

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

**UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° D'ordre :.....
Série :.....

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de magister en physique

Spécialité : Sciences des matériaux

Option : Semi-conducteurs

Thème

***Synthèse de nanoparticules de ZnS et
études de leurs propriétés structurales et optiques***

**Par :
Mr : HADJADJ Abdelhamid
Soutenu le : 09 / 12 /2014**

Devant le Jury :

**Président : CHARI Abdelhamid Prof. Université – Constantine 1
Rapporteur : CHAIEB Abderrahmane M.C. Université – Constantine 1
Examineurs : ROUAG Nadjat Prof. Université – Constantine 1
: FERAH Mohamed Saleh M.C. Université – Constantine 1**

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de physique chimie des semi-conducteurs (LPCS) du département de physique de l'université de Constantine 1.

*Je voudrais tout d'abord remercier le professeur **CHAIEB Abderrahmane**, maitre de conférence à l'Université Mentouri Constantine 1 d'avoir dirigé mon travail. Qu'il me soit permis de lui témoigner ma profonde reconnaissance pour les encouragements, la confiance et sa disponibilité ; ce qui m'a permis de mener à bien ce travail.*

*J'ai un grand plaisir à remercier Monsieur **Abdelhamid CHARI** Professeur à l'université de Constantine 1, d'avoir bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de ce mémoire, et pour son aide tout le long de ce travail et pour ses conseils.*

*Mes remerciements les plus sincères sont également adressés à madame **Nadjat ROUAG** Professeur à l'Université Mentouri Constantine1 et Monsieur **M^{ed} Saleh FERAH** Maître de conférences à l'université Constantine 1, qui se sont intéressés à mon travail et pour avoir acceptés de le juger.*

Je tiens à remercier tous mes amis qui m'ont aidé de loin ou de près dans la réalisation de ce travail.

*Enfin, je dédie ce travail à toute ma famille, surtout **ma mère** pour l'affection qu'elle m'a toujours portée et le réconfort moral que j'ai toujours trouvé auprès d'eux à tout moment, et mes collègues et mes amis.*

*Et aussi je dédie ce mémoire à mon frère **Nabil** (Hammou) et mon fils **Abdenour**.*

Table des matières

	page
Introduction générale	1
Chapitre I	3
I.1. Les nanoparticules.	4
I.1.1 Définition	4
I.1.2. Forme des particules	4
I.1.3. Des propriétés nouvelles	5
I.2 Exemples de nanoparticules les plus utilisés	6
I.2.1 Les fullerènes	6
I.2.2 Les nano feuillets de graphène	7
I.2.3 Les nanotubes de carbone	7
I.2.4 Les nanofibres de carbone	8
I.2.5 Le noir de carbone	8
I.2.6 Les métaux	8
I.2.7 Les oxydes métalliques	9
I.2.8 Les polymères organiques	9
I.3 Domaine d'utilisation des nanoparticules	10
I.4 Quelques Applications des nanotechnologies par type de nanoparticules	11
Chapitre II	13
II-1. Propriétés des semi-conducteurs à l'état massif	14
II.1.1 Définition d'un semi-conducteur	14
II.1.2. Les différents types de semi conducteurs	14
II.1.2.1 <i>Semi conducteur intrinsèque</i>	14
II.1.2.2. <i>Semi conducteur extrinsèque</i>	15
II.1.3 Semi-conducteur à gap direct	15
II.1.4 Semi-conducteur à gap indirect	16
II.1.5 Bandes d'énergie	16
II.1.6 Interaction rayonnement - semi-conducteur	18
II.1.6.1 <i>Absorption fondamentale</i>	18
II.1.6.2 <i>Emission spontanée</i>	18
II.1.6.3 <i>Emission stimulée</i>	18
II.1.7 Recombinaisons radiative et non radiative	19
II.1.8 Centres de recombinaison et niveaux pièges	19
II.1.9 Les excitons	20
II.2. confinement quantique	22
II.2.1 Effet de taille	22
II.2.2 Structures électroniques dans les nanoparticules semi-conductrices	23
II.2.3 Effet de surface	25
II.3. Propriétés optiques des nano cristaux de semi-conducteur	26
II.3.1 Absorption	26
II.3.2 Photoluminescence (PL)	27
II.3.3 Rendement quantique	28
II.4. Différentes méthodes d'élaboration des nanoparticules	29

II.4.1 Deux grandes approches de synthèse de nanomatériaux	29
II.4.2 Procédés de synthèse	30
II.4.2.1 Principaux procédés chimiques	30
II.4.2.2 Principaux procédés physiques	31
II.4.2.3 Principaux procédés mécaniques	32
II.4.3 La méthode Sol-gel	32
II.5. Etude bibliographique sur le matériau de ZnS	33
II.5.1 Caractéristiques	33
II.5.2 Structure cristalline	33
II.5.3 Structure des bandes de ZnS	35
II.5.4 Effet du champ cristallin	35
	Chapitre III
	38
III.1. Rappel sur les rayons X:	39
III.1.1 Les rayons x	39
III.1.2. Principe de l'émission X	40
III.1.3. Rappels de la théorie atomique de la matière	41
III.1.3.1. Principe d'exclusion de Pauli	41
III.1.3.2. Energie d'un état correspondant aux termes spectroscopiques X	41
III.1.3.3. Excitation des couches internes des atomes	42
III.1.3.4. Désexcitation	43
III.1.3.5. Transitions permises :(règles de sélection)	43
III.1.3.6. Intensité du rayonnement	45
III.1.3.7. Spectre d'une anticathode	45
III.1.4. Filtre	46
III.2. Diffraction des rayons X par une structure périodique	47
III.2.1. Diffraction des rayons X par deux plans atomiques parallèles	47
III.2.2. Principe général de diffraction des rayons X par les poudres	48
III.2.3. Le fond continu	49
III.2.4. Quelques remarques sur le spectre de diffraction de poudres	49
III.2.4.1. Remarque 1 : Monochromaticité de la source - le doublet $K\alpha_1-K\alpha_2$	49
III.2.4.2. Remarque 2 : Les positions des raies	51
III.2.4.3. Remarque 3 : Orientations préférentielles	52
III.2.5. Sphère d'Ewald	53
III.2.6. Construction d'Ewald	53
III.2.7. Domaine réciproque de diffraction	53
III.2.8. La taille des cristallites	54
III.2.9. Formule de Scherrer	54
	Chapitre IV
	56
Partie 1 : Préparations des matériaux à étudiés.	57
IV.1 Préparation de nano poudres de ZnS	57
IV.1.1 Synthèse de la poudre de ZnS	58
IV.1.2 Principe de la méthode.	58
IV.1.3 Préparation du nano composite le ZnS /PMMA.	59
IV.1.3.1 Préparation de la matrice le PMMA.	59

IV.1.3.2 <i>Elaboration des films minces de ZnS/PMMA</i>	60
Partie 2 : caractérisations structurale et optique	62
IV.2 Caractérisation structurale de la poudre de ZnS	62
IV.2.1 Spectres de diffraction des rayons X de la poudre ZnS	62
IV.2.2 Remarques et interprétations	63
IV.2.3 La différence entre les deux fiches (JCPDS)	65
IV.2.4 Estimation de la taille des cristallites du ZnS non recuit	65
IV.2.5 Structure des nano cristallites de ZnS ?	66
IV.2.6 L'indexation des plans de diffraction	67
IV.3 Caractérisation structurale de poudre de ZnS préparée recuite à 450°C	69
IV.3.1 Recuit des nanopoudre de ZnS à la température de 450°C	69
IV.3.2 Diffraction des rayons X par la poudre de ZnS recuite à 450°C	69
IV.3.3 Remarques et interprétations	70
IV.3.4 L'indexation des plans de diffraction de la phase ZnS	71
IV.3.5 Estimation de la taille des cristallites de ZnS	71
IV.3.6 L'indexation des plans diffractés de la phase ZnO	73
IV.3.7 Estimation de la taille des cristallites de ZnO	73
IV.3.8 La question qui se pose, quelle est la source du ZnO ?	74
IV.3.9.1 <i>Hypothèse 1 : Réaction parasite.</i>	74
IV.3.9.2 <i>Hypothèse 2 : Phénomène d'oxydation.</i>	74
IV.4 Caractérisation structurale de la poudre de ZnS recuite à 650° C	75
IV.4.1 Diffraction des rayons X par la poudre de ZnS recuite à 650°C/1h	75
IV.4.2 Indexation des plans de diffraction du ZnO	76
IV.4.3 Estimation de la taille des cristallites de ZnO	77
IV.4.4 Interprétations des résultats	78
IV.4.5 Résultats et discussions	78
IV.4.6 Conclusion	79
IV.5 Caractérisation optique	81
IV.5.1 Absorption des photons	81
IV.5.2 Principe de la spectroscopie d'absorption optique	81
IV.5.3 Spectre d'absorption optique du nano composite le ZnS/PMMA	82
IV.5.4 Remarques et interprétations	83
IV.5.5 Estimation de la taille des cristallites de ZnS	84
IV.6 Spectre d'émission (PL) de film mince de nano composite le ZnS/PMMA	86
IV.6.1 Remarques	86
IV.6.2 Résultats et discussions	87
Conclusion générale	89
Référence bibliographique	91

Introduction générale.

Ces deux dernières décennies nous assistons à une recherche soutenue pour la fabrication de nouveaux matériaux structurés de tailles très réduites. Ces matériaux nanométriques dont la taille se rapprochant de plus en plus de celle de l'atome ont la singularité de posséder la structure cristalline du matériau massif et les propriétés physiques optiques, électroniques et mécaniques de la molécule. De cette singularité découle de précieuses propriétés optiques les quelles ont mené à des nombreuses applications dans le domaine de la photonique.

De nombreuses applications de ces matériaux ont été envisagées dans la conception de dispositifs optiques notamment comme sources lumineuses (Laser, diode LED)

Parmi ces matériaux nanostructurés les semi conducteurs a grand gap sont en pole position dans le domaine de la recherche tant appliquée que fondamentale comparativement avec les autres matériaux organiques qui présentent des propriétés optiques non linéaires inégalables exemple de (l'ADN), Ces matériaux inorganiques présentent un avantage des plus important représenté par leur stabilité chimique et leur longue durée de vie.

Nous citons le CdSe qui est un matériau standard et référentiel pour la variation de ses propriétés optiques linéaires et non linéaires très significatives, lorsqu'on on passe de la structure du massif à celle des nanostructures, caractérisée par un confinement quantique induit par leurs faibles dimensionnalités. Ces matériaux nanostructures tiennent du cristal massif leurs propriétés structurales et de la molécule leurs propriétés quantiques.

L'objectif assigne dans ce mémoire de magister consiste : à élaborer et à étudier les propriétés tant structurales qu'optiques du semi conducteur II-VI le ZnS nanostructuré. Les propriétés physico-chimiques de ces matériaux dépendent impérativement de la méthode de synthèse. La taille très réduite de ces matériaux nécessite un support matériel pour leurs études et analyses, ce support matériel est couramment appelle matrice hôte qui peut être de nature polymère, minérale, organique, amorphe ou cristalline. Le choix de la matrice dépend essentiellement des propriétés recherchés du semi conducteurs nanostructure. Dans notre on a

choisi une matrice polymère le PMMA afin d'élaborer le nano composite ZnS/PMMA (NCs de ZnS dispersés dans du PMMA).

Cette thèse est constituée de quatre chapitres et d'une conclusion générale.

Le premier chapitre est constitué d'une étude bibliographique sur les nanoparticules et les différentes propriétés caractérisant ces dernières par rapport aux matériaux massifs, classification des nanoparticules et leurs application on nanotechnologie.

Le deuxième chapitre est consacré à un rappel sur le semi-conducteurs type II-VI, propriétés structurales, électroniques et optiques de semi-conducteur ZnS massif, et quelques méthodes de synthèse des nanoparticules semi-conductrices.

Le troisième chapitre est consacré à un rappel sur les rayons X et leur diffraction par une poudre cristallisée.

Le quatrième chapitre est dédié à la partie expérimentale, qui scindée en deux parties :

Partie 1 : décrit la méthode de synthèse de nanoparticules de ZnS qu'on a utilisée et l'élaboration de nano-composite le ZnS/PMMA.

Partie 2 : comprend :

- a- caractérisation structurale de la poudre de ZnS pur et recuite par diffraction des rayons X (résultats et discussions).
- b- caractérisation optique du nano composite le ZnS/PMMA par spectroscopie d'absorption UV-visible et de spectroscopie d'émission P.L (résultats et discussions sur les phénomènes observés).

Enfin, une conclusion terminera ce mémoire.

Chapitre I :

Revue bibliographique sur les nanomatériaux

(Les nanoparticules. Définition, propriétés,
applications).

CHAPITRE I.

I.1. Les nanoparticules.

I.1.1 Définition.

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, formant un objet dont au moins une dimension est comprise entre 1 et 100 nm. Cette définition exclut donc les objets dont la plus petite dimension est comprise entre 100 et 1000 nm [1].

La plupart des matériaux à l'échelle du micromètre présentent les mêmes propriétés physiques du matériau massif ; par contre à l'échelle du nanomètre ils peuvent posséder des propriétés physiques distinctement différentes du matériau massif. Pour les particules de plus petites tailles (< 10 nm) sont nommées « molécules artificielles » ou point quantiques (quantum dots QD) quand elles manifestent un effet quantique ; ou les nano cristaux quand elles ont une structure cristalline ; ou encore les nano colloïdes quand ils sont en dispersions (quelles soient solides, liquides ou gazeuses).

I.1.2. Forme des particules.

Elles se présentent généralement sous une forme sphérique (donc isotrope), elles peuvent également adopter d'autres formes géométriques plus anisotrope comme des cubes, des bâtonnets, des octaèdres, des triangles, etc...exemple (figure I-1). Ces formes n'auront pas la même réactivité que la forme sphérique, avec l'exemple du bâtonnet qui présente une forte anisotropie et qui pourrait donc voir ses propriétés devenir également anisotropes notamment en magnétisme.

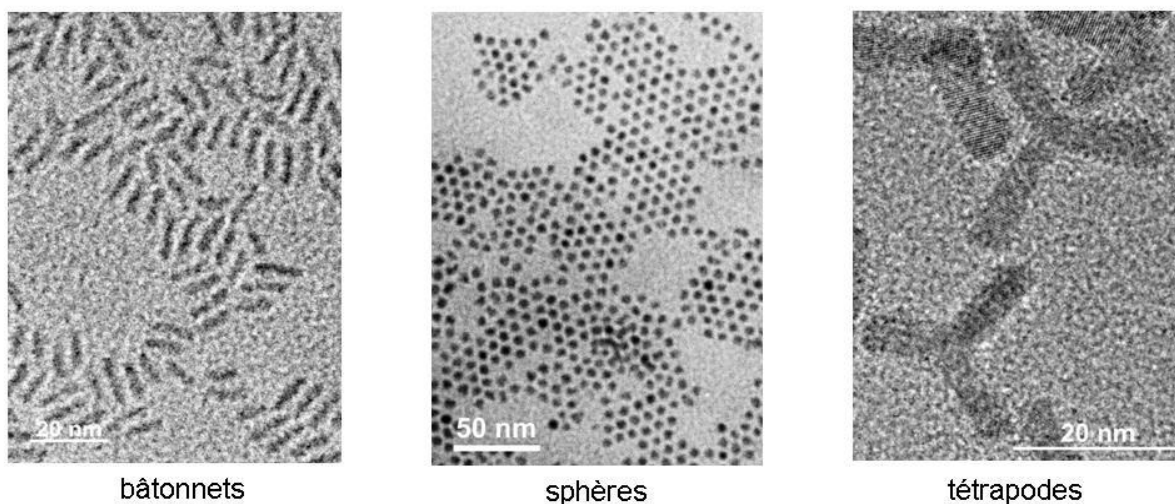


Figure I-1: Photos de NCs de CdSe de différentes formes (bâtonnets, sphères et forme branchée) prises au microscope électronique à transmission haute résolution [2].

I.1.3. Des propriétés nouvelles.

Les particules dans le domaine nanométrique présentent des propriétés qui peuvent être différentes de celles des matériaux massifs. Deux effets en sont à l'origine.

Le premier est lié à la forte proportion des atomes de surface. Pour les matériaux massifs, elle est négligeable. Pour les particules nanométriques, comme elles sont constituées d'un nombre réduit d'atomes, elles présentent des taux de surface élevés par rapport au volume. Ce taux peut atteindre jusqu'à 50% des atomes pour les particules métalliques de 2nm .Avec des contraintes énergétiques différentes, il en résulte des changements dans leurs propriétés structurales. On observe alors selon la nature des interactions entre les plus proches voisins, des distances atomiques légèrement supérieures ou inférieures à celles des matériaux massifs. Les nanoparticules d'or ou d'argents de 5nm voient par exemple une diminution de leurs paramètres cristallins de 2 à 4 %. Leur grande réactivité fait apparaître des structures cristallines inhabituelles quasi périodiques des symétries d'ordre 5 tels que des cristaux de formes décaèdre ou icosaèdre. Les nanoparticules présentent des énergies de surfaces élevées, il en résulte une grande activité catalytique et des changements de propriétés intrinsèques. Par exemple la température de fusion des nanoparticules d'or de moins de 10 nm est inférieure à celle de l'or massif. Les propriétés mécaniques sont aussi affectées par la réduction de la taille

par la présence plus importante de défauts dans la structure qui sont générés par le procédé de synthèse [3].

Le deuxième effet est lié à la réduction de taille est du au petit volume de matière. Le confinement des particules élémentaires (électrons, photons, magnons) sur des distances comparable à leur longueur d'onde quantique induit des comportements nouveaux, appelés effets quantiques de taille. Par exemple le confinement quantique des électrons fait disparaître la structure électronique en bandes d'énergie au profit de niveaux électroniques discrets et conduit ainsi à des propriétés électroniques et optiques différentes de celles connues pour les matériaux massifs. Les nanoparticules d'or et d'argent perdent leurs propriétés de conduction lorsqu'elles ont une taille inférieure à 5nm [4].

I.2 Exemples de nanoparticules les plus utilisés.

I.2.1 Les fullerènes.

Les fullerènes sont des cages constituées d'atomes de carbone qui sont liés à trois autres atomes en hybridation sp^2 (Figure I-2). La forme la plus étudiée, synthétisée pour la première fois en 1985 par Kroto *et coll.*, est sphérique et contient 60 atomes de carbone, le C_{60} , bien qu'on ait rapporté des structures contenant de 28 à 1500 atomes de carbone et pouvant atteindre 8,2 nm de diamètre. On a également rapporté la formation de fullerènes multicouches dont les dimensions peuvent s'étendre de 4 à 36 nm [5].

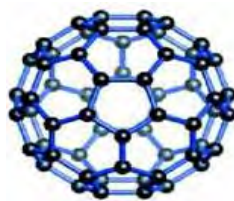


Figure I-2 : Représentation schématique du fullerène C_{60} [6].

Compte tenu de leurs propriétés intéressantes, il a été suggéré de les utiliser dans le domaine électronique, des piles, des cellules solaires, des cellules à combustion, pour l'entreposage des données ou l'entreposage de gaz, ou encore comme additifs dans les

plastiques. Incorporés à des nanotubes de carbone (NTC), les fullerènes voient leur comportement électrique modifié, créant des régions dont les propriétés semi-conductrices varient et offrent des applications potentielles en nanoélectronique. Leurs propriétés optiques changent elles aussi avec les longueurs d'onde permettant de ce fait des applications en télécommunications. Enfin, étant des structures vides aux dimensions comparables à celles de plusieurs molécules biologiquement actives, les fullerènes pourraient être remplis de différentes substances et trouver des applications médicales notamment dans le domaine thérapeutique contre le cancer ou le virus du VIH [6].

I.2.2 Les nano feuillets de graphène.

Le graphite est composé d'une série de couches superposées d'un réseau hexagonal d'atomes de carbone dont chaque atome est lié à trois carbones voisins dans un réseau planaire. Séparer ces couches en une monocouche, dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre, permet d'obtenir des feuillets de graphène. Ce dernier laisse apparaître des propriétés électroniques, magnétiques, optiques et mécaniques uniques et des applications sont actuellement envisagées en recouvrement comme dans le domaine des composants électroniques flexibles [6].

I.2.3 Les nanotubes de carbone.

Les nanotubes de carbone (NTC) constituent une nouvelle forme cristalline du carbone. Enroulés dans un réseau hexagonal d'atomes de carbone constituant une nanofeuille de graphène, ces cylindres creux peuvent avoir des diamètres aussi petits que 0,7 nm et atteindre plusieurs millimètres de longueur. Chaque bout peut être ouvert ou fermé par une demi-molécule de fullerène. Ces nanotubes peuvent avoir une seule couche ou plusieurs couches de cylindres coaxiaux de diamètres croissants dans un axe commun. Les NTC multicouches peuvent atteindre des diamètres de 100 nm. Endo (1986) semble être le premier à avoir rapporté l'existence de NTC [7].

Les NTC démontrent des propriétés métalliques ou semi-conductrices selon la façon dont le feuillet de carbone est enroulé sur lui-même alors que la substitution d'atomes de carbone permet de modifier et d'ajuster les propriétés électroniques. La densité de courant que

peut transporter un nanotube est extrêmement élevée et peut atteindre le milliard d'ampères par mètre carré [8].

I.2.4 Les nanofibres de carbone.

Les nanofibres de carbone sont constituées de feuillets de graphène. Mais, contrairement aux nanotubes, ils ne s'enroulent pas en cylindre régulier. Ils forment plutôt une structure en forme de cône ou de tasse. Compte tenu de ces particularités, les propriétés mécaniques et électriques des nanofibres seront différentes de celles des NTC. On envisage leur utilisation comme additifs dans les polymères, comme supports catalytiques et pour l'entreposage des gaz [6].

I.2.5 Le noir de carbone.

Le noir de carbone est constitué de matériel graphitique partiellement amorphe dont une fraction substantielle des particules élémentaires est de dimension nanométrique, généralement de 20 à 70 nm. Ces particules, majoritairement sphériques, sont liées en agrégats qui interagissent fortement entre eux pour former des agglomérats pouvant atteindre 500 nm. Ces derniers sont souvent commercialisés sous forme de pastilles ou de blocs et sont utilisés en très grands volumes depuis plusieurs décennies, principalement comme pigments et agents de renforcement dans le caoutchouc, notamment pour les pneus [6]. Cette technologie étant bien connue.

I.2.6 Les métaux.

La majorité des métaux ont été ou peuvent être produits dans des dimensions nanométriques. Parmi ceux-ci, les NP d'or sont particulièrement étudiées et démontrent un spectre de résonance optique dans le visible qui est sensible aux conditions environnementales, à la taille et à la forme des NP. Leurs propriétés uniques permettent d'envisager une série d'applications, notamment comme marqueur optique pour le diagnostic médical ou comme agent de traitement contre le cancer. L'argent nanométrique est aussi produit en bonne quantité et est utilisé surtout pour ses propriétés antimicrobiennes [9]. Le platine, le palladium et le rhodium nanométriques sont utilisés dans les convertisseurs catalytiques, le fer, le nickel et le cobalt comme catalyseurs notamment pour la synthèse de

nanomatériaux carbonés, l'aluminium comme combustible, le fer comme métal dopant et le cuivre en électronique. Des nanofils métalliques d'or, de cuivre, de silicium, de cobalt, capables d'être conducteurs ou semi-conducteurs électriques, ont également été mis au point et pourraient être utilisés pour le transport des électrons en nanoélectronique. Enfin, d'autres nanofils ont été élaborés à base de différents métaux, oxydes, sulfures et nitrures [6].

I.2.7 Les oxydes métalliques.

Plusieurs oxydes métalliques de dimensions nanométriques ont été créés mais les plus courants, car produits à grande échelle, sont probablement la silice, l'oxyde de titane et l'oxyde de zinc. Ils sont utilisés tels quels ou enrobés, principalement dans le domaine de la rhéologie, des plastiques et du caoutchouc en tant qu'agents actifs et d'additifs (SiO_2), des crèmes solaires (TiO_2 , ZnO) et de pigments pour la peinture (TiO_2). Différents oxydes métalliques sont apparus sous formes variées : nanotubes, nano-tiges, nano-flocons, etc. En outre, certaines structures démontrent des propriétés intéressantes pour des applications virtuelles dans des domaines comme les senseurs, l'optoélectronique, les transducteurs, la médecine, ... D'autres oxydes métalliques sont également produits dont les oxydes de cérium, de fer, de cuivre, de zirconium, d'aluminium, de nickel, d'antimoine, d'yttrium, de baryum, de manganèse de même que des nano-argiles [9].

I.2.8 Les polymères organiques.

De nombreux polymères organiques courants peuvent être produits dans des dimensions nanométriques. Le chlorure de polyvinyle ou le latex ainsi produits, par exemple, peuvent être, dans certaines conditions, solubilisés ou modifiés chimiquement. Plusieurs de ces polymères organiques sont à même d'être préparés sous forme de nano fils, donnant lieu à leur utilisation dans l'élaboration de systèmes d'ultrafiltration en phase liquide ou gazeuse, ou comme senseurs notamment. Certaines nano fibres organiques biodégradables pourraient être utilisées en médecine pour la réingénierie tissulaire, la régénération osseuse ou encore pour contrôler le relargage de médicaments [10].

De nouvelles structures ont également été synthétisées comme les dendrimères qui représentent une nouvelle classe de polymères à structure contrôlée et de dimensions nanométriques. Ces dendrimères sont des macromolécules tridimensionnelles synthétiques

élaborées à partir d'un monomère, déployant et multipliant de nouvelles branches par paliers successifs, jusqu'à constitution d'une structure symétrique synthétisée [9]. Ils sont considérés comme des éléments de base pour la synthèse à grande échelle de nanostructures organiques et inorganiques de dimensions de moins de 100 nm et laissent entrevoir des propriétés uniques. Les dendrimères permettent un contrôle précis, atome par atome, de la synthèse de nanostructures en fonction des dimensions, de la forme et de la chimie de surface désirée. Compte tenu qu'ils peuvent être conçus hydrophiles ou hydrophobes, leur utilisation peut être très diversifiée. Avec différents groupements réactifs de surface, on envisage notamment s'en servir abondamment dans le domaine médical et biomédical comme moyen d'acheminer des médicaments, des nutraceptiques, comme thérapies, pour des bio-essais ou encore comme agents de contraste en imagerie [11]. Compatibles avec les structures organiques telles l'ADN, ils peuvent de plus être fabriqués de façon à pouvoir interagir avec les nanocristaux métalliques et les nanotubes ou encore posséder une capacité d'encapsulation ou démontrer une fonctionnalité unimoléculaire [11]. On anticipe par ailleurs leur utilisation comme encre, comme agent de chélation métallique dans les résines échangeuses d'ions, dans les recouvrements, les cosmétiques ou encore comme modificateur de viscosité ou comme agent de réhabilitation environnementale [9].

I.3 Domaines d'utilisation des nanoparticules.

À titre d'exemple nous résumons dans le tableau I.1 les divers domaines d'application selon les propriétés recherchées dans ces secteurs d'activités.

Domaine d'application	Propriétés recherchées
Transport terrestre, aéronautique et spatial	Accroissement de : performance des moteurs, résistance mécanique et thermique des matériaux, efficacité énergétique, sécurité, confort, matériaux autonettoyants; réduction de : la corrosion et du poids des composantes, pollution, coûts, consommation de carburant; développement de détecteurs de glace et de fissures des structures
Électronique et communication	Développement de : mémoires à haute densité, processeurs miniaturisés, écrans plats à éclairage brillant et à très haute définition, polymères et composites nanostructurés permet le développement de composants électroniques souples et de

	papier électronique
Énergie	Amélioration des performances des systèmes de production et d'utilisation de l'énergie; stockage de l'hydrogène; nouvelle génération de cellules photovoltaïques; production de batteries et cellules de combustion; optimisation de l'efficacité de l'énergie éolienne, fenêtres intelligentes, de barrières thermiques, matériaux isolants plus efficaces
Métallurgie	Amélioration des propriétés des métaux, diminution du frottement et de l'utilisation de lubrifiants lors de la fabrication des pièces; outils de coupe plus durs et plus résistants à l'abrasion et à la corrosion, et amélioration des performances d'usinage

Tableau. I. 1 : Exemples de propriétés recherchées par l'utilisation de nanoparticules dans différents secteurs.

I.4 Quelques Applications des nanotechnologies par type de nanoparticules.

Le tableau I- 2 donne quelques exemples de propriétés et certaines applications de NP spécifiques [10].

Type de nanoparticules	Nouvelles propriétés	Applications
C ₆₀ fullerènes	Haute affinité électronique	Propriétés magnétiques améliorées, catalyseurs, pyrolyse, lubrifiants, cellules solaires, membranes électrolytiques, membranes échangeuses d'ions, entreposage oxygène et méthane, vecteurs de médicaments
NTC et nanotubes inorganiques (<i>Ex.</i> disulfure de molybdène)	Bon conducteur électrique Grande force mécanique	Nanoélectronique et ordinateur quantique, matériaux ultra forts, dissipateur d'électricité statique, emmagasinage de l'hydrogène, biosenseurs, senseurs chimiques, blindage électromagnétique, super condensateurs, composites polymères renforcés, câbles super forts, textiles, pièces extrêmement légères pour véhicules terrestres, aériens et spatiaux, additifs
Polymères/verres/nanocanaux	Miniaturisation des réactions chimiques	Laboratoire sur une puce
Liposomes	Composants biodégradables	Médicaments délivrés au site d'action, usage vétérinaire

Nano-capsules	Coquille creuse	Applications médicales, livraison ciblée de médicaments
Matériaux photoniques	Transmission de lumière de façon ajustable	Télécommunications, ordinateurs optiques
Matériaux nano-magnétiques	Propriétés magnétiques améliorées	Entreposage de données
Oxydes métalliques (Zn, Fe, Ce, Zr)	Surface importante, propriétés optiques	Céramiques, recouvrement anti-égratignures pour les lentilles, certains cosmétiques et écrans solaires.

Tableau. I. 2 : Quelques exemples d'applications de nanoparticules.

Chapitre II :

- 1-Propriétés des semi-conducteurs à l'état massif.
- 2-Confinement quantique (effet de taille).
- 3- Propriétés optiques des nano cristaux de semi-conducteur.
- 4- Différentes méthodes d'élaboration des nano particules.
- 5-Etude bibliographique sur le matériau ZnS.

CHAPITRE II.

Introduction.

Dans ce chapitre nous rappelons brièvement les principales caractéristiques relatives aux semi-conducteurs entre autre leurs natures et les propriétés y afférentes ainsi que les divers mécanismes générés lors de l'interaction d'un rayonnement électromagnétique (excitation) avec ces semi-conducteurs.

II.1. Propriétés des semi-conducteurs à l'état massif.

Pour comprendre les propriétés optiques des nano cristaux il est nécessaire de s'intéresser à leur structure électronique et notamment à celle du matériau massif.

II.1.1 Définition d'un semi-conducteur.

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

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

II.1.2. Les différents types de semi conducteurs.

II.1.2.1 Semi conducteur intrinsèque.

Les semi-conducteurs idéaux, ne possédant pas des défauts physiques ou chimiques sont dits semi-conducteurs intrinsèques.

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

II.1.2.2. Semi conducteur extrinsèque.

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

-a-Type n.

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

-b- Type p.

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

II.1.3. Semi-conducteur à 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 k (figure II-1).

II.1.4 Semi-conducteur à 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 (figure II-1). 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.

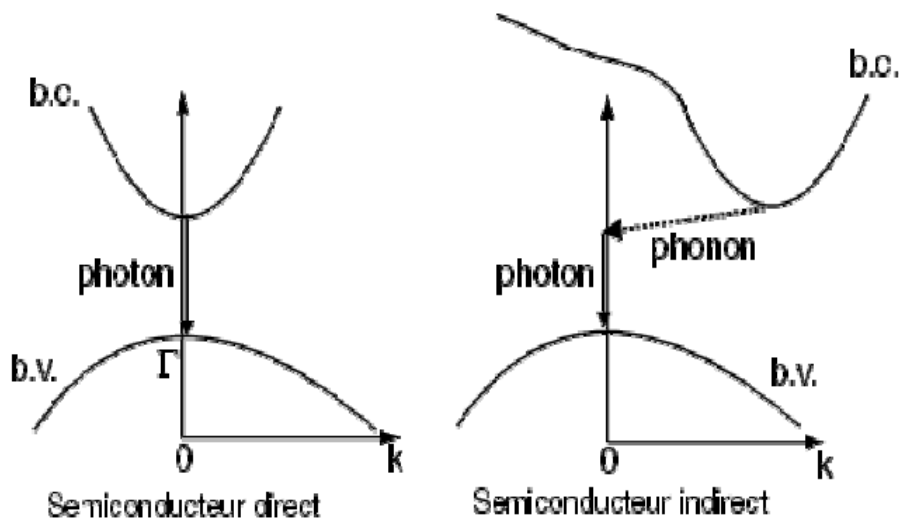


Figure II.1. Structure de bande schématisée d'un semi-conducteur direct et indirect

II.1.5 Bandes d'énergie.

Bien que les électrons d'un atome isolé aient des niveaux d'énergie permis bien définis, le comportement de ces électrons dans un réseau cristallin périodique est différent.

Si la distance entre les atomes est suffisamment petite, comme dans le cas du réseau cristallin du silicium, la présence des atomes voisins génère une sorte d'interférence entre les niveaux permis de chaque atome. Cela entraîne une multitude quasi continue d'états autour de chaque niveau permis de l'atome individuel. Cet ensemble d'états, très proches entre eux, est plutôt considéré alors comme une bande d'énergie permise, avec une densité d'états associée.

Les niveaux d'énergie des électrons de valence et le niveau d'énergie d'ionisation génèrent ainsi deux bandes d'énergies permises particulièrement intéressantes, la bande de valence et la bande de conduction, séparées par une bande dépourvue de niveaux permis, nommée bande interdite (*Figure II.2*). La particularité de ces bandes permises tient du fait que les électrons peuvent circuler librement dans toute la maille cristalline et ainsi générer des courants de conduction électrique (s'agissant d'électrons partagés par les atomes du réseau cristallin).

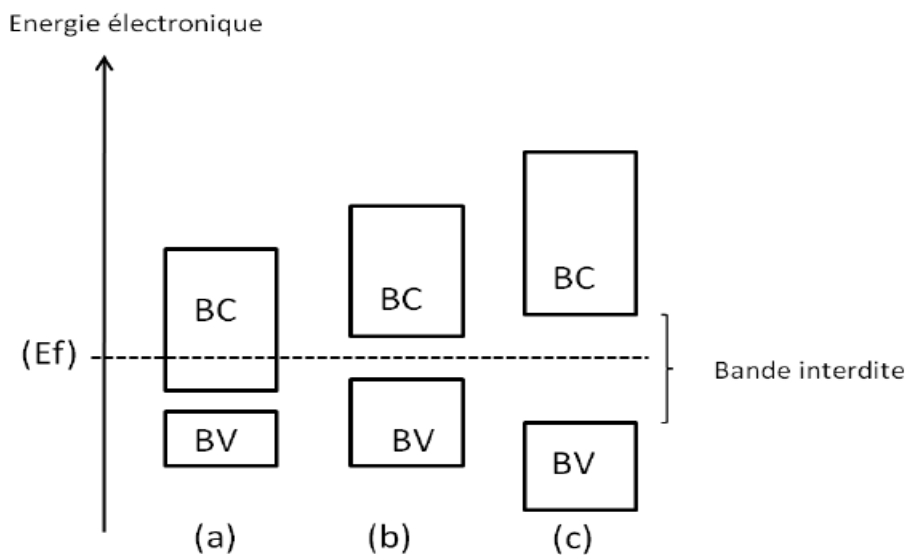


Figure II-2 : Schéma théorique représentant les bandes d'énergie indiquant

Dans : (a) : Métal, (b) : Semi-conducteur, (c) : Isolant.

E_f : Niveau de Fermi, BV : bande de valence ; BC : bande de conduction.

A des températures très basses, la bande de conduction se trouve vidée de ces électrons et la bande de valence est complètement occupée, car l'énergie thermique n'est pas suffisamment importante pour ioniser les atomes du réseau cristallin. A des températures normales un bon nombre des atomes ionisés ont déjà cédé leurs électrons à la bande de conduction, dans laquelle ils participent à la conduction électrique avec une charge négative.

La bande de valence, même quasiment pleine, présente un nombre de niveaux inoccupés (trous) égal au nombre d'électrons dans la bande de conduction (dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque); ces niveaux inoccupés peuvent être occupés par un électron de valence d'un atome voisin et ainsi se déplacer dans le réseau cristallin, et participer à la conduction électrique comme s'ils étaient des particules chargées positivement.

La largeur de la bande interdite notée E_g confère des caractéristiques importantes à chaque semi-conducteur.

II.1.6 Interaction rayonnement - semi-conducteur.

L'interaction du rayonnement avec les électrons d'un semi conducteur se manifeste selon trois processus (fig II-3) :

II.1.6.1 Absorption fondamentale.

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

II.1.6.2 Emission spontanée.

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

II.1.6.3 Emission stimulée.

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

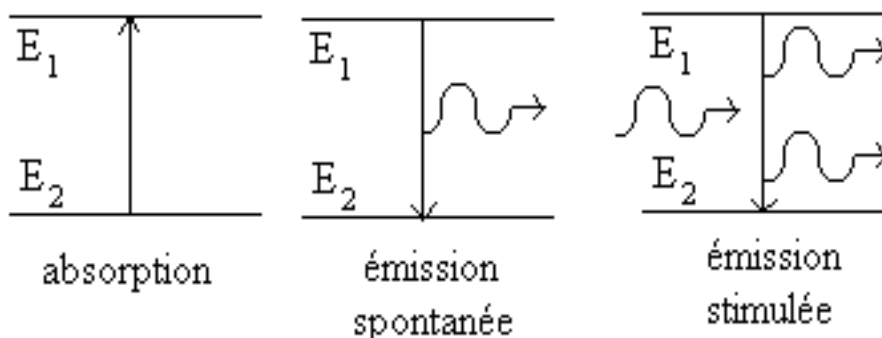


Figure II-3 : schéma représente l'émission spontanée et l'émission stimulée après l'absorption.

II.1.7 Recombinaisons radiative et non radiative.

Il existe deux mécanismes de recombinaison des porteurs de charges dans les semi-conducteurs : la recombinaison radiative et la recombinaison non radiative.

Dans le premier mécanisme, la recombinaison des partenaires (électron-trou) se manifeste sous forme d'émission d'énergie de photon.

La recombinaison non radiative se manifeste sous plusieurs phénomènes dont :

.a. La recombinaison par effet Auger.

L'énergie des partenaires qui se recombinent est transférée à une troisième particule qui devient chaude. Ce mécanisme trouve son analogue dans le processus de désexcitation des atomes.

.b. La recombinaison excitonique.

C'est le cas dans lequel l'électron et le trou forment un exciton.

.c. La recombinaison phonique.

Dans ce cas l'énergie des partenaires est transférée au réseau.

II.1.8 Centres de recombinaison et niveaux pièges.

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

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

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

II.1.9 Les excitons.

Dans un semi-conducteur, l'absorption d'un photon par une transition interbande crée un électron dans la bande de conduction et un trou dans la bande de valence. Ces particules de charges opposées ont été créées en un même point de l'espace et peuvent être attirées l'une par l'autre grâce à l'interaction de Coulomb. Lorsque l'interaction est suffisante, il y a formation d'une paire électron-trou liée, donnant lieu à une entité neutre « pseudo particule » neutre appelée exciton.

On distingue deux types d'exciton :

-a- Les excitons libre appelés *Les excitons de Wannier-Mott*.

-b- Les excitons étroitement liés appelés *Les excitons de Frenkel*.

Les excitons qui nous intéressent sont ceux de Wannier-Mott car ils sont observés dans les semi-conducteurs alors que ceux de Frenkel sont observés dans les cristaux isolants et les cristaux moléculaires. Dans un exciton de Wannier-Mott, la séparation électron-trou est beaucoup plus importante que la distance interatomique, on dit aussi que la paire électron-trou est faiblement liée. La distance électron-trou étant importante nous pouvons considérer que les particules se déplacent dans un matériau de constant diélectrique uniforme, et ainsi comparer le système à l'ion hydrogénoïde. Nous pouvons donc appliquer le modèle de Bohr à l'exciton affecté d'une masse effective dépendant des masses de l'électron et du trou. Les états liés sont caractérisés par le nombre quantique principal n . L'énergie du n 'ème niveau relatif à la limite d'ionisation est donnée par l'équation (II.1) [12] :

$$\begin{aligned} E(n) &= -\frac{\mu}{m_0} \frac{1}{\epsilon_r^2} \frac{R_H}{n^2} \\ &= -\frac{R_X}{n^2} \quad (II.1) \end{aligned}$$

Où R_H est la constante de Rydberg de l'atome d'hydrogène (13,6 eV), et la quantité $R_X = (\mu/m_0\epsilon_r^2) R_H$ est la constante de Rydberg de l'exciton.

Le rayon de l'orbite électron-trou est donné par l'équation (II.2) [12] :

$$\begin{aligned} r_n &= \frac{m_0}{\mu} \epsilon_r n^2 a_H \\ &= n^2 a_X \quad (II.2) \end{aligned}$$

Où a_H est le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène ($5,29 \times 10^{-11}$ m) et $a_x = (m_0 \epsilon_r / \mu) a_H$ le rayon de Bohr de l'exciton. Ainsi, d'après les équations précédentes, nous pouvons déduire que l'énergie de liaison la plus grande et le rayon le plus petit sont obtenus pour la valeur $n=1$.

m_0 : est la masse de l'électron μ la masse réduite de la pair électron-trou est exprimée en fonction de la masse effective de l'électron m_e^* et celle du trou m_t^* .

$$\mu = \frac{m_e^* m_t^*}{m_e^* + m_t^*} \quad (II.3)$$

Nous résumons dans ce tableau (II.1) les valeurs des énergies de Rydberg et de rayon de Bohr correspond aux principaux semi-conducteurs II-VI ayant une structure cubique zinc blende [13].

	E_g (eV) Zinc Blende	ϵ_r	R_x (meV)	a_x (nm)
CdSe	1.66	8.3	20.9	5.6
CdS	2.4	8.9	28	2.9
CdTe	1.49	10.4	9.5	7.4
ZnS	3.6	8.9	34	2.5

Tableau II-1 : les énergies de la bande interdite, l'énergie de Rydberg de l'exciton et le rayon de Bohr de l'exciton pour quatre semi-conducteurs II-VI en structure zinc blende.

L'énergie cinétique de l'exciton varie dans le même sens que celui de l'énergie du gap (figure II-4).

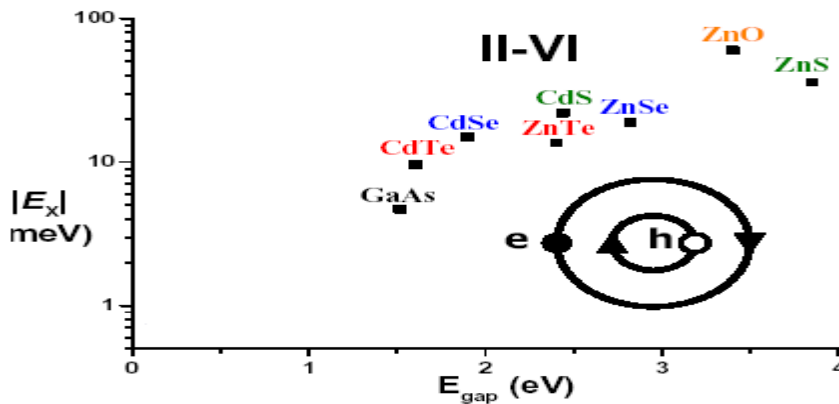


Figure II-4 : Variation de l'énergie de l'exciton en fonction de l'énergie de gap [14].

II.2. confinement quantique.

Lorsque le matériau n'est plus massif mais de taille nanométrique ou du moins, lorsqu'au moins une de ses dimensions est comparable à a_X , on parle de confinement quantique.

La mise en évidence expérimentale de l'effet de la taille sur le confinement quantique de l'exciton a été obtenue par Ekimov et Onushchenko en 1981[15] sur des micro cristallites de CuCl dispersés dans un verre silicaté. Ils observèrent un décalage vers le bleu du principal pic d'absorption avec la diminution de la taille des particules. Et c'est en 1982 qu'Efros [12] y apposèrent un modèle théorique. Il repose sur les hypothèses suivantes :

- la sphéricité des particules avec une barrière de potentiel infinie à l'extérieur des particules.
- l'approximation des masses effectives.
- des bandes d'énergie paraboliques.

Selon la valeur du rayon de la particule comparée à celle du rayon de Bohr de l'exciton trois régimes de confinement peuvent être identifiés :

- *un régime de non confinement* : (ou confinement faible) lorsque $R \gg a_X$.
- *un régime de confinement fort* : lorsque $R \ll a_X$
- *un régime de confinement intermédiaire* : lorsque l'un des deux porteurs de charge est confiné $R \approx a_X$.

II.2.1 Effet de taille.

La phase mésoscopique comprise entre l'atome isolé et l'état massif est accompagnée par l'apparition de nouvelles propriétés physico-chimiques de la matière, différentes de celles de l'atome et de la matière à l'état cristallin. En effet, la structure du diagramme d'énergie de l'état ultra-divisé est discontinue et représente un état intermédiaire.

L'intérêt essentiel qu'offre l'étude des nanoparticules est de permettre de comprendre comment les propriétés passent de celles de l'atome à celles du solide, c'est-à-dire quel est le passage d'une structure de niveaux d'énergie électroniques discrets des atomes aux structures de bandes d'énergies électroniques des solides (Figure II.5).

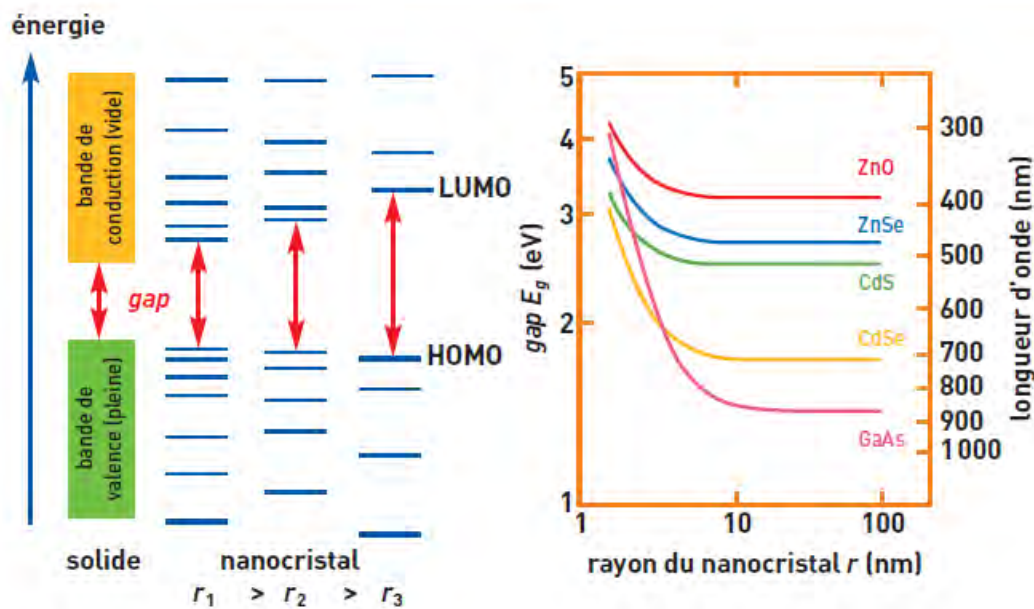


Figure II-5 : À gauche, évolution schématique de la structure électronique entre le solide massif et des nanocristaux de taille décroissante (le remplissage des niveaux électroniques et des bandes d'énergie n'est pas indiqué). HOMO et LUMO représentent respectivement le dernier niveau occupé et le premier niveau vide. À droite, variation théorique du gap calculé à partir de l'équation (II.7) pour des nanocristaux de différents semi-conducteurs : oxyde de zinc ZnO, séléniure de zinc ZnSe, sulfure de cadmium CdS, séléniure de cadmium CdSe et arséniure de gallium GaAs [16].

II.2.2 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 (représentent respectivement le dernier niveau occupé de la bande de valence et le premier niveau vide de la bande de conduction), à la place de BV et BC , est nécessaire.

L'énergie de la première transition excitonique selon les régimes de confinement quantique :

a. Confinement faible.

Dans ce régime de confinement, les dimensions de la nanoparticule sont plus grandes que le rayon de l'exciton ($R \gg a_x$) et l'énergie coulombienne est dominante. Par conséquent, la formation de l'exciton est plus favorable. L'énergie correspondante à la première transition excitonique est déterminée par la quantification de l'énergie cinétique du centre de masse de la paire, donnée par la relation suivante [17]:

$$E = E_g - E_{ex} = E_g - \frac{\pi^2 \hbar^2}{2MR^2} \quad \text{Où} \quad M = m_e^* + m_t^* \quad (\text{II.4})$$

L'extrapolation de cette relation à la limite des particules de taille plus grande ($R \rightarrow \infty$) donne l'expression de la première transition excitonique de l'état massif.

b. Confinement fort.

Ce régime de confinement apparaît quand la taille de la particule est inférieure au rayon de l'exciton ($R \leq a_x$). L'énergie de confinement dans ce cas est dominante et les deux porteurs de charges, électron et trou, sont indépendamment confinés. L'énergie de la première transition correspond à la somme des énergies de confinement de l'électron et du trou [13].

$$E = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu R^2} \quad \mu = \frac{m_e^* \times m_t^*}{m_e^* + m_t^*} \quad (\text{II.5})$$

La diminution de la taille de la particule à quelques nm conduit à la situation atypique que le rayon de l'exciton est plus grand que les dimensions du cristal. Pour pouvoir « entrer » dans le NC, les porteurs de charge doivent accepter une énergie cinétique plus élevée, ce qui conduit à une augmentation du gap et à un confinement des niveaux énergétiques en valeurs discrètes [18].

c. Confinement intermédiaire.

Dans un confinement intermédiaire, l'électron et le trou, sont confinés différemment. Les porteurs de charges les plus affectés par le confinement sont les plus mobiles, ce qui

signifie que les plus légères et les plus lourdes sont insensibles au confinement. Ce type de confinement est particulièrement vérifié dans les semi-conducteurs dont les masses effectives des porteurs sont très distinctes et le rayon de l'exciton est compris entre les deux extensions spatiales, $ah < R < ae$ [19].

$$\text{Avec : } a_e = \frac{4\pi\varepsilon_0\varepsilon\hbar^2}{m_e e^2} \quad \text{et} \quad a_t = \frac{4\pi\varepsilon_0\varepsilon\hbar^2}{m_t e^2} \quad (\text{II.6})$$

L'énergie de la première transition tient compte de la contribution de l'énergie coulombienne, selon la relation suivante [17].

$$E_g^{opt} = E_g^{massif} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.786e^2}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 R} ; \quad \mu = \frac{m_e^* \times m_t^*}{m_e^* + m_t^*} \quad (\text{II.7})$$

Dans cette formule :

- E_g correspond au gap du cristal massif.
- le deuxième terme en $1/r^2$ (avec r en nm) est le terme de « confinement quantique » calculé dans l'hypothèse d'un puits de potentiel sphérique dans lequel sont confinés un électron et un trou de masses effectives m_e^* et m_t^* , et \hbar la constante de Planck réduite ($\hbar = 1,0546 \cdot 10^{-34}$ J.s) ;
- le troisième terme est le terme d'attraction coulombienne entre l'électron et le trou, ε_r (sans dimension) étant la permittivité diélectrique statique du matériau relative à celle du vide ε_0 ($\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m).

II.2.3 Effet de surface.

La surface est un paramètre très important qui a un effet dominant sur des propriétés physico-chimiques des nanoparticules semi-conductrices. Il est directement lié à la taille de la particule. L'effet de surface est défini comme le rapport entre les atomes situés en surface et dans le volume. En effet, quand la taille de la particule est très petite et la surface est importante, les densités d'état sont modifiées et les propriétés de surface deviennent dominantes.

Ainsi les atomes de surface présentent des liaisons pendantes. La surface va alors avoir des effets importants sur les propriétés électroniques et optiques de ces nano cristaux semi-conducteur. Par exemple, les pièges de surface dus aux liaisons pendantes peuvent ouvrir des voies de recombinaison non radiatives de la paire électron-trou, abaissant ainsi le rendement

quantique de fluorescence des nano cristaux. La passivation des liaisons pendantes à la surface des nano cristaux par les ligands et/ou par une coque inorganique est alors essentielle pour obtenir des objets brillants.

II.3. Propriétés optiques des nano cristaux de semi-conducteur.

Les nano cristaux de semi-conducteur possèdent des propriétés optiques remarquables qui dépendent fortement de leur taille.

II.3.1 Absorption.

Comme on l'a mentionné précédemment, l'absorption d'un photon par le NC a lieu si son énergie est supérieure au gap. A cause du confinement quantique, une diminution de la taille entraîne un déplacement hypsochrome (c'est-à-dire vers des énergies plus élevées et donc des longueurs d'onde plus faibles. [20].

La première conséquence de la modification de la structure électronique d'un semi-conducteur à l'échelle nanométrique est la discrétisation des transitions optiques (voir figure II.6).

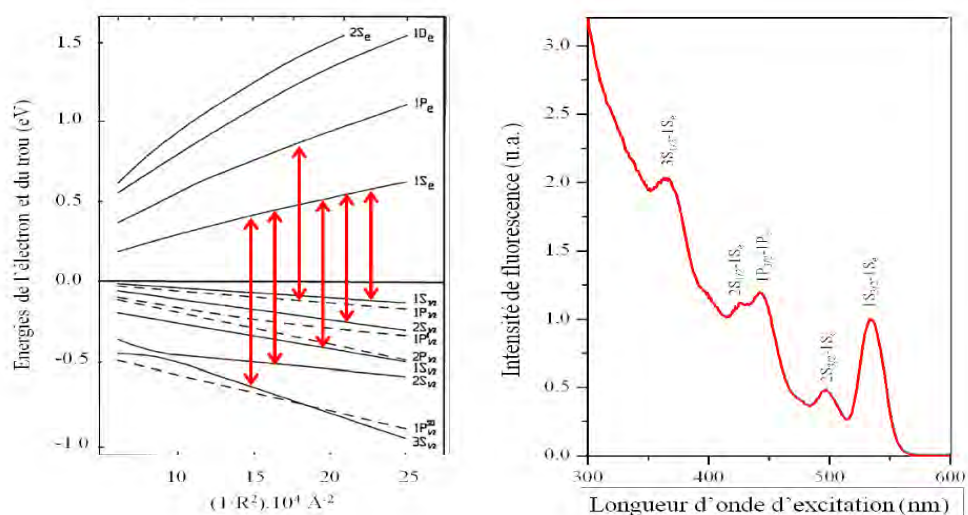


Figure II-6 : A gauche : dépendance en taille des niveaux électroniques de l'électron et du trou pour CdSe [21]. Quelques transitions optiques permises. A droite : spectre d'excitation de nano cristaux de CdSe ($R = 1,45 \text{ nm}$), avec différentes transitions discrètes visibles, les plus

intenses étant nommées. Pour comparaison, la largeur de bande interdite du CdSe massif correspond à une longueur d'onde de 710 nm.

Les transitions inter-bandes depuis ou vers l'état non excité, impliquant l'absorption ou l'émission d'un photon d'une énergie $h\nu$ au moins égale à l'énergie du premier exciton, obéissent à des règles de sélection, tout comme dans les systèmes atomiques. En particulier, l'électron et le trou doivent posséder la même symétrie pour le moment angulaire $L_{e;h}$ correspondant à la fonction enveloppe (qui décrit le confinement), car les probabilités de transition dépendent du recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou [22].

II.3.2 Photoluminescence (PL).

Après l'absorption d'un photon par le nano cristal, conduisant à la formation d'un exciton, le système peut retourner à son état fondamental via une recombinaison radiative d'électron-trou.

En théorie, cette fluorescence correspond à l'émission d'un photon d'énergie égale au gap E_g . En fait, la raie de PL est déplacée de quelques nm vers les grandes longueurs d'onde par rapport au pic excitonique dans le spectre d'absorption. Ce décalage appelé décalage de Stokes a son origine dans la structure particulière des niveaux énergétiques des NCs (figII-7 et II-8).

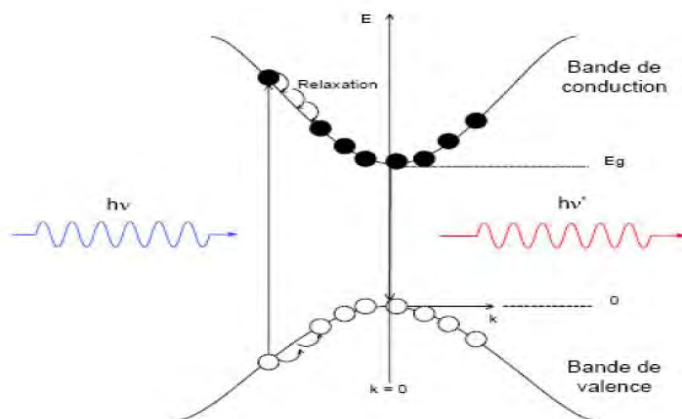


Figure II-7 : Processus de photoluminescence dans un semi-conducteur à gap direct.

Des cristaux de même type de matériau et aussi de même structure, mais de tailles différentes donnent des émissions de couleurs différentes avec la même lumière excitatrice.

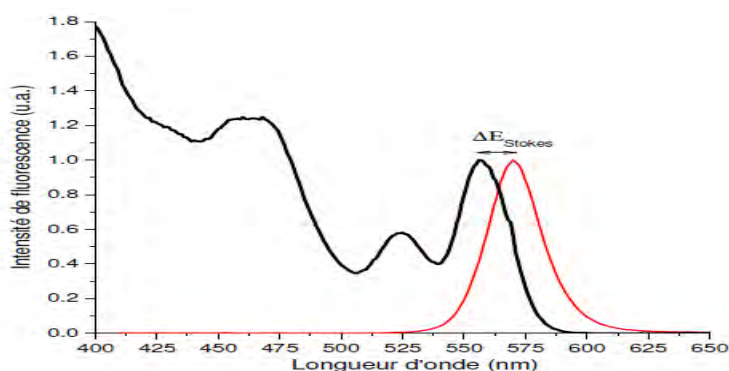


Figure II-8 : Spectres d'excitation et d'émission de nanocristaux de CdSe de $\sim 3,2$ nm utilisés, Le décalage de Stokes est de l'ordre de 50 meV [23].

II.3.3 Rendement quantique.

Le rendement quantique de fluorescence des NCs, qui est le rapport entre le nombre de photons absorbés et le nombre de photons émis.

Il existe de nombreuses liaisons pendantes à la surface du nano semi-conductrice, qui agissent comme des pièges favorisant les centres de recombinaison non-radiative, ce qui diminue le rendement quantique.

Le RQ peut être amélioré par des ligands en surface ou par passivation par une coquille d'un autre semi-conducteur.

Ligand : toute molécule pouvant se lier à une autre, en particulier molécule organique capable de se lier à la surface des NCs et d'assurer ainsi la stabilité colloïdale.

Exemple :

Influence du matériau de coquille sur l'intensité de PL de NCs CdSe (fig II-9).

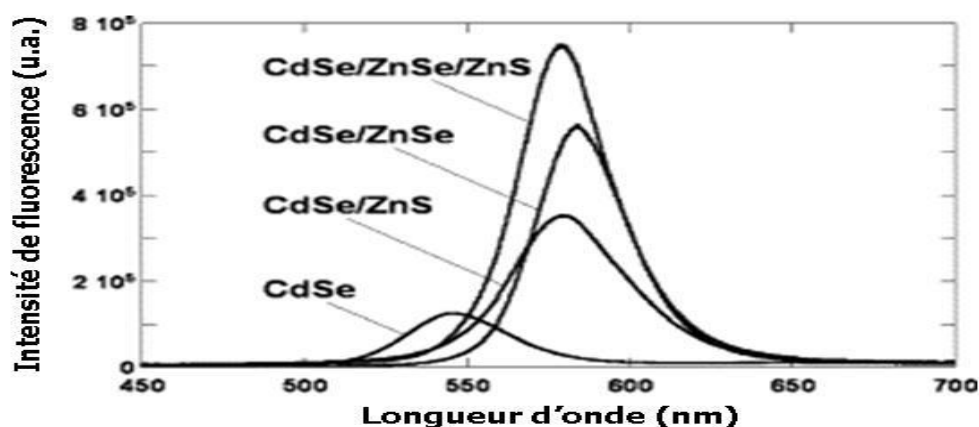


Figure II-9: Influence du matériau de coquille sur l'intensité de PL. Les spectres sont directement comparables car le même lot de NCs coeurs a été utilisé pour tous les échantillons et les concentrations sont identiques [24].

II.4. Différentes méthodes d'élaboration des nanoparticules.

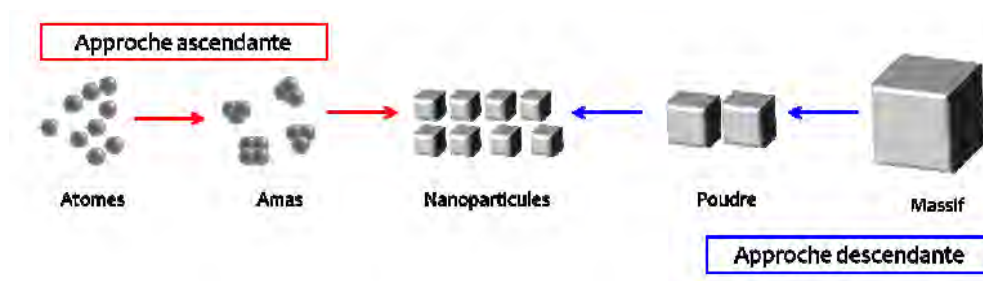
II.4.1 Deux grandes approches de synthèse de nanomatériaux.

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

Par l'approche *ascendante (bottom-up)*, les nanoparticules sont construites atome par atome ou molécule par molécule. Plusieurs stratégies sont possibles pour faire de tels matériaux : la synthèse chimique, l'auto-assemblage et l'assemblage par positionnement individuel en sont les principales. La synthèse chimique est bien connue et permet la production de nanoparticules en très grandes quantités alors que l'assemblage par positionnement individuelle des atomes requiert des méthodologies de microscopie très peu productives. L'auto-assemblage réfère aux techniques de production dans lesquelles les

atomes ou les molécules s'organisent elles-mêmes pour former une structure ordonnée à l'échelle nanométrique. La formation de cristaux à partir d'une solution sursaturée est un exemple d'auto-assemblage où une production de masse est envisageable.

Dans l'approche *descendante* (*top-down*), une grande structure est graduellement sous-dimensionnée jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques. La gravure à l'eau forte, l'ingénierie de précision, la lithographie et le broyage sont des approches courantes. Plusieurs de ces techniques sont couramment utilisées en salle blanche dans l'industrie électronique où les conditions de production et de santé du travail sont normalement bien contrôlées.



FigureII-10 : Représentation schématique des deux grandes approches de synthèse de nanomatériaux.

II.4.2 Procédés de synthèse.

On peut regrouper Les procédés de synthèse selon les différents mécanismes responsables de leur formation [25]: les procédés chimiques, les procédés physiques et les procédés mécaniques. Nous utilisons ici cette dernière approche.

II.4.2.1 Principaux procédés chimiques.

- Les réactions en phase vapeur (carbures, nitrures, oxydes, alliages métalliques, etc.).
- Les réactions et les précipitations en milieu liquide (la plupart des métaux et oxydes).
- les réactions en milieu solide (la plupart des métaux et oxydes).
- Les techniques sol-gel (la plupart des oxydes).

- Les fluides super-critiques avec réaction chimique (la plupart des métaux, oxydes et quelques nitrures).
- Les réactions par coprécipitation chimique ou hydrolyse (métaux et oxydes métalliques).
- La polymérisation en chaîne par étape en phase liquide (polymères organiques tels les dendrimères et les dendrons).
- La polymérisation en phase gazeuse, greffage, électrofilage (polymères organiques tels les dendrimères et les dendrons).

II.4.2.2 Principaux procédés physiques.

- L'évaporation / condensation sous pression partielle inerte ou réactive (Fe, Ni, Co, Cu, Al, Pd, Pt, oxydes).
- La pyrolyse au laser (Si, SiC, SiCN, SiCO, Si₃N₄, TiC, TiO₂, fullerènes, suies carbonées, oxydes métalliques, etc.).
- La synthèse au plasma ou des méthodes à arc électrique (oxydes métalliques).
- La combustion à la flamme (oxydes métalliques).
- Le fluide supercritique sans réaction chimique (matériaux pour la vectorisation de principes actifs).
- Les micro-ondes (Ni, Ag).
- L'irradiation ionique ou électronique (production de nanopores dans un matériau de dimensions macroscopiques ou de nanostructures immobilisées dans une matrice).
- Le recuit à basse température (alliages métalliques et intermétalliques complexes avec trois à cinq éléments à base d'Al, de Zr et de Fe.).
- Le plasma thermique (des nanopoudres céramiques comme des carbures (TiC, TaC, SiC), des siliciures (MoSi₂), des oxydes dopés (TiO₂) ou complexes (HA, YIG, pérovskites).

- Le dépôt physique en phase vapeur (des dépôts de TiN, CrN, (Ti, Al)N, notamment).

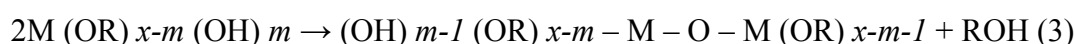
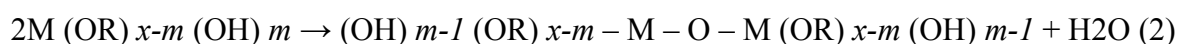
II.4.2.3 Principaux procédés mécaniques.

- Les procédés de mécanosynthèse et d'activation mécanique de procédés de la métallurgie des poudres (tous les types de matériaux (céramiques, métaux, oxydes métalliques, polymères, semiconducteurs)).
- La consolidation et la densification.
- La forte déformation par torsion, laminage ou friction (oxydes métalliques).

II.4.3 La méthode Sol-gel.

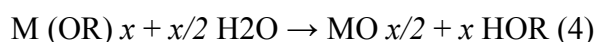
Cette méthode est basée sur les réactions inorganiques de polymérisation. Le processus sol-gel suit quatre étapes : l'hydrolyse, la polycondensation, le séchage et la décomposition thermique.

Le précurseur (M) (métallique ou non-métallique) s'hydrolyse avec de l'eau ou de l'alcool suivant la réaction (1) Cette étape est suivie de la condensation, qui s'effectue soit en présence d'eau (réaction (2)) ou d'alcool (réaction (3)):

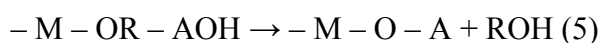


Où R est un radical organique.

La réaction globale peut être exprimée par :



Selon le pH de la solution (par addition d'un acide ou d'une base), on peut favoriser l'hydrolyse de l'ion précurseur. Dans le cas du milieu acide, le précurseur réagit avec l'acide.



Après évaporation du solvant, la solution forme un gel. Dans le cas d'un solvant organique, des températures très élevées sont nécessaires pour sa décomposition. La taille des

particules dépend des conditions opératoires telles que la composition de la solution, le pH et la température. Le contrôle de ces paramètres permet la formation de particules de taille désirée. De nombreuses nanoparticules d'oxydes ont été préparées par la méthode sol-gel,

II.5. Etude bibliographique sur le matériau de ZnS.

II.5.1 Caractéristiques.

Le semi conducteur dont il est question dans cette thèse est de type II-VI, c'est-à-dire qu'il est constitué d'un élément de la colonne II de la classification périodique de Mendeleïev et d'un élément de la colonne VI. Exemple le ZnS.

- L'atome de zinc (Zn) étant de type II, il possède deux électrons de valence sur une orbitale s, sa configuration électronique étant : $[Zn] = [Ar] 4d^{10} 5s^2$.

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

Le ZnS est le premier matériau qui a été utilisé pour améliorer les propriétés optiques de nanocristaux colloïdaux [26]. Avec sa largeur de bande interdite de 3,6 eV, il permet d'obtenir un alignement de bandes de type I avec de nombreux matériaux de cœur. De plus, sa résistance vis-à-vis de l'oxydation (et donc au photo-blanchiment) est importante, ce qui confère aux nano cristaux cœur. Le ZnS est donc un bon candidat pour être utilisé comme matériau de coque [23].

II.5.2 Structure cristalline de ZnS.

Les semiconducteurs de la famille II – VI cristallisent dans deux structures possibles : La blende (appelée aussi sphalérite), et la würtzite (fig II-11).

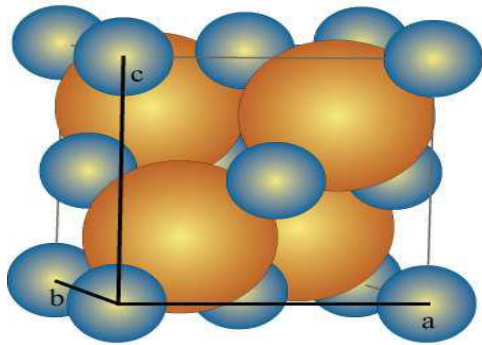
La structure zinc blende se compose de deux sous réseaux cubiques à faces centrées (cfc), décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la grande diagonale [111] du cube. Dans cette structure les sites tétraédriques non contigus sont tous occupés, soit une multiplicité de 8 atomes par maille. Dans le cas de ZnS, un sous-réseau est occupé par l'anion (soufre, S^{2-}) et

l'autre sous-réseau par le cation Zn^{2+} . Cette structure possède les éléments de symétrie du groupe d'espace ($m F \bar{3} 4$). Présente 24 direction équivalentes pour une propriété physique donnée. Ainsi les semi-conducteurs ayant un tel groupe de symétrie voient les composantes de leur tenseur de susceptibilité optique réduites en un nombre restreint de composantes indépendantes ; ce qui facilite la détermination de ces coefficients.

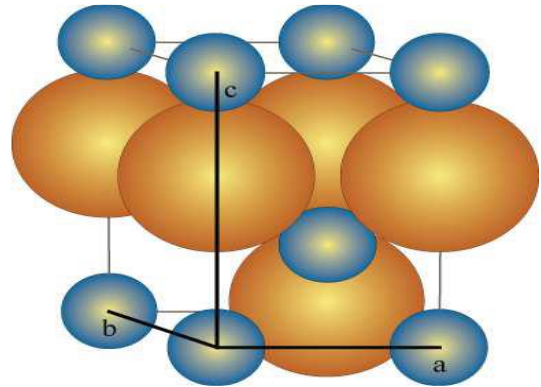
- Les atomes de zinc occupent les positions: $(0, 0, 0)$; $(0, 1/2, 1/2)$; $(1/2, 0, 1/2)$; $(1, 1/2, 0)$.

- Les coordonnées des atomes S sont : $(1/4, 1/4, 1/4)$; $(1/4, 3/4, 3/4)$; $(3/4, 3/4, 1/4)$; $(3/4, 1/4, 3/4)$.

l'empilement des plans est de type A, B, C, A,B ,C,... suivant la direction $[111]$.



Structure Blende du ZnS.



Structure Würtzite du ZnS.

Figure II-11 : Maille blende à gauche et Maille wurtzite à droite [27].

Dans certaines conditions expérimentales, le ZnS cristallise dans la structure hexagonale de type wurtzite avec des paramètres de maille hexagonale $a_{hexag} \approx a / \sqrt{2}$, $a_{hexag} = 3,8226 \text{ \AA}$, $c = 6,2605 \text{ \AA}$ [13].

Cette structure wurtzite appartient au groupe d'espace ($P63mc$) qui réduit considérablement le nombre des composantes indépendantes du tenseur de susceptibilité optique, avec un empilement des plans de type A,B,A,B,... suivant la direction $[001]$. [13]

La stabilité relative de ces deux structures dans le cas de nano cristallites dépend de la température et de la pression du système, ainsi que des ligands utilisés [28].

fine, les états formés à partir des fonctions de Bloch correspondant à HH et ceux formés à partir de LH. La différence d'énergie ne dépend pas de la taille des nanocristaux [30].

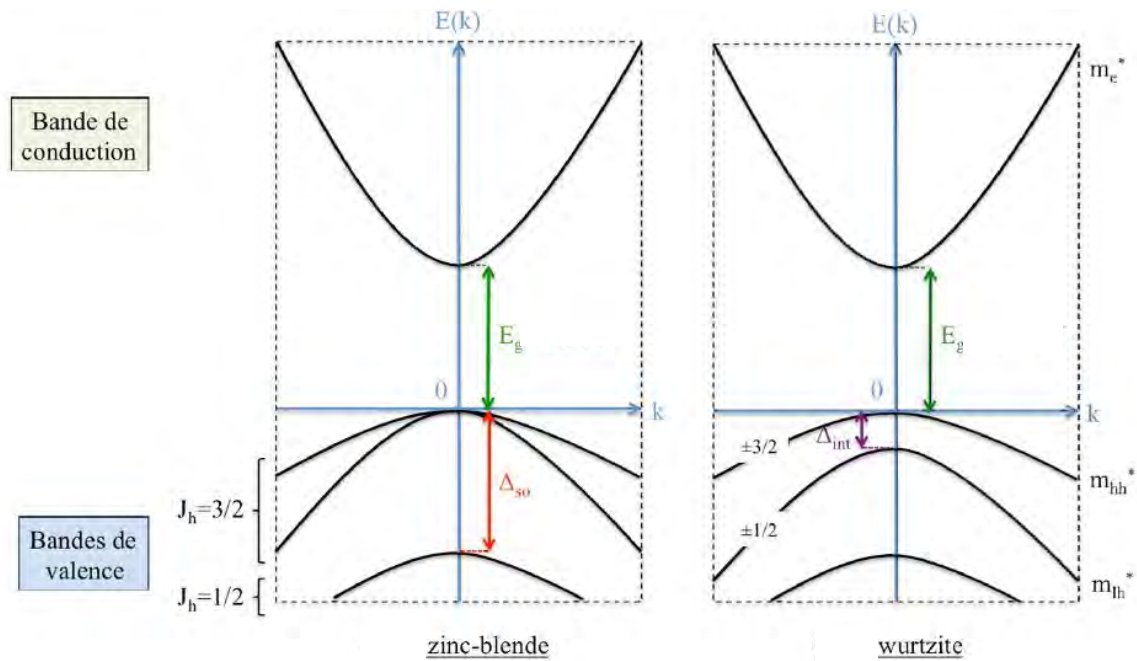


Figure II.13 : Effet du champ cristallin sur la structure fine des bandes.

Dans la structure wurtzite, il y a une dégénérescence en $k=0$ due au champ cristallin, lui-même induit par l'élongation suivant l'axe c [30].

Exemple :

Selon les travaux de R. Raveendran et al [31] sur les nano cristallites de ZnS dopées par Mn^{2+} préparées par la méthode sol-gel avec précipitation. En utilisant le sulfate de zinc, le sulfure de sodium et le sulfate de manganèse comme des précurseurs de Zn, S et Mn^{2+} . Avec des recuits aux différentes températures : $300^{\circ}C/5h$, $500^{\circ}C/5h$, $700^{\circ}C/5h$ et $900^{\circ}C/5h$.

Ils ont obtenus des résultats concernant la structure déterminée par DRX est la taille des cristallites suivant la différente température de recuit qui sont représentés par la figure (II-14).

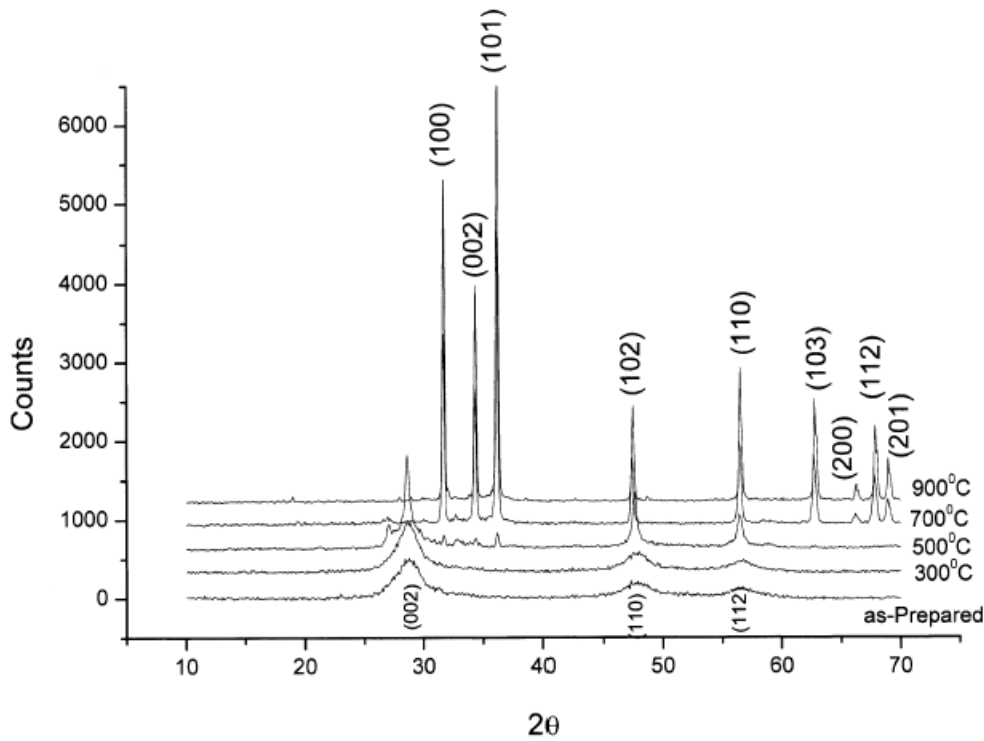


figure II-14 : Diffractogrammes des RX de l'ensemble des nano cristallites $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ à différente température [31].

Taille des nano cristallites [31] :

Temperature (°C)	Grain size (nm)
Room temperature	5–6
300	20
500	21–26
700	32–36
900	32–36

Tableau II-2 : taille des NCs de $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ recuit à différente température.

La structure de la phase ZnS est hexagonale selon le fiche (JCPDS) N° 36-1450 [31]. A700°C/1h les pics de ZnS disparus, la phase ZnS transformée à la phase ZnO ; oxydation totale de ZnS en l'air de l'atmosphère.

La structure de la phase ZnO est hexagonale selon le fiche (JCPDS) N° 36-1451 [31].

Chapitre III :

1- Rappel sur les rayons X.

2- Diffraction des rayons X par une poudre.

CHAPITRE III.

III.1. Rappel sur les rayons X.

Introduction.

L'élaboration de matériaux impose le contrôle de nombreuses caractéristiques physico-chimiques du solide : en particulier la composition chimique, la structure cristalline, la taille des grains.

Pour voir un objet de taille d il faut un rayonnement dont la longueur d'onde associée λ est telle que : $\lambda < d$.

Exemple : avec la lumière visible, la résolution limite est de l'ordre de $0.5 \mu\text{m}$.



Donc pour observer la structure de la matière à l'échelle atomique il faut un rayonnement tel que : $\lambda \approx 0.1 \text{ nm} = 1 \text{ \AA}$. Un Rayonnement électromagnétique avec $\lambda \approx 0.1 \text{ nm}$ est le rayon X. Le problème est on ne sait pas faire de microscope à rayons X ?

III.1.1 Les rayons X.

Ils ont été découverts par Röntgen en 1895 et leur nature ondulatoire a été établie en 1913 avec la réalisation des premières expériences de Von Laüe. Le domaine de longueur d'onde des rayons X va de $0,1 \text{ \AA}$ (limite des rayons γ) à 100 \AA (limite de l'U.V. lointain) (figure III-1). En termes d'énergie ceci correspond à la gamme $0,1 - 100 \text{ keV}$, comme l'indique la relation (III.1).



Figure III.1 classification des rayons électromagnétique [32].

La relations entre l'énergie et la longueur d'onde est : $E (eV) = 1239.856 / \lambda (nm)$ (III.1).

En radiocristallographie on utilise des rayons X dont la longueur d'onde est comprise entre 0,5 et 2,5 Å.

Des rayons X peuvent être obtenus à partir de :

- transitions électroniques dans les couches internes atomiques.
- dans le spectre du rayonnement électromagnétique émis par accélération ou décélération de particules chargées relativistes.

III.1.2 Principe de l'émission X.

Tout matériau soumis à un bombardement électronique d'énergie suffisante émet (entre autres) des rayons X (figure II-2 et II-3).

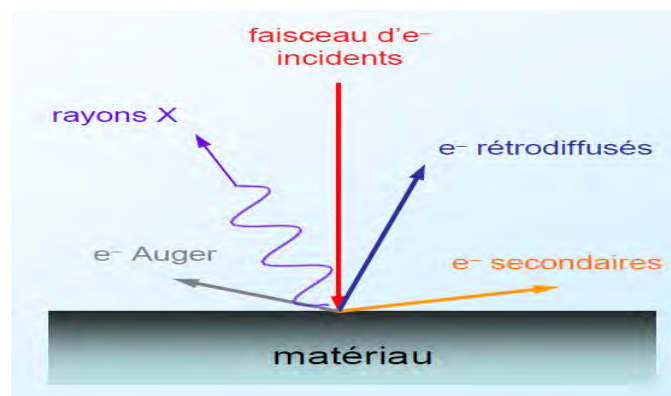


Figure III.2. Principe de l'émission des rayons X [32].

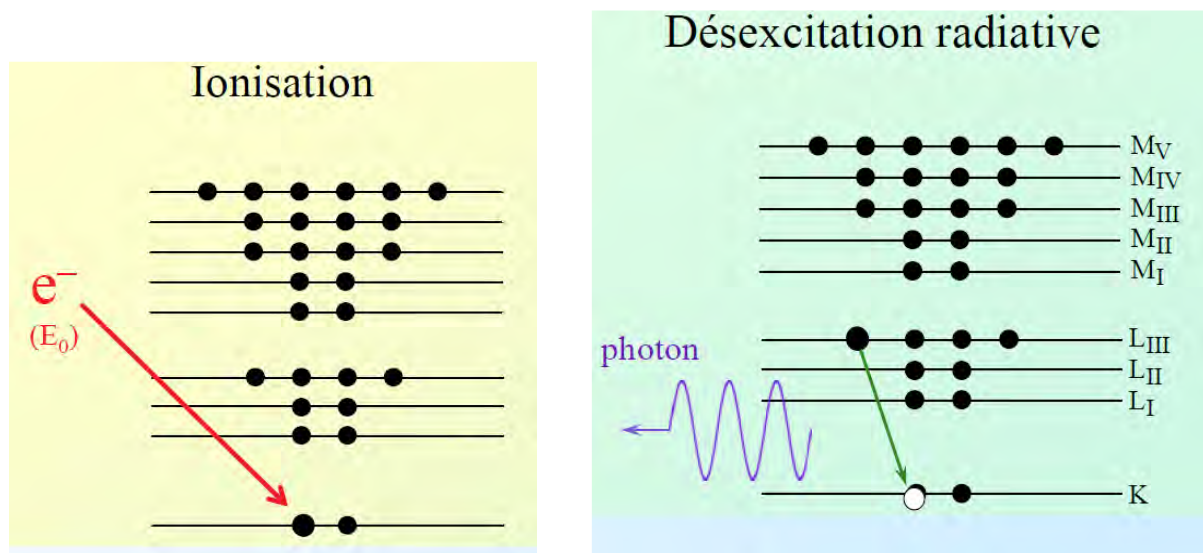


Figure III.3. Principe de l'émission des rayons X pour un atome de cuivre [33].

III.1.3 Rappels de la théorie atomique de la matière.

Un *atome* de numéro atomique Z est constitué par :

- un **noyau** de charge positive $+Ze$ (Z protons de charge $+e$ et un certain nombre de neutrons)
- un **nuage électronique** formé par Z électrons de charge $-e$ répartis dans des *orbitales*.

Une *orbitale* est caractérisée par trois nombres entiers, les **nombres quantiques n , l et m** :

$n =$ **nombre quantique principal** qui définit la couche électronique. Les couches successives en partant du noyau sont notées **K, L, M, N, ..** pour les valeurs respectives de $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

$l =$ **nombre quantique azimutal** lié aux valeurs possibles du moment angulaire L de l'électron. l définit la sous-couche notée ***s, p, d, f, ...***, pour des valeurs respectives $l = 0, 1, 2, 3, \dots$, avec :

$l \leq n-1$ (l détermine la forme de l'orbitale).

$m =$ **nombre quantique magnétique** lié aux valeurs possibles du moment magnétique M de l'électron dans un champ magnétique : $-l \leq m \leq l$.

De plus chaque électron dans une orbitale est caractérisé par son **nombre quantique de spin** correspondant au moment angulaire propre (spin) de l'électron : $s = \pm 1/2$.

Les quatre nombres quantiques n , l , m et s caractérisent *l'état* d'un électron.

III.1.3.1 Principe d'exclusion de Pauli.

Une combinaison donnée des quatre nombres quantiques n , l , m et s , ne peut correspondre qu'à un seul électron, donc il peut y avoir au maximum deux électrons par orbitale. Trois cas sont possibles pour une orbitale donnée :

- les deux états sont vacants: notation []
- un seul état est occupé (électron célibataire): [\uparrow]
- les deux états sont occupés par deux électrons de spins opposés (électrons *appariés*): [$\uparrow\downarrow$]

III.1.3.2 Energie d'un état correspondant aux termes spectroscopiques X.

L'énergie d'un état est caractérisée par les trois nombres quantiques n , l et s .

Il est pratique d'introduire un nouveau nombre quantique j correspondant au moment angulaire total :

$J=L+S$. j ne peut prendre que les valeurs $j = l \pm 1/2$ (sauf la valeur $j = -1/2$).

L'énergie $E(nlj)$ d'un état est alors caractérisée par les trois nombres quantiques n , l et j .

Pour une *sous-couche* donnée (définie par n et l), le nombre de niveaux d'énergie est déterminé par les valeurs possibles de j : une seule valeur $j = 1/2$ pour les sous-couches s ($l=0$), donc un seul niveau d'énergie; deux valeurs qui diffèrent de $\Delta j = 1$ pour les autres sous-couches, ce qui conduit à un *dédoublement énergétique des sous-couches autres que s*.

Tableau III.1 : niveaux d'énergie possibles des premières couches atomiques.

<i>couche</i>	n	<i>sous-couche</i>	l	$j = l \mp \frac{1}{2}$	<i>nombre d'états</i> $2j+1$	<i>niveaux d'énergie</i> (<i>énergie</i>)
K (2e-)	1	s	0	$\frac{1}{2}$	2	K (W_K)
L (8e-)	2	S	0	$\frac{1}{2}$	2	L1 (W_{L1})
		p	0	$\frac{1}{2}$	2	L2 (W_{L2})
			1	$\frac{3}{2}$	4	L3 (W_{L3})
M (18e-)	3	s	0	$\frac{1}{2}$	2	M1 (W_{M1})
		p	0	$\frac{1}{2}$	2	M2 (W_{M2})
			1	$\frac{3}{2}$	4	M3 (W_{M3})
		d	2	$\frac{3}{2}$	4	M4 (W_{M4})
				$\frac{5}{2}$	6	M5 (W_{M5})
N (32e-)	4	s	0	$\frac{1}{2}$	2	N1
		P	1	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$	2,4	N2, N3
		D	2	$\frac{2}{3}, \frac{5}{2}$	4,6	N4, N5
		f	3	$\frac{5}{2}, \frac{7}{2}$	6,8	N6, N7
.....						

Chaque niveau d'énergie contient $2j+1$ états, pouvant chacun recevoir un électron. Le Tableau ci dessus résume cela pour les premières couches K, L, M ...et donne, en dernière colonne, les notations habituelles des niveaux d'énergie.

On constate que la couche K comporte un seul niveau d'énergie, la couche L comporte trois niveaux notés L1, L2, L3, la couche M comporte cinq niveaux notés M1, M2, M3, M4, M5 etc.... Les *énergies* correspondantes sont notées W_K, W_{L1}, W_{L2} , etc...

III.1.3.3 Excitation des couches internes des atomes.

Les rayons X et les rayons électrons sont des rayonnements d'énergie moyenne susceptibles d'agir sur les couches électroniques profondes. Une partie de leur énergie incidente peut servir à augmenter l'énergie potentielle d'atomes de la matière en les faisant passer de l'*état fondamental* à un *état excité* par **éjection d'un électron**. Pour éjecter un électron du niveau X d'un atome vers l'extérieur, c'est-à-dire pour *ioniser* l'atome au niveau X (avec $X = K, L1, L2, \dots$), il est nécessaire de fournir une *énergie* W_x caractéristique de ce niveau dans l'atome en question. Cette énergie est d'autant plus grande que l'atome est plus lourd et que l'électron se trouve plus près du noyau. La seule condition est que l'énergie

incidente E_0 soit supérieure à W_x . Pour chaque atome ionisé, **un électron orbital correspondant est éjecté avec une énergie cinétique E_c** , différence entre l'énergie perdue par le rayonnement incident et l'énergie potentielle W_x .

- **Si le rayonnement incident est électromagnétique (rayons X)**, l'électron éjecté est appelé **photoélectron**. La section probabilité d'ionisation est maximale lorsque la fréquence incidente ν_0 est juste supérieure à la *fréquence d'ionisation* $\nu_x = W_x/h$ (ou λ_0 juste inférieure à la *longueur d'onde d'ionisation* $\lambda_x = hc/W_x$).

- **Si le rayonnement incident est électronique** l'électron éjecté est appelé **électron secondaire**.

III.1.3.4 Désexcitation.

L'état excité est instable : Sa durée de vie est très faible (de l'ordre de 10^{-16} s). L'atome tend à revenir à l'état fondamental par des *transitions électroniques* de type $Y \rightarrow X$, un électron "sautant" d'un niveau Y, plus externe, sur le niveau X. L'énergie $\Delta W = W_x - W_y$ est ainsi libérée, en particulier sous forme de **rayonnement X caractéristique** :

- Ce rayonnement est appelé *rayonnement X primaire* si le rayonnement incident est corpusculaire. C'est le cas des électrons dans les tubes utilisés comme sources de RX en "diffraction" dans les laboratoires ("DRX" en français - "XRD" en anglais).

- On parle de *rayonnement X secondaire* ou de *fluorescence* si le rayonnement incident est lui-même un rayonnement électromagnétique. Ainsi, pour la "fluorescence X" de laboratoire (en anglais "XRF") ce sont des rayons X secondaires qui sont analysés. Ils ont été émis par le matériau étudié soumis à un rayonnement X primaire plus énergétique.

III.1.3.5 Transitions permises :(règles de sélection).

Toutes les combinaisons deux à deux des niveaux d'énergie ne correspondent pas nécessairement à des raies d'émission X. **Certaines transitions seulement sont permises**. La mécanique quantique permet d'interpréter ces faits et d'énoncer les **règles de sélection**. Les seules *transitions permises (probabilité non nulle)* sont celles faisant varier les nombres quantiques n , l et j de l'électron de la façon suivante : $\Delta n \geq 1$; $\Delta l = \pm 1$; $\Delta j = 0$ ou ± 1

exemple de transition permise : $L3 \rightarrow K$ ($\Delta n = 1$, $\Delta l = 1$, $\Delta j = 1$).

exemples de transitions interdites : $L1 \rightarrow K (\Delta n = 1, \Delta l = 0, \Delta j = 0)$;
 : $M5 \rightarrow L2 (\Delta n = 1, \Delta l = 1, \Delta j = 2)$.

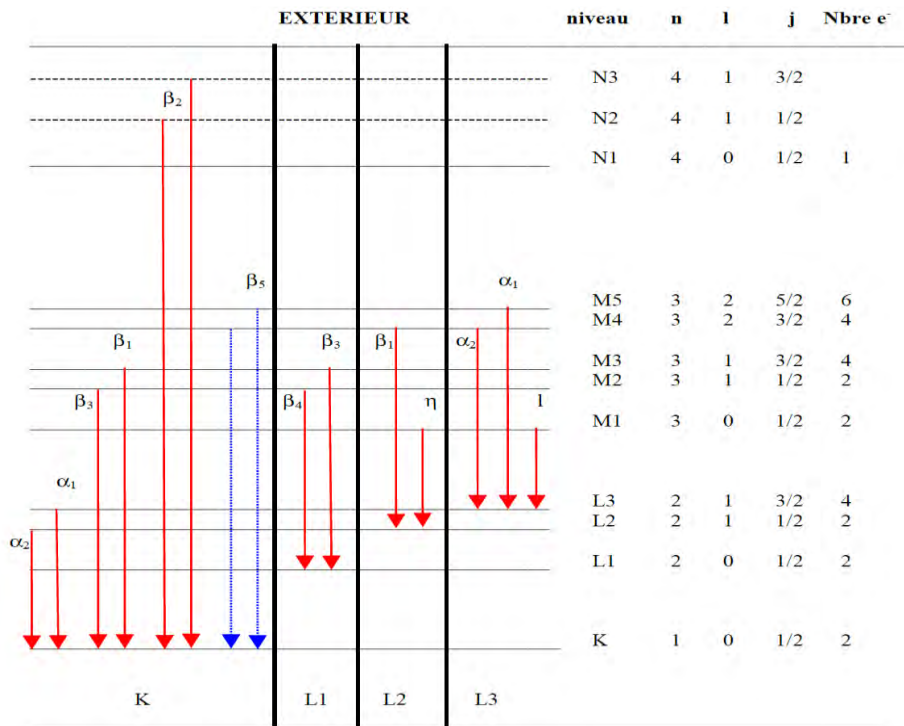


Figure III.4 : Séries K et L dans un atome de cuivre (Z=29) [33].

Remarque :

On observe des *exceptions aux règles de sélection*. Ainsi, pour certains éléments on a une raie faible appelée $K\beta_5$ (Fig.III.4), correspondant à une transition $M4,5 \rightarrow K$ (raies pontier), pour laquelle $\Delta l = 2$, donc théoriquement interdite [33].

Deux raies correspondant à des niveaux qui ne diffèrent que par la valeur de j (n et l étant invariants) forment ce qu'on appelle un *doublet de spin*. Exemples: $(K\alpha_1, K\alpha_2)$, $(K\beta_1, K\beta_3)$ dans la série K ; $(L\alpha_1, L\alpha_2)$, $(L\eta, L\eta)$ dans les séries L... La différence d'énergie correspondante est faible et approximativement indépendante du numéro atomique Z. Ainsi pour les doublets $(K\alpha_1, K\alpha_2)$ la différence de longueur d'onde est d'environ $4 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ (tableau III-2 suivant).

Elle est bien plus faible ($\approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$) pour le doublet $(K\beta_1, K\beta_3)$ pour lequel on parlera simplement de raie $K\beta$.

Tableau III -2 : Longueurs d'onde caractéristiques pour les principaux "matériaux sources" utilisés en radiocristallographie [33].

Matériau		Longueurs d'onde (Å)		Energie W_K
Nature	Z	$K\alpha_2 - K\alpha_1$	$K\beta$	(eV)
Cuivre	29	1,5443 - 1,5406	1,3922	8980
Molybdène	42	0,7135 - 0,7093	0,6323	20000
Cobalt	27	1,7928 - 1,7889	1,6208	7710
Chrome	24	2,2935 - 2,2896	2,0848	5990
Tungstène	74	0,2138 - 0,2090	0,1844	69530

III.1.3.6 Intensité du rayonnement.

L'intensité d'une raie émise dépend de plusieurs facteurs :

- la *section efficace d'ionisation* des atomes au niveau donné.
- la *probabilité d'émission d'un rayonnement électromagnétique* par rapport à la *probabilité d'émission d'un électron (effet Auger)*.
- la *probabilité relative des différentes transitions possibles*.
- les *effets d'absorption du rayonnement* dans la masse de l'échantillon avant sa sortie.

Le tableau -3 suivant indique les intensités relatives des principales raies caractéristiques de désexcitation du cuivre [33].

Tableau III -3 : Série K du cuivre :

Raies	intensités relatives	longueur d'onde(Å)
$K\beta_2$	5	1,3810
$K\beta_5$	1	1,3815
$K\beta_1$	15	1,3922
$K\beta_3$	15	1,3925
$K\alpha_1$	100	1,5406
$K\alpha_2$	50	1,5443

Quel que soit le matériau utilisé la série K a l'avantage d'être la plus intense et également la plus simple.

III.1.3.7 Spectre d'une anticathode.

Le spectre des rayons X sortant d'un tube est formé par la superposition de deux types d'émissions :

- un *fond continu* de rayonnement poly chromatique : Correspond au *rayonnement de freinage*
- un spectre de *raies caractéristiques* : correspond à l'émission des atomes du métal qui constitue la cible (anticathode).

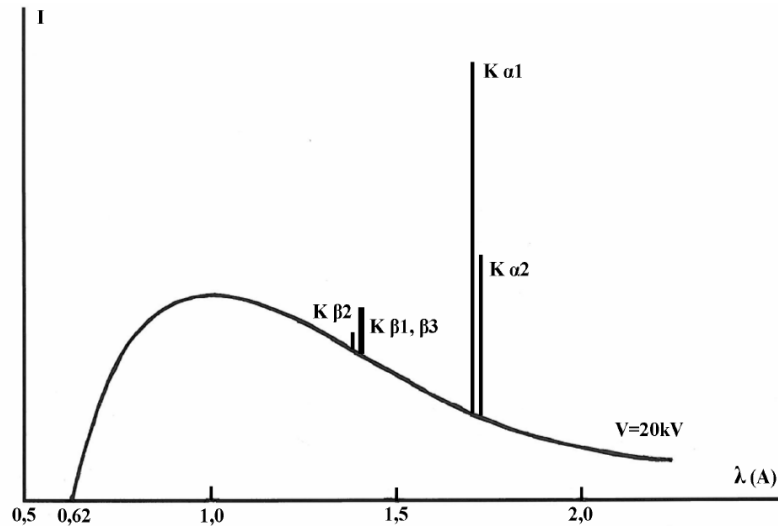


Figure III.5 : Spectre d'émission d'une anticathode de cuivre (fond continu et principales raies de la série K)[33].

III.1.4 Filtre.

Un filtre est un écran, dont la discontinuité λ_K absorbe fortement les radiations de longueurs d'onde plus courtes que λ_K . Si on veut un filtre qui absorbe beaucoup la raie $K\beta$ et peu la raie $K\alpha$ d'une anticathode de numéro atomique Z , il faut prendre un élément dont la discontinuité K s'intercale entre les deux raies. Si Z n'est pas trop élevé c'est en général la propriété de l'élément de numéro atomique $Z-1$.

Le **tableau III.4** suivant indique la nature des filtres utilisés avec les anticathodes les plus communes pour éliminer la raie $K\beta$ [33] :

Anticathode	$\lambda -K\alpha$ (A°)	nature du filtre
Cr (24)	2,291	V (23)
Fe (26)	1,937	Mn(25)
Co (27)	1,791	Fe(26)
Cu (29)	1,542	Ni(28)
Mo (42)	0,710	Zr(40)

Tableau III.4

Si un tel filtre permet la quasi élimination de la raie $K\beta$, il ne permet ni l'élimination complète du fond continu, ni la séparation des raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ [33].

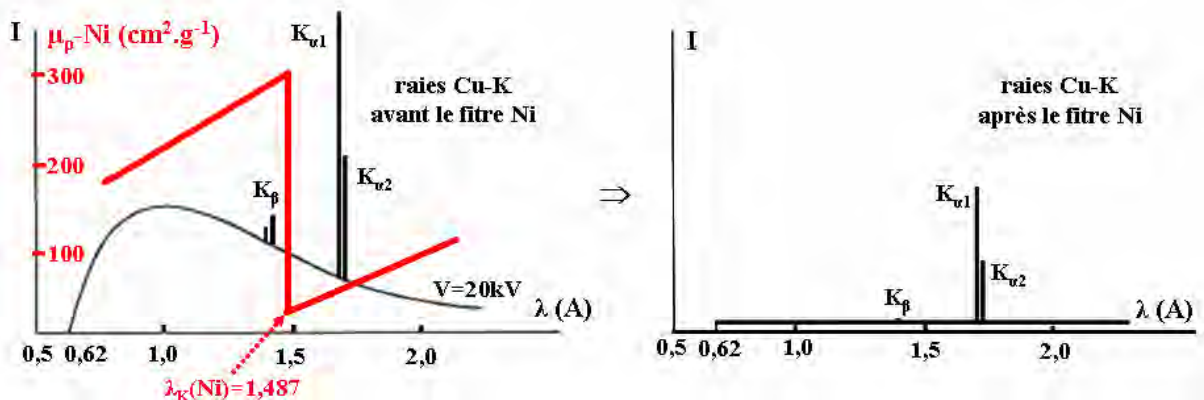


Figure III.6 : principe du filtrage de la raie Cu-K α par une pastille de Ni [33].

III.2. Diffraction des rayons X par une structure périodique.

- Toute structure cristalline présente des plans atomiques.
- Chaque famille de plans réticulaires est repérée par ses indices de Miller, notés (h k l)
- dans une famille de plans sont parallèles et équidistants de " d_{hkl} " (distance réticulaire).

III.2.1. Diffraction des rayons X par deux plans atomiques parallèles.

Quelles sont les conditions de diffraction ?

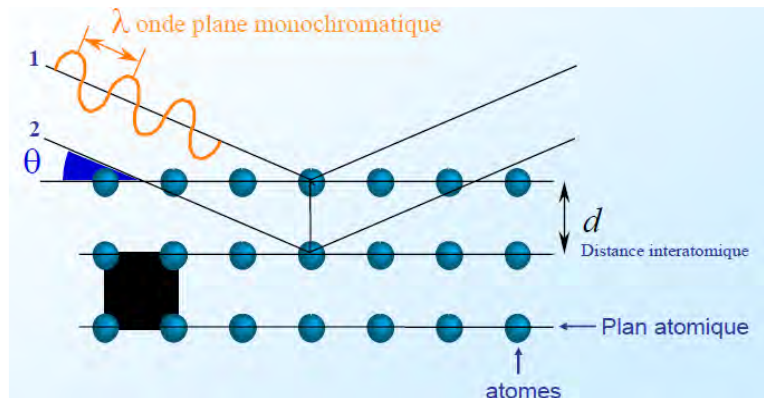


Figure III.7 : Diffraction des rayons X par des plans parallèles [32].

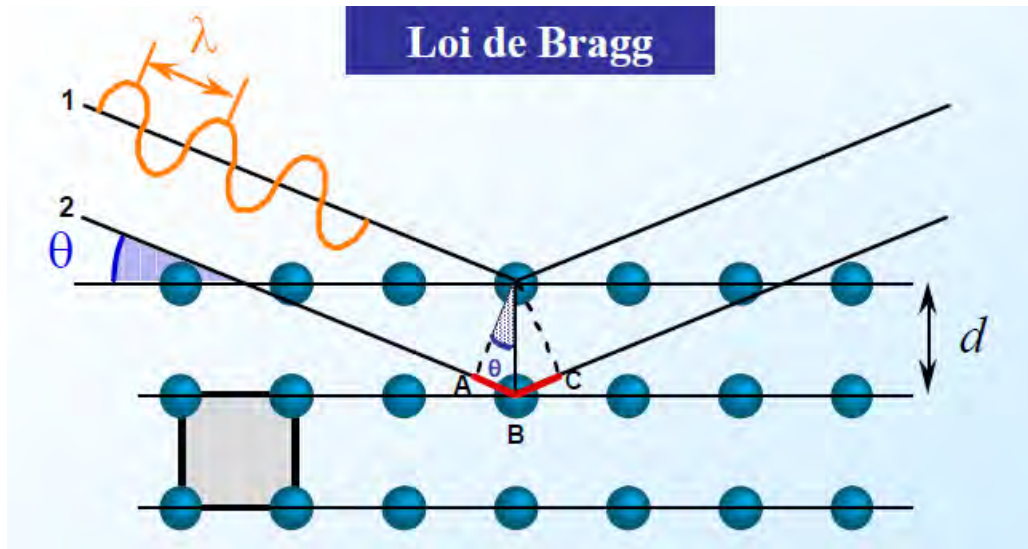
Loi de Bragg :

Figure III.8: loi de Bragg [32].

Les ondes 1 et 2 interfèrent constructivement (qu'elles donnent naissance à un pic de diffraction sur le détecteur) si la différence de chemin parcouru entre elles est $\delta = n\lambda$

Différence de chemin parcouru entre les ondes 1 et 2: $\delta = AB + BC = 2 AB$

$$\text{Or } AB = d \sin \theta$$

$$\text{Donc } \delta = 2 d \sin \theta$$

Interférences constructives si la différence de chemin parcouru = $n \lambda$

$$\text{Donc } n \cdot 2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (\text{Loi de Bragg})$$

Remarque:

L'"angle de Bragg" θ n'est pas l'angle d'incidence de l'optique, mais son complément.

III.2.2 Principe général de diffraction des rayons X par les poudres.

La poudre "idéale" est constituée par un très grand nombre de cristallites (monocristaux) à orientations aléatoires supposées parfaitement statistiques. Pour une famille de plans (hkl), il existe donc toujours parmi ces cristallites un certain nombre qui présentent au faisceau monochromatique de RX une incidence θ compatible avec la relation de Bragg : $2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n \lambda$.

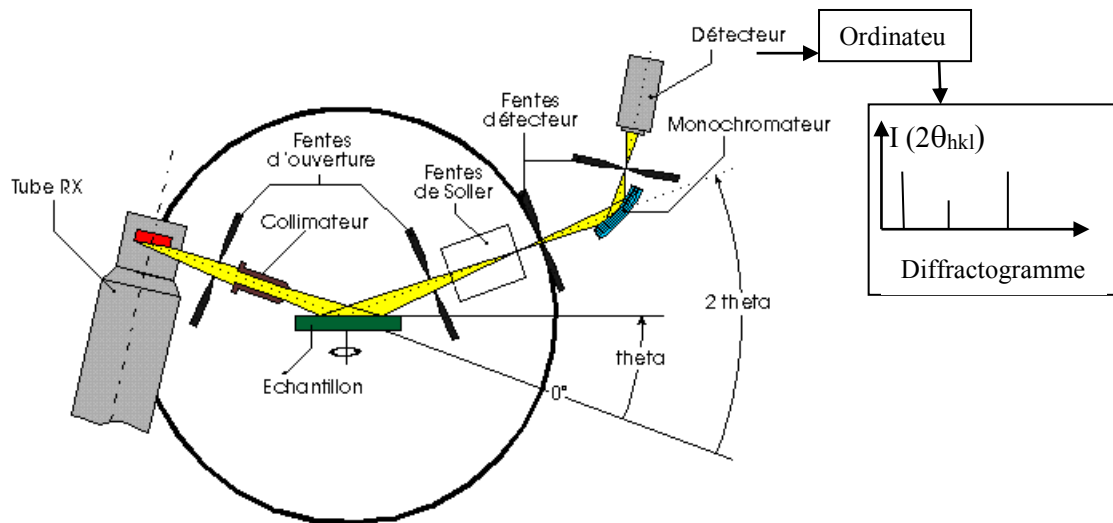


Figure III.9 : principe de diffraction des rayons X.

Un diffractogramme donne la variation de l'intensité des rayons X diffracté par une poudre en fonction d'angle de Bragg (θ), $I = f(2\theta)$.

III.2.3 Le fond continu.

Le fond continu est la résultante de deux contributions :

- **fond continu dû au dispositif expérimental** : essentiellement le "bruit de fond" de l'électronique de comptage et la diffusion par l'air et le milieu environnant.
- **fond continu dû à l'échantillon** : diffusion Compton, fluorescence X.....

Remarque pratique important : on peut aussi détecter la diffraction des rayons X de l'ordre $\lambda/2, \lambda/3, \lambda/4...$ appartient au fond continu en position θ_{hkl} qu'ils sont aussi vérifie l'équation de Bragg, mais ils ont des intensités faibles par rapport à celle de $\lambda - K\alpha_1$.

III.2.4 Quelques remarques sur le spectre de diffraction de poudres.

III.2.4.1 Remarque 1 : Monochromaticité de la source - le doublet $K\alpha_1 - K\alpha_2$.

La majorité des diffractomètres automatiques sont équipés soit d'un filtre β , soit d'un monochromateur qui ne permet pas une séparation du doublet $K\alpha_1 - K\alpha_2$. Dans ces cas, le diffractogramme observé est la superposition des deux diffractogrammes correspondants à $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$.

Exemple : DRX d'une poudre de Si, dans le cas de l'anticathode de cuivre.

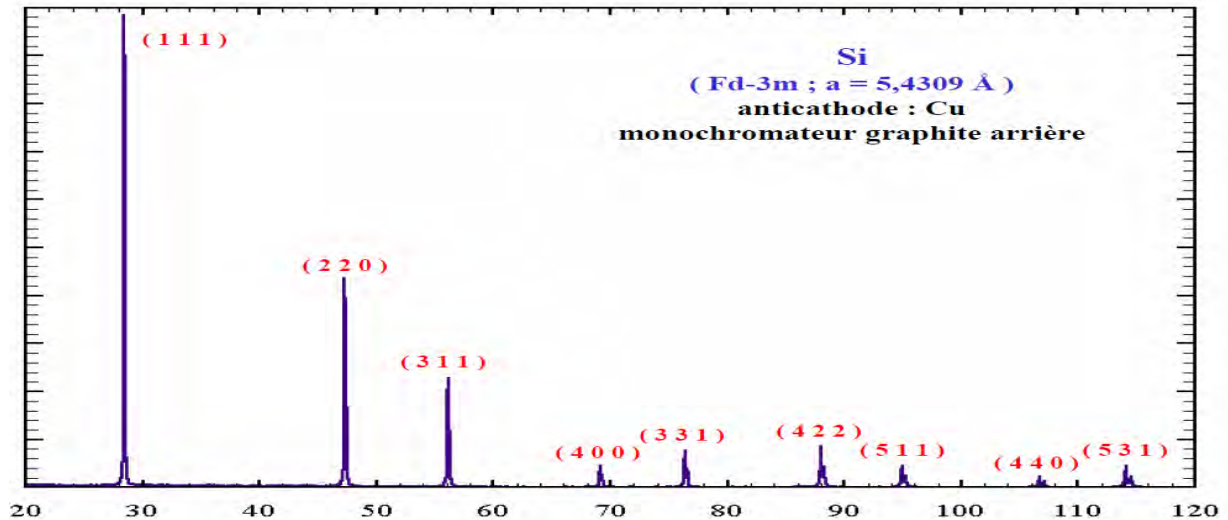


Figure III.10 : diffractogramme de poudre de Si [33].

- nous observons bien que le monochromateur graphite ne permet pas une séparation du doublet $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$ de l'anticathode de cuivre. Le diffractogramme observé est donc, en fait, la superposition des 2 diffractogrammes correspondants à $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$, ce dernier étant décalé dans le sens de l'augmentation 2θ ($\lambda_{K\alpha_1} < \lambda_{K\alpha_2}$) et avec une intensité environ moitié du précédent.

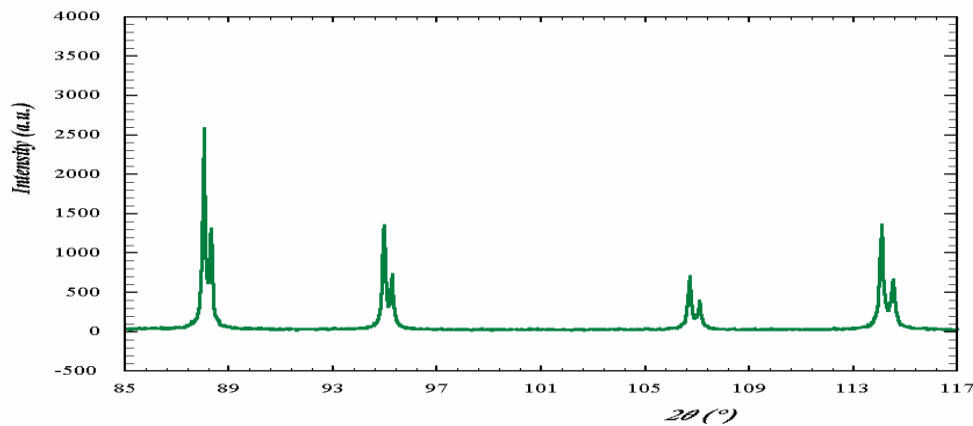


Figure III.11 : agrandissement de diffractogramme [33].

-Quand les raies sont fines, la "résolution du doublet" apparaît plus rapidement (avec la croissance de 2θ).

-En l'absence de résolution du doublet (les raies sont larges), l'application de la loi de Bragg doit être faite avec une longueur d'onde moyenne pondérée (pondération en fonction des intensités relatives).

Exemple pour Cu : $\lambda_{K\alpha} = (2\lambda_{K\alpha1} + \lambda_{K\alpha2})/3 = (2 \cdot 1,5406 + 1,5443)/3 \approx 1,54184 \text{ \AA}$ d'après le tableau (III.5)

raie	Intensité relative	Longueur d'onde \AA
$K\alpha_1$	100	1,5406
$K\alpha_2$	50	1,54439

Tableau III.5 : intensité et longueur d'onde des raies $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$ pour l'atome de cuivre.

III.2.4.2 Remarque 2 : Les positions des raies.

La loi de Bragg ($2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$) indique que les valeurs de (2θ) qui caractérisent les positions des raies dépendent:

- de la longueur d'onde λ utilisée,
- des paramètres $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ de la maille cristalline qui permettent d'exprimer " d_{hkl} ".

Expérimentalement il est inévitable d'observer des déplacements de raies $\Delta 2\theta = 2\theta_{\text{obs.}} - 2\theta_{\text{calc.}}$. Induits par de mauvais réglages du diffractomètre ou par des propriétés intrinsèques de l'échantillon, en particulier l'absorption.

Les sources de déplacements de raies les plus courantes en géométrie Bragg-Brentano sont les suivantes :

*-1. **Défaut de "zéro"** : un mauvais "zéro" du cercle goniométrique peut être simulé par l'introduction d'une constante correctrice algébrique $(\Delta 2\theta)_0$ [33].

*-2. **"Décentrement"** de l'échantillon plan : ceci intervient lorsque la surface plane de l'échantillon est anormalement déplacée d'une valeur algébrique " s " par rapport à l'axe du diffractomètre. Le déplacement des raies $\Delta 2\theta$ correspondant, fonction de θ , peut-être simulé avec l'expression [33] :

$$\Delta 2\theta \text{ (rad.)} = 2\theta_{\text{obs.}} - 2\theta_{\text{calc.}} = -(2 \cdot s \cdot \cos\theta) / R$$

axe "s" : origine sur l'axe du goniomètre, perpendiculaire à la surface plane de la poudre et orienté vers le fond du porte-échantillon.

R : rayon du goniomètre

*3. **"Transparence"** de l'échantillon plan : le **"plan moyen diffractant"** est toujours en dessous de la surface de l'échantillon. Sa position à l'intérieur de la poudre dépend du coefficient d'absorption linéaire " μ ". Le "déplacement $\Delta 2\theta$ de transparence" correspondant varie avec la valeur de θ . Dans les cas d'échantillons **"épais"** qui permettent de considérer le coefficient de transmission **"T"** constant en géométrie Bragg-Brentano, ce déplacement peut être simulé par l'expression suivante [33]:

$$\Delta 2\theta \text{ (rad.)} = 2\theta_{\text{obs.}} - 2\theta_{\text{calc.}} = -\sin(2\theta)/(2 \mu R).$$

III.2.4.3 Remarque 3 : Orientations préférentielles.

L'hypothèse fondamentale pour l'obtention de bonnes valeurs d'intensités relatives est une désorientation complètement aléatoire des cristallites les unes par rapport aux autres, les réflexions collectées sont celles des plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon.

Des orientations préférentielles des cristallites peuvent se produire (figure III-12) :

a- **quand il y a peu de produit** qui diffracte (petite quantité préparée ou produit très absorbant pour lequel seule une petite épaisseur diffracte).

b- **quand la préparation de l'échantillon favorise certaines orientations préférentielles**: plans de clivage, cristallites en "aiguilles" ou en "plaquettes"...

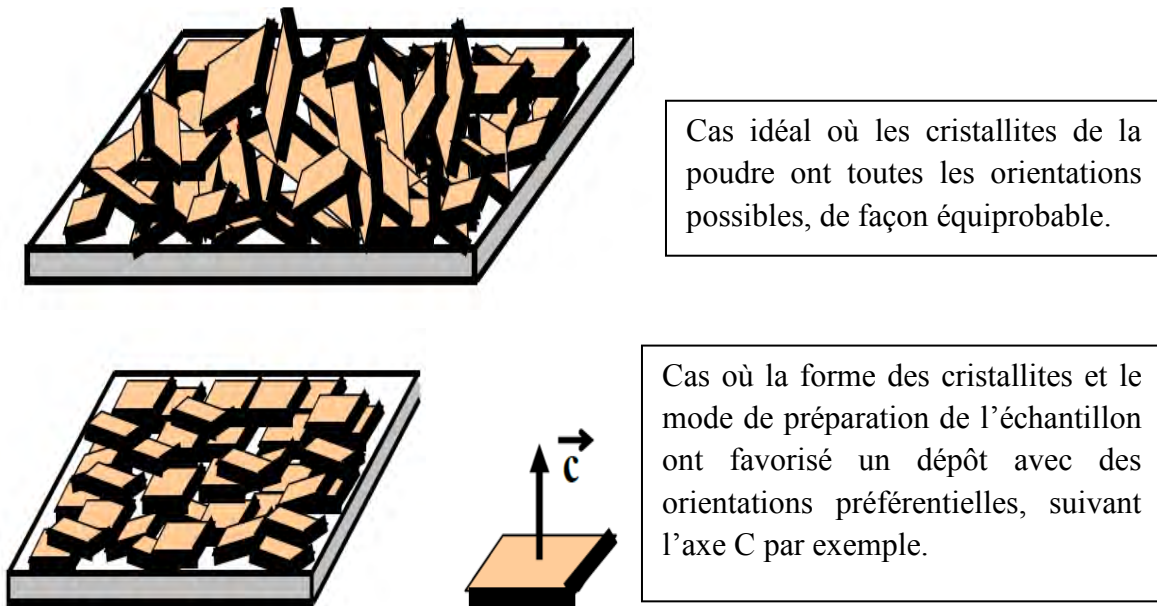
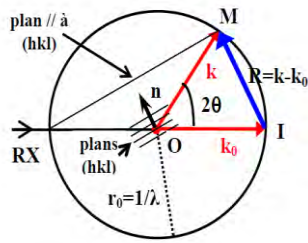


Figure III.12 : schéma représente les deux cas.

Si par exemple on est dans le deuxième cas les réflexions (00l) seront intenses (en valeurs relatives) par rapport aux autres réflexions.

Une distribution non aléatoire des orientations des grains donne lieu à des orientations préférentielles qui se manifestent par le renforcement de certaines familles de raies de diffraction.

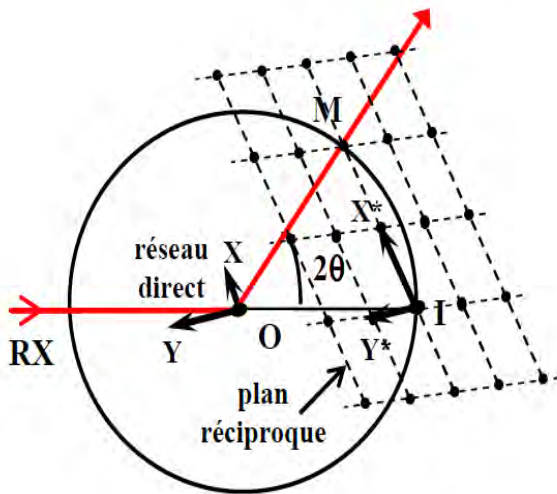
III.2.5 Sphère d'Ewald (Fig III.13).



Le cristal diffracteur est en O et il reçoit un rayonnement de vecteur d'onde k_0 .
 La "sphère d'Ewald" est la sphère (O, $r_0=1/\lambda$). Le rayon incident coupe la sphère en I.
OM correspondra à un rayon diffracté si le vecteur de diffusion $R = IM$ est un vecteur du réseau réciproque.

Figure III.13 : sphère d'Ewald.

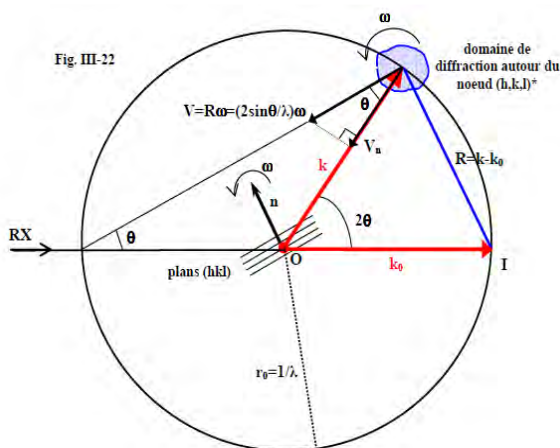
III.2.6 Construction d'Ewald (fig III.14).



Au centre O de la sphère on dessine le réseau direct associé au cristal. En I comme origine on dessine le réseau réciproque correspondant au réseau direct précédent. Si on fait tourner le monocristal en O, il s'en suit une rotation du réseau direct et la rotation correspondante du réseau réciproque. Chaque fois que dans ce mouvement un nœud M du réseau réciproque "perce" la sphère d'Ewald, IM est un vecteur diffusion et OM un rayon diffracté possible.

Figure III.14 : construction d'Ewald.

III.2.7 Domaine réciproque de diffraction.

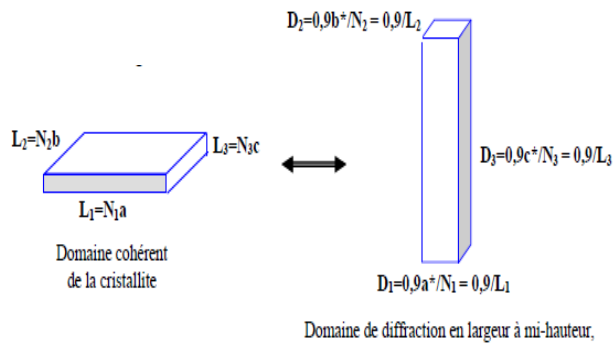


Pour des cristallites avec l'une ou deux ou trois de ses dimensions très petites, au lieu de considérer le nœud du réseau réciproque comme un point (M), on lui attribue un petit volume de l'espace réciproque (figure III-15).

 Ce petit volume est le **domaine réciproque de diffraction**

Figure III.15 : domaine réciproque de diffraction.

III.2.8 La taille des cristallites.

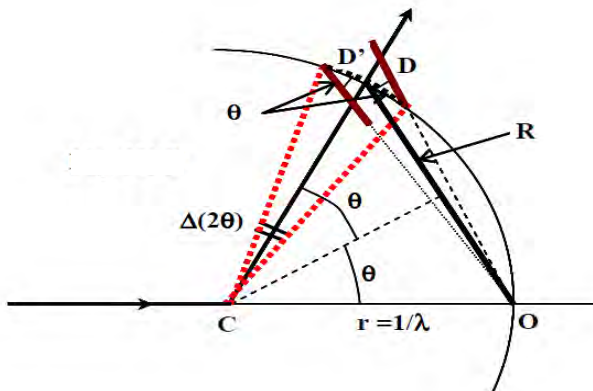


Les dimensions du domaine réciproque de diffraction à partir de la largeur à mi-hauteur de la fonction d'interférence sont : $0.9/L_1$; $0.9/L_2$; $0.9/L_3$ où L_1 ; L_2 et L_3 sont les dimensions du domaine cohérent du cristal.

Figure III.16 : dimension du domaine réciproque.

On remarque que les dimensions du domaine de diffraction sont inversement proportionnelles aux dimensions du cristal.

III.2.9 Formule de Scherrer :



D : est le domaine de diffraction $=0.9/L$.
 \hat{D} : est l'intersection de la sphère d'Ewald est le domaine de diffraction.
 \hat{D} : est un arc de sphère ($r=1/\lambda$) limité par l'angle $\Delta(2\theta)$. Alors leur longueur égale : $\hat{D} = \Delta(2\theta)_{rad} \times r$

$$= \frac{\Delta(2\theta)}{\lambda}$$

La relation entre \hat{D} et D c'est : $\hat{D} = \frac{D}{\cos \theta}$ [33].

D'où $\frac{D}{\cos \theta} = \frac{\Delta(2\theta)}{\lambda}$ et avec $D = \frac{0.9}{L}$

Donc : $\frac{0.9}{L \cos \theta} = \frac{\Delta(2\theta)}{\lambda}$ alors $L = \frac{0.9\lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta}$ on obtient la formule de Scherrer (III.2.)

L : étant la taille de la cristallite suivant la direction \vec{R} .

Le facteur 0.9 : (arrondi de 0.888) été obtenu à partir de la largeur à mi-hauteur de la fonction de modulation de l'intensité sur les nœuds du réseau réciproque.

θ : est l'angle de diffraction de Bragg.

$\Delta(2\theta)$: est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction ou FWHM(Full Width at Half Maximu).

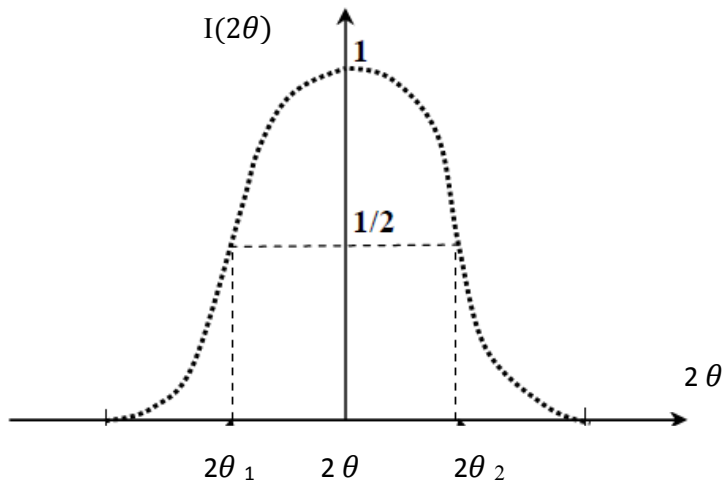


Figure III.17 : Largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction.

Chapitre IV

Partie 1 : Préparation des nano cristallites de ZnS et Élaboration du nano-composite le ZnS/PMMA.

Partie 2 : caractérisation structurale et optique (Absorption, Photoluminescence).

CHAPITRE IV.

Introduction

Ce chapitre est dédié à la partie expérimentale de ce mémoire consistant en une synthèse et une caractérisation des matériaux obtenus.

Dans la partie synthèse nous abordons dans les détails la méthode de synthèse utilisée pour la préparation des nano poudres suivi d'un traitement thermique en l'occurrence un recuit aux températures 450°C et 650°C pour analyser l'influence du recuit sur les propriétés structurales et optiques de ces poudres.

Dans un deuxième temps nous décrivons le processus développé pour préparer le matériau nanocomposite le ZnS /PMMA (poudre de ZnS dispersée dans une matrice le PMMA) sous forme de couches minces.

Ces matériaux réalisés sous forme de poudre (ZnS) et de couches minces (ZnS/PMMA) sont soumis aux diverses analyses pour leurs caractérisations respectives structurales par diffraction des rayons X et optiques par spectroscopie d'absorption et d'émission (photoluminescence) dans le domaine de l'UV-Visible .Nous terminons ce chapitre

Par une interprétation des résultats et une conclusion générale.

Partie 1 :

IV .1 Préparation de nano poudres de ZnS.

Introduction :

Les nanomatériaux font l'objet d'un grand intérêt et engouement parmi la communauté scientifique du fait de leurs propriétés physico chimiques qui trouvent des applications dans différents domaines de la communication, de l'électronique, l'optique, la photonique, l'optoélectronique et le domaine médical.

La qualité de ces nano-objets dépend énormément de leurs méthodes de synthèses.

IV .1.1 Synthèse de la poudre de ZnS.

On s'est proposé de préparer la poudre de ZnS en utilisant la méthode Sol-Gel, par précipitation, procédé réalisé sans aucune contrainte liée à l'environnement ni à la température ni à la pression atmosphérique c'est ce qu'on appelle procédé de chimie douce.

IV .1 .2 Principe de la méthode.

Dans la préparation de la poudre de ZnS on a choisi le précurseur le sulfure de sodium (Na_2S) (Aldrich pur à 99 %) sous forme de cristaux comme source de soufre et l'acétate l'acétate de zinc bi hydraté ($(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{-Zn-C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{O}$) (Aldrich pur à 99 %), en poudre comme source de zinc .Ces deux composants sont mélangés selon des proportions adéquates afin d'obtenir notre précipite suite à la préparation de deux solutions distinctes, comme suite :

- *solution 1* :

On fait dissoudre dans un Becher 0.25moles d'acétate de zinc bi hydraté dans 250ml d'eau distillée, cette solution est soumise à une agitation magnétique à vitesse constante à la température de 80°C pendant 20 minutes, pour obtenir une solution homogène.

- *solution 2* :

On prépare séparément une deuxième solution en utilisant le sulfure de sodium (Na_2S) avec les même proportions molaires que pour l'acétate soit (0.25moles) qu'on fait dissoudre dans 250ml d'eau distillée (stœchiométrie de ZnS est 1 :1) et la solution subit une agitation magnétique à température ambiante durant 20 minutes pour homogénéisation.

Ces deux solutions sont mélangés comme suite : On verse la solution 2 goutte à goutte dans la solution 1, l'ensemble est soumis à une agitation magnétique à température 80°C ,

Pour obtenir au final une solution homogène, qu'on laisse décanter .Une coloration blanche apparaît rapidement, justifiant la présence de particules ZnS, dispersées dans la solution. Les particules en suspension ont une faible stabilité et forment rapidement un précipité. A prés quelques heures, on observe la précipitation d'une matière blanche châtre au fond du Becher (Précipitation des germes de ZnS). Apres filtration du précipite à l'aide d'un

filtre de calibre $0.5\mu\text{m}$ on le laisse le précipité dans le Becher vieillir, pendant une semaine à l'air libre pour le faire sécher, histoire d'évacuer les solvants résiduels. On obtient alors une matière très rigide et compacte de couleur blanche châtre. On récupère cette matière dans le but d'obtenir une poudre poly cristalline.

On écrase cette matière à l'aide d'un mortier pour obtenir une poudre poly cristalline. Pour la suite des investigations, cette poudre poly cristalline est séparée en trois parties pour en faire des échantillons, afin d'étudier l'influence de la température de recuit sur la structure cristalline et la taille des grains qui la compose et son effet sur les propriétés optiques. On réalise les échantillons suivants :

- Echantillon 1 (S_0) poudre de ZnS à température ambiante (sans recuit).
- Echantillon 2 (S_1) : poudre de ZnS recuite à la température 450°C pendant une heure.
- Echantillon 3 (S_2) : poudre de ZnS recuite à la température 650°C pendant une heure.

IV.1.3 Préparation du nano composite ZnS /PMMA.

Les analyses optiques, nécessitent des échantillons sous forme de couches minces, pour répondre à cet impératif on fabrique un matériau composite à base de nano cristaux de ZnS dispersés dans une matrice optiquement transparente dans le domaine d'étude l'UV-Visible on opte pour le polymère le poly méthyle méthacrylate (PMMA), un polymère thermoplastique amorphe et transparent dans la frange d'émission et d'absorption du ZnS. Sa transmission de la lumière est de 92% , avec une température d'utilisation de 0°C à 100°C ; sa température de fusion est 114°C . Ce matériau est facile à préparer, il ne peut avoir aucune influence sur les propriétés structurales et optiques du ZnS. Pour réaliser des films minces de nanocomposite le ZnS /PMMA on doit réaliser passer par les étapes suivantes .`

IV.1.3.1 Préparation de la matrice de PMMA.

On fait dissoudre une quantité de masse 0.015 g de PMMA qui se trouve sous forme de granulés dans un Becher contenant 20 ml de THF (tétra hydro furane).Le THF est un solvant possédant un taux d'évaporation suffisamment élève et dont la température de fusion est

inférieure à celle du PMMA. Pour augmenter la vitesse de dissolution du PMMA, la solution contenant les deux composés est soumise à une agitation magnétique à la température de 50°C jusqu'à l'obtention d'une solution colloïdale homogène et de nature collante. On rajoute à cette solution une quantité de masse 0.015g de la poudre de ZnS initialement préparée, le mélange reste toujours sous agitation magnétique à la même température de 50°C. On laisse le mélange se reposer, pour assurer une séparation entre les cristallites lourdes et les cristallites légères sous l'effet de la gravitation. La partie supérieure du mélange contient les cristallites qui ont la taille la plus faible. Le mélange final est utilisé pour le dépôt.

IV.1.3.2 Elaboration des films minces de (ZnS/PMMA).

Pour réaliser des couches minces de notre nanocomposite le ZnS/PMMA. On utilise un substrat en verre transparent de dimensions (1.5cmx1.5cmx1.5mm) qui peut porter le dépôt à sa surface, cette surface ne doit pas comporter de défauts de planéité (rugosité). Pour la bonne adhérence du dépôt sur le substrat il faut éliminer toute trace de saleté qui gêne l'étalement homogène du matériau sur la surface du verre. Pour ce fait il faut effectuer les étapes de nettoyage et décontamination de la surface suivantes:

-Lavage au détergent avec une brosse douce pour éliminer la saleté.

-Rinçage à l'eau distillée.

-Dégraissage dans un bain d'acide pendant cinq minutes.

-Rinçage à l'eau distillée.

-Nettoyage dans un bain de chloroforme pendant dix minutes pour éliminer toute trace d'impuretés collées à la surface.

-Séchage à l'abri de la poussière pour éliminer toute trace d'humidité.

Après s'être acquitté de ces étapes de préparation du substrat, on passe alors au dépôt de la suspension colloïdale en utilisant le dépôt par centrifugation à l'aide d'une tournette appelée dans le jargon scientifique le procédé "spin coating". Qui consiste à étaler par la force centrifuge la solution déposée sur le substrat maintenu horizontalement, qu'on fait tourner autour d'un axe vertical avec une vitesse que nous choisissons, durant un temps t que nous fixons. Les paramètres temps et vitesse de rotation de la tournette dépendent de la nature

de la solution (viscosité...). La quantité de la solution du dépôt doit être posée le plus près possible de l'axe de rotation, la phase d'accélération provoque l'écoulement de la solution vers l'extérieur du substrat, la rotation à vitesse constante permet d'éjecter l'excès de la solution sous forme de gouttelettes et la diminution progressive de l'épaisseur du film. Plus la vitesse et le temps de rotation sont importants, plus l'épaisseur sera mince cette phase peut durer de quelques secondes à plusieurs minutes. Dans notre cas on fixe la vitesse de rotation de la tournette à 700tr /mn et le temps de rotation à 5 secondes La dernière étapes du dépôt consiste à un séchage à l'air libre ou à l'étuvage de la couche réalisée sur le verre pour évaporer les solvants résiduels. La figure IV illustre bien les différentes étapes du dépôt pour la réalisation de films minces.

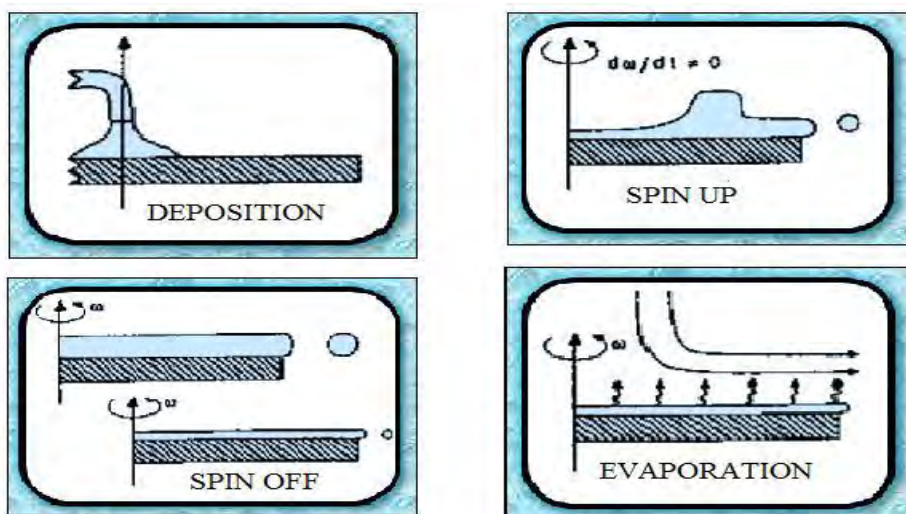


Figure IV-1 : les différentes étapes de la technique dite "spin coating"

Partie 2 : Caractérisations structurale et optique.

IV.2 Caractérisations structurale de la poudre de ZnS.

Introduction.

La méthode de caractérisation de la structure des nano poudres la plus efficace, reste la diffraction des rayons X. on a utilisé pour l'analyse de l'ensemble des nos échantillons un diffractomètre 'Bruker D8 Advance 'équipé d'une source $\text{Cu } K_{\alpha} = 1.54148\text{\AA}$.

Du fait de la taille nanométrique de la poudre étudiée, il est parfois très difficile d'interpréter les diffractogrammes obtenus [C'est le cas au quel on est confronte avec la poudre de ZnS préparée sans aucun recuit.

IV.2.1 Spectres de diffraction des rayons X de la poudre de ZnS.

La figure IV.2 reprente le spectre de de diffraction des rayons X de la poudre de ZnS qu' on a préparée et qui n'a subit aucun recuit.au regard du spectre de DRX on constate la presence de trois raies caracteristiques des nano poudres de ZnS situées aux angles de diffraction en deux theta 28.614° , 48.090° et 56.537° avec un profil pas trop resolu qu'on retrouve dans toutes les publications relatives aux nanopoudres de ZnS.

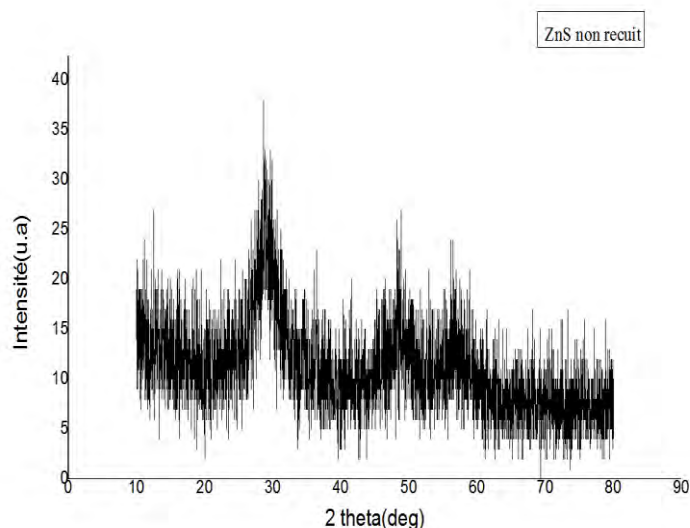


Figure IV.2 : Spectre de diffraction des rayons X par la poudre de ZnS préparée non recuite.

IV.2.2 Remarques et interprétations.

Nous regroupons dans le *tableau(IV.1)* les positions des différents plans de diffractions ainsi que leurs divers paramètres caractéristiques, déduits par comparaison avec des bases de données (JCPDS). Les trois pics de diffraction composant notre spectre de diffraction X correspondant uniquement au matériau le ZnS. Qui se trouvent en chevauchement avec deux fiches standards JCPDS du ZnS citées ci-dessous.

- La première fiche de la base de données JCPDS N° 391363 représente la structure wurtzite (hexagonale).
- La deuxième sous le numéro N° 010792 représente la structure zinc blende (cubique).

N	Résultats des DRX		Fiche N°391363 JCPDS (hexagonal)				Fiche JCPDS N°010792 (cubique)			
	2 θ	Intensité relative au 1 ^{er} pic	2 θ	Intensité	décalage 2 θ	(hkl)	2 θ	intensité	décalage 2 θ	(hkl)
1	28.614	100	28.611	100	+0.003deg	(008)	28.611	82	+0.003	(111)
2	48.090	68	47.769	82	+0.321 deg	(110)	47.610	100	-0.480	(220)
3	56.533	60	56.604	67	-0.067deg	(118)	56.453	78	-0.098	(311)

Tableau IV.1 : Paramètres des plans de diffraction des rayons X par la poudre de ZnS préparée.

Par comparaison avec la base de données JCPDS, On remarque bien sur ce tableau que les trois pics sont très proches et sont communs aux deux fiches JCPDS N° 391363 et N° 010792. En peut donc déduire de cette observation que le matériau ne peut être que le ZnS. Le décalage des pics (signe + décalage à droite, signe – décalage à gauche) est très faible par rapport aux deux fiches (fiche1 et 2), ceci peut être dû aux contraintes dans le rése551au.

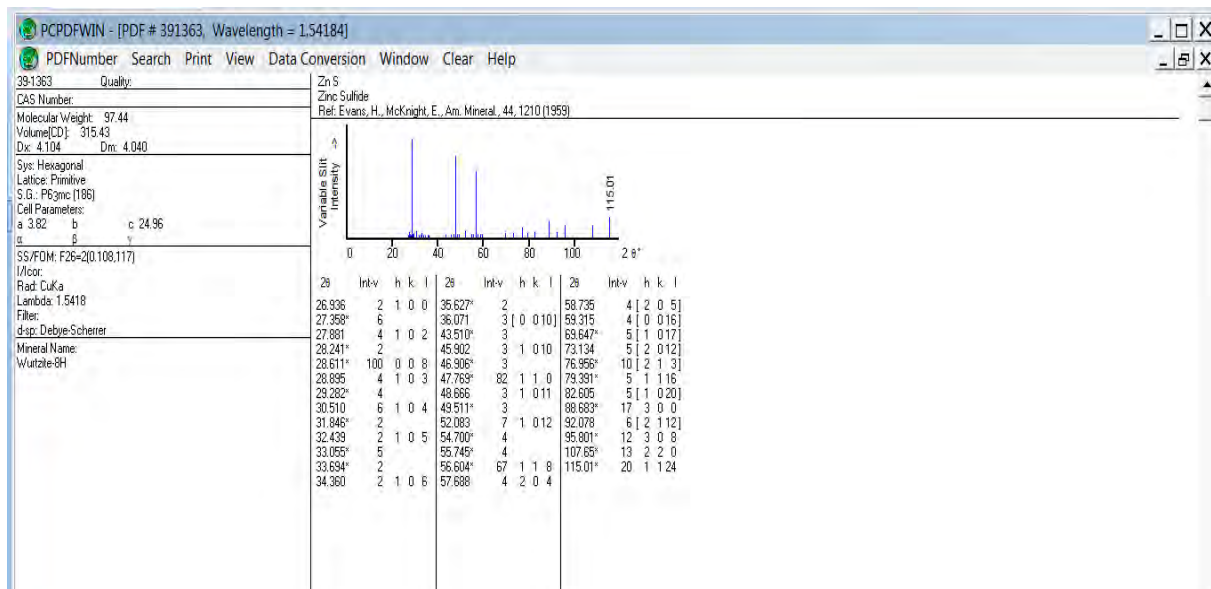


Figure IV.3 : fiche1 N° 391363 du ZnS, structure hexagonale.

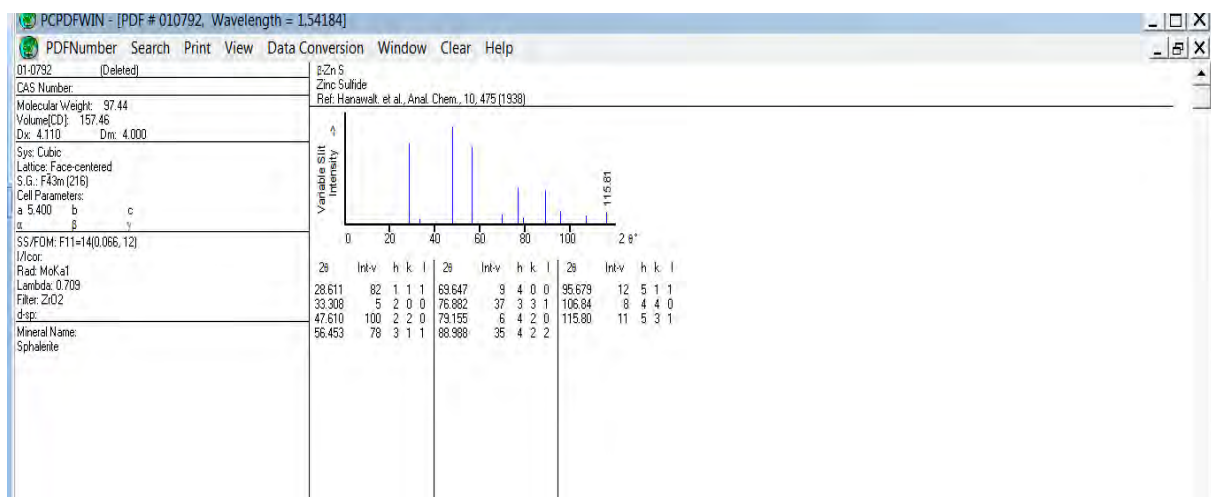


Figure IV.4 : fiche2 N° 010792 du ZnS , structure cubique.

IV.2.3 La différence entre les deux fiches (JCPDS).

La différence entre les deux fiches se situe aux niveaux des positions des pics de faible intensité, et comme le spectre de DRX obtenu est mal résolu du fait de la petite taille des cristallites qu'on peut estimer à ($R=2.04nm$), aussi la présence d'un faible nombre de défauts d'empilement diminue fortement leur intensité.

Puisque un faible défaut d'empilement d'atomes devient important et peut intervenir sur le phénomène d'interférence constructive et destructive des RX diffusés par les plans atomiques. Donc il influe fortement sur l'intensité (diminution de l'intensité de tous les pics). Ce qui justifie l'absence de pics à faible intensité sur le spectre de la poudre de ZnS ainsi préparée. L'absence des pics à faible intensité rend la distinction entre les deux structures par DRX wurtzite (hexagonale) et zinc blende (cubique) très difficile.

IV.2.4 Estimation de la taille des cristallites du ZnS.

Pour estimer et calculer la taille des cristallites de ZnS à partir du spectre de diffraction des rayons X, la relation de Scherrer est la plus appropriée dans ce cas de figure.

Selon la formule de Scherrer, on aura :

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

Où D représente le diamètre de la cristallite.

λ : Représente la longueur d'onde de radiation, ($\lambda_{CuK\alpha} = 1.54148\text{\AA}$.)

$\Delta(2\theta)$: la largeur à mi hauteur du pic de diffraction exprimé en radians (FWHM).

θ : Étant l'angle de Bragg.

A partir des paramètres connus nous avons simplifiés pour plus de facilité dans le calcul de la taille en exprimant la relation de Scherrer (III.2) par

$$D=2R=7.860 \frac{1}{\Delta 2\theta(deg)\cos\theta} \quad (nm). \quad (IV.1)$$

08/05/2014 11:13:11

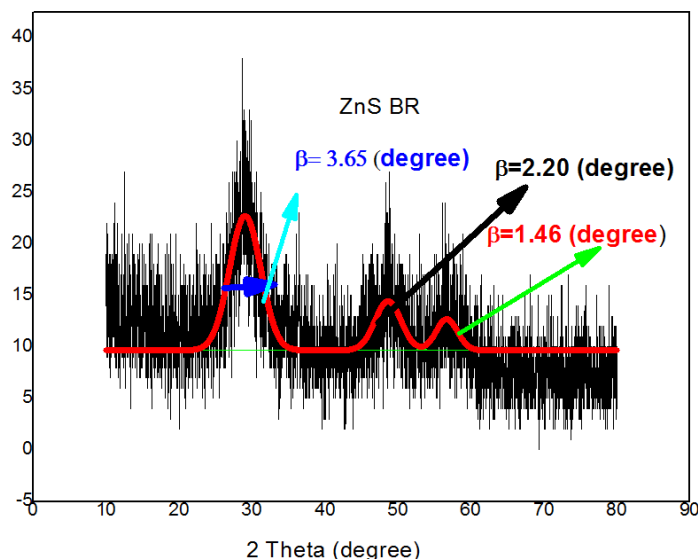


Figure IV.5 : Spectre de diffraction des rayons X par la poudre de ZnS préparée non recuite.

Moyennant l'équation de Scherrer et les valeurs des positions des pics relatifs aux plans de diffractions de la poudre de ZnS et des valeurs de la largeur a mi hauteur des ces mêmes pics de diffraction (FWHM) pour les trois pics nous résumons les valeurs calculées dans le tableau (IV.2) suivant :

N° pics	θ_{hkl} (deg)	$\Delta 2\theta$ (deg)	D=2R (nm)	moyen
1	14.305	3.65	2.222	D=4.08nm R=2.04nm
2	24.045	2.20	3.912	
3	28.165	1.46	6.106	

Tableau IV.2 : estimation des tailles des cristallites de ZnS.

Le diamètre moyen des cristallites de ZnS non recuites élaborées par la méthode décrite précédemment est égal à 4.08 nm. Nous pouvons alors conclure que la poudre de ZnS ainsi préparée est constituée de cristallites de taille nanométrique, dans la suite du mémoire on parlera de nano cristallites ou de nano cristaux.

IV.2.5 Structure des nano cristallites de ZnS ?

Pour le ZnS massif, la structure zinc blende (cubique) est la plus favorable et la plus stable à basse température. Alors que la structure hexagonale type wurtzite est la plus stable à haute température. Mais il est possible, d'obtenir indifféremment les deux structures pour les nano cristallites de ZnS.

Le paramètre suivant l'axe C de la maille dans le cas de la structure hexagonale wurtzite du ZnS est $C = 24.96 \text{ \AA} = 2.496 \text{ nm}$ selon la fiche N°391363. Si on réfléchit bien, on trouve que la hauteur de deux mailles superposées suivant l'axe C est supérieure à la taille du grain ($2C = 4.992 \text{ nm} - D = 4.08 \text{ nm}$) ce qui est contradictoire.

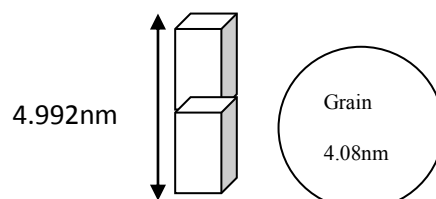


Figure IV.6 : comparaison de la taille du grain avec deux mailles.

Alors dans ce cas de figure, la structure ne peut être que cubique de type zinc blende avec un paramètre de maille $a = 5.400 \text{ \AA}$.

Remarques : Ces différences de structure entre la structure cubique zinc blende et hexagonale type wurtzite pour les nano poudres de ZnS modifient la symétrie du nano cristal et influent donc sur la dégénérescence de ses niveaux d'énergie [34]. Plus important encore, l'énergie de la bande interdite peut être différente selon la structure : à température ambiante, l'énergie de gap du ZnS wurtzite est de 3.7 eV alors qu'elle est de 3.6 eV pour la structure zinc-blende [34].

IV.2.6 L'indexation des plans de diffraction:

L'indexation des pics selon le fiche 2 sous le numéro N°010792. Nous permet d'identifier les plans de diffraction (111), (220) et (311) aux positions de diffraction respectives $2\theta = 28.611^\circ$, 47.610° et 56.453° .

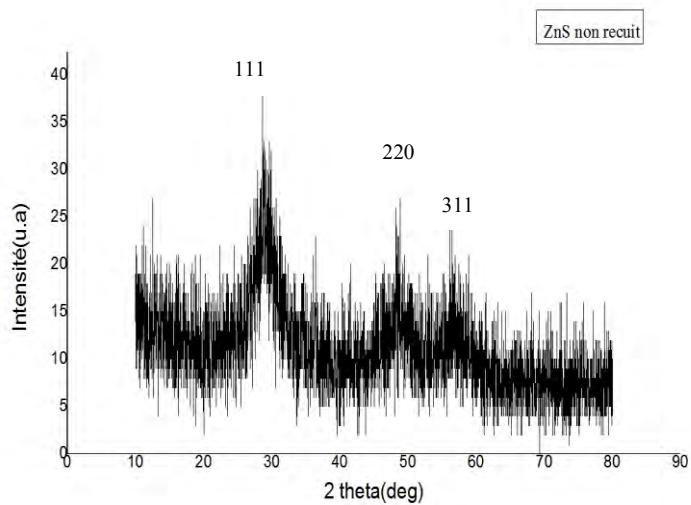


Figure IV.7 : positions des plans de diffraction des nanocrystallites de ZnS.

IV.3 Caractérisation structurale de poudre de ZnS préparée recuite à température 450°C pendant une heure.

Introduction

Pour remédier à cette ambiguïté dans la détermination de la structure des nano poudres de ZnS on eu recours au traitement thermique, un recuit aux différentes températures de 450°C et 650 °C. Le traitement thermique permet, de purifier le matériau des solvants utilisés dans sa préparation, de le solidifier et de le densifier. Ce traitement thermique nous permet également de voir l'influence de la température sur la taille des cristallites, le changement ou non de la structure, l'apparition ou non d'une nouvelle phase et aussi de voir l'effet de l'oxydation sur les nano cristallites à haute température (l'oxygène est présent dans l'air 20 %)

IV.3.1 Recuit des nano poudres de ZnS à la température de 450°C.

Une certaine quantité de nano poudres de ZnS qu'on a préparée antérieurement par la méthode sol gel et séchée à l'air pendant une semaine est mise dans un four à moufle avec un chauffage graduel qu'on a fixé pour atteindre la température de $T=450^{\circ}\text{C}$ en une heure de temps sous pression atmosphérique. Après ce traitement thermique les nano poudres sont retirées à froid du four et préparées être analysées par DRX.

IV.3.2 Diffraction des rayons X des nano poudres de ZnS recuites à 450°C.

Le profil des raies relatives au spectre de diffraction des rayons x des nano poudres de ZnS après le recuit à 450°C est représenté dans la figure IV.8

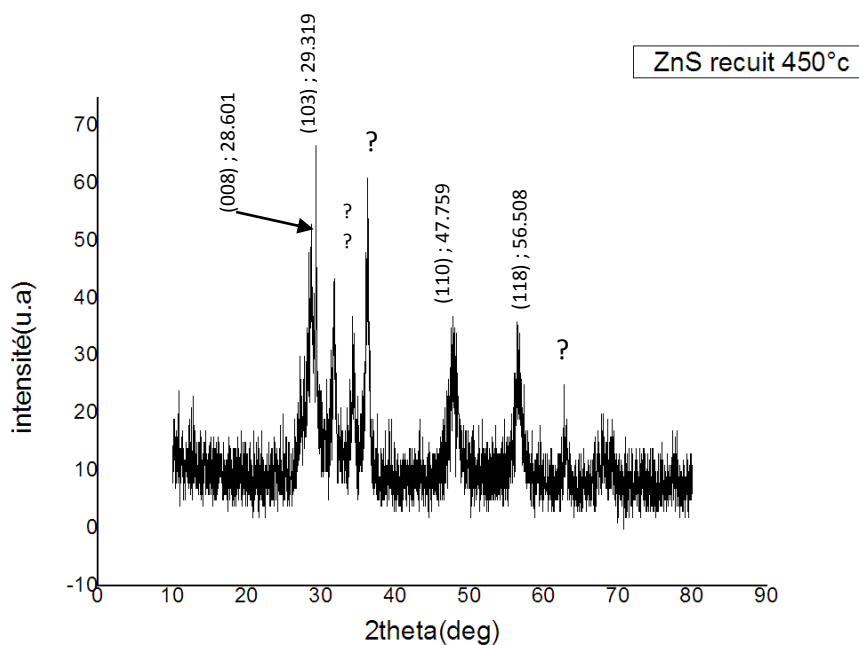


Figure IV.8. *Diffractogramme des rayons X de poudre de ZnS recuite à 450°C.*

Ce qui ressort de la première observation de ce spectre est la présence de nouveaux pics de diffraction, ce qui peut correspondre à une recristallisation du composé ou à un changement de phase du composé causé essentiellement par l'effet de la température.

IV.3.3 Remarques et interprétation :

Les quatre pics situés aux positions de diffractions : $2\theta = 28.601^\circ$; 29.319° ; 47.751° et 56.508° correspondent à la phase ZnS d'après le fichier JCPDS N° :72-0163 ci-dessous de structure hexagonale Wurtzite (Wurtzite 8H).

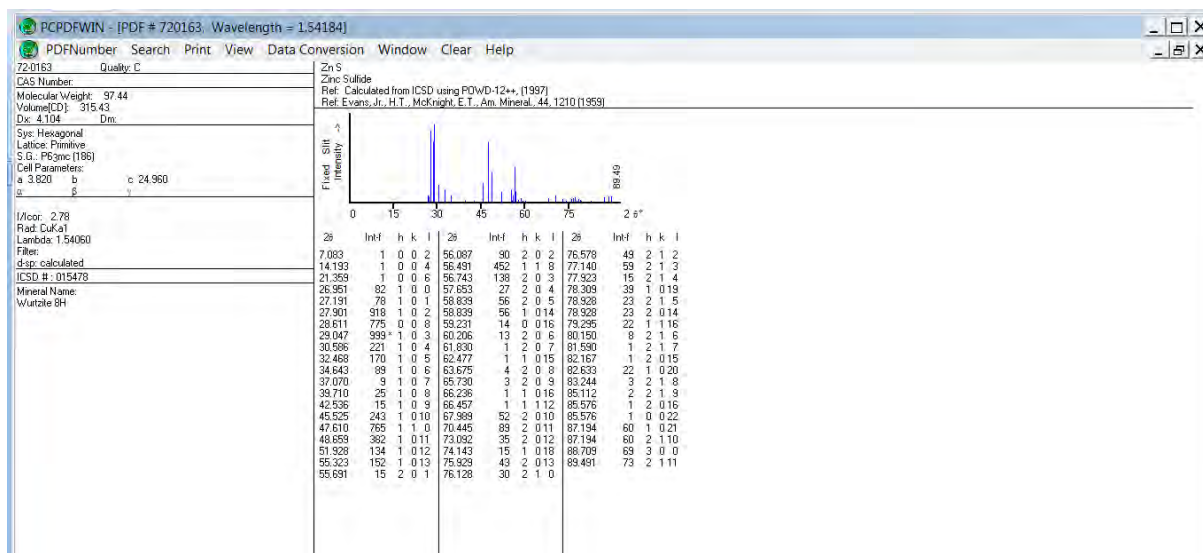


Figure IV.9 : Diffractogramme X de ZnS extrait du fichier JCPDS N° 720163.

IV.3.4 Indexation des plans de diffraction de la phase ZnS.

L'indexation des plans de diffraction selon la fiche JCPDS relative au composé le ZnS sous le numéro N° 720163 est résumée dans le tableau IV.3 suivant :

Résultats DRX			Fiche JCPDS N°720163		Différence 2θ	Indexation (hkl)
N°	2θ deg	Intensité relative au 2 ^{ème} pic	2θ	intensité		
1	28.601	74	28.611	77.50	-0.01	(008)
2	29.319	100	29.04	99.9	+0.272	(103)
3	47.759	56.18	47.610	76.5	+0.149	(110)
4	56.508	54.25	56.491	45.2	+0.017	(118)

Tableau IV.3. Indexation des plans de diffraction.

On remarque que :

- Le 1^{er} pic et le 4^{ème} coïncident presque avec les pics de la fiche.
- Le pic 2 et 3 sont légèrement décalés vers la droite, ce décalage est causé par des contraintes.

IV.3.5 Estimation de la taille des cristallites de ZnS.

Selon la formule de Scherrer (III.2):
$$D = \frac{0.89}{\Delta 2\theta(\text{rad})\cos\theta} \lambda,$$

A partir du spectre de diffraction des rayons X relatif au ZnS préparé et recuit à la température de 450 °C pendant une heure à la pression atmosphérique. On obtient les valeurs qui sont regroupées dans le tableau IV.4 suivant.

N° pics	θ_{hkl} (deg)	$\Delta 2\theta$ (deg)	D=2R (nm)	moyen
(008)	14.300	0.601	13.50	D=12.08nm R=6.04nm
(110)	23.879	0.712	12.07	
(118)	28.245	0.834	10.69	

Tableau IV.4 : estimation des tailles des cristallites de ZnS

Après le recuit à la température de 450°C pendant une heure de temps à la pression atmosphérique, on observe un changement de structure des nano cristallites de ZnS on passe de la structure cubique vers la structure hexagonale type wurtzite, avec une augmentation de taille ($D_0=4.08$.nm. $D_{450}= 12.08$ nm) et l'apparition d'un nouveau composé du fait de la présence des pics non indexés aux positions de diffraction $2\theta= 31.78^\circ$; 34.24° ; 36.30° ; 62.74° . Ces positions de diffractions ne correspondent à aucun plan de diffraction de la base de données JCPDS des différentes structures de ZnS. Ce résultat nous permet d'affirmer que la poudre obtenue après le recuit à 450 °C n'est pas le ZnS pur.

Comme le recuit se fait à l'air alors probablement qu'un certain nombre non négligeable d'atomes de soufre sont remplacés par des atomes d'oxygène pendant le recuit. Et on s'achemine vers une nouvelle phase et un nouveau composé, les pics non indexés correspondent au matériau le ZnO.

Par comparaison avec des bases données (JCPDS). Les pics non indexés sur la figure IV.8 du spectre de diffraction des rayons X, correspondant uniquement au matériau le ZnO (fiche N°891397). Ce qui confirme effectivement l'existence dans la poudre de la phase ZnO cristallisée pendant le recuit à la température de 450 °C.

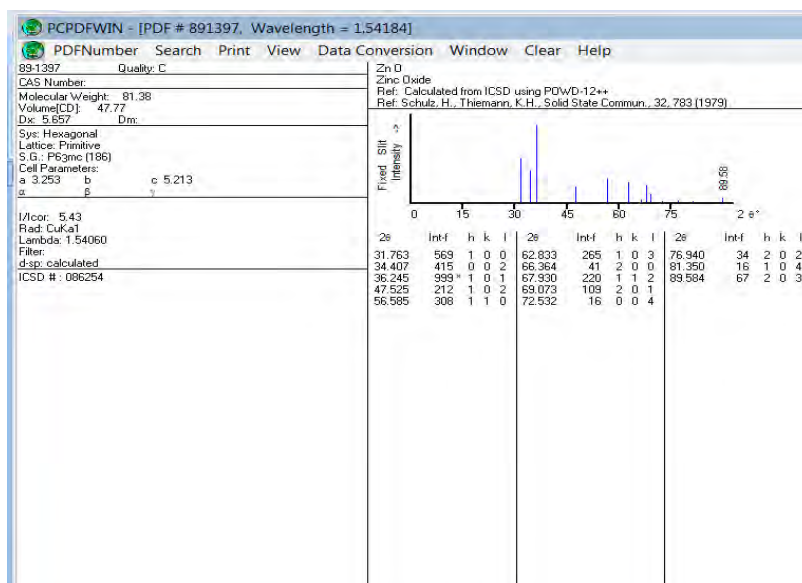


Figure IV.10 : Diffractogramme de ZnO N°891397 extrait du fichier JCPDS.

IV.3.6 Indexation des plans diffractés de la phase ZnO.

L’indexation des plans de diffraction d’après la base de données (JCPDS) N°891397, relative au composé le ZnO est résumée dans le tableau IV.5 suivant :

Résultats DRX			Fiche JCPDS N°891397			
plans	2 θ (deg)	Intensité relative au 3 ^{ème} pic	2 θ (deg)	intensité	Différence 2 θ en deg	Les indices de Miller
1	31.799	74.13	31.763	56.9	+0.036	(100)
2	34.261	60.77	34.407	41.5	-0.146	(002)
3	36.251	100	36.245	99.9	+0.006	(101)

Tableau IV.5 indexation des plans de diffractions de la phase ZnO.

On remarque aussi que le pic le plus intense (3^{ème}pic) est presque non décalé.

IV.3.7 Estimation de la taille des cristallites de ZnO.

Selon la formule de Scherrer (III.2):
$$D = \frac{0.89}{\Delta 2\theta(\text{rad})\cos\theta} \lambda$$

A partir du spectre de diffractions des rayons X relatif à la phase ZnO on obtient les valeurs des différents paramètres de diffraction des rayons X que nous regroupons dans le tableau IV.6 suivant :

N° pics	θ_{hkl} (deg)	$\Delta 2\theta$ (deg)	D=2R (nm)	moyen
(100)	15.899	0.561	14.56	D=12.48nm R=6.24nm
(002)	17.130	0.694	11.85	
(101)	18.125	0.748	11.05	

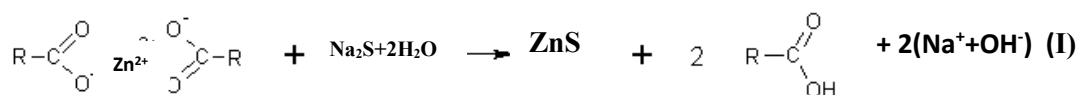
Tableau IV.6 : estimation des tailles des cristallites de ZnO.

On remarque bien que la taille des grains de ZnO est nano métrique, avec une structure hexagonale.

IV.3.8 La question qui se pose, quelle est la source du ZnO ?

IV.3.8.1 Hypothèse 1 : Réaction parasite.

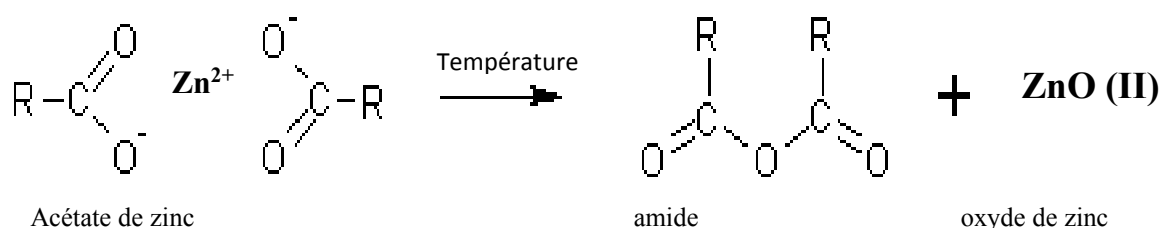
La formation de ZnS à partir de l'acétate de zinc et de sulfure de sodium s'effectue selon l'équation suivante :



Où R est un radical carbonique (C₂H₃, alsine).

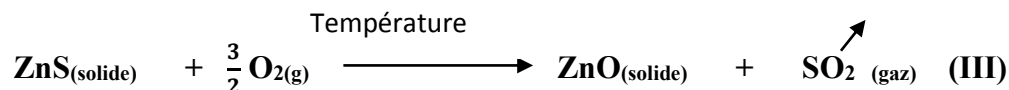
C₂H₃O₂-Zn-C₂H₃O₂ : est la formule chimique de l'acétate de zinc.

L'acétate de zinc se décompose thermiquement pour donner un oxyde de zinc ZnO. On peut décrire ce processus de décomposition selon l'équation chimique suivante [19] :



IV.3.8.2 Hypothèse 2 : Phénomène d'oxydation.

Le ZnS est un sulfure métallique qui peut présenter un phénomène d'oxydation. Selon l'équation chimique suivante:



IV.4 Caractérisation structurale de la poudre de ZnS préparée, recuite à la température de 650° C.

IV.4.1 Diffraction des rayons X de la poudre de ZnS recuite à 650°C.

On reprend le même processus de recuit à la température de 650°C durant une heure de temps ,pour le même matériau le ZnS en poudre. Cette poudre après le recuit est analysés par la DRX ,le spectre de diffraction obtenu dans les mêmes conditions est illustré par la figure IV.7

La figure suivante (figIV.7) représente les différents plans de diffraction des rayons X de la poudre de ZnS recuite à la température de 650°C.

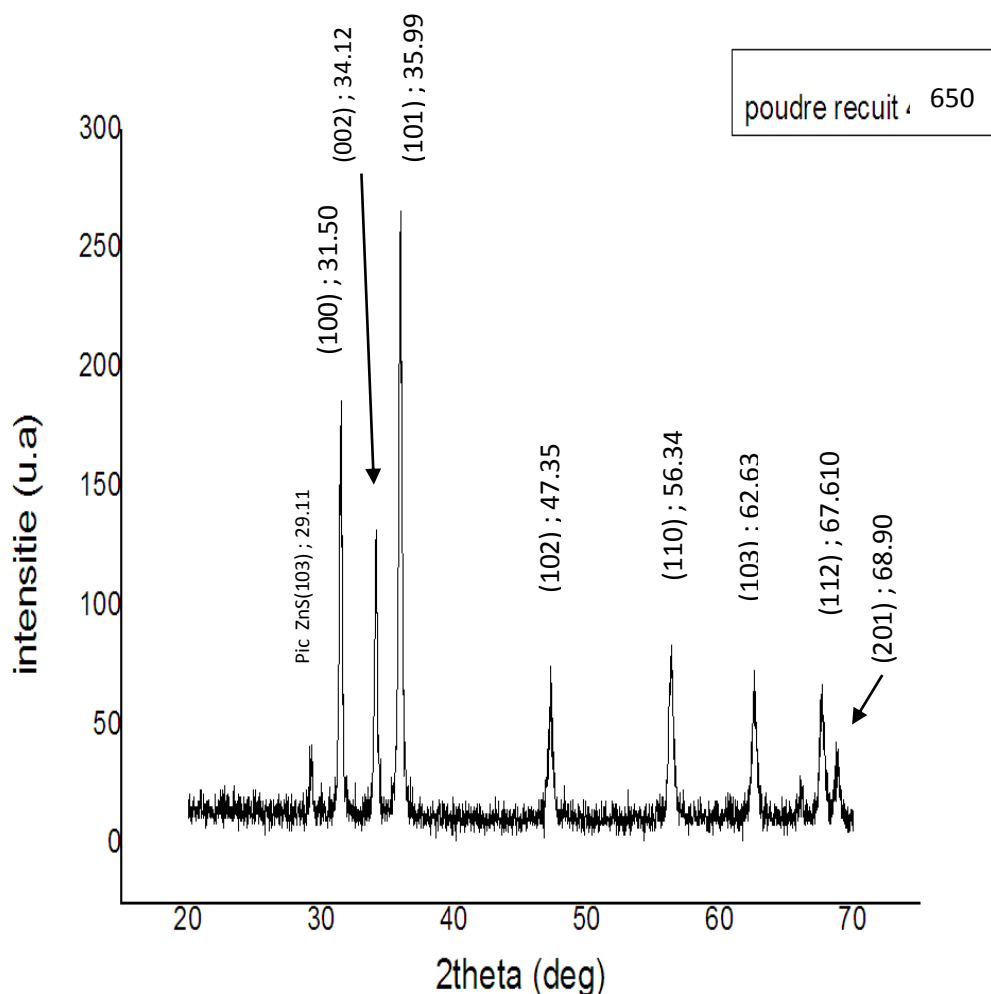


Figure IV.7 : diffraction des rayons X par la poudre de ZnS recuite à T=650°C/1h.

A la vue de ce spectre la première lecture que nous pouvons faire que les pics relatifs aux plans de diffractions sont mieux résolus et plus fins, nous pouvons conclure que le recuit à 650° C a permis une recristallisation et une croissance des nano poudres et que le matériau se stabilise et change de phase pour devenir le ZnO.

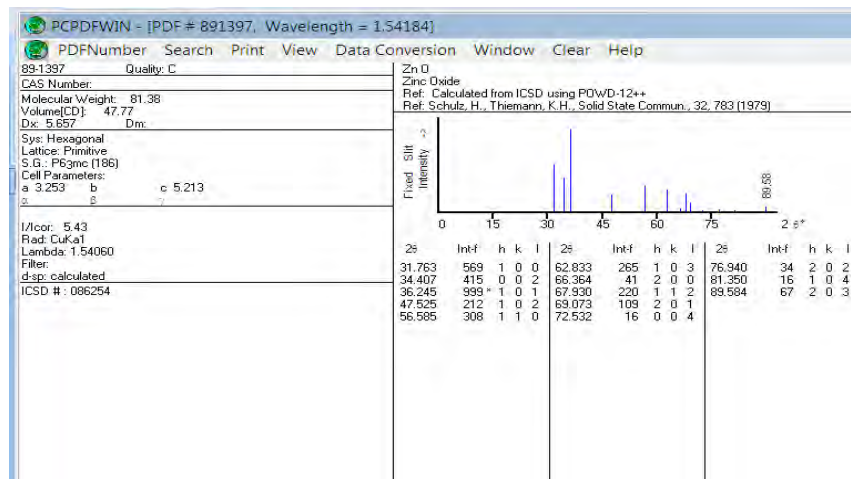


Fig V.8 : Diffractogramme X de ZnO N° 891397, extrait du fichier JCPDS.

IV.4.2 Indexation des plans de diffraction du ZnO.

Nous avons repris dans le tableau IV.7 les paramètres correspondants aux différents plans de diffractions relatifs au composé le ZnO avec une structure hexagonale selon la fiche N° 891397, de la base de données JCPDS.

Ces valeurs regroupées dans le tableau IV.7 sont comparées avec les résultats de la diffraction des rayons X de notre composé la poudre de ZnS recuite à la température de 650°C représentés par le spectre de diffraction de la figure IV.7 .De cette comparaison nous déduisons que tous les plans de diffractions de ce composé correspondent tous au ZnO ,

à l'exception du premier pic situé à la position de diffraction de 2θ ce pic de très faible intensité correspond donc au composé le ZnS (voir fiche JPCDS N°891397) . On remarque que tous les pics sont décalés vers la gauche dans l'intervalle $[-0,173 ; -0,320]$ sont dus aux contraintes induisant une augmentation des paramètres de maille a et c.

résultats		Fiche JCPDS N°891397 du ZnO			
N°: de plan	2 θ (deg)	2 θ (deg)	Intensité	Différence 2 θ (deg)	Indice de Miller (hkl)
1	31.50	31.763	56.9	-0.263	100
2	34.12	34.407	41.5	-0.287	002
3	35.99	36.245	99.9	-0.255	101
4	47.35	47.525	21.2	-0.175	102
5	56.34	56.585	30.8	-0.245	110
6	62.63	62.833	26.5	-0.203	103
7	67.61	67.930	220	-0.320	112
8	68.90	69.073	10.9	-0.173	201

Tableau IV.7 paramètres relatifs aux plans de diffractions des rayons X du ZnO

IV.4.3 Estimation de la taille des cristallites de ZnO.

A partir du spectre de diffraction de la figure IV.7 relatif au composé le ZnO, en prenant les trois premiers pics relatifs aux plans de diffraction les plus intenses et moyennant l'équation de Scherer. La taille moyenne des cristallites dans cette phase correspondant au ZnO est de $D = 31.26 \text{ nm}$ donnant un rayon moyen de $R = 15.63 \text{ nm}$ (tableau IV.8).

La taille des cristallites est de l'ordre de 31.26 nm le confinement quantique est faible car le rayon de l'exciton dans le ZnO est de quelques nanomètres il est très inférieur à la taille des cristallites.

(hkl)	θ_{hkl} (deg)	$2\theta_2$ (deg)	$2\theta_1$ (deg)	$\Delta 2\theta$ (deg)	$D=2R$ (nm)	moyen
100	15.75	31.589	31.347	0.242	33.74	D=31.26nm R=15.63nm
002	17.06	34.233	33.97	0.263	31.26	
101	17.99	36.093	35.806	0.287	28.79	

La taille des cristallites est de l'ordre de 31.26 nm le confinement quantique est faible car le rayon de l'exciton dans le ZnO est de quelque nanomètres, il est très inférieur à la taille des cristallites.

IV.4.4 Interprétations des résultats:

La formation des cristallites de ZnO est réalisée dans la solution avant le recuit, comme la température du chauffage de la solution est faible (50 °C), la probabilité de la réaction parasite devient très faible.

Si des cristallites de ZnO existent vraiment dans la poudre avant le recuit leur quantité est très faible (probabilité de la réaction parasite faible) par rapport au ZnS, ces cristallites de ZnO sont amorphes non encore cristallisées (les pics de ZnO n'apparaissent pas sur le diffractogramme des poudres non recuites). Pendant le recuit à 450°C/1h les cristallites de ZnO cristallisent dans la structure hexagonale (l'apparition des pics ZnO et ZnS).

Cette hypothèse n'explique pas l'absence totale de ZnS après le recuit à 650°C/1h. Sauf si en tenant compte du phénomène de sublimation totale de ZnS. Mais la sublimation totale du ZnS diminue fortement la quantité de la poudre mise dans le four (sauf s'il reste une faible quantité de ZnO). Ce cas nous l'avons pas observé dans notre expérience !

On peut déduire que le phénomène de l'oxydation de ZnS est la plus dominante pendant le recuit en présence d'O₂. C'est ce phénomène qui justifie l'absence du ZnS ce qui est en bon accord avec l'expérience.

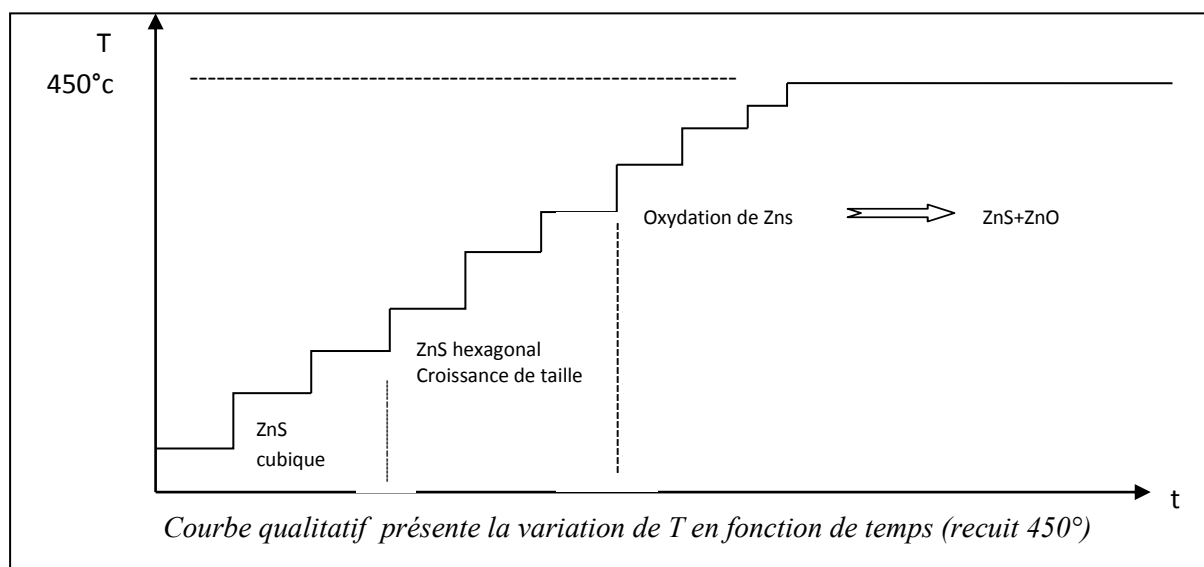
IV.4.5 Résultats et discussions.

- Les nano cristallites ZnS obtenues sont beaucoup moins sensibles à l'oxydation dans l'air à température ambiante (aucune trace de ZnO dans la poudre séché à l'air plus qu'une semaine).
- Pendant l'augmentation de la température du four et avant d'atteindre les 450°C (le temps du palier) les cristallites ZnS changent de structure elles passent à la structure hexagonale (La structure cubique devient instable), avec augmentation de leurs taille (de $D_0=4.08$.nm à $D_{450}= 12.08$ nm).
- A une température non déterminée au voisinage de 450°C l'oxydation des cristallites ZnS commence (la réaction avec O₂ se déclenche).
- Pendant une heure de recuit à 450°C, une quantité non négligeable de ZnS s'oxyde et donne un nouveau matériau le ZnO de taille nanométrique $D=12.48$ nm et de structure hexagonale (wurtzite).
- La réaction n'est pas encore terminée à 450°C/1h (la présence toujours de ZnS).

-A 650°C/1h l'oxydation est presque totalement finie avec l'augmentation de taille des cristallites ZnO (de $D_{450}=12.48\text{nm}$ à $D_{650}= 31.26\text{nm}$).

-La structure des nano cristallites de ZnO à la température de 650°C reste hexagonale avec des paramètres de maille : $a=3.253 \text{ \AA}$ et $c=5.213 \text{ \AA}$.

-Les cristallites de ZnS ne changent pas leur structure dans l'intervalle des températures [450°C – 650°C] le ZnS à la température de 650°C est défini par une structure hexagonale.



IV.4.6 Conclusion.

Le traitement thermique fait aux nano poudres de ZnS par le biais de recuits aux températures de 450°C et 650°C et à travers les spectres de diffractions des rayons X correspondant aux nano poudres de ZnS recuites aux températures citées, nous tirons les remarques et observations résumées comme suite :

-Pour conserver les nano cristallites de ZnS pendant le recuit, il faut faire le recuit en l'absence d'oxygène.

-En l'absence d'oxygène, la combustion des composés organiques devient plus difficile.

-Dans ces conditions le recuit doit se faire sous pression d'azote N_2 .

-On peut dire que le recuit aux températures $450^\circ\text{C}/1\text{h}$ et $650^\circ\text{C}/1\text{h}$, sous pression partielle d'azote est réalisé à 80% (du fait de la présence de l'azote dans l'air) résultat : aucune trace d'atomes d'azote dans la poudre (le rapport d'azote dans l'air est 80%).

-Pour éviter la réaction parasite il faut augmenter le facteur stœchiométrique du soufre (par exemple le rapport ZnS 1:1,5).

-Le recuit à 650°C conserve la structure hexagonale des nano cristallites de ZnO.

-On peut obtenir des nano cristallites ZnO de taille moyen 31.26nm à partir de nano cristallites ZnS de taille inférieure ou égale 12nm, dans un temps de recuit ne dépassant pas une heure.

IV.5 Caractérisation optique.

Introduction.

Cette partie est consacrée à la caractérisation optique des nano cristaux de ZnS non recuits obtenus par la méthode précédente incorporés dans la matrice le PMMA (matrice hôte transparente avec un gap supérieur à 4.5eV) par les techniques de spectroscopie d'absorption optique dans le domaine de UV-visible et de spectroscopie de photoluminescence (PL).

La technique de spectroscopie d'absorption optique est une technique non destructive, qui permet de travailler sur de faible quantité de matière. Le but est de vérifier la présence des nano cristaux dans le film, déterminé le gap optique des nano cristallites de ZnS préparées et d'estimation leur taille.

La forme et la largeur des pics donnent une idée sur la distribution en taille des nano cristallites. Par conséquent les échantillons poly disperses ne présentent généralement qu'un épaulement dans leurs spectre à la position de la transition excitonique.

IV.5.1 Absorption des photons.

Les photons induisent des transitions électroniques entre les états quantiques d'un matériau semi conducteur. Ainsi, l'absorption d'un photon d'énergie suffisante peut faire passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction.

Pour un semi conducteur pur l'absorption n'est possible que si l'énergie du photon est supérieure au gap. Mais pour un semi conducteur réel, on peut observer l'absorption pour des énergies inférieures au gap, lorsqu'ils existent des états localisés en énergie dans la bande interdite.

Ces états peuvent avoir pour origine des défauts dans le semi conducteur, ou des impuretés, ou provenir de la surface du matériau.

IV.5.2 Principe de la spectroscopie d'absorption optique.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière absorbée par l'échantillon. Elle donne la variation de l'intensité de la lumière absorbée pour différentes longueurs d'ondes dans la gamme de l'UV-visible [200nm-1000nm].

Un spectrophotomètre UV-visible est constituer essentiellement par :

- Une source de rayonnement contenant deux lampes, l'une à décharge de deutérium pour émettre dans l'ultraviolet [200 nm-360 nm] et l'autre à filament de tungstène pour le domaine visible [360-1000 nm]. La gamme de mesure est atteinte par une simple commutation de source.
- Un monochromateur dont le rôle est d'isoler le rayonnement sur lequel se fait la mesure qui est constitué par des lentilles convergentes et un réseau de diffraction.
- Une chambre noire qui contient l'échantillon à caractériser et la référence.
- Un détecteur (photodiode et photomultiplicateur).

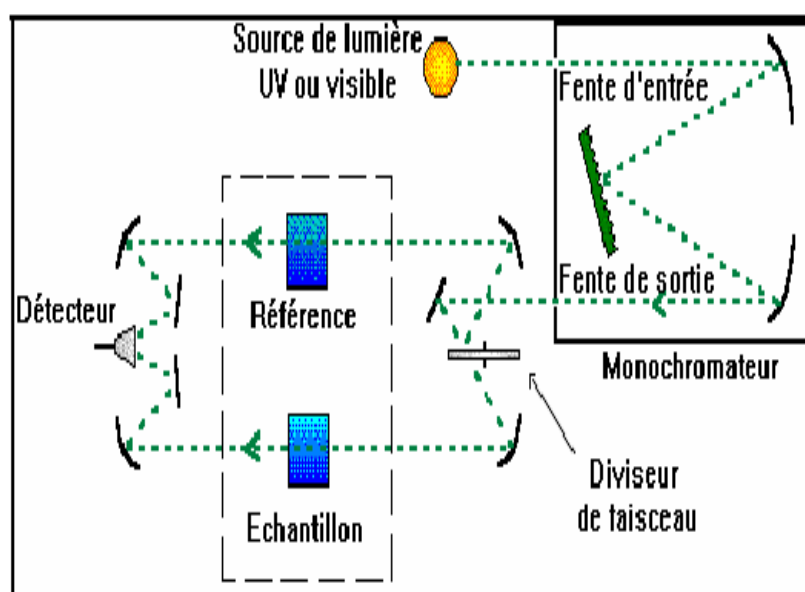


Figure IV.9 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-visible à double faisceau.

IV.5.3 Spectre d'absorption optique du nano composite le ZnS/PMMA.

Les mesures d'absorption optique du nano composite le ZnS/PMMA préparé sous forme de couches minces sur un substrat de verre ont été effectuées à température ambiante. Nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-visible de marque SHIMADZU UV3101PC à double faisceau dont la gamme spectrale s'étend de 190 nm (U.V) à 3200 nm (proche IR) avec un pas de 0.5nm (fig IV.10).

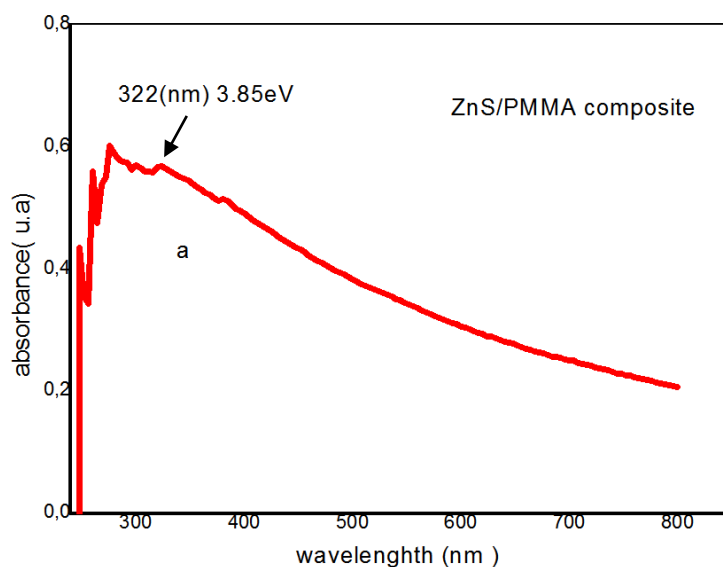


Figure IV.10 : Spectre d'absorption optique du nano composite le ZnS/PMMA.

IV.5.4 Remarques et interprétations :

Le profil du spectre d'absorption du nano composite le ZnS/PMMA présente :

- Une faible absorption dans le domaine des longueurs d'onde [400nm - 800nm] qui est due à des défauts présents dans les nano cristallites, ou qui peut provenir de la surface des grains. Comme l'absorption est faible dans le domaine visible on déduit que les nano cristallites de ZnS sont transparentes dans le domaine du visible.

- Une augmentation remarquable d'absorption à partir de 350 nm ($3.5 \text{ eV} = E_g$ du ZnS massif) avec l'apparition d'un épaulement sur l'intervalle [313 nm – 335 nm] ($[3.70 \text{ eV} - 3.96 \text{ eV}]$), l'augmentation de l'absorption dans cet intervalle d'énergie supérieure à celle du gap du ZnS massif est estimée à 3.85 eV, ce qui justifie la réduction de la taille des cristallites de ZnS.

- La largeur de l'épaulement résulte de la superposition de pics correspondant aux différentes tailles de cristallites. Comme l'épaulement est très large autour de $\lambda = 322\text{nm}$ on déduit la dispersion en taille des cristallites (les cristallites ne sont pas de même taille).

- Le gap optique (l'énergie de la première transition excitonique) des nano cristallites de ZnS élaborées correspondant aux premier maximum d'absorption, est estimé à partir de la courbe d'absorption à $E_g=3.85 \text{ eV}$ qui correspond à la longueur d'onde $\lambda = 322\text{nm}$

appartenant au domaine de l'UV. Donc les nano cristaux ZnS élaborés absorbent dans le domaine de l'UV.

- Cette valeur du gap est supérieure à celle du cristal massif (3.55eV) ; il y a un décalage de 0.3eV vers les grandes énergies (blue shift). Ce qui confirme que la taille des cristallites de ZnS élaborées est de l'ordre du nanomètre.

- Cet élargissement de la bande interdite résulte de l'effet de confinement quantique taille qui peut être vu sous deux aspects différents :

-1- Soit par la diminution du nombre d'atomes dans un semi-conducteur qui induit une discrétisation des niveaux électroniques ce qui se traduit par une augmentation de La bande interdite.

-2- Soit par un effet de confinement de l'exciton (celui-ci est une paire électron-trou en interaction électrostatique) caractérisée par un rayon électrostatique qui dépend du matériau, pour le ZnS (de structure zinc blende), il est de 2.5 nm. Lorsque la taille des cristallites du semi conducteur est supérieure à celle de l'exciton, il n'y a pas d'effet de confinement, en revanche lorsque la taille de l'exciton est du même ordre que celle de la nanoparticule, voire plus grande, il y a un effet de confinement qui se traduit par une augmentation de la bande interdite.

IV.5.5 Estimation de la taille des cristallites de ZnS.

On peut estimer la taille des cristallites en utilisant l'équation (II.7) qui met en relation l'énergie du gap optique, le gap du massif et l'énergie cinétique de l'exciton qui est reliée directement à la taille des cristallites dans le modèle théorique de l'approximation de la masse effective développé par L Brus et Kayanuma :

$$E_g^{opt} = E_g^{massif} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.786e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 R} \quad (II.7)$$

Le rayon de Bohr de l'exciton r_B correspond à la distance moyenne entre l'électron et le trou. Il peut être calculer dans le cadre du modèle « planétaire » de Bohr de l'atome d'hydrogène avec les paramètres du matériau semi conducteur constitutif du nano cristallites selon l'Équation (II.2).

$$r_B = 0.053 \varepsilon_r m_e \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] \quad (II.2)$$

Expression du rayon de Bohr de l'exciton (en nm)

L'introduction de ce rayon dans l'Équation II-7 permet d'exprimer la largeur de bande interdite selon l'équation (IV-1).

$$E_g(eV) = E_g^{massif}(eV) + \frac{2.6}{\varepsilon_r R(nm)} \left[2.74 \frac{r_B(nm)}{R(nm)} - 1 \right] \quad (IV.1).$$

Formule de calcul du gap en fonction du rayon de Bohr de l'exciton

Pour la structure zinc blende du semi conducteur ZnS à l'état massif (tableau II-1) :

$$E_g = 3.6 \text{ eV} ; m_e^* = 0.28 ; m_h^* = 0.61 ; \varepsilon_r = 8.9 .$$

On obtient : $r_b = 2.5 \text{ nm}$ et $R = 2.33 \text{ nm}$.

On trouve un rayon moyen de 2.33 nm pour les nano cristallites de ZnS élaborées. Cette valeur est proche de celle du rayon de Bohr ($r_B = 2.5 \text{ nm}$) du cristal massif de ZnS. On peut donc conclure que les cristallites de ZnS dispersées dans la matrice le PMMA sont dans un régime de confinement intermédiaire.

La valeur moyenne de la taille des cristallites trouvée à partir du spectre de DRX par la formule de Scherer ($D = 4.08 \text{ nm} \Rightarrow R = \frac{D}{2} = 2.04 \text{ nm}$) est très bon accord avec celle calculée à partir du spectre d'absorption UV-visible ($R = 2.33 \text{ nm}$).

IV.6 Spectre d'émission (PL) de film mince de nano composite le ZnS/PMMA.

Comme nous l'avons montré dans le Chapitre II, la fluorescence provient des recombinaisons radiatives des porteurs de charges, électrons et trous, des pièges profonds ou situés en surface. En raison du rapport surface/volume élevé dans les nanoparticules, l'effet des défauts de surface sur la fluorescence est plus important que dans le massif.

La figure (IV-11) représente le spectre de PL d'une couche mince contenant des cristallites non recuites de ZnS dispersées dans le PMMA.

Le spectre de photoluminescence a été réalisé à l'aide d'un laser Nd-YaG avec une source d'excitation de 355 nm à la température de l'azote liquide (77°K) (La fluorescence est d'autant plus probable que la température est faible et que le semi-conducteur contient peu de défauts de structure).

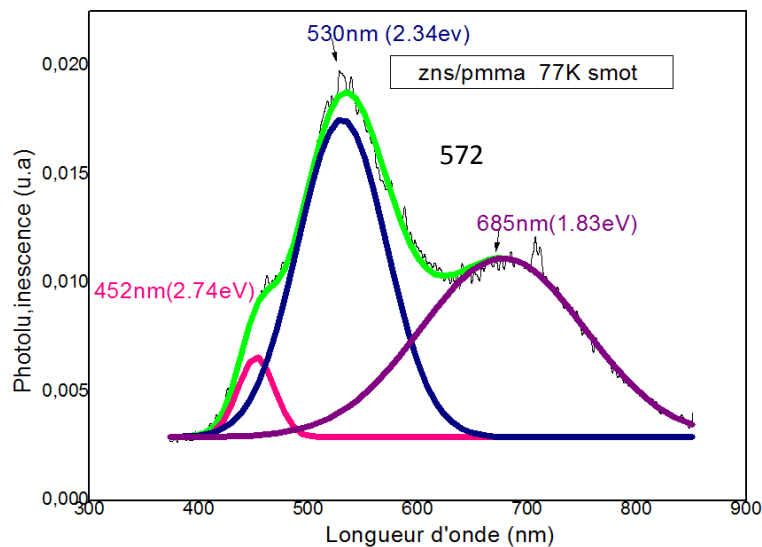


Figure IV.11: spectre de photoluminescence de film mince du nano composite le ZnS/PMMA.

IV.6.1 Remarques.

Le spectre d'émission de la photoluminescence du nano composite le ZnS/PMMA est formé d'une bande large qui s'étale de 450 nm à 700 nm.

L'asymétrie de la courbe implique une superposition de plusieurs bandes d'émission.

La déconvolution Gaussienne comme elle apparait dans la figure (IV.11) présente trois bandes d'émissions autour de 452 nm (2.74eV), 530nm (2.34eV) et de 685 nm (1.83eV).

	Bande 1	Bande 2	Bande 3
λ_{pic} (nm)	452	530	685
Couleur	bleu	vert	Rouge
E_{pic} (eV)	2.74	2.34	1.83
FWHM(nm)	72.359	74.985	220

Tableau IV.9 : Energies (couleurs) relatives aux bandes émises par le nanocomposite ZnS/PMMA.

FWHM (Full Width at Half-Maximum). Ce terme désigne la largeur à mi-hauteur du pic d'émission peut être représentatif de la dispersion en taille des cristallites dans un échantillon.

Longueur d'onde et couleur :



Figure IV.12 : longueur d'onde et couleur .

IV.6.2 Résultats et discussions :

Au regard de la longueur d'onde d'excitation $\lambda_{ex}=3.55$ nm (3.49 eV) du laser utilisé qui est inférieure au gap optique des cristallites du ZnS préparées, on observe sur le spectre de photoluminescence du nano composite le ZnS/PMMA trois bandes d'émission situées à des niveaux d'énergies inférieures au gap ($E_g=3.85$ eV) qui ne correspondent aucunement à des émissions excitoniques. Elles correspondent beaucoup plus à des défauts de nature différente, en plus le profil large de ces pics d'émission traduit la dispersion en taille des cristallites.

D'après les études bibliographiques sur le ZnS il ressort quatre types de défauts ponctuels qui génèrent des niveaux de piège dans la bande interdite [35] :

- Lacunes de zinc (L.Zn) : état accepteur.
- Lacunes de soufre (L.S) : état donneur.
- Atomes du zinc interstitiel (I.Zn) : état donneur.
- Atomes du soufre interstitiel (I.S) : état accepteur.

Les bandes d'émissions situées autour de 2.74 eV et 2.34 eV sont d'après les travaux de xiao yong wang et al [36] attribués à la recombinaison des électrons des niveaux d'énergies des sites vacants du soufre avec les trous de la bande de valence , et la bande d'émission autour de 1.83 eV attribuée aux défauts de surface et aux impuretés.

Le nano composite ZnS /PMMA présente une luminescence très large dans le domaine [400-700nm] avec un gap de l'ordre de 3.85 eV peut être éventuellement rentré dans la fabrication de composants de systèmes optiques opérant dans cette frange de longueur d'ondes.

Conclusion générale.

Le travail de ce mémoire a porté sur la synthèse, la caractérisation structurale et optique de nano poudres de ZnS dans un premier temps, dans un deuxième temps, l'élaboration du nano composite (ZnS /PMMA) en couches minces réalisées par la dispersion des nano cristaux de ZnS dans une matrice amorphe et transparente dans le domaine d'étude l'UV-Visible, permettant d'étudier les propriétés optiques des NCS de ZnS.

Nous avons utilisé pour la préparation des nano poudres de ZnS, une méthode de synthèse de chimie douce dite « sol-gel » par précipitation avec un grand succès. Cette méthode nous a permis de récupérer une grande quantité de poudre de ZnS. Cette poudre du matériau préparé a subi par la suite un traitement thermique à différentes températures par des recuits respectivement à 450 ° C et 650 ° C. La caractérisation structurale, par diffraction des rayons X de la poudre de ZnS a permis de mettre en évidence le caractère nanométrique de la poudre, de pouvoir estimer la taille des cristallites ($D=4$ nm et 12 nm). Le recuit à 450°C et 650° C subi par cette nano poudre de ZnS a révélé : le changement de phase à travers l'apparition dans les diagrammes de la diffraction des rayons X de pics relatifs aux plans de diffraction correspondants à un nouveau matériau le ZnO à partir du recuit de 450°C de structure hexagonale accompagnée d'une augmentation de la taille des cristallites.

La caractérisation par spectroscopie d'absorption faite sur des films minces du nanocomposite le ZnS /PMMA à travers un spectre d'absorption dans l'UV-visible a mis en évidence le décalage du bord d'absorption ($\text{Gap}=3.85$ eV) vers les grandes énergies comparativement au ZnS massif ($\text{Gap}=3.6$ eV). Ce 'bleu shift' d'une valeur de 0.3eV, ce décalage et cette augmentation du gap optique des NCs de ZnS incorporés dans le PMMA, traduit en fait une fois de plus par l'absorption, la réduction de la taille des cristallites des ZnS. Pour avoir une estimation de la taille des NCs, on a recours au modèle de l'approximation de la masse effective développé par L.Brus et Y.Kayanuma qui nous a permis de déterminer le rayon des cristallites égal à $R=D/2= 2.33$ nm. Cette valeur du rayon des cristallites comparée avec celle du rayon de Bohr du ZnS qui est de l'ordre de $r_B=2.5$ nm nous permet de conclure à un confinement quantique intermédiaire des cristallites de ZnS.

Le spectre de la photoluminescence du nano composite le ZnS/PMMA réalisé à l'aide d'un laser Nd-YAG fournissant une longueur d'onde d'excitation de 355nm, à la température de l'azote liquide soit 77° K, nous a permis d'obtenir un spectre de photoluminescence de notre matériau présentant des bandes d'émission avec un profil très large qui traduit une

dispersion de la taille des cristallites. Après une déconvolution gaussienne du spectre, nous avons fait ressortir des bandes d'émission autour de 2.74 eV, 2.34 eV et 1.83 eV relatives aux défauts composées de lacunes, pièges de soufre et Zinc dans le réseau. Pour conclure nous pouvons prétendre avoir réalisé avec succès par une méthode simple pas couteuse des nano cristaux de ZnS et un matériau composite le ZnS/PMMA qui présente une luminescence dans une plage de l'UV-Visible.

RÉFÉRENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1]- GOUTAYER.M « Les nano-émulsions pour la vectorisation d'agents thérapeutiques diagnostiques ; étude de la bio distribution par imagerie de fluorescence », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie, (2004).
- [2]- PROTIERE Myriam « Synthèse de nano cristaux fluorescents de semi-conducteurs II-VI et III-V. Augmentation de l'échelle de synthèse » thèse de doctorat .université joseph Fourier Grenoble I, (2006).
- [3]- DESFORGES.A « Nucléation et croissance de nanoparticules métalliques dans une matrice organique poreuse : application à la catalyse », thèse de doctorat, Université bordeaux, (2004).
- [4]- UNG.D « Nanoparticules métalliques anisotropes synthétisées par voie chimique : fils, plaquettes et particules hybrides de cobalt-nickel, propriétés structurales et magnétiques ; fils d'argent auto-organisées », thèse de doctorat, Université paris 7, (2005).
- [5]- N Sano, H Wang ,I Alexandrou ,M Chhowalla , Teo KBK, Amaratunga GAJ, Iimura K, "Properties of carbon onions produced by an arc discharge in water". *Journal of Applied Physics*, 92 (5): 2783-2788. (2002).
- [6]- Claude Ostiguy, Brigitte Roberge, Catherine Woods, Brigitte Soucy. « Les nanoparticules de synthèse connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en SST 2^{ème} édition » mai (2010).
- [7]- Aitken RJ, Hankin SM, Ross B, Tran CL, Stone V, Fernandes TF, Donaldson K, Duffin R, Chaudhry Q, Wilkins TA, Wilkins SA, Levy LS, Rocks SA, Maynard A, . "Emergnano" : A review of completed and near completed environment, health and safety research on nanomaterials and nanotechnology, publié par l'IOM, Mars 2009.
- [8]- JL Pautrat, « Demain le nano monde, Voyage au coeur du minuscule ». Paris, Fayard, p250 (2003).
- [9]- Health and Safety Research Needs. "Towards Predicting Nano-Biointeractions", An International Assessment of Nanotechnology Environment, International Council on Nanotechnology, Number 4, May 1, (2008).
- [10] CLAUDE Ostiguy et all . « livre les nano particules de synthèse », (2008).
- [11]- DA Tomalia, "Birth of a new macromolecular architecture: dendrimers as quantized building blocks for nanoscale synthetic organic chemistry", *Aldrichimica Acta*, 37 (2) : 39- 57,(2004).
- [12] -A. L. Efros, "Physics Semiconductors-Ussr" (1982).
- [13]- I L. Sandrine , « Synthèses et caractérisations de nanoparticules de semi conducteurs II-VI de géométries contrôlées », thèse de doctorat de l'université pierre et marie curie (2010).
- [14]- F Tijnoux, « Synthèses et caractérisations de nanoparticules de semi conducteurs II-VI dopé par Mn », Thèse de doctorat, Université Josèphe Fourier- Grenoble I (2003).
- [15] -A I Ekimov, A. A. Onushchenko, *Jetp Letters* 1981
- [16]- X Wu, H Liu, J Liu, K N Haley, J A Treadway, J P Larson, N Ge, F Peale, M P Bruchez, *J Nat « Biotechnol.* (2003) 21, 1, 41 ». (2003).
- [17] -L. E. Brus, "the quantum mechanics of large semiconductor clusters ("quantum dots")" *J. Chem. Phys* (1994) 80, 4403.(1994) .
- [18] -Bawendi, M. G.; Steigerwald, M. L.; BRUS, I. e. "the quantum mechanics of large semiconductor clusters ("quantum dots")" *annu. rev. phys. chem.* 1990, 41, 477-496.(1994)
- [19] MAHLER Benoît "Synthèse et caractérisation de nanocristaux colloïdaux de semiconducteurs II-VI à structure coeur/coque. Contrôle de la cristallinité et des propriétés d'émission", thèse de doctorat de l'universite pierre et marie curie. (2009).
- [20]- U Woggon, "Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots" Springer Verlag 1997, Berlin,(1997).
- [21]- Ekimov, A., Hache, F., and Schanne-Klein, M., "Absorption and intensitydependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots : assignment of the first electronic transitions," *Journal of Optical Society of America*, Vol. 10, No. 1, 1993, pp. 100–107.(1993).
- [22] -Efros, A. L. and Rosen, M., "The Electronic Structure of Semiconductor Nanocrystals1," *Annual Review of Materials Science*, Vol. 30, 2000, pp. 475–521.(2000).

- [23] -Mlle CASSETTE Elsa. ‘‘ Nanocristaux de semi-conducteurs II-VI et I-III-VI : Contrôle des propriétés optiques de structures coeur/coque’’ Thèse de doctorat. Université du Sorbone ; Paris (2012).
- [24]- Reiss, P.; Carayon, S.; Bleuse, J., Pron, A. Low ‘‘Polydispersity Core/Shell Nanocrystals of CdSe/ZnSe and CdSe/ZnSe/ZnS Type: Preparation and Optical Studies Synth’’. *Met.* 2003, 139, 649-652,(2003).
- [25]-RJ Aitken, Creely KS, Tran CL, ‘‘Nanoparticles: An Occupational Hygiene Review’’, Institute of Occupational Medicine, Health and Safety Executive (HSE), UK, Research Report, p 274, 113, (2004).
- [26]- Hines, M. a. and Guyot-Sionnest, P., ‘‘Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS Capped CdSe Nanocrystals,’’ *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 100, No. 2, Jan. (1996).
- [27] -S. Carayon, « Nanomatériaux : Etude structurale et propriétés optiques » Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier- Grenoble I (2005).
- [28] -Chen, C.-c., ‘‘Size Dependence of Structural Metastability in Semiconductor Nanocrystals,’’ *Science*, April (1997).
- [29]- S.V. Gaponenko, ‘‘Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals’’, Cambridge University, Cambridge, (1998).
- [30]- Efros, A. L., Rosen, M., Kuno, M., and Nirmal, M., ‘‘Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band : Dark and bright exciton states,’’ *Physical Review B*, Vol. 54, No. 7, (1996).
- [31]- R. Ravveendran et al. ‘‘Synthesis and characterization of Mn²⁺-doped ZnS Nanoparticles’’ *Pramana-Journal of physics . India academy of sciences* Vol. 68, No.4 pp679-687 April 2007, (2007).
- [32] - Auzende Anne-line. « Techniques Analytiques en Sciences de la Terre », (2009).
- [33]- Pierre Gravereau. « La diffraction des rayons X par les poudres », (2012).
- [34] A. D. Yo_e. ‘‘Semiconductor quantum dots and related systems: electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems’’. *Advances in Physics*, 50(1) :1_208, (2001).
- [35] B-Bhattacharjee ,C.hlu ,’’thin solid films514’’,(2006)
- [36] Xiao Yong Wang et al .*Nature* 459,686 (4 june 2009).

المحسوب من خلال طيف الإشعاع لأشعة سبريغ تشيرار. قطر لبلورات من متبقة طربورل الكسيتون بوال تتالي
الجرر لكبي بلورات لبريت لزنك التي هه حركمي تقوسط.

طيف الإشعاع الضوئي تقب ولسطة ج هاليزرن د عيق مزوب نه عت حوضي طول موجي ساوي 550م
في درجة حرارة الأزوت 77م اظهر وجود الشعصابات لبعث في المجال المرئي ترجع لى إعادة تربط
إللكترونات المحرض فى مسيويات لطاقه التحواج دقي ال طقة ال مل عاقتي صرنع ه فراغات اللبريت و حالات سطح
للبلورات لى تقوب طقة التلهى .

من خلال خواص اليتي درسناه اى لمن إستعم البلورات لبريت لزنك في مجال التالزل وتقول بكي كجسي مات
فلورية جسي ماتك اشف في المجال الضوئي يتحتال حمرء.

ويض الخفات لأصاف نوقل أخرى زلية لأن ه مقاومل ألسدة ويتعب بحريه ملعة ولسعة تس محب حمرر
إلكترونات ترص فلراق للقلب

كفل لكبي كقبي المستقل الحصول على نل وبلور انكلس يد لزنك بمعل جة نل وبلورات لبريت لزنك لبال حراري
وجود غاز النسخين.

للم استفحة نل وبلور ناقل، لبريت لزنك، عامل السطح، عامل الجسر الكفوت يبلورات إشعاع س

Abstract:

This work focuses on the synthesis by the sol-gel method with nano precipitation ZnS powder, process carried out without any constraints related to the environment or the temperature or atmospheric pressure that is called process soft chemistry. In the preparation of the powder of ZnS was chosen the precursor sodium sulfide (Na₂S) (99% pure Aldrich) as crystals as the sulfur source and the bi hydrated zinc acetate (Zn-C₂H₃O₂-C₂H₃O₂) 2H₂O) (99% pure Aldrich), a powdered zinc source. These two components are mixed in suitable proportions. This method allowed us to recover a large amount of ZnS powder. The prepared powder was subsequently undergoes a heat treatment at different temperature to 450 ° C and 650 ° C, followed by the development of thin layers of the nanocomposite material ZnS / PMMA consisting of crystallites of pure nano ZnS dispersed in the poly methyl methacrylate. These materials were analyzed by X-ray diffraction for the structural characterization of the pure powder and annealed at a temperature 450 ° C and 650 ° C for one hour under the pressure of the atmosphere, and the optical characterization by absorption spectroscopy and emission (photoluminescence) explicitly for pure ZnS nano powders and thin layers of composite nano ZnS / PMMA.

The thin layers of ZnS / PMMA deposited on glass dimensions 1.5cm x 1.5cm substrates has been developed by the so-called spin-coating. Was used for the analysis of all our samples a diffractometer 'Bruker D8 Advance' 'equipped with a Cu K α source. = 1.54148A °. XRD showed that:

-a- The structure of the pure ZnS powder is of the type zinc blende (cubic) with a lattice parameter $a = 5.400\text{\AA}$ (sheet No. 010 792) and the average crystallite size estimated by Scherer's formula is: $D = 2R = 4.08\text{nm}$ (quantum dots).

-b- The ZnS powder annealed at the temperature 450 ° C for one hour under the pressure of the atmosphere is an overlap of two phases, one phase of ZnS and ZnO phase. The latter is due to the effect of oxidation during annealing (oxygen is snuff in the air rate of 20%). The structure of nano crystallites changes to become hexagonal ZnS (JCPDS card No. 720163) with increase in the average size of the crystallites and becomes: $D = 2R = 12.08\text{nm}$. The structure of nano ZnO is hexagonal crystallites (JCPDS card No. 891397), their average size: $D = 2R = 12.48\text{nm}$.

-c- The oxidation is almost complete of the nano ZnS crystallites during annealing at 650 ° C for one hour under the pressure of the atmosphere, the structure of nano ZnO remains hexagonal crystallites (JCPDS card No. 891 397) with parameters $a = 3.253 \text{ \AA}$ mesh; $c = 5.213 \text{ \AA}$, therefore the crystallite size becomes greater: $D = 2R = 31.26 \text{ nm}$. We used a UV-visible spectrophotometer Shimadzu UV3101PC brand dual beam whose spectral range extending from 190 nm (UV) to 3200 nm (near IR) with a pitch of 0.5 nm

The study by optical absorption spectroscopy and photoluminescence in the UV-visible allowed to deduct the gap from the optical absorption spectrum of the nano-crystallites of pure ZnS, equal to $E_g = 3.85 \text{ eV}$, the latter is subjected to a shift 0.3 eV to major energy compared to the gap in the bulk state (3.55 eV) for the cubic structure of ZnS. This increase is due to the reduction in the size inducing quantum confinement. The size of the nano crystallites estimated pure ZnS by using the model of the effective mass, it is equal to $D = 2R = 2 \times 2.33 \text{ nm} = 4.66 \text{ nm}$. This result is in good agreement with that found from X-ray diffraction spectra calculated by the formula Scherer. The radius of pure ZnS crystallites is of the same order of magnitude as the Bohr radius of the exciton ($r_B = 2.5 \text{ nm}$), which corresponds to an intermediate confinement. Emission spectra (PL) made using a Nd-YAG laser source with an excitation of 355 nm at the temperature of liquid nitrogen (77 ° K) can be observed three bands in the visible range attributed to the recombination of electrons of the sulfur levels in vacant locations with the holes in the valence band and also the surface defects and impurities.

In perspective, we can consider the use of nano ZnS crystallites in the field of nanotechnology as fluorescent nano-objects, sensors in the near infrared and also as a heart shell of another semiconductor because they present a wide gap and it is less sensitive to the effect of oxidation. In addition, the annealing mechanism nano ZnS powder under the pressure of the atmosphere may be used for the synthesis of nano ZnO crystallites.

Keywords: nano, semiconductor II-VI, ZnS, XRD, size effect, surface effect, quantum confinement.

Résumé.

Ce travail porte sur la synthèse de nano poudres ZnS par la méthode sol-gel avec précipitation, suivies de l'élaboration de couches minces du matériau nanocomposite le ZnS/PMMA formé par des NCs de ZnS pur dispersés dans le PMMA. Ces matériaux sont analysés par DRX pour la caractérisation structurale de la poudre pure et recuite à 450°C, 650°C et optique par spectroscopie d'absorption et d'émission (Photoluminescence) concernant explicitement les nano poudres de ZnS pur et les couches minces du nanocomposite ZnS/PMMA (les couches minces sont réalisés par le procédé spin-coating).

La DRX a montré que :

-a- La structure de la poudre de ZnS pur est de type zinc blende (cubique) et la taille moyenne des cristallites estimée par la formule de Schéerer est de : $D=2R=4.08\text{nm}$.

-b- La poudre ZnS recuite à 450°C pendant une heure et un chevauchement de deux phases, une phase de ZnS et une phase de ZnO. Cette dernière dû à l'effet d'oxydation pendant le recuit. La structure des nano cristallites ZnS change pour devenir hexagonale avec augmentation de la taille des cristallites est devient : $D=2R=12.08\text{nm}$. La structure des nano cristallites ZnO est hexagonale et leur taille moyenne : $D=2R=12.48\text{nm}$.

-c- L'oxydation est presque totale des nano cristallites ZnS pendant le recuit à 650°C durant une heure, la structure des nano cristallites ZnO reste hexagonale, par conséquent la taille des cristallites devient plus importante : $D=2R=31.26\text{nm}$.

L'étude optique par spectroscopie d'absorption et de photoluminescence dans l'UV-visible a permis de déduire le gap optique à partir de spectre d'absorption des nanocristallites de ZnS pur, égale à $E_g=3.85\text{eV}$ ce dernier a un subit un décalage de 0.3eV vers les grandes énergies comparé au gap à l'état massif (3.65eV) pour la structure cubique de ZnS. Cette augmentation est due à la réduction de la taille induisant un confinement quantique. La taille des NCs est estimée en utilisant le modèle de la masse effective, elle est égale à : $D=2R=2 \times 2.33\text{nm}=4.66\text{nm}$. Ce résultat est en bon accord avec celui trouvé à partir des spectre de DRX. Le rayon des cristallites ZnS pur est de même ordre que le rayon de Bohr de l'exciton ($r_B=2.5\text{nm}$), ce qui correspond à un confinement intermédiaire.

Les spectres d'émission (PL) réalisés à $T=77\text{K}$ avec une source d'excitation de 355nm permet d'observer trois bandes situées dans le domaine du visible attribuées à la recombinaison des électrons des niveaux des sites vacants du soufre avec les trous de la bande de valence et aussi aux défauts de surface et aux impuretés.

Mots clés : nano, semi conducteur II-VI, ZnS, DRX, effet de taille, effet de surface, confinement quantique.