



Faculté des Sciences Exactes
Département de PHYSIQUE

Mémoire de Master

Spécialité: Physique des matériaux et nano-composites

Thème

Synthèse et caractérisation de nanoparticules de ZnS enfouies dans la silice sol-gel

Présenté par

Ouaret Abdel Ghani

Soutenu le: 06 juillet 2017

Devant le Jury composé de:

BOUFALA	Khaled	MCB	Président
SOUICI	Abdelhafid	MCA	Examineur
BELACHE	Boukhalfa	MCB	Rapporteur

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir accordé le courage, la santé et la volonté afin de réaliser ce travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE) de la Faculté de Technologie, Université de Béjaia. Je voudrais tout d'abord remercier Monsieur Belache Boukhalfa pour avoir dirigé mon travail. Qu'il me soit permis de lui témoigner ma profonde reconnaissance pour les encouragements, la confiance et sa disponibilité ; ce qui m'a permis de mener à bien ce travail.

Je remercie vivement Monsieur Boufala Khaled, Maître de Conférences B à l'Université de Béjaia , d'avoir accepté la présidence du jury de ce mémoire.

Je remercie également, Monsieur Souici Abdelhafid, Maître de Conférences A à l'Université de Béjaia , d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie le Professeur Chekour Lounis du Laboratoire Microstructures et Défauts dans les Matériaux (LMDM) Université de Constantine 1 pour son aide à la réalisation des mesures DRX.

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 qui m'ont aidé de loin ou de près dans la réalisation de ce travail.

J'exprime également ma gratitude à tous les professeurs et enseignants qui ont collaboré à ma formation depuis ma première année d'étude jusqu'à la fin de mon cycle universitaire.

Mes sincères remerciements s'adressent à toute personne qui m'a aidé de loin ou de près pour réaliser ce travail.

Enfin, je dédie ce travail à toute ma famille (parent, frère et sœur) qui m'on soutenu et surtout supporté tout au long de mes études.

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Morceaux du tableau périodique des éléments de Mendeleïev	11
Tableau II.1 : Liste des produits chimiques utilisés	31
Tableau III.1 : Liste des pics de la structure cubique du ZnS massif (extrait de la fiche PDF 00-005-0566).....	38
Tableau III.2 : Positions des pics, largeurs à mi-hauteur et distances inter-plans pour l'échantillon traité à 350 °C	39
Tableau III.3 : Positions des pics, largeurs à mi-hauteur et distances inter-plans pour l'échantillon traité à 400 °C	42
Tableau III.4 : Positions des pics, largeurs à mi-hauteur et distances inter-plans pour l'échantillon traité à 450 °C	42
Tableau III.5 : Estimation de la taille moyenne des cristallites de ZnS à l'aide de la formule de Scherrer dans le cas du pic (111).....	44
Tableau III.6 : Paramètres de maille des cristallites de ZnS déduits du pic (111).....	44
Tableau III.7 : Valeurs des paramètres de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ et $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ pour l'échantillon traité à 350 °C ...	45
Tableau III.8 : Valeurs des paramètres de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ et $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ pour l'échantillon traité à 400 °C ...	45
Tableau III.9 : Valeurs des paramètres de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ et $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ pour l'échantillon traité à 450 °C ...	45
Tableau III.10 : Tailles des nano-cristallites (L et D) et micro-contraintes.....	47

Liste des figures

Figure I.1 : Représentation schématique d'une structure de gel.....	3
Figure I.2 : Gel colloïdal.....	4
Figure I.3 : Gel polymérique.....	4
Figure I. 4 : Gels de silice obtenus par catalyse acide	6
Figure I. 5 : Gels de silice obtenus par catalyse basique.....	7
Figure I. 6 : Gels de silice obtenus par catalyse basique.....	9
Figure I.7 : Le procédé sol-gel et ses produits	10
Figure I.8. Bandes d'énergie pour les matériaux isolant, semi-conducteur et conducteur	12
Figure I.9 : Structures cristallographiques des composés semi-conducteurs II-VI : a) sphalérite, b) wurtzite	14
Figure I.10 : Structure de bande de ZnS pour la blende et la wurtzite à l'état massif	14
Figure I.11 : Variation de l'énergie de l'exciton en fonction de l'énergie de gap	16
Figure I.12 : Evolution schématique de la structure électronique entre le solide massif et les nano-cristaux de tailles décroissantes.....	17
Figure I.13 : Densité d'états de l'électron libre dans un système à trois dimensions (semiconducteur massif).....	19
Figure I.14 : Densité d'états de l'électron libre dans un système à deux dimensions (couche mince).....	20
Figure I.15 : Densité d'états de l'électron libre dans un système à une dimension (Fil quantique).....	21
Figure I.16 : Densité d'états de l'électron libre dans un système à zéro dimension (boîte quantique).....	22
Figure 1.17 : a) Influence du diamètre des QDs sur l'émission de fluorescence (b) une présentation schématique des tailles et couleurs des QDs de CdSe/ZnS. (c) Spectres d'absorption (ligne solide) et d'émission de fluorescence (ligne brisée) des QDs de CdSe....	23
Figure II.1: Schéma de principe du montage d'un diffractomètre RX.....	26

Liste des figures

Figure II.2 : Schéma illustrant la loi de Bragg.....	27
Figure II.3: Schéma simplifié de la géométrie Bragg-Brentano de type θ - θ	28
Figure II.4: Schéma simplifié de la géométrie Bragg-Brentano de type θ - 2θ	28
Figure II.5 : Largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction	30
Figure II.6 : Photographie montrant la solution finale préparée (à droite) et le gel transparent obtenu après vieillissement thermique (à gauche).....	34
Figure II.7 : Photographie de la poudre initiale non chauffée	34
Figure II.8 : Photographie montrant respectivement (de gauche à droite) un agitateur magnétique, le bain-marie et le four utilisé pour le traitement thermique des poudres	35
Figure II.9 : Photographie de la poudre initiale chauffée pendant une heure à	36
Figure II.10 : Photographie de la poudre traitée pendant une heure à.....	36
Figure II.11 : Photographie de la poudre traitée pendant une heure à.....	36
Figure III.1 : Comparaison des spectres avec la structure cubique du ZnS massif	40
Figure III.2 : Spectre DRX d'une poudre de silice sol-gel pure (sans ZnS).....	41
Figure III.3 : Spectres de diffraction des rayons X des échantillons obtenus après conversion des fichiers CSV. En noir, un spectre de la silice sol-gel sans ZnS.....	41
Figure III.4 : Fit des spectres expérimentaux (en rouge) à l'aide du logiciel High Score. Le spectre calculé et le bruit de fond sont respectivement donnés en bleu et en vert.....	43
Figure III.5: Courbe donnant $\beta \frac{\cos \theta}{\lambda}$ en fonction de $\sin \theta / \lambda$ pour la poudre traitée à 350° ..	46
Figure III.6: Courbe donnant $\beta \frac{\cos \theta}{\lambda}$ en fonction de $\sin \theta / \lambda$ pour la poudre traitée à 400° ..	46
Figure III.7: Courbe donnant $\beta \frac{\cos \theta}{\lambda}$ en fonction de $\sin \theta / \lambda$ pour la poudre traitée à 450° ..	47

Liste des Abréviations

DRX : Diffraction des Rayons X.

AFM : Atomique Force Microscopy, Microscopie à Force Atomique.

MET : Microscopie Electronique à Transmission.

FTIR : Microscopie Electronique à Transmission.

TEOS : Tétra éthyle orthosilicate.

pH : potentiel Hydrogène.

Eg : Energie du gap ou largeur de la bande interdite.

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

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

PVD : Physical Vapor Deposition, Déposition en phase Vapeur.

CVD : Cemical Vapor Deposition, Dépôt Chimique en phase Vapeur

XML : données des mesures DRX de PANalytical.

CSV : valeurs séparées par une virgule.

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

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

Table des matières

Table des matières

Liste des tableaux

liste des figures

Liste des abréviations

Introduction générale.....1

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1	Le procédé sol-gel	3
I.1.1	Réactions chimiques dans le procédé sol-gel	4
I.1.1.1	Réaction d'hydrolyse	5
I.1.1.2	Réaction de condensation	5
I.1.2	Paramètres influençant les réactions	5
I.1.2.1	Influence du pH	6
I.1.2.2	Influence du solvant.....	7
I.1.2.3	Influence du taux d'hydrolyse	7
I.1.2.4	Influence de la température	7
I.1.3	Influence du pH sur les mécanismes d'hydrolyse-condensation	8
I.1.4	Le séchage.....	8
I.1.5	Mise en forme du matériau final	9
I.2	Les nanoparticules semi-conductrices	10
I.2.1	Différents types de nanoparticules	10
I.3	Définition d'un semi-conducteur	10
I.4	Nanoparticules de semi-conducteurs II-VI et de ZnS	11

Table des matières

I.4.1	Caractéristiques.....	11
I.4.2	Structure cristalline de ZnS.....	12
I.4.3	Structure de bande de ZnS	13
I.5	Les excitons dans les semi conducteurs massifs	13
I.6	Effet de taille	15
I.6.1	Confinement quantique	16
I.6.1.1	Confinement à 0 dimension : semi-conducteurs massifs.....	17
I.6.1.2	Confinement à 1 dimension	18
I.6.1.3	Confinement à 2 dimensions	19
I.6.1.4	Confinement à 3 dimensions	19
I.7	Propriété optiques	20
I.7.1	Absorption	20
I.8	Différentes méthodes d'élaboration des nanoparticules	21
I.9	Elaboration par voie physique	22
I.9.1	Les méthodes de condensation de vapeur	22
I.9.2	L'évaporation thermique	22
I.9.3	Les méthodes laser	22
I.9.4	La méthode de pyrolyse par jet	22
I.10	Méthodes chimiques.....	23
I.10.1	Les méthodes de synthèses chimiques à basse température en solution : la précipitation à partir de solutions	23
I.10.2	La méthode de microémulsion	23
I.11	Méthodes d'insertion de nanoparticules semi-conductrices dans une matrice sol-gel	24

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des nanoparticules de ZnS

II.1	Diffraction des rayons X (DRX).....	26
II.1.1	Principe de base de la diffraction des rayons X	26

Table des matières

II.1.2	Description du montage Bragg-Brentano	28
II.1.2.1	La configuration θ - θ (« θ - θ »)	28
II.1.2.2	configuration θ - 2θ (« θ -deux θ »)	28
II.1.3	Conditions de diffraction	28
II.1.4	Taille des cristallites et micro-contrainte.....	29
II.1.5	Appareillage	30
II.2	Mise au point de la synthèse	31
II.2.1	Produits chimiques	31
II.2.2	Verrerie et accessoires utilisés.....	31
II.2.3	Lavage de la verrerie	32
II.2.4	Préparation des solutions	32
II.2.5	Protocole de synthèse des nanoparticules de ZnS dans la silice.....	33
Chapitre III :Caractérisation structurale des nanoparticules de ZnS enfouies dans la silice		
III.1	Identification des phases présentes	37
III.2	Traitement des spectres avec le logiciel X'Pert High Score	39
III.3	Taille des cristallites de ZnS (formule de Sherrer) et paramètre de maille	42
III.4	Taille des cristallites et micro-contrainte, formule de Williamson-Hall	44
Conclusion Générale.....		48
Références Bibliographique.....		49

Introduction générale

Introduction générale

La miniaturisation de la matière constitue l'un des défis de ce début du troisième millénaire [1]. Lorsque la taille des objets est de l'ordre du nanomètre, de nouvelles propriétés physico-chimiques apparaissent. Ceci attire l'attention de plusieurs chercheurs dans différents domaines (physique, chimie, ..) afin de développer de nouvelles 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, AFM, MET, FTIR, ...).

Les nanoparticules semi-conductrices se caractérisent par leur taille qui varie du nanomètre à la centaine de nanomètres, occupant une position intermédiaire entre les molécules et les cristaux massifs. Dans les nano-cristaux semi-conducteurs, les atomes sont arrangés selon un ordre cristallin [2]. Les nanoparticules semi-conductrices de type binaire II-VI ont suscité de nombreuses recherches en raison de leur importance stratégique dans divers domaines tels que les cellules solaires [3], l'électroluminescence, l'optoélectronique [4] et les biotechnologies [5,6].

De nombreuses techniques d'élaboration des matériaux ont été développées. Parmi ces techniques, le procédé sol-gel permet d'élaborer des verres ou des céramiques très purs à partir de précurseurs moléculaires dans des conditions dites de chimie douce dans la mesure où il ne nécessite pas de températures élevées ($T_{\text{amb}} < T < 100^{\circ}\text{C}$) [7, 8]. Ce procédé permet aussi le dopage des oxydes vitreux avec des nanoparticules semi-conductrices et des ions actifs. D'autre part, on peut obtenir ces matériaux sous différentes formes (monolithes, poudres, films minces, ...).

En pratique, les nanoparticules semi-conductrices doivent être entourées d'une coquille ou dispersés dans une matrice. L'oxyde de silicium SiO_2 est un matériau de choix pour constituer la coquille ou la matrice en raison de son faible coût, sa stabilité chimique et sa transparence dans le visible.

L'objectif de ce travail est de préparer, par le procédé sol-gel et le traitement thermique, de la silice dopée par des nanoparticules de ZnS qui est un semi-conducteur de type II-VI. On étudiera particulièrement l'effet de la température de traitement sur les propriétés structurales et mécanique des nano-cristaux de ZnS. Ce mémoire de Master 2 présente donc les résultats de la synthèse par voie sol-gel et de la caractérisation structurale de matrices de silice dopées par des nanoparticules de ZnS.

Ce manuscrit est divisé en trois parties. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique. Nous commencerons par introduire la méthode sol-gel ainsi que les étapes de formation de la silice sol-gel. Ensuite, les différentes propriétés physiques (électroniques et optiques) des nanoparticules semi-conductrices seront revues.

Nous présentons dans le chapitre 2 la méthode de caractérisation utilisée et le principe de la technique de diffraction des rayons X. Nous détaillerons également les étapes de préparation des échantillons, les produits chimiques utilisés ainsi que le protocole d'obtention des poudres de silice dopées aux nanoparticules de ZnS.

Par la suite, le troisième chapitre sera consacré à la présentation et à la discussion des résultats relatifs à la caractérisation structurale par la diffraction des rayons X.

Enfin, nous terminerons notre travail par une conclusion générale et des perspectives ouvertes par ce mémoire.

Etude bibliographique

I Etude bibliographique

I.1 Le procédé sol-gel

La voie sol-gel est une méthode d'élaboration et de mise en forme de chimie douce qui permet de produire des matériaux comme les verres ou les céramiques à des basses températures. Elle favorise la compatibilité des composantes organiques avec des composantes inorganiques en présence d'un solvant organique. Le sol-gel permet de synthétiser ainsi des matériaux hybrides organo-minéraux. [9] Cette méthode permet aussi de travailler en solution et contrôler la stœchiométrie des matériaux.

'Sol-gel' est une contraction de solution-gélification. Un sol est une dispersion de particules dans un solvant. Ces particules solides ne sont pas stables et leur stabilité est généralement conditionnée par les degrés d'interaction, les effets électrostatiques et chimiques (liaisons hydrogène, complexation du soluté par le solvant) ainsi que les forces de Van der-Waals (faibles). On dit qu'un sol est vrai si la taille d'une espèce en solution dans un solvant est de l'ordre de grandeur de la molécule. [10] Si les particules sont plus grosses, c'est-à-dire de l'ordre de la dizaine de nanomètres, on est alors en présence d'un sol colloïdal. [10]

La viscosité du sol augmente graduellement avec le temps. Le sol se transforme ainsi en un gel après un temps appelé temps de gel. Le gel est un réseau rigide et réticulé. Le solvant et les molécules (ou macromolécules) présents dans le milieu se trouvent piégés au sein de ce réseau (Figure I.1). [11]

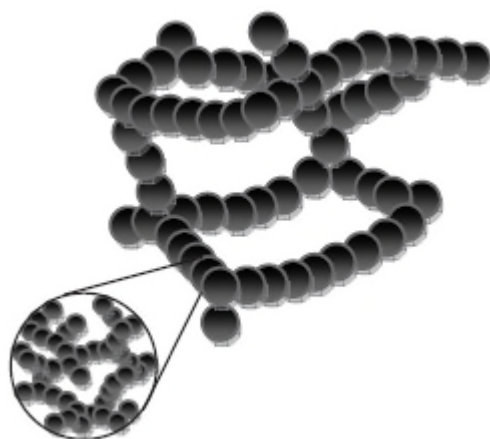


Figure I.1 : Représentation schématique d'une structure de gel. [11]

On dit qu'un gel est colloïdal si le réseau solide est constitué de particules colloïdales comme présenté sur la Figure I.2. Les particules colloïdales sont des particules solides en suspension

dans un liquide dont la taille se situe dans l'intervalle de 1-1000 nm. Les forces de gravitation sur ces particules sont négligeables et les interactions entre elles sont de type Van der Waals.

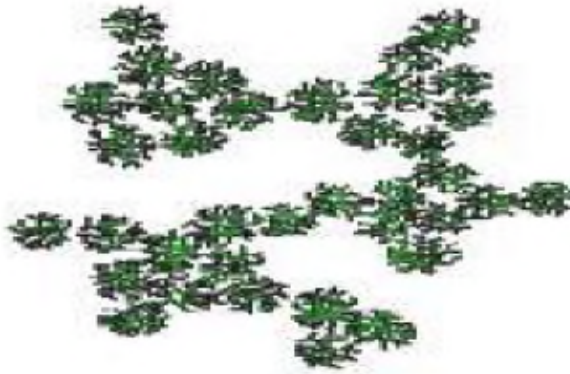


Figure I.2 : Gel colloïdal. [12]

Dans le cas d'un gel polymérique, le réseau est constitué de macromolécules emprisonnées dans le solvant (Figure I.3). Ces macromolécules sont obtenues à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques.



Figure I.3 : Gel polymérique. [12]

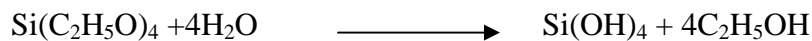
I.1.1 Réactions chimiques dans le procédé sol-gel :

Le procédé sol-gel est une méthode d'élaboration d'oxydes utilisant les deux intermédiaires réactionnelles sol-gel. Il repose essentiellement sur une succession de réactions d'hydrolyse-condensation de précurseurs. Ces derniers sont principalement des alcoxydes $M(OR)_n$, dans lesquels l'atome métallique M est lié à des groupements alkoxy OR où R est un groupement alkyle. Dans le cas de la silice, les réactions d'hydrolyse-condensation de précurseurs alcoxysilanes de formule générale $Si(OR)_4$ entraînent la formation d'espèces de plus en plus condensées qui conduisent à la formation du réseau de la silice.

Dans ce travail, on va utiliser le tétraéthoxysilane (TEOS) de formule $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ comme précurseur de la silice. Les réactions d'hydrolyse et de condensation seront expliquées dans les paragraphes suivants.

I.11.1 Réaction d'hydrolyse

La réaction d'hydrolyse est une action de l'eau sur l'atome métallique. L'hydrolyse se produit grâce à une attaque nucléophile de l'atome de silicium par l'atome d'oxygène de la molécule d'eau.

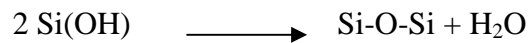


I.1.1.2 Réaction de condensation

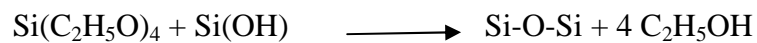
La condensation est une création des liaisons (Si-O-Si) entre les atomes. Cette réaction commence souvent avant que l'hydrolyse ne soit complètement achevée. Ce processus conduit à l'élimination des alcools ou de l'eau.

Il existe trois mécanismes de condensation :

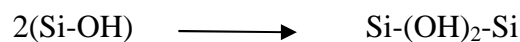
Condensation par oxolation



Condensation par alcoxolation



Condensation par ololation (avec formation de ponts hydroxo)



I.1.2 Paramètres influençant les réactions

Parmi les nombreux paramètres qui influencent la cinétique des réactions et la structure du matériau final dans le procédé de sol-gel on peut citer :

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

I.1.2.1 Influence du pH

Le pH acide favorise l'hydrolyse des alcoxydes par la formation des espèces dans la solution. Ceci conduit à une solution de chaînes polymères plus ou moins linéaires et ramifiées. Après gélification par catalyse acide, on obtient un gel polymérique avec une structure ouverte comme le montre la Figure I.4 ci-dessous. En effet, un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la gélification.



Figure I. 4 : Gel de silice obtenu par catalyse acide. [13]

Pour un pH supérieur à 7 (catalyse basique) en milieu basique, la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation augmentera grâce à un effet coopératif (car le groupe OR hydrolyse et remplacé par OH). Dans ce cas, des réseaux fortement ramifiés seront privilégiés. [12] En contraire du milieu acide, la taille des pores est contrôlable. Le gel formé est appelé « gel colloïdal » comme le montre la Figure I.5. Pour accélérer la condensation, on travaille donc en milieu basique.

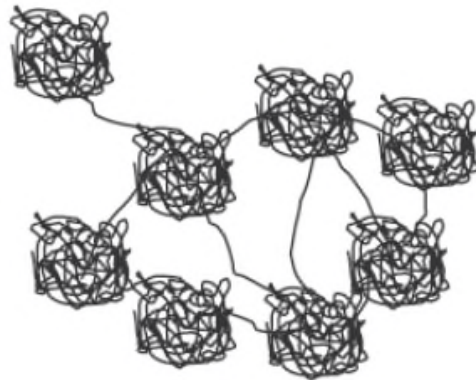


Figure I. 5 : Gel de silice obtenu par catalyse basique [13]

I.1.2.2 Influence du solvant

Le choix du solvant joue un rôle très important dans le procédé sol gel. Le solvant utilisé est généralement l'alcool parent de l'alcoxydes pour homogénéiser le milieu réactionnel. La présence d'un solvant d'homogénéisation facilite les réactions d'hydrolyse qui n'interviennent plus en phase hétérogène, mais homogène. [14]

I.1.2.3 Influence du taux d'hydrolyse

On définit le taux d'hydrolyse par le rapport $R = \frac{[H_2O]}{[Si(OR)_4]}$.

Le rapport R a une influence directe sur la cinétique des réactions d'hydrolyse. Plus le taux d'hydrolyse est grand, plus la réaction d'hydrolyse sera rapide et favorisée.

Quand $R < 1$, il est rare d'obtenir un réseau infini car aucune gélification ni précipitation ne peuvent se produire tant que l'hydrolyse reste limitée puisque l'eau est en défaut.

Quand $1 < R < 4$, les chaînes de polymères se lient pour conduire à un réseau relativement réticulé.

Quand $R \geq 4$, on assiste à la formation de polymères réticulés ou gel. Cependant il est important de souligner qu'avec une hydrolyse plus poussée, la charge partielle des groupements alcoxydes OR devient de plus en plus positive. Le transfert du proton peut dans ce cas devenir l'étape qui limite la réticulation du réseau. L'hydrolyse peut alors être totale lorsque R est au moins égal à 4. [15]

I.1.2.4 Influence de la température

La température a également une importance sur le plan du contrôle cinétique des réactions d'hydrolyse-condensation, les réactions étant accélérées quand la température augmente. Elle 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. [16]

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

Où :

E^* est l'énergie d'activation, généralement comprise entre 10 – 20kcal/mole. [17]

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

T : est la température.

A : la constante d'Arrénius.

R_g : constante des gaz parfaits.

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

Particulièrement dans le cas du silicium, le pH a une importance du même ordre, voire supérieure dans certains cas, que le rapport d'hydrolyse, notamment à cause des cinétiques plutôt lentes des réactions d'hydrolyse-condensation. Il est connu que le pH contrôle directement les réactions d'hydrolyse et de condensation comme le montre le graphique suivant dans le cas du TEOS (Figure I.6).

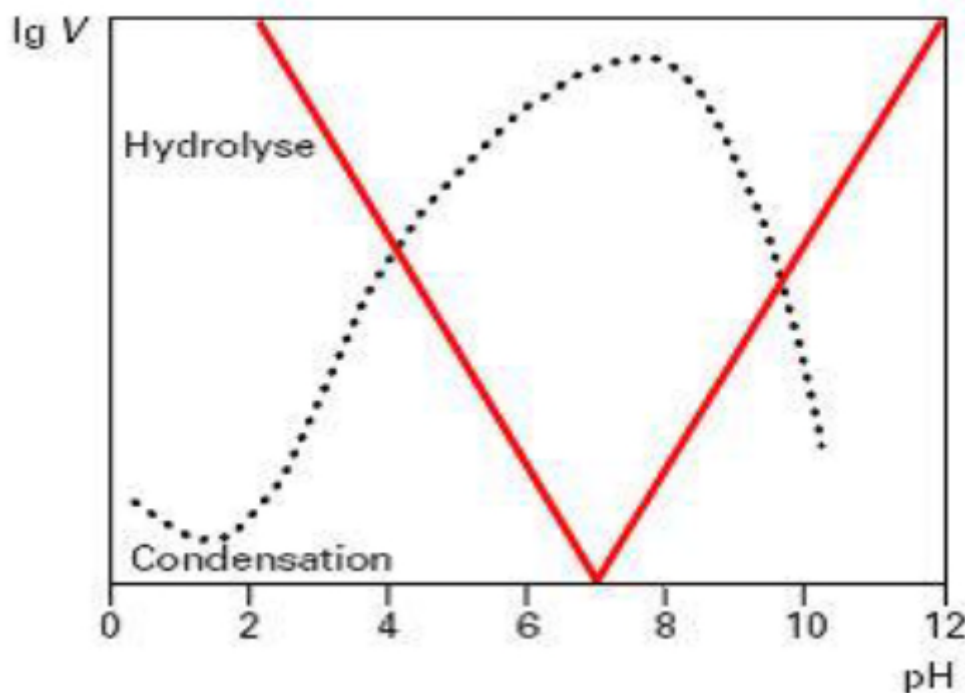


Figure I.6 : Evolution des vitesses de réaction en fonction du pH. [18]

Il a été montré que 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. [19-20] Ainsi, la Figure I.6 nous 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.

I.1.4 Le séchage

C'est l'opération d'extraction du liquide contenu dans les pores du gel. On distingue deux voies de séchage : le séchage supercritique et le séchage classique. Sous conditions

supercritiques, le liquide est remplacé par un gaz et on obtient un aérogel très poreux. Dans le cas du chauffage classique, on obtient un xérogel dense.

I.1.5 Mise en forme du matériau final

L'avancement des réactions de condensation se traduit par la formation d'amas oligomériques plus ou moins ramifiés en suspension dans le solvant de synthèse, c'est à dire d'un sol. On peut alors éventuellement ajouter à ce sol d'éventuels chromophores, des précurseurs ou des nanoparticules, qui donneront des propriétés supplémentaires au matériau final.

Par la suite, les oligomères vont interagir entre eux et se ramifier de plus en plus, occupant une fraction volumique croissante. La viscosité devient progressivement importante et le liquide se fige : c'est la transition sol-gel. Ce gel est ensuite séché pour donner le matériau final, qui peut être un monolithe dense ou poreux, un film si le sol avait été appliqué sur une surface, ou même une poudre (Figure I.7).

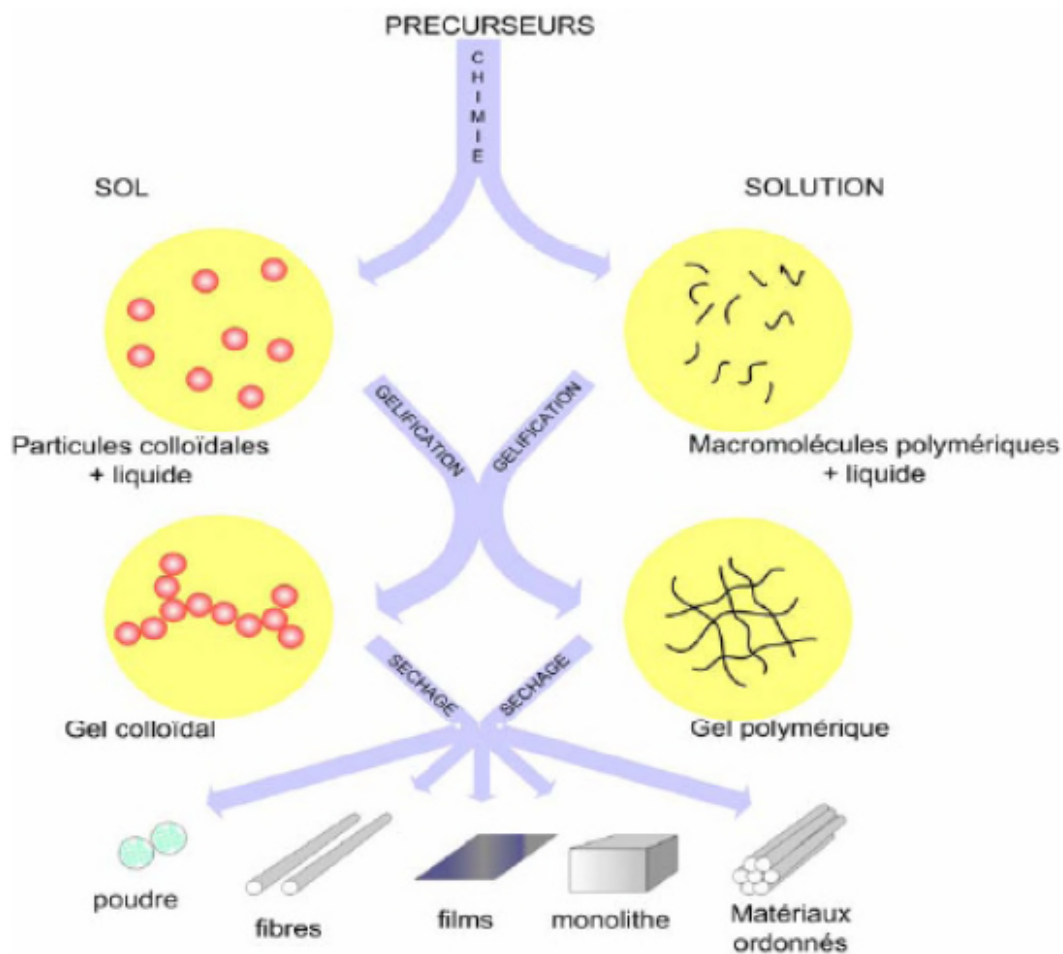


Figure I.7 : Le procédé sol-gel et ses produits. [21]

I.2 Les nanoparticules semi-conductrices

Les nanoparticules constituent les briques élémentaires des matériaux du futur, et leurs utilisations se situent à l'interface de trois grandes disciplines : la biologie, la physique, et la chimie. [22]

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. [23]

La plupart des matériaux à l'échelle du micromètre présentent les mêmes propriétés physiques du matériau massif ; par contre à l'échelle du nanomètre ils peuvent posséder des propriétés physiques différentes du matériau massif.

Si la structure des nanoparticules est monocristalline, on les appelle les nano-cristaux.

I.2.1 Différents types de nanoparticules

Il existe une variété de nanoparticules selon leurs compositions de cœur, il peut s'agir d'assemblages organiques ou inorganiques. [24]

Pour les nanoparticules inorganiques, on peut citer les plus étudiées : Les métaux, les oxydes métalliques et les semi-conducteurs.

I.3 Définition d'un semi-conducteur

Les matériaux sont classés en trois catégories selon leurs propriétés électriques : les isolants, les conducteurs et les semi conducteurs (Figure I.8). Ils possèdent une conductivité électrique intermédiaire entre celle des conducteurs ($\sim 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et des isolants (de 10^{-22} à $10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). De plus, cette conductivité varie dans une grande proportion sous l'effet de la température, l'éclairement et la présence d'impuretés (dopage, défauts du réseau).

Les semi-conducteurs sont les éléments de la colonne IV du tableau périodique comme (Si, Ge) ou les composés de combinaison d'élément de groupe III-V (GaAs, GaN) ou II-VI (ZnS, CdTe).

Le nombre d'atomes des nanoparticules de semi-conducteurs qui peut varier de 500 à 100000, n'en font ni une structure solide étendue ni une entité moléculaire. Ces nanoparticules révèlent des propriétés optiques et électroniques particulières à des dimensions d'environ 1 à 10 nm de diamètre. On parle dans ce cas de points quantiques (quantum dots). [22]

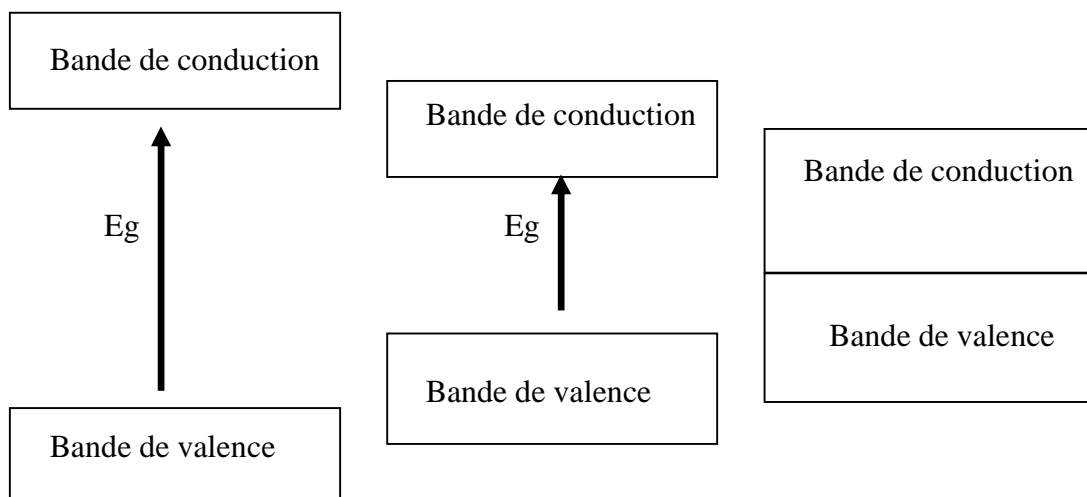


Figure I.8. Bandes d'énergie pour les matériaux isolant, semi-conducteur et conducteur.

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

I.4.1 Caractéristiques

Les semi-conducteurs de type II-VI sont des éléments de la colonne du tableau périodique de Mendeleïev. Ils sont constitués par l'association d'un élément de la colonne II comme (Zn, Cd) avec des éléments de la colonne VI comme (Se, S). Le Tableau I.1 ci-dessous résume les éléments des groupes du tableau périodique.

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

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

II-VI

L'atome de zinc (Zn) étant du groupe II, il possède deux électrons de valence sur une orbitale s, sa configuration électronique étant : [Zn] = [Ar] 4d¹⁰ 5S².

L'atome de soufre (S) est de type VI. Sa configuration électronique étant : $[S] = [\text{Ne}] 3s^2 3p^4$, il possède six électrons de valence sur des orbitales s et p. La liaison Zn-S résultant de l'hybridation sp^3 des orbitales atomiques, est covalente avec une part d'ionocité. La nature de la liaison entre le soufre (S^{2-} anion) très électronégatif et le zinc (Zn^{+2} cation) très électropositif est ionique- covalente. [25]

I.4.2 Structure cristalline de ZnS

Les semi-conducteurs de la famille II-VI cristallisent en deux structures, une structure cubique (zinc blende ou sphalérite) et une structure hexagonale (wurtzite). La structure blende peut être considérée comme une association de deux sous réseaux cubique (cfc) décalés de $\frac{1}{4}$ de la diagonale du cube.

Les atomes de Zn sont situés en : $a(0,0,0)$, $a(0,1/2,1/2)$, $a(1/2,0,1/2)$, $a(1/2,1/2,0)$, et les atomes de S occupent les positions : $a(1/4,1/4,1/4)$, $a(1/4,3/4,3/4)$, $a(3/4,1/4,3/4)$, $a(3/4,3/4,1/4)$. Cette structure possède les éléments de symétrie du groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (Td), (N° 216) et la structure zinc blende est stable à température ambiante alors que la structure wurtzite est plus stable à température élevée. [26]

Pour les deux structures de ZnS, chaque atome de Zn est entouré par quatre atomes de S (soufre). Le paramètre de maille de la structure blende de ZnS, est de 5.414 \AA , et $a = 3.823 \text{ \AA}$, $c = 6.25 \text{ \AA}$ pour la structure hexagonale (Figure I.9). Cette structure wurtzite appartient au groupe d'espace (P63mc) N° 186. [27] Dans cette structure, les atomes de Zn occupent les positions cristallographiques $a(0,0,0)$ et $a(2/3,1/3,1/2)$, et les atomes du type S occupent les positions $(0,0,u)$ et $a(2/3,1/3,1/2+u)$, avec $u = 3/8$.

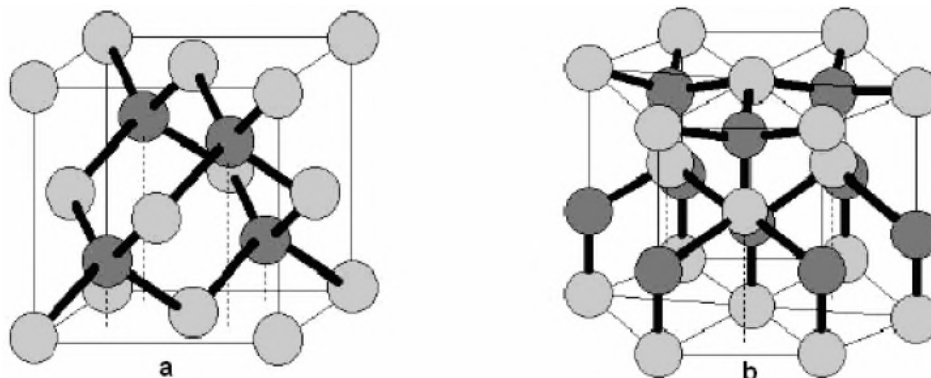


Figure I.9 : Structures cristallographiques des composés semi-conducteurs II-VI:

a: sphalérite , b: wurtzite. [28]

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. [29] (Figure I.10)

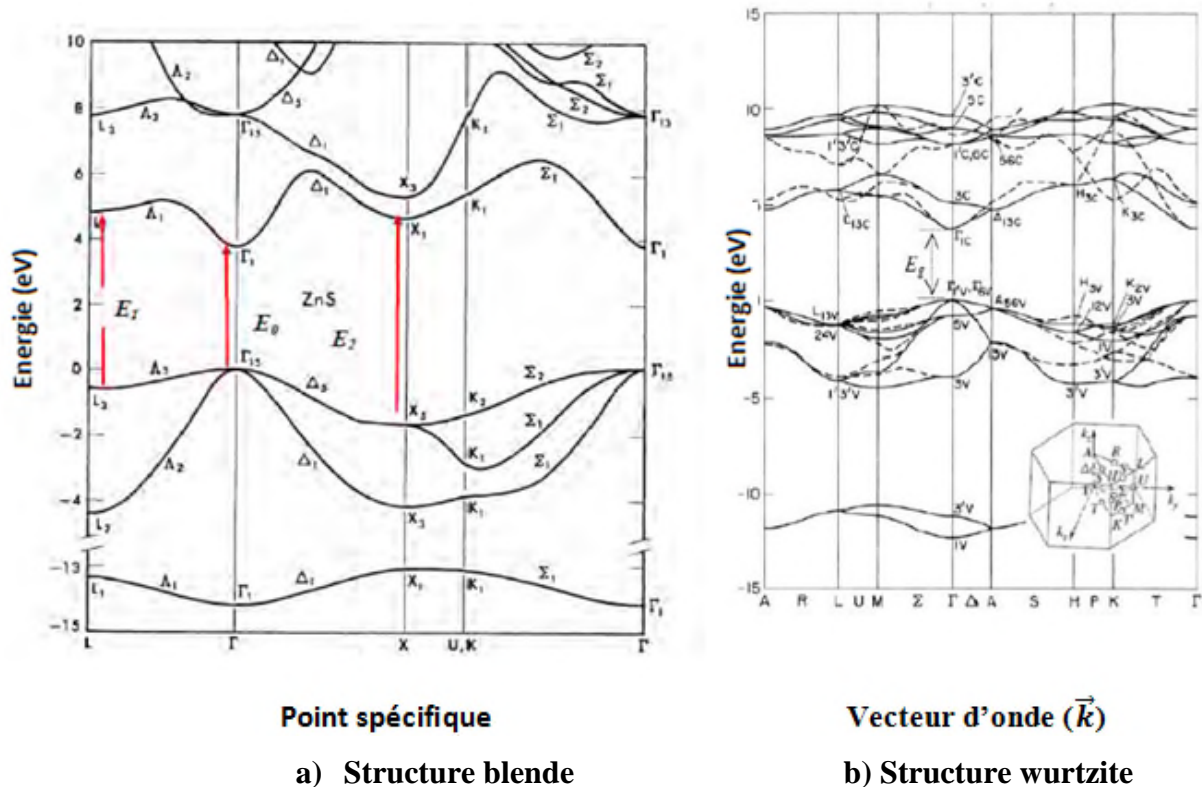


Figure I.10 : Structure de bande de ZnS pour la blende et la wurtzite à l'état massif. [30]

La valeur zéro correspond à l'énergie maximale de la bande de valence.

Sur cette figure, on remarque que la structure de bande de ZnS possède un gap direct puisque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au même point Γ . Cette différence entre les deux bandes est caractérisée par une énergie du gap E_g ($E_g = E_c - E_v$).

Le gap à température ambiante du ZnS (blende) a une valeur de 3,6 eV. [30]

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 . [31]

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

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 et h la constante de Planck. ϵ est la constante diélectrique du semi-conducteur et m_h^* la masse effective du trou. Le rayon de Bohr a_B 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. [32]

L'énergie cinétique de l'exciton varie dans le même sens que celui de l'énergie du gap comme illustrée sur la Figure I.11.

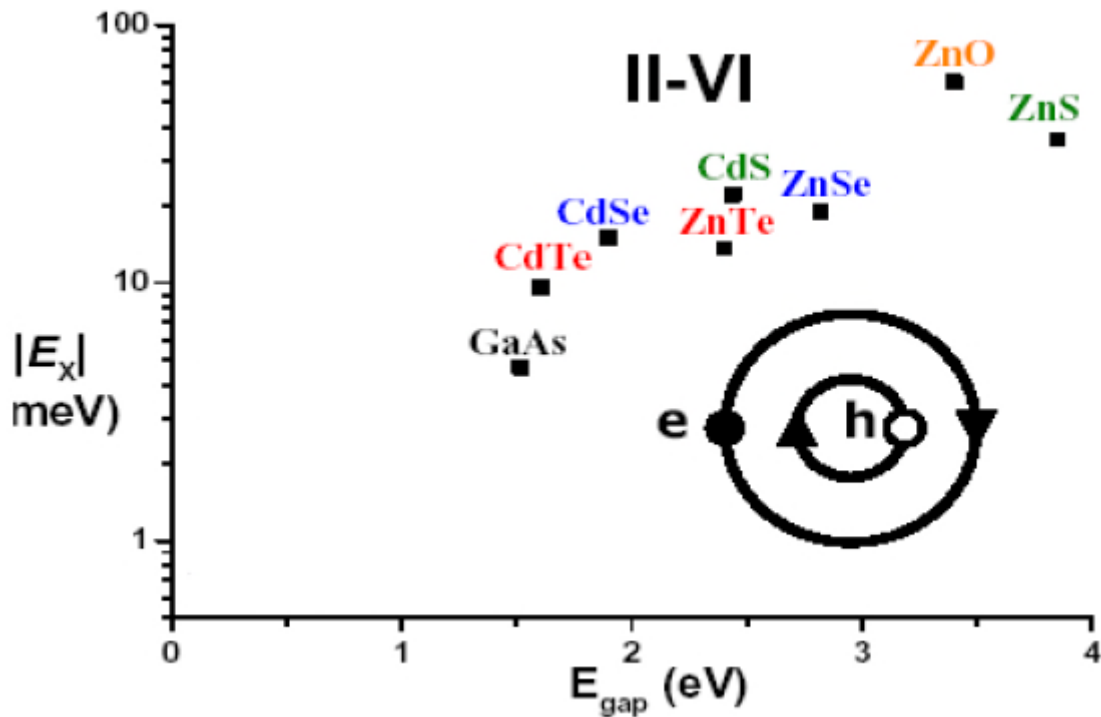


Figure I.11 : Variation de l'énergie de l'exciton en fonction de l'énergie de gap. [33]

I.6 Effet de taille

Le passage d'un atome isolé à l'état massif est accompagné d'une apparition de nouvelles propriétés physico-chimiques de la matière, différentes de celles de l'atome isolé et celles du cristal massif. Pour comprendre comment ces propriétés passent de celles de l'atome isolé à celles du massif, on s'intéresse à l'étude des nanoparticules. Ceci est principalement dû au passage d'une structure de niveaux électroniques discrets des atomes aux structures de bandes d'énergie électroniques (Figure I.12). HOMO et LUMO représentent respectivement l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie et l'orbitale moléculaire vide de plus basse énergie.

Plusieurs modèles ont été introduits dont le but d'étudier les propriétés physique des différents matériaux à l'état massif de dimensions infinies, tels que l'électron libre, les électrons liés et les électrons moins liés. Ces modèles ont permis l'explication de plusieurs phénomènes comme par exemple la conductivité électrique, les propriétés électriques, optiques et thermiques de l'état massif.

L'effet quantique de taille est dû au confinement quantique des porteurs de charge. [34] Dans le cas des nanoparticules semi-conductrices, le degré de confinement est déterminé par les dimensions de la nanoparticule par rapport à l'extension spatiale des quasi-particules (électrons et trous) ou rayon de Bohr de l'exciton. Lors de la diminution de la taille, d'autres effets apparaissent comme l'effet de surface, traduit par l'augmentation du rapport surface/volume ; c'est-à-dire le nombre d'atomes qui se trouvent en surface est du même ordre ou supérieur à celui des atomes qui se trouvent dans le volume de la particule. La diminution de la taille révèle aussi un déplacement de la bande d'absorption des nanoparticules vers les grandes énergies. Ceci montre que ces nanoparticules possèdent des propriétés intrinsèques, complètement différentes de celles de l'état massif.

Dans le paragraphe suivant nous allons décrire les modèles théoriques qui permettent la compréhension de l'effet quantique de taille et les propriétés physiques dans les différents systèmes de confinement : nanoparticule à zéro dimension (point quantique), nanoparticule à une dimension (fil quantique) et nanoparticule à deux dimensions (film).

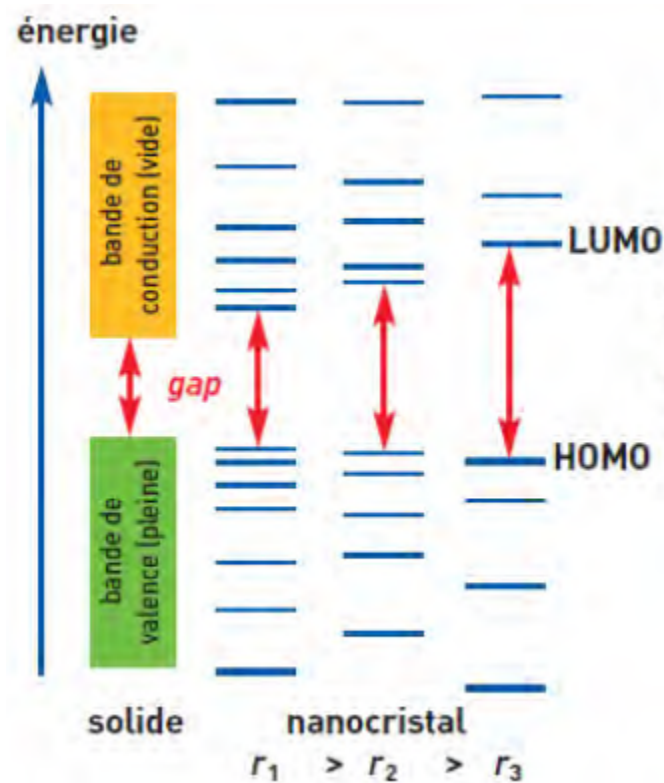


Figure I.12 : Evolution schématique de la structure électronique entre le solide massif et les nano-cristaux de tailles décroissantes. [35]

I.6.1 Confinement quantique

On parle de confinement quantique lorsque la taille du cristal est nanométrique ou du moins une de ses dimensions est de l'ordre ou inférieure à a_B . Le premier travail expérimental concernant l'effet de la taille sur le confinement quantique de l'exciton a été effectué en 1981 par Ekimov et Onushchenko [36] sur des micro-cristallites de CuCl dispersées dans un verre silicaté.

L'étude du confinement quantique peut être réalisée par le modèle de l'électron libre. Dans ce modèle, l'électron de masse effective m^* est une particule confinée dans une boîte de dimensions L_x, L_y, L_z , et son énergie cinétique est donnée par la relation (1-3) : [22]

$$E_C = \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (\text{I-3})$$

Selon les dimensions de la boîte par rapport à la longueur d'onde de de Broglie $\lambda_{DB} = \frac{h}{\sqrt{2m^*E}}$ associée à la particule, quatre cas de confinement des porteurs de charge peuvent être distingués. [26]

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

Les trois dimensions L_x , L_y et L_z de la boîte sont très grandes par rapport à la longueur d'onde de de Broglie ($L_x, L_y, L_z \gg \lambda_B$). C'est le cas du cristal massif où l'énergie cinétique de la particule, électrons ou trous, est quasi-continue. [26]

Le nombre d'états quantique dn_s est donné par la relation suivante en fonction de réseau réciproque :

$$dn_s = \frac{2 * \gamma d^3k}{\Omega_s} \tag{I-4}$$

k : vecteur d'onde de réseau réciproque.

γ : Coefficient qui dépend de la dimensionnalité, sa valeur à 3D est 1/8.

Ω_s : Volume d'un seul état quantique qui égale à $\frac{\pi^3}{\Omega_{gaz}}$.

$$dn_s = 2 * \frac{1}{8} * \frac{\Omega_{gaz}}{\pi^3} d^3k \tag{I-5}$$

Donc le nombre d'états quantiques en fonction de l'énergie est :

$$dn_s = \frac{\alpha^3}{\pi^2} 2^{\frac{1}{2}} \frac{m_e^{\frac{3}{2}}}{\hbar^3} E^{\frac{1}{2}} dE \quad \text{et} \quad dn_s = D(E)dE \tag{I-6}$$

La densité d'états dans le cas à trois dimensions s'écrit :

$$D(E) = A^{\frac{1}{2}} E^{\frac{1}{2}} \tag{I-7}$$

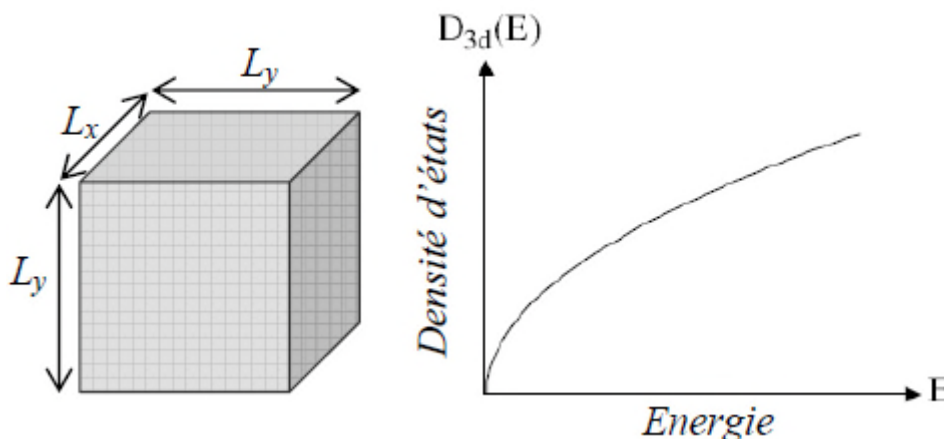


Figure I.13 : Densité d'états de l'électron libre dans un système à deux dimensions (couche mince). [37]

I.6.1.2 Confinement à 1 dimension

Ce cas de confinement apparait si l'une des trois dimensions est comparable à la longueur d'onde de De Broglie (L_y, L_z) très supérieures à λ_{DB} et ($L_z \approx \lambda_{DB}$). Le vecteur d'onde correspondant est quantifié suivant cette dimension. On prend l'exemple d'une structure en couche mince. Le nombre d'état quantique dn_s s'écrit :

$$dn_s = 2 * \frac{1}{4} * \frac{s^{gaz}}{\pi^2} * 2\pi k \tag{I-8}$$

Cette formule peut être développée sous la forme suivante :

$$dn_s = 2 * \left(\frac{L}{2\pi}\right)^2 2\pi \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_e E} \tag{I-9}$$

Donc $D(E)$ prend la forme suivante :

$$D(E) = \frac{dN_s(E)}{dE} = \frac{dn(k)}{dk} \frac{dk}{dE} \tag{I-10}$$

$$D(E) = 2 * \left(\frac{L}{2\pi}\right)^2 2\pi \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_e E} \sqrt{m_e/2\hbar} \frac{1}{\sqrt{E}} \tag{I-11}$$

Dans ce cas, la densité d'états prend la forme illustrée sur la Figure I.14, suivant la relation suivante :

$$D(E) = A \sqrt{E} * \frac{1}{\sqrt{E}} = \frac{4\pi}{h^3} m_e \tag{I-12}$$

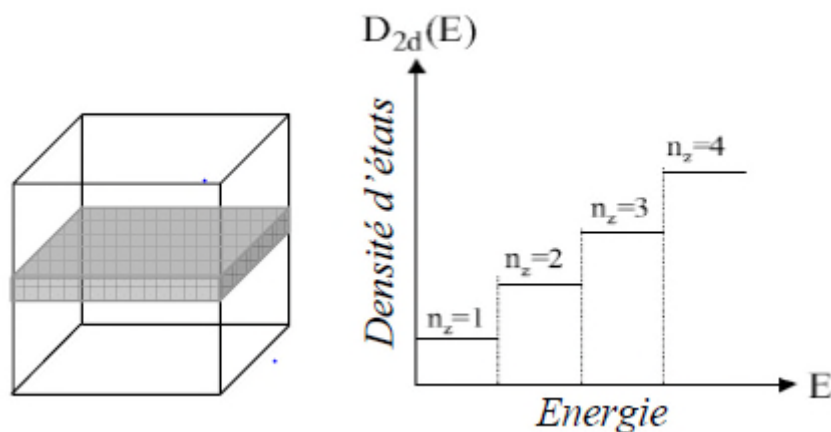


Figure I.14 : Densité d'états de l'électron libre dans un système à deux dimensions (couche mince). [37]

I.6.1.3 Confinement à 2 dimensions

Dans le cas de confinement en deux dimensions, L_y et L_z sont comparables à la longueur d'onde de de Broglie ($L_x \gg \lambda_{DB}$ et $L_y, L_z \simeq \lambda_{DB}$). Le vecteur d'onde est quantifié suivant ces deux directions. Comme exemple de ce cas, citons la structure des fils quantiques (Quantum wires). La densité d'états s'écrit : [22]

$$D(E) = \frac{dn(k)}{dk} \frac{dk}{dE} = \frac{\sqrt{2\pi}}{h} m_e^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{E}} \propto \frac{1}{\sqrt{E}} \tag{I-13}$$

Cette densité d'états est représentée sur la Figure I.15.

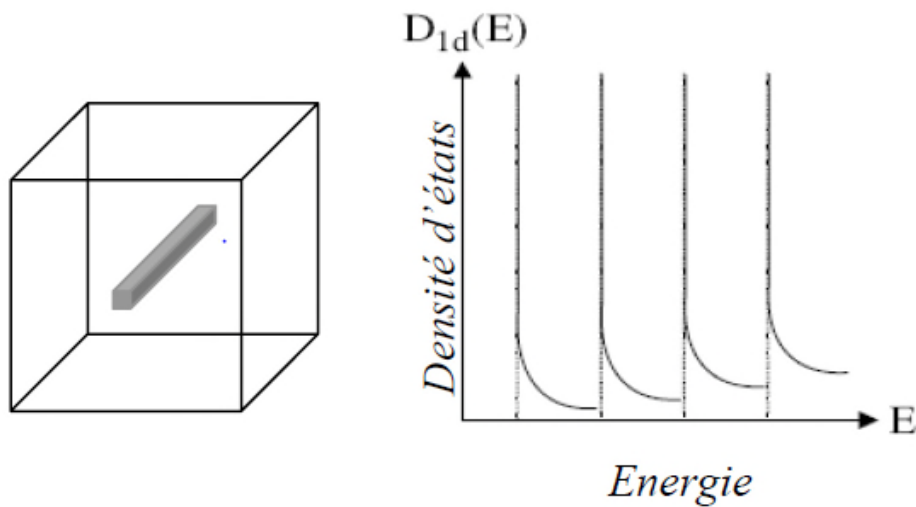


Figure I.15 : Densité d'états de l'électron libre dans un système à une dimension (Fil quantique). [37]

I.6.1.4 Confinement à 3 dimensions

Dans ce cas de confinement, L_x, L_y, L_z sont du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de de Broglie $L_x, L_y, L_z \simeq \lambda_{DB}$. C'est le cas des nanoparticules (Quantum dots). Les trois dimensions $L_x, L_y,$ et L_z sont égales à d . L'énergie cinétique d'une particule de masse m confinée suivant toutes les directions est exprimée par la relation suivant : [26]

$$E_C = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2 n^2}{d^2} \tag{I-14}$$

Pour $n=1$, la valeur de l'énergie cinétique minimale,

$$E_{\min} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{d^2} \tag{I-15}$$

La relation précédente montre un effet de taille. L'énergie cinétique diminue quand la taille (d) de la boîte augmente. L'énergie cinétique de la particule (électron ou trou) est inversement proportionnelle au carré des dimensions de la boîte $\propto \frac{1}{d^2}$. [22] Cette relation illustre la discrétisation des états énergétiques de la particule. La densité d'états est représentée sur la Figure I.16.

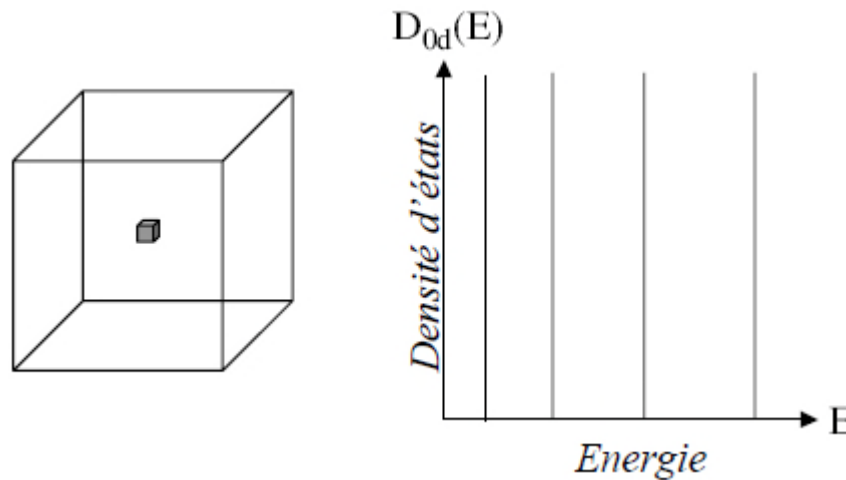


Figure I.16 : Densité d'états de l'électron libre dans un système à zéro dimension (boîte quantique). [37]

I.7 Propriété optiques

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 son 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 14. 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 largeur est fortement influencée par la distribution en taille. Les échantillons polydispersés illustrent bien une épaulement dans le spectre d'absorption à la position de la transition excitonique.

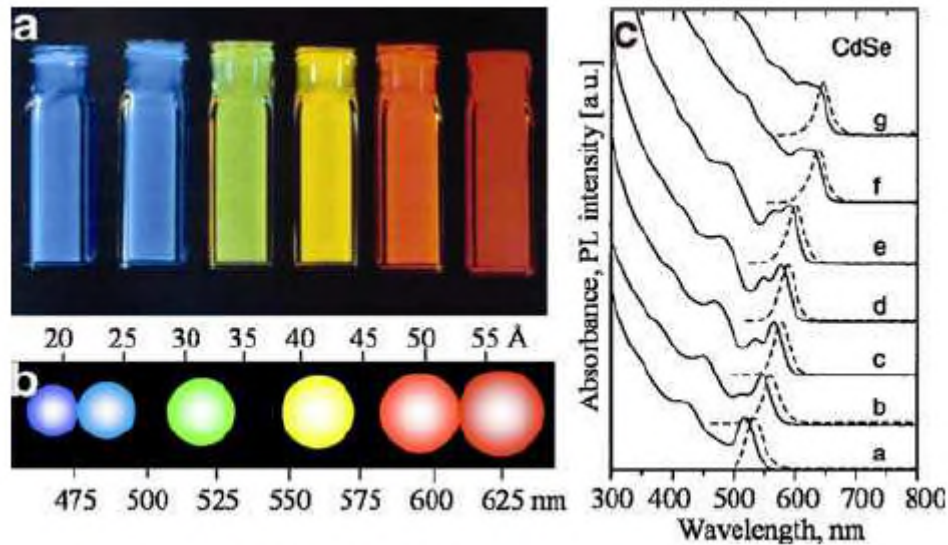


Figure 1.17 : a) Influence du diamètre des QDs sur l'émission de fluorescence (b) une présentation schématique des tailles et couleurs des QDs de CdSe/ZnS. (c) Spectres d'absorption (ligne solide) et d'émission de fluorescence (ligne brisée) des QDs de CdSe.

[38-39]

I.8 Différentes méthodes d'élaboration des nanoparticules

Les nano particules sont généralement synthétisées selon deux types de méthodes : la voie dite "chimique", qui a généralement lieu en milieu liquide, et la voie dite "physique" qui concerne des synthèses sous vide. Les premières utilisent notamment les méthodes PVD (Physical Vapor Deposition), les faisceaux d'électrons ou l'ablation laser. Les secondes utilisent des méthodes telles que la CVD (Chemical Vapor Deposition) ou le sol-gel. L'intérêt particulier de celles-ci réside dans leurs applications illimitées dans plusieurs domaines notamment en nanotechnologies (nano- électronique, optoélectronique, optique non linéaire, cellules photovoltaïques, biologie, électronique moléculaire...), Celles-ci sont classées en deux catégories opposées :

Voie ascendante (bottom-up) : C'est une voie qui comprend toutes les méthodes physiques et chimiques. Les nanoparticules sont construites atome par atome ou molécule par molécule dans les divers milieux en solution homogène ou en milieu colloïdal.

Dans l'approche descendante (top-down), la méthode consiste en la miniaturisation des systèmes existants.

I.9 Elaboration par voie physique

On distingue différentes méthodes d'élaboration des nanoparticules.

I.9.1 Les méthodes de condensation de vapeur [40]

Dans un premier temps, une poudre métallique est condensée sous gaz inerte après qu'une sursaturation d'une vapeur en métal concerné soit obtenue au sein de la chambre de préparation. Ensuite, dans un second temps, la poudre est oxydée en introduisant de l'oxygène à l'intérieur de la chambre réactionnelle. Il s'agit d'une réaction fortement exothermique qui peut atteindre environ 1000°C. Une étape conséquente de recuit à plus haute température est souvent nécessaire pour achever l'oxydation.

I.9.2 L'évaporation thermique [41]

Cette méthode peut utiliser différents types de sources de chauffage pour permettre l'obtention de la vapeur sursaturée. L'introduction de l'oxygène dans la vapeur métallique permet l'obtention de l'oxyde métallique.

1.9.3 Les méthodes laser [42]

L'évaporation par laser est obtenue par la mise au point (focus) d'un laser pulsé à haute énergie sur un barreau du métal souhaité. La température au point de focus peut excéder 10000 °K et peut vaporiser toute substance. Des atomes métalliques chauds sont alors obtenus et peuvent réagir avec l'oxygène pour former une phase vapeur d'oxyde métallique.

De façon générale, les méthodes de condensation de gaz ont le désavantage de leurs coûts de production qui sont élevés à cause de leurs faibles rendements. Les techniques de recuit utilisées présentent le désavantage qu'il existe une possibilité de réaction entre les vapeurs métalliques et les matériaux de la source chauffante entraînant une pollution des produits. D'autre part, ces méthodes utilisent des températures élevées et des appareils sophistiqués.

I.9.4 La méthode de pyrolyse par jet [43]

Cette méthode est également appelée méthode par thermolyse de solution en aérosol, décomposition par évaporation de solution, vaporisation plasma de solution ou encore décomposition d'aérosol. Les matériaux de départ sont des précurseurs chimiques, généralement des sels, en solution, en sol ou en suspension. Le procédé nécessite de générer un aérosol constitué de gouttes par « atomisation » de la solution de départ, du sol ou de la suspension. Les gouttes subissent une évaporation suivie d'une condensation, d'un séchage,

d'une thermolyse des particules précipitées à haute température pour former des particules microporeuses, et finalement, une étape de recuit est nécessaire pour obtenir les particules denses.

L'avantage de cette méthode est l'intégralité du procédé (évaporation, précipitation et thermolyse) qui a lieu en une étape. Egalement, des particules de tailles nanométriques et de haute pureté peuvent être obtenues. Comme désavantages, cette méthode nécessite une quantité importante de solvant et les changements d'échelle de production sont difficiles.

I.10 Méthodes chimiques

1.10.1 Les méthodes de synthèses chimiques à basse température en solution : la précipitation à partir de solutions [44]

Il s'agit d'une des méthodes les 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.

1.10.2 La méthode de microémulsion [45]

De nombreux avantages par rapport à d'autres méthodes, elle nécessite plusieurs étapes. Cette approche est considérée comme l'une des voies 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.

Dans ce travail, nous allons nous intéresser à la méthode sol-gel. C'est la voie la plus simple. Bien que cette synthèse présente dans son procédé de fabrication pour obtenir les poudres finales (solution → condensation → gélification → séchage →

recuit). Notons qu'il est également possible d'obtenir des nanoparticules de ZnS par la méthode sol-gel à température ambiante sans étape de recuit.

I.11 Méthodes d'insertion de nanoparticules semi-conductrices dans une matrice sol-gel

La voie sol-gel permet d'obtenir différents matériaux dont les propriétés peuvent être améliorées par l'incorporation d'éléments dopants comme les nanoparticules semi-conductrices et les ions actifs. Ces matériaux sont utilisés dans de nombreuses applications, telles que des cellules photovoltaïques, [46] des lasers colorants [47] et des luminophores. [48] Pour un matériau donné, la procédure sol-gel permet d'utiliser diverses méthodes pour le dopage de la matrice avec les nanoparticules semi-conductrices.

A. Othmani et al. et J. P. Boilot et al. [49-50] proposent une synthèse basée sur les colloïdes obtenus par micelles inverses consistant à obtenir des gouttes d'eau de taille nanométrique stabilisées par un surfactant dans un solvant apolaire (heptane). Des nano-cristaux de CdS sont formés par réaction du précurseur de cadmium avec le sulfure d'hydrogène (H_2S) dans les micelles. La taille des nanoparticules de CdS est déterminée par la taille des gouttes d'eau. Les nano-cristaux de CdS sont ensuite dispersés dans un sol contenant le précurseur de la silice. Cette méthode qui consiste à faire croître les nano-cristaux de CdS directement à l'intérieure de la matrice s'applique aussi bien aux monolithes qu'aux couche minces. [51] Son principal inconvénient est l'utilisation d'un gaz toxique (H_2S).

Une autre méthode de dopage consiste à incorporer une solution colloïdale de CdS au sol liquide de départ. [50] L'avantage de cette méthode est de conduire à un matériau dont la concentration en colloïdes est homogène dans l'échantillon, et ajustable. Mais elle comporte deux inconvénients majeurs quant au choix des réactifs : les ligands de surface qui enrobent les nanoparticules doivent être miscibles avec les composants du sol, et résister au recuit thermique de l'échantillon dans le cas des matrices SiO_2 . [52]

Le principe du post-dopage d'une matrice par des nanoparticules est décrit entre autre par Nogami et al. [53-54] Cette méthode consiste à faire diffuser une solution colloïdale de nanoparticules semi-conductrices dans une matrice solide ayant une bonne tenue mécanique. Il est aussi possible de laisser diffuser la solution contenant l'ensemble des précurseurs des nanoparticules dans la matrice hôte préalablement stabilisée à une température inférieure à la température de densification. [52] Ensuite les nanoparticules semi-conductrices sont formées par décomposition thermique des précurseurs. [55]

Pour éviter les problèmes expérimentaux engendrés par l'utilisation de H₂S qui un gaz particulièrement toxique et délicat à manipuler, une autre possibilité est d'effectuer un sol-dopage où l'ensemble des précurseurs des nanoparticules de CdS est ajouté directement lors de la synthèse du sol. [56-57] La formation des nanoparticules se fait après un traitement thermique du gel autour de 300°C. Cette technique s'adapte bien au dopage des couches minces. [58] C'est cette technique que nous avons choisi d'explorer pour la réalisation de poudres de SiO₂ dopées par des nanoparticules de ZnS.

Synthèse et caractérisation des
nanoparticules de ZnS

II.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La technique de diffraction des rayons X (DRX) permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans les échantillons synthétisés et d'estimer la taille des cristallites. Aussi, elle permet de déterminer plusieurs paramètres structuraux tels que les paramètres de maille, les positions cristallographiques des atomes et l'orientation des cristallites constituant le matériau. Les rayons X, dispersés de façon quasi élastique par le nuage électronique des atomes situés dans un arrangement répétitif, sont collectés pour produire des diffractogrammes ou des spectres.

II.1.1 Principe de base de la diffraction des rayons X

Les rayons X ont été découverts par Röntgen en 1895 ; leur nature ondulatoire a été établie en 1913 avec la réalisation des premières expériences de Von Laüe. Debye et Scherrer introduisent en 1916 la méthode de diffraction par les poudres. [58]

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 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.

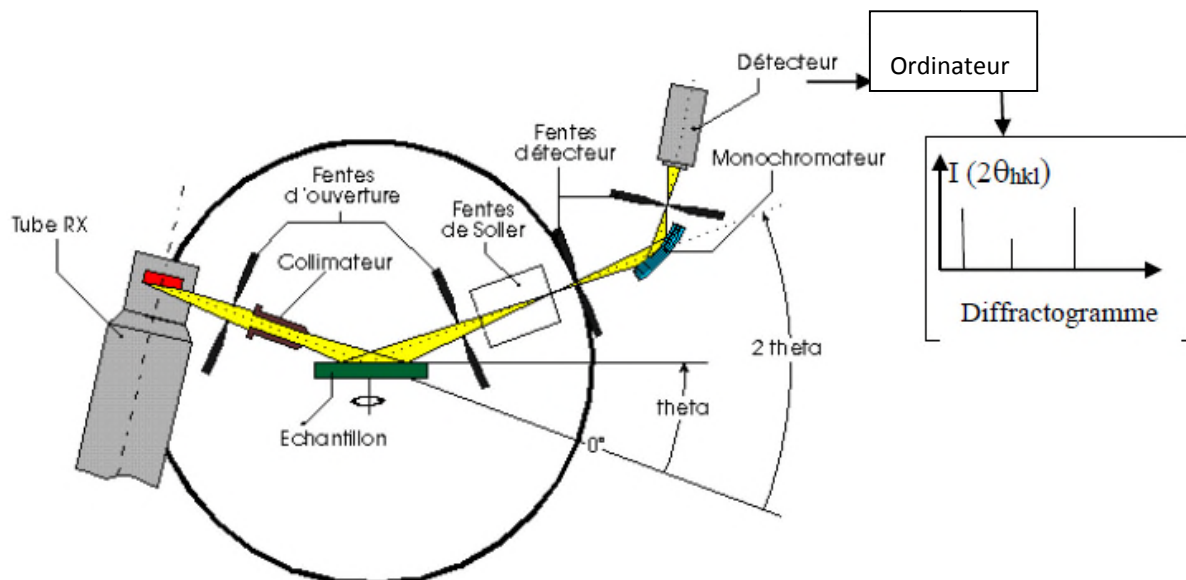


Figure II.1: Schéma de principe du montage d'un diffractomètre RX. [25]

Un faisceau des rayons X, ayant une longueur d'onde λ est dirigé sur l'échantillon de poudre, qui est considéré comme étant un très grand nombre de cristallites (une cristallite étant une partie de l'échantillon décrite par un réseau cristallin unique) ayant des orientations aléatoires, il est diffracté par chaque famille de plans atomiques qui présentent un angle d'incidence vérifiant la condition de Bragg. Cet angle s'appelle angle de Bragg.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

n : L'indice de réfraction.

d_{hkl} : La distance interplanaire entre les plans de la famille.

θ : L'angle de diffraction.

λ : La longueur d'onde des rayons X.

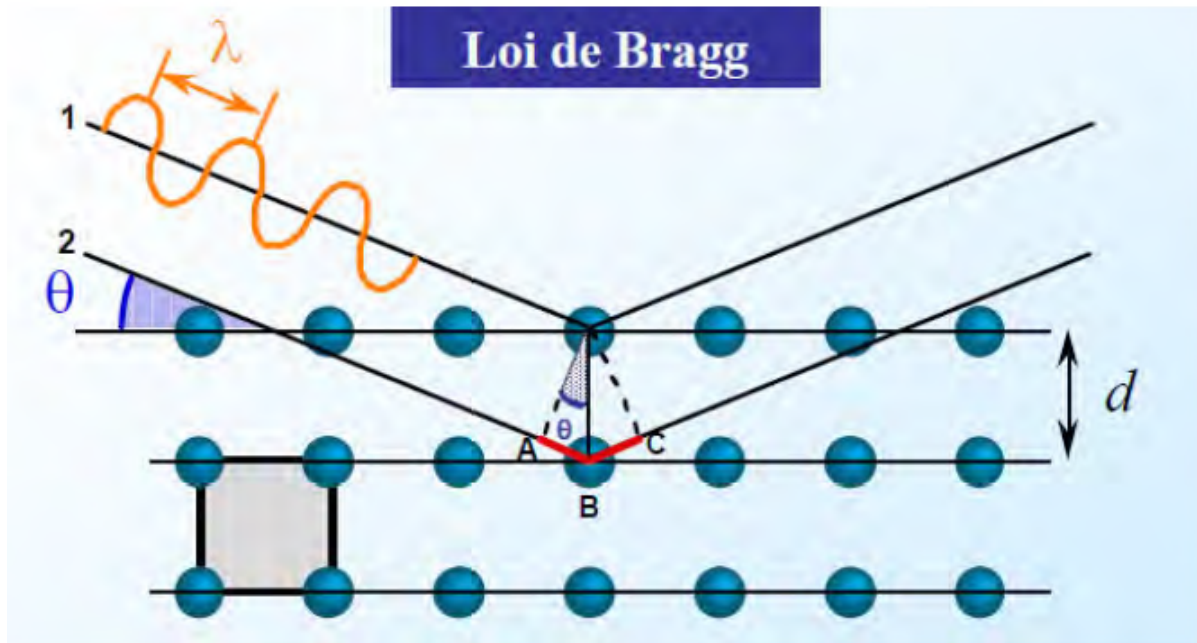


Figure II.2 : Schéma illustrant la loi de Bragg. [60]

La Figure II.2 montre les ondes 1 et 2 qui interfèrent constructivement (elles donnent naissance à un pic de diffraction sur le détecteur) si la différence de chemin parcouru entre elles est $\delta = n\lambda$.

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

$$\text{Or } AB = d \sin \theta \quad \text{donc } \delta = 2 d \sin \theta \quad (2.2)$$

On a des interférences constructives si la différence de chemin parcouru est un multiple entier de la longueur d'onde, soit $n\lambda$. On a dans ce cas :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{Loi de Bragg}) \quad (2.3)$$

II.1.2 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. Pour une poudre, l'échantillon se présente comme une coupelle remplie avec un niveau bien plan. Dans ce montage il existe deux configurations distinctes ($\theta - \theta$) et ($\theta - 2\theta$) : [61]

II.1.2.1 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 de mesurer des poudres 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.

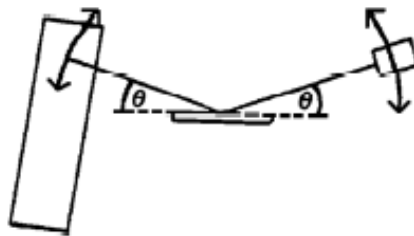


Figure II.3: Schéma simplifié de la géométrie Bragg-Brentano de type $\theta - \theta$.

II.1.2.2 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 deux fois l'angle d'incidence (θ).

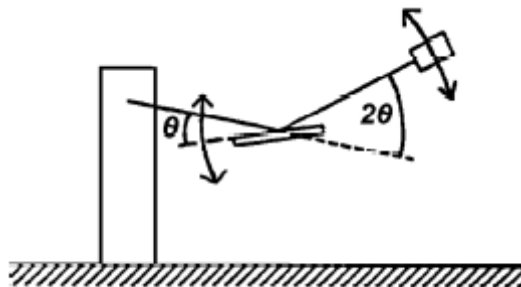


Figure II.4: Schéma simplifié de la géométrie Bragg-Brentano de type $\theta - 2\theta$.

II.1.3 Conditions 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 de raies de diffraction. Les conditions idéales de diffraction par un domaine cohérent peuvent se résumer dans les points suivants : [61]

- 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.1.4 Taille des cristallites et micro-contrainte

La taille moyenne L des cristallites présentes dans le matériau peut être estimée à l'aide de la formule de Scherrer : [22]

$$L = \frac{0.9\lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta} \quad (2.4)$$

Où :

θ est l'angle de diffraction de Bragg.

$\Delta(2\theta)$: est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction ou FWHM (Full Width at Half Maximum) comme présentée sur la figure III.1.

λ est la longueur d'onde des rayons X.

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]

$$\beta \frac{\cos \theta}{\lambda} = \frac{0.9}{D} + \eta \sin \theta / \lambda \quad (2.5)$$

Où

β est la largeur à mi-hauteur.

η est la micro-contrainte effective.

D est la taille moyenne des cristallites à contrainte nulle.

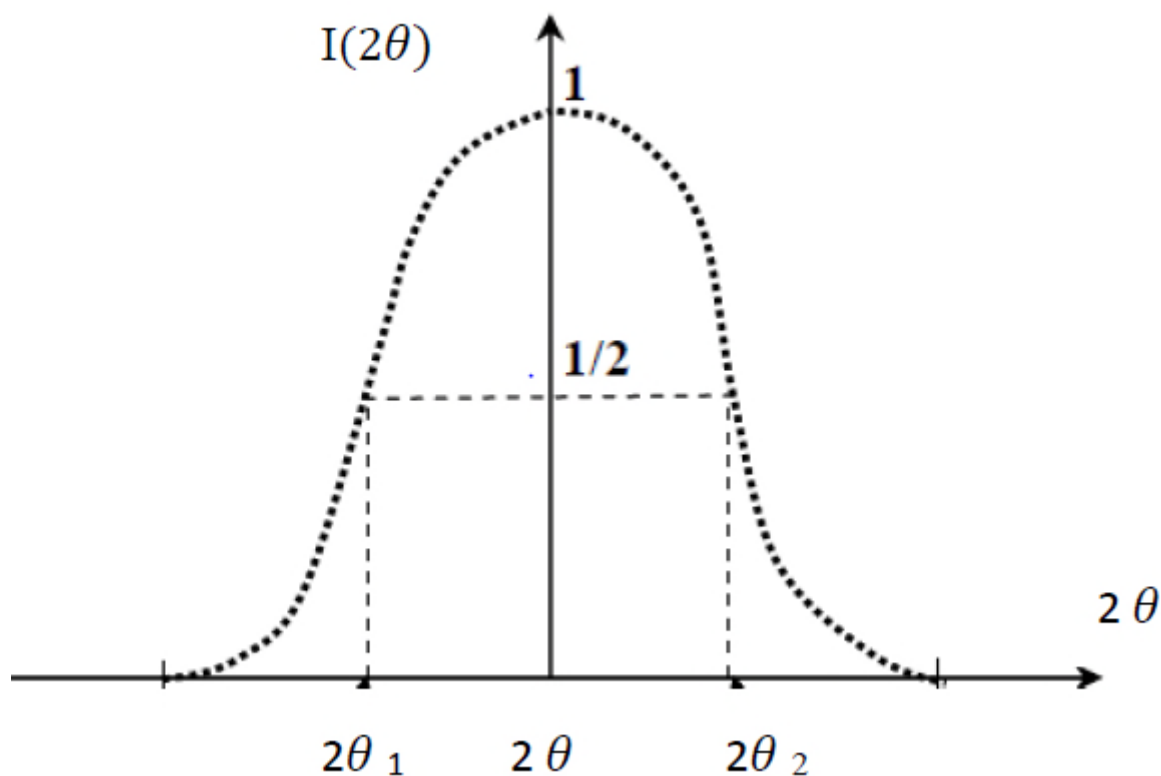


Figure II.5 : Largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction.

D'après l'équation (2.6), la pente de la droite qui donne $\beta \frac{\cos \theta}{\lambda}$ en fonction de $\sin \theta / \lambda$ est la micro-contrainte η . L'intersection de cette droite avec l'axe vertical ($\beta \frac{\cos \theta}{\lambda}$) permet d'obtenir la valeur de la taille moyenne des cristallites D .

La pente de la droite peut être positive dans le cas d'une contrainte extensive ou négative pour une contrainte compressive.

II.1.5 Appareillage

Les analyses DRX ont été effectuées à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre de type PANalytical-Empyrean du département de Physique de l'Université Mentouri à Constantine. 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 permettent 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.

II.2 Mise au point de la synthèse

II.2.1 Produits chimiques

Tous les produits chimiques sont fournis par le département de Chimie, Faculté des Sciences Exactes, 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 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	Si (C ₂ H ₅ O) ₄	208,32	0,933	Liquide
Ethanol	C ₂ H ₆ O	46	0,79	Liquide
Méthanol	CH ₄ O	32	0,79	liquide
Eau	H ₂ O	18	1	liquide
Thiourée	SC(NH ₂) ₂	76,12		poudre
Nitrat de zinc hexahydraté	Zn(NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	297,48		Poudre
Acide Chlorhydrique (concentré 36%)	HCl	36,46	1,18	Liquide

II.2.2 Verrerie et accessoires utilisés

La verrerie inclut principalement :

- Des pipettes (1ml, 2ml, 5ml et 10ml).
- Des béchers (20ml, 50ml et 100ml).
- Des tubes à essai.

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.
- Creusets en porcelaine 50 ml.

II.2.3 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 au méthanol 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.2.4 Préparation des solutions

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 $1180\text{g} \times 0,36 = 424,8$ 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, trois solutions (A) (B) et (C) ont été préparés comme suit :

- Solution (A)

La solution (A) 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 13,8 ml de TEOS puis 16 ml d'éthanol comme solvant. La solution obtenue est maintenue sous agitation à température ambiante et à vitesse constante pendant 4 heures.

- Solution (B)

La solution (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 6,8ml est

préparée à partir de 4ml d'éthanol, 2,4 ml d'eau bi-distillée et de 0,4 ml d'acide chlorhydrique (2M). Cette solution est agitée, sans chauffage, pendant 4heures.

- Solution (C)

Cette solution contient les précurseurs de Zn et S. Dans un bécher de 50ml, on dissout 5,55g de nitrate de zinc hexahydraté et 2,85g de thiourée dans 17,2ml de méthanol et 2 ml d'eau bi-distillée. Sous agitation magnétique pendant 2 heures avec une vitesse constante sans chauffage, la solution devient transparente et homogène. Le rapport molaire [S] : [Zn] = 2.

II.2.5 Protocole de synthèse des nanoparticules de ZnS dans la silice

La solution finale servant à la synthèse des nanoparticules de ZnS est préparée par le mélange des trois solutions (A), (B) et (C) comme suit : sous agitation, on verse dans (B) la solution(A) puis la solution (C). 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, la solution a été chauffée à 45 °C pendant 1 heure sous agitation après ajout de 0,1 ml d'HCl 2M. Cette solution est devenue alors transparente et homogène. Son pH est de 1,99. La solution finale a été versée dans des tubes à essais pour la gélification à température ambiante pendant 10 jours. Si on néglige l'évaporation des solvants (eau + alcools), les rapports molaires des différents constituants sont : [TEOS] : [H₂O] : [Alcools] : [Zn] : [S] : [HCl] = 1 : 6,1 : 12,3 : 0,3 : 0,6 : 0,016. [Alcools] est le nombre de moles d'éthanol et de méthanol.

La gélification de la solution finale étant lente en raison de son pH faible. Nous avons décidé d'effectuer des étapes de chauffe successives de 24 heures (35 °C, 40 °C, 45 °C et 50 °C) dans un bain-marie. Après ce vieillissement avec chauffage, la solution finale est gélifiée tout en restant transparente. La figure II.6 montre la solution finale dans un tube à essais avant et après sa gélification.

Le gel a été ensuite écrasé puis séché à température ambiante. Après solidification, cette matière a été broyée pour obtenir une poudre de couleur blanche (Figure II.7). Pour la suite des investigations, cette poudre a été répartie en trois parties pour en faire trois échantillons 1, 2 et 3. Ces échantillons ont subi un traitement thermique à différentes températures pour étudier l'influence de la température de recuit sur la structure cristalline, la taille des cristallites et la micro-contrainte.

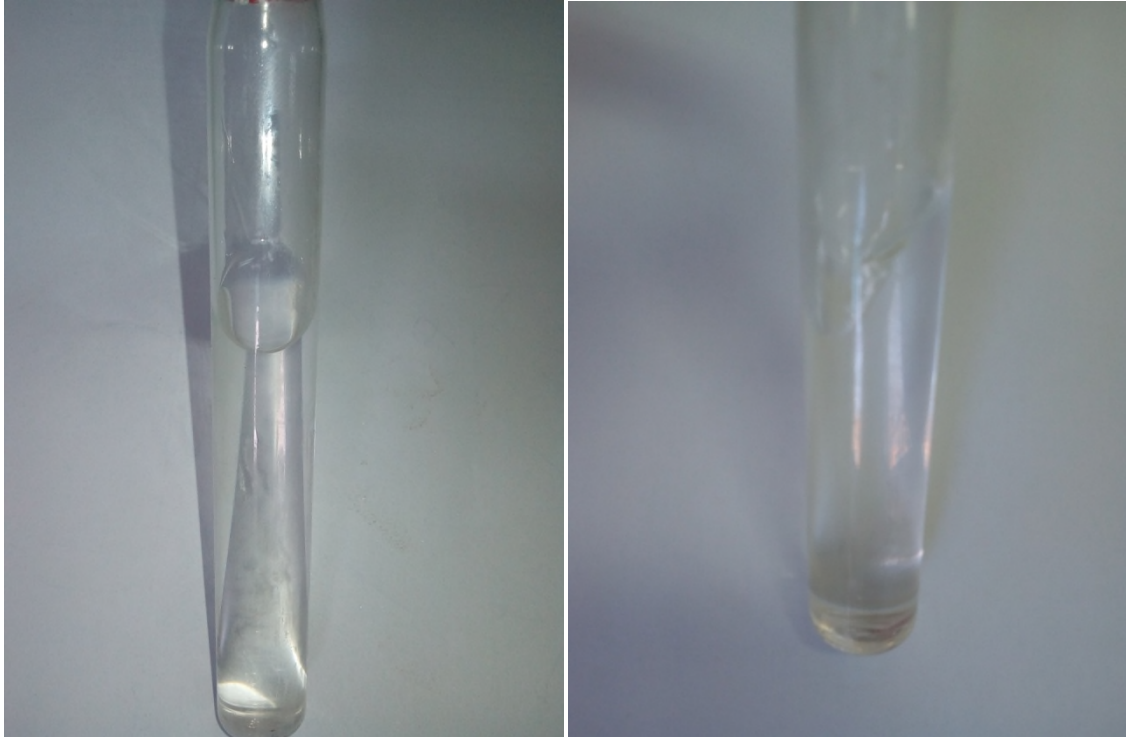


Figure II.6 : Photographie montrant la solution finale préparée (à droite) et le gel transparent obtenu après vieillissement thermique (à gauche).

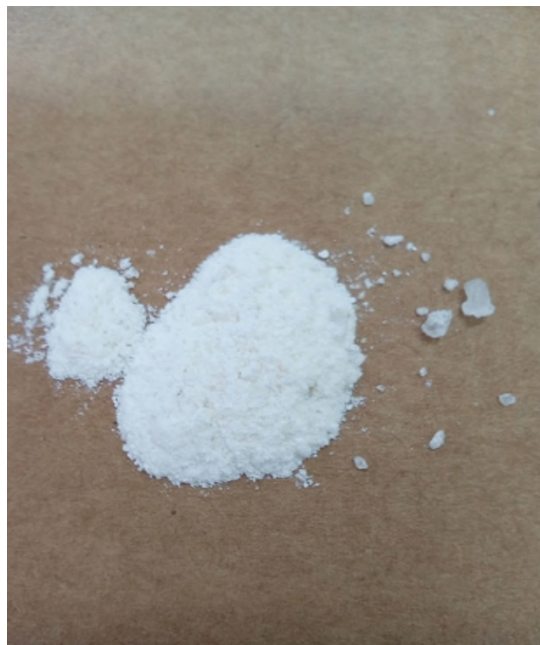


Figure II.7 : Photographie de la poudre initiale non chauffée.

La figure II.8 montre certains des dispositifs utilisés pour synthétiser des nanoparticules de ZnS par sol-gel et traitement thermique.



Figure II.8 : Photographie montrant respectivement (de gauche à droite) un agitateur magnétique, le bain-marie et le four utilisé pour le traitement thermique des poudres.

Le traitement thermique s'est fait sous atmosphère d'air pendant une heure à 350 °C, 400 °C et 450 °C. Le cycle est composé d'une rampe de chauffage à 5 °C/min, d'un plateau à température constante et d'un refroidissement jusqu'à la température ambiante à raison de 5 °C/min. Les poudres sont mises dans des creusets en porcelaine et sont introduites dans le four juste avant le démarrage du cycle. On réalise les échantillons suivants :

- Echantillon 1 : poudre de SiO₂ -ZnS traitée à 350 °C pendant une heure.
- Echantillon 2 : poudre de SiO₂ -ZnS traitée à 400 °C pendant une heure.
- Echantillon 3 : poudre de SiO₂ -ZnS traitée à 450 °C pendant une heure.

Après le traitement thermique, les poudres ont changé de couleur comme le montrent les Figures II.9, II.10 et II.11.



Figure II.9 : Photographie de la poudre traitée pendant une heure à 350°C



Figure II.10 : Photographie de la poudre traitée pendant une heure à 400°C



Figure II.11 : Photographie de la poudre traitée pendant une heure à 450°C.

Résultats et discussions

Résultats et discussion

III Caractérisation structurale des nanoparticules de ZnS enfouies dans la silice

L'analyse par diffraction des rayons X a permis d'identifier les phases présentes dans les échantillons synthétisés. L'indexation des différents pics sur les spectres DRX enregistrés consiste à comparer 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 Identification des phases présentes

Les fichiers des résultats de DRX ont été fournis en deux formats : un format XML (données des mesures DRX de PANalytical) et un format CSV (valeurs séparées par une virgule).

Le fichier des résultats XML est ouvert dans High Score [63] munie d'une base de données des structures cristallines. On sélectionne une plage 2 Théta de 20° à 80° .

Dans le menu "Reference Patterns", on sélectionne "Retrieve Pattern by Restrictions". Dans le tableau périodique qui apparaît, on coche en vert les éléments Zn et S puis on click sur "OK". Dans fenêtre qui apparaît, on click sur "Load" pour charger les structures de ZnS présentes dans la base de données.

- Dans "Lists Pane" à droite, on click sur "Pattern List". Plusieurs spectres apparaissent. On sélectionne "blende" et en enfonçant le bouton droit de la souris un menu apparaît. On click sur "Simulate Scan from Pattern". Au dessous du spectre des données expérimentales (en rouge) apparaît le spectre en bleu de la structure cubique du ZnS massif (PDF 00-005-0566). On click 2 fois sur "blende" dans la fenêtre "Pattern List" pour voir la fiche complète de cette structure. Le Tableau III.1, qui est un extrait de cette fiche, donne les caractéristiques principales des pics. Les spectres obtenus sont donnés par la Figure III.1. Nous pouvons alors constater que trois pics sur quatre des spectres expérimentaux peuvent être associés au ZnS. Ces pics correspondent aux réflexions (111), (220) et (311) de la structure cubique de ZnS.

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

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

Sur la Figure III.1, on remarque que les trois 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. Sur la Figure III.2 est représenté un spectre DRX de la silice sol-gel pure sans ZnS (non préparée dans le cadre de ce travail).

Après le traitement thermique, la formation de ZnS s'est traduite par un changement de couleur des poudres. 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 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 une matrice de silice amorphe relativement pure dopée par des cristallites de ZnS.

Les fichiers CSV des résultats ont été ensuite convertis sous Excel et rassemblés dans un seul fichier. Les spectres sont représentés sur la Figure III.3 à l'aide du logiciel Origin.

III.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 (positions 2θ et largeurs à mi-hauteur β). Le fichier XML est ouvert avec X'Pert High Score. On sélectionne une plage de 2 Theta allant de 20° à 80° .

- Dans le menu "Treatment", on sélectionne "Strip K-Alpha2". Dans la fenêtre qui apparaît, on click sur "Strip K-Alpha2" puis sur "Replace".

- Dans le menu "Treatment", on sélectionne "Determine background" pour définir le bruit de fond de façon automatique. Une ligne verte apparaît juste en bas de la ligne rouge qui représente les données expérimentales. On vérifie qu'on a un bon recouvrement et on click sur "Accept". Sinon, on change les valeurs dans "Granularity" et "Bending factor". Nous avons pris une valeur de 20 pour "Granularity" et 5 pour "Bending factor" pour tous les échantillons.

- Ensuite, dans le menu "Treatment", on sélectionne "Search peaks". Dans la fenêtre qui apparaît, on click « Search peaks ». On vérifie que chaque pic identifié en haut du graphique correspond bien à un pic sur le spectre et que tous les pics sont identifiés. On click alors sur "Accept".

- Dans le menu "Treatment", on sélectionne "Fit profile". Une ligne bleue qui représente le spectre calculé apparaît alors en plus du spectre expérimental. Au besoin, On répète cette opération plusieurs fois, jusqu'à ce que la ligne bleue superpose parfaitement la ligne rouge des données expérimentales. Dans une fenêtre à droite, le logiciel donne les positions des pics, les largeurs à mi-hauteur, les distances inter-plans d_{hkl} , etc... Ces paramètres sont résumés dans les Tableaux III.2, III.3 et III.4.

Les spectres expérimentaux (en rouge) et calculés (en bleu) ainsi que le bruit de fond (en vert) sont donnés dans la figure III.4.

Tableau III.2 : Positions des pics, largeurs à mi-hauteur et distances inter-plans pour l'échantillon traité à 350°C .

Pic	2θ ($^\circ$)	FWHM ($^\circ$)	d (A°)
1 - (silice)	22,978	9,32	3,86798
2 - ZnS (111)	29,243	3,71	3,05195
3 - ZnS (220)	48,423	2,508	1,87837
4 - ZnS (311)	56,984	2,71	1,61498

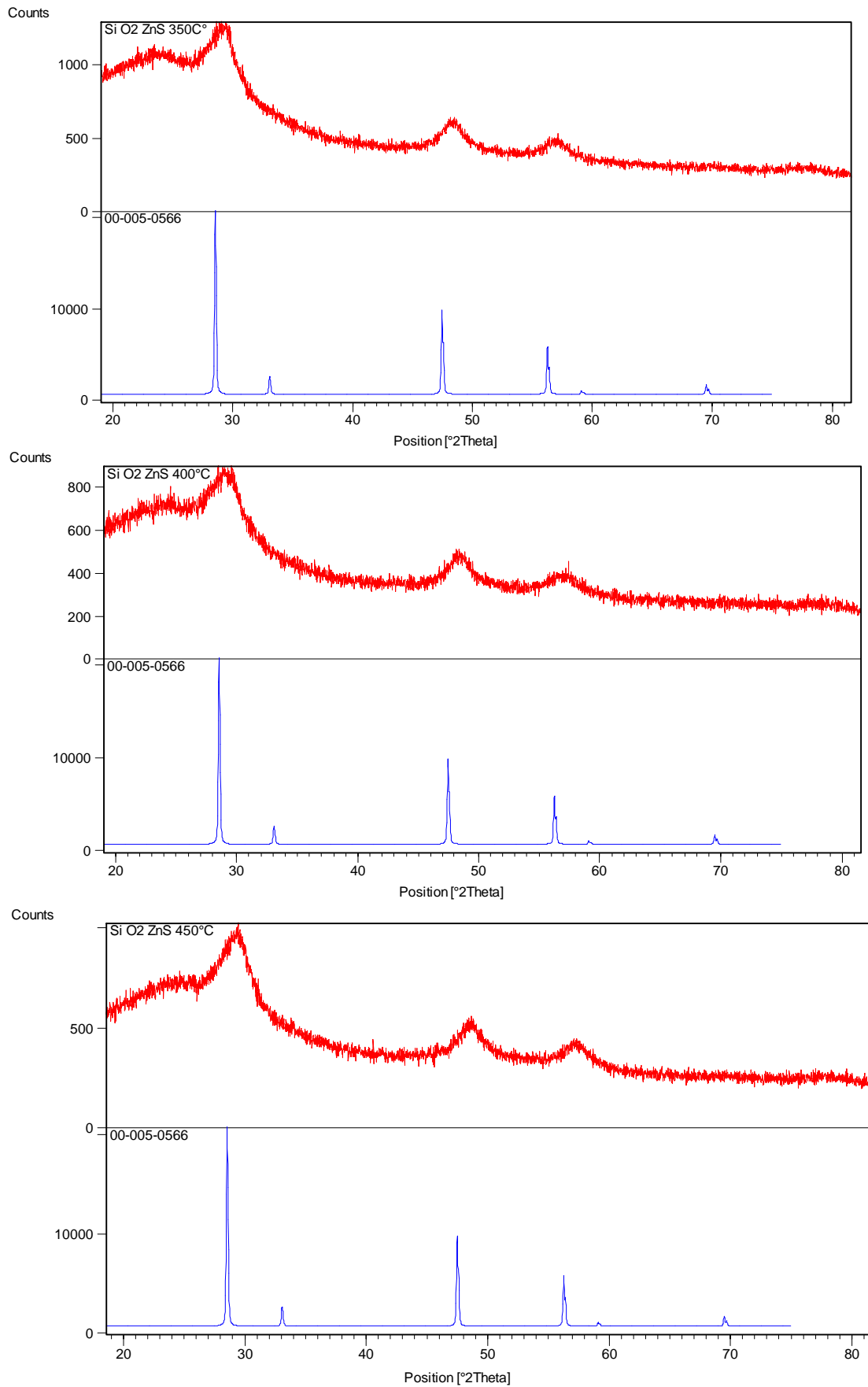


Figure III.1 : Comparaison des spectres avec la structure cubique du ZnS massif.

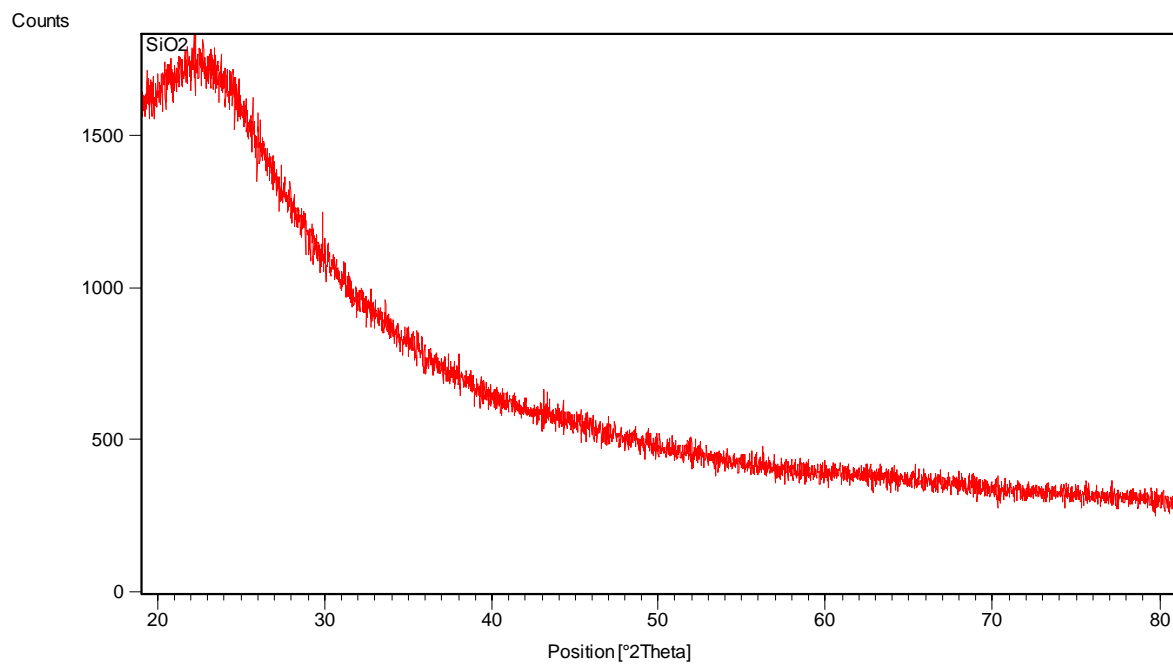


Figure III.2 : Spectre DRX d'une poudre de silice sol-gel pure (sans ZnS).

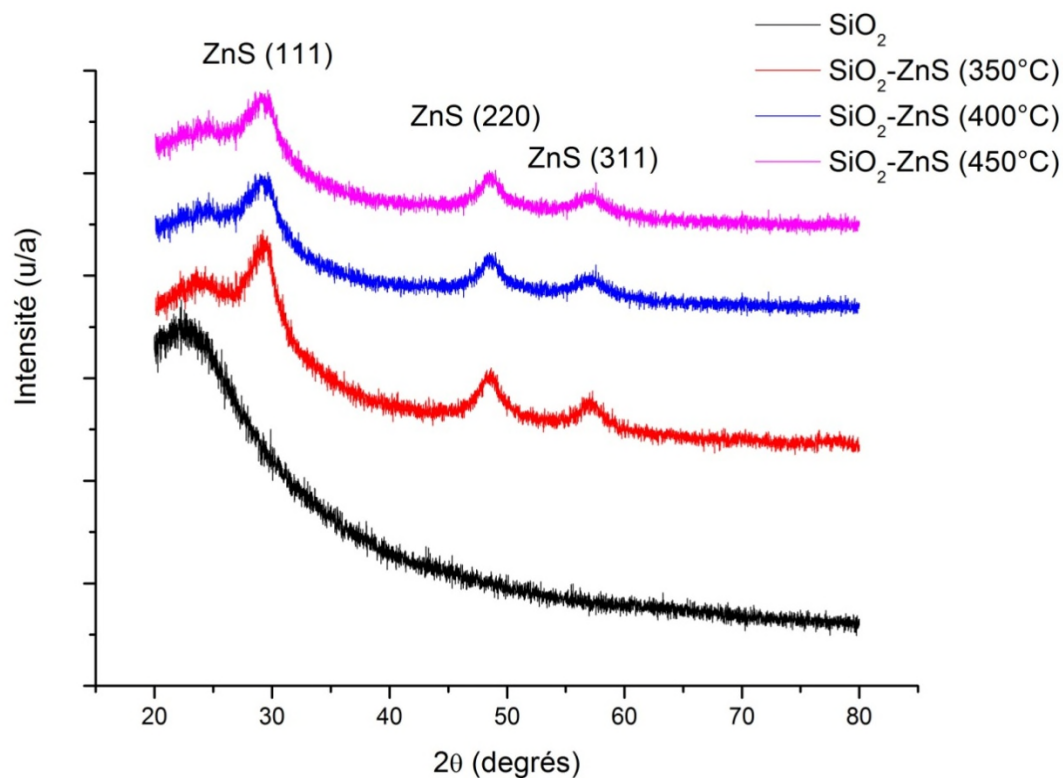


Figure III.3 : Spectres de diffraction des rayons X des échantillons obtenus après conversion des fichiers CSV. En noir, un spectre de la silice sol-gel sans ZnS.

Tableau III.3 : Positions des pics, largeurs à mi-hauteur et distances inter-plans pour l'échantillon traité à 400 °C.

Pic	2θ (°)	FWHM (°)	d (Å)
1 - (silice)	23,21	8,14	3,82832
2 - ZnS (111)	29,104	3,91	3,06644
3 - ZnS (220)	48,484	3,058	1,87632
4 - ZnS (311)	56,917	5,02	1,61664

Tableau III.4 : Positions des pics, largeurs à mi-hauteur et distances inter-plans pour l'échantillon traité à 450 °C

Pic	2θ (°)	FWHM (°)	d (Å)
1 - (silice)	23,01	9,02	3,86534
2 - ZnS (111)	29,323	4,21	3,04373
3 - ZnS (220)	48,643	2,739	1,87042
4 - ZnS (311)	57,214	2,81	1,60884

III.3 Taille des cristallites de ZnS (formule de Scherrer) et paramètre de maille

A partir des positions du pic le plus intense (111), on calcule la taille moyenne des cristallites de ZnS pour les trois échantillons en utilisant la formule de Scherrer :

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

Les résultats de calcul (après conversion de $\Delta(2\theta)$ en radians) sont donnés dans le Tableau III.5.

La formule de Scherrer donne des tailles de cristallites de ZnS allant de 2,2 nm à 350 °C à 1,9 nm à 450 °C en passant par 2,1 nm à 400 °C. 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 peut être calculé à partir de la distance d entre deux plans consécutifs de la famille (hkl) en utilisant la formule :

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

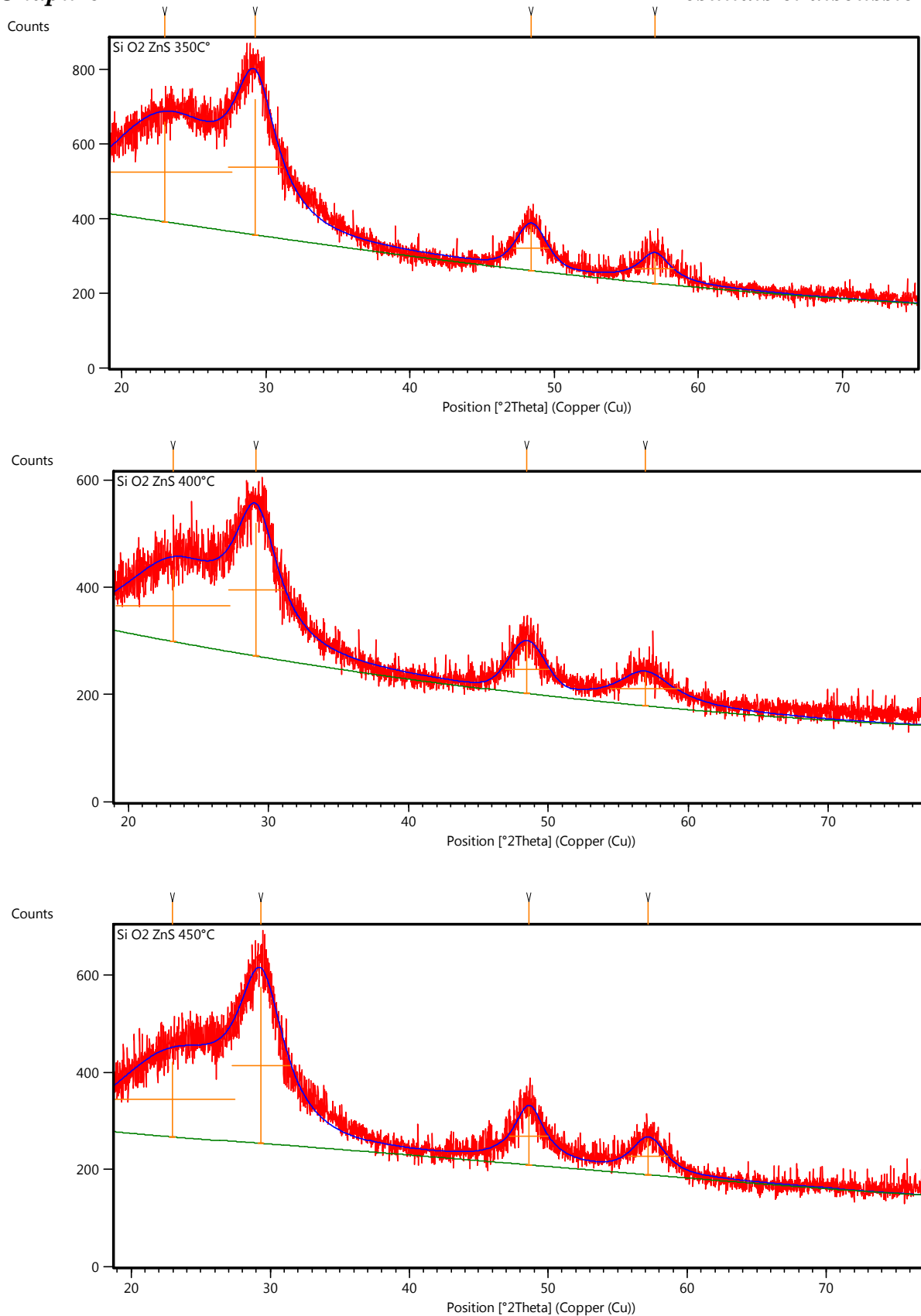


Figure III.4 : Fit des spectres expérimentaux (en rouge) à l'aide du logiciel High Score. Le spectre calculé et le bruit de fond sont respectivement donnés en bleu et en vert.

Les résultats obtenus pour le pic le plus intense (111) sont donnés dans le Tableau III.6 pour les trois échantillons. Ces paramètres de maille diffèrent de la valeur correspondant au ZnS massif (5,41 Å).

Tableau III.5 : Estimation de la taille moyenne des cristallites de ZnS à l'aide de la formule de Scherrer dans le cas du pic (111).

Température de traitement (°C)	θ_{hkl} (°)	$\Delta 2\theta$ (°)	L (nm)
350°C	14,621	3,71	2,2
400°C	14,552	3,91	2,1
450°C	14,661	4,21	1,9

Tableau III.6 : Paramètres de maille des cristallites de ZnS déduits du pic (111).

Température de traitement (°C)	Paramètre de maille a (Å)
350 °C	5,286
400 °C	5,311
450 °C	5,272

Le paramètre de maille a mesuré est de 5,286 Å à 350 °C, 5,311 Å à 400 °C et 5,272 Å à 450 °C.

III.4 Taille des cristallites et micro-contrainte, formule de Williamson-Hall

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

$$\beta \frac{\cos \theta}{\lambda} = \frac{0,9}{D} + \eta \sin \theta / \lambda \tag{III-3}$$

Les valeurs de $\sin \theta / \lambda$ et $\beta \frac{\cos \theta}{\lambda}$ sont résumées dans les Tableaux III.7, III.8 et III.9 pour tous les échantillons. On représente $\beta \frac{\cos \theta}{\lambda}$ en fonction de $\sin \theta / \lambda$ et on effectue un fit linéaire sous Origin :

$$Y = A + BX \tag{III-4}$$

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 et III.7. Le Tableau III.10 résume les valeurs de la taille et de la micro-contrainte pour les trois échantillons.

Tableau III.7: Valeurs des paramètres de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ et $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ pour l'échantillon traité à 350 °C.

(hkl)	θ_{hkl} (°)	FWHM(rad)	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$ (nm^{-1})	$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ (nm^{-1})
(111)	14,621	0,0647	1,639	0,407
(220)	24,211	0,0437	2,663	0,259
(311)	28,492	0,0472	3,097	0,270

Tableau III.8: Valeurs des paramètres de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ et $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ pour l'échantillon traité à 400 °C.

(hkl)	θ_{hkl} (°)	FWHM(rad)	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$ (nm^{-1})	$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ (nm^{-1})
(111)	14,552	0,0682	1,631	0,429
(220)	24,242	0,0533	2,666	0,316
(311)	28,458	0,0876	3,094	0,500

Tableau III.9: Valeurs des paramètres de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ et $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ pour l'échantillon traité à 450 °C.

(hkl)	θ_{hkl} (°)	FWHM(rad)	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$ (nm^{-1})	$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ (nm^{-1})
(111)	14,661	0,0734	1,643	0,461
(220)	24,321	0,0478	2,674	0,283
(311)	28,607	0,0490	3,109	0,279

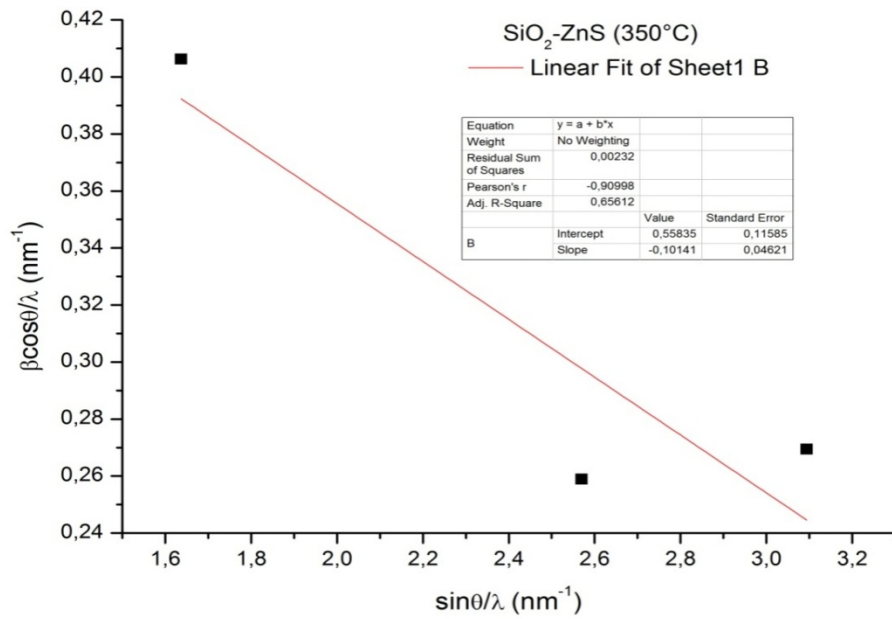


Figure III.5: Courbe donnant $\beta \frac{\cos \theta}{\lambda}$ en fonction de $\sin \theta / \lambda$ pour la poudre traitée à 350 °C.

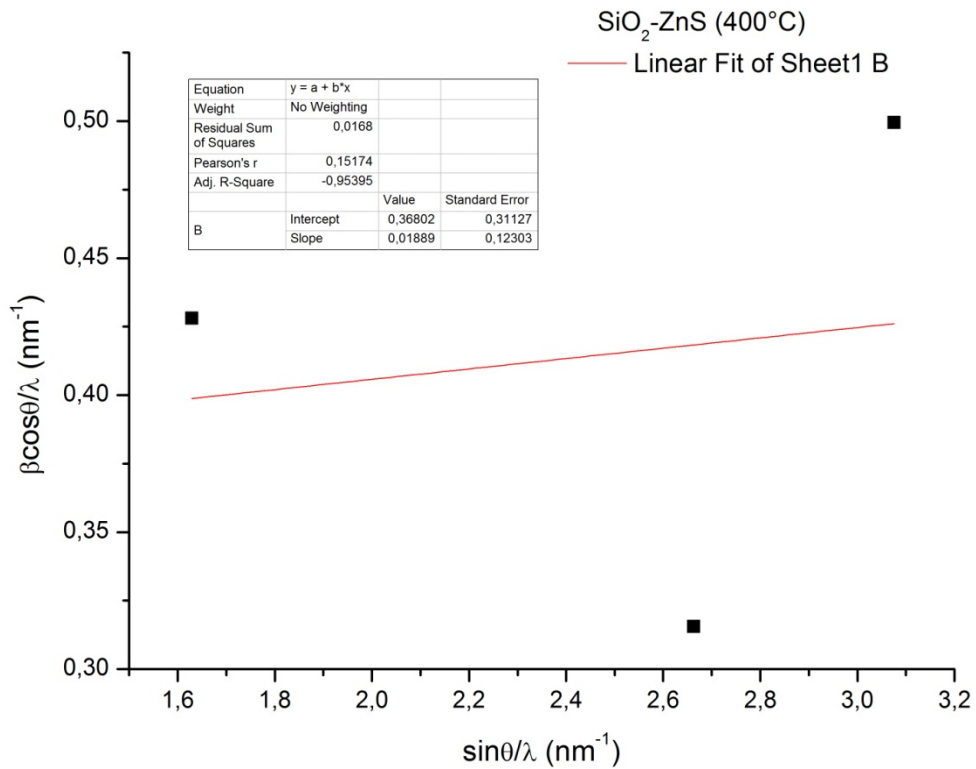


Figure III.6: Courbe donnant $\beta \frac{\cos \theta}{\lambda}$ en fonction de $\sin \theta / \lambda$ pour la poudre traitée à 400 °C.

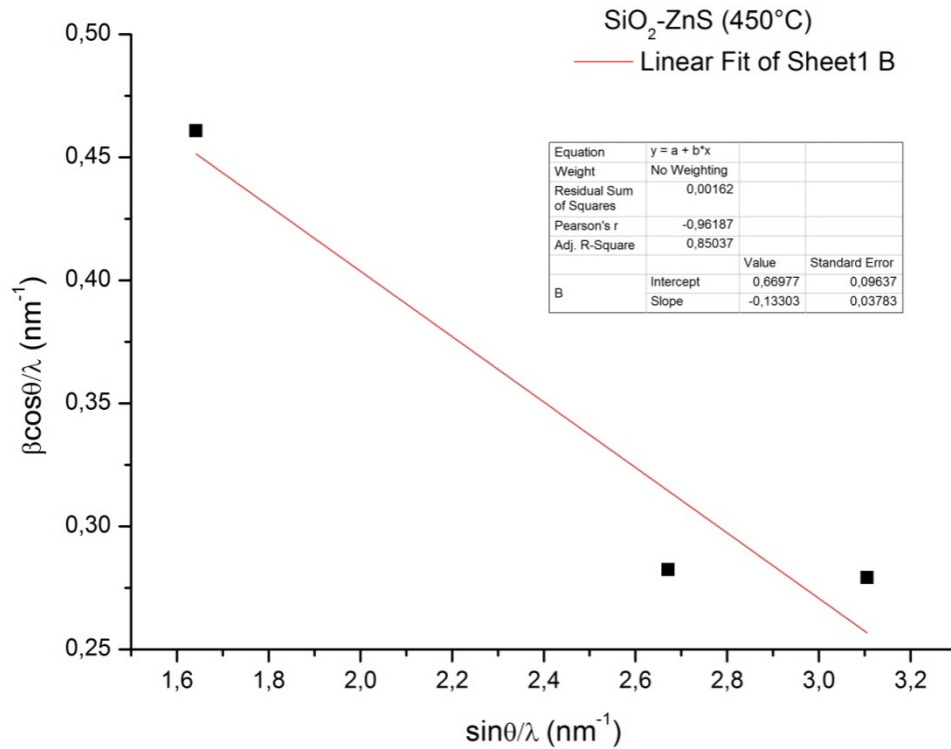


Figure III.7: Courbe donnant $\beta \frac{\cos \theta}{\lambda}$ en fonction de $\sin \theta / \lambda$ pour la poudre traitée à 450 °C.

Tableau III.10 : Tailles des nano-cristallites (L et D) et micro-contraintes.

Température de traitement (°C)	L (nm)	D (nm)	H
350	2,2	1,6	- 0,101
400	2,1	2,4	+ 0,019
450	1,9	1,3	- 0,133

On peut constater que l'analyse par la formule de Williamson-Hall donne des micro-contraintes négatives (compressives) d'environ 10 % et 13 % pour les échantillons traités à 350 °C et 450 °C. La contrainte devient positive (extensive) avec une valeur d'environ 2% pour l'échantillon recuit à 400 °C. La taille des cristallites à contrainte nulle passe de 1,6 nm (350 °C) à 2,4 nm (400 °C) et diminue ensuite à 1,3 nm (450 °C).

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode sol-gel et le traitement thermique pour synthétiser le verre de silice sol-gel dopé par des nanoparticules de ZnS. Une caractérisation structurale des échantillons a été faite.

Dans une première partie, nous nous sommes intéressés à l'étude bibliographique sur la méthode sol-gel et les nanoparticules de semi-conducteurs II-VI. La théorie sur l'influence de la taille sur les propriétés optiques des nanoparticules semi-conductrices a été brièvement décrite.

Dans une deuxième partie nous avons utilisé, pour la préparation des poudres, une méthode de synthèse de chimie douce dite « sol-gel ». Cette méthode nous a permis de préparer les poudres à partir du gel. Cette poudre du matériau préparé a subi par la suite un traitement thermique à différentes températures : 350 ° C, 400°C et 450 ° C. La formation des nanoparticules de ZnS s'est faite lors du traitement thermique.

La caractérisation par diffraction des rayons X confirme la formation des nanoparticules de ZnS par la présence de trois pics de diffraction associés à la structure zinc blende. Une estimation de taille des nanoparticules s'est faite à l'aide des formules de Scherrer et Williamson-Hall. Les résultats ont montré que les tailles dépendent de la température et se situent au dessous de la valeur du rayon de Bohr de l'exciton. La micro-contrainte est positive à 400 °C alors qu'elle est négative à 350 °C et 450 °C.

Enfin, ce travail a permis de dégager certains résultats préliminaires relatifs aux boîtes quantiques de ZnS dans la silice. Il doit être poursuivi pour la préparation d'échantillons sous forme de films minces et le dopage de ZnS par des ions actifs afin d'élargir les possibilités d'applications.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] A. Abdelali, Rôle du rayonnement dans l'élaboration et l'étude de nano-agrégats semi-conducteurs de ZnS, Université Mentouri Constantine.
- [2] A. Nabok, Organic and Inorganic Nanostructures, Artech-House Edition, 2005.
- [3] A. J. Bard, J. Phys. Chem. 862, 1982.
- [4] C.J. Murrphy, J. L. Coffey, Appl. Micros. 56, 1, 2002.
- [5] M. Bruchez, Jr. M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, J. Science 281, 1998.
- [6] W. C. W. Chan, S. Nie, J Science 281, 1998.
- [7] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Sol-gel chemistry of transition metal oxides, Progress in Solid State Chemistry 18, 259-342, 1988.
- [8] C. Sanchez, F. Ribot, New J. Chem. 18, 1007, 1994.
- [9] Benyahia El-hachmi, Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nano-cristaux de ZnO, Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine.
- [10] C. Viazzi, Elaboration par le procédé sol-gel de revêtement de Zircone yttrée sur substrat métallique pour l'application barrière thermique, Thèse de doctorat, Université Toulouse III Paul Sabatier, 2007.
- [11] S. Calace-Etienne, Matériaux issus du procédé sol-gel : aérogels et couche hybrides organique-inorganique, Thèse Doctorat, Université de Montpellier, 2012.
- [12] X. Ke, F. Shan, Y. Shin Park, Y. Wang, Wenzhe, T. Won Kang and D. Fu, Surface and coatings technology, Volume 201, Issue 15, 6797-6799, 2007.
- [13] S. Sallard, Etude électrochimique des cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels, Thèse de Doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2004.
- [14] X. Errotabehere, Nouveaux revêtements hybrides élaborés par voie sol-gel pour la protection de substrats ligno-cellulosiques, étude des microstructures et des propriétés mécaniques de surface, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, 2012.
- [15] O. Trabelsi, Hybrides organiques-inorganiques élaborés par procédé sol-gel, Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne Ardenne, 2011.
- [16] L. C. Klein. Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and speciality shapes. Noyes Publications. 1988
- [17] C.J Brinker et G.W. Sherer. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic press, INC, USA, 1990.

- [18] C.J BRINKER. – Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure. *J. Non-Cryst. Solids*, 31-50, 1988.
- [19] C. J. Brinker and G. W. Scherer; *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, H. B. Jovanovich, San Diego, 1990.
- [20] R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich; Hydrolysis of ethyl silicate, *J. Am. Chem. Soc.* 72; 5705-5712, 1950.
- [21] W. J. Miniscalco, Erbium-doped glass for fiber amplifiers at 1500 nm. *J. of lightwave technology* 9(2), 234-250, 1991.
- [22] Y. Benzemouri, Synthèse et caractérisation de nanoparticules de ZnS, Mémoire de Master, Université de Béjaia, 2013.
- [23] M. Hosokawa, *NANOPARTICLE TECHNOLOGY HANDBOOK*, Elsevier B.V, 2007.
- [24] C. Kumar, *Biological and Pharmaceutical Nanomaterials Nanotechnologies for life science*, Ed. C. Kumar, Vol 2, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2006.
- [25] A. Hadjadj, Synthèse de nanoparticules de ZnS et étude de leurs propriétés structurales et optiques, Mémoire de Master, Université Mentouri Constantine, 2014.
- [26] G. Miquelard-Garnier, C. Creton, D. Hourdet, *Macromol. Symp.* 256, 189-194, 2007.
- [27] A Souici, Etude des propriétés optiques et structurales de nanoparticules de ZnS et PbS induite par radiolyse, Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine, 2009.
- [28] S. Carayon, Propriétés de fluorescence de nano-cristaux de semi-conducteurs II-VI, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble I, 2005.
- [29] M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest, Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS Capped CdSe Nanocrystals, *J. Phys. Chem.* 100, 468-471, 1996.
- [30] S.V. Gaponenko, *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*, Cambridge University, Cambridge, 1998.
- [31] 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.
- [32] F. W. Wise, *Accounts of Chem. Res.* 33, 11, 2000.
- [33] F. Tinjoux, 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.
- [34] D. J. Norris, A. Sacra, C. B. Murray, M. G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett* 72, 2612, 1994.

- [35] F. Chandezon et C. Reynaud, Les nanocristaux semi-conducteurs fluorescents font leur gamme. *Artechnique/CEA, CLEFS CEA*, 52, 55, 2005.
- [36] A I Ekimov, A. A. Onushchenko, *Jetp Letters* 1981.
- [37] N. Chevalier, Sondes actives à base d'un nano-cristal semi-conducteur unique pour l'optique en champ proche : concept et réalisation, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble 1, 2005.
- [38] V. Biju, T. Itoh, A. Anas, A. Sujith, M. Ishikawa, *Anal. Bioanal. Chem.* 391, 2469-249, 2008.
- [39] 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.
- [40] J. Q. Hu, Q. Li, N. B. Wong, C. S. Lee, S. T. Lee, *Chem. Mater*, 14, 1216-1219, 2002.
- [41] B.D. Yao, Y.F. Chan, N. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 81 757–759, 2002.
- [42] X. Q. Zhao, F. Zheng, Y. Liang, Z. Q. Hu, Y. B. Xu, *J. Mater. Lett.*, 21, 285, 1994.
- [43] M. H. Huang, S.Mao, H. Feick, H. Yan, YWu, Y. Kind, H, *Science*, 292, 1897-1899, 2001.
- [44] L. Guo, Y. L. Ji, H. Xu, P. Simon, Z. Wu, *J.AM. Chem. Soc.* 124, 14864, 2002.
- [45] P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao, *Nature Materials*, 2003, 2, 673–677, 2003.
- [46] N. Kumbhojkar, V.V. Nikesh, A.Kshirsagare, S.Mahamuni, *J. Appl. Phys.* 88, 6260, 2000.
- [47] P. Yang, Me. Lu, D. Xu, D. Yuan, C. Song, Su. Liu, X. Cheng, *Opt. Mater.* 24, 497, 2003.
- [48] W. G Becker, A.J. Bard, *J. Phys. Chem.* 87, 4888, 1983.
- [49] Ee. j Ibanga, C. Le Luyer, j. Mugnier, *Mater. Chem. Phys.* 80, 490, 2003.
- [50] JCPDS CARD No. 36-1450.
- [51] R.D. Yang, S. Tripathy, F.E.H. Tay, L.M Gann, S.J. Chua, *J. Vac. Sci. Technol. B* 21, 984, 2003.
- [52] K. Raulin-Woznica, Etude du dopage par des ions actifs et des nanoparticules semi-conductrices de matériaux sol-gel pour l'optique. Interaction dopant-matrice et croissance localisée de nanoparticules par irradiation laser, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2008.
- [53] P. Nandakumar, C. Vijayan, M. Kajalakshmi, A.K. Arora, Y. Y. G. S. Murti, *Physica E* 11, 377, 2001.
- [54] W.J. Nilsen, *Phy. Rev.* 182, 838, 1992.
- [55] G.O. Smith, *Phy. Rev. Lett.* 68, 2366, 1992.

Références bibliographiques

- [56] H. Richeter, Z.P. Wang, L. Ley, Solid State Commun. 39, 625, 1981.
- [57] R. J. Nemanich, S. A. Solin, R.M. Martin, Phys. Rev. B 23, 4963, 1981.
- [58] M. Abdulkhadar, B. Thomas, Nanostruct. Mater. 5, 9191, 1995.
- [59] P Debye. et Scherrer P. Physik. Z. 17, 277-283, 1916.
- [60] Auzende Anne-line, « Techniques Analytiques en Sciences de la Terre », 2009.
- [61] P. Gravereaux, Cours Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, Université de Bordeaux I, ICMCB-CNRS, 2012.
- [62] V. D. Mote, Y. Purushotham, B. N. Dole, Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles, Journal of Theoretical and Applied Physics 6(6), 1-8, 2012.
- [63] Highscore plus Version 3.0d (3.0.4) du 01-07-2011 produit par panalytical B.V. Alnco, Pays Bas

RÉSUMÉ

Le dopage de la silice par des nano-cristaux de ZnS suscite un intérêt particulier pour des applications dans l'optique non linéaire, l'amplification optique et le photovoltaïque. Notre étude dans ce mémoire a été d'élaborer et de caractériser des poudres de silice dopées aux nanoparticules de ZnS. La synthèse a été effectuée par une méthode simple qui combine le sol-gel à des températures proches de l'ambiante et le traitement thermique. Le protocole de préparation des nanoparticules de ZnS a été de préparer les solutions initiales en mélangeant les précurseurs de la silice, du zinc et du soufre ainsi que les solvants sous un pH acide. Les nanoparticules de ZnS sont formées dans la phase solide après la gélification et le traitement thermique. La caractérisation structurale des poudres a été réalisée par la diffraction des rayons X. Cette technique a révélé que la structure de ZnS est de type zinc blende. Le rayon moyen des nano-cristaux de ZnS dépend de la température de traitement et les valeurs sont inférieures au rayon de Bohr de l'exciton dans le ZnS massif (2,5 nm). Cette étude, nous a permis de confirmer le succès de la méthode sol-gel combinée au traitement thermique pour l'élaboration des points quantiques de ZnS dans une matrice de silice.

Abstract

ZnS nano-crystals embedded in silica have attracted particular interest due to their potential applications in non-linear optics, optical amplification and photovoltaic cells. The aim of our study is to prepare and characterize silica powders doped with ZnS nanoparticles. The synthesis was done by using a simple method which combines sol-gel and thermal treatment. Initial solutions were prepared by mixing silica, zinc and sulfur precursors with solvents under acidic pH. The formation of ZnS nanoparticles occurred later in the solid state phase after jellification and thermal treatment. Structural characterization of the powders was made by X-ray diffraction. This technique reveals that the structure of ZnS is zinc blend. The average radius of the ZnS nano-crystals depends on the treatment temperature and all the measured values are less than the Bohr exciton radius in bulk ZnS (2,5 nm). This study showed the success of the sol-gel method and thermal treatment for preparing ZnS quantum dots in silica.