

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A.MIRA-BEJAIA



Faculté des Sciences Exactes

Département de PHYSIQUE

Mémoire de Master

Spécialité: Physique des Matériaux

Thème

*Elaboration et caractérisation de nanoparticules de ZnS dopées au manganèse
et insérées dans la silice*

Présenté par :

Mr. MEHNANA Abderrazak

Soutenu le : 04/07/2018

Devant le Jury composé de :

Nom	Prénom	Département d'affiliation	Qualité
BOUFALA	Khaled	Physique	Président
SOUICI	Abdelhafid	Physique	Examineur
BELACHE	Boukhalfa	Physique	Encadreur
LALMI	Boubekeur	Physique	Invité

Année universitaire 2017/2018

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE) du département de Technologie de l'université de Béjaia.

Je voudrais tout d'abord remercier Monsieur BELACHE Boukhalfa, pour avoir dirigé le présent 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 BOUFALA Khaled, Professeur à l'Université de Béjaia, d'avoir bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Mes remerciements les plus sincères sont également adressés à Monsieur SOUICI Abdelhafid, Professeur à l'Université de Béjaia qui s'est intéressé à mon travail et pour avoir accepté de le juger.

Je remercie le Professeur SOUICI Abdelhafid du Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux et Catalyse (LPCMC) à l'université de Béjaia pour son aide à la réalisation des mesures de photoluminescence (PL).

Mes remerciements vont à Monsieur BENIDIRI El Hacene, technicien à l'Université de Béjaia pour son aide dans l'utilisation du logiciel de la DRX.

Je tiens à remercier tous mes amis et collègues 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 et mon père pour l'affection qu'ils m'ont toujours portée et le réconfort moral que j'ai toujours trouvé auprès d'eux à tout moment.

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Morceaux du tableau périodique des éléments de Mendeleïev	14
Tableau I.2 : Les éléments de transition	22
Tableau II.1 : Liste des produits chimiques utilisés	34
Tableau III.1 : Liste des pics de la structure cubique du ZnS massif (extrait de la fiche PDF 00-005-0566)	43
Tableau III.2 : Positions des pics, largeurs à mi-hauteur et distances inter-plans pour la poudre silice/ZnS non dopée au Mn.....	45
Tableau III.3 : Positions des pics, largeurs à mi-hauteur et distances inter-plans pour la poudre silice/ZnS dopée à 1% Mn	46
Tableau III.4 : Positions des pics, largeurs à mi-hauteur et distances inter-plans pour la poudre silice/ZnS dopée à 2% Mn	46
Tableau III.5 : Positions des pics, largeurs à mi-hauteur et distances inter-plans pour la poudre silice/ZnS dopée à 5% Mn	46
Tableau III.6 : Positions des pics, largeurs à mi-hauteur et distances inter-plans pour la poudre silice/ZnS dopée à 10% Mn	46
Tableau III.7 : Estimation de la taille moyenne des cristallites de ZnS dopées au Mn à l'aide de la formule de Scherrer dans le cas du pic (111)	50
Tableau III.8 : Paramètres de maille des cristallites de ZnS dopées au Mn déduits du pic (111)	50
Tableau III.9 : Valeurs des paramètres de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ et $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ pour l'échantillon silice/ZnS/0% Mn.....	51
Tableau III.10 : Valeurs des paramètres de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ et $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ pour l'échantillon silice/ZnS/1% Mn.....	52

Tableau III.11 : Valeurs des paramètres de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ et $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ pour l'échantillon silice/ZnS/2% Mn.....	52
Tableau III.12 : Valeurs des paramètres de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ et $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ pour l'échantillon silice/ZnS/5% Mn.....	52
Tableau III.13 : Valeurs des paramètres de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ et $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ pour l'échantillon silice/ZnS/10 % Mn.....	52
Tableau III.14 : Tailles des nano-cristallites (L et D) et micro-contraintes (η)	55

Liste des figures

Figure I.1 : Formation du réseau de silice lors de la transition sol-gel.....	3
Figure I.2 : Le procédé sol-gel et ses produits	4
Figure I.3 : Schéma des différentes structures sol-gel obtenues en fonction du pH.....	7
Figure I.4 : Evolution des vitesses de réaction en fonction du pH	9
Figure I.5 : Les différentes étapes de formation des gels	10
Figure I.6 : Diversité des matériaux sol-gel et de leur mise en forme	11
Figure I.7 : Bandes d'énergie pour les matériaux isolant (1), semi-conducteur (2) et conducteur	13
Figure I.8 : Mailles de la blende (a) et de la wurtzite (b) de ZnS.....	15
Figure I.9 : Structure de bande de la blende (a) et de la wurtzite (b) du ZnS à l'état massif	16
Figure I.10 : Variation de l'énergie de l'exciton en fonction de l'énergie de gap	17
Figure I.11 : Evolution schématique de la structure électronique entre le solide massif et les nano-cristaux de taille décroissante	18
Figure I.12 : Confinement et densité d'états de l'électron dans un système à trois dimensions (couche mince).....	19
Figure I.13 : Densité d'états de l'électron libre dans un système à deux Dimension (couche mince).....	20
Figure I.14 : Densité d'états de l'électron libre dans un système à une dimension (fil quantique).....	20
Figure I.15 : Densité d'états de l'électron libre dans un système à zéro dimension (boîte quantique)	20

Figure 1.16 : a) Influence du diamètre des QDs sur l'émission de fluorescence, b) une présentation schématique des tailles et couleurs des QDs de CdSe/ZnS et c) Spectres d'absorption (ligne d'émission de fluorescence (ligne brisée) des QDs de CdSe	21
Figure I.17 : Représentation schématique des deux grandes approches de synthèse de nanomatériaux	23
Figure II.1 Classification des rayons électromagnétique.....	25
Figure II.2 : Principe de l'émission des rayons X	26
Figure II.3 : Principe de diffraction des rayons X	26
Figure II.4 : Schéma illustrant la loi de Bragg	27
Figure II.5 : Schéma simplifié de la géométrie Bragg-Brentano de type θ - θ	28
Figure II.6 : Schéma simplifié de la géométrie Bragg-Brentano de type θ - 2θ	28
Figure II.7 : Domaine réciproque de diffraction.....	29
Figure II.8 : Largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction.....	31
Figure II.9 : Photographie montrant le diffractomètre de type Panalytical Expert Pro	31
Figure II.10 : Processus de photoluminescence dans un semi-conducteur à gap direct et sans défauts	32
Figure II.11 : Photographie montrant le spectrophotomètre utilisé.....	33
Figure II.12: Photographie montrant les solutions finales transparentes et homogènes dans les tubes à essais	37
Figure II.13 : Photographie montrant les solutions finales dans un bain-marie.....	38
Figure II.14 : Photographie des solutions finales dans les tubes à essais après gélification.....	38
Figure II.15 : Photographie des poudres initiales blanches non chauffées.....	39
Figure II.16 : Photographie des poudres blanches dans un four pour le traitement thermique.....	39

Figure II.17 : Photographie des poudres après traitement thermique.....	39
Figure III.1: Spectre DRX de la poudre de silice dopée à 2 % Mn (sans ZnS).....	41
Figure III.2 : Spectre DRX de la poudre de silice/ZnS non dopée au Mn	41
Figure III.3 : Spectre DRX de la poudre de silice/ZnS dopée à 1% Mn	42
Figure III.4 : Spectre DRX de la poudre de silice/ZnS dopée à 2% Mn	42
Figure III.5 : Spectre DRX de la poudre de silice/ZnS dopée à 5% Mn	43
Figure III.6 : Spectre DRX de la poudre de silice/ZnS dopée à 10% Mn	43
Figure III.7 : Spectres DRX de tous les échantillons	45
Figure III.8 : Fit du spectre expérimental (en rouge) à l'aide du logiciel High Score pour la poudre silice/ZnS non dopée au Mn. Le spectre calculé et le bruit de fond sont respectivement donnés en bleu et en vert.....	47
Figure III.9 : Fit du spectre expérimental (en rouge) à l'aide du logiciel High Score pour la poudre silice/ZnS dopée à 1 % Mn. Le spectre calculé et le bruit de fond sont respectivement donnés en bleu et en vert.....	47
Figure III.10 : Fit du spectre expérimental (en rouge) à l'aide du logiciel High Score pour la poudre silice/ZnS dopée à 2 % Mn. Le spectre calculé et le bruit de fond sont respectivement donnés en bleu et en vert.....	48
Figure III.11 : Fit du spectre expérimental (en rouge) à l'aide du logiciel High Score pour la poudre silice/ZnS dopée à 5 % Mn. Le spectre calculé et le bruit de fond sont respectivement donnés en bleu et en vert.....	48
Figure III.12 : Fit du spectre expérimental (en rouge) à l'aide du logiciel High Score pour la poudre silice/ZnS dopée à 10 % Mn. Le spectre calculé et le bruit de fond sont respectivement donnés en bleu et en vert	49
Figure III.13 : Courbe donnant $\beta \frac{\cos \theta}{\lambda}$ en fonction de $\sin \theta / \lambda$ pour la poudre silice/ZnS/0% Mn.....	53
Figure III.14 : Courbe donnant $\beta \frac{\cos \theta}{\lambda}$ en fonction de $\sin \theta / \lambda$ pour la poudre silice/ZnS/1% Mn.....	53

Figure III.15 : Courbe donnant $\beta \frac{\cos \theta}{\lambda}$ en fonction de $\sin \theta / \lambda$ pour la poudre silice/ZnS/2% Mn.....	54
Figure III.16 : Courbe donnant $\beta \frac{\cos \theta}{\lambda}$ en fonction de $\sin \theta / \lambda$ pour la poudre silice/ZnS/5% Mn.....	54
Figure III.17 : Courbe donnant $\beta \frac{\cos \theta}{\lambda}$ en fonction de $\sin \theta / \lambda$ pour la poudre silice/ZnS/10% Mn.....	55
Figure III.18 : Spectre d'émission de la poudre de silice dopée à 2% Mn pour une longueur d'onde d'excitation de 380 nm.	56
Figure III.19 : Spectre d'émission de la poudre silice / ZnS non dopée au Mn pour une longueur d'onde d'excitation de 380 nm.....	56
Figure III.20 : Spectre d'émission de la poudre silice / ZnS dopée à 1% Mn pour une longueur d'onde d'excitation de 380 nm.	57
Figure III.21: Spectre d'émission de la poudre silice / ZnS dopée à 2% Mn pour une longueur d'onde d'excitation de 380 nm	57
Figure III.22: Spectre d'émission de la poudre silice / ZnS dopée à 5% Mn pour une longueur d'onde d'excitation de 380 nm.	57
Figure III.23: Spectre d'émission de la poudre silice / ZnS dopée à 10% Mn pour une longueur d'onde d'excitation de 380 nm.....	58
Figure III.24 : Spectres d'émission des échantillons préparés pour une longueur d'onde d'excitation de 380 nm.....	59
Figure III.25 : Comparaison des spectres de photoluminescence entre silice/ZnS dopée à 10%Mn et Silice/ZnS non dopé au Mn.....	59

Liste des Abréviations

DRX : Diffraction des Rayons X

Eg : Energie du gap ou largeur de la bande interdite

FWHM : Full Width at Half Maximum, largeur à mi-hauteur

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital, la plus haute orbitale moléculaire non occupée.

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital, la plus basse orbitale moléculaire inoccupée.

pH : potentiel Hydrogène

PDF : Powder Diffraction File, Fichier de diffraction des poudres dans la base de données du centre international sur la diffraction (ICDD)

TEOS : Tétra éthyle orthosilicate

Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction générale..... 1

I. Etude bibliographique..... 3

I.1 Le procédé sol –gel 3

I.1.1 Réactions chimiques dans le procédé sol-gel..... 5

I.1.1.1 Réaction d’hydrolyse 5

I.1.1.2 Réaction de condensation 6

I.1.2 Paramètres influençant les réactions 6

I.1.2.1 Influence du pH..... 7

I.1.2.2 Influence du taux de solvant 7

I.1.2.3 Influence du taux d’hydrolyse 7

I.1.2.4 Influence de la température..... 8

I.1.3 Influence du pH sur les mécanismes d’hydrolyse-condensation 8

I.1.4 Gélification et structure du gel..... 9

I.1.5 Vieillissement du gel..... 10

I.1.6 Le séchage du gel..... 10

I.1.7 Mise en forme du matériau final 11

I.1.8 Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel..... 11

I.2 Les nanoparticules semi-conductrices	12
I.2.1 Définition	12
I.2.2 Différents types de nanoparticules	12
I.3 Définition d'un semi-conducteur	13
I.4 Nanoparticules de semi-conducteurs II-VI et de ZnS	13
I.4.1 Caractéristiques	13
I.4.2 Structure cristalline de ZnS	14
I.4.3 Structure de bande de ZnS	15
I.5 Les excitons dans les semi-conducteurs massifs.....	16
I.6 Effet de taille.....	17
I.6.1 Confinement quantique	18
I.6.1.1 Confinement à 0 dimension semi-conducteurs massifs	19
I.6.1.2 Confinement à 1 dimension	19
I.6.1.3 Confinement à 2 dimensions.....	20
I.6.1.4 Confinement à 3 dimensions.....	20
I.7 Propriétés optiques.....	21
I.7.1 Absorption.....	21
I.8 Dopage des nanoparticules de semi-conducteurs II-VI	21
I.8.1 Dopage par des lanthanides.....	21
I.8.2 Dopage par des ions de métaux de transition.....	22
I.9 Différentes méthodes d'élaboration des nanoparticules	22

I.10 Principales méthodes chimiques	23
I.10.1 La méthode sol – gel	23
I.10.2 Les méthodes de synthèses chimiques à basse température en solution : la précipitation à partir de solutions	24
I.10.3 La méthode de microémulsion	24
I.10.4 La mécano-synthèse	24
II. Techniques de caractérisation des poudres	25
II.1 Diffraction des rayons X (DRX)	25
II.1.1 Rappel sur les rayons X	25
- Introduction	
II.1.2 Les rayons X	25
II.1.3 Principe de l'émission X	26
II.1.4 Principe général de la diffraction des rayons X par les poudres	26
II.1.5 Diffraction des rayons X par deux plans atomiques parallèles	27
- Loi de Bragg :	
II.1.6 Description du montage Bragg-Brentano.	28
II.1.6.a La configuration θ - θ (« thème-thème »).	28
II.2.6.b La configuration θ - 2θ (« thème-deux thème »)	28
II.1.7 Conditions de diffraction	29
II.1.8 Taille des cristallites et micro-contrainte	29
II.1.8.1 Formule de Scherrer	29
II.1.9 Appareillage	31

II.2 Photoluminescence	32
II.2.1. Caractérisation optique par la technique de Photoluminescence.....	32
II.2.2. Principe	32
II.2.3 La technique photoluminescence.....	32
II.2.4 Appareillage.....	33
II.3 Mise au point de la synthèse	33
II.3.1 Produits chimiques	33
II.3.2 Verrerie et accessoires utilisés.....	34
II.3.3 Lavage de la verrerie	34
II.3.4 Préparation des solutions primaires	35
II.3.5 Synthèse des nanoparticules de ZnS dopées au Mn dans la silice.....	36
II.3.5.1 Préparation des solutions finales	36
II.3.6 La gélification.....	38
II.3.7 Le séchage	38
III Caractérisation structurale et optique des nanoparticules de ZnS.....	40
III.1 Caractérisation structurale des nanoparticules de ZnS dopées au manganèse et insérées dans la silice	40
III.1.1 Identification des phases présentes	40
- Interprétation des spectres DRX	
III.1.2 Traitement des spectres avec le logiciel X'Pert High Score	45
- Interprétation des résultats	
III.1.3 Taille des cristallites de ZnS (formule de Scherrer) et paramètre de maille	49

Table des matières

III.1.4 Taille des cristallites et micro-contrainte, formule de Williamson Hall	51
III.2 Spectres de photoluminescence des poudres silice/ZnS/Mn.....	56
Conclusion générale	60
Références bibliographiques	61

Introduction générale

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, chimiques, optiques, électroniques et mécaniques de la molécule. De cette singularité découle de précieuses propriétés optiques lesquelles ont mené à des nombreuses applications dans le domaine de la photonique [1].

L'attention de plusieurs chercheurs dans différents domaines a permis de développer différentes méthodes de synthèse des nano-objets pour diverses applications. La recherche dans cette direction a été déclenchée par la disponibilité récente d'instruments de caractérisation révolutionnaires (DRX, PL, AFM, MET, FTIR,) [2].

Les nanoparticules semi-conductrices suscitent un intérêt grandissant du point de vue fondamental et expérimental. Vers la fin des années soixante-dix, de nouvelles techniques de croissance cristalline contrôlée ont été développées [3]. Parmi ces techniques, le procédé sol-gel permet d'élaborer des verres et des céramiques et permet de doper les oxydes vitreux avec des nanoparticules semi-conductrices et des ions optiquement actifs.

Parmi les semi-conducteurs, le sulfure de zinc (ZnS) est un bon candidat pour la réalisation de dispositifs luminescents dans le visible et le proche UV, les mémoires optiques de haute densité, les conducteurs transparents, les photo-détecteurs et les cellules solaires [4-5]. Ce semi-conducteur est de la famille II-VI, il est transparent dans le visible et non toxique. Il possède un gap de transition direct de 3.66 eV à température ambiante.

Le dopage des nano-cristaux de ZnS par des ions métalliques de transition et de terres rares permet d'améliorer les propriétés optiques et magnétiques. Ceci se traduit par augmentation de l'intensité de luminescence. Les nano-cristaux de ZnS non dopés montrent généralement une faible luminescence [6-7]. Par contre, une photoluminescence intense a été observée pour le ZnS dopé, synthétisé par voies chimiques [8-9].

L'objectif de ce travail est la préparation de nanoparticules de ZnS insérées dans la silice et dopées au manganèse par la voie sol-gel et le traitement thermique. Il est aussi question d'étudier les propriétés structurales, mécaniques et optiques de ces nanoparticules en fonction du taux de dopage au manganèse. Il s'agit particulièrement de la taille des nanoparticules, de la micro-contrainte et de l'intensité de la photoluminescence. Ce travail est organisé en trois principaux chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique. Nous commencerons à décrire la méthode sol-gel et les réactions chimiques mises en jeu. Ensuite, nous aborderons les propriétés optiques des nanoparticules semi-conductrices. Nous terminerons le chapitre par différentes méthodes d'élaboration des nanoparticules semi-conductrices.

Le deuxième chapitre sera consacré à la description des techniques de caractérisation utilisées et à la synthèse des poudres de silice contenant les nanoparticules de ZnS dopées au manganèse. Nous nous intéresserons à la synthèse par voie chimique basée sur le sol-gel et le traitement thermique. Les techniques de diffraction des rayons X et de photoluminescence ont été décrites.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus. Les poudres synthétisées ont fait l'objet d'une caractérisation structurale par diffraction des rayons X et optique par photoluminescence. Les effets du dopage au manganèse sur la taille des nanoparticules, la micro-contrainte et l'intensité de la photoluminescence seront discutés. Finalement, nous terminerons notre travail par une conclusion générale et des perspectives.

Chapitre I
Etude
bibliographique

I Etude bibliographique

I.1 Le procédé sol - gel

Le terme sol-gel [10] a été décrit pour la première fois par un chimiste français, Ebelmen, vers la moitié du XIX^{ème} siècle (lors d'une séance à l'académie des sciences à Paris le 18 Aout 1845). Il a décrit une méthode à basse température qui utilise les précurseurs chimiques pouvant produire des céramiques ou des verres avec une plus grande pureté et une meilleure homogénéité que les procédés conventionnels à hautes températures.

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations. Cette grande diversité des matériaux préparés par cette technique a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique [11-12], l'électronique [13], les biomatériaux [14], et les senseurs (détection). Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs.

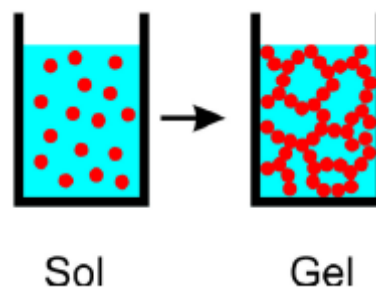


Figure I.1 : Formation du réseau de silice lors de la transition sol-gel [15].

Définitions :

Le procédé sol-gel repose sur des réactions de polymérisation entraînant la formation de réseaux de plus en plus interconnectés qui conduisent à la formation soit de réseaux continus, soit de particules colloïdales qui constituent des sols ou des gels.

Le **sol** est donc une suspension colloïdale de particules solides dans une phase liquide [16-17]. Un **gel** est « constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable [16].

Il existe deux voies de synthèse sol - gel

➤ **Voie inorganique :** obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates) en solution aqueuse. Cette voie est peu onéreuse mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée [18].

➤ **Voie métallo-organique** ou **polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie [18].

Le séchage du gel obtenu donne le matériau final qui peut être massif (monolithes de verres ou céramiques), des poudres, des fibres, des gels poreux, et bien entendu des films ou couches minces. (Figure I.2).

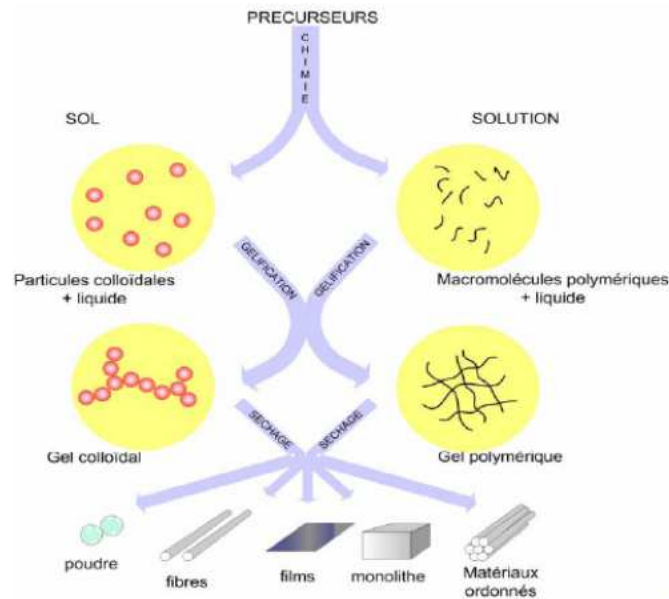


Figure I.2 : Le procédé sol-gel et ses produits [18].

Un sol se transforme en gel en passant par un point de gélification qui correspond au moment où la viscosité du gel est infinie. La réponse mécanique du gel est alors comparable à celle d'un solide. Le temps nécessaire pour cette transition d'état est appelé **temps de gélification** et est noté t_g . Au cours du temps, le gel vieillit et le phénomène de polymérisation/réticulation conduit à la contraction du matériau et donc à l'expulsion d'une partie du solvant : c'est la **synérèse**.

Le séchage des gels peut avoir lieu en conditions supercritiques où l'on dépasse le point critique du solvant ; le gel est alors appelé **aérogel** [19-20]. Ce type de séchage conduit à des matériaux très poreux. Lorsque le séchage a lieu en conditions atmosphériques, on parle alors de **xérogel** [21-22]. Dans ce cas, la contraction se poursuit pendant le séchage du gel. Les réactions de condensation se poursuivent donc bien après la gélification.

I.1.1 Réactions chimiques dans le procédé sol-gel

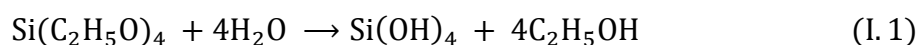
Le procédé sol-gel fait intervenir des précurseurs moléculaires sous forme d'alcoxydes métalliques de formule générale $R_nM(OR)_{4-n}$ où M est un métal de transition (Ti, Zr, Sn, ...) ou non (Si, Y, ...) et R un groupement alkyle C_nH_{2n+1} . Leur utilisation se fait le plus souvent à température voisine de l'ambiante. Les réactions chimiques à la base du procédé sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'un mélange eau/solvant. Dans un premier temps, il se produit l'hydrolyse des groupements alcoxydes (grande différence de réactivité) puis dans un second temps la condensation des produits hydrolysés. Ceci entraîne la gélification du système.

Les alcoxydes sont souvent divisés en deux groupes : les alcoxydes de silicium (Si : colonne IVA du tableau périodique) et les autres alcoxydes métalliques (alcoxydes de titane, alcoxydes de zirconium, ... appartenant à la colonne IVB du tableau périodique). Souvent, les alcoxydes de silicium sont largement utilisés dans la chimie sol-gel car ils sont miscibles à un grand nombre de solvants organiques. Ils présentent aussi une bonne stabilité thermodynamique et leur réactivité avec l'eau est sensiblement plus faible que celle des autres alcoxydes métalliques. En effet, la charge partielle positive de l'atome de silicium dans une molécule d'alcoxyde est nettement plus faible que celle d'un atome de zirconium ou de titane dans les mêmes conditions. Ainsi, les réactions d'hydrolyse des alcoxydes de Si sont plus facilement contrôlables que celles des alcoxydes métalliques. Toutes les réactions chimiques seront donc écrites avec les alcoxydes de silicium. Les réactions chimiques se déroulent en deux étapes :

- L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.
- La condensation (ou polymérisation) qui correspond à la croissance des chaînes silicatées.

I.1.1.1 Réaction d'hydrolyse

La réaction d'hydrolyse conduit au remplacement d'un groupement alcoxyde (-OR) par un groupement hydroxyle (-OH). Elle est généralement catalysée par un acide ou une base et débute dès l'ajout d'une faible quantité d'eau dans la solution. Elle consiste en une substitution nucléophile sur l'atome de silicium avec transfert de proton et départ d'une molécule d'alcool :



I.1.1.2 Réaction de condensation

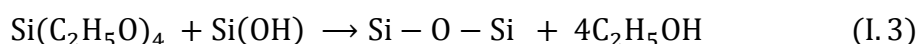
La condensation se produit lorsque les molécules hydrolysées ou partiellement hydrolysées R_3Si-OH (silanols) réagissent entre elles ou avec des alcoxydes non hydrolysés formant des ponts siloxanes $Si-O-Si$. Lors de la condensation, deux mécanismes entrent en compétition : l'oxolation et l'alcoxolation [23-24]. L'oxolation se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés et l'alcoxolation entre un alcoxyde partiellement hydrolysé et un autre non hydrolysé.

La condensation se produit donc soit par élimination d'une molécule d'eau (déshydratation), soit par élimination d'une molécule d'alcool (désalcoolisation). Il existe trois mécanismes de condensation :

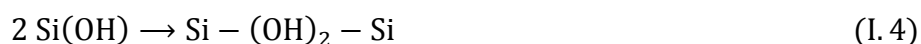
- Condensation par oxolation



- Condensation par alcoxolation



- Condensation par ololation (avec formation de ponts hydroxo)



Les réactions d'hydrolyse et de condensation interviennent simultanément et conduisent à la polymérisation des silanols formant ainsi progressivement dans la solution mère un réseau interconnecté de chaînes polymères silicatées.

La structure finale du réseau silicaté ainsi que sa rigidité et sa porosité reposent sur les cinétiques relatives des réactions d'hydrolyse et de condensation. Le pH, la proportion d'eau et de solvant ainsi que la nature des précurseurs sont les principaux paramètres qui influent sur les cinétiques relatives des réactions.

I.1.2 Paramètres influençant les réactions

La cinétique des réactions et la structure du matériau final dans le procédé de sol-gel sont influencées essentiellement par les paramètres suivants :

- Le pH
- Le solvant
- Le taux d'hydrolyse
- La température

I.1.2.1 Influence du pH

La modification du pH permet de moduler les propriétés physiques du matériau final (porosité, hydrophobicité, ...) et impacte les propriétés physiques du xérogel obtenu.

Les mécanismes d'hydrolyse et condensation des alcoxydes peuvent être divisés en trois domaines selon la valeur de pH. (Figure I.3) :

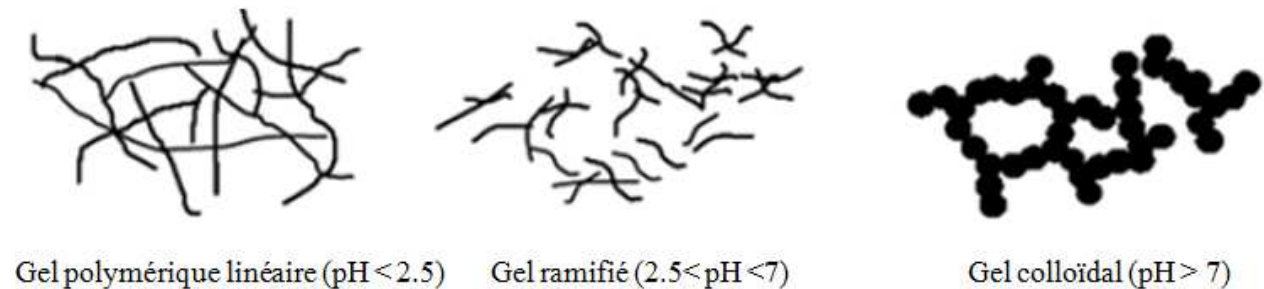


Figure I.3 : Schéma des différentes structures sol-gel obtenues en fonction du pH [25].

I.1.2.2 Influence du taux de solvant

Le **taux de solvant** est donné par le rapport entre la concentration molaire du solvant et la concentration molaire d'alcoxydes de silicium. Il est notée par "S" et s'écrit sous la forme : $S = \frac{[solvant]}{[Si]}$.

Une quantité trop faible de solvant entraîne des difficultés pour garantir une bonne homogénéité de la solution initiale. Elle conduit aussi à une augmentation du temps de gélification.

I.1.2.3 Influence du taux d'hydrolyse

Le **taux d'hydrolyse** est donné par le rapport entre la concentration molaire d'eau et la concentration molaire des fonctions alcoxydes dans la solution de départ. Il est noté par "h" et s'écrit sous la forme : $h = \frac{[H_2O]}{[-OR]}$. Il conditionne les cinétiques relatives des réactions d'hydrolyse et de condensation. Ainsi, le degré de polymérisation obtenu dépend de la quantité d'eau ajoutée.

Lorsque $h = 1$, cela signifie qu'il y a autant de molécules d'eau que de fonctions $-OR$ à hydrolyser, on obtient des chaînes polymères linéaires et un gel homogène.

Pour des taux d'hydrolyse supérieurs à 1, les réactions d'hydrolyse sont beaucoup plus avancées et leur cinétique est accélérée. Ainsi, les chaînes polymères formées sont plus longues et plus réticulées, on obtient alors un réseau silicaté tridimensionnel très interconnecté [26-27].

I.1.2.4 Influence de la température

L'importance de la température apparaît sur le plan du contrôle cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation. Ces réactions sont accélérées quand la température augmente. L'augmentation de la température conduit à une réduction du temps de gélification. La dépendance de ce paramètre avec la température peut être classiquement représentée par une loi de type Arrhenius donnée par Lisa C. Klein [28].

$$\frac{1}{t_{gel}} = Ae^{\frac{-E^*}{R_g T}} \quad (I-5)$$

Où :

E^* est l'énergie d'activation, généralement comprise entre 10 – 20 kcal/mole [24].

t_{gel} : est le temps de gel (t_g).

T : est la température.

A : la constante d'Arrhenius.

R_g : constante des gaz parfaits.

I.1.3 Influence du pH sur les mécanismes d'hydrolyse-condensation

Le pH contrôle directement les réactions d'hydrolyse et de condensation comme le montre le graphique de la figure I.4 dans le cas du TEOS. Particulièrement dans le cas du silicium, le pH a une importance du même ordre, dans d'autres cas supérieure au rapport d'hydrolyse à cause des cinétiques plutôt lentes des réactions d'hydrolyse-condensation.

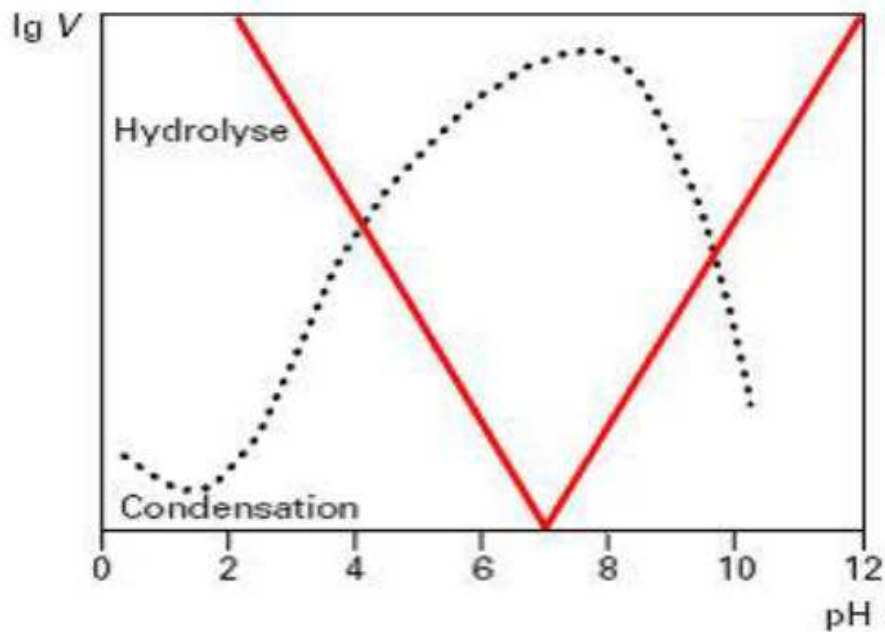


Figure I.4 : Evolution des vitesses de réaction en fonction du pH [29].

La figure I.4 montre que la réaction d'hydrolyse est rapide à forte concentration en catalyseur acide ou basique, tandis que la réaction de condensation est plus rapide à pH neutre. Ainsi, les vitesses des réactions d'hydrolyse et de condensation de catalyseurs d'acide ou de base varient notamment avec leur concentration donc avec le pH [30-31].

I.1.4 Gélification et structure du gel

Les réactions d'hydrolyse et de condensation conduisent à la gélification et à la formation d'un gel constitué de chaînes dont la viscosité augmente au cours du temps. La phase "gel" dans le procédé sol-gel est généralement définie par un "squelette" solide en 3D inclus dans une phase liquide. La phase solide est typiquement un sol polymérique condensé. (Figure I.5).

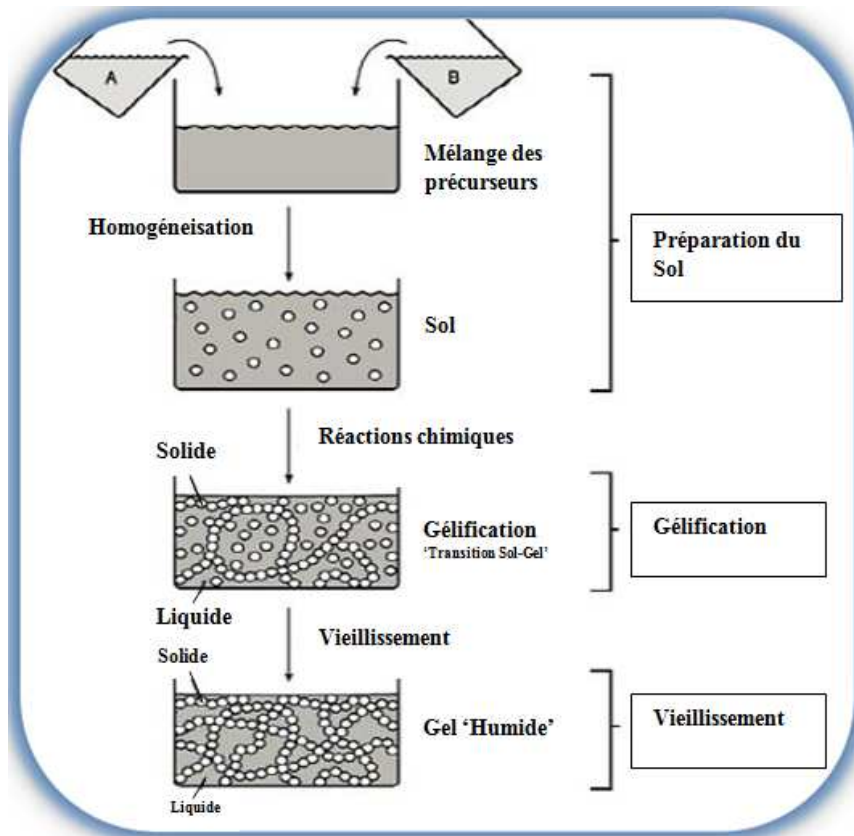


Figure I.5 : Les différentes étapes de formation des gels [32].

I.1.5 Vieillissement du gel

Au point du gel, la réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas. Elle se poursuit et ce processus d'évolution du gel au cours du temps est appelé vieillissement.

Les modifications physico-chimiques après la gélification entraînent le vieillissement du gel.

I.1.6 Le séchage du gel

Il est possible de sécher le gel soit en conditions atmosphériques, soit en conditions supercritiques. Après la gélification, le matériau subit un séchage causé par les forces capillaires dans les pores, ce qui entraîne un rétrécissement de volume.

Le séchage qui permet l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux le procédé d'évaporation se produit.

Selon le type de séchage on peut obtenir :

- **Un xérogel:** pour un séchage classique (évaporation normal) qui entraîne une réduction du volume de 5 à 10%.

- **Un aérogel** : pour un séchage en conditions critiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume.

En fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes à partir d'une même solution mère. (Figure I.6).

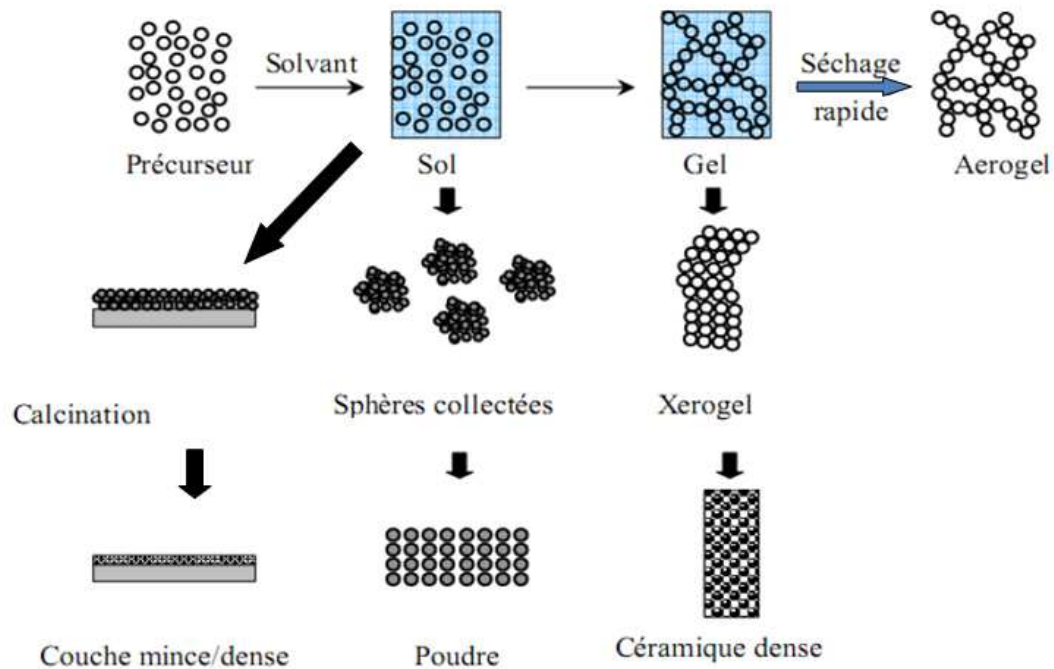


Figure I.6 : Diversité des matériaux sol-gel et de leur mise en forme [33].

I.1.7 Mise en forme du matériau final

A partir d'un état bien précis des réactions de condensation se traduit une formation d'amas oligomériques plus ou moins ramifiés en suspension dans un solvant (un sol) avec l'ajout des précurseurs ou des nanoparticules et parfois de chromophore. Ceci donne des propriétés supplémentaires au matériau final.

Les oligomères vont interagir par la suite entre eux et se ramifier de plus en plus, occupant une fraction volumique croissante et la viscosité devient progressivement importante. Le liquide se fige (la transition sol-gel) et le séchage du gel donne lieu à différentes formes du matériau final (poudre, film, monolithe dense ou poreux).

I.1.8 Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel

➤ Les avantages du procédé sol - gel [34-35].

- Faible coût énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à une plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles.

- Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.
- Des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
- Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.
- Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération.

➤ **Les limites du procédé sol - gel** [12-35].

- Coût des précurseurs alcoxydes élevé.
- Utilisation de précurseurs organométalliques parfois toxiques.
- Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.
- Manipulation d'une quantité importante de solvants.
- Réactivité des précurseurs vis-à-vis de l'humidité et émission possible de composés organiques volatils.

I.2 Les nanoparticules semi-conductrices

I.2.1 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. La plupart des matériaux à l'échelle du micromètre présente les mêmes propriétés physiques que celles du matériau massif. Par contre, à l'échelle du nanomètre, ces matériaux peuvent posséder des propriétés physiques différentes du matériau massif. Les particules de plus petites tailles (< 10 nm) nommées « molécules artificielles » ou point quantiques (en anglais 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.2.2 Différents types de nanoparticules

Les nanoparticules peuvent exister sous plusieurs types selon leur composition. On peut parler d'assemblages organiques (polymères organiques) de

nanoparticules d'inspiration biologique ou inorganiques (métaux, oxydes métalliques, semi-conducteurs).

I.3 Définition d'un semi-conducteur

Il existe trois catégories de matériaux selon leurs propriétés électriques et optiques : les isolants, les conducteurs et les semi-conducteurs. Ces derniers sont intermédiaires entre les métaux et les isolants : à $T = 0K$, un semi-conducteur se comporte comme un isolant. Il conduit de l'électricité dès que la température augmente. La résistivité des semi-conducteurs varie entre $10^{-3} \Omega.cm$ et $10^9 \Omega.cm$ alors que celle des métaux est de l'ordre de $10^{-6} \Omega.cm$ et celle des isolants peut atteindre $10^{22} \Omega.cm$. On peut citer deux types de conduction dans les semi-conducteurs: la conduction par électrons et la conduction par trou. L'emplacement de la liaison cassée dans un cristal d'atomes 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 que le champ électrique.

Les cas (1), (2), et (3) dans la figure I.7 représentent la structure de bande simplifiée pour les matériaux isolants, semi-conducteurs et conducteurs respectivement. La différence principale entre ces matériaux réside dans la largeur de la bande interdite (énergie de gap) entre la bande de valence et la bande de conduction. (Figure I.7).

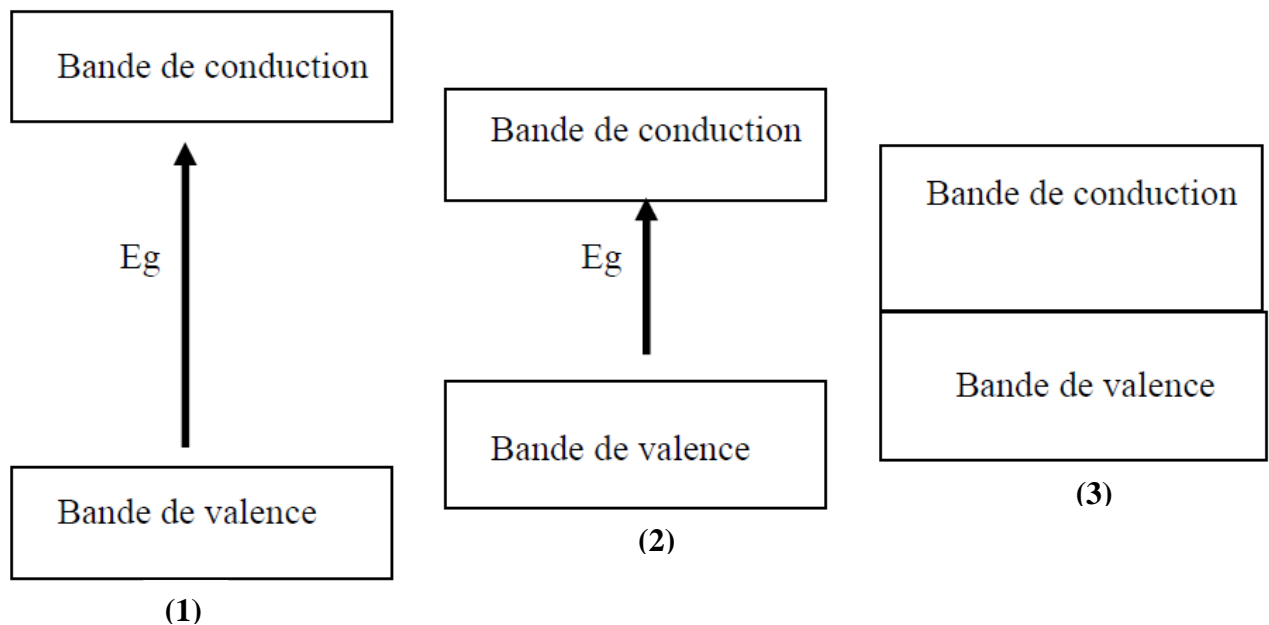


Figure I.7 : Bandes d'énergie pour les matériaux isolant (1), semi-conducteur (2) et conducteur (3) [2].

I.4 Nanoparticules de semi-conducteurs II-VI et de ZnS

I.4.1 Caractéristiques

Les semi-conducteurs de type II-VI sont constitués d'un élément de la colonne II comme (Zn, Cd) et d'un élément de la colonne VI comme (S, Se) du tableau périodique de Mendeleïev.

Tableau I.1 : Morceaux du tableau périodique des éléments de Mendeleïev [2].

Groupe II	Groupe III	Groupe IV	Groupe V	Groupe VI
	B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸
Mg ¹²	Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶
Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴
Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²
Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴

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

- L'atome de soufre (S) est de type VI. Sa configuration électronique étant :

$[\text{S}] = [\text{Ne}] 3s^2 3p^4$, il possède six électrons de valence sur des orbitales s et p. La nature de la liaison entre le soufre (S^{2-} anion) très électronégatif et le zinc (Zn^{2+} cation) très électropositif est ionique-covalente.

Le ZnS est le premier matériau qui a été utilisé pour améliorer les propriétés optiques de nano-cristaux colloïdaux [36]. Il possède une largeur de bande interdite de 3,6 eV. De plus, sa résistance vis-à-vis de l'oxydation (et donc au photo-blanchiment) est importante. Le ZnS est donc un bon candidat pour être utilisé comme matériau de coquille [37].

I.4.2 Structure cristalline de ZnS

Les semi-conducteurs de la famille II-VI cristallisent dans deux structures possibles : La blende (appelée aussi sphalérite) et la würtzite (Figure I.8). 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

($m\bar{3}4$). 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. (Figure I.8).

- 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 $[111]$.

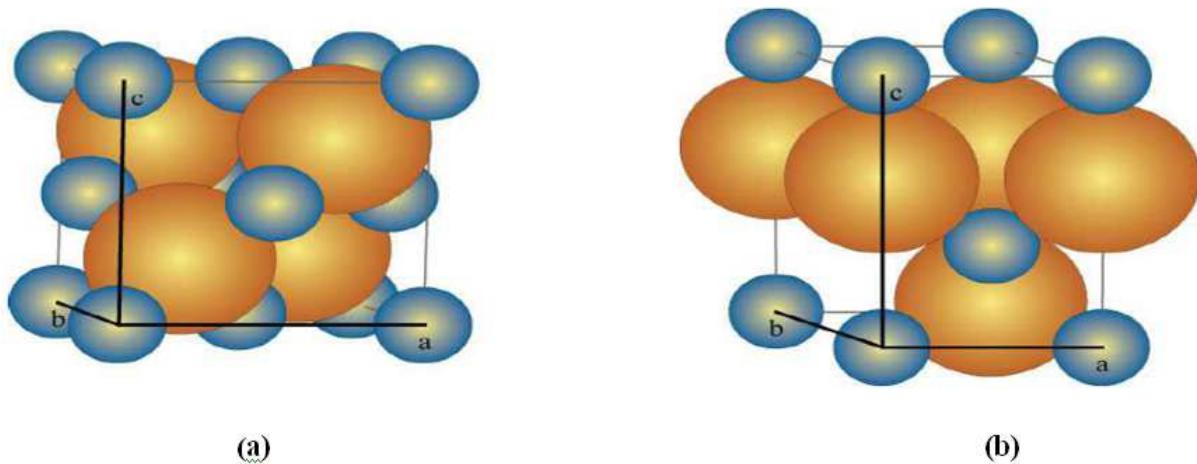


Figure I.8 : Mailles de la blende (a) et de la wurtzite (b) de ZnS [38].

Dans certaines conditions expérimentales, le ZnS cristallise dans la structure hexagonale de type wurtzite avec des paramètres de maille hexagonale $a_{\text{hexag}} \approx a/\sqrt{2}$, $a_{\text{hexag}} = 3,8226 \text{ \AA}$, $c = 6,2605 \text{ \AA}$ [39]. Cette structure 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 $[001]$ [39]. 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 [40].

I.4.3 Structure de bande de ZnS

La différence de structure induit des différences de propriétés optiques et électroniques. En effet, les écartements de bandes ne sont pas les mêmes pour les deux structures et on peut noter, entre autres, que les largeurs de bandes interdites diffèrent [37]. (Figure I.9).

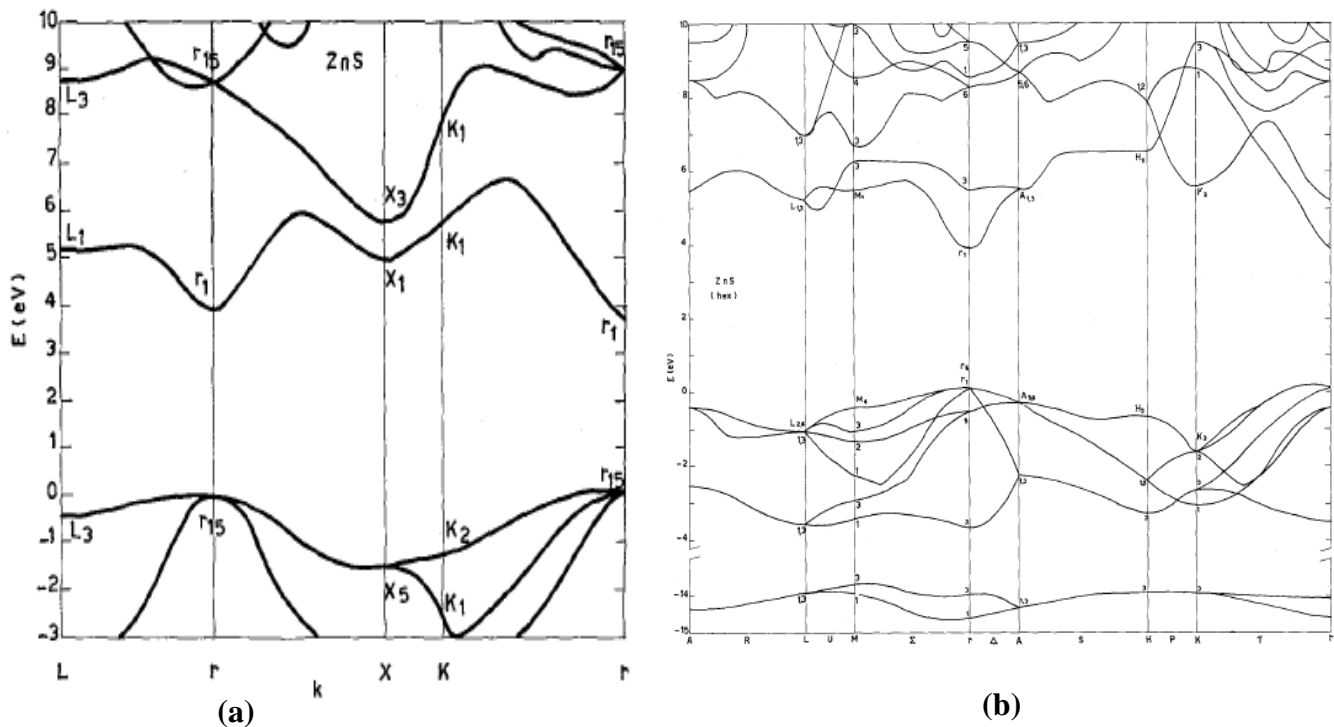


Figure I.9 : Structure de bande de la blende (a) et de la wurtzite (b) du ZnS à l'état massif [41].

Cette figure indique que c'est un semi-conducteur à gap direct vu que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point Γ . Le gap à température ambiante du ZnS blende a une valeur de 3.6 eV [41].

I.5 Les excitons dans les semi-conducteurs massifs

A l'état massif, un cristal de semi-conducteur possède une bande de valence (contenant les électrons de valence à leur état d'énergie fondamental) et une bande de conduction (vide, plus haute en énergie) séparées par une bande interdite (gap) de largeur E_g . Par excitation lumineuse avec des photons d'énergie $h\nu > E_g$, il est possible de transférer un électron de la bande de valence à la bande de conduction et ainsi, de créer un trou dans la bande de valence.

L'électron et le trou possèdent des charges opposées et peuvent être liés par une interaction coulombienne. Cette paire électron-trous (e^-, h^+) formée est appelée 'exciton'. Ce dernier peut être considéré comme un système hydrogénoïde décrit par le modèle de Bohr permettant de définir le rayon de Bohr a_B de l'exciton et son énergie de liaison E_B [42].

$$a_B = \frac{4\pi\hbar^2\epsilon}{ue^2} \quad E_B = \frac{ue^4}{32\pi^2\epsilon^2\hbar^2}$$

Avec $u = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$ où :

u : est la masse réduite de l'exciton.

m_e^* : est la masse effective de l'électron.

m_h^* : la masse effective du trou.

h : la constante de Planck.

ϵ : est la constante diélectrique du semi-conducteur.

a_B : le rayon de Bohr qui mesure la taille de l'exciton est la distance moyenne entre l'électron et le trou.

Dans le cas de ZnS, objet de notre travail, $E_B = 34$ meV et $a_B = 2,5$ nm [43]. L'énergie cinétique de l'exciton varie dans le même sens que celui de l'énergie du gap comme illustrée sur la Figure I.10.

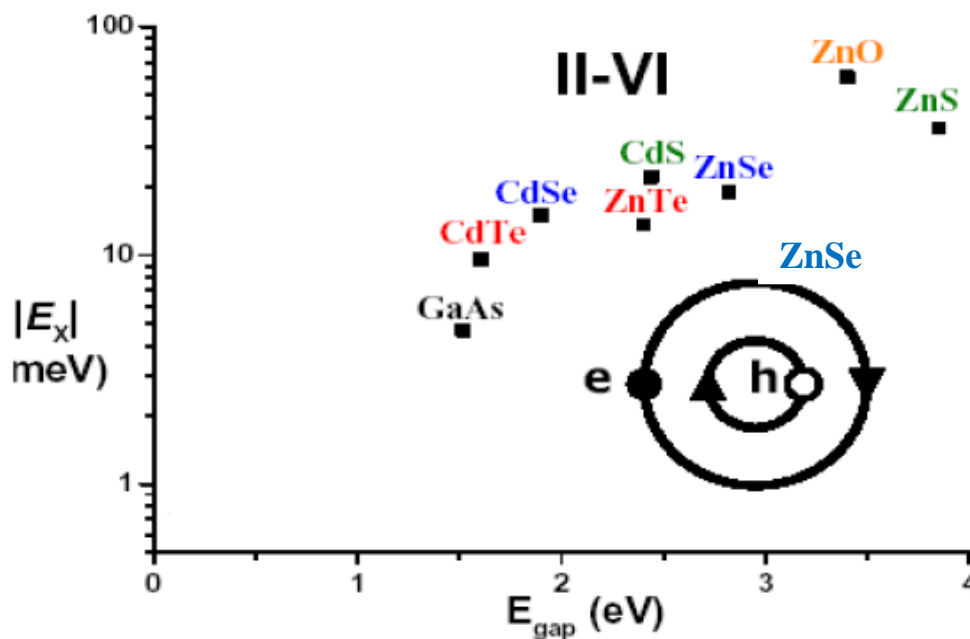


Figure I.10 : Variation de l'énergie de l'exciton en fonction de l'énergie de gap [44].

I.6 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 le passage d'une structure de

niveaux d'énergie électroniques discrets des atomes aux structures de bandes d'énergies électroniques des solides. (Figure I.11).

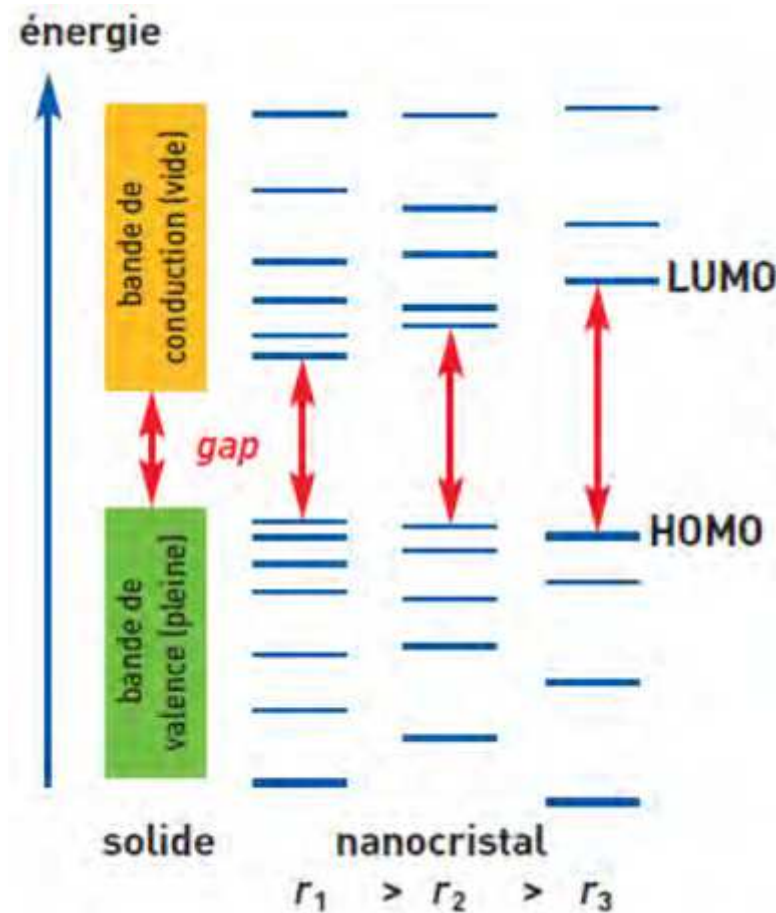


Figure I.11 : Evolution schématique de la structure électronique entre le solide massif et les nano-cristaux de taille décroissante [45].

I.6.1 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 [46] 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 [47] y apposèrent un modèle théorique. Ce modèle 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 $R \approx a_X$.

I.6.1.1 Confinement à 0 dimension : semi-conducteurs massifs

Dans ce cas, les trois dimensions de la boîte sont très grandes par rapport à la longueur d'onde λ de Broglie. C'est le cas d'un cristal massif. (Figure I.12).

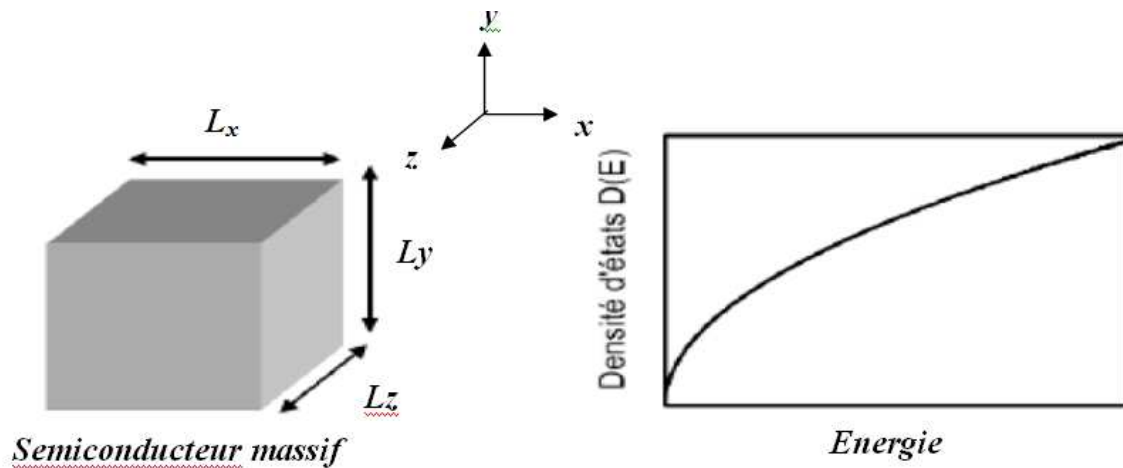
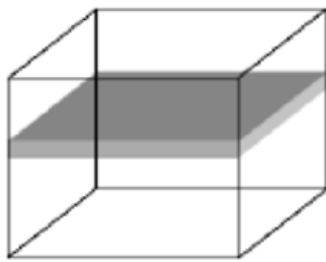
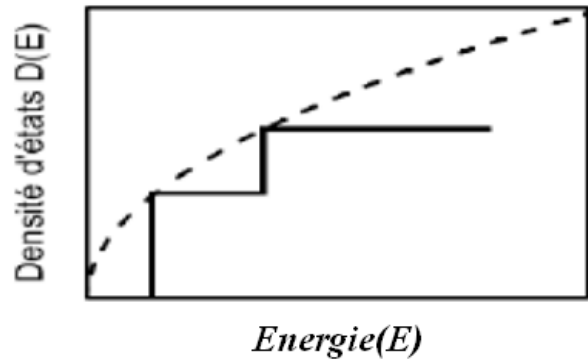


Figure I.12 : Confinement et densité d'états de l'électron dans un système à trois dimensions (couche mince) [48].

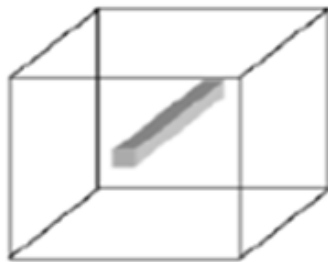
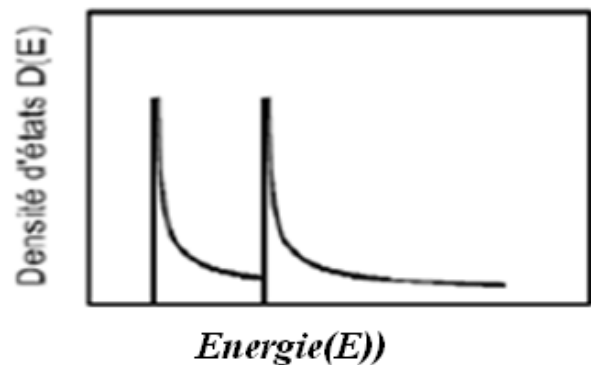
I.6.1.2 Confinement à 1 dimension

Ce cas se présente lorsqu'on restreint une dimension de l'espace. Les particules sont confinées dans un plan, c'est-à-dire l'une des dimensions est comparable à longueur d'onde de la particule. Il s'agit des couches minces ou "quantum wells". (Figure I.13).

*Puits quantique***Figure I.13 :** Densité d'états de l'électron libre dans un système à deux Dimension (couche mince) [48].

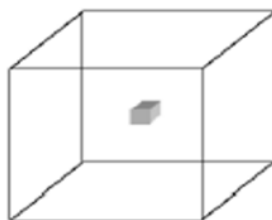
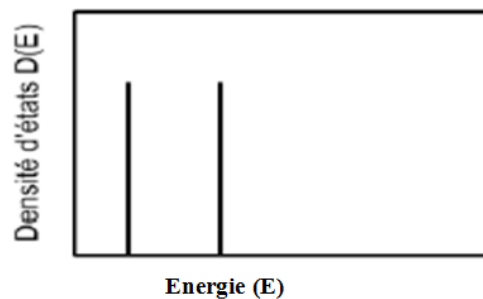
I.6.1.3 Confinement à 2 dimensions

Dans ce cas, deux des trois dimensions sont comparables à la longueur d'onde des particules. Les fils quantiques ou "quantum wires" correspondent à une telle structure. (Figure I.14).

*Fil quantique***Figure I.14 :** Densité d'états de l'électron libre dans un système à une dimension (fil quantique) [48].

I.6.1.4 Confinement à 3 dimensions

Dans ce cas les trois dimensions de la boîte sont comparables à celles de la longueur d'onde des particules. Il s'agit des points quantiques ou "quantum dots ". (Figure I.15).

**Boîte quantique****Figure I.15 :** Densité d'états de l'électron libre dans un système à zéro dimension (boîte quantique) [48].

I.7 Propriétés optiques

Les nanoparticules semi-conductrices possèdent des propriétés optiques remarquables qui dépendent fortement de leur taille.

I.7.1 Absorption

Les nanoparticules semi-conductrices possèdent plusieurs propriétés optiques liées à la largeur de la bande interdite $E_g = E_c - E_v$. Le phénomène de l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ est observé si cette énergie est égale ou supérieure à l'énergie du gap. A cause du confinement quantique, la longueur d'onde d'absorption varie en fonction de la taille (c'est-à-dire vers des énergies plus élevées et donc des longueurs d'onde plus faibles lorsque la taille diminue) comme illustré sur la figure I.17. Si l'énergie du gap est supérieure à l'énergie du photon, le semi-conducteur est transparent à ces photons. La position du pic d'absorption dépend du diamètre de la nanoparticule et donc de l'énergie du gap. La forme et la largeur sont fortement influencées par la distribution en taille. Les échantillons poly-dispersés illustrent bien une épaule dans le spectre d'absorption à la position de la transition excitonique.

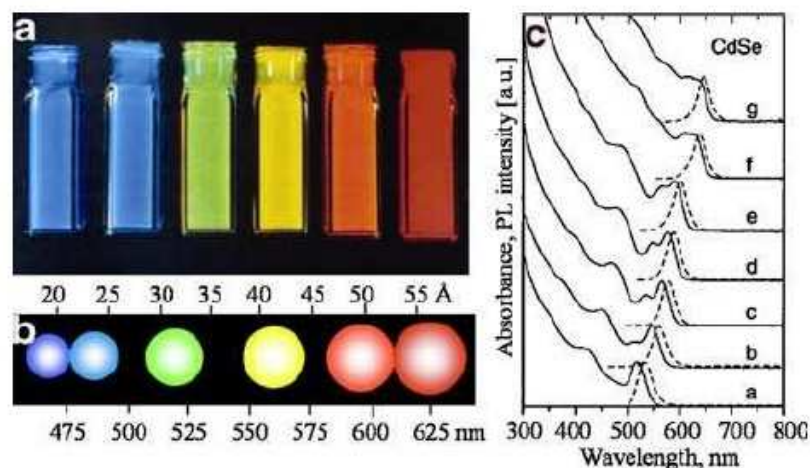


Figure 1.16 : a) Influence du diamètre des QDs sur l'émission de fluorescence, b) une présentation schématique des tailles et couleurs des QDs de CdSe/ZnS et c) Spectres d'absorption (ligne solide) et d'émission de fluorescence (ligne brisée) des QDs de CdSe [49-50].

I.8 Dopage des nanoparticules de semi-conducteurs II-VI

I.8.1 Dopage par des lanthanides

Le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la synthèse de matériaux, dopés par des ions actifs et plus particulièrement par des lanthanides dits « terres rares », choisis pour leurs propriétés de luminescence [51-52].

Le dopant pouvant être apporté soit via un précurseur alkoxyde, soit par un sel métallique (par exemple un chlorure ou un nitrate). Généralement, les précurseurs sont mélangés dans un même solvant avant l'hydrolyse. Cette méthode est appelée « sol-dopage ». Il est possible d'obtenir des monolithes ou des films optiquement guidant et dopés avec des ions de terres rares [53-54]. Les sels métalliques sont soit incorporés dans le réseau d'oxyde (post-dopage), soit piégés dans la matrice au cours de la gélification (sol- dopage). Le post-dopage, quant à lui, consiste à imprégner les monolithes par une solution contenant les dopants.

I.8.2 Dopage par des ions de métaux de transition

On appelle élément de transition, l'élément dont l'état atomique possède une couche d partiellement remplie. (Tableau I.2).

Tableau I.2 : Les éléments de transition.

Série 1	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Série 2	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Série 3	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

Le dopage de ZnS avec des ions tels que Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Eu^{2+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} , et Er^{3+} induit des émissions différentes dans le visible. Les nano-cristaux de ZnS dopé avec des ions Mn^{2+} ont des rendements quantiques efficaces et une forte intensité lumineuse [55].

Plusieurs travaux ont montré une photoluminescence intense pour le composé ZnS dopé aux métaux de terres rares, synthétisé par voies chimiques [56-57]. L'intensité est liée essentiellement à la quantité importante de matière qu'on peut préparer par ces techniques.

I.9 Différentes méthodes d'élaboration des nanoparticules

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 électroniques, 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 et la méthode descendante. (Figure I.18).

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.

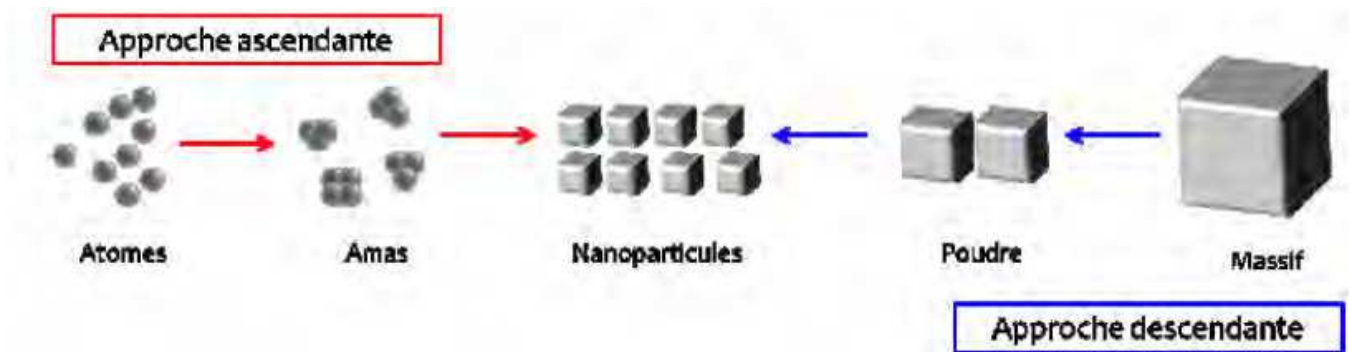


Figure I.17 : Représentation schématique des deux grandes approches de synthèse de nanomatériaux [1].

On distingue généralement les procédés physiques et les procédés chimiques. Dans notre cas, nous utilisons cette dernière approche.

I.10 Principales méthodes chimiques

I.10.1 La méthode sol - gel

Ce procédé est utilisé typiquement pour préparer des oxydes métalliques *via* l'hydrolyse des précurseurs métalliques utilisés comme réactifs et aboutissant à l'hydroxyde

correspondant. La condensation de ces hydroxydes par élimination de l'eau produit un réseau d'hydroxyde métallique. Lorsque l'ensemble des fonctions hydroxydes est lié, la gélification est achevée et un gel poreux est obtenu. L'élimination des molécules de solvants et un séchage approprié du gel permet l'obtention d'une poudre ultrafine de l'hydroxyde métallique. Des traitements thermiques ultérieurs de cet hydroxyde métallique donne une poudre ultrafine correspondant à l'oxyde métallique souhaité.

1.10.2 Les méthodes de synthèses chimiques à basse température en solution : la précipitation à partir de solutions [58]

C'est une méthode plus conventionnelles pour la préparation de nanoparticules d'oxydes métalliques. Celle-ci met en jeu des sels précurseurs dissous (généralement des chlorures, oxychlorure ou des nitrates). Les oxydes métalliques se forment et précipitent en général dans l'eau par ajout d'une solution basique comme une solution d'hydroxyde de sodium ou un hydroxyde d'ammonium. Les sels chlorés résultant (NaCl ou NH₄Cl) sont ensuite lavés et éliminés et l'hydroxyde métallique est calciné après filtration et lavage pour obtenir la poudre finale. Cette méthode est utile pour la préparation de céramiques composites de différents oxydes par co-précipitation des hydroxydes correspondants dans la même solution.

1.10.3 La méthode de microémulsion [59].

Cette approche est considérée comme l'une des routes les plus prometteuses pour les nanomatériaux. Le surfactant est dissout dans un solvant organique pour former les agrégats sphériques appelés micelles inverses. En présence d'eau, les groupes polaires des molécules de surfactant s'organisent autour de petites gouttes d'eau entraînant la dispersion de la phase aqueuse dans une phase continue d'huile. Ainsi, les précurseurs en solution dans l'eau peuvent être convertis en nanoparticules insolubles. L'élimination du solvant et des calcinations ultérieures permettent l'obtention du produit final.

1.10.4 La mécano - synthèse [60].

Cette méthode met en jeu l'activation mécanique de solide. Il s'agit donc de réaction à l'état solide nécessitant le broyage des précurseurs utilisés sous forme de poudre (généralement de sels ou des oxydes métalliques). La formation de composites à l'échelle nanométrique peut être obtenue.

Chapitre II
Techniques de
caractérisation des
poudres

II. Techniques de caractérisation des poudres

II.1 Diffraction des rayons X (DRX)

II.1.1 Rappel sur les rayons X

Introduction

L'élaboration des matériaux impose le contrôle de nombreuses caractéristiques physicochimiques du solide, en particulier la composition chimique, la structure cristalline et 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 : $\lambda < d$.

Ainsi, 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 qu'on ne sait pas faire de microscope à rayons X ?

II.1.2 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 II-1). En termes d'énergie ceci correspond à la gamme $0,1 - 100 \text{ keV}$, comme l'indique la relation

(II.1) ci-dessous.

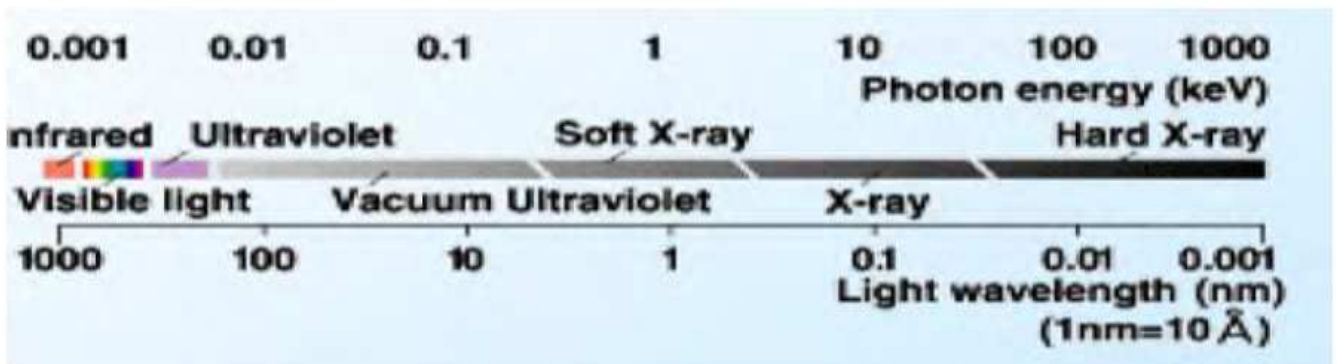


Figure II.1 Classification des rayons électromagnétique [61].

La relation entre l'énergie et la longueur d'onde est :

$$E (eV) = 1239.856 / \lambda (nm) \quad (II.1)$$

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.

II.1.3 Principe de l'émission X

Tout matériau soumis à un bombardement électronique d'énergie suffisante émet, entre autres, des rayons X. (Figures II.2).

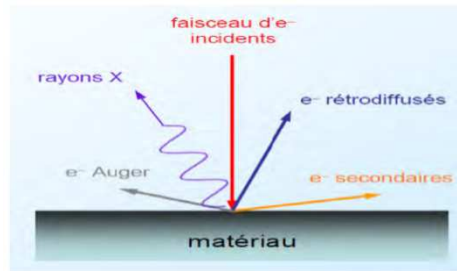


Figure II.2 : Principe de l'émission des rayons X [61].

II.1.4 Principe général de la diffraction des rayons X par les poudres

Le principe consiste à irradier un échantillon cristallin à l'aide d'un rayonnement X et de mesurer l'intensité des rayons diffractés à une position angulaire 2θ par rapport au faisceau incident comme le montre la figure II.3 ci-dessous. Un balayage des angles est alors effectué. A une position angulaire θ correspondant à une famille de plans (hkl) pour lesquels la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée. Un diffractogramme donne la variation de l'intensité des rayons X diffractés par une poudre en fonction de l'angle de Bragg (θ), $I = f(2\theta)$.

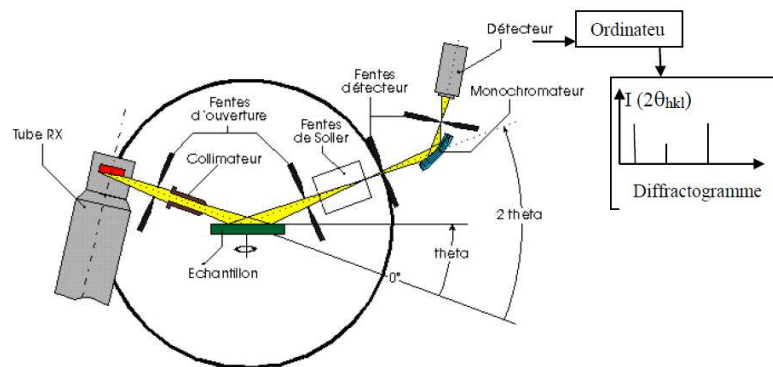


Figure II.3 : Principe de diffraction des rayons X [1].

II.1.5 Diffraction des rayons X par deux plans atomiques parallèles.

Loi de Bragg :

Les ondes 1 et 2 de la figure II.4 interfèrent constructivement (qu'elles donnent naissance à un pic de diffraction sur le détecteur) si la différence de chemin parcouru entre elle est $\delta = n \lambda$

La différence de chemin parcouru entre les ondes 1 et 2 est $\delta = AB + BC = 2 AB$

Or $AB = d \sin \theta$

Donc $\delta = 2 d \sin \theta$ (II.2)

On a des interférences constructives si la différence de chemin parcouru est $n \lambda$

Donc : $2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$ (Loi de Bragg) (II.3)

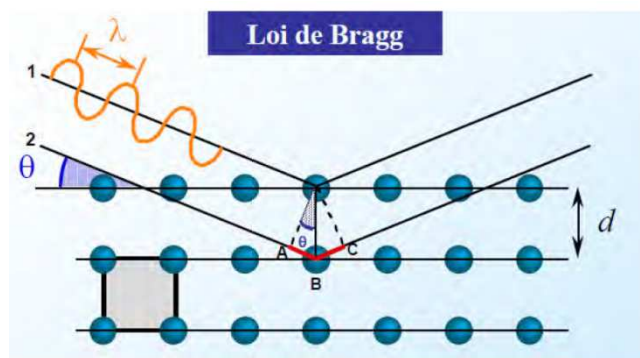


Figure II.4 : Schéma illustrant la loi de Bragg [62].

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 :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda. \quad (\text{II.4})$$

Où

n : l'ordre de la diffraction.

d_{hkl} : la distance interplanaire (entre deux plans consécutifs) de la famille.

θ : angle de diffraction.

λ : longueur d'onde des rayons X.

II.1.6 Description du montage Bragg-Brentano

Aujourd'hui, plusieurs montages sont disponibles pour réaliser la diffraction des rayons X sur poudres. Le plus commun est le montage Bragg-Brentano. L'échantillon se présente comme une coupelle remplie avec un niveau bien plan. Dans ce montage il existe deux configurations distinctes ($\theta - \theta$) et ($\theta - 2\theta$) [62].

II.1.6.a La configuration $\theta - \theta$ (« thêta-thêta »)

L'échantillon reste fixe (horizontal), le tube et le détecteur bougent de manière symétrique d'un angle θ , ceci permet d'effectuer des mesures à des angles élevés (l'échantillon reste fixe). Ces appareils sont généralement plus coûteux car il est difficile d'assurer le déplacement contrôlé du tube à rayons X qui est lourd. (Figure II.5).

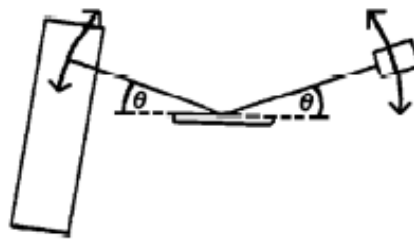


Figure II.5 : Schéma simplifié de la géométrie Bragg-Brentano de type $\theta - \theta$.

II.2.6.b La configuration $\theta - 2\theta$ (« thêta-deux thêta »)

Le tube à rayons X est fixe, l'échantillon subit une rotation à vitesse angulaire constante de sorte que l'angle d'incidence du faisceau primaire est modifié tandis que le détecteur tourne à vitesse angulaire double autour de l'échantillon. Ainsi, l'angle de diffraction (2θ) est toujours égal à deux fois l'angle d'incidence (θ). (Figure II.6).

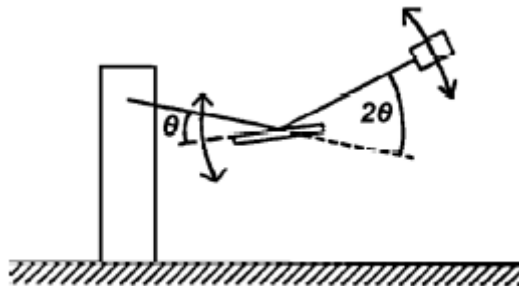


Figure II.6 : Schéma simplifié de la géométrie Bragg-Brentano de type $\theta - 2\theta$.

II.1.7 Condition de diffraction

En pratique, la présence des défauts ou d'impuretés, la dimension non finie des cristaux et la contribution de l'appareillage influent sur les profils d'enregistrement des raies de diffraction. Les conditions idéales de diffraction par un domaine cohérent peuvent se résumer dans les points suivants [2].

- La tridimensionnalité de la totalité du volume diffractant.
- Dimensions des cristaux comparables aux distances qui séparent deux centres diffractant adjacents.
- Correction des aberrations existantes.
- La mono-chromaticité du faisceau des rayons X.

II.1.8 Taille des cristallites et micro-contrainte

La taille des cristallites des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir de la raie la plus intense du spectre de diffraction. Il existe plusieurs méthodes pour l'évaluer.

II.1.8.1 Formule de Scherrer

La Figure II.7 représente la variation de 2θ en fonction de rayon de diffraction X d'après la construction d'Ewald.

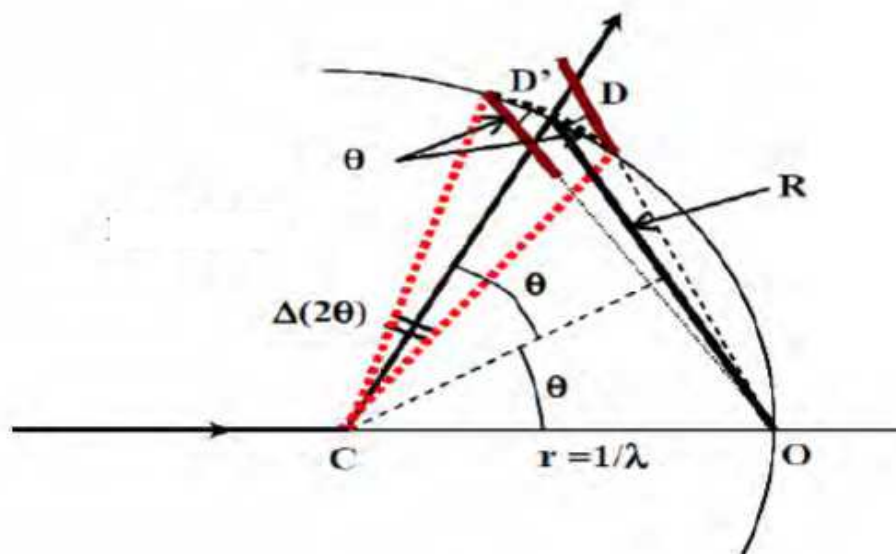


Figure II.7 : Domaine réciproque de diffraction [1].

D : est le domaine de diffraction $= 0.9 / L$.

L : La taille moyenne des cristallites.

D' : est l'intersection de la sphère d'Ewald est le domaine de diffraction. (est un arc de sphère :

$r = 1/\lambda$, limité par l'angle $\Delta(2\theta)$. Alors leur longueur $D' = \Delta(2\theta)_{\text{rad}} \times r = \frac{\Delta(2\theta)}{\lambda}$.

La relation entre D' et D est : $D' = \frac{D}{\cos \theta}$ [1].

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

Où :

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

$$L = \frac{0.9\lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta} \quad (\text{II.5})$$

L : étant la taille moyenne de la cristallite suivant la direction R^\rightarrow .

Le facteur 0.9 (arrondi de 0.888) a 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. (Angle de diffraction de la raie (hkl)).

$\Delta(2\theta)$: est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction ou FWHM (Full Width at Half Maximum). (Figure II.8).

λ : est la longueur d'onde des rayons X (dans notre cas elle est égale à $1,54\text{\AA}$).

Trois facteurs contribuent à l'élargissement des raies de diffraction : la taille des cristallites, la micro-contrainte et l'instrument. Si cette dernière contribution est négligée, la largeur à mi-hauteur β dépend essentiellement de la taille et de la micro-contrainte.

La combinaison linéaire de ces deux contributions peut être exprimée par l'équation de Williamson-Hall [62]. :

$$\beta \frac{\cos \theta}{\lambda} = \frac{0.9}{D} + \eta \sin \theta / \lambda \quad (\text{II.6})$$

Où

β : représente la largeur à mi-hauteur observée dans le diagramme de diffraction.

η : est la micro-contrainte effective.

D : est la taille moyenne des cristallites à contrainte nulle.

Si la contrainte est nulle ($\eta=0$) :

D'après l'équation (II.6) on a :

$$\beta \frac{\cos \theta}{\lambda} = \frac{0.9}{D}$$

D'où : $D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$ qui est la formule de Scherrer.

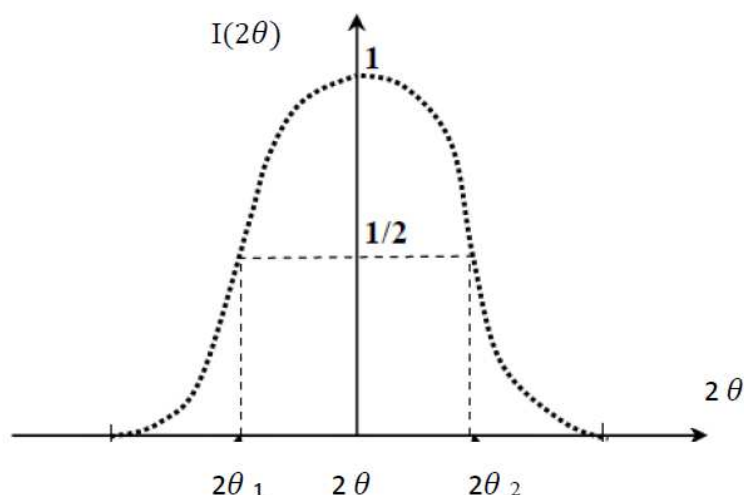


Figure II.8 : Largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction [1].

II.1.9 Appareillage

Les analyses DRX ont été effectuées à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre de type Expert Proanalytical Mpd θ/θ , PDS : PASS, Radiation Cuivre $1,54\text{\AA}$ du département de génie de procédés de l'Université A. Mira de Béjaia. La longueur d'onde utilisée est celle de la radiation K_{α} émise par l'anticathode de cuivre ($\lambda=1,54\text{\AA}$). Les spectres DRX ont été enregistrés dans la gamme $20^{\circ} < 2\theta < 80^{\circ}$ avec un pas de $0,0131^{\circ}$. Nous avons travaillé avec une haute tension du générateur de rayons X de 40KV et une intensité du courant de 40 mA. L'interprétation des spectres DRX a été faite à l'aide du logiciel X-Pert HighScore de PANalytical muni d'une base de données. Ce logiciel permet de visualiser à la fois les spectres DRX des échantillons avec ceux des standards. De plus, avec ce logiciel, les positions et les largeurs à mi-hauteur des principaux pics enregistrés ont été déterminées. Ces paramètres ont permis par la suite de calculer la taille des cristallites à l'aide de la formule de Scherrer et la micro-contrainte à l'aide de l'analyse de Williamson-Hall.



Figure II.9 : Photographie montrant le diffractomètre de type Panalytical Expert Pro.

II.2 Photoluminescence

II.2.1 Caractérisation optique par la technique de Photoluminescence

II.2.2. Principe

Lorsqu'un matériau semi-conducteur absorbe un photon d'énergie supérieure à la valeur de son énergie de gap, il y a création d'une paire électron - trou. Cette paire électron-trou se recombine ensuite au niveau du gap par émission spontanée (PL), c'est à dire avec émission d'un photon d'énergie égale à l'énergie du gap (moins l'énergie de l'exciton).

La figure II.10 présente un schéma simplifié du processus de photoluminescence dans un semi-conducteur à gap direct et sans défauts. Par contre dans un semi-conducteur à gap indirect, comme c'est le cas du silicium, le processus est assisté par des phonons et l'efficacité de la photoluminescence est très faible.

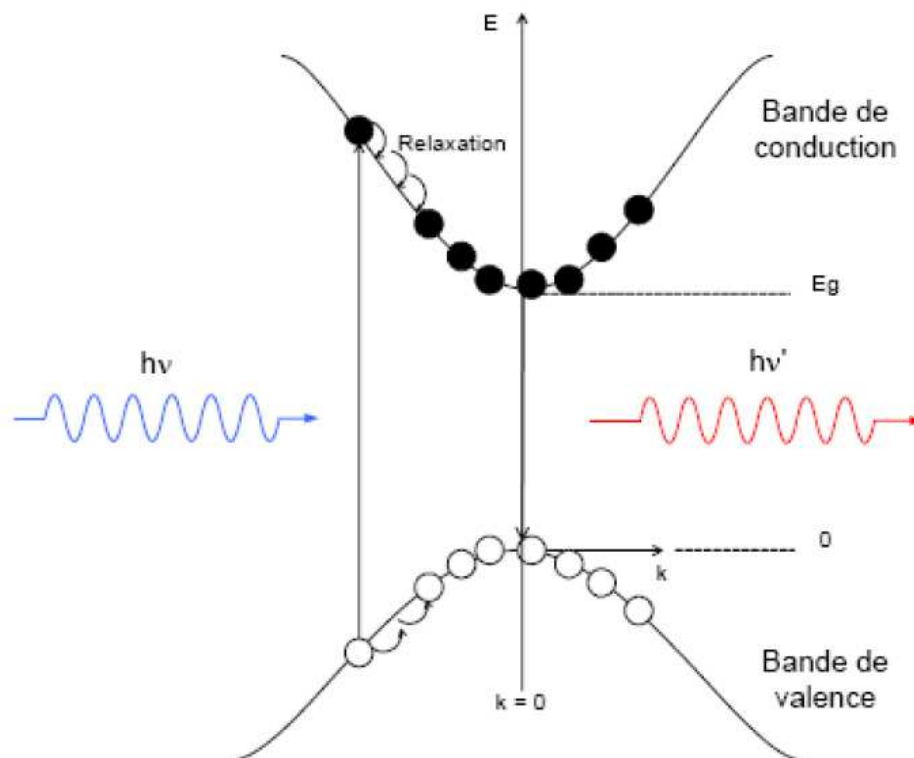


Figure II.10 : Processus de photoluminescence dans un semi-conducteur à gap direct et sans défauts [3].

II.2.3. La technique de photoluminescence

La photoluminescence est une technique largement utilisée pour la caractérisation des matériaux semi-conducteurs et isolants. Son principe de fonctionnement est simple. En mode d'émission, on excite les électrons de la substance étudiée à l'aide d'un rayonnement

monochromatique (laser ou lampe) et l'on détecte la lumière émise par cette substance. Généralement, l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation.

II.2.4 Appareillage

Nous avons utilisé un spectrophotomètre de type SHIMADZU RF-6000. (Figure II.16) dont dispose le Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et Catalyse (LPCMC) à l'université de Béjaia. Les mesures de photoluminescence (PL) ont été réalisées en mode d'émission à température ambiante. La longueur d'onde d'excitation utilisée est $\lambda_{exc} = 380 \text{ nm}$ émise par une lampe de 150W.



Figure II.11 : Photographie montrant le spectrophotomètre utilisé.

Avant de commencer l'analyse des échantillons, il faut allumer l'appareil et attendre presque 50 minutes pour obtenir une intensité du faisceau incidente stable. Les spectres d'émission sont traités à l'aide du logiciel Origin.

II.3 Mise au point de la synthèse

II.3.1 Produits chimiques

Les produits chimiques sont fournis par le département de Chimie (Faculté des Sciences Exactes) et le département de Génie des Procédés (Faculté de Technologie) de l'Université de Béjaia. L'élaboration des poudres a été effectuée au Laboratoire de Génie de l'Environnement (Faculté de Technologie, Université de Béjaia). Le Tableau II.1 résume les différents produits chimiques utilisés pour la synthèse des échantillons.

Tableau II.1 : Liste des produits chimiques utilisés.

Produit	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Densité	Etat
TEOS	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$	208,32	0,98	Liquide
Ethanol Absolu	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	46	0,79	Liquide
Méthanol	CH_4O	32	0,76	Liquide
Eau	H_2O	18	1	Liquide
Thiourée	$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	76		Poudre
Nitrate de zinc hexahydraté	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	297,48		Poudre
Nitrate de Manganèse Tétrahydraté	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	251,01		Poudre
Acide Chlorhydrique (concentré)	HCl	36,46	1,18	Liquide

II.3.2 Verrerie et accessoires utilisés

La verrerie inclut principalement :

- Des pipettes (1mL, 2mL, 5mL et 10mL).
- Des béchers (20mL, 50mL, 100mL et 200mL).
- Des tubes à essai.
- Des fioles (100mL, 200mL, 250mL).

Les autres accessoires utilisés sont :

- Barreaux magnétiques pour l'agitation des solutions.
- Trois agitateurs magnétiques chauffants.
- Une microbalance à 0,0001 g pour la pesée.
- Un bain-marie avec régulation de température à 0,1 °C.
- Un four pour le traitement thermique.
- Six creusets en porcelaine 50 ml.

II.3.3 Lavage de la verrerie

La verrerie a été nettoyée avec un détergent liquide puis rincée abondamment avec de l'eau. Un nettoyage à l'acétone a été ensuite effectué pour éliminer toute trace de composés organiques. Un rinçage final à l'eau bi-distillée puis à l'éthanol termine la phase de lavage de la verrerie. Le séchage à l'air dans une hôte est finalement effectué.

Une fois ces étapes terminées, on est passé directement à la préparation des solutions.

II.3.4 Préparation des solutions primaires

Pour la synthèse des nanoparticules de ZnS dans la silice avec le procédé sol-gel, nous avons d'abord préparé une solution d'acide chlorhydrique (HCl) 2M à partir d'une solution HCl concentrée à 36 % en masse et de densité 1,18. Cette dernière contient donc $1180 \text{ g} \times 0,36 = 424,8 \text{ g}$ de HCl par litre, soit $424,8/36,46 = 11,65$ moles de HCl par litre. Pour obtenir une solution 2M à partir de la solution 11,65 M, il faut la diluer à l'eau bi-distillée d'un rapport volumique de $11,65 / 2 = 5,82$. Ce qui signifie qu'à chaque ml de la solution concentrée, il faut ajouter approximativement 4,8 ml d'eau bi-distillée. C'est ainsi que nous avons préparé 29,2 ml de HCl 2M par addition de 24,2 ml d'eau à 5 ml d'HCl concentré à 36% en masse.

Ensuite, quatre solutions primaires (A), (B), (C) et (D) ont été préparés comme suit :

- Solution primaire (A)

Cette solution contient le précurseur de la silice. Elle est obtenue par dissolution du TEOS dans l'alcool parent. En utilisant deux pipettes, on verse dans un bécher 52 ml de TEOS puis 75ml d'éthanol comme solvant. Cette solution est maintenue sous agitation à température ambiante et à vitesse constante pendant 30 minutes. On verse cette solution dans une fiole (A).

- Solution primaire (B)

La solution primaire (B) sert à l'hydrolyse et à la catalyse du TEOS. Elle contient de l'eau bi-distillée, de l'éthanol et de l'acide chlorhydrique. Une solution de volume final de 54ml est préparée à partir de 37,5ml d'éthanol, 15 ml d'eau bi-distillée et de 1,5 ml d'acide chlorhydrique (2M). Cette solution est agitée, sans chauffage, pendant 30 minutes. Elle est ensuite mise dans une fiole (B).

- Solution primaire (C)

Cette solution contient les précurseurs de Zn et S. Dans un bécher, on dissout 20,775g de nitrate de zinc hexahydraté et 10,65g de thiourée dans 75ml de méthanol et 7,5 ml d'eau bi-distillée. Sous agitation magnétique pendant 3 heures avec une vitesse constante sans chauffage, la solution devient transparente et homogène, et après on met la solution dans une fiole (C). Le rapport molaire $[S] / [Zn] = 2$

- Solution primaire (D)

Cette solution contient le précurseur de Mn. Dans un bécher de 100ml, on dissout 0,873g de nitrate de manganèse hydraté dans 30ml de méthanol et 22,5 ml d'éthanol. Sous agitation magnétique pendant 3 heures avec une vitesse constante sans chauffage, la solution devient transparente et homogène, et après on met cette solution dans une fiole (D).

II.3.5 Synthèse des nanoparticules de ZnS dopées au Mn dans la silice

II.3.5.1 Préparation des solutions finales

- Silice/ZnS non dopé (0% Mn)

En utilisant des pipettes, on verse successivement dans un bécher 16,9 ml de solution primaire (A), 7,2ml de solution primaire (B) et 11ml de solution primaire (C). On complète à 50ml avec de l'éthanol (15ml). La solution finale obtenue n'est pas transparente et présente une coloration blanche liée à la présence de l'hydroxyde de zinc Zn(OH)_2 . Pour dissoudre ce dernier, la solution a été chauffée à 40 °C sous agitation après ajout de d'HCl (2M). Cette solution est devenue alors transparente et homogène. La solution finale a été versée dans deux tubes à essais.

- Silice/ZnS dopé à 1% de Mn

En utilisant des pipettes, on verse dans un bécher 16,9 ml de solution primaire (A), 7,2ml de solution primaire (B), 11ml de solution primaire (C) et 1,4ml de solution primaire (D). On complète à 50ml avec l'éthanol. La solution obtenue n'est pas transparente et présente une coloration blanche liée à la présence de l'hydroxyde de zinc Zn(OH)_2 . Pour dissoudre ce dernier, on a procédé de la même façon que précédemment (ZnS non dopé). La solution transparente et homogène a été ensuite versée dans deux tubes à essais.

- Silice/ZnS dopé à 2% de Mn

A l'aide de pipettes, on verse successivement dans un bécher 16,9 ml de solution primaire (A), 7,2ml de solution primaire (B), 11ml de solution primaire (C) et 2,8ml de solution primaire (D). On complète à 50ml avec de l'éthanol. La solution obtenue n'est pas transparente et présente une coloration blanche liée à la présence de l'hydroxyde de zinc Zn(OH)_2 . Pour dissoudre ce dernier, nous avons procédé de la même façon que précédemment. La solution transparente et homogène a été versée dans deux tubes à essais.

- Silice/ZnS dopé à 5% de Mn

En utilisant des pipettes, on verse successivement dans un bécher 16,9 ml de solution primaire (A), 7,2ml de solution primaire (B), 11ml de solution primaire (C) et 7ml de solution primaire (D). On complète ensuite à 50ml avec de l'éthanol. La solution obtenue n'est pas transparente et présente une coloration blanche liée à la présence de l'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Cette solution est devenue transparente et homogène après chauffage et ajout d' HCl . Elle a été versée dans deux tubes à essais.

- Silice/ZnS dopé à 10% de Mn

A l'aide de pipettes, on verse successivement dans un bécher 16,9 ml de solution primaire (A), 7,2ml de solution primaire (B), 11ml de solution primaire (C) et 14ml de solution primaire (D). Cette solution a été ensuite complétée à 50ml avec de l'éthanol. Comme vu précédemment, la solution obtenue n'est pas transparente et présente une coloration blanche liée à la présence de l'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Pour dissoudre ce dernier, la solution a été chauffée avec ajout d'acide chlorhydrique. Après cette étape, cette solution est devenue transparente et homogène. Elle a été finalement versée dans deux tubes à essais.

- Silice dopée à 2% Mn

En utilisant des pipettes, on verse successivement dans un bécher de 100ml 16,9 ml de solution primaire (A), 7,2ml de solution primaire (B), 2,8ml de solution primaire (D) et 1ml d'eau bi-distillée. On complète ensuite à 50ml avec de l'éthanol. Sous agitation magnétique, la solution obtenue est transparente et homogène. Cette solution finale a été versée dans deux tubes à essais.

La figure II.12 montre les six solutions finales obtenues. Nous pouvons constater qu'elles sont transparentes et homogènes.



Figure II.12 : Photographie montrant les solutions finales transparentes et homogènes dans les tubes à essais.

II.3.6 La gélification

On met les échantillons dans un bain marie à des températures allant de 40 à 60 °C pendant environ dix jours en prenant le soin d'ouvrir les bouchons des tubes à essais pour l'évaporation des solvants (eau + alcools) comme illustré dans la figure II.13.



Figure II.13: Photographie montrant les solutions finales dans un bain-marie.

La gélification des solutions finales étant lente en raison de leur pH faible. Nous avons décidé d'effectuer des étapes de chauffe successives de 24 heures (40° C, 45 °C, 50 °C, 55 °C et 60 °C) dans un bain-marie. Après ce vieillissement avec chauffage, les solutions finales sont gélifiées tout en restant transparentes. La figure II.14 montre les solutions finales dans des tubes à essais après gélification.



Figure II.14 : Photographie des solutions finales dans les tubes à essais après gélification.

II.3.7 Le séchage

Les gels ont été ensuite broyés puis séchés sous air et à température ambiante. La figure II.15 montre une photographie des poudres initiales blanches obtenues.

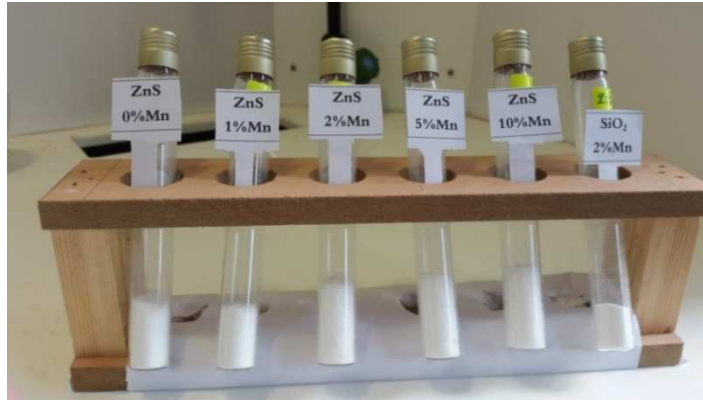


Figure II.15 : Photographie des poudres initiales blanches non chauffées.

Les poudres ont subi un traitement thermique d'une heure sous air à température de 400°C (Figure II.16).



Figure II.16 : Photographie des poudres blanches dans un four pour le traitement thermique.

Après le traitement thermique, on obtient des poudres de couleurs marron-marron clair comme présenté sur la figure II.17.

La formation des nanoparticules de ZnS (dopées au Mn ou non dopées) s'est produite lors de ce traitement avec la décomposition thermique du précurseur de soufre et la réaction chimique avec le zinc.

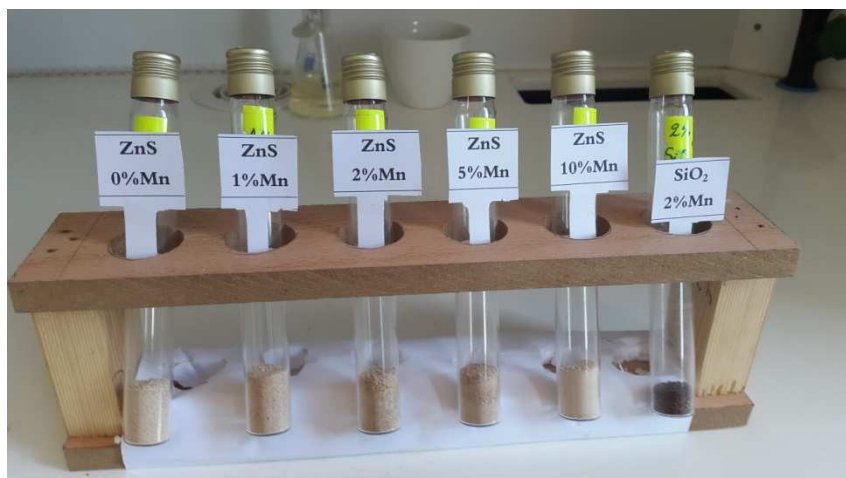


Figure II.17 : Photographie des poudres après traitement thermique.

Chapitre III
Caractérisation
structurale des
nanoparticules de ZnS
dopées au manganèse

III Caractérisation structurale des nanoparticules de ZnS dopées au manganèse

III.1 Caractérisation structurale des nanoparticules de ZnS dopées au manganèse et insérées dans la silice

La diffraction des rayons X reste la méthode de caractérisation de la structure des nanoparticules la plus efficace. Cette technique permet d'identifier les phases présentes dans les échantillons synthétisés. L'indexation des différents pics sur les spectres DRX enregistrés se fait en comparant les positions 2θ et les intensités relatives observées avec les valeurs des composés standards dans une base de données. Ensuite, le traitement des spectres à l'aide d'un logiciel permet de déterminer les largeurs à mi-hauteur de chaque pic. Finalement, le calcul des tailles des cristallites et des micro-contraintes se fait à partir des paramètres caractérisant chaque pic de diffraction en utilisant les formules de Scherrer et Williamson-Hall.

III.1.1 Identification des phases présentes

La phase de la silice amorphe est identifiée à partir du spectre des poudres de silice dopées au manganèse sans présence de ZnS. La phase de ZnS est identifiée en comparant les spectres des échantillons contenant le ZnS avec des spectres standards dans la base de données du logiciel High Score [2].

Les spectres obtenus sont donnés par les figures III.1, III.2, III.3, III.4, III.5 et III.6. On constate la présence de trois raies caractéristiques des poudres de ZnS dopées au Mn situées aux angles de diffraction deux θ proches des valeurs $28,376^\circ$, $47,644^\circ$ et $56,386^\circ$. Ces raies correspondent respectivement aux réflexions (111), (220) et (311) de la structure cubique de ZnS. Le Tableau III.1 est un extrait de la fiche correspondant à la structure cubique de ZnS dans la base de données du logiciel utilisé.

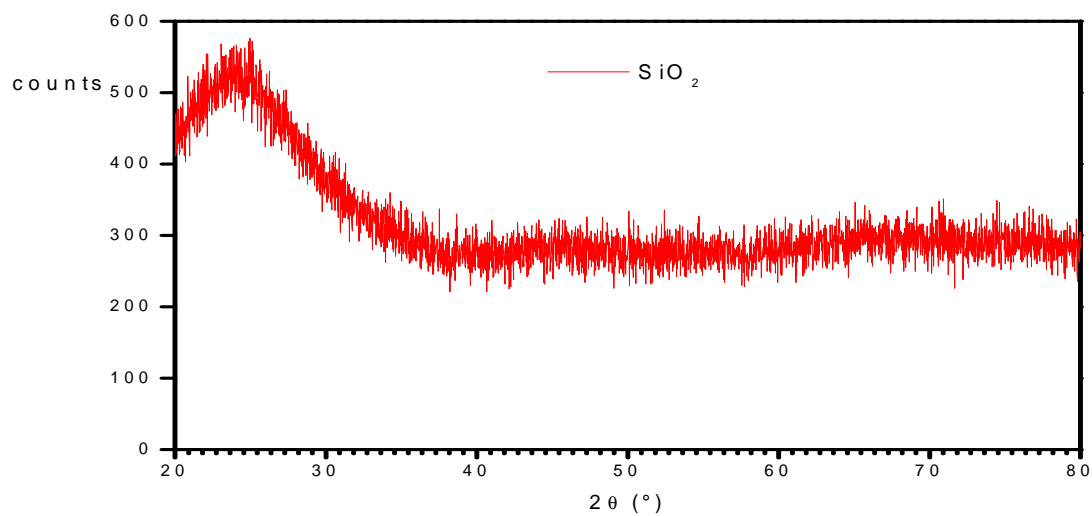


Figure III.1: Spectre DRX de la poudre de silice dopée à 2 % Mn (sans ZnS).

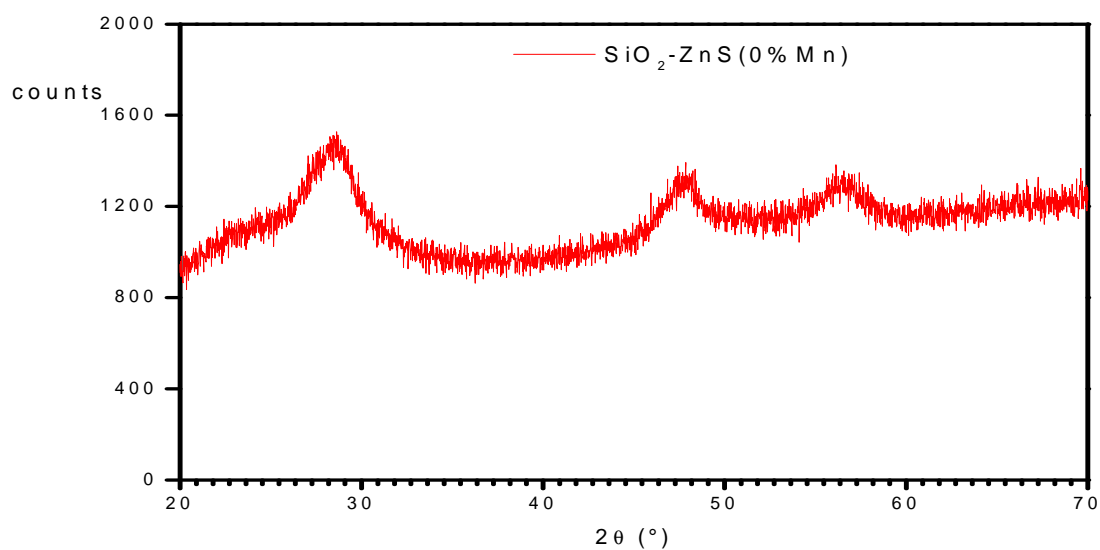


Figure III.2 : Spectre DRX de la poudre de silice/ZnS non dopée au Mn.

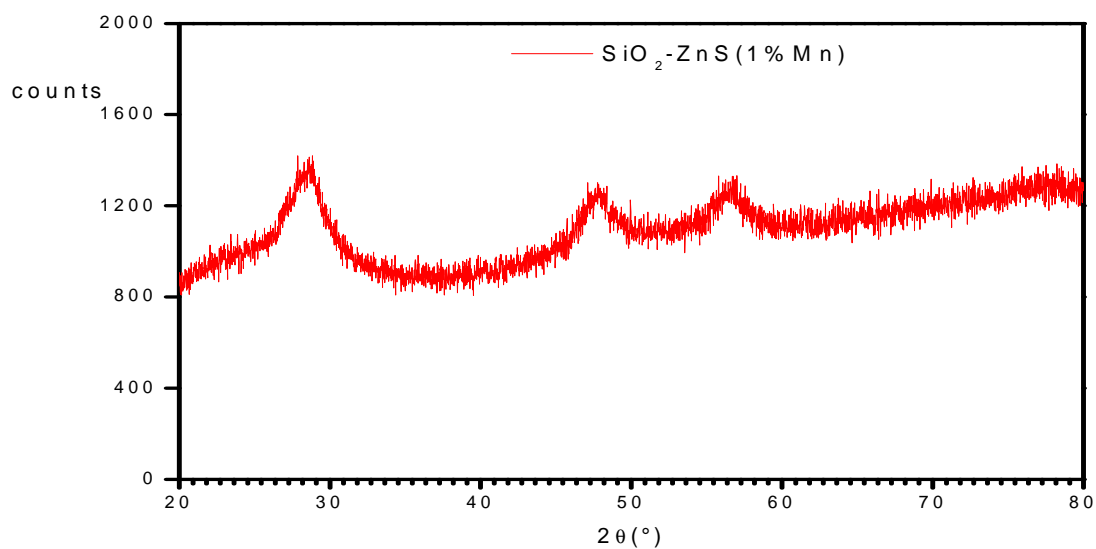


Figure III.3 : Spectre DRX de la poudre de silice/ZnS dopée à 1% Mn.

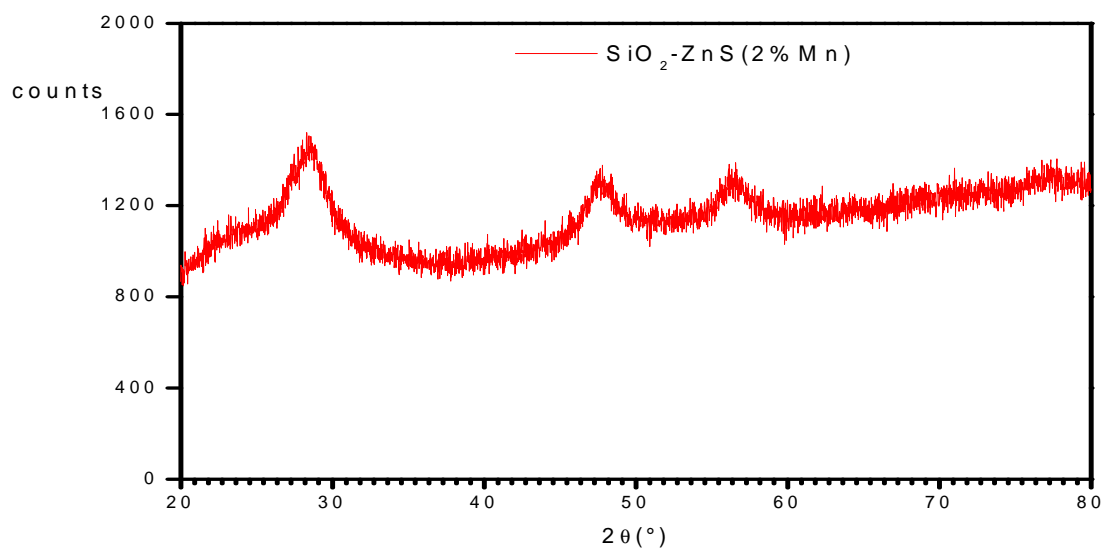


Figure III.4 : Spectre DRX de la poudre de silice/ZnS dopée à 2% Mn.

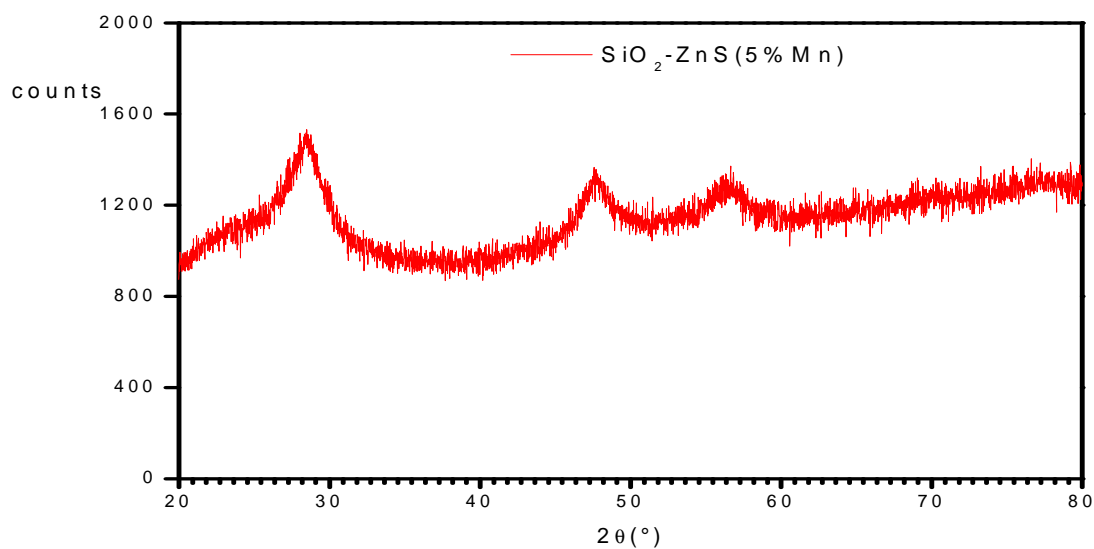


Figure III.5 : Spectre DRX de la poudre de silice/ZnS dopée à 5% Mn.

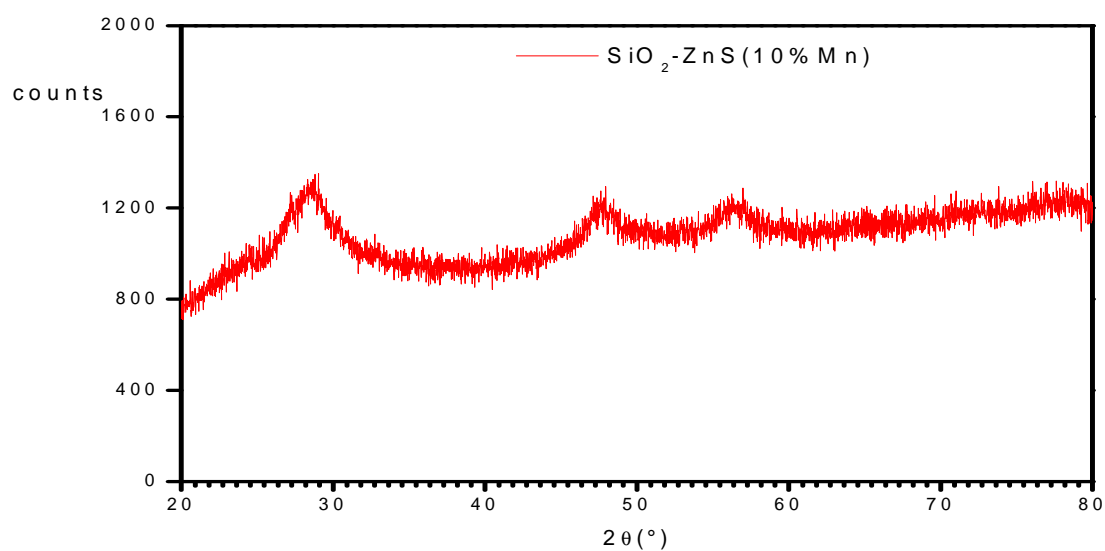


Figure III.6 : Spectre DRX de la poudre de silice/ZnS dopée à 10% Mn.

Tableau III.1 : Liste des pics de la structure cubique du ZnS massif (extrait de la fiche PDF 00-005-0566).

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	3,12300	28,559	100,0
2	2	0	0	2,70500	33,090	10,0
3	2	2	0	1,91200	47,516	51,0
4	3	1	1	1,63300	56,291	30,0
5	2	2	2	1,56100	59,137	2,0

6	4	0	0	1,35100	69,524	6,0
7	3	3	1	1,24000	76,809	9,0
8	4	2	0	1,20900	79,157	2,0
9	4	2	2	1,10340	88,552	9,0
10	5	1	1	1,04030	95,541	5,0
11	4	4	0	0,95570	107,415	3,0
12	5	3	1	0,91380	114,909	5,0
13	6	2	0	0,85480	128,618	3,0
14	5	3	3	0,82440	138,255	2,0

- Interprétation des spectres DRX

D'après les figures précédentes, on remarque que les pics de ZnS sont larges pour tous les échantillons. Ceci montre que les cristallites de ZnS ont des tailles nanométriques.

Le pic très large observé entre 20° et 25° représente le halo de la silice amorphe.

Le changement de la couleur des poudres après le traitement thermique à 400°C est un indicateur de la formation des nanoparticules de ZnS. Cette formation est le résultat du soufrage de Zn (provenant du nitrate de Zinc) par les atomes S provenant de la thiourée.

Au cours du traitement thermique, la formation et la croissance de ZnS a eu lieu avec une densification de la silice et le départ des composés organiques résiduels et des solvants piégés. On obtient alors des nano cristallites de ZnS dopées au Mn et insérée dans la silice.

Les spectres DRX de tous les échantillons sont présentés sur la Figure III.7.

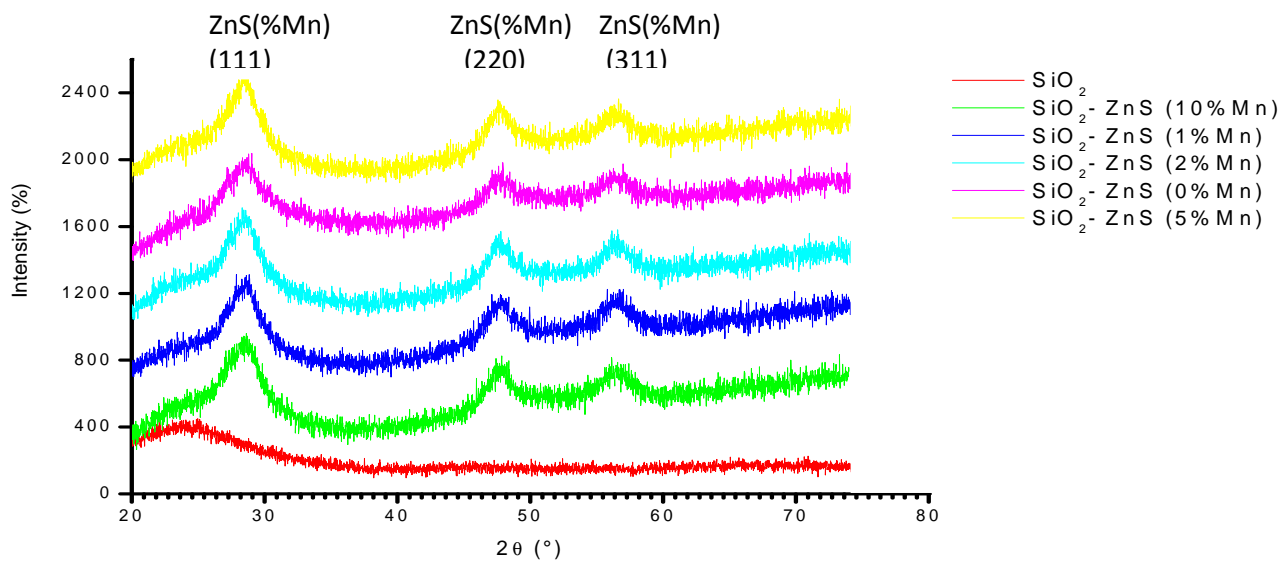


Figure III.7 : Spectres DRX de tous les échantillons.

III.1.2 Traitement des spectres avec le logiciel X'Pert High Score

Ce traitement nous a permis d'extraire les informations relatives aux pics de ZnS dopé au Mn (positions 2θ et largeurs à mi-hauteur β). Les détails concernant les étapes du traitement sont donnés dans la référence [2]. Ces paramètres sont résumés dans les Tableaux III.2, III.3, III.4, III.5 et III.6.

Les spectres expérimentaux (en rouge) et calculés (en bleu) ainsi que le bruit de fond (en vert) sont donnés par les figures III.8, III.9, III.10, III.11 et III.12.

Tableau III.2 : Positions des pics, largeurs à mi-hauteur et distances inter-plans pour la poudre silice/ZnS non dopée au Mn.

Pic	2θ (°)	FWHM (°)	d (Å°)
1 - (silice)	23,520	5,10	3,77738
2 - ZnS (111)	28,376	3,92	3,14393
3 - ZnS (220)	47,644	2,52	1,90716
4 - ZnS (311)	56,386	2,72	1,63049

Tableau III.3 : Positions des pics, largeurs à mi-hauteur et distances inter-plans pour la poudre silice/ZnS dopée à 1% Mn.

Pic	2θ (°)	FWHM (°)	d (Å)
1 - (silice)	23,550	7,10	3,77792
2 - ZnS (111)	28,445	3,52	3,13561
3 - ZnS (220)	47,624	2,51	1,90789
4 - ZnS (311)	56,456	2,62	1,62885

Tableau III.4 : Positions des pics, largeurs à mi-hauteur et distances inter-plans pour la poudre silice/ZnS dopée à 2% Mn.

Pic	2θ (°)	FWHM (°)	d (Å)
1 - (silice)	23,520	5,20	3,79043
2 - ZnS (111)	28,384	3,82	3,14249
3 - ZnS (220)	47,654	2,41	1,90697
4 - ZnS (311)	56,435	2,42	1,62928

Tableau III.5 : Positions des pics, largeurs à mi-hauteur et distances inter-plans pour la poudre silice/ZnS dopée à 5% Mn.

Pic	2θ (°)	FWHM (°)	d (Å)
1 - (silice)	23,520	6,10	3,79042
2 - ZnS (111)	28,425	3,63	3,13785
3 - ZnS (220)	47,664	2,72	1,90653
4 - ZnS (311)	56,246	3,03	1,63433

Tableau III.6: Positions des pics, largeurs à mi-hauteur et distances inter-plans pour la poudre silice/ZnS dopée à 10% Mn.

Pic	2θ (°)	FWHM (°)	d (Å)
1 - (silice)	23,120	5,80	3,85369
2 - ZnS (111)	28,420	5,10	3,13721
3 - ZnS (220)	47,665	2,52	1,90660
4 - ZnS (311)	56,418	2,82	1,62974

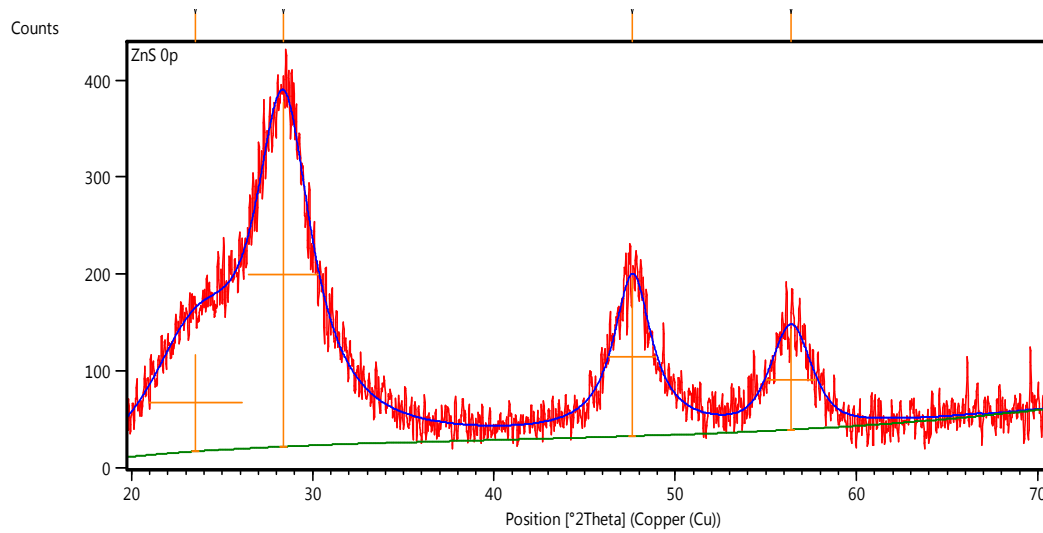


Figure III.8 : Fit du spectre expérimental (en rouge) à l'aide du logiciel High Score pour la poudre silice/ZnS non dopée au Mn. Le spectre calculé et le bruit de fond sont respectivement donnés en bleu et en vert.

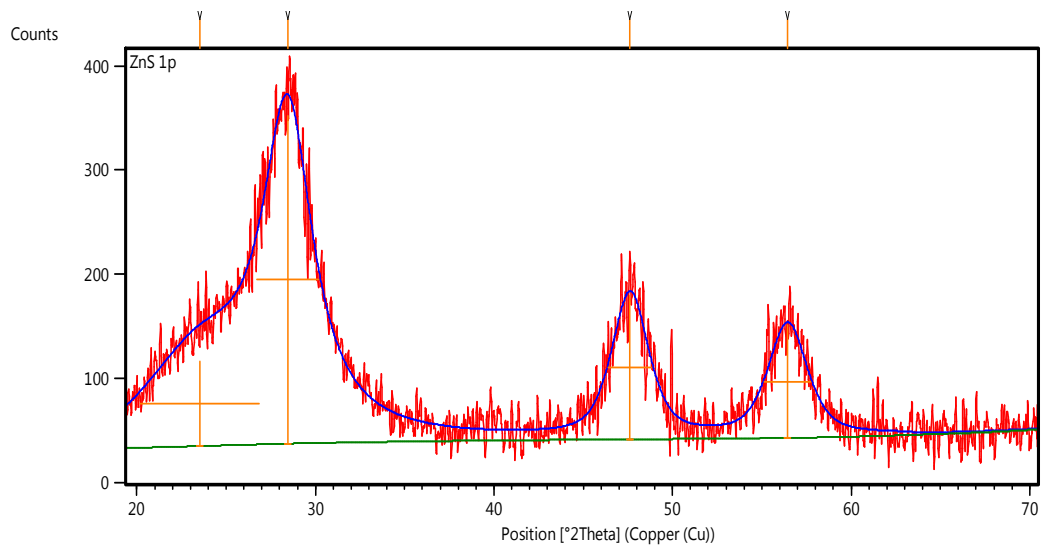


Figure III.9 : Fit du spectre expérimental (en rouge) à l'aide du logiciel High Score pour la poudre silice/ZnS dopée à 1 % Mn. Le spectre calculé et le bruit de fond sont respectivement donnés en bleu et en vert.

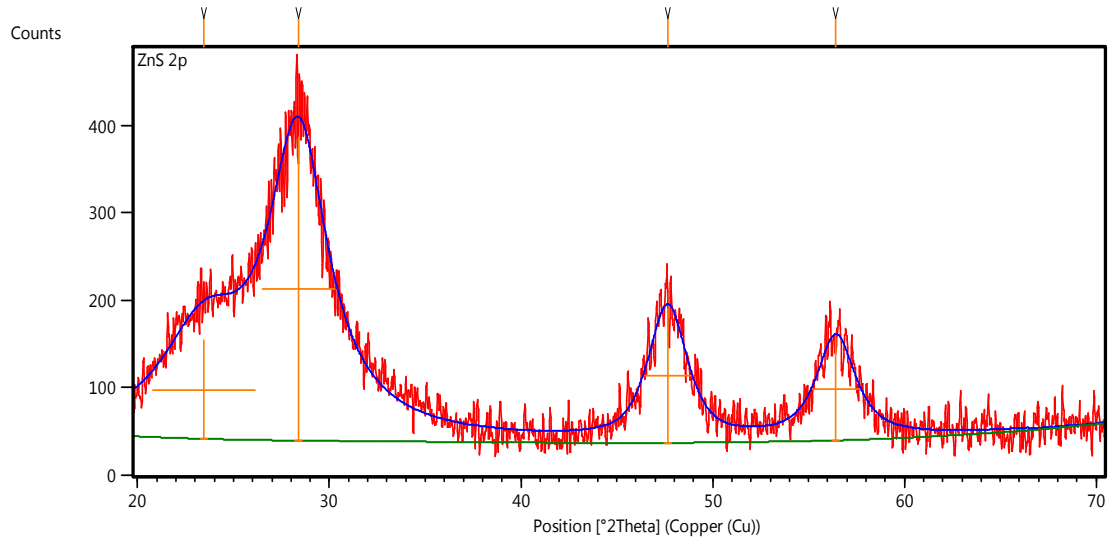


Figure III.9 : Fit du spectre expérimental (en rouge) à l'aide du logiciel High Score pour la poudre silice/ZnS dopée à 2 % Mn. Le spectre calculé et le bruit de fond sont respectivement donnés en bleu et en vert.

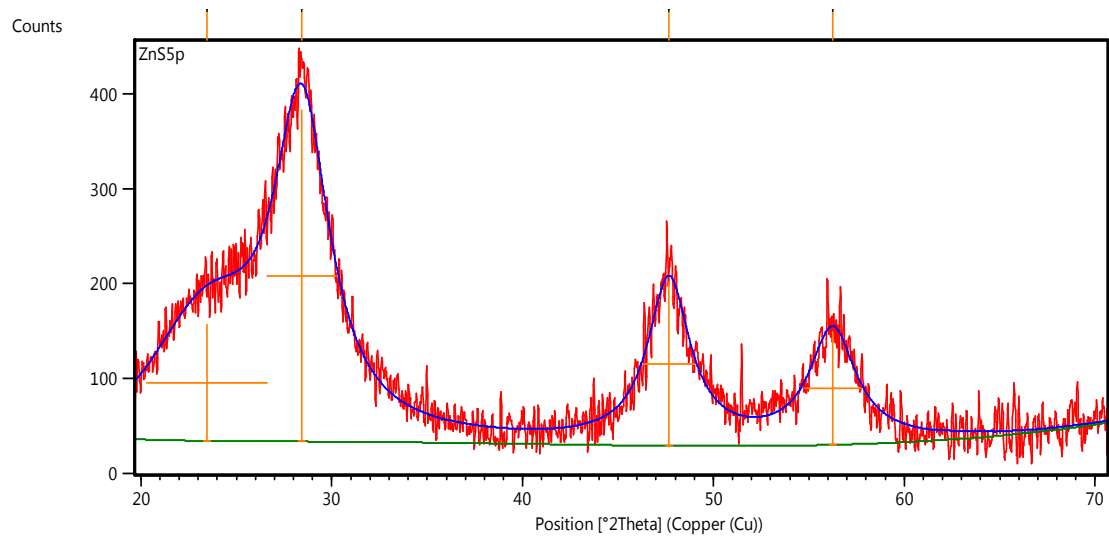


Figure III.11 : Fit du spectre expérimental (en rouge) à l'aide du logiciel High Score pour la poudre silice/ZnS dopée à 5 % Mn. Le spectre calculé et le bruit de fond sont respectivement donnés en bleu et en vert.

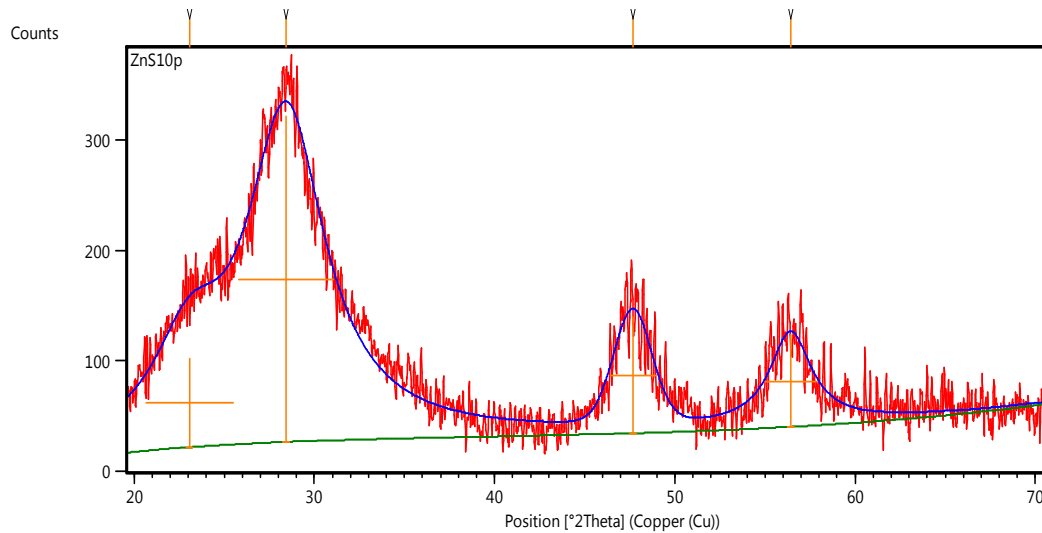


Figure III.12 : Fit du spectre expérimental (en rouge) à l'aide du logiciel High Score pour la poudre silice/ZnS dopée à 10 % Mn. Le spectre calculé et le bruit de fond sont respectivement donnés en bleu et en vert.

- Interprétation des résultats

D'après les tableaux III.2, III.3, III.4, III.5 et III.6 on remarque que les positions des pics de ZnS et leurs largeurs sont influencées par le dopage au manganèse. Ceci indique que la distance réticulaire (d), le paramètre de maille (a) et la contrainte changent en fonction du dopage au Mn.

III.1.3 Taille des cristallites de ZnS (formule de Scherrer) et paramètre de maille

Par exploitation des spectres DRX, nous pouvons accéder à la taille moyenne des cristallites de ZnS. A partir des positions du pic le plus intense (111), on calcule la taille moyenne des cristallites de ZnS pour les cinq échantillons en utilisant la formule de Scherrer :

$$L = \frac{0.9\lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta} \quad (\text{III-1})$$

Où

L : est la taille moyenne du cristallites, λ est la longueur d'onde des rayons X, θ l'angle de diffraction et $\Delta(2\theta)$ est la largeur à mi-hauteur.

Les résultats de calcul obtenus (après conversion de $\Delta(2\theta)$ en radians) sont donnés dans le Tableau III.7.

Tableau III.7: Estimation de la taille moyenne des cristallites de ZnS dopées au Mn à l'aide de la formule de Scherrer dans le cas du pic (111).

Taux de dopage (%)	$\theta_{hkl}(^{\circ})$	$\Delta(2\theta) (^{\circ})$	L (nm)
0	14,188	3,92	2,09
1	14,222	3,52	2,33
2	14,192	3,82	2,15
5	14,212	3,63	2,26
10	14,210	5,10	1,61

D'après le tableau III.7, la formule de Scherrer donne des tailles de cristallites de ZnS allant de 2,09 nm (pour l'échantillon non dopé au Mn) à 1,61 nm (pour la poudre dopée à 10% Mn). Nous constatons donc un effet du dopage sur la taille des nanoparticules de ZnS obtenues. Le dopage au Mn fait augmenter la taille des nano-cristallites à l'exception du cas de la poudre dopée à 10 % Mn. Notons que la formule de Scherrer néglige la micro-contrainte. Ce qui signifie que les tailles sont surestimées pour les contraintes compressives et sous-estimées dans le cas des contraintes extensives.

Le paramètre de maille a est calculé à partir de la distance d entre deux plans consécutifs de la famille (hkl) en utilisant la formule :

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{III-2})$$

Les résultats obtenus pour le pic le plus intense (111) sont donnés dans le Tableau III.8 pour les cinq échantillons. Ces paramètres de maille diffèrent de la valeur correspondant au ZnS massif (5,440 Å).

Tableau III.8 : Paramètres de maille des cristallites de ZnS dopées au Mn déduits du pic (111).

Taux de dopage (%)	Paramètre de maille a (Å)
0	5,445
1	5,431
2	5,443
5	5,435
10	5,434

Les paramètres de maille mesurés sont de 5,445 nm (0% Mn), 5,431nm (1%Mn), 5,443 nm (2%Mn), 5,435 nm (5%Mn) et 5,434 nm (10% Mn). D'après ces valeurs on remarque que les paramètres de maille des échantillons dopés restent globalement inférieurs à celui de l'échantillon non dopé.

III.1.4 Taille des cristallites et micro-contrainte, formule de Williamson-Hall

La micro-contrainte effective η et la taille des cristallites D (à contrainte nulle) sont calculées à partir de la relation de Williamson-Hall :

$$\beta \frac{\cos \theta}{\lambda} = \frac{0,9}{D} + \eta \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (\text{III-3})$$

Les valeurs de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ et $\beta \frac{\cos \theta}{\lambda}$ sont résumées dans les Tableaux III.9, III.10, III.11, III.12 et III.13 pour tous les échantillons. Pour évaluer la micro-contrainte et la taille des nanoparticules de ZnS, on représente $Y = \beta \frac{\cos \theta}{\lambda}$ en fonction de $X = \frac{\sin \theta}{\lambda}$ et on effectue un fit linéaire à l'aide du logiciel Origin :

$$Y = A + BX \quad (\text{III-4})$$

La micro-contrainte est donnée par la pente B de la droite et la taille des cristallites D est liée à A (intersection de la droite avec l'axe Y) par :

$$A = \frac{0,9}{D} \quad (\text{III-5})$$

Les résultats des fits linéaires sont donnés par les Figures III.5, III.6, III.7, III.8 et III.9.

Le Tableau III.14 résume les valeurs de la taille et de la micro-contrainte pour les cinq échantillons.

Tableau III.9: Valeurs des paramètres de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ et $\beta \frac{\cos \theta}{\lambda}$ pour l'échantillon silice/ZnS/0% Mn.

(hkl)	θ_{hkl} (°)	FWHM(rad)	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$ (nm ⁻¹)	$\beta \frac{\cos \theta}{\lambda}$ (nm ⁻¹)
(111)	14,1880	0,0684	1,5905	0,4303
(220)	23,8220	0,0439	2,6210	0,2606
(311)	28,1930	0,0474	3,0658	0,2711

Tableau III.10: Valeurs des paramètres de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ et $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ pour l'échantillon silice/ZnS/1% Mn.

(hkl)	θ_{hkl} (°)	FWHM(rad)	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$ (nm ⁻¹)	$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ (nm ⁻¹)
(111)	14,2225	0,0614	1,5943	0,3862
(220)	23,8120	0,0437	2,6199	0,2594
(311)	28,2280	0,0457	3,0693	0,2612

Tableau III.11: Valeurs des paramètres de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ et $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ pour l'échantillon silice/ZnS/2% Mn.

(hkl)	θ_{hkl} (°)	FWHM(rad)	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$ (nm ⁻¹)	$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ (nm ⁻¹)
(111)	14,1920	0,0666	1,5909	0,4189
(220)	23,8270	0,0420	2,6215	0,2493
(311)	28,2175	0,0422	3,0682	0,2413

Tableau III.12: Valeurs des paramètres de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ et $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ pour l'échantillon silice/ZnS/5% Mn.

(hkl)	θ_{hkl} (°)	FWHM(rad)	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$ (nm ⁻¹)	$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ (nm ⁻¹)
(111)	14,2125	0,0633	1,5932	0,3981
(220)	23,8320	0,0474	2,6220	0,2813
(311)	28,1230	0,0528	3,0588	0,3021

Tableau III.13: Valeurs des paramètres de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ et $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ pour l'échantillon silice/ZnS/10 % Mn.

(hkl)	θ_{hkl} (°)	FWHM(rad)	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$ (nm ⁻¹)	$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ (nm ⁻¹)
(111)	14,2100	0,0889	1,5929	0,5592
(220)	23,8325	0,0439	2,6220	0,2605
(311)	28,2090	0,0491	3,0674	0,2807

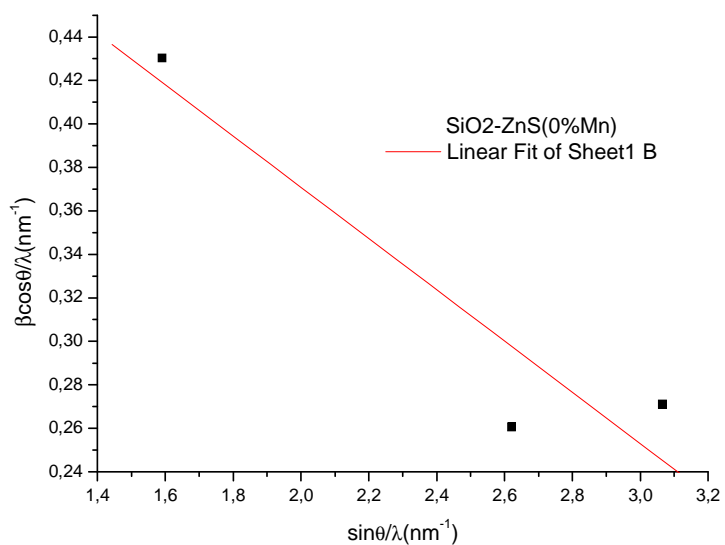


Figure III.13 : Courbe donnant $\beta \frac{\cos \theta}{\lambda}$ en fonction de $\sin \theta / \lambda$ pour la poudre silice/ZnS/0% Mn.

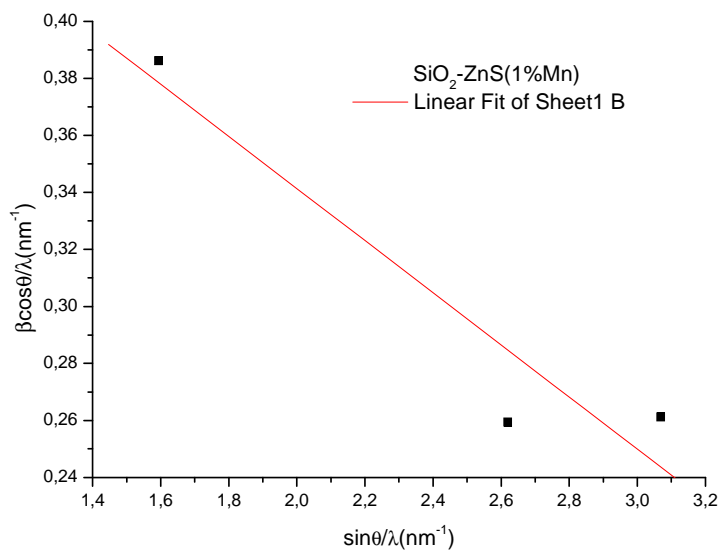


Figure III.14 : Courbe donnant $\beta \frac{\cos \theta}{\lambda}$ en fonction de $\sin \theta / \lambda$ pour la poudre silice/ZnS/1% Mn

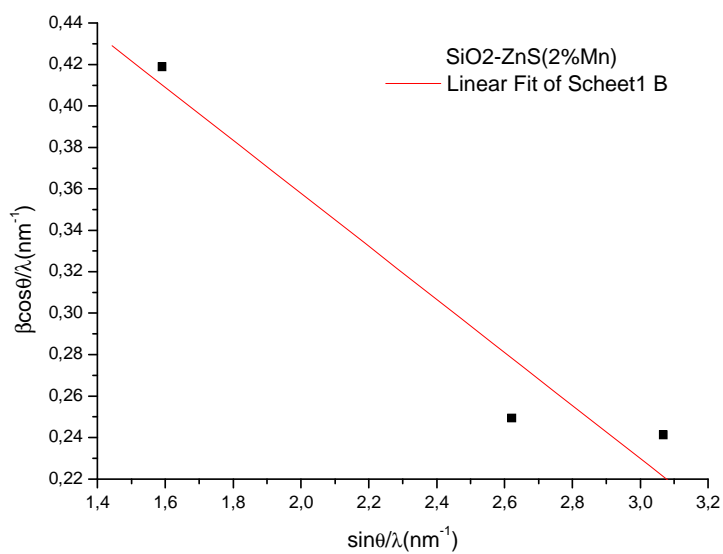


Figure III.15 : Courbe donnant $\beta \frac{\cos \theta}{\lambda}$ en fonction de $\sin \theta / \lambda$ pour la poudre silice/ZnS/2% Mn.

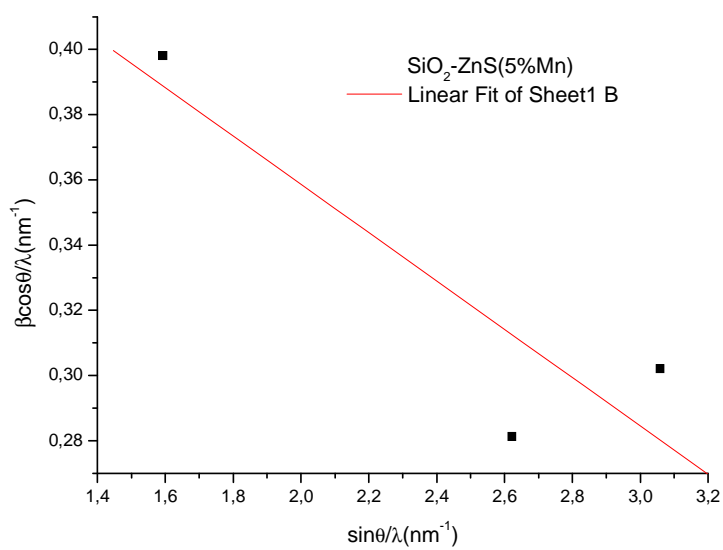


Figure III.16 : Courbe donnant $\beta \frac{\cos \theta}{\lambda}$ en fonction de $\sin \theta / \lambda$ pour la poudre silice/ZnS/5% Mn.

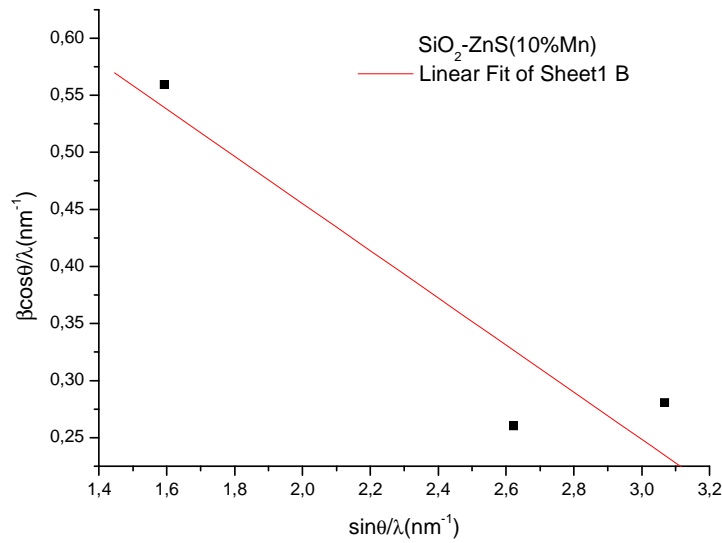


Figure III.17: Courbe donnant $\beta \frac{\cos \theta}{\lambda}$ en fonction de $\sin \theta / \lambda$ pour la poudre silice/ZnS/10% Mn.

Tableau III.14 : Tailles des nano-cristallites (L et D) et micro-contraintes (η).

Taux de dopage (%)	L (nm)	D (nm)	η
0	2,09	1,4837	- 0,1179
1	2,33	1,7166	- 0,0914
2	2,15	1,4665	- 0,1279
5	2,26	1,7758	- 0,0741
10	1,61	1,0365	- 0,2066

A partir du tableau III.14 et d'après les deux formules de Sherrer et Williamson-Hall on remarque que la taille des cristallites de ZnS prend une valeur minimale pour le dopage 10% de Mn. Les deux formules donnent aussi la même évolution de la taille en fonction du dopage.

On peut constater aussi (d'après le Tableau III.14) que l'analyse par la formule de Williamson-Hall donne des micro-contraintes négatives (compressives) d'environ 11 %, 9%, 12%, 7%, et 20% pour les échantillons dopés respectivement à 0% Mn, 1% Mn, 2% Mn, 5% Mn et 10% Mn. La micro- contrainte est négative (compressive) pour tous les taux de dopage au Mn. En valeur absolue, la contrainte effective est minimale pour le dopage à 5 %.

III.2 Spectres de photoluminescence des poudres silice/ZnS/Mn

La spectroscopie de photoluminescence (PL) permet d'étudier la distribution en énergie des photons émis par un ensemble de nanoparticules. Nous avons étudié la photoluminescence d'émission des nanoparticules semi-conductrices de ZnS dans la silice et synthétisées par traitement thermique et sol-gel. Pour cela, nous avons préparé une série d'échantillons de ZnS dopé à (0%, 1%, 2%, 5% et 10%) de Mn. Nous avons aussi préparé un échantillon de silice dopée à 2% Mn pour des besoins de référence et de comparaison. Les spectres de photoluminescence ont été enregistrés en mode émission à température ambiante. La longueur d'onde d'excitation est de 380 nm, soit une énergie de 3,26 eV.

Les figures III.18, III.19, III.20, III.21, III.22 et III.23 présentent séparément les spectres de photoluminescence des échantillons préparés. Ces spectres sont larges et asymétriques. Ils sont donc le résultat de plusieurs émissions qui sont essentiellement dues aux défauts dans la silice et les nanoparticules de ZnS.

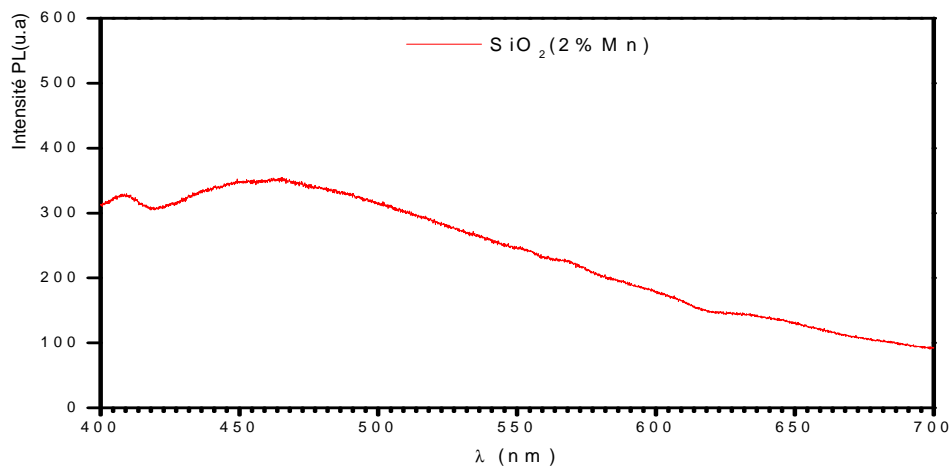


Figure III.18 : Spectre d'émission de la poudre de silice dopée à 2% Mn pour une longueur d'onde d'excitation de 380 nm.

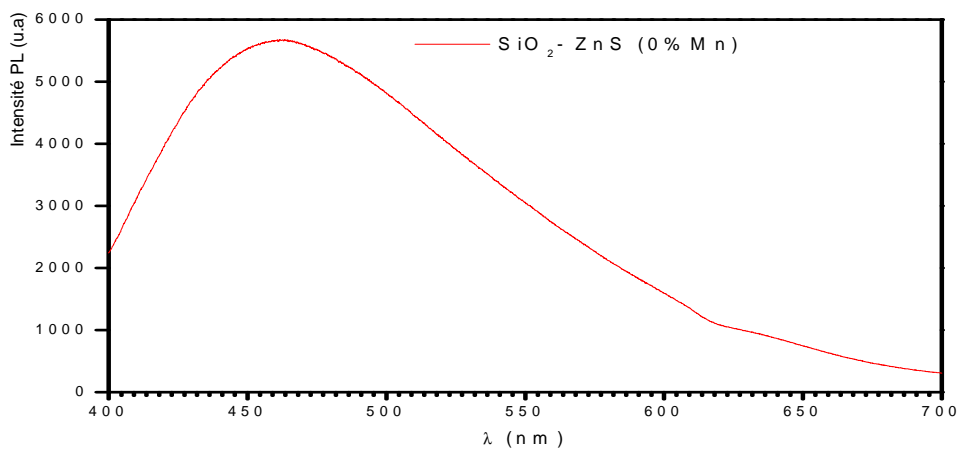


Figure III.19 : Spectre d'émission de la poudre silice / ZnS non dopée au Mn pour une longueur d'onde d'excitation de 380 nm.

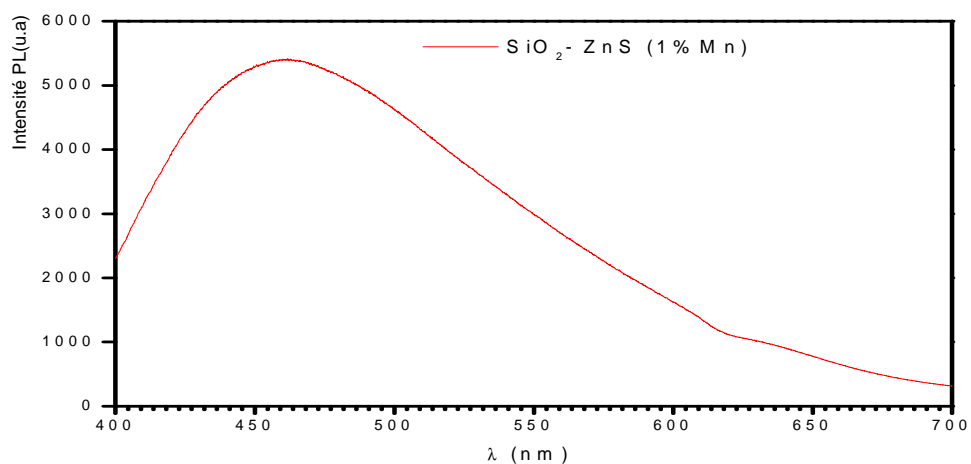


Figure III.20 : Spectre d'émission de la poudre silice / ZnS dopée à 1% Mn pour une longueur d'onde d'excitation de 380 nm.

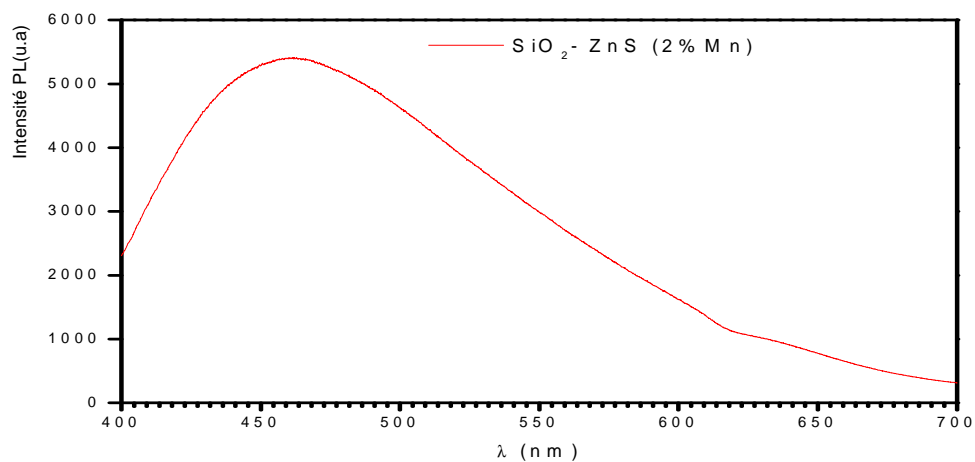


Figure III.21 : Spectre d'émission de la poudre silice / ZnS dopée à 2% Mn pour une longueur d'onde d'excitation de 380 nm.

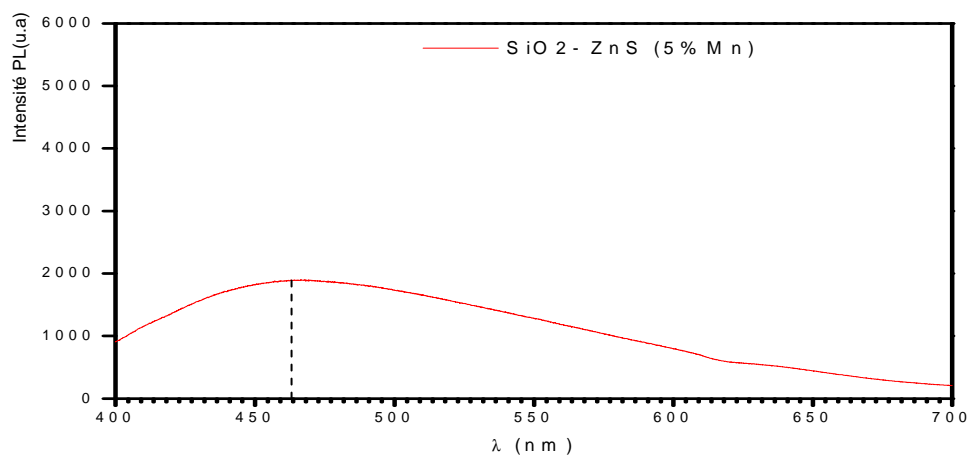


Figure III.22 : Spectre d'émission de la poudre silice / ZnS dopée à 5% Mn pour une longueur d'onde d'excitation de 380 nm.

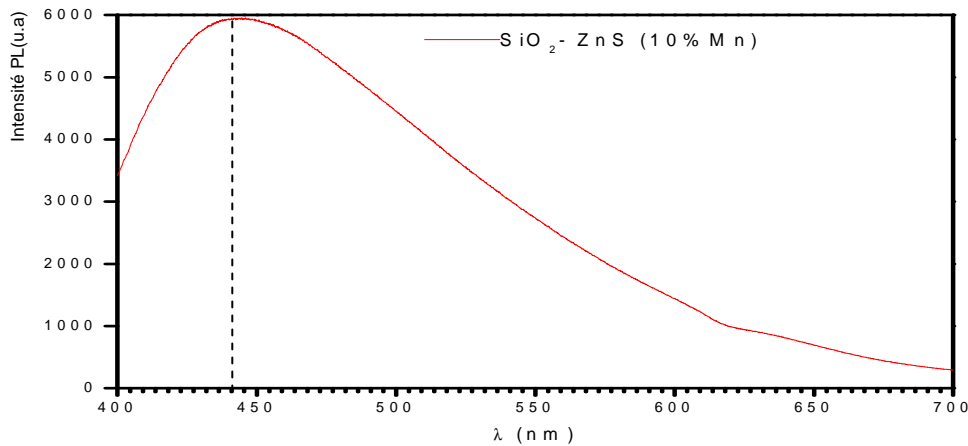


Figure III.23 : Spectre d'émission de la poudre silice / ZnS dopée à 10% Mn pour une longueur d'onde d'excitation de 380 nm.

Sur la figure III.24 sont représentés les spectres de tous les échantillons préparés. Nous pouvons constater d'abord que l'intensité PL est très faible dans le cas de la poudre de silice dopée au Mn comparativement aux autres échantillons. Ensuite, pour un dopage faible (1%) au Mn, l'intensité PL est presque identique à celle de l'échantillon non dopé au Mn. Pour les dopages intermédiaires (2 et 5%), l'intensité PL diminue. Ceci est probablement dû à une concentration de défauts plus faible à ces taux de dopage au Mn. Finalement, pour les dopages forts (10%), on retrouve une intensité PL élevée dans le domaine des faibles longueurs d'onde (de 400 à 450 nm) et un déplacement vers le bleu du maximum du spectre correspondant (Figure III.25). Cela confirme que le pic à 440 nm est spécifique aux effets du dopage en ions Mn^{2+} et non à ZnS. Un taux de dopage fort en Mn fait donc apparaître des niveaux de défauts liés probablement aux défauts de structure dans les nanoparticules de ZnS (lacunes et interstices de Zn et S, interstices de Mn) et aux autres défauts à la surface des nanoparticules de ZnS.

L'émission correspondant à l'ion Mn^{2+} inséré en position substitutionnelle à Zn dans les nanoparticules de ZnS se trouve à une longueur d'onde d'environ 600 nm (2,06 eV) [63,64]. Cette émission n'est pas observée pour tous nos échantillons. Ceci est probablement dû à la non passivation de la surface des nanoparticules de ZnS (présence de défauts à la surface des nanoparticules de ZnS et à la surface des grains de la poudre). Les niveaux d'énergie de ce type de défauts induisent une relaxation non radiative qui élimine l'émission due à l'ion Mn^{2+} dans les nanoparticules de ZnS.

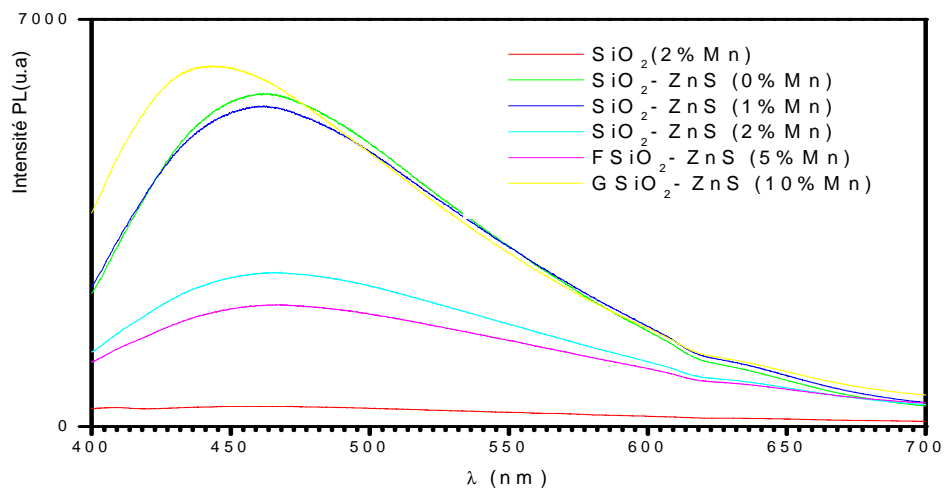


Figure III.24 : Spectres d'émission des échantillons préparés pour une longueur d'onde d'excitation de 380 nm.

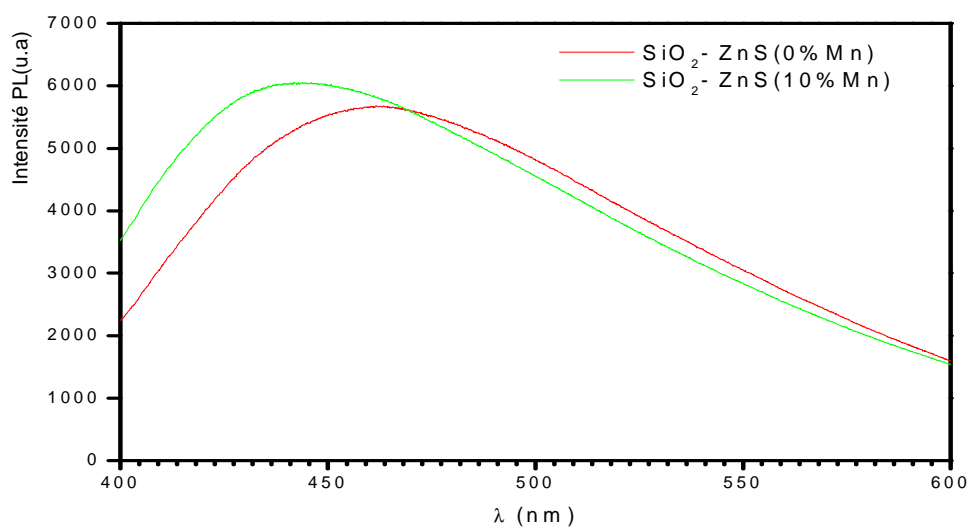


Figure III.25 : Comparaison des spectres de photoluminescence entre silice/ZnS dopée à 10% Mn et Silice/ZnS non dopé au Mn.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de mémoire de Master apporte une contribution à l'étude des propriétés structurales, mécaniques et optiques de nanoparticules semi-conductrices de ZnS dopées au Mn et obtenues par une méthode simple et peu onéreuse. Cette méthode combine le sol- gel et le traitement thermique classique. Le procédé sol-gel a servi à l'élaboration de la matrice de silice dans laquelle les nanoparticules de ZnS sont insérées. Les précurseurs utilisés sont le nitrate de zinc hexahydraté ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), le nitrate de manganèse tétrahydraté ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), le TEOS ($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$) et la thiourée ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$). L'éthanol absolu ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), le méthanol (CH_4O) et l'eau (H_2O) ont servi de solvants en milieu acide avec l'acide chlorhydrique (HCl) comme catalyseur. Le traitement thermique à 400 °C a permis l'obtention et le dopage des nanoparticules de ZnS enfouies dans une matrice de silice. L'effet du dopage sur les propriétés structurales, mécaniques et optiques a été discuté.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) nous a permis de calculer la taille des nano-cristallites semi-conductrices de ZnS dopées au Mn en utilisant la formule de Scherrer et l'analyse de Williamson-Hall. Les nanoparticules de ZnS cristallisent dans la structure cubique zinc-blende. La taille moyenne des points quantiques de ZnS dépend du taux de dopage au Mn et se situe au dessous du rayon de Bohr de l'exciton dans le ZnS massif (2,5 nm). La contrainte effective subit par les nanoparticules de ZnS est négative (ou compressive). Elle est minimale pour un taux de dopage de 5% en Mn et maximale pour une concentration de 10% en Mn. Les spectres de photoluminescence ont révélé qu'un dopage faible en Mn n'introduit pas de défauts supplémentaires comparativement au cas de ZnS non dopé. Au contraire, à des taux de dopage moyens (2 à 5%) la concentration des défauts est réduite. Finalement, pour un taux de dopage fort (10%) l'intensité de la photoluminescence est augmentée dans l'intervalle des faibles longueurs d'onde (400 à 450 nm). Ce qui signifie qu'à ce niveau de dopage des défauts sont créés dans les nanoparticules de ZnS. Dans tous les cas, nous n'avons pas pu observer la luminescence faisant intervenir le niveau de Mn dans la bande interdite de ZnS. Ceci est dû probablement à une concentration de défauts importante à la surface des nanoparticules de ZnS et à la surface des grains des poudres. Certains de ces défauts agissent comme des centres de recombinaison non radiative.

Ce travail a permis d'élaborer des points quantiques de ZnS dopés au Mn. Il doit être poursuivi notamment en ce qui concerne la maîtrise et la réduction des défauts induits par le dopage au Mn en vue d'améliorer les propriétés optiques (luminescence).

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] A. Hadjadj, " Synthèse de nanoparticules de ZnS et études de leurs propriétés structurales et optiques", Mémoire de Magister en physique, Université Mentouri- Constantine1, (2014).
- [2] A. Ouaret, " Synthèse et caractérisation de nanoparticules de ZnS enfouies dans la silice sol-gel ", Mémoire de Master, Université A.Mira- Bejaia, (2017).
- [3] A. Filsan, " Étude des réponses optiques de nano-cristaux à base de semi-conducteurs II-VI: ZnTe, ZnS et ZnS:Mn", Thèse Doctorat, Université Paul Verlaine de Metz, (2011).
- [4] R. Maity, K.K. Chattopadhyay, Nanotechnology. **15**, 812 (2004).
- [5] J. Tittel, W. Gohde, F. Koberling, Th. Basche, A. Kornowski, H. Weller, A. Eychmuller, J. Phys. Chem. **101**, 3013 (1997).
- [6] Y. Wang, N. Herron, K. Moller, T. Bein, Solid State Commun. **77**, 33 (1991).
- [7] C. Jin, J. Yu, L. Sun, K. Dou, S. Hou, J. Zhao, Y. Chen, S. Huang, J. Lumin. **66**, 315 (1994).
- [8] J.P. Yang, H. Gray, D. Hsu, S.B. Qadri, G. Rubin, B.R. Ratna, W.L. Warren, C.H. Seager, J. Soc. Inf. Disp. **6**, 139 (1998).
- [9] J.P. Pérez, R. Carles, R. Fleckinger, Electromagnétisme, Fondements et applications, 201 Masson (1996).
- [10] [Http: //fr.wikipedia.org /wiki/ poc %c3%A9d%C3%A9S_sol-gel](http://fr.wikipedia.org/wiki/poc_%c3%A9d%C3%A9S_sol-gel).
- [11] T. Tawara, I. Suemune, H. Kumano, Physica. P E13 (2002) 403.
- [12] M.V. Artemyer, U. Woggon, R. Wannemacher, H. Jaschinski, W. Langbier, Nano letters **1**(6) (2001) 309.
- [13] L. Banyai, S. W. Koch, " Semiconductor Quantum Dots, World Scientific publishing, Singapore (1993).
- [14] V. Ptatschek, T. Schmidt, M. Lerch, G. Müller, L. Spanhel, A. Emmerling, J. Fricke, A. Foitzik, E. Lang, B. Bunsenges, Phys. Chem. **102** (1998) 85.
- [15] N. Bosq, " Nanocomposites à matrice polymère : Influence de Silices Nanostructurées sur la Cristallisation, la Transition Vitreuse et les Propriétés Thermomécaniques", Thèse de Doctorat, Université de Nice Sophia Antipolis – UFR Sciences Ecole Doctorale Sciences Fondamentales et Appliquées, (2013).
- [16] P.A. Audebert, F. Miomandre, Procédé sol-gel de polymérisation. Techniques de l'Ingénieur, 2008.
- [17] A.C. Pierre, Introduction aux procédés sol-gel. 1992.

- [18] Bazine , "Elaboration par Sol-Gel et Caractérisation D'oxyde Métallique (Type : α - Fe_2O_3) aux Propriétés Photocatalytiques", Mémoire en Physique, Université des frères Mentouri - Constantine1, (2017).
- [19] J.A. Phalippou, L. Kocon, Aérogels. Aspects fondamentaux. Techniques de l'Ingénieur, 2004. AF 3609.
- [20] S. Spagnol, " Transfert conductifs dans des aérogels de silice, du milieu nanoporeux autosimilaire aux empilements granulaires", Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Université de Toulouse, (2007).
- [21] N. Sanz, " Elaboration, Caractérisation Structurale et Etude des Propriétés Optiques Linéaires et Non Linéaires de Nanocristaux Organiques en Matrice Sol- Gel," Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I, (2000).
- [22] B. Boury, R.J.P. Corriu, P. Delord, and Le V. Strat, Structure of silica-based organic-inorganic hybrid xerogel. Journal of Non-Crystalline Solids 265 (2000) (1- 2).
- [23] S. Sallard, " Etudes électrochimiques des cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels", Thèse de Doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan, (2004).
- [24] C.J.A Brinker, G.W. Scherer, "Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol- Gel Processing ", Academic Press, TNC, USA, (1990).
- [25] D. Gallagher, T.A. Ring, Sol-gel processing of ceramic films Chimica, 1989. 43(10): p. 298-304.
- [26] G.W. Scherer, Stress and fracture during drying of gels. Journal of Non- Crystalline Solids, 1990. **121**(1-3).
- [27] V. Monnier, " Elaboration et caractérisation structurale de nanocristaux moléculaires fluorescents inclus dans des couches minces sol-gel: Application à la réalisation de capteurs chimiques et biologiques", Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier- Grenoble , (2006).
- [28] L. C. Klein. Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and speciality shapes. Noyes Publications. 1988.
- [29] C.J. Brinker. – Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure. J. Non-Cryst. Solids, 31-50, 1988.
- [30] C. J. Brinker and G. W. Scherer; Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, H. B. Jovanovich, San Diego, 1990.
- [31] R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich; Hydrolysis of ethyl silicate, J. Am. Chem. Soc. 72; 5705-5712, 1950.
- [32] F. Aoudjit, "synthèse et caractérisation des catalyseurs xérogels et aérogels à base de molybdène et de tungstène et leur application dans l'isomérisation des paraffines C5-C6", Thèse magister, Université Boumerdes (2008).

- [33] M.N. Ghazzal, "développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photocatalytiques de surfaces autonettoyantes : application aux couches minces de TiO₂", Thèse doctorat, université Paul Verlaine- Metz , (2008).
- [34] J. EL GHOU, "Elaboration et caractérisation des nanoparticules ZnO dopées Vanadium", Mémoire master, Université de Tunis- El Manar, (2007).
- [35] Dossier technique, Le procédé sol gel.
<http://rescoll.fr/blog/wpcontent/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf>
- [36] M.A. Hines and P. Guyot-Sionnest, "Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS Capped CdSe Nanocrystals", The Journal of Physical Chemistry, Vol. 100, No. 2, Jan. (1996).
- [37] E. CASSETTE, "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).
- [38] S. Carayon, "Nanomatériaux : Etude structurale et propriétés optiques " Thèse de Doctorat, Université Josèphe Fourier- Grenoble I (2005).
- [39] I. L. Sandrine, " Synthèses et caractérisations de nanoparticules de semi conducteurs II VI de géométries contrôlées", Thèse de doctorat, Université pierre et marie curie, (2010).
- [40] Chen, C.-c., "Size Dependence of Structural Metastability in Semiconductor Nanocrystals," Science, April (1997).
- [41] M. Balkanski, Structure de bande des composés II-VI. Journal de Physique Colloques, 28(C3) pp 36-42, (1967).
- [42] B. Bhattacharjee, D. Ganguli, K. Iakoubovskii, A. Stesmans, S. Chaudhuri, Synthesis and characterization of sol-gel derived ZnS: Mn⁺² nanocrystallites embedded in a silica matrix, Bulletin of Materials Science 25(3), 175-180, 2002.
- [43] F. W. Wise, Accounts of Chem. Res. 33, 11, 2000.
- [44] F. Tijnoux, "Mécanisme de formation des boîtes quantiques semi-conductrices : Application aux nanostructures II-VI et étude de leur propriétés optiques", Thèse de Doctorat, Université de Grenoble I, (2003).
- [45] 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).
- [46] A I Ekimov, A. A. Onushchenko, JETP Letters 1981
- [47] A. L. Efros, " Physics Semiconductors-Ussr", (1982).
- [48] S. Carayon, Thèse de doctorat, Université Josèphe Fourier- Grenoble I (2005)
- [49] V. Biju, T. Itoh, A. Anas, A. Sujith, M. Ishikawa, Anal. Bioanal. Chem. 391, 2469-

249, 2008.

[50] B. O. Dabbousi, J. RodriguezViejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B*, 101, 9463-9475, 1997.

[51] C. Urlacher, C. Marco de Lucas, E. Bernstein, B. Jacquier, et J. Mugnier, study of erbium doped ZrO_2 waveguides elaborated by a sol-gel process. *Optical Materials*, 1999. 12(1).

[52] H. Bi, W. Cai, et L. Zhang, Reversible emission enhancement for Ce^{3+} -doped silica nanoparticles dispersed within pores of mesoporous silica. *Materials Research Bulletin*, 2000.35(9).

[53] A. Garcia-Murillo, C. Le Luyer, C. Dujardin, C. Pedrini, et J. Mugnier, Elaboration and characterization of Gd_2O_3 waveguiding thin films prepared by the sol-gel process. *Optical Materials*, 2001.16(1-2).

[54] M.J. Lochhead, et K.L. Bray, Rare-Earth Clustering and Aluminum Codoping in Sol-Gel Silica: Investigation Using Europium (III) Fluorescence Spectroscopy. *Chemistry of Materials*, 1995. 7(3).

[55] M. Erman, "Ellipsométrie spectroscopique du proche IR au proche UV, appareillage et méthodologie. Application à l'étude de l'implantation ionique dans les semiconducteurs, PhD thèse, Université d'Orsay, (1982).

[56] A. Straaijer, M. H. W. Verbruggen, J. J. M. de Nijs et H. H. Brongersam, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 1468 (1993).

[57] M. W. Wang, F. H. Tsai, and Y. F. Chao, *Th. Sol. Fil.* **455**, 78 (2004).

[58] L. Guo, Y. L. Ji, H. Xu, P. Simon, Z. Wu, *J. AM. Chem. Soc.* 124, 14864, (2000).

[59] P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao, *Nature Materials*, 2003, 2, 673–677, (2003).

[60] M. L. Kahn, T. Cardinal, B. Bousquet, M. Monge, V. Jubera, B. Chaudret, *ChemPhysChem*, 2006, 7(11), 2392–2397.

[61] Auzende Anne-line, "Techniques Analytiques en Sciences de la Terre", (2009).

[62] P. Gravereaux, Cours Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, Université de BordeauxI, ICMCB-CNRS,

[63] Song Wei Lu, Burtrand I. Lee, Zhong Lin Wang, Wusheng Tong, Brent K. Wagner, Wounjhang Park, Christopher J. Summers, Synthesis and photoluminescence enhancement of Mn^{2+} -doped ZnS nanocrystals, *Journal of Luminescence* 92 (2001) 73-78.

[64] G. Murugadoss, "Synthesis, optical, structural and thermal characterization of Mn^{2+} -doped ZnS nanoparticles using reverse micelle method", *Journal of Luminescence* 131, (2011).

RÉSUMÉ

Les nano-cristaux semi-conducteurs dopés suscitent un intérêt particulier pour des applications dans l'optique non linéaire, l'amplification optique et le photovoltaïque. Notre étude dans ce mémoire consiste à élaborer et caractériser des poudres de silice contenant des nanoparticules de ZnS dopées à des taux de manganèse allant de 0 à 10%. La méthode de synthèse repose sur la voie sol-gel et le traitement thermique classique. Les échantillons de silice/ZnS/Mn ont été préparés à partir de solutions initiales en mélangeant les précurseurs de la silice, du zinc, du soufre et du manganèse ainsi que les solvants sous un pH acide. Les points quantiques de ZnS dopés au Mn sont formés dans la phase solide après la gélification et le traitement thermique. Les poudres ont été caractérisées par les techniques de diffraction des rayons X et de photoluminescence. La structure des nanoparticules de ZnS est de type zinc blende et la micro-contrainte effective est négative (compressive). Dépendant du taux de dopage en Mn, la taille moyenne des points quantiques de ZnS est inférieure au rayon de Bohr de l'exciton dans le ZnS massif (2,5 nm). Un dopage de 10% en Mn induit une augmentation de l'intensité de la photoluminescence dans la gamme des faibles longueurs d'ondes (400 à 450 nm). Ceci a été attribué à la création de défauts supplémentaires à la surface et/ou à l'intérieur des nanoparticules de ZnS.

ABSTRACT

Doped semiconductor nano-crystals have attracted particular interest due to their potential applications in non-linear optics, optical amplification and photovoltaic cells. The aim of this work is to synthesize and characterize manganese-doped ZnS nanoparticles embedded in silica for Mn concentrations ranging from 0 to 10%. The synthesis method combines sol-gel and classical thermal treatment. The powdered samples were obtained from initial solutions by mixing silica, zinc, sulfur and manganese precursors with solvents under acidic pH. The formation of the Mn-doped ZnS quantum dots occurred later in the solid state phase after jellification and thermal treatment. The obtained powders were characterized by X-ray diffraction and photoluminescence. It was observed that the structure of ZnS is zinc blend and the effective strain is negative (compressive). Depending on the Mn content, the value of the average radius of the ZnS nano-crystals is less than the Bohr exciton radius in bulk ZnS (2,5 nm). An increase of photoluminescence intensity in the low wavelength region (400 to 450 nm) was also observed at 10% Mn doping level. This is attributed to additional defects inside or at the surface of the ZnS quantum dots.