 1960.
- [42] U.Kaufman, J.Winscheif, G.Brunthaler, J.Phys. C17, 6169, 1984.
- [43] P. Knauth, Nanostructured Matériaux: Selected Synthesis Methods Properties and Application Kluwer Academic Publishers (2004)
- [44] J. J. Ramsden, S. E. Webber J. of Phys. Chem. 89 (1985) 13.
- [45] M. L. Steigerwald, L. E.Brus Acc.Chem res.23 (1990) 183.
- [46] G. bret, F.Gires, appl.phys.lett, 4,175 (1964).
- [47] N. sarukura, Y. Ishida, T. Yanagawa, H. Nakano, appl.phys.lett.57, 229 (1990).
- [48] Y. Wang, W. Maiher, opt .commun .61, 233 (1987).

- [67] Austin M. DERFUS, Warren C. W. CHAN, S. N. BHATEA, *Nano Lett*, 4(1), 11-18,
- [68] Mingyong HAN, Xiaohu GAO, J. Z. SU, S. NIE *Nature Biotechnol*, 19(7), 631-635, . 2001.
- [69] S. CHANG, M. ZHOU, C. P. GROVER, *Optics Express*, 12 (1), 134-148, 2004.
- [70] M.A. PETRUSKA, A. V. MALKO, P. M. VOYLES, V. I. KLIMOV, *Adv. Mater*, 15 (7-8), 610-613, 2003.
- [71] H. J. EISLER, V. C. SUNDAR, M. G. BAWENDI, M. WALSH, H. I. SMITH, V. KLIMOV, *Appl. Phys. Lett*, 80 (24), 4614-4616, 2002.
- [72] P. MICHILER, A. IMAMOGLU, M. D. MASON, P. J. CARSON, G. F. STOURSE, S. K. BURATTO, *Nature*, 406, 968-970, 2000.
- [73] A. Y. NAZZAL, L. QU, X. PENG, M. XLAO, *Nano Lett*, 3 (6), 819-822, 2003.
- [74] S. Franchi, G. Trevisi, L. Seravalli, P. Frigeri, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, Vol. 47 (2003) 166-195.
- [75] O. Conde, A.G. Rolo, M.J.M. Gomes, C. Ricolleau, D.J. Barber, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 247 (2003) 371-380
- [76] A.A. Lipovskii, E.V. Kolobkova, V.D. Petrikov, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 184-185 (1998) 365-369
- [77] F. Paille, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon 1 (1997)
- [78] M. Raileanu, M. Crisan, C. Petrache, D. Crisan, M. Zaharesa, *Journal of Optoelectrics And Advanced Materials*, Vol.5 N°3 (2003) 693-698
- [79] P. Gastaldo, thèse de doctorat, Grenoble (1999).
- [80] M. Langlet, D. Walz, P. Marage, J.C. Joubert, *Thin Solid Films* 238, 218 (1994)
- [81] www.efm.leeds.ac.uk/www/industry/casestudy1.html.
- [82] H. Jiang, X. Yao, J. Che, M. Wang, F. Kong, *Ceramics International*, Vol. 30 (2004) 1685-1689.

[99] Zhang H, Yang B, X-ray photoelectron spectroscopy studies of the surface composition of highly luminescent CdTe nanoparticles in multi-layer films, *Thin Solid Films*, 418, 169-174, 2002.

[100] Tsutsui, T. Applied physics: A light-emitting sandwich filling. *Nature* 2002, 420, 752-755.

ملخص

تحضير و دراسة خواص الشرائح الرقيقة البوليسيتران المطعمة بنانوبلورات أنصاف النواقل CdTe

العمل الحالي يخص تحضير و دراسة خواص الشرائح الرقيقة البوليسيتران المطعمة بنانوبلورات أنصاف النواقل CdTe بغرض تحسين الخواص البلورية و الضوئية لـ CdTe قمنا بتحضير العينات المدروسة باستعمال طريقة الكيمياء اللينة و تقنية Goating - Spin. زرع نانوبلورات نصف الناقل CdTe كان في الحالة السائلة . الدراسة البنوية بواسطة انعراج الأشعة X و المطيافية Raman أكدت تواجد النانوبلورات CdTe ذو البنية السداسية داخل وسط البوليسيتران بأحجام صغيرة جدا . بينت الدراسة الضوئية للعينات المحضرة (البوليسيتران المطعم بالنانوبلورات CdTe) وجود حافة اكسيتيونية و انزياح حافة الامتصاص الضوئي نحو الطاقات العالية (أطوال موجات قصيرة) . هذا الانزياح راجع للحصر الكوانتي الناتج عن تقليص الحجم . خاصية ضوئية أخرى و ذلك بقياس الانبعاث الضوئي , بينت أن العينات المحضرة أظهرت عصابات إضاءة في المجال المرئي حيث يمكن أن يؤدي إلى تطبيقات في المجال الالكترونية الضوئية .

الكلمات المفتاحية : النانوبلورات ، CdTe ، انعراج الأشعة X ، المطيافية Raman ، و الانبعاث الضوئي .

Résumé

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

Le présent travail consiste en l'élaboration et la caractérisation des films minces de polystyrène purs et dopés par CdTe en vue d'améliorer les propriétés structurales et optiques CdTe. L'élaboration des échantillons a été réalisée par la méthode de chimie douce. Les dépôts des échantillons ont été effectués par la technique Spin-coating. L'incorporation des nanocristallites du semi-conducteur CdTe a été effectuée à l'état liquide.

La caractérisation par la diffraction des rayons X et la spectroscopie micro-Raman des composites PS/CdTe ont confirmé l'incorporation des nanocristaux de CdTe de structure hexagonale dans les matrices de polystyrène avec des tailles nanométriques.

La caractérisation optique des échantillons élaborés (polystyrène dopé par les cristallites de CdTe) ont révélé la présence des pics excitoniques et un décalage du seuil d'absorption vers les hautes énergies (courtes longueurs d'onde).

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 peut mener à des applications pratiques en optoélectronique.

Mots clés : nanocristaux ; CdTe ; DRX ; Raman et photoluminescence.

Abstract

Fabrication and characterization of CdTe nanocrystals thin films embedded in a polystyrene matrix

The present work consists on the fabrication and the characterization of PS/CdTe composite thin films in order to improve structural and optical properties.

The Fabrication of the samples was carried out with soft chemistry. The spin coating methods was used for depositing the thin films of PS/CdTe composite on the glass substrate. The incorporation of the nanocrystals of the semiconductor CdTe was affected at liquid state.

X-rays diffraction characterization and micro-Raman spectrometry of PS/CdTe composite revealed the inclusion of CdTe hexagonal structure in polystyrene with nanocrystalline size.

The characterization by optical density measurements in the UV-Visible range of the CdTe nanocrystals embedded in the polystyrene show a presence of excitonic peaks and a shift of the threshold of absorption to the low waves lengths (a shift of the gap to the height energy). This shift is due to the confinement caused by the nanometric size of CdTe semiconductor.

A second optical characterization by the Photoluminescence spectroscopy has showed that the fabricated samples have luminescence bands in the visible range. This result finding should lead to potential application in optoelectronics.

Key words : Nanocrystals ; CdTe ; XRD, Raman and photoluminescence