



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abderrahmane Mira de Béjaïa
Faculté des Sciences Exactes
Département de Physique

Mémoire de Master

Présenté par

BOUDJEMIA Nacer

En vue de l'obtention du diplôme de Master en physique

Spécialité : Physique des Matériaux et Nanocomposites

Intitulé :

**Synthèse et caractérisation des nanoparticules
semi-conductrices de ZnO et de AgBr.**

Soutenu le 29/06/2015 devant le jury composé de :

Président	Mr OUHENIA Salim	MCA	U.A.M.	Béjaïa
Rapporteur	Mr SOUICI Abdelhafid	MCA	U.A.M	Béjaïa
Examineur	Mr CHELOUCHE Azzedine	MCA	U.A.M	Béjaïa
Examineur	Mr MOUSTEFAOUI Toufik	MCA	U.A.M	Béjaïa

2014/2015

Dédicaces

À la mémoire de mon grand père et ma grande mère.

À mon père et a mère.

À mes frères.

À mes soeurs.

À mon oncle Mohand-Arezki.

À tous mes ami(e)s.

*Rien de ce qui est commencé n'est
jamais complètement achevé, tant
que tout ce qui est entrepris n'est
pas totalement terminé.*

PIERRE DAC.

REMERCIEMENTS

Avant de débiter mes remerciements, j'aimerais dédier ce travail à mon grand père et à ma grande mère une très grande pensée à eux (paix à leurs âmes). Je tiens à remercier le Directeur, ainsi que toutes les équipes de recherche du Laboratoire de physique atomique qui m'ont fourni le cadre nécessaire à la réalisation de ce mémoire de Master. J'exprime aussi toute ma gratitude aux techniciennes exerçant dans les différentes structures où j'ai fait les caractérisations. Un grand merci aussi aux secrétaires des départements de Chimie et de Physique.

J'exprime bien évidemment toute ma gratitude pour Monsieur SUICI Abdelhafid mon encadrant, qui a toujours été disponible pour répondre à mes différentes questions, qui m'a aussi donné toute l'autonomie dont je voulais. Merci à lui de m'avoir initié à la recherche, je le remercie aussi pour ces enseignements dans mon parcours de Master. Je tiens aussi à remercier le technicien de laboratoire Fayçel pour sa disponibilité et Monsieur Kartous yacine pour son grand aide.

Un grand MERCI pour Monsieur LOUZAZENA.K qui est mon enseignant de module Théorie avancé de la matière condensée et du module de physique des semiconducteurs approfondie, vous m'avez donné une autre vision pour la physique, Je n'oublierais jamais vos enseignements et votre méthode de travail dont j'espère un jour s'inspirer, un modèle que j'essaierai de suivre dans de ma vie. Merci !.

Merci aux membres du jury qui ont accepté de lire et d'examiner mon travail. Particulièrement monsieur OUHENIA Salim qui a été mon enseignant depuis ma deuxième année dans les cours de ondes et optiques jusqu'à cette dernière année. Merci pour vos différents conseils et votre sympathie.

J'aimerais remercier monsieur KASSA Adel mon professeur de méthodes numériques, qui m'a fait prendre conscience de la beauté de l'analyse numérique et de leurs sens, qui m'a appris la rigueur dans le travail et l'enthousiasme que procure la science. Je n'oublierais jamais vos enseignements..

Je ne m'imagine pas remercier des enseignants en oubliant ceux qui m'ont formé à l'université de Béjaïa. Tout d'abord, je débute par ceux de ma première année messieurs AIT-MOKHTAR et BELLACHE, Mesdame BOULKROUNE et Mlle AMATOUSSE pour leurs enseignements et différents conseils. Je témoigne aussi toutes ma gratitude envers messieurs GHERBI, CHELOUCHE, BOUFALA, MEZAIN, MEZIANI, CHENNIT, MAHTOUT, ZENIA, SADOON et son degré de liberté et BOUDRAHEM pour leurs enseignements durant les différentes années de mon cursus.

À mes parents, je n'ai pas les mots pour vous dire merci pour tout ce que vous avez fait pour moi. Je pourrais y passer toute ma vie, mais les mots ne me viendront pas. J'espère que cette phrase suffira pour le moment. À mes frères et à mes sœurs merci de votre soutien permanent. Pour mon cousin DJILLALI, merci d'avoir été quasiment un deuxième frère pour moi. Oncles, cousins, cousines brièvement tous les membres de ma famille un grand merci à vous ne serais que pour vos encouragements continuels.

Un grand merci à mes amis enseignants au sein de lycée Mixte d'Adekar. un grand Merci pour Madame BENKIED SABRINA t'as été comme une deuxième mère pour moi au sein du lycée, Merci pour tes conseils et ta gentillesse. MERCI!!!!

Je remercie tous mes ami(e)s : Mimoun et Joukhou pour des moments de rire inoubliable qu'on a passé à la chasse. Nourdine, Sofiane, Redouane, Himano, El-Hachemi. Mes amis au département Fayçel, Sofiane, Nacer, Nadir, Fares, Yacine, Aimad, Rahim et Radia et à toutes les filles de notre petite section merci pour les moments qu'on a passé ensemble ; le dernier en date l'anniversaire de Radia : que du bonheur. À mes autres amis dans la faculté de Medecine : Juba, Adel, Salah, Nacer21, MACHADO, MERCI POUR TOUT.

Je m'excuse auprès de tous ceux que j'ai oubliés. MERCI POUR TOUT. Je m'excuse auprès de tous ceux que j'ai oubliés. Finalement je remercie toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail et que j'ai oublié de citer. Et à ceux que j'ai cité plus haut une dernière fois MERCI!!.

Table des matières

Introduction générale	1
I Partie Theorique	3
1 Synthèse bibliographique : Propriétés optiques et structurales de ZnO et de AgBr	4
1.1 Propriétés de ZnO	5
1.1.1 Propriétés structurales	5
1.1.2 Propriétés électroniques	6
1.1.3 Propriétés optiques	7
1.2 Propriétés d'AgBr	9
1.2.1 Propriétés structurales	10
1.2.2 Propriétés électronique	11
1.2.3 Propriétés optiques	11
1.3 Paramètres influençant les propriétés des nanoparticules	13
1.3.1 Effets des atomes de surfaces	13
1.3.2 Effet quantique de taille	15
1.4 Modèles theoriques	17
1.4.1 Approximation des masses effectives	17
1.4.2 Modèle du puits infini	18
1.4.3 Modèle du puits fini	19
1.4.4 Comparaison puits(infini/fini)	20
1.5 Domaines d'applications des nanoparticules de ZnO et d'AgBr	21
1.5.1 Applications de ZnO	21
1.5.2 Applications d'AgBr	23

II	Partie Expérimentale	25
2	Synthèse et Caractérisation des nanoparticules	26
2.1	Méthode de synthèse	26
2.2	Effet de stabilisant	27
2.2.1	Stabilisation stérique	27
2.2.2	Stabilisation électrostatique	27
2.3	Matériels et produits utilisés	28
2.4	Manipulations	28
2.4.1	Synthèse de ZnO	29
2.4.2	Synthèse de l'AgBr	29
2.5	Méthodes de Caractérisations	30
2.5.1	Caractérisation par spectrophotomètre UV-Visible	31
2.5.2	Caractérisation par un spectrophotomètre Infrarouge	32
2.5.3	Caractérisation par diffraction des rayons X	33
3	Résultats et Discussion	37
3.1	Étude des propriétés des nanoparticules de ZnO	37
3.1.1	Propriétés structurales	37
3.1.2	Propriétés optiques	38
3.1.3	Les propriétés vibrationnelles	43
3.2	Étude des propriétés des nanoparticules d'AgBr	44
3.2.1	Propriétés structurales	44
3.2.2	Propriétés optiques	45
3.2.3	Propriétés vibrationnelles	48
	Conclusion générale et perspectives	50

Table des figures

1.1	gamme de taille des nanoparticules[1].	4
1.2	Différentes structures de ZnO,(a) Wurtzite, (b) Rocksalt, (c) Zinc blende.	6
1.3	Différentes structures de bande d'énergie et la Densité d'état pour le ZnO poly- amorphe,(a) Wurtzite, (b) Rocksalt et (c) Zinc blende, la region ombreé montre le gap fondamental[5].	7
1.4	Spectre d'Absorption des nanoparticules de ZnO en croissance en fonction du temps[6]	8
1.5	Luminescence jaune des particules de ZnO sous une longueur d'onde d'excitation de 320 nm[13].	9
1.6	mécanisme de photoluminescence suggeré pour des nanoparticules de ZnO[13].	10
1.7	La structure la plus répandue de l'AgBr(cfc).	11
1.8	Structure de bandes d'énergie de l'AgBr le long de la symétrie(Γ -H-N- Γ -P-N) sous la structure(CsCl, cubique centré) pour $V/V_0=0.488$ [22].	12
1.9	Spectre d'absorption(a) et de luminescence(b) des QDs d'AgBr en présence de polybrene[17].	13
1.10	Figure montrant l'augmentation du nombres des atomes en surfaces pour les nanostructures, N : nombre d'atomes total et n nombre d'atomes en surface.	15
1.11	Shéma représentant la modification de bande d'énergie en passant du nanomètre a l'état massif,(a)atome isolé, (b)molécule, (c) nanoparticule, (d) métal massif	16
1.12	Schéma récapitulatif de la discrétisation des niveaux lorsque la taille du semi- conducteur diminue. Les points indiquent les états quantiques accessibles.	16
1.13	Shéma représentant le confinement quantique de charge en fonction de diamètre de la nanoparticule[6].	17
1.14	Calcul de la largeur de la bande interdite en fonction de la taille des nanoparti- cules sphériques et triangulaires de CdS. Les cercles correspondent aux largeurs de bande interdite mesurées sur les spectres expérimentaux.	19
1.15	Comparaison entre le puits de potentiel fini et infini pour les nanoparticules de CdS.	20

TABLE DES FIGURES

1.16	Shéma électrique équivalent de ZnO.	23
2.1	. Shéma représentant la stabilisation de ZnO avec différents groupes de protection :a)surffactant,b)polymères, c)ligands	27
2.2	. principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Visible.	31
2.3	33
2.4	33
2.5	Schéma du principe du diffractomètre en mode Bragg-Brentano	34
2.6	Illustration de la diffraction des rayons X (relation de Bragg)	35
2.7	Diffractomètre Theta-Theta PANalytical X'Pert Pro	36
3.1	Spectre de DRX des QDs de ZnO.	38
3.2	Spectre d'absorption des QDs de ZnO	39
3.3	Méthode de Tauc's plot pour les QDs de ZnO	39
3.4	Spectre d'absorption des QDs de ZnO en présence des ligands	40
3.5	Spectres de transmission des QDs de ZnO en absence et en présence des ligands	40
3.6	Gap des QDs de ZnO en absence et en présence des ligands	41
3.7	Graphe représentant l'effet de taille dans les QDs de ZnO.	42
3.8	Spectre FTIR des QDs de ZnO.	43
3.9	Spectre de DRX des QDs d'AgBr déposées sur le verre.	44
3.10	Spectres d'absorptions des QDs d'AgBr en fonction des différentes concentrations des sols.	46
3.11	Spectres de transmission des QDs d'AgBr.	47
3.12	Gap des QDs d'AgBr en fonctions des différentes concentrations des sols.	47
3.13	graphe représentant l'effet de taille dans les QDs de l'AgBr.	48
3.14	Spectre FTIR des QDs d'AgBr.	49

Liste des tableaux

1.1	Valeur de Bandgap direct $E_g(\text{ev}) : \Gamma - \Gamma$ et Bandgap indirect $E_g(\text{ev}) : \text{L}-\Gamma$ et la largeur de la bande de valence VBW L-L de L'AgBr[22].	12
1.2	Calcul du diamètre des nanoparticules avec la théorie de Nosaka[33]	20
2.1	Produits utilisés pour la synthèse et leurs caractéristiques	28
2.2	Préparation des solutions de NaBr avec différentes concentrations	30
3.1	Paramètres de maille de la structure Hexagonale de ZnO.	37
3.2	Taille moyenne des cristallites de ZnO déposé sur le verre avec la méthode de Scherrer.	38
3.3	Variations du gap et la taille des QDs en présence et en absence des ligands après une heure de leur synthèse.	41
3.4	Paramètres de maille de la structure cubique d'AgBr.	44
3.5	Taille moyenne des QDs d'AgBr déposé sur le verre calculé par la méthode de Scherrer.	45
3.6	Variations du gap et la tailles des QDs d'AgBr en fonctions de la concentration des solutions.	46

Introduction générale

La possibilité de réduction de la dimensionalité effective des matériaux a été bien réalisée par des progrès impressionnants est cela pour la fabrication des structures semi-conductrices durant les dix dernières années. Cela nous a permis de passer d'un matériau classique tridimensionnel (3D) à des structures à puits quantiques 2D, puis 1D et même à 0D depuis l'apparition des boîtes quantiques. L'intérêt considérable que revêtent ces structures semi-conductrices est dû aux effets de confinement quantique dans des dimensionalités réduites (confinement des porteurs de charges dans un espace réduit). La manipulation et le contrôle de la géométrie de ces structures conduit à de nouvelles propriétés optiques et électroniques intéressantes. Les propriétés physiques que présentent ces nanostructures à confinement quantique les rend très prometteuses dans de nombreux domaines d'application tel que les composants microélectroniques et optoélectroniques.

À l'échelle nanométrique, il y a ce qu'on appelle les points quantiques semi-conductrices. En anglais on les nomme " quantum dot ". Ce sont des inclusions nanométriques tridimensionnelles d'un matériau de faible gap dans un autre matériau (la matrice) de gap plus élevé. Elles font l'objet d'études poussées depuis environ 20 ans du fait de leurs propriétés physiques originales. Ces propriétés découlent essentiellement du fort confinement tridimensionnel des porteurs de charges dans ces boîtes quantiques, qui conduit notamment à l'observation d'une densité d'états électroniques discrète. Les boîtes quantiques sont ainsi souvent considérées comme des « atomes artificiels », est de ce fait dans ce travail nous avons pu synthétiser et caractériser des QDs de ZnO et d'AgBr.

La recherche sur les points quantiques est actuellement centrée sur l'étude de leurs propriétés optiques et électriques, car elle présente des raies d'absorption et d'émission discrètes et très étroites, cela les a permis d'être pressentis pour conduire à des applications très prometteuses, comme pour la fabrication des lasers semi-conducteurs.

Le plan de ce manuscrit est le suivant :

Le **premier chapitre** est structuré en trois parties. Dans la première, nous traitons les propriétés structurales, électroniques et optiques des points quantiques semi-conductrices de ZnO et d'AgBr. Un intérêt particulier est accordé aux semi-conducteurs. Nous consacrons la deuxième partie aux paramètres influençant les propriétés optiques de ces QDs, ainsi que des modèles théoriques. Nous insistons sur l'impact de l'effet quantique de taille sur les propriétés physiques en particulier les propriétés optiques des nanoparticules semi-conductrices. Finalement, dans la dernière partie, nous donnons quelques domaines d'applications concernant les semi-conducteurs ZnO et AgBr.

Nous présentons dans le **deuxième chapitre** les produits chimiques utilisés dans la préparation de QDs de ZnO et d'AgBr et la méthode de synthèse, ainsi que l'appareillage exploité pour l'analyse et la caractérisations de nos échantillons.

Dans le **troisième Chapitre**, nous discutant les résultats obtenus pour les différentes techniques d'analyse tel que l'analyse par spectrophotomètre UV-visible, DRX et infrarouge sur la formation des QDs de ZnO et d'AgBr. Nous traitons l'influence de divers facteurs sur les propriétés optiques des QDs de ZnO et d'AgBr synthétisées tel que l'ajout de surfactant comme matériaux de recouvrements et l'effet de la concentration sur la formation, Nous insistons ainsi sur l'impact de l'effet quantique de taille sur les propriétés physiques des ces QDs semi-conductrices.

Première partie
Partie Theorique

Synthèse bibliographique : Propriétés optiques et structurales de ZnO et de AgBr

Introduction

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. État intermédiaire entre le matériau massif et la molécule, une nanoparticule possède des propriétés chimiques (réactivité de surface, catalyse...) et physiques (structurales, magnétiques, électriques, optiques...) originales qui résultent des effets quantiques de taille et/ou de surface.

A titre de comparaison avec les structures organiques naturelles, les nanoparticules se situent principalement dans la gamme de taille correspondant aux protéines.

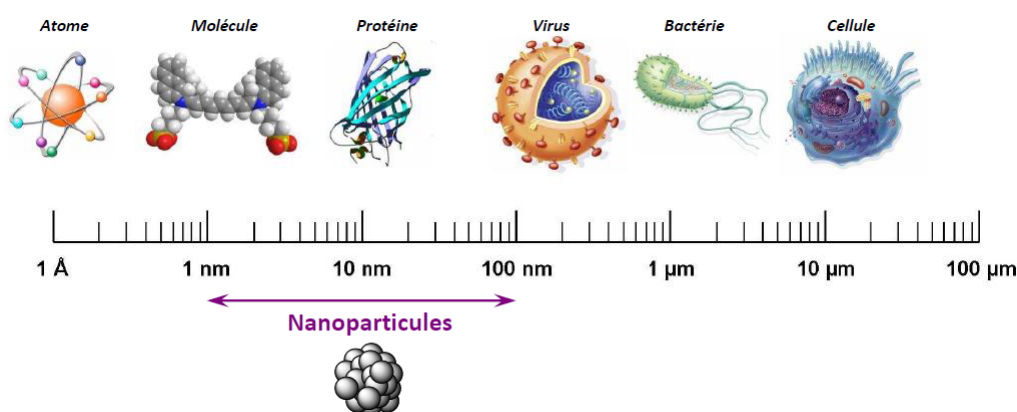


FIGURE 1.1 – gamme de taille des nanoparticules[1].

Les nanoparticules semi-conductrices font l'objet d'un intérêt croissant dans divers domaines de sciences et de technologies car elles représentent un état intermédiaire entre l'atome et le cristal. Ceci est dû à leur confinement quantique des porteurs de charges qui induit des

1.1 Propriétés de ZnO

propriétés différentes de celles de l'état massif. Elles se composent des éléments chimiques de groupe IV ou de combinaisons des éléments du groupe II et IV, III et V, IV et VI dans le tableau périodique, et présentent plusieurs applications dans des domaines aussi divers que l'analyse biologique, la photovoltaïque, l'électronique du futur ou la catalyse. En effet, les nanoparticules sont présentes dans de nombreux produits cosmétiques (par exemple dans les crèmes solaires sous forme de particules d'oxyde de titane ou d'oxyde de zinc) .

1.1 Propriétés de ZnO

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule " ZnO ". Cet oxyde se présente généralement sous la forme d'une poudre blanche communément appelée " zinc blanc " ou " blanc de zinc ". Au cours des dernières années un grand intérêt est accordé au semi-conducteur de ZnO car il est moins toxique, moins cher, chimiquement stable à l'air et non soluble dans l'eau. Il présente une grande photo-stabilité[2, 3], et il est biodégradable[4]. Ce solide est utilisé dans de nombreuses applications, telle que la fabrication de verres, de céramiques, dans la formation d'eugénate¹, dans la composition d'aliments et de crèmes solaires. L'oxyde de zinc est présent dans la nature sous forme de zincite, minéral comportant souvent du manganèse et ayant une coloration jaune à rouge.

1.1.1 Propriétés structurales

L'oxyde de zinc cristallise sous forme de trois différentes structures : hexagonale wurtzite, zinc blende et Rocksalt cubique (NaCl) représentées dans la figure(1.2). Dans les conditions normales de température et de pression, l'oxyde de zinc cristallise dans la phase wurtzite (a) de groupe d'espace P63mc. La cellule unité contient 4 atomes positionnés à (0,0,0) et (2/3,1/3,1/2) pour les atomes du premier type (Zn) et (0,0,u) et (2/3,1/3,1/2+u) pour les atomes du deuxième type (O), avec u le paramètre interne qui est l'emplacement de l'anion par rapport au cation le long de l'axe c, la structure Wurtzite, hexagonale, de ZnO peut être simplement décrite comme un certain nombre de plans en alternance avec des ions : Zn^{2+} et O^{2-} en coordination tétraédrique empilés alternativement le long de l'axe c, chaque atome de d'oxygène est entouré de quatre atomes de zinc situés aux sommets d'un tétraèdre et vice versa. Cette coordination tétraédrique caractérise des liaisons covalentes avec l'hybridation sp^3 . L'application d'une contrainte mécanique extérieur comme la pression engendre la déformation de la structure cristalline de ZnO, formant des tétraèdres non centrosymétriques, provoquant ainsi un décalage du centre de charge, la conséquence de ce décalage est l'apparition de moments dipolaires, la propagation de cette polarisation le long du cristal crée une différence du potentiel entre les faces de cette structures suite à sa périodicité, cela lui confère des propriétés unique tell que la piézoélectricité.

1. pâte durcissant préparée avec de l'eugénol et de l'oxyde de zinc

1.1 Propriétés de ZnO

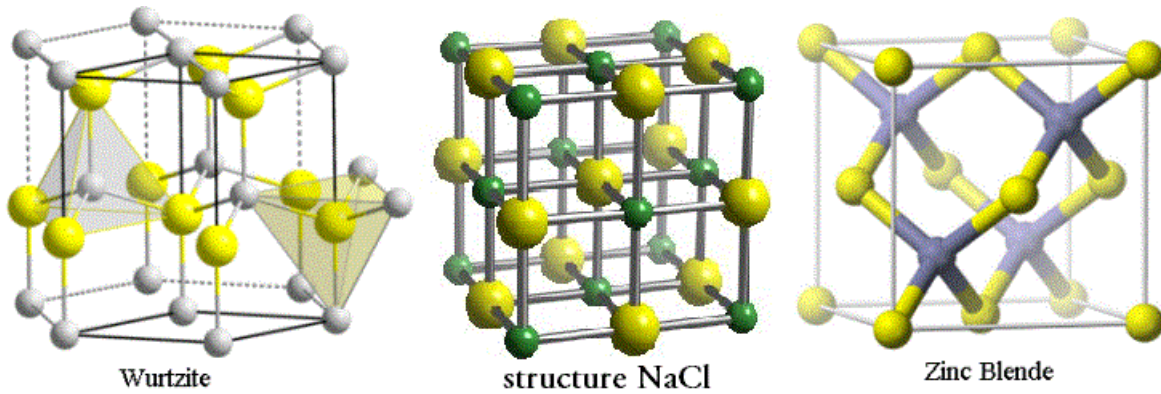


FIGURE 1.2 – Différentes structures de ZnO, (a) Wurtzite, (b) Rocksalt, (c) Zinc blende.

Les paramètres de maille d'un réseau hexagonale de ZnO sont : $a=3.25 \text{ \AA}$ et $c= 5.2 \text{ \AA}$. Le rapport c/a est d'environ 1,60. La structure de ZnO montre une forte anisotropie, pour une meilleur transparence et une meilleur conductivité, l'orientation des cristaux doit se faire suivant le plan d'indices de Miller (002).

1.1.2 Propriétés électroniques

L'oxyde de zinc a comme caractéristique physique d'être un semi-conducteur de type II-VI à grand gap direct² possédant à température ambiante un écart entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) de 3,37 eV. La figure(1.3) représente les différentes structures de bande d'énergie et la densité d'états électroniques de ZnO de ses différentes structures cristallines, calculé dans le cadre de la DFT(GGA). La références zéro correspond au maximum de la bande de valence.

Les propriétés électronique des nanoparticules ou points quantiques(QDs)³ de ZnO dépendent de leurs tailles, Plus précisément, la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction ou la largeur du gap du nanocristal dépend de la taille de la nanoparticules en question, tel que l'énergie du gap augmente avec la diminution de la taille et vice versa, cela se traduit par l'effet de confinement quantique des charges à la surface des nanoparticules[6].

Le ZnO est un semi-conducteur de type n, est cela consiste à augmenter la densité en électrons dans le semi-conducteur. Pour ce faire, on inclut un certain nombre d'atomes riches en électrons dans le semi-conducteur. Comme ce de notre cas les atomes de zinc (Zn) ont deux électrons de valence, chacun étant lié à un atome d'oxygène (O) voisin qui a quatre électrons de valence par une liaison covalente formant ainsi un tétraèdre, ce qui lui permet une conductivité naturelle.

le Zinc a une configuration électronique $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2$; la configuration de l'oxygène est $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$.

2. coïncidence de minimum et du maximum de la bande de valence et de conduction au point Γ

3. son rayon est inférieur à son rayon de Bohr caractéristique

1.1 Propriétés de ZnO

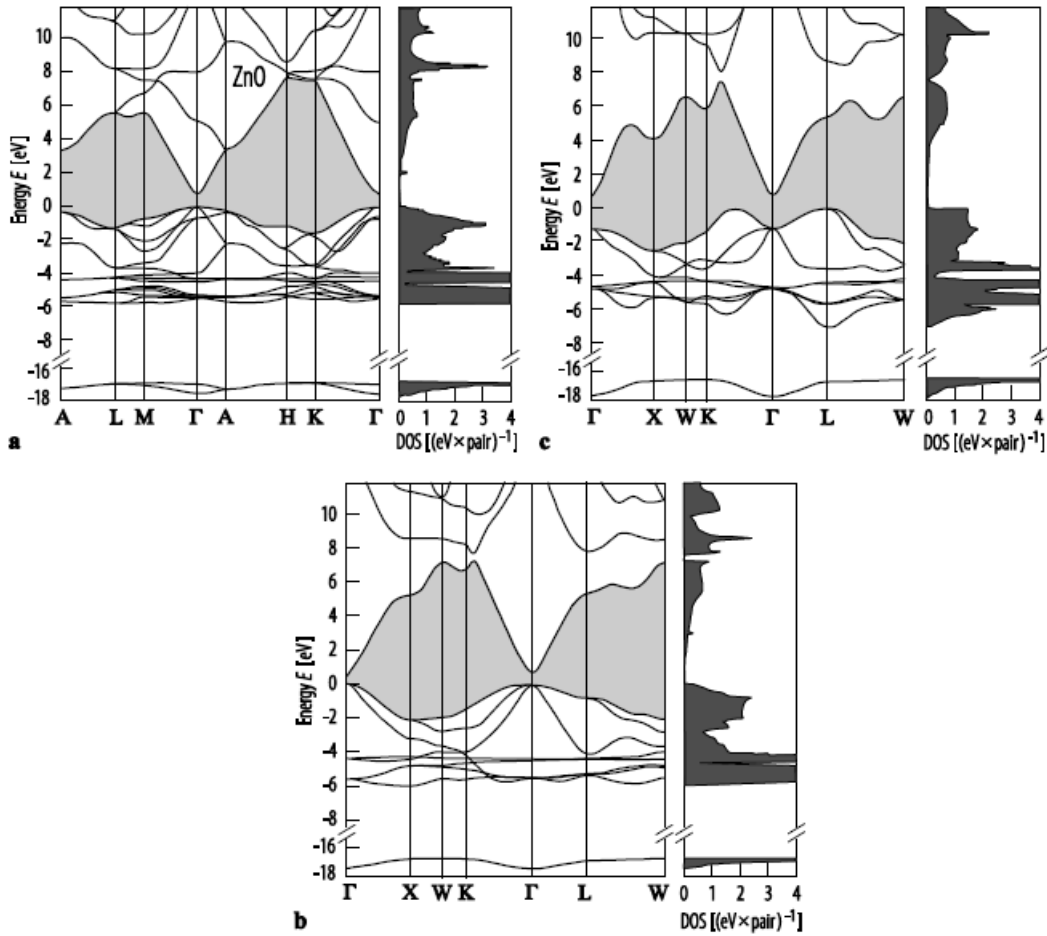


FIGURE 1.3 – Différentes structures de bande d'énergie et la Densité d'état pour le ZnO polyamorphe, (a) Wurtzite, (b) Rocksalt et (c) Zinc blende, la region ombrée montre le gap fondamental[5].

1.1.3 Propriétés optiques

La description des propriétés optiques des matériaux en général nécessite l'étude des phénomènes d'interaction des rayonnement avec la matière, les propriétés optiques de ce matériau le rendent très prometteur pour diverses applications en particulier dans le domaine de l'optoélectronique. Très récemment, un effet laser très efficace à température ambiante a été obtenu à partir de nano-agrégats de ZnO organisés dans des couches minces[7].

Absorption

L'oxyde de Zinc est un matériaux transparent dont l'indice de réfraction et du gap à l'état massif sont respectivement $n=2$ et $E_{bg}^{massif}=3.37$ eV. La figure (1.4) représente les spectres d'absorption des nanoparticules de ZnO en croissance, on remarque bien que la première transition électronique correspond à l'absorption d'une onde électromagnétique de longueur d'environ 290 nm après une minute de leurs synthèse. Cette transition dépend de la taille de ces nanoparti-

1.1 Propriétés de ZnO

cules, la longueur d'onde absorbé après 48 heures est d'environ 340 nm. cela revient à dire que les propriétés optiques dépendent de la taille de ces dernières est que les nanoparticules d'oxyde de zinc absorbent dans l'ultraviolet.

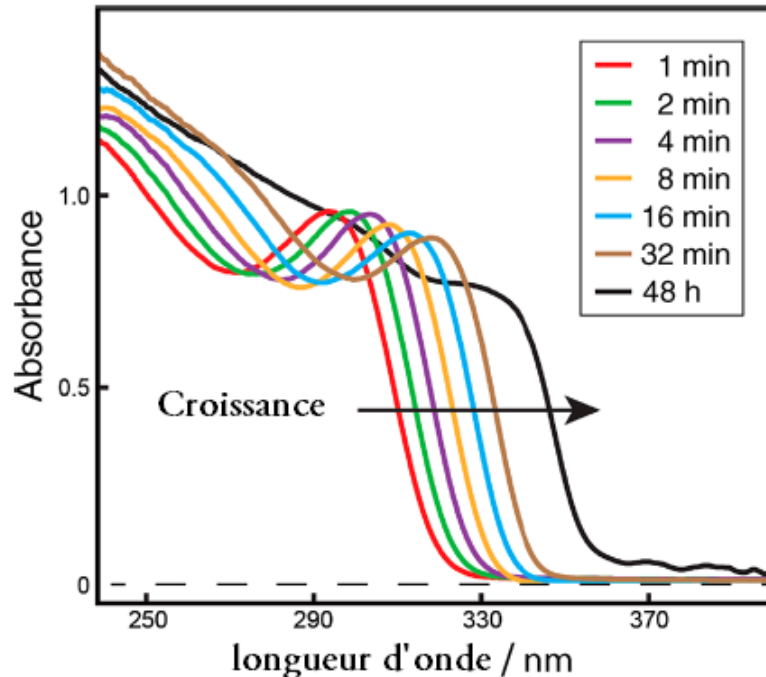


FIGURE 1.4 – Spectre d'Absorption des nanoparticules de ZnO en croissance en fonction du temps[6]

Photoluminescence

L'irradiation de semiconducteur d'oxyde de zinc de bande interdite E_g par une source ultraviolette conduit au passage d'un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) et à la formation d'un trou dans la (BV). Les mouvements des deux charges, trou (BV) et électron (BC) sont corrélés en raison de l'interaction coulombienne. La paire électron-trou ainsi formée est appelée **exciton**. La recombinaison de cette paire électron-trou peut se faire directement. L'énergie libérée conduit à l'émission d'un photon vers 380 nm à température ambiante, La recombinaison de la paire électron-trou peut aussi se faire de manière simultanée par l'intermédiaire de niveaux de moindre énergie. L'écart entre les niveaux énergétiques étant moins grand, l'énergie libérée sera plus faible et donc la longueur d'onde du photon émis sera plus grande. La luminescence sera observée dans le visible et principalement dans le jaune, figure(1.5). L'oxyde de zinc présente aussi un grand potentiel dans des dispositifs optoélectroniques, tels que les capteurs de gaz, les transducteurs piézoélectriques, les guides d'ondes optiques et les cellules solaires. Il est également moins toxique, peu cher et a donc été utilisé dans la préparation des crèmes solaires, des peintures blanches, des verres conducteurs et des réactifs anti-bactériens[8, 9, 10, 11, 12].

1.2 Propriétés d'AgBr

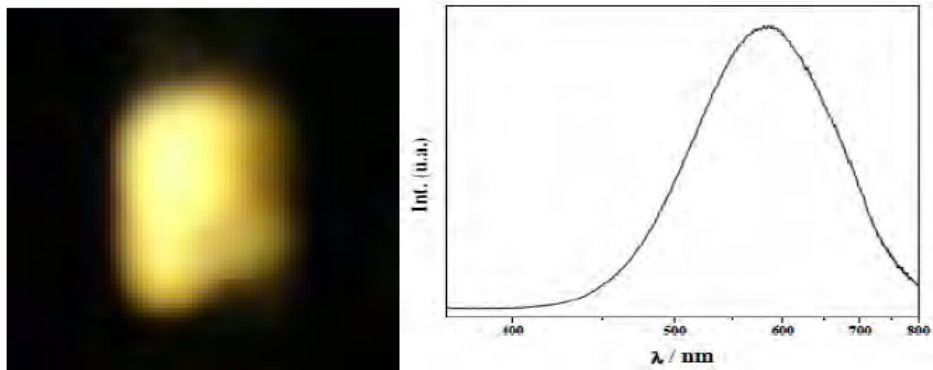


FIGURE 1.5 – Luminescence jaune des particules de ZnO sous une longueur d'onde d'excitation de 320 nm[13].

Les études élargies des propriétés optiques de ZnO à l'état massif comme dans les nanostructures. de nombreuses questions sont cependant ouvertes sur l'origine de la luminescence dans le domaine du visible. On utilisant plusieurs méthodes de synthèses de nombreuses études ont été réalisées afin d'expliquer la photoluminescence des nanoparticules d'oxyde de Zinc.

La photoluminescence (PL) des nanoparticules de ZnO a deux composantes. L'une est l'émission d'un photon dû à la recombinaison d'un électron-trou dans la bande de valence ou dans des pièges à proximité de la bande de valence. Ce processus produit une lumière UV d'environ 370 nm, car la bande de ZnO est 3,37 eV à température ambiante. L'autre composante est une émission visible généralement attribuée à des lacunes d'oxygène, Figure(1.6) [13], tel que : (A) émission d'excitons, (B) recombinaison d'un trou peu profond avec un électron piégé profondément. (C) recombinaison d'un trou avec un électron piégé profondément. Afin de simplifier les schémas, les pièges peu profonds près de la bande de valence (VB) et la bande de conduction (CB) ne sont pas marqués [14].

L'attribution de l'émission vert-jaune des NP de ZnO dû au premier mécanisme 1B par Van Dijken et Coll est cela après comparaison de l'évolution de la photoluminescence des nanoparticules de ZnO de différents diamètres avec un modèle théorique basé sur le rapport d'intensité entre deux pics d'émission[15, 16]. Plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature qui expliquent l'émission visible des NPs d'oxyde de zinc. Ces modèles s'accordent sur un point : l'intensité des émissions de ZnO visibles dépend de la concentration de défauts à la surface.

1.2 Propriétés d'AgBr

Le bromure d'argent (AgBr) est un sel insoluble de couleur jaune pâle, bien connu pour sa sensibilité inhabituelle à la lumière comme les autres halogénures d'argent. Cette propriété a permis aux halogénures d'argent de devenir le matériau de base de la photographie moderne[17, 18] . Le bromure d'argent est largement utilisé pour les films photographiques noir

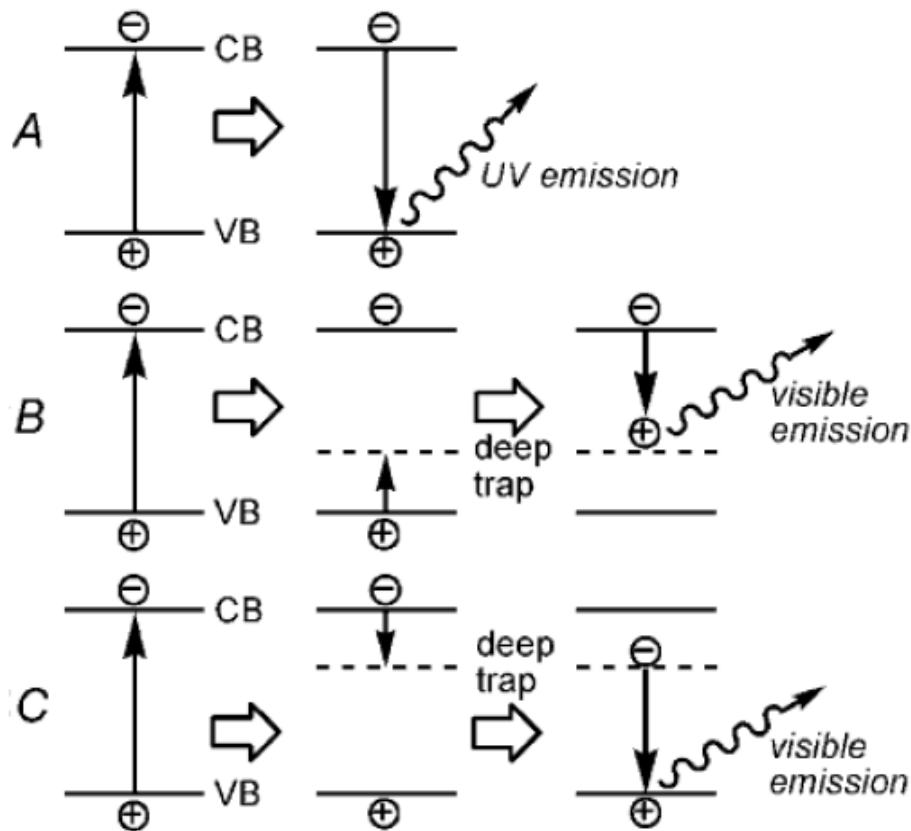


FIGURE 1.6 – mécanisme de photoluminescence suggéré pour des nanoparticules de ZnO[13].

et blanc. À cause de ses propriétés de photosensibilité, le bromure d'argent est aussi considéré comme un semiconducteur efficace. Dans la nature ce sel se trouve dans le minéral bromargyrite (bromyrite).

1.2.1 Propriétés structurales

L'AgBr cristallise sous différentes structures comme le montre la figure(1.7), dans les conditions ambiantes de température et de pression, il se trouve sous la structure Rocksalt cubique à faces centrées (CFC) (comme le NaCl) de groupe d'espace $\mathbf{Fm}\bar{3}\mathbf{m}$ avec paramètre de maille ($a = 5.77\text{\AA}$), dans le cas des températures ambiantes et des hautes pressions, il se trouve sous la structure de CsCl (cubique centré) de groupe d'espace $\mathbf{Pm}\bar{3}\mathbf{m}$, ainsi, il cristallise sous la structure wurtzite avec des paramètres : ($a = 4.51, c/a = 1.6$) et la structure zinc blende[19]. Les ions halogénures forment un empilement compact cubique, tandis que les ions d'argent, plus petits, remplissent les sites octaédriques situés entre les halogénures, donnant ainsi une structure où un ion Ag^+ est entouré de 6 ions bromure Br^- et viceversa.

Sous l'action de la pression l'AgBr subit une transition de phase de la structure NaCl vers la structure CsCl est cela a été observé par Hull et Keen[20] ainsi que Kusuda et al[21].

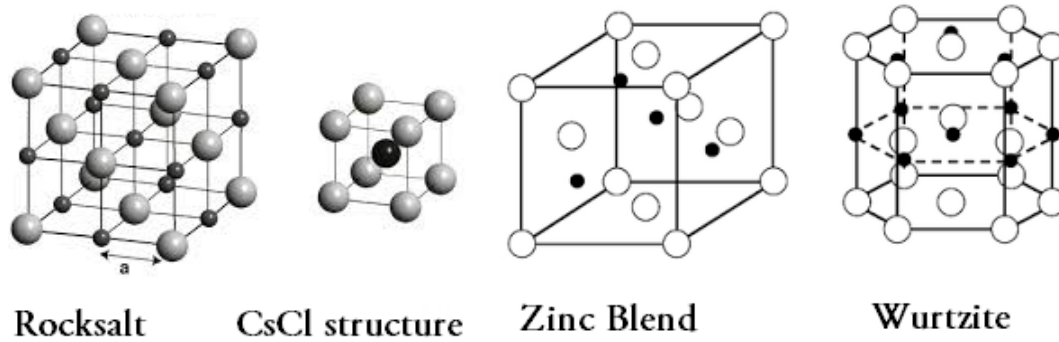


FIGURE 1.7 – La structure la plus répandue de l'AgBr(cfc).

1.2.2 Propriétés électronique

L'AgBr est un cristal semi-conducteur de type N, à température ambiante l'AgBr est caractérisé par un gap indirecte d'énergie $E_g = 2.45$ eV et d'un gap direct d'énergie $E_g = 3.96$ eV et de $E_g = 4.40$ eV a l'état massif[17], ce cristal est le résultat de la composition des éléments chimiques appartenant aux colonnes I et V de la classification périodiques. La bande de valence de l'AgBr est essentiellement constituée de la couche **P** de Brome (de configuration $[Ar]3d^{10}4s^24p^5$) que complète l'électron de la couche **S** de l'Argent (configuration $[Kr]4d^{10}5s^1$). La bande de conduction provient de l'orbitale s de l'Argent vidée de ses électrons. La bande de conduction est donc unique (de masse effective m_e^*), et peut être considérée comme parfaitement parabolique pour calculer les niveaux d'énergie électronique alors que la bande de valence est dégénérée six fois. Cette dégénérescence est partiellement levée par l'importante interaction spin-orbite dans le Brome qui donnent naissance a deux bandes séparées dans la bande de valence respectivement appelées bande du trou lourd et du trou léger, la figure(1.8) représente la structure de bandes d'énergie de l'AgBr issue de TB-LMTO pour sa structure cubique centré avec le volume réduit $V^4 : V/V_0=0.48$.

A haute pression l'AgBr est un semiconducteur ionique, il est caractérisé par un large gap dans les conditions ambiante de température et de pression, pour cela nous représentons quelques valeur du gap direct et indirect de ce semiconducteur dans la table(1.1).

1.2.3 Propriétés optiques

Les nanoparticules or (QDs) de l'AgBr semi-conductrices ont des propriétés optiques remarquables telles que la luminescence, un profil large d'excitation, faible émission et une exceptionnelle Photosensibilité. Le spectre d'absorption et de luminescence sont représentés dans la figure(1.9). Ces nanostructures présentent d'importantes applications dans les Matériaux photographique suite à leurs propriétés optiques remarquables.

4. V :est le volume réduit du réseau sous haute pression, V_0 est le volume du réseau initiale

1.2 Propriétés d'AgBr

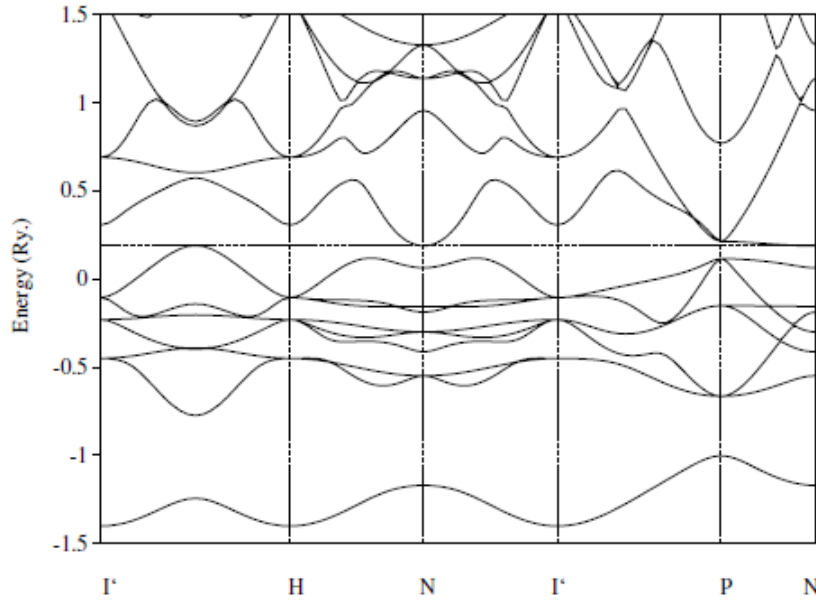


FIGURE 1.8 – Structure de bandes d'énergie de l'AgBr le long de la symétrie(Γ -H-N- Γ -P-N) sous la structure(CsCl, cubique centré) pour $V/V_0=0.488$ [22].

gap	$E_g(ev) : \Gamma - \Gamma$	$E_g(ev) : L - \Gamma$	VBW L-L (ev)
TB-LMTO	3.185	1.382	5.239
Exerience	4.30	2.90	5.90
		2.70	
		2.68	
		2.50	

TABLE 1.1 – Valeur de Bandgap direct $E_g(ev) : \Gamma - \Gamma$ et Bandgap indirect $E_g(ev) : L - \Gamma$ et la largeur de la bande de valence VBW L-L de L'AgBr[22].

Absorption

L'AgBr est un matériau semiconducteur ayant un indice de réfraction égal à 2.25. Il fait partie de la famille des semi-conducteurs transparents. Ses nanocristaux présentent une forte absorption des rayonnements dans l'ultraviolet qui s'étalent entre $\lambda=255$ nm au $\lambda=400$ nm, tel que représentés dans la courbe (a) dans la figure(1.9) est cela pour des QDs de 2.5 nm[17].

Photoluminescence

Du point de vue de l'émission, en première approche, lorsque l'on porte une paire électron-trou dans son niveau fondamental, elle se désexcite par l'émission d'un photon de fluorescence dont la longueur d'onde d'émission correspond à l'énergie de recombinaison entre les niveaux de l'électron et du trou. La position de ces niveaux dépend directement de la taille de l'émetteur, la longueur d'onde d'émission sera directement en fonction de la dimension du nanocristal.

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie($\lambda_{exc}=250$ nm) (supérieur à la valeur

1.3 Paramètres influençant les propriétés des nanoparticules

du gap) ($E > 2.5$ eV), l'AgBr émet des photons. Ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées dans le visible pour les QDs d'AgBr de 2.5 , ($\lambda=340$ nm) et ($\lambda=420$ nm) présentés dans la figure(1.9) courbe(b).

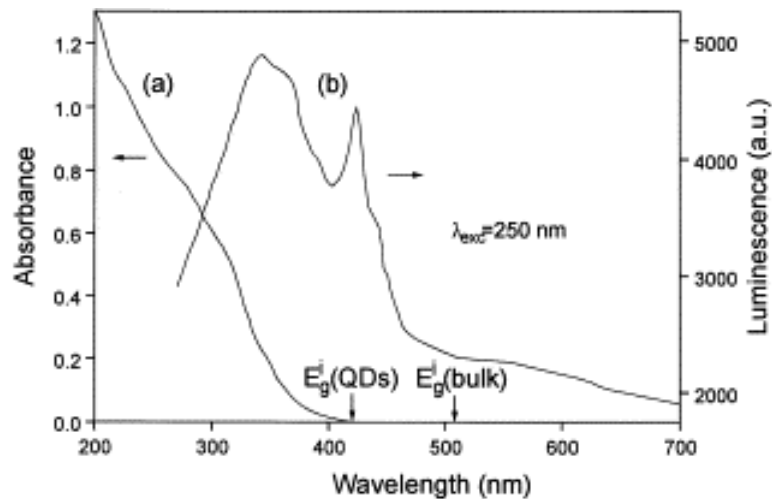


FIGURE 1.9 – Spectre d'absorption(a) et de luminescence(b) des QDs d'AgBr en présence de polybrene[17].

1.3 Paramètres influençant les propriétés des nanoparticules

Comme il a été rapporté précédemment que les défauts (lacunes) sont responsables de la luminescence des nanoparticules semi-conducteurs de ZnO dans le visible. Cependant, il faut bien préciser que l'effet quantique de taille, l'effet des atomes de surfaces et le choix de solvant utilisé dans la synthèse des particules sont rapportées dans la littérature par Kanade et Coll. il a été démontré que ces paramètres entraînant une modification des différentes propriétés de ces particules. Lorsque on passe des NP de ZnO d'un solvant organique vers un solvant aqueux Kanade et Coll ont constaté une augmentation de taille accompagnée d'un changement de morphologie de ces NP [23]. S. Li et Coll ont observé une variation du diamètre des nanoparticules de 18 à 436 nm[24]. Ce changement de taille influe sur le rendement quantique des NP d'oxyde de Zinc. Il entraîne aussi un déplacement de la gamme d'absorption.

1.3.1 Effets des atomes de surfaces

A l'échelle nanométrique le rapport entre le nombre d'atomes en surface (N_s) et celui en volume (N_v) est l'un des paramètres d'une importance majeure, car si le rapport (N_s/N_v) est supérieur à 1 et vaut 3 par exemple, ceci veut dire que 75 % des atomes sont en surface,

1.3 Paramètres influençant les propriétés des nanoparticules

ceci mène a une diminution de taille de la nanoparticule et vice-versa comme le montre la figure(1.10). Contrairement à l'état massif le rapport (N_s/N_v) est très faible est tend vers zéro, ceci se traduit par le fait que l'effet des atomes de surface n'ont aucun effet sur les différentes propriétés des cristaux à l'état massif, par contre à l'échelle nanométrique joue un rôle très essentielle dans le changement (variation) des différentes propriétés de ces nanostructures.

Le rapport $R=(N_s/N_v)$ prend différentes valeurs est cela selon la morphologie de la nanoparticule comme suit :

Nanoparticule sphérique

une nanoparticules sphérique de rayon r :

$$R = \frac{S}{V} = \frac{(4\pi r^2)}{(4/3\pi r^3)} = \frac{3}{r} \quad (1.1)$$

Nanoparticule cylindrique

une nanoparticules cylindrique de rayon r et de hauteur H :

$$R = \frac{S}{V} = \frac{(2\pi r H)}{(\pi r^2)H} = \frac{2}{r} \quad (1.2)$$

Nanoparticule cubique

une nanoparticules cubique de coté a :

$$R = \frac{S}{V} = \frac{(6a^2)}{(a^3)} = \frac{6}{a} \quad (1.3)$$

Le nombre 6 dans l'équation(1.3) se réfère au fait que le cube a six faces.

Lorsque la taille des particules devient inférieure à une cinquantaine de nanomètres, les propriétés physiques et chimiques des nanoparticules deviennent différentes de celles du matériau massif correspondant. Ce phénomène résulte de la modification de la structure électronique du matériau. Ainsi, lorsque la taille décroît, il y a passage de la structure de bandes du métal massif à une structure comprenant des niveaux électroniques discrets, comme pour une molécule représentée dans la figure(1.11).

Lorsqu'une particule métallique est soumise à un champ électromagnétique dont la longueur d'onde est beaucoup plus grande que la taille des particules, tous les électrons libres subissent le même champ et oscillent collectivement en phase.

Lorsque la fréquence de l'onde incidente correspond à la fréquence propre de ces oscillations, il se produit un phénomène de résonance, appelé résonance de plasmon de surface. Cette

1.3 Paramètres influençant les propriétés des nanoparticules

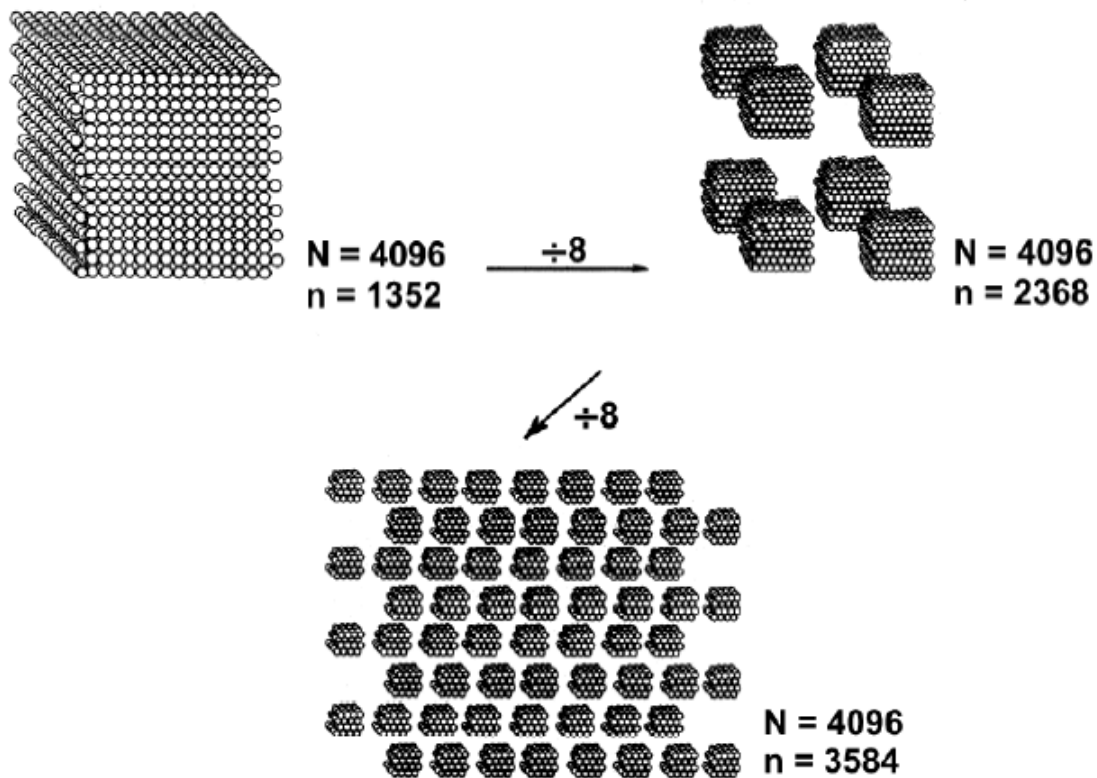


FIGURE 1.10 – Figure montrant l’augmentation du nombre des atomes en surfaces pour les nanostructures, N : nombre d’atomes total et n nombre d’atomes en surface.

résonance a lieu dans le domaine du visible, exemple des nanoparticules d’or, de cuivre et d’argent, ce qui leur donne une coloration particulière.

La fréquence de résonance de plasmon dépend, entre autre, de la nature du métal, de la taille de la particule et de sa forme ainsi que des propriétés diélectriques du substrat ou du milieu environnant et des interactions inter-particules. Il est possible de jouer sur ces différents paramètres, lors de la synthèse, pour faire varier la couleur des nanoparticules d’or.

1.3.2 Effet quantique de taille

Le confinement quantique entraîne une modification très profonde de la structure électronique. On passe d’un continuum d’énergie dans le matériau massif à des niveaux d’énergie discrétisés. À cause de cette structure électronique discrète, les nanocristaux sont considérés comme un quasi-atome ou atome artificiels[25].

Dans cette sous-section nous allons voir l’influence de diminution de taille sur les propriétés électroniques du matériau. Dans ces nanoparticules l’effet quantique de taille est interprété par l’effet de confinement de charges qui se traduit par un déplacement des transitions électroniques vers les hautes énergies comme le montre la figure(1.12), lorsque la taille de la particule est du même ordre de grandeur que le rayon de Bohr de l’exciton (5.6 nm pour le CdSe et 6 pour le

1.3 Paramètres influençant les propriétés des nanoparticules

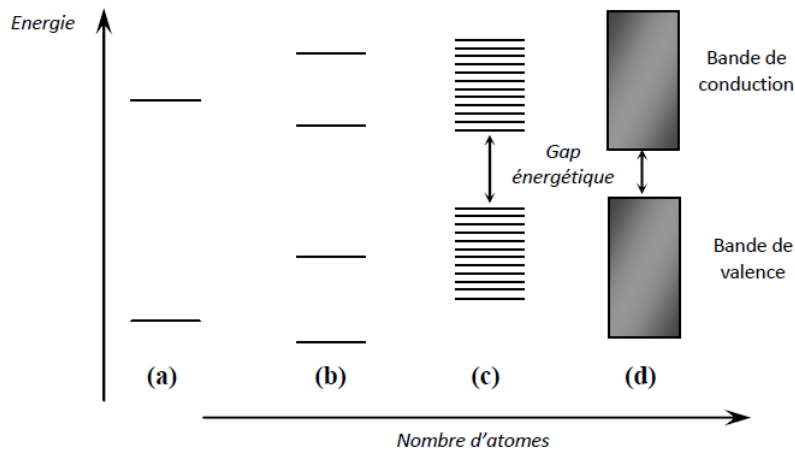


FIGURE 1.11 – Schéma représentant la modification de bande d'énergie en passant du nanomètre à l'état massif, (a) atome isolé, (b) molécule, (c) nanoparticule, (d) métal massif .

ZnO). Ceci peut être expliqué par l'évolution des niveaux électroniques de la particule avec la diminution de la taille, et par un effet de confinement de l'exciton. Le rayon de Bohr excitonique est décrit par la relation (1.4) :

$$a_{exc} = \varepsilon \frac{m}{m^*} a_0 \quad (1.4)$$

Telles que :

a_0 : le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène.

m : la masse de l'électron.

m^* : la masse réduite de l'électron.

ε : la susceptibilité diélectrique du matériau semiconducteur.

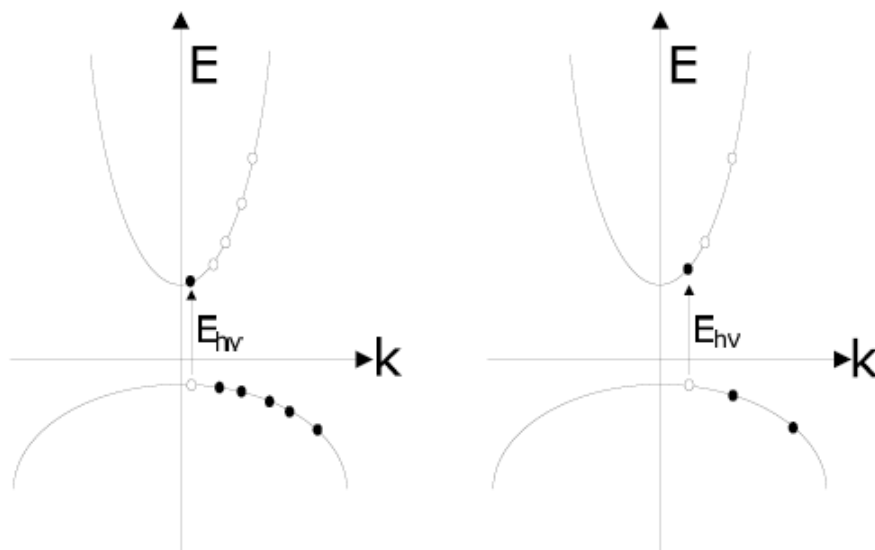


FIGURE 1.12 – Schéma récapitulatif de la discrétisation des niveaux lorsque la taille du semi-conducteur diminue. Les points indiquent les états quantiques accessibles.

1.4 Modèles théoriques

Dans un semi-conducteur, l'absorption d'un photon ayant une énergie supérieure au gap est susceptible de créer une paire électron-trou liée ou exciton. La cohésion de cette paire est assurée par l'interaction coulombienne entre les deux charges. Lorsque la taille diminue il est nécessaire de tenir compte également de l'effet du confinement quantique. Ces deux effets n'évoluent pas de la même manière en fonction de la taille du système : L'énergie d'interaction coulombienne évolue typiquement en $1/R$ tandis que le l'énergie de confinement varie comme $1/R^2$.

On distingue deux régimes de confinement :

$R > a_{exc}$ ou régime de confinement faible, les effets de confinement quantique sont traités de manière perturbante.

$R < a_{exc}$ ou régime de confinement fort, l'électron et le trou sont confinés dans la bande de conduction et la bande de valence respectivement et les interactions coulombiennes sont traitées de manière perturbante. La figure(1.13) nous montre le cas du confinement fort et faible en fonction du diamètre de la nanoparticule.

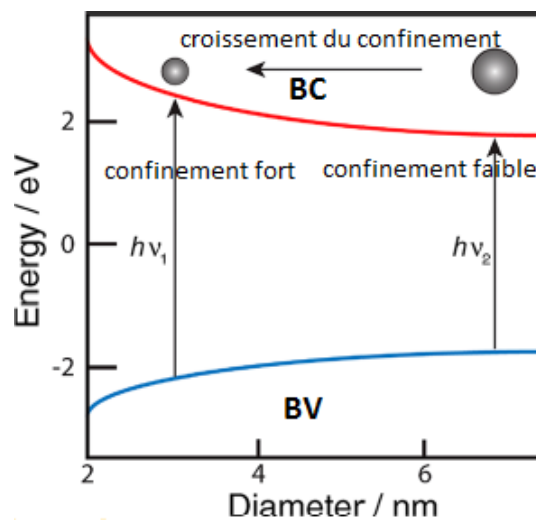


FIGURE 1.13 – Schéma représentant le confinement quantique de charge en fonction de diamètre de la nanoparticule[6].

1.4 Modèles théoriques

1.4.1 Approximation des masses effectives

Dans l'approximation des masses effectives, les bandes de valence et de conduction sont considérées comme isotropes dans le matériau massif. D'après le théorème de Bloch, les fonctions d'ondes électroniques dans un cristal s'expriment comme suit[26] :

1.4 Modèles theoriques

$$\psi_{nk}(\vec{r}) = U_{nk}(\vec{r}).e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (1.5)$$

Les indices n et k respectivement font référence à l'indice de la bande et au vecteur d'onde. U_{nk} est une fonction périodique du réseau cristallin. L'énergie de ces fonctions d'onde est représentée en fonction du vecteur d'onde k avec des bandes paraboliques simples. Ainsi les relations de dispersion pour les bandes de valence et conduction s'écrivent :

$$E_c(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^*} + E_g \quad (1.6)$$

$$E_v(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_v^*} \quad (1.7)$$

Où m_c^* et m_v^* sont respectivement les masses effectives de l'électron dans la bande de conduction et de valence. Cette approximation permet de traiter l'électron et le trou comme des particules libres de masses différentes.

1.4.2 Modèle du puits infini

Quand le rayon des nanostructures est comparable au rayon de Bohr, l'effet de confinement de charge est observé suite à l'augmentation de l'énergie du gap. Le confinement de l'électron ou du trou dans les nanostructures peut être modéliser en prenant compte de la symétrie sphérique ou (Modèle d'une particule dans une sphère), supposant que l'électron et le trou sont libres et on va résoudre ce problème dans un puits de potentiel infini[27], dans les coordonnées polaires l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\partial^2}{\partial r^2})\psi(r, \theta, \Phi) + \frac{1}{2mr}\hat{L}^2\psi(r, \theta, \Phi) + V(r)\psi(r, \theta, \Phi) = E\psi(r, \theta, \Phi) \quad (1.8)$$

Le potentiel $V(r)=0$ quand la particule est en dehors du rayon de la sphère a, telle que ($0 \leq r \leq a$) est $V(r)=\infty$ lorsque la particule est l'intérieur de la sphère. l'énergie du gap dérivée de ce modèle dépend du rayon R du nanocristallin[28, 29, 6].

$$E_{bg}^{nano} = E_{bg}^{massif} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2}(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}) \quad (1.9)$$

Dans cette équation E_{bg}^{nano} est le gap de nanocristal avec un rayon R, E_{bg}^{massif} est le gap du semi-conducteur à l'état massif, m_e^* et m_h^* sont respectivement la masse effective de l'électron et du trou.

En tenant compte de l'énergie d'interaction coulombienne et de l'énergie de corrélation de la paire électron-trou (la paire électron-trou dans ce cas n'est pas libre)[30, 31], un terme de correction va s'ajouter à l'équation(1.9).

$$E_{bg}^{nano} = E_{bg}^{massif} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2}(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}) - (\frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R}) \quad (1.10)$$

1.4 Modèles theoriques

Ici, ε est la constante diélectrique du semi-conducteur et ε_0 est la permittivité de vide. L'équation(1.10) montre que le gap des nanostructures semi-conducteurs dépend de $(1/R^2)$, telle que R la rayon de la nanostructure.

1.4.3 Modèle du puits fini

Le Modèle du puits de potentiel fini est défini pour la première fois par NOSAKA[32], ce modèle consiste une amélioration pour le puits du potentiel infini on les rendant fini, ce modèle concorde bien évidemment avec l'expérience, une comparaison entre ces deux modèles sera bien représenté dans la figure(1.14).

La figure(1.14), montre la dépendance de la largeur de bande interdite, pour des nanoparticules de CdS sphériques, calculée d'après la théorie de Nosaka, les paramètres utilisés sont : $m_e^*=0.19$, $m_h^*=0.80$, $E_g=2.42$ ev (CdS a l'état massif), la barrière du potentiel pour le puits fini est $V_0=3.6$ ev et la constante diélectrique à l'état massif du matériau et $\varepsilon = 5.7$. On remarque bien que la largeur de bande interdite augmente lorsque la taille des nanoparticules diminue. et aussi on remarque un changement de morphologie pour ces nanoparticules lorsque leurs taille augmente, on passant de nanoparticules sphériques aux nanoparticules triangulaires.

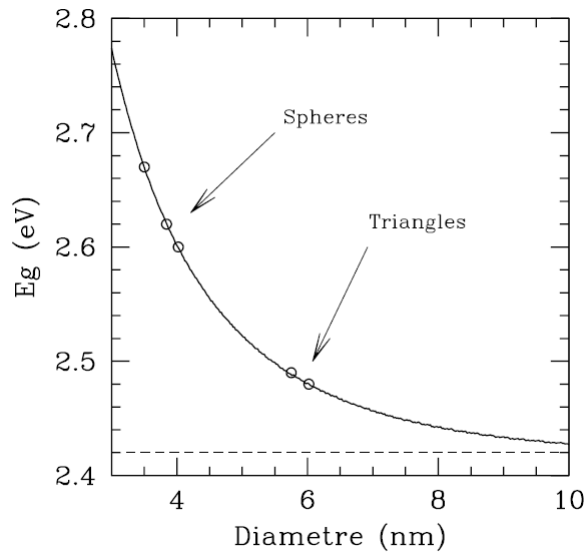


FIGURE 1.14 – Calcul de la largeur de la bande interdite en fonction de la taille des nanoparticules sphériques et triangulaires de CdS. Les cercles correspondent aux largeurs de bande interdite mesurées sur les spectres expérimentaux.

Le tableau(1.2), montre la taille de ces nanoparticules (en les supposant sphériques) avec la théorie de Nosaka. Cela est en très bon accord avec les tailles mesurées expérimentalement.

1.4 Modèles théoriques

$E_g(eV)$	Diameter (nm)
2.67	3.50
2.62	3.84
2.60	4.02
2.84	6.02
2.49	5.75
2.49	5.75

TABLE 1.2 – Calcul du diamètre des nanoparticules avec la théorie de Nosaka[33]

1.4.4 Comparaison puits(infini/fini)

Une comparaison entre la valeur du gap des NP de CdS en fonction de leur taille est représentée avec les deux modèles dans la figure(1.15).

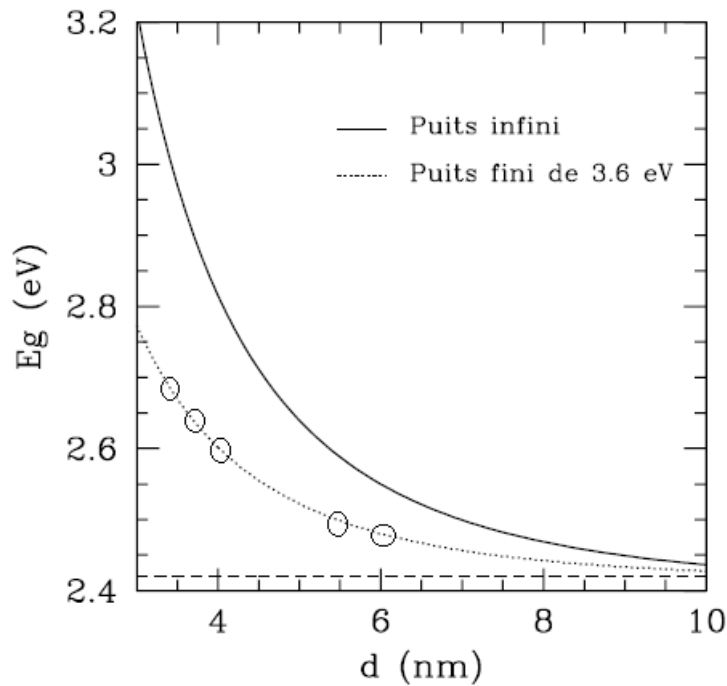


FIGURE 1.15 – Comparaison entre le puits de potentiel fini et infini pour les nanoparticules de CdS.

Les cercles correspondent a des valeurs calculées expérimentalement issue de la Table(1.2)[33]. On remarque bien l'existence d'une différence importantes entre les deux modèles dans la valeurs du gap. On remarque aussi bien que le modèle du puits fini est en bon accord avec l'expérience (les cercles correspond aux valeurs calculées expérimentalement)[28].

1.5 Domaines d'applications des nanoparticules de ZnO et d'AgBr

Les progrès réalisés dans la synthèse des nanomatériaux, ouvrent la voie sur une large gamme d'applications des nanoparticules semiconductrices. Ces applications résultent de leurs propriétés physiques dominées par les effets de confinement quantique et qui dépendent cruciallement de leur taille qui doit donc être contrôlée. D'un point de vue optique, les nanoparticules semiconductrices sont des sources de lumière de longueur d'onde accordable, à la fois brillantes et photostables, ayant diverses applications allant de dispositifs optoélectroniques comme les diodes électroluminescentes (LED), à l'imagerie biologique où les nanoparticules sont utilisées comme des marqueurs fluorescents. Une autre application importante est la photoconversion de l'énergie solaire par l'incorporation de nanoparticules semiconductrices photosensibles qui augmentent considérablement le rendement de conversion.

1.5.1 Applications de ZnO

Le ZnO est un oxyde conducteur transparent, déposé sur un substrat de verre ou silicium. Le choix de cet oxyde dans différentes applications telle que divers dispositifs électriques, optique, chimique est dû en effet à ses excellentes propriétés optiques et électriques. En raison de son émission, sa stabilité chimique et physique, sa capacité de résister aux pollutions. L'oxyde de Zinc est vu comme un concurrent direct de GaN. l'atout fondamental de ZnO tient en sa très grande énergie de liaison excitonique qui permet d'envisager des dispositifs aux propriétés d'émissions améliorées exploitant des effets nouveaux comme la microcavités optiques, sa propriété non ohmique et en plus de sa grande énergie de liaison d'excitation, mais aussi commercialement le ZnO est moins chère. En raison de l'efficacité lumineuse élevée des films mince de ZnO, son émission a été intensivement étudiée, de plus le ZnO est facile a préparé à une basse température que d'autres matériaux. Les domaines d'applications de ZnO sont extrêmement variés, parmi eux on trouve :

LED/nanoLED/Laser

Pour la fabrications des diodes électroluminescentes (LED) l'oxyde de zinc est un bon candidat suite à son émission dans l'UV qui permet l'obtention des diodes émettant dans l'UV. La valeur de l'énergie de son premier exciton de 60 meV est bien supérieure à celle de l'agitation thermique à 25°C qui est de 20 meV, cela est possible d'envisager la fabrication d'un laser solide émettant dans l'UV et fonctionnant à température ambiante. La possibilité de générer de la lumière laser à partir de nanofils de ZnO permet également d'envisager la réalisation de nanolaser.

La modulation du gap de ZnO par dopage permet ainsi d'obtenir des lasers ou des diodes avec des valeurs de band-gap prédéfinies.

TCO (transparent conducting oxide)

Suite au réchauffement climatique, d'où la nécessité de diversifier les moyens de production d'énergie est envisager pour l'amélioration des systèmes photovoltaïques, le ZnO possède un gap aux environs de 367 nm qui est l'UV, ainsi transparent que soit-il, l'oxyde de zinc peut être dopé avec de forte concentration est peut obtenir des conductivités électriques importantes. La propriétés de transparence à la lumière visible et la bonne conductivité électrique sont des atouts pour les applications nécessitant des électrodes transparentes.

Dans les cellules solaires, l'oxyde de zinc est envisagé comme support, une surface nanostructuré de ZnO utilisé dans ces cellules peut augmenter la surface effective de la cellule, ce qui conduit à l'amélioration de son rendement[34].

Nanogénérateur d'électricité

La conversion d'énergie mécanique en énergie électrique peut se faire par le baie des propriétés piézoélectriques de ZnO. L'idée de génération d'énergie grâce à l'effet piézoélectrique généré par le mouvement de surfaces organisées de nanofils ZnO est émis par Z.L. Wang[35].

Ferro-magnétisme à température ambiante

Le dopage de ZnO par des éléments du groupe 3d permet d'observer des transitions ferro-magnétiques proches de la température ambiante. Si la possibilité de fabriquer des structures ferromagnétiques à température ambiante était concrétisée, cela pourrait ouvrir la voie à de nouveaux systèmes électroniques basés sur le spin magnétique comme des transistors à effet de champs magnétique.

Capteur de gaz

La difficulté pour la détection des d'hydrocarbures saturés (moins réactifs) tel que le Butane à bien été réalisé avec des capteurs en couches minces de ZnO. capteur de gaz de type Taguchi[36]. Ces capteurs sont intéressants pour la détection de faibles concentrations de gaz réducteurs et de gaz oxydants, à cause de leur grande sensibilité et de leur précision. le contact du gaz avec la surface de la couche sensible, des modifications serant apporté sur ses propriétés physico-chimiques. Comme le montre la figure(1.16), une modélisation des phénomènes électriques mis en jeux entre un solide polycristallin et un gaz[37]. Les phénomènes de réaction sont assez complexes. Ils allient tant les réactions chimiques irréversibles que les phénomènes d'absorption réversible. Ce dispositif électrique[37] est composé : d'une succession d'éléments résistifs représentant les comportements intrinsèques des grains, d'éléments résistifs-capacitifs traduisant des barrières de potentiel aux différents interfaces (jonction métal/semiconducteur et joints de grains).

1.5 Domaines d'applications des nanoparticules de ZnO et d'AgBr

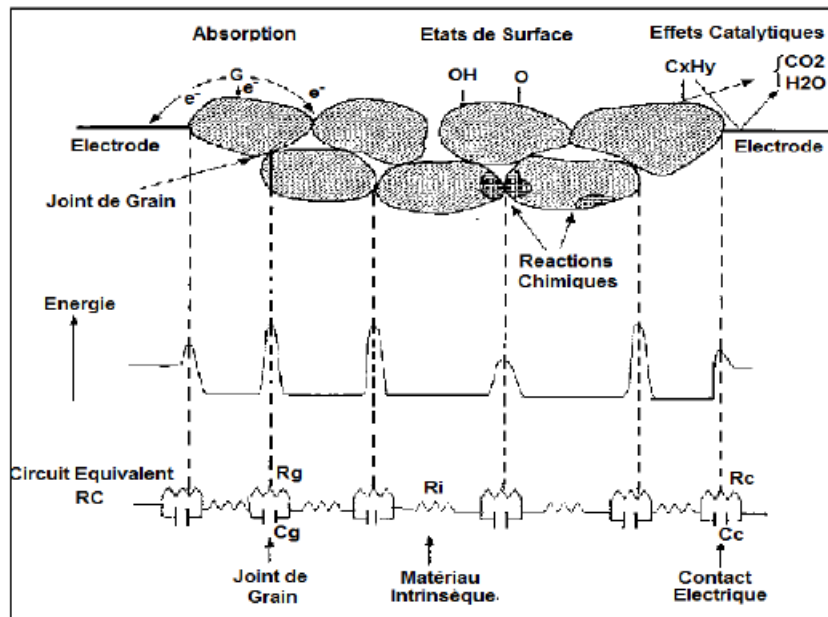


FIGURE 1.16 – Schéma électrique équivalent de ZnO.

1.5.2 Applications d'AgBr

L'AgBr est un matériaux photoconducteur, sa photoconductivité est produite par les longueurs d'onde auxquelles les émulsions sont sensibles. Une émulsion photographique comprend un mélange de monocristaux de bromure d'argent (AgBr) et de gélatine déposée sur une plaque de verre. Quand le photon traverse l'émulsion, il cède une certaine quantité d'énergie, laquelle altère les monocristaux situés sur la trajectoire. Quand un photon frappe un des ces grains, on obtient un atome d'argent neutre, les grains d'argent (Ag) qui se forment à l'intérieur du cristal sont rendus visibles par le développement de l'impulsion. Si ces grains sont suffisamment rapprochés, ils forment une ligne plus ou moins continue qui matérialise la trajectoire du photon dans l'émulsion.

L'AgBr pour la détection des rayons X et pour les films radiologiques

D'un point de vue historique, l'émulsion photographique a été le premier détecteur utilisé dès la découverte des rayons X. Le film radiographique est constitué de grains de bromure d'argent (AgBr), enrobés d'une émulsion de gélatine, qui seront réduits en atomes d'argent lors de l'irradiation. Ce processus forme une image latente qu'il sera nécessaire de révéler ultérieurement au moyen d'un développement physico-chimique. A l'issue de cette étape, le film présente un noircissement, exprimé en densité optique.

Les films radiographiques sont fréquemment utilisés. Ceci peut s'expliquer par la facilité d'utilisation de ces dispositifs et les habitudes des physiciens. Les films présentent une résolution spatiale élevée qui peut atteindre en théorie la finesse du grain ($1 - 3 \mu\text{m}$) et une sensibilité

importante à différents types de rayonnements. Enfin, leur coût d'achat reste faible et ils offrent la possibilité de conserver les informations pendant une très longue période[38].

Conclusion

Dans ce chapitre une étude bibliographique générale sur l'oxyde de zinc et de Bromure d'argent à été élaborée. En raison de leurs propriétés variées (structurales, électriques, optiques...), ils ont une multitude d'applications telles que : les transducteurs piézo-électriques, les guides d'onde optiques, les senseurs de gaz conducteurs, les électrodes transparentes (cellules solaires), les varistors, les Nanogénérateurs d'électricité, les diodes luminescentes...

Nous avons montré que l'oxyde de zinc et le Sélénium de Cadimium sous forme de nanostructures présentent des propriétés nouvelles différentes de l'état massif, ces propriétés nouvelles font de ces matériaux une grande variations d'applications surtout dans le domaine optoélectronique.

Un effet piézoélectrique élevé et une plus grande énergie de liaison d'excitons de tous les semi-conducteur. Une conductivité moyennne et une mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO.

Ainsi certains effets remarquable ont été observé pour l'AgBr tel que la luminescence, une grande photosensibilité et un domaine d'application diversifié dans l'optique comme étant un détecteur a rayon X, ainsi pour les films radiologique et une grande application dans le domaine de la photographie que les chercheurs ont suggéré comme étant un matériaux essentielle pour la photo suite à ca grande photoconductivité.

Deuxième partie
Partie Expérimentale

Synthèse et Caractérisation des nanoparticules

Introduction

Plusieurs méthodes de synthèse des nanoparticules semi-conductrices reposent sur la méthode dite de chimie douce. Parmi ces méthodes, la synthèse colloïdale en solution aqueuse. Dans ce chapitre nous allons définir cette méthode utilisée pour la synthèse des nanoparticules de ZnO et de l'AgBr, ainsi que les différentes techniques de caractérisations et le principe de fonctionnement de l'appareillages utilisés.

2.1 Méthode de synthèse

La méthode de synthèse de ZnO et AgBr est la synthèse colloïdale par précipitation en solution aqueuse. Cette méthode repose sur la nucléation de la phase solide dans la solution. Les éléments constitutifs de la nanoparticule ont des interactions plus fortes entre eux qu'avec le solvant dont ils tendent à se séparer. La synthèse consiste à produire des monomères qui ensuite coalescent spontanément et forment des colloïdes qui sont la suspension d'une ou plusieurs substances dispersées régulièrement dans une autre substance précipitant ainsi pour former des nanoparticules semi-conductrices. La maîtrise du processus de croissance et des paramètres expérimentaux permet d'obtenir pour ces nanoparticules la taille et la forme souhaitées. Dans une solution, la présence d'un soluté en concentration supérieure à la solubilité conduit à la formation de molécules. Leur association en particules et à la précipitation de celles-ci. Cependant, la formation de petites nanoparticules avec une distribution étroite en taille en solution nécessite des conditions expérimentales particulières. Ce processus consiste en deux étapes successives, la nucléation puis la croissance qui doit être limitée. Les centres de nucléation peuvent être, par exemple formés dans une solution sursaturée à haute température (180 - 300 °C) par injection rapide du soluté accompagnée d'un abaissement de température, favorisant ainsi une

2.2 Effet de stabilisant

croissance homogène des nanoparticules.

2.2 Effet de stabilisant

Les stabilisants sont introduits essentiellement pour former une monocouche sur la surface des nanoparticules ou création d'un champ de forces de répulsion électrostatique pour s'opposer aux forces d'attraction de Van der Waals entre les particules afin d'empêcher leurs agglomération et leurs croissance. La présence de tels stabilisants au cours de la formation des nanoparticules peut avoir des effets divers sur la croissance. Pour maintenir la stabilité d'un système colloïdal, les forces de répulsion doivent donc être dominantes. Pour atteindre la stabilité colloïdale, deux mécanismes fondamentaux sont possibles.

2.2.1 Stabilisation stérique

Cela implique que les polymères ajoutés au système sont adsorbés à la surface des particules et interdisent une mise en contact de la surface des particules. Si une quantité suffisante de polymère est adsorbée, l'épaisseur de la couche est suffisante pour garder les particules séparées par répulsion stérique entre les couches de polymères. Alors les forces de Van der Waals sont trop faibles pour faire adhérer les particules.

2.2.2 Stabilisation électrostatique

Lorsqu'une particule solide est émergée dans un solvant polaire ou dans un électrolyte, des charges électriques vont apparaître sur la surface par l'un de ces mécanismes : Adsorption préférentielle d'ions, dissociation des espèces surfaciques chargées, substitution isomorphe d'ions, accumulation ou déplétion des électrons de la surface, adsorption physique des espèces chargées en surface.

Lorsque deux nanoparticules sont éloignées dans l'électrolyte aucune répulsion n'aura lieu. Cependant, lorsque les nanoparticules s'approchent les une des autres, la répulsion électrostatique sera importante pour ne pas y avoir la combinaison des ces nanoparticules est ainsi ces nanoparticules seront stables.

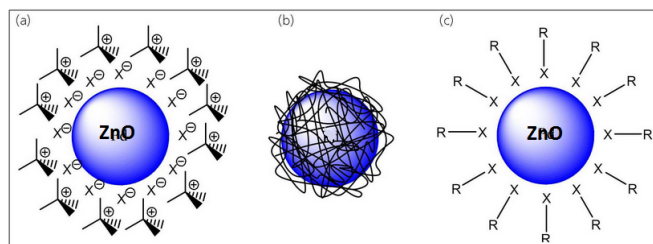


FIGURE 2.1 – . Schéma représentant la stabilisation de ZnO avec différents groupes de protection : a) surfactant, b) polymères, c) ligands

2.3 Matériels et produits utilisés

2.3 Matériels et produits utilisés

- Une balance de précision, un agitateur magnétique (plaque chauffante), une étuve, un bain ultrason, des béchers, une pipette et une propipette, des erlenmeyers, des barreaux magnétiques, des coupelles de pesée, des spatules, des fioles, des substrats en verre, des boites à porte échantillons et des flacons en verre.

Les produits utilisés pour la synthèse sont représentés dans le tableau suivant :

NPs	Produits	Formule chimique	Masse molaire(g/mol)	Remarque
ZnO	Chlorure de zinc	$ZnCl_2$	136.315	précurseur (Zn)
	Hydroxyde de sodium	NaOH	39.997	Précurseur (OH^-)
	Ethanol	C_2H_5OH	46.06	Solvant
	Acide oleique	$C_{18}H_{34}O_2$	282.46	stabilisant
AgBr	Bromure de sodium	NaBr	102.894	précurseur (Br^-)
	Sulfate d'argent	Ag_2SO_4	311.799	Précurseur (Ag^+)
	Eau déminéralisé	H_2O	18	Solvant

TABLE 2.1 – Produits utilisés pour la synthèse et leurs caractéristiques

2.4 Manipulations

Avant de commencer les manipulations nous devons commencer par le lavage de notre verrerie avec un détergent pour la désinfecter des impuretés, de la poussière qui peut contaminer les nanoparticules qu'on va synthétiser, est cela se fait comme suit :

- On commence le lavage avec du détergent (savon) puis rinçage avec de l'eau, on frotte bien les parois.
- On lave une deuxième fois avec de l'acide acétique diluer et avec une brosse à dent en frotte bien les parois.
- On rince bien notre verrerie avec de l'eau distillée plusieurs fois pour ne pas laisser de trace de l'acidité.
- On a mis la verrerie dans une étuve à 200 °C pendant 5 minutes pour le séchage. Est voilà notre verrerie est prête à utiliser.

Ainsi, nous passons à la préparation des substrats sur lesquels on va déposer les nanoparticules, on les lavons avec le protocole suivant :

- on les lave avec du détergent puis rinçage avec de l'eau,
- on les mis dans un grand b cher qui contient de l'éthanol le tout dans un bain à ultrason pendant 15 minutes,
- on les rince avec de l'eau distillée,
- on les mis dans un grand b cher qui contient cette fois-ci de l'acétone le tout dans un bain à ultrason pendant 15 minutes,

2.4 Manipulations

- on les rince abondamment avec de l'eau distillée,
- et on les sèche dans l'étuve à 70°C pendant une demi-heure,

Une fois ces étapes terminées on passe à la synthèse.

2.4.1 Synthèse de ZnO

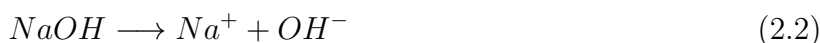
étape 1 :

Dans une fiole de 50 ml, on dissout une masse de Chlorure de Zinc dans 10 ml d'éthanol absolu (solvant). On laisse la solution sous agitation pendant 1 heure, la concentration de la solution obtenue est de 0.04 M. La réaction chimique de cette étape est :



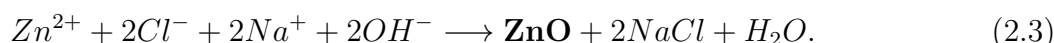
étape 2 :

Dans une fiole de 50 ml, on dissout une masse d'Hydroxide de Sodium dans 10 ml d'éthanol absolu (solvant). On laisse la solution sous agitation pendant 1 heure, la concentration de la solution obtenue est de 0.04 M. La réaction chimique de cette étape est :



étape 3 :

On mélange les deux solution sous agitation pendant 2 heures à température ambiante. La réaction chimique de cette étape menant à la formation des points quantique de ZnO :

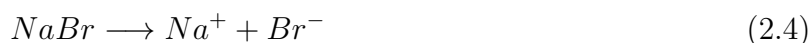


On refait les mêmes étapes une autre fois, on ajoute 1 ml de l'acide oleique a la solution après 1 heure de leurs synthèse, dans le chapitre prochain nous allons voir l'effet de l'ajout de l'acide oleique sur la synthèse des nanoparticules de ZnO.

2.4.2 Synthèse de l'AgBr

étape 1 :

Dans 05 flacons contenant chacun 10 ml d'eau déminéralisé (solvant), on prépare des solutions de Sodium de Brome avec différentes concentrations, est cela sous agitation pendant 1 heure chacune, comme le montre le tableau suivant : la réaction chimique de cette étape est :



2.5 Méthodes de Caractérisations

NaBr	Volume solvant(ml)	masse(g)	concentration(mol/l)
flacon1	10	0.1	0.1
flacon2	10	0.08	0.08
flacon3	10	0.05	0.05
flacon4	10	0.041	0.02
flacon5	10	0.01	0.01

TABLE 2.2 – Préparation des solutions de NaBr avec différentes concentrations

étape 2 :

dans une fiole de 50 ml contenant 10 ml de l'eau déminéralisée on dissout 0.03 g de sulfate d'argent, puis on laisse la solution sous agitation pendant 1 heure. La réaction de cette étape est :



étape 3 :

Pour chaque flacon de l'étape 1, on lui rajoute 1 ml de sulfate d'argent avec une concentration de 0.01M, on les laisse sous agitation pendant 10 minutes chacun, la réaction menant à la formation des nanoparticules de l'AgBr est :



2.5 Méthodes de Caractérisations

Les techniques spectroscopiques permettent de sonder la matière par différentes méthodes pour en déduire des informations sur la structure des molécules qui composent cette matière. Une technique spectroscopique a pour principe d'irradier un corps et de voir quelles sont les conséquences de cette radiation sur ce corps. Selon la technique mise en jeu, on pourra déduire des spectres obtenus des informations à caractère structural et autres.

Les méthodes spectroscopiques permettent de déterminer les caractéristiques géométriques et énergétiques des molécules. Elles sont essentiellement utilisées pour déterminer les structures moléculaires. La spectroscopie résulte de l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et une molécule. L'énergie d'une molécule résulte de quatre contributions : L'énergie des électrons (E_e), l'énergie de translation (E_t), l'énergie de vibration (E_v) et l'énergie de rotation (E_r). Ces énergies sont quantifiées. L'absorption d'une radiation électromagnétique de fréquence ν induit une variation d'énergie de la molécule.

2.5.1 Caractérisation par spectrophotomètre UV-Visible

La technique de spectrophotométrie UV-visible est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, aussi bien qu'une étude structurale des complexes par l'étude des spectres d'absorption.

Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui détermine l'absorption d'une solution pour une longueur d'onde donnée ou pour une plage de longueurs d'ondes judicieusement choisie. Un spectre UV-visible ressemble à celui présenté par la figure(2.2) : une courbe d'absorbance A en fonction de la longueur d'onde.

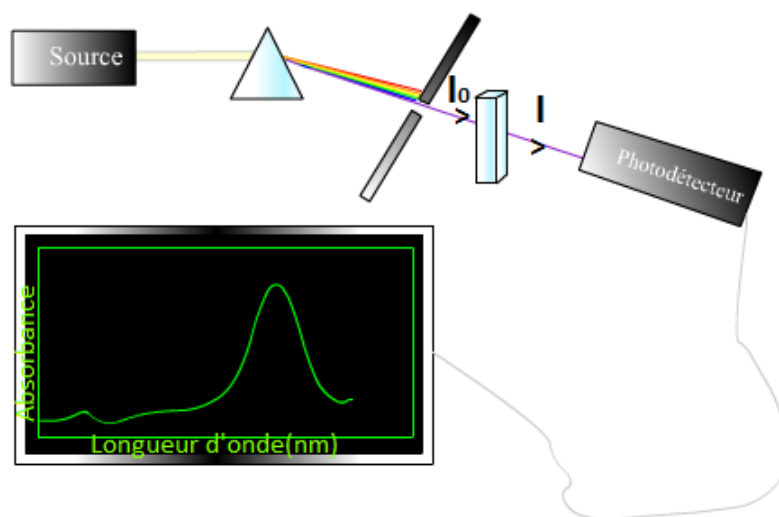


FIGURE 2.2 – . principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Visible.

Le domaine UV s'étale entre 10 et 400 nm mais la plupart des spectroscopes ont comme limites 190 à 400 nm. De plus, ces appareils permettent aussi d'accéder aux longueurs d'ondes visibles, entre 400 et 750 nm.

Avant de rentrer dans les détails, commençons en disant que les deux grandeurs caractéristiques d'une molécule en spectroscopie UV-visible seront sa longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) et son coefficient d'absorption (α) à λ_{max} donné.

Précisons que la λ_{max} correspond à la longueur d'onde la mieux absorbée par la molécule, et α l'aptitude plus ou moins importante à absorber les photons à cette longueur d'onde. Ce qui veut dire que les maximum des pics d'absorption correspondent à des transitions électroniques (quantifiées), passage de l'électron de l'état fondamental à l'état excité, et sont donc caractéristiques de la nature des atomes et de leurs liaisons chimiques.

2.5 Méthodes de Caractérisations

La loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert est une relation qui donne la variation de l'intensité lumineuse en fonction de la distance parcourue dans un milieu transparent (généralement une solution mais peut aussi se faire sur des lames de verre). Lorsque un faisceau de photon d'intensité initiale I_0 traverse une cuve de longueur l (cm) contenant une solution de concentration C (mol.L^{-1}), l'intensité I du faisceau transmis est donné par la relation suivante :

$$I = I_0 \cdot e^{(-\alpha lc)}. \quad (2.7)$$

α ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) est appelé le coefficient molaire d'absorption.

L'intensité lumineuse n'est pas toujours l'information la plus intéressante à traiter, c'est pourquoi on définit la **Transmission (T)**, telle que $T = I/I_0$, souvent exprimée en pourcentage(%). On rencontre aussi l'**absorbance A** définie par :

$$A = \log(I_0/I) = -\log T. \quad \text{ou} \quad A = \alpha.l.c. \quad (2.8)$$

2.5.2 Caractérisation par un spectrophotomètre Infrarouge

La spectroscopie infra-rouge permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques, et les structures dans certaines molécules simples. La spectroscopie IR est une méthode d'emploi courant, laissée un peu de côté ces dernières années au profit de la RMN, qui permet de déterminer avec une grande précision les structures moléculaires.

Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes mais aussi de leur environnement. Pour une fréquence donnée, ces liaisons rentrent en résonance : l'énergie apportée est alors consommée : les molécules absorbent et la transmission diminue. Si on représente sur un graphe l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence, ou plus généralement (pour des questions pratiques) du nombre d'onde (la fréquence divisée par la vitesse de la lumière dans le milieu), on observe des variations.

Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison. Il existe différents types de vibrations :

- les vibrations d'élongation, généralement intenses, vibrations entre deux atomes donnés au cours desquelles la distance interatomique varie selon l'axe de la liaison. La ou, on distingue des vibrations symétrique et asymétrique figure (2.3).
- les vibrations de déformation, vibrations au cours desquelles l'angle formé par deux liaisons contiguës varie. où l'on distingue les déformations dans le plan, hors plan...figure (2.4).

Les énergies utilisées en spectroscopie IR sont moins importantes qu'en spectroscopie UV-visible. Cette énergie ne sert plus à exciter les électrons de valence mais à exciter les différents modes de vibrations des liaisons. Ceci a pour conséquence la déformation ou l'allongement des liaisons. La déformation nécessite moins d'énergie que l'élongation. On trouve en effet les

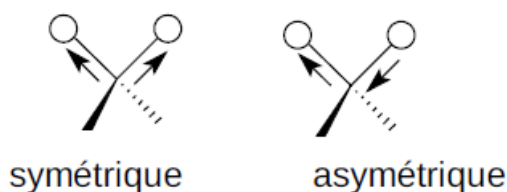


FIGURE 2.3 –

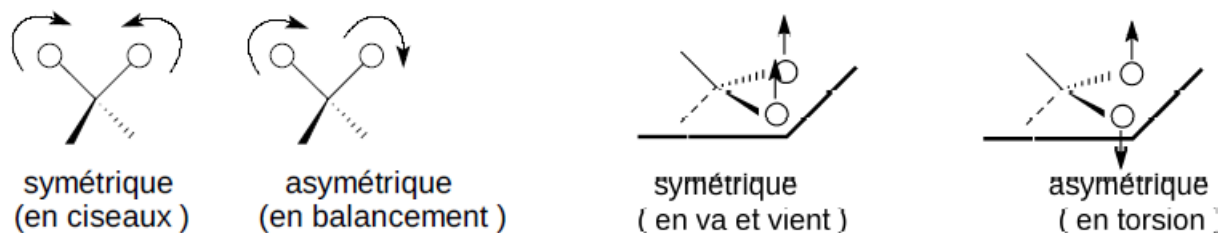


FIGURE 2.4 –

vibrations de déformations pour un nombre d'onde compris entre 600 et 1500 cm^{-1} , tandis que les vibrations d'élongations se trouvent entre 1500 et 4000 cm^{-1} .

Prmis les condition de l'obtention des pics, La mécanique quantique nous montre que seules les transitions vibrationnelles au cours desquelles il y variation du moment dipolaire de la molécule peuvent faire apparaître un pic d'absorption en IR. Une technique complémentaire de la spectroscopie IR, la spectroscopie Raman, peut elle faire apparaître ces pics. On précise que la spectroscopie Raman est basée sur une technique de diffusion ; la diffusion se fait avec échange d'énergie et cette variation d'énergie (quantifiée) est mesurée par un détecteur.

2.5.3 Caractérisation par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique d'identification des structures cristallines. Lorsqu'on irradie la matière avec un faisceau de rayons X, différentes interactions vont se produire. Parmi celle-ci, on notera la diffusion élastique des phonons incidents par les atomes. Or dans un cristal, l'organisation périodique des atomes va conduire à la formation des interférences entre les ondes diffusées par les atomes, on notera donc des maxima d'intensité diffusés dans certaines directions de l'espace alors que dans les autres directions l'intensité diffusée sera faible ou pratiquement nulle, c'est le phénomène de la diffraction.

La diffraction des rayons X peut servir soit à déterminer les caractéristiques cristallographiques d'une phase, soit à identifier une phase présente dans un échantillon en identifiant ses caractéristiques et en les comparant à celle d'une base de données.

Il existe plusieurs techniques expérimentales de diffraction des rayons X, la méthode de LAUE utilisée pour l'analyse des monocristaux et la détermination des structures cristallographiques et la méthode des poudres ou méthode de Debye-Sherrer utilisée sur des polycristaux, princi-

2.5 Méthodes de Caractérisations

palement pour identification des phases.

Le principe de cette seconde méthode est de repérer les angles auxquels sont diffractés les rayons X afin d'identifier les plans cristallographiques responsables de cette diffraction et d'en calculer les distances interréticulaires caractéristiques d'une phase donnée grâce à la formule de Bragg

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (2.9)$$

Pour cela, on enregistre grâce à un détecteur l'intensité des rayons X émis par l'échantillon en fonction de l'angle de déviation (2θ) du faisceau incident (voir Figure(2.5)). La courbe obtenu est caractéristique de l'échantillon.

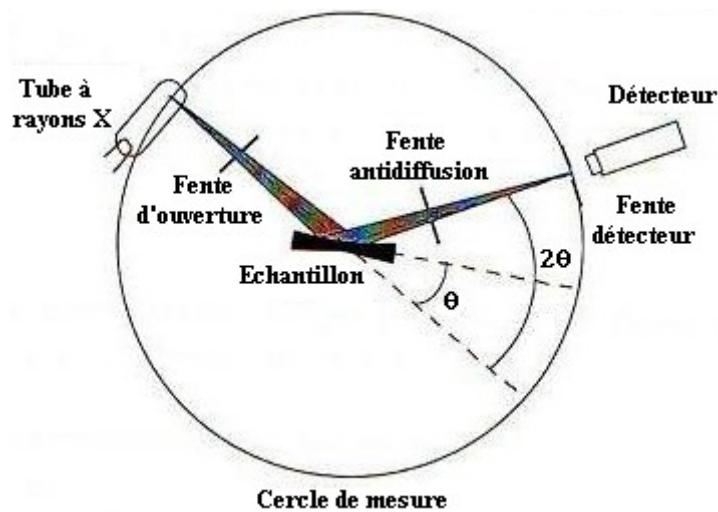


FIGURE 2.5 – Schéma du principe du diffractomètre en mode Bragg-Brentano

La loi de Bragg

Quand un faisceau monochromatique de rayon X tombe sur la surface d'un cristal, il est réfléchi. Mais la réflexion a lieu seulement pour certaines angles d'incidences. Ces valeurs d'angles dépendent de la longueur d'onde du faisceau et des paramètres cristallins du réseau. Un cristal peut être représenté par un ensemble de plans parallèles (Figure(2.6)).

Le faisceau incident est partiellement réfléchi à chacun de ces plans qui agissent comme des miroirs.

Les rayons réfléchis sont collectés simultanément par un détecteur situé assez loin du cristal de sorte que les rayons réfléchis soient pratiquement parallèles.

Ceux-ci interfèrent au détecteur et l'interférence est constructive seulement si la différence de marche (d.d.m) entre deux rayons consécutifs est un multiple de la longueur d'onde λ . Soit

$$ddm = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.10)$$

2.5 Méthodes de Caractérisations

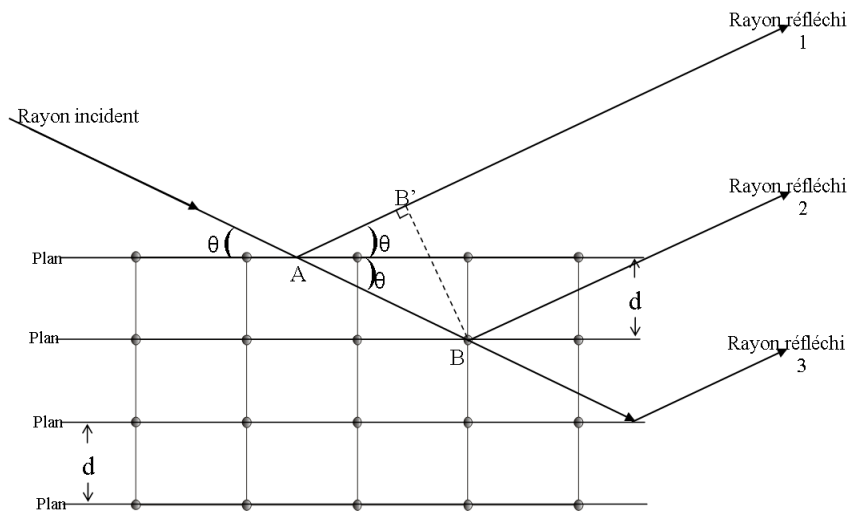


FIGURE 2.6 – Illustration de la diffraction des rayons X (relation de Bragg)

La ddm entre les rayons réfléchis 1 et 2 est

$$ddm = AB - AB' \quad (2.11)$$

Sachant que l'angle d'incidence = angle de réflexion on a :

$$AB' = AB \cos 2\theta \text{ et } ddm = AB(1 - \cos 2\theta) \quad (2.12)$$

Si d désigne la distance entre les plans, il découle de la figure que

$$AB = \frac{d}{\sin \theta} \text{ et } ddm = d \left(\frac{1 - \cos 2\theta}{\sin \theta} \right) \quad (2.13)$$

Or $\cos 2\theta = 1 - 2 \sin^2 \theta \Rightarrow ddm = 2d \sin \theta$

Les conditions pour avoir des interférences constructives est donc

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.14)$$

C'est cette relation (2.14) qui exprime la loi de Bragg.

Diffraction à rayons X

Les propriétés structurales des points quantique de ZnO et de l'AgBr ont été déduites à partir des spectres de diffraction des rayons X aux grands angles. Les échantillons ont été caractérisés par un diffractomètre de type PANalytical X'Pert Pro (Fig.2.7) utilisant un rayonnement X monochromatique produit par un générateur à anticathode en cuivre (Cu). Un filtre ou un monochromateur est utilisé pour sélectionner la raie K_α du Cu à 40 mA et 40 KV, de longueur

2.5 Méthodes de Caractérisations

d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. On utilise le diffractomètre Bragg-Brentano (Figure(2.5)).

Cette technique non destructive et très performante, elle va nous permettre de déterminer la structure cristalline, le paramètre de maille et la taille des grains de nos nanoparticules déposé sur le verre.

Nous avons réalisé nos études sur une gamme de 2θ suffisante pour l'identification des principaux pics des points quantique de ZnO et d'AgBr. Les spectres de rayons X obtenus ont été simulés (identifiés) à l'aide du logiciel X'Pert HighScore qui contient la base de données PDF-2 (fiche ASTM, JCPDS des élément chimique), il identifie les pics et donne des informations sur les angles 2θ , les intensités I des pics, FWHM (la largeur à mi-hauteur des pics), les indices de miller (hkl), la nature de la maille élémentaire, les différents paramètres de maille (a, b, c), le groupe du matériau,... La fiabilité de la fiche ASTM (Quality) et la référence bibliographique qui permet d'obtenir ces données, sont également des informations très importantes.



FIGURE 2.7 – Diffractomètre Theta-Theta PANalytical X'Pert Pro

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons donner un bref aperçu sur la méthode de synthèse, les produits et matériels utilisés, ainsi que les techniques de caractérisations (UV-Visible, Infrarouge, Diffraction des rayons X) avec leurs principe de fonctionnement, réalisés dans notre travail pour la synthetèse et la caractérisation des nanoparticules semi-conductrices de ZnO et de l'AgBr.

Résultats et Discussion

Introduction

Dans ce chapitre nous allons étudier les propriétés optiques, structurales et vibrationnelles des nanoparticules (QDs) de ZnO et de l'AgBr synthétisés en solutions aqueuses. Ainsi, nous allons voir l'influence de l'ajout des ligands sur les propriétés optiques des nanoparticules de ZnO et l'effet de la concentration sur la formation des nanoparticules de l'AgBr.

3.1 Étude des propriétés des nanoparticules de ZnO

3.1.1 Propriétés structurales

Le spectre de DRX des QDs de ZnO déposé sur le verre en absence des ligands est représenté dans la figure(3.1). On constate dans le diffractogramme des pics attribués respectivement aux positions (2θ) :31.82°, 34.467°, 36.191°, 47,569° et 56.78°. Correspondant aux plans interreticulaires (100), (002), (101), (102) et (110). Cela correspond a la structure hexagonale de ZnO de groupe d'espace P63mc de paramètre de mailles représentées dans le tableau (3.2),(Fiche ASTM N° : (00-003-0888)).

a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$
3.2489	3.2489	5.2062	90	90	120

TABLE 3.1 – Paramètres de maille de la structure Hexagonale de ZnO.

Pour déterminer la taille des cristallites à partir de spectre de DRX, nous avons utilisé la formule de Scherrer donnée par l'équation (3.1), Le calcul fait sur les QDs de ZnO déposées sur le verre en absence des ligands, est à titre indicatif, les résultats des calculs ne sont pas exactes, cela est dû à l'existence d'une large bonde de diffusion sur le substrat en verre (diffusion du verre), ainsi qu'aux erreurs dans le calcul de la mi-hauteurs des pics.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (3.1)$$

3.1 Étude des propriétés des nanoparticules de ZnO

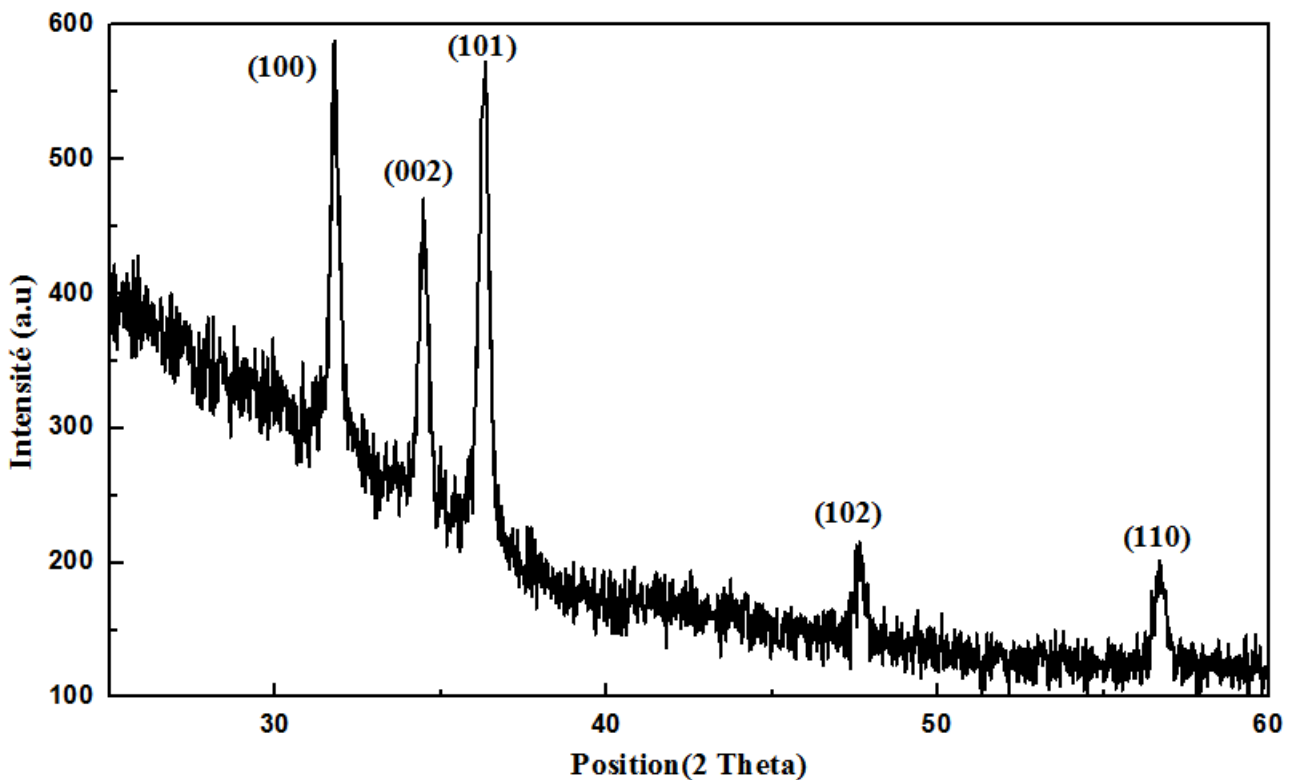


FIGURE 3.1 – Spectre de DRX des QDs de ZnO.

Tel que : $K=0.90$ facteur de polarisation, $\lambda=1.54060(\text{\AA})$ longueur d'onde des rayons X, β l'intensité a mi-hauteur (FWHM) et θ est l'angle de diffraction.

La taille moyenne des cristallites est obtenue à partir du pic de diffraction le plus intense, comme étant rapporté sur le tableau suivant :

Pics	Position(2θ)($^{\circ}$)	(FWHM)(rad)	Diameter(nm)
(101)	36.3492	0.2676	31.2

TABLE 3.2 – Taille moyenne des cristallites de ZnO déposé sur le verre avec la méthode de Scherrer.

La taille moyenne des nanoparticules est estimée à 31 nm à partir de spectre de DRX le plus intense calculé avec la méthode de Scherrer.

3.1.2 Propriétés optiques

L'analyse par spectrophotomètre UV-Visible de la solution dans des cuves en quartz contenant les nanoparticules formées après le mélange des précurseurs montre la formation d'une bande large dans la gamme ultraviolette. Cette bande correspond à celle des nanoparticules de ZnO absorbant à des longueurs d'onde inférieures à 350 nm, figure(3.2).

3.1 Étude des propriétés des nanoparticules de ZnO

Le spectre d'absorption obtenu dans la gamme de 200-800 nm est représenté dans la figure(3.2). il illustre bien l'existence d'une bande centrée autour de 320 nm, ce qui est dû a une forte absorption des QDs de ZnO à cette longueur d'onde. Elle traduit la première transition électronique, indiquant ainsi le gap optique de ce semiconducteur. Le gap optique est calculée par la méthode de **Tauc**.

$$\alpha h\nu = \beta(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3.2)$$

Tel que α est le coefficient d'absorption, h la constante de Planck, ν la fréquence du photon incident, β une constante et E_g est le gap optique. La figure(3.3) représente la méthode de tauc graphique pour le calcul du gap $[(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)]$ pour les QDs de ZnO, le gap issue de cette méthode vaut : **3.80 eV** supérieur à celui du massif (3.37 eV). cela est dû au confinement quantique de taille des porteurs de charges dans l'espace très réduit des QDs de ZnO (dimensions nanométriques). Le décalage du gap vers les grandes énergies, $\delta E_g = E_g^{nano} - E_g^{massif}$ est estimé à $\delta E_g = 0.43eV$.

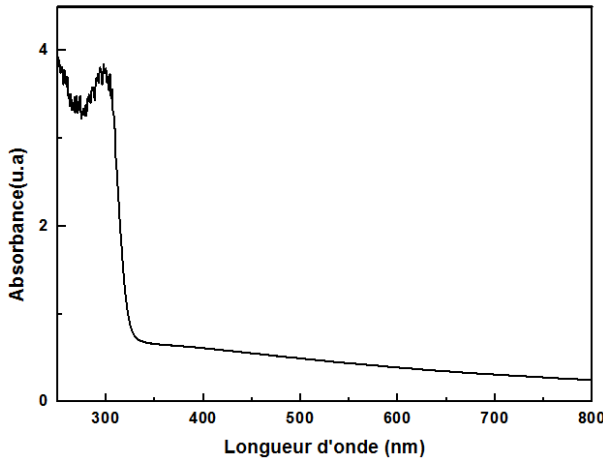


FIGURE 3.2 – Spectre d'absorption des QDs de ZnO

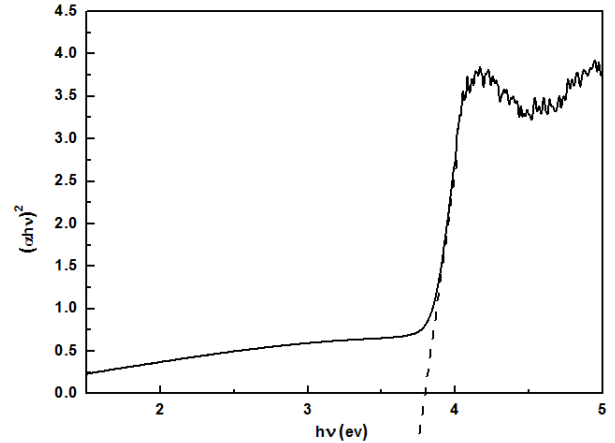


FIGURE 3.3 – Méthode de Tauc's plot pour les QDs de ZnO

La taille des QDs de ZnO synthétisées est estimée par le modèle d'une particule dans une boîte quantique à 3 dimensions (l'équation de BRUS), on considère que les QDs ont une morphologie sphérique.

$$E_{bg}^{nano} = E_{bg}^{massif} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \left(\frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R} \right) \quad (3.3)$$

En utilisant les différentes constantes de ZnO obtenues dans la littérature[39] :Gap de ZnO massif $E_{bg}^{massif} = 3.37$ eV, $m_e^* = 0.25m_e$, $m_h^* = 0.45m_e$, la constante diélectrique $\epsilon = 3.7$ et permittivité du vide $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ (F/m). Leur rayon moyen est estimé à **R=1.67 nm** et leur taille moyennes est estimée à **D=3.34 nm**.

3.1 Étude des propriétés des nanoparticules de ZnO

Effet de l'ajout des ligands sur les propriétés optiques de ZnO

La figure(3.4) représente le spectre d'absorption des QDs de ZnO en présence des ligands comme stabilisant (acide oléique(R-X)). On remarque bien l'existence d'une bande autour de 290 nm, cela se traduit par la formations des nanoparticules de très petite taille dans la solution.

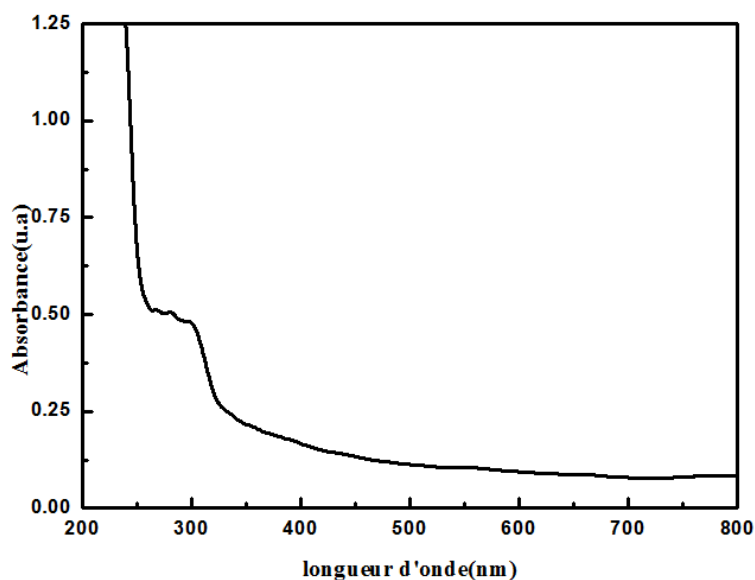


FIGURE 3.4 – Spectre d'absorption des QDs de ZnO en présence des ligands

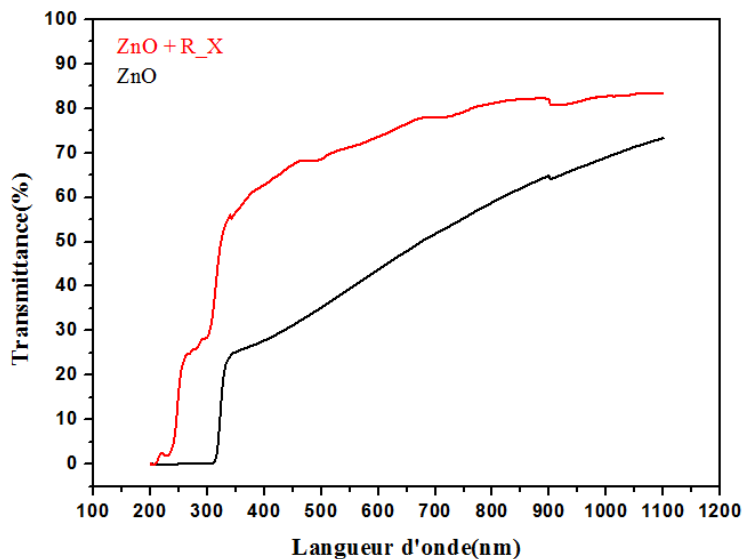


FIGURE 3.5 – Spectres de transmission des QDs de ZnO en absence et en présence des ligands

Nous avons estimé, à partir des spectres de transmission comme le montre la figure(3.5), le gap optique des QDs de ZnO synthétisées en présence et en absence des ligands. Le gap

3.1 Étude des propriétés des nanoparticules de ZnO

optique correspond au maximum de la dérivée première de la transmission par rapport à la longueur d'onde ($\frac{dT}{d\lambda}$). Les spectres correspondant sont présentés sur la figure(3.6). Le tableau donne l'évolution du gap optique des QDs de ZnO en solution en présence et en absence des ligands après une heure de leur synthèse, ainsi que la taille moyenne.

QDs	ZnO pur	ZnO+R-X
Gap optique(ev)	3.80	3.94
Rayon des QDs(nm)	1.67	1.52
Diamètre des QDs(taille (nm))	3.34	3.04

TABLE 3.3 – Variations du gap et la taille des QDs en présence et en absence des ligands après une heure de leur synthèse.

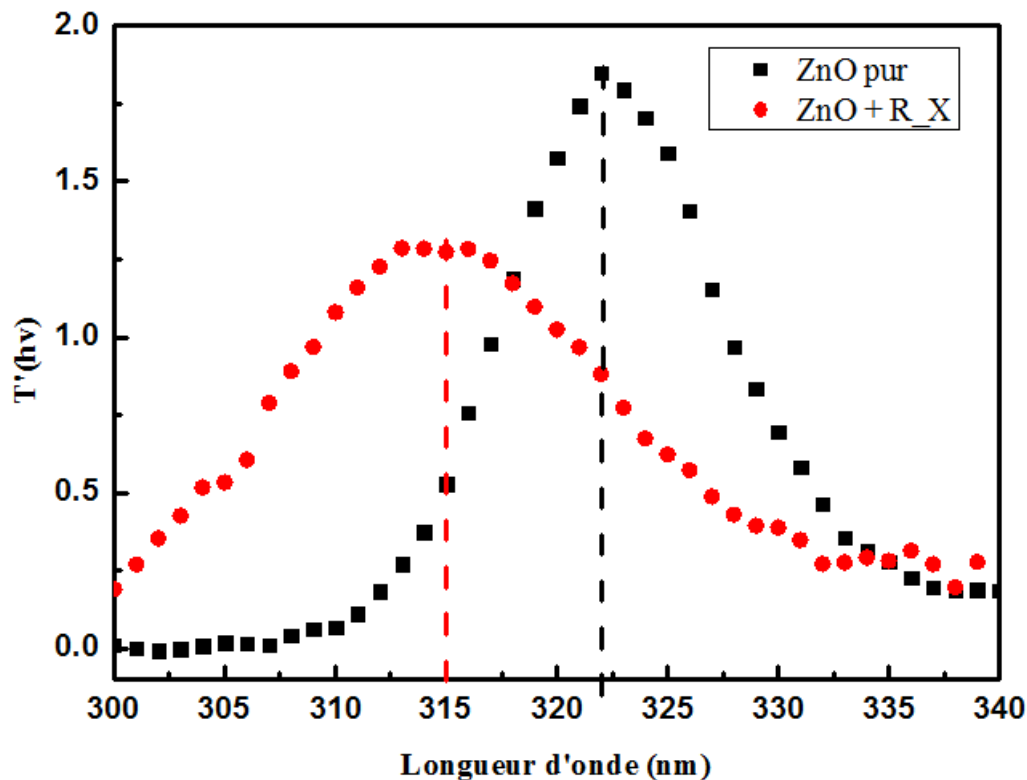


FIGURE 3.6 – Gap des QDs de ZnO en absence et en présence des ligands

On remarque bien dans le tableau(3.3), l'augmentation du gap des QDs après ajout des ligands et la diminution de la taille. Le déplacement du gap optique vers les grandes énergies après ajout des ligands comme stabilisant (matériaux de recouvrements), se traduit par le fait que les ligands occupent les sites de croissance à la surfaces des QDs de ZnO, jouant ainsi le rôle d'une barrière de diffusion entre les QDs est la solution, permettant ainsi la stabilisations des QDs a des tailles très faibles. Cela nous a permis d'observer l'effet quantique de taille qui se traduit par l'augmentation du gap en fonction de la diminution de la taille.

3.1 Étude des propriétés des nanoparticules de ZnO

La figure(3.7), décrit l'influence de la diminution de la taille du solide (ZnO) sur les propriétés électronique et optiques du matériau, dans le cas des points points quantiques (QDs), le confinement des porteurs de charges se traduit par un déplacement des transitions électroniques vers les grandes énergies (l'évolution du gap en fonction de la diminution de la taille). Lorsque la taille est de même ordre de grandeur que le rayon de Bohr de l'exciton (6 nm pour le ZnO), ainsi les propriétés de ces nano-objets deviennent intermédiaires entre celles d'un atome isolé, niveaux d'énergie discrets et celles d'un solide massif, où les niveaux se recouvrent en bandes d'énergie, justifiant l'appellation d'atomes artificiels. En particulier, le confinement quantique entraîne une augmentation de la différence d'énergie entre le dernier niveau occupé et le premier niveau vide (le gap). Cette ouverture du gap a un effet considérable sur les propriétés optiques et électroniques.L'équation (3.3) permet d'évaluer le gap E_{bg} pour des nanocristaux de différents semi-conducteurs à partir des paramètres du solide massif comme le montre la figure (3.7).

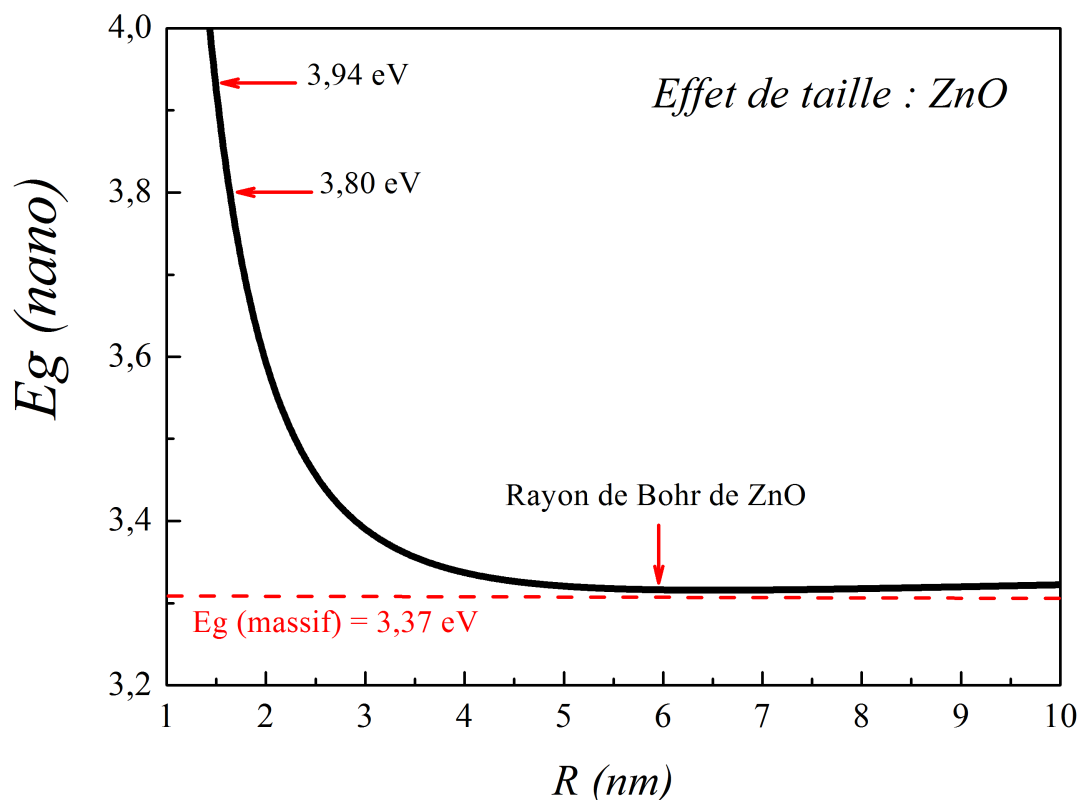


FIGURE 3.7 – Graphe représentant l'effet de taille dans les QDs de ZnO.

3.1 Étude des propriétés des nanoparticules de ZnO

3.1.3 Les propriétés vibrationnelles

La mesure par FTIR a été réalisée pour vérifier la formation des liaisons chimiques $Zn \leftrightarrow O$ qui correspond à la structure hexagonale de la phase wurtzite. La mesure effectuée sur les QDs de ZnO déposé sur le verre après l'avoir pris comme référence une ligne de base de substrat en verre, nous a révélé l'existence des pics intenses dû aux vibrations des différentes liaisons chimiques existantes dans notre échantillon comme le montre la figure(3.8). On voit clairement une bande centrée à 437 cm^{-1} associée aux vibrations Zn-O de structure hexagonale, ainsi une bande à 505 cm^{-1} associée aux défauts existants dans le ZnO suite au déficit d'oxygène[40, 41]. On remarque aussi une bande à 780 cm^{-1} associée aux vibrations des liaisons chimiques Si-O-Si du substrat en verre[42].

Ainsi ; On remarque bien l'existence d'autres bandes centrées à 492, 616, 687, 747 et 930 cm^{-1} associées aux différents modes de vibration des QDs de ZnO comme rapportées dans la littérature[43].

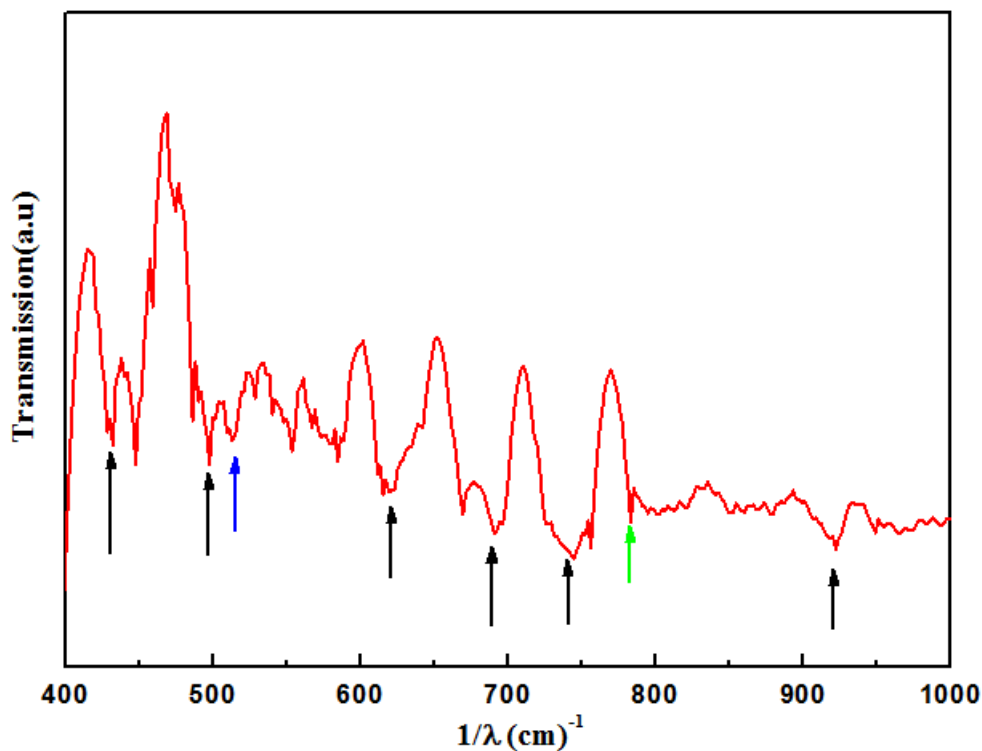


FIGURE 3.8 – Spectre FTIR des QDs de ZnO.

3.2 Étude des propriétés des nanoparticules d'AgBr

3.2.1 Propriétés structurales

Le spectre de DRX des QDs d'AgBr déposé sur le verre est représenté dans la figure(3.9). On constate dans le diffractogramme des pics attribués aux positions (2θ) :26.725°, 30.91°, 44.347° et 50.048°, correspondant aux plans interréticulaires (111), (200), (220) et (222). Cela correspond a la structure cubique d'AgBr de groupe d'espace Fm3m de paramètres de maille représentés dans le tableau(3.4),(Fiche ASTM N° : (00-006-0438)) : Le pics correspondant aux positions de ($2\theta=29.55^\circ$, 30.368° et $44,903^\circ$) sont dû respectivement à la diffraction de plan (110) de sodium massif(Na) de phase cubique et de groupe d'espace Im3m : (Fiche ASTM N° : (00-001-0850)), et aux plans(102), (202) de sulfate d'argent (Ag_2SO_4) de phase hexagonale de groupe d'espace P63mc (Fiche ASTM N° : (00-029-1442)), formés suite à l'évaporation du solvant.

a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$
5.7745	5.7745	5.7745	90	90	90

TABLE 3.4 – Paramètres de maille de la structure cubique d'AgBr.

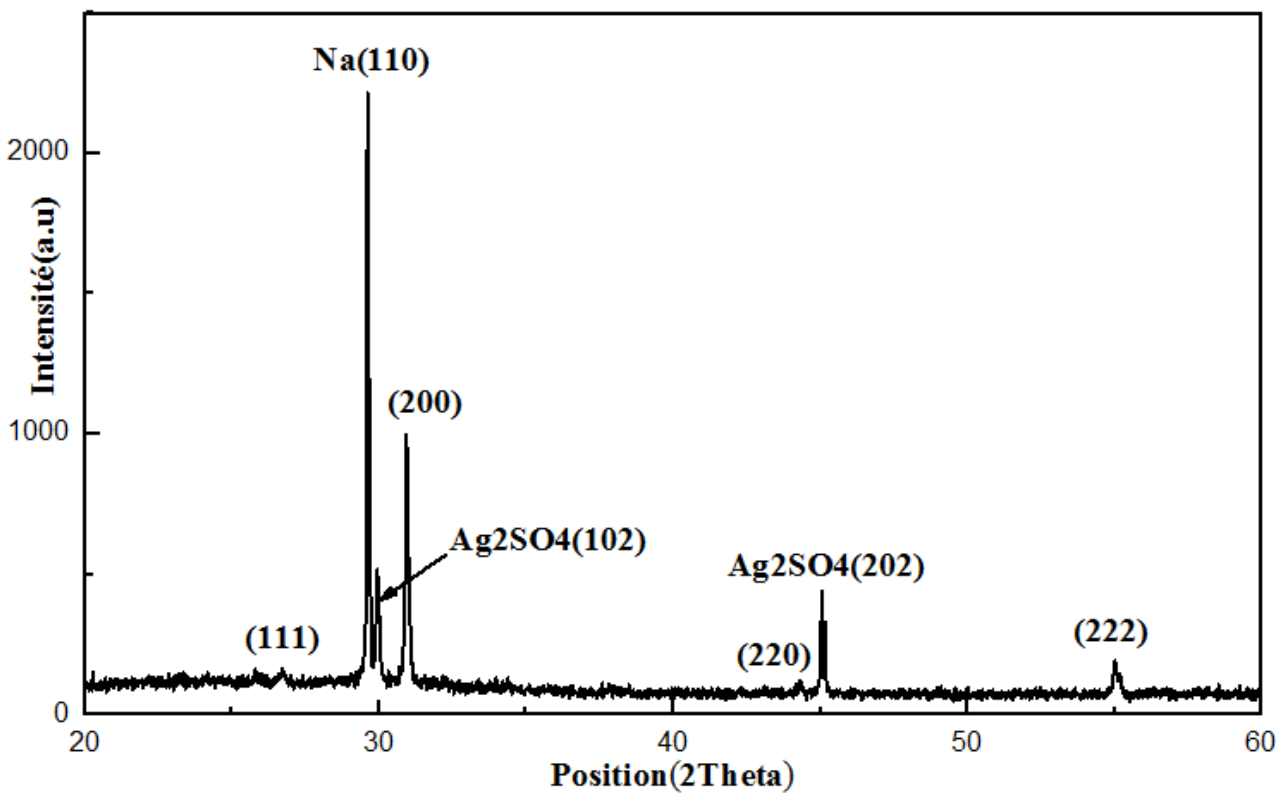


FIGURE 3.9 – Spectre de DRX des QDs d'AgBr déposées sur le verre.

3.2 Étude des propriétés des nanoparticules d'AgBr

La taille des cristallites est estimée à partir des pics de la DRX des QDs d'AgBr déposés sur le verre, nous avons utilisé la formule de Scherrer donnée avec les mêmes paramètres pour le calcul des tailles des cristallites de ZnO, les tailles des QDs d'AgBr sont représentées dans le tableau(3.5).

Pics	Position (2θ)($^\circ$)	(FWHM)(rad)	Diamètre(nm)
(111)	26.725	0.4	20.4

TABLE 3.5 – Taille moyenne des QDs d'AgBr déposés sur le verre calculée par la méthode de Scherrer.

La taille moyenne des nanoparticules est estimée à 20.4 nm à partir de spectre de DRX le plus intense calculé avec la méthode de Scherrer.

3.2.2 Propriétés optiques

La formation des QDs d'AgBr est alors confirmée par l'analyse avec un spectrophotomètre UV-visible, la figure(3.10) représente les spectres d'absorption des différentes solutions avec différentes concentrations. On voit clairement l'existence des bandes aux environs de 300 nm pour les solutions avec des concentrations 0.08, 0.02 et 0.01 M et l'inexistence de bande d'absorption pour la solution avec une concentration de 0.1M. La concentration joue un rôle très essentiel pour la formation des QDs d'AgBr, plus la concentration des solutions devient faible plus le milieu favorise la formation des QDs d'AgBr de faible taille.

La figure(3.11) représente les spectres de transmission des différentes solutions avec différentes concentrations. On remarque bien une transmission proche de 0(%) pour les concentrations de 0.05, 0.02 et 0.01 M, ce qui est dû à une forte absorption des solutions dans cette gamme de longueur d'onde (250-320 nm) indiquant ainsi la formation des QDs de l'AgBr, une transmission proche de 15(%) dans la même gamme pour la solution de 0.08 M indiquant aussi le début de la formation des QDs. À partir des spectres de transmission représentés dans la figure(3.11), on a estimé le gap des différents QDs d'AgBr, comme nous l'avons déjà vu dans l'estimation du gap des QDs de ZnO, le gap optique correspond au maximum de la dérivée première des spectres de transmissions en fonction de la longueur d'onde, comme il a été représenté dans la figure(3.12), La taille est estimée ainsi par la relation de BRUS(3.3), en utilisant les différentes constantes de l'AgBr obtenues de la littérature[17] : Étant donné que nous avons synthétisé ces QDs à température ambiante $E_{bg}^{massif}=2.45$ eV, $m_e^*=0.215m_e$, $m_h^*=1.25m_e$, la constante diélectrique $\epsilon=4.6$ et la Permittivité du vide $\epsilon_0= 8.85 \cdot 10^{-12}$ (F/m).

3.2 Étude des propriétés des nanoparticules d'AgBr

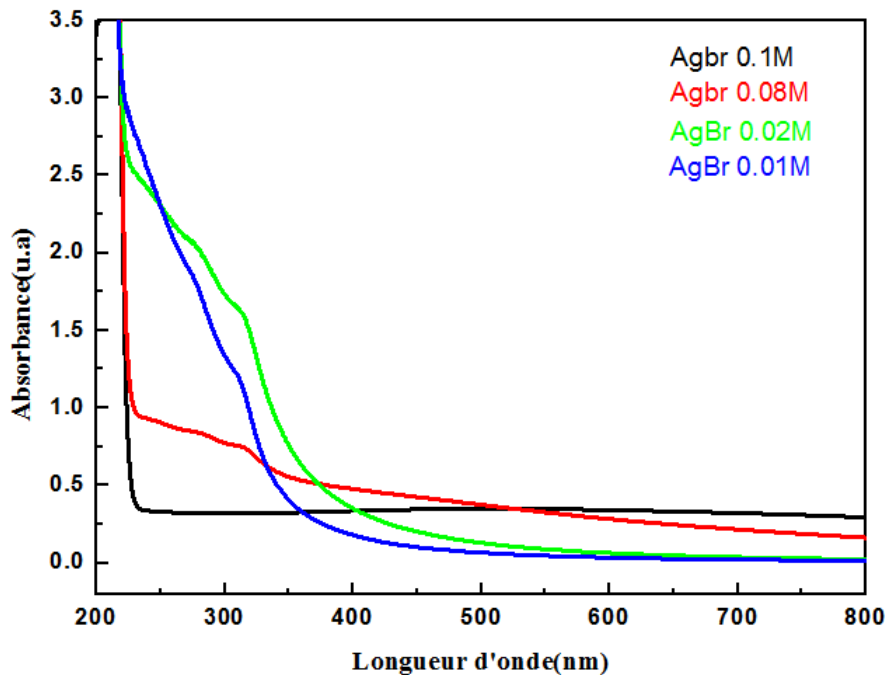


FIGURE 3.10 – Spectres d'absorptions des QDs d'AgBr en fonction des différentes concentrations des sols.

QDs	Gap(ev)	Rayon(nm)	Taille(nm)
AgBr 0.08M	3.81	1.091	2.18
AgBr 0.05M	3.46	1.23	2.47
AgBr 0.02M	3.75	1.10	2.20
AgBr 0.01M	3.37	1.20	2.40

TABLE 3.6 – Variations du gap et la tailles des QDs d'AgBr en fonctions de la concentration des solutions.

La figure (3.13), représente la variation du gap des QDs d'AgBr synthétisés en fonction de leurs tailles (Rayons). On constate que lors de la diminution de taille (diminution de nombre d'atomes) de ces nano-objets (leurs tailles est comparables ou inférieures à leur rayon de Bohr excitonique = 2.5nm[44]), ce qui induit une discrétisation de leurs niveaux d'énergie accompagné d'une évolution du gap et d'un changement des propriétés optiques et électroniques. ce changement de ces propriétés physiques résulte de l'effet de confinement des porteurs de charges suivant les trois directions spatiales. ce confinement est dit confinement quantique fort, si la taille des QDs est inférieure au rayon de Bohr caractéristique et lorsque elle est comparable a son rayon de Bohr le confinement est dit faible.

3.2 Étude des propriétés des nanoparticules d'AgBr

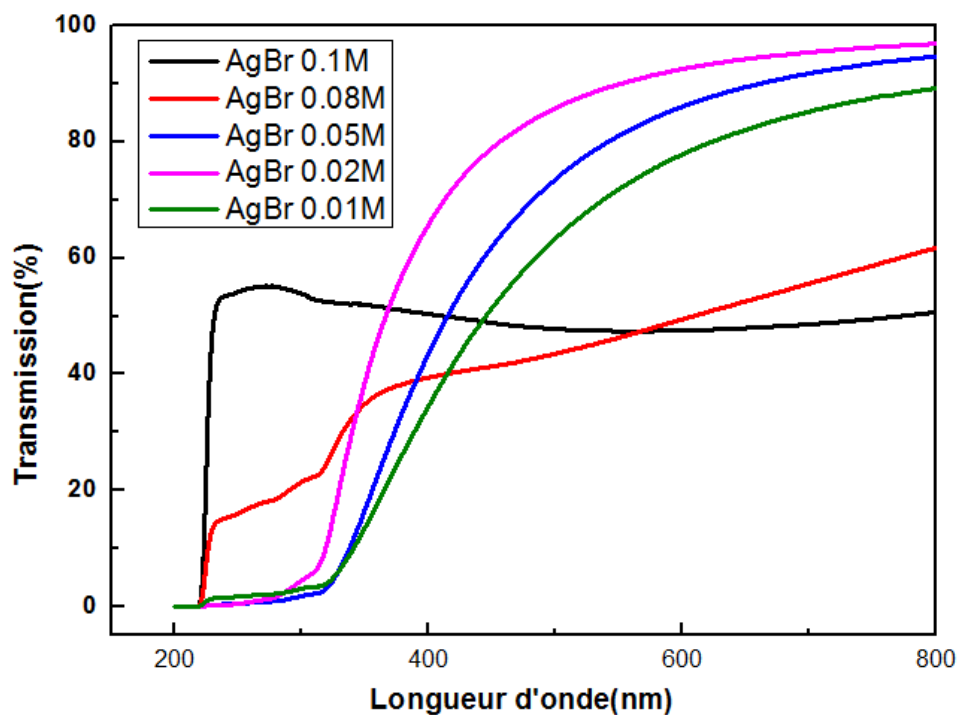


FIGURE 3.11 – Spectres de transmission des QDs d'AgBr.

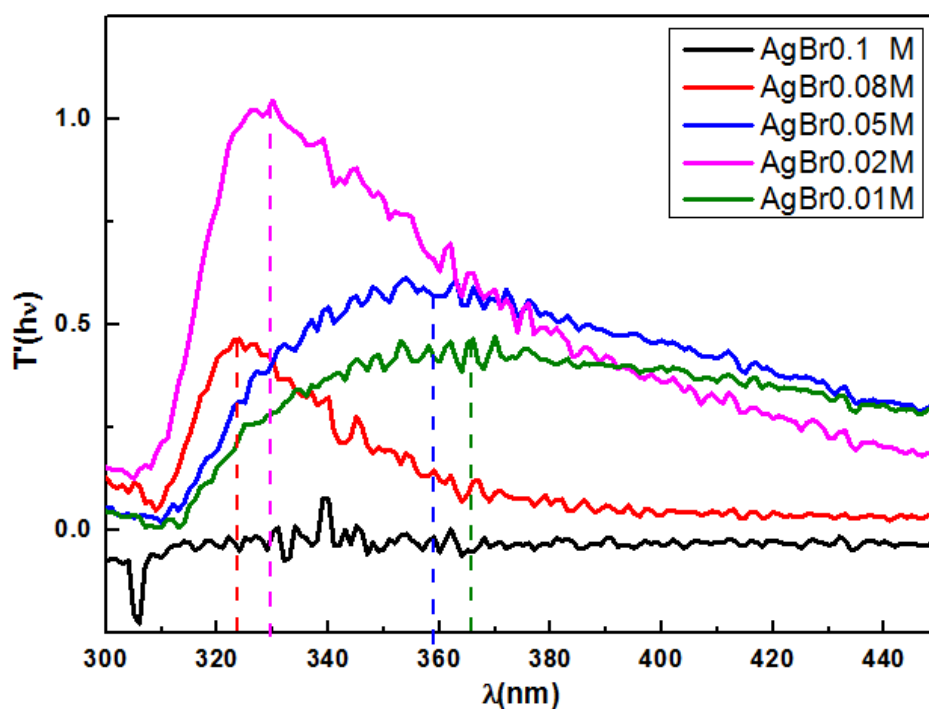


FIGURE 3.12 – Gap des QDs d'AgBr en fonction des différentes concentrations des sols.

3.2 Étude des propriétés des nanoparticules d'AgBr

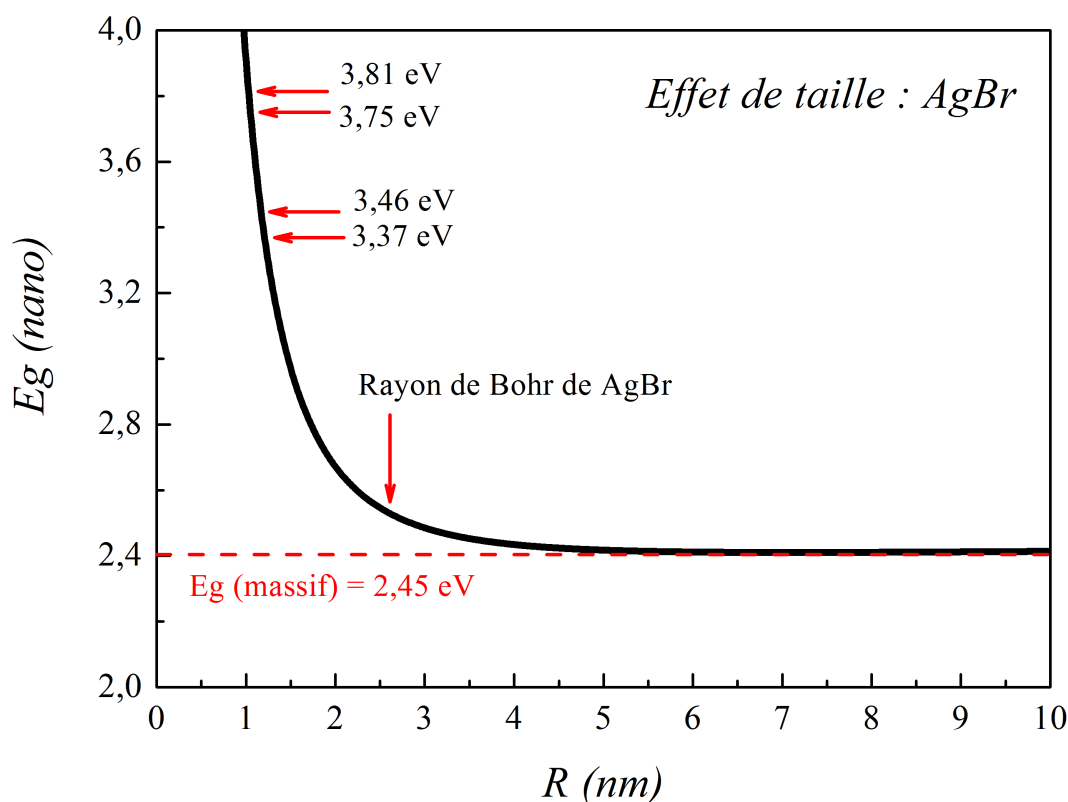


FIGURE 3.13 – graphe représentant l'effet de taille dans les QDs de l'AgBr.

3.2.3 Propriétés vibrationnelles

La mesure par FTIR a été réalisée pour voir la structure de bande vibrationnelle des QDs d'AgBr, ainsi que pour vérifier la formation des liaisons Chimiques $Ag \leftrightarrow Br$ qui correspond à la structure cubique. La mesure effectuée sur les QDs de l'AgBr déposé sur le verre après avoir pris comme référence une ligne de base de ce substrat en verre, cette analyse nous a permis de voir l'existence des pics intenses attribués aux vibrations des différentes modes des liaisons chimiques existentes dans notre échantillon comme le montre la figure(3.14). On voit clairement une bande centré a 471, 591, 670 et 858,88 cm^{-1} associée aux différentes modes de vibrations AgBr de structure cubique[45]. On remarque aussi une bande a 780 cm^{-1} associée aux vibrations des liaisons chimiques Si-O-Si du substrat en verre[42].

3.2 Étude des propriétés des nanoparticules d'AgBr

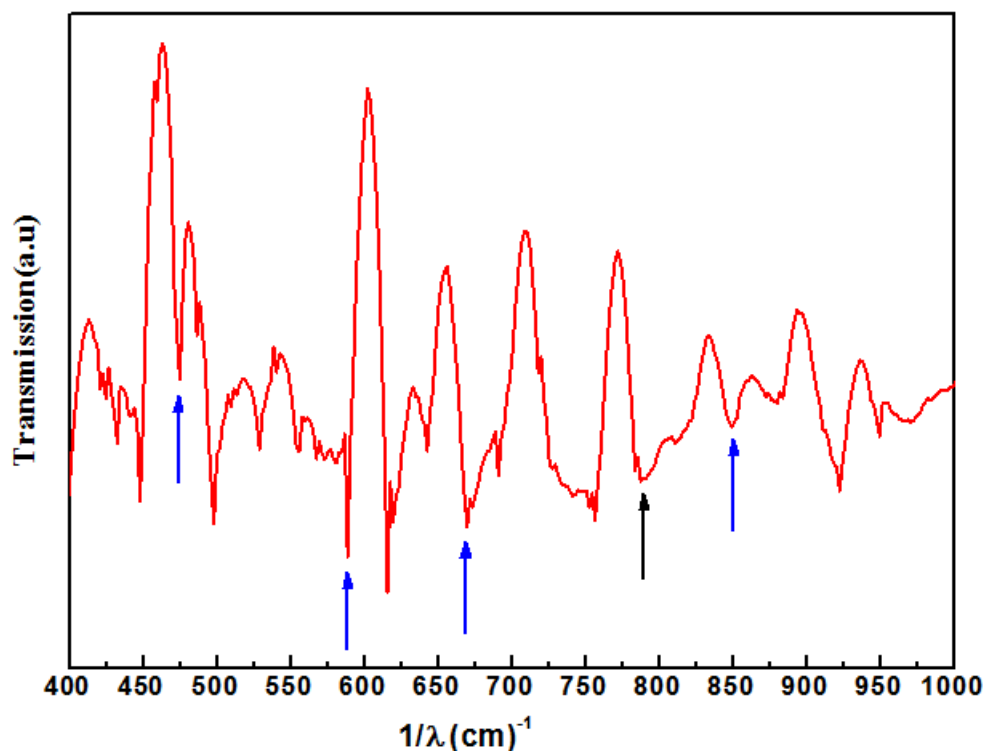


FIGURE 3.14 – Spectre FTIR des QDs d'AgBr.

Conclusion

Le présent chapitre rassemble les résultats concernant la caractérisation optique, structurale et vibrationnelle des QDs de ZnO et d'AgBr semi-conductrices, cela nous a permis d'estimer la taille et le gap des différentes QDs, ainsi que l'observation de l'effet quantique de taille spectaculaire dans les différentes QDs qui est dû essentiellement à l'effet de confinement quantique. Ainsi nous avons remarqué que la non correspondance des tilles de ces nanoparticules avec les différentes techniques d'analyse est dû à plusieurs facteurs comme la mauvaise enregistrement du spectre de DRX, ainsi que l'agrégation des QDs lors du dépôt.

Conclusion générale et perspectives

Le travail présenté dans ce mémoire concerne la synthèse de particules de ZnO et de l'AgBr à l'échelle nanométrique. L'objectif principal de ce travail était d'explorer les possibilités offertes pour synthétiser en solution colloïdale et caractériser des nanoparticules de semi-conductrices de ZnO et AgBr ainsi d'étudier leurs propriétés optiques, structurales et vibrationnelles.

Dans un premier temps nous avons synthétisé les nanoparticules (QDs) de ZnO et AgBr en solution à partir d'un sel de oxyde de zinc en présence des ligands, et de Broumure d'argent . Les spectres d'absorption des nanoparticules de ZnO et AgBr formées présentent un effet quantique de taille. En effet un déplacement de spectre vers le bleu a été observé.

Dans une deuxième partie nous nous sommes intéressé à l'influence des facteurs tels que l'ajout des ligands (surfactant) sur la taille des nanoparticules de ZnO et la concentration sur la formation des nanoparticules de l'AgBr, et en général sur les différentes propriétés de ces nanoparticules. Nous avons montré la variation de la taille des nanoparticules de ZnO avant et après l'ajout des ligands, nous avons obtenu des nanoparticules de taille de 3.34 nm pour le ZnO pur et une taille de 3.04 après l'ajout des ligands est cela après une heure de leurs synthèse. La formation des nanoparticules de l'AgBr avec des concentrations différentes des sols nous a permis de voir de très petites taille d'environ 2.20 nm pour des concentration de 0.08 et 0.02 M, et de 2.40 nm pour des concentrations de 0.05 et 0.01M.

l'analyse par spectrophotomètre UV-visible nous a permis d'observer les propriétés optiques des QDs synthétisé. Cette analyse montre que le ZnO et de l'AgBr absorbent dans la gamme des longueurs d'ondes ultraviolet aux environs de 300 nm qui correspond a des valeurs du gap supérieur qu'a l'état massif de ces matériaux en question.

L'estimation de la taille de ces QDs à partir des propriétés optiques et l'études de la variations de leurs gap en fonction de leurs rayons en se basant sur le modèle de BRUS en remplaçant par des différentes paramètres de ces matériaux à l'état massif, nous a permis de voir l'effet spectaculaire de taille, qui est iduit par l'effet quantique de charge lorsque les rayons de ces nanoparticules est comparable ou inférieur a leurs rayon de Bohr.

L'analyse par la DRX nous a permis de voir la structure des QDs synthétiser, telle que le ZnO est de structure hexagonale et l'AgBr de structure cubique, ainisi les différents paramètres de maille et l'estimation de la taille a partir des pics de diffraction par la relation de scherrer.

L'analyse avec un spectrophotomètre infrarouge nous a permis de voir aussi les différentes bandes de vibrations des différentes modes de liaisons chimiques Zn-O et Ag-Br dû à la formation des QDs de ZnO et de l'AgBr.

Par ailleurs, les propriétés des particules de ZnO et de l'AgBr synthétisées dans ce travail (absorption aux faibles longueurs d'onde) leurs confèrent une place de choix pour des applications très recherchées, telles que l'optoélectronique, la photographie.

Perspectives

Pour conclure, nos études ont montré le potentiel de l'ajout des ligands en tant que matériaux de recouvrement (stabilisants). Les propriétés optiques des échantillons dépendent de nombreux paramètres contrôlables lors de leur synthèse. L'utilisation de l'acide oleique s'est révélé intéressant lorsque celui-ci était associé à la solution lors de la synthèse de ZnO. Dans ce cadre, pour voir l'effet des ligands de nouvelles associations pourraient être envisagées. Incorporations d'autres ligands, plus précisément le PVA lors de la synthèse de l'AgBr. Un travail complémentaire pourrait être envisagé pour atteindre des caractéristiques plus performantes.

L'autre aspect est d'étudier l'effet des paramètres expérimentales, le PH et la concentration de la solution, bien que nous ne le citons pas dans ce manuscrit une étude préliminaire qu'on a faite sur la synthèse des nanoparticules de l'AgBr montre que la concentration joue un rôle extrêmement important, il serait intéressant de voir le comportement des propriétés étudiés dans ce travail a des concentration légèrement plus faibles notamment sur la taille des cristallites.

Ainsi ; l'utilisation de la photoluminescence et l'analyse par MET à haute résolution serait intéressante pour voir le déplacement de la bande d'emission et la morphologie des nanoparticules synthétisées en présence et en absence des ligands.

Un autre point qui serait utile d'investir c'est de faire des dépôts sur un substrats transparent afin de pouvoir étudier d'une façon plus propre et approfondie la structure des bandes vibrationnelles dans toute la gamme infrarouge (4000 cm^{-1} à 100 cm^{-1}).

Bibliographie

- [1] Mathieu Goutayer. *Thèse : Nano-émulsions pour la vectorisation d'agents thérapeutiques ou diagnostiques ; étude de la biodistribution par imagerie de fluorescence in vivo*. UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE, 2008.
- [2] Da-Peng Liu, Guo-Dong Li, Yan Su, and Jie-Sheng Chen. Highly luminescent zno nanocrystals stabilized by ionic-liquid components. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(44) :7370–7373, 2006.
- [3] YL Wu, AIY Tok, FYC Boey, XT Zeng, and XH Zhang. Surface modification of zno nanocrystals. *Applied Surface Science*, 253(12) :5473–5479, 2007.
- [4] Jun Zhou, Ning Sheng Xu, and Zhong L Wang. Dissolving behavior and stability of zno wires in biofluids : a study on biodegradability and biocompatibility of zno nanostructures. *Advanced Materials*, 18(18) :2432–2435, 2006.
- [5] A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmüller, and F. Bechstedt. First-principles study of ground- and excited-state properties of MgO, ZnO, and CdO polymorphs. *Phys. Rev. B*, 73 :245212, Jun 2006.
- [6] Brayant Fujimoto Philip J.Reid and Daniel R. Gamelin. A simple zno nanocrystal synthesis illustrating three-dimensional quantum confinement. *journal of CHEMICAL EDUCATION ACS publications*, 91(91) :280–282, 2013.
- [7] H Cao, YG Zhao, HC Ong, ST Ho, JY Dai, JY Wu, and RPH Chang. Ultraviolet lasing in resonators formed by scattering in semiconductor polycrystalline films. *Applied Physics Letters*, 73(25) :3656–3658, 1998.
- [8] Ying-Song Fu, Xi-Wen Du, Sergei A Kulinich, Jian-Sheng Qiu, Wen-Jing Qin, Rui Li, Jing Sun, and Jim Liu. Stable aqueous dispersion of zno quantum dots with strong blue emission via simple solution route. *Journal of the American Chemical Society*, 129(51) :16029–16033, 2007.
- [9] Teresa Pellegrino, Liberato Manna, Stefan Kudera, Tim Liedl, Dmitry Koktysh, Andrey L Rogach, Simon Keller, Joachim Rädler, Giovanni Natile, and Wolfgang J Parak. Hydro-

- phobic nanocrystals coated with an amphiphilic polymer shell : a general route to water soluble nanocrystals. *Nano letters*, 4(4) :703–707, 2004.
- [10] Zhong Lin Wang and Jinhui Song. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. *Science*, 312(5771) :242–246, 2006.
- [11] ChangHong Liu, Juan Antonio Zapfen, Yuan Yao, XM Meng, CHUN SING Lee, SS Fan, Yeshayahu Lifshitz, and SHUIT TONG Lee. High-density, ordered ultraviolet light-emitting zno nanowire arrays. *Advanced materials*, 15(10) :838–841, 2003.
- [12] Zhong Lin Wang, Xiang Yang Kong, Yong Ding, Puxian Gao, William L Hughes, Rusen Yang, and Yue Zhang. Semiconducting and piezoelectric oxide nanostructures induced by polar surfaces. *Advanced Functional Materials*, 14(10) :943–956, 2004.
- [13] Xudong Wang, Christopher J Summers, and Zhong Lin Wang. Large-scale hexagonal-patterned growth of aligned zno nanorods for nano-optoelectronics and nanosensor arrays. *Nano Letters*, 4(3) :423–426, 2004.
- [14] Huan-Ming Xiong. Photoluminescent zno nanoparticles modified by polymers. *Journal of Materials Chemistry*, 20(21) :4251–4262, 2010.
- [15] TS Vaishnavi, Prathap Haridoss, and C Vijayan. Optical properties of zinc oxide nanocrystals embedded in mesoporous silica. *Materials Letters*, 62(10) :1649–1651, 2008.
- [16] A Van Dijken, EA Meulenkaamp, D Vanmaekelbergh, and A Meijerink. Identification of the transition responsible for the visible emission in zno using quantum size effects. *Journal of Luminescence*, 90(3) :123–128, 2000.
- [17] Mirjana I. Comor and Jovan M. Nedeljkovic. Room-temperature luminescence of agbr quantum dots. *Chemical Physics Letters*, 299(2) :233 – 236, 1999.
- [18] Yan Li, L Zhang, T. Cui, Y. Ma, G. Zou, and D. D. Klug. Phonon instabilities in rocksalt agcl and agbr under pressure studied within density functional theory. *Phys. Rev. B*, 74 :054102, 2006.
- [19] Paweł T Jochym and Krzysztof Parlinski. Elastic properties and phase stability of agbr under pressure. *Physical Review B*, 65(2) :024106, 2001.
- [20] S. Hull and D. A. Keen. Pressure-induced phase transitions in agcl, agbr, and agi. *Phys. Rev. B*, 59 :750–761, Jan 1999.
- [21] P. T. Jochym and K. Parlinski. Elastic properties and phase stability of agbr under pressure. *Phys. Rev. B*, 65 :024106, Dec 2001.
- [22] C Nirmala Louis, K Iyakutti, and P Malarvizhi. Pressure dependence of metallization and superconducting transition in agcl and agbr. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16(9) :1577, 2004.
- [23] KG Kanade, BB Kale, RC Aiyer, and BK Das. Effect of solvents on the synthesis of nano-size zinc oxide and its properties. *Materials Research Bulletin*, 41(3) :590–600, 2006.

- [24] S Li, S Meierott, and JM Köhler. Effect of water content on growth and optical properties of zno nanoparticles generated in binary solvent mixtures by micro-continuous flow synthesis. *Chemical Engineering Journal*, 165(3) :958–965, 2010.
- [25] D. J. Norris S. A. Empedocles and M. G. Bawendi. Photoluminescence spectroscopy of single cdse nanocrystallite quantum dots. *Phys. Rev. Lett*, 77(18) :3873–3876, 1996.
- [26] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid state physics*. Saunders College Publishing, 1976.
- [27] Al. L. Efros and A. L. Efros. Interband absorption of light in a semiconductor sphere. *Sov. Phys. Semicond.*, 16(7) :772–775, 1982.
- [28] JM Nedeljkovic, RC Patel, P Kaufman, C Joyce-Pruden, and N O’Leary. Synthesis and optical properties of quantum-sized metal sulfide particles in aqueous solution. *Journal of chemical education*, 70(4) :342, 1993.
- [29] Penny S Hale, Leone M Maddox, Joe G Shapter, Nico H Voelcker, Michael J Ford, and Eric R Waclawik. Growth kinetics and modeling of zno nanoparticles. *Journal of chemical education*, 82(5) :775, 2005.
- [30] L. E. Brus. A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites. *The Journal of Chemical Physics*, 79(11) :5566–5571, 1983.
- [31] Yosuke Kayanuma. Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape. *Physical Review B*, 38(14) :9797, 1988.
- [32] Yoshio Nosaka. Finite depth spherical well model for excited states of ultrasmall semiconductor particles : an application. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(13) :5054–5058, 1991.
- [33] Nicola Pinna. *Etude Structurale et Propriétés Optiques*. l’Université Pierre et Marie Curie, 2001.
- [34] Ramon Tena-Zaera, Margaret A Ryan, Abou Katty, Gary Hodes, Stéphane Bastide, and Claude Lévy-Clément. Fabrication and characterization of zno nanowires/cdse/cuscu etasolar cell. *Comptes Rendus Chimie*, 9(5) :717–729, 2006.
- [35] Xudong Wang, Jinhui Song, Jin Liu, and Zhong Lin Wang. Direct-current nanogenerator driven by ultrasonic waves. *Science*, 316(5821) :102–105, 2007.
- [36] Pierre Montmeat, Jean-Claude Marchand, René Lalauze, Jean-Paul Viricelle, Guy Tournier, and Christophe Pijolat. Physico-chemical contribution of gold metallic particles to the action of oxygen on tin dioxide sensors. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 95(1) :83–89, 2003.
- [37] C Pijolat R Lalauze and L BRUNO S Vincent. High-sensitivity materials for gas detection. *Sensors and Actuators*, 8(8) :237, 1992.
- [38] J.O. Winter. PHD Thesis, University of Texas, 2004.

- [39] Penny S Hale, Leone M Maddox, Joe G Shapter, Nico H Voelcker, Michael J Ford, and Eric R Waclawik. Growth kinetics and modeling of zno nanoparticles. *Journal of chemical education*, 82(5) :775, 2005.
- [40] A Kaschner, U Haboeck, Martin Strassburg, Matthias Strassburg, G Kaczmarczyk, A Hoffmann, C Thomsen, A Zeuner, HR Alves, DM Hofmann, et al. Nitrogen-related local vibrational modes in zno : N. *Applied Physics Letters*, 80(11) :1909–1911, 2002.
- [41] Gang Xiong, U Pal, JG Serrano, KB Ucer, and RT Williams. Photoluminescence and ftir study of zno nanoparticles : the impurity and defect perspective. *physica status solidi (c)*, 3(10) :3577–3581, 2006.
- [42] S Vives and Cathy Meunier. Influence of the synthesis route on sol–gel sio₂–tio₂ (1 : 1) xerogels and powders. *Ceramics International*, 34(1) :37–44, 2008.
- [43] Sanjeev Kumar, Fouran Singh, and A Kapoor. Synthesis and characterization of nanocrystalline zno quantum dots via sol–gel route for dye-sensitized solar cells. *International Journal of Recent Trends in Electrical and Electronics Engg*, 4(1) :25–29, 2014.
- [44] AP Marchetti, KP Johansson, and GL McLendon. Agbr photophysics from optical studies of quantum confined crystals. *Physical Review B*, 47(8) :4268, 1993.
- [45] B Krishnakumar, B Subash, and M Swaminathan. Agbr–zno—an efficient nanophotocatalyst for the mineralization of acid black 1 with uv light. *Separation and Purification Technology*, 85 :35–44, 2012.

Résumé

Dans ce travail nous sommes intéressés à la synthèse en solution aqueuse des nanoparticules ou points quantiques (QDs) de ZnO et d'AgBr ayant des tailles différentes.

La synthèse de ZnO a été faite à base du précurseur de ZnCl₂ et de NaOH respectivement comme source de Zn²⁺ et de O²⁻, est cela en présence et en absence des ligands (acide oleique) comme étant un matériaux de recouvrement, ainsi la synthèse d'AgBr a été faite à base de NaBr et de Ag₂SO₄ respectivement comme source de Na⁺ et de Ag⁺, est cela avec différentes concentrations.

Nous sommes intéressés à l'études des propriétés structurales et vibrationnelles de ces QDs. L'analyse par DRX nous a permis de bien identifier la structure et la phase des nanoparticules formées. L'analyse par spectrophotométrie infrarouge (FTIR) a permis de voir la structure de bandes vibrationnelles des différents modes de vibrations des liaisons chimiques que constituent les QDs de ZnO et d'AgBr.

Ainsi ; l'étude des propriétés optiques nous a permis d'estimer la taille et le gap avec le modèle d'une particule dans un puits de potentiel sphérique, ainsi que l'observation de l'effet de taille qui résulte du confinement des porteurs de charges à la surface de ces nanoparticules dans les trois directions spatiales. L'estimation du gap et la taille des QDs synthétisées confirment un confinement fort des porteurs de charges.