

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

UNIVERSITE CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES-EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre : Série :

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique

Option : matériaux

THEME

Caractérisation structurale et optique

De nanocristaux de ZnO

Par :

BOUABDALLAH Abdelghani

Soutenu le :18-12-2013

Devant le Jury :

Président : A. CHARI Prof. Université –Constantine1

Examineur : A. BOULTI Prof. Université –Constantine1

Examineur : M. CHIHEB M.C. Université –Constantine1

Rapporteur : A. CHAIEB M.C. Université –Constantine1

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Cristallographie, du département de physique, de la faculté des sciences, de l'Université Mentouri de Constantine.

Je tiens tout d'abord à remercier vivement Monsieur **A. CHAIEB** le directeur de mon travail, pour avoir dirigé l'ensemble de mon travail, pour son aide, ses conseils avisés, et la motivation qu'il a su m'insuffler tout au long de la réalisation de la thèse.

Je remercie très sincèrement Monsieur **A. CHARI** professeur à l'Université MentouriConstantine, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

Mes remerciements les plus sincères sont également adressés à Monsieur **A. BOULTI** professeur à l'Université Mentouri Constantine, et Monsieur **M. CHIHEB**, maîtres de conférence à l'université Constantine 1, pour avoir accepté de juger mon travail.

Je remercie également tout mes camarades et mes amies et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Table de matières

INTRODUCTION GENERALE.....	4
CHAPITRE I généralités sur les nanoparticules	7
I.1. Introduction	7
I.2. Définition des nano particules.....	7
I.3. Procédés d'élaboration de nanomatériaux	8
I.3. 1. Introduction	8
I.3. 2. Procédés par voie physique.....	9
I.3. 3. Procédés par voie chimique.....	9
I.3. 4. Les dépôts par voie sol-gel.....	10
I.3. 5. Procédés par voie mécanique.....	10
Chapitre II les propriétés physiques du Semi-conducteur ZnO massif	13
II .1.Introduction.....	13
II .2.Propriétés cristallographiques de ZnO.....	14
II .3. Propriétés électroniques et optiques.....	16
.....	
II .3. 1. Propriétés électroniques.....	16
II .3. 2. Propriétés optiques de ZnO.....	18
II .4. Effet piézoélectrique de ZnO.....	18
II .5. Les propriétés mécaniques.....	19
Chapitre III Les méthodes de synthèse des nanoparticules de ZnO.....	21
III .1.Introduction.....	21
III .2.Dépôt par évaporation de source solide	22
III 3.Croissance de ZnO par voie chimiques.....	23

III .4. La voie «sol-gel»	24
III .5. Méthode d'élaboration de nano-objets d'oxyde de zinc par microémulsion.....	26
III .6. Méthode d'élaboration de nano-objets d'oxyde de zinc par précipitation	28
III .6.1 Principe générale.....	28
III .7. Calcul de la taille des cristallites de nanoparticules.....	29
CHAPITRE IV	
IV.1. Introduction	31
IV.2.2. Préparation de nanocristaux de ZnO	31
IV3-Méthode de préparation du matériau nano composite ZnO/PMMA.....	33
IV.3.1. Matrice le PMMA	33
IV 3.1.1. Introduction	33
IV.3.1.2. préparation du matériau nano composite ZnO/PMMA.....	33
IV.3.1.3. Préparation de films minces du nano composite ZnO/PMM.....	33
IV.4. Caractérisation du nanocomposite ZnO/PMMA.....	35
IV.4.1 Caractérisation structurale	35
IV.4.1.1. Principe de la DRX.....	35
IV.4.1.2 Estimation de la taille des cristallites du composite ZnO/PMMA.....	37
IV.4.2- Caractérisation optique	38
IV.4.2.1. Introduction.....	38
IV.4.2.2- Caractérisation par spectroscopie d'absorption	39
IV.2.2.1 Introduction	39
IV.4.2.2 .2 .le principe d'absorption	39
IV.4.2.2.3. Le principe du spectrophotomètre	40
IV.4.2.3.1. Gap optique du ZnO/PMMA.....	41
IV.4.2.3. Spectre d'absorption du nanocomposite ZnO/PMMA.....	41
IV.4.2.3.2. Taille des cristallites du ZnO/PMMA	43
IV.4.2.3.3- Caractérisation par spectroscopie d'émission	44
IV.4.2.3.3.1. Introduction.....	44
IV. 4.2.3.4. Mesure de la Photoluminescence	44

Spectre de Photoluminescence dune couche mince du zno/pmma.....	44
IV4.2.4.OPTIQUENON-LINEARE	46
IV.4.2.4.1.introduction.....	46
IV.4.2.4.2. Principe de OPTIQUENON-LINEARE.....	46
IV. 4.2.4.3..Techniques Expérimentales	47
IV. 4.2.4.4.Principe de la génération de second harmonique.....	47
IV4.2.4.5Le modèle théorique de Lee	48
IV 4.2.4.6.Mesure du signal de second harmonique	49
IV. 4.2.4.6.1.protocole Expérimental	49
IV4.2.4.7.Mesure de la susceptibilité non linéaire du second ordre du ZnO /PMMA	50
Conclusion .générale.....	53
Resume.....	54
References.....	57

Introduction générale

Les nanomatériaux envahissent de plus en plus le monde en raison de l'extraordinaire apport qu'ils procurent à savoir ; la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique, chose qui était impossible auparavant, permettant ainsi d'explorer ce monde si mystérieux et de dévoiler les propriétés intrigantes de la matière à cette échelle [1].

Les nanocristaux sont des matériaux qui se placent entre les cristaux massifs et les molécules. L'intérêt principal des nanomatériaux réside dans les propriétés physiques qui sont considérablement modifiées par rapport à celles des cristaux massifs [2]. Dans ce contexte, une recherche vaste a été développée pour l'utilisation de semi-conducteurs de taille nanométrique ; ce qui a permis d'exploiter leurs incroyables propriétés. Sous forme de couches minces, ces derniers ont permis l'intégration de milliers de composants conduisant ainsi à la miniaturisation des dispositifs utilisés dans des applications technologiques tel que : les diodes électroluminescentes, les dispositifs laser, et les cellules photovoltaïques [3] .

A l'avant garde de ces matériaux, l'oxyde de zinc (ZnO) présente des propriétés très intéressantes. A l'état naturel, il est de couleur rouge rubis et se trouve abondamment dans les minerais, tandis que celui préparé artificiellement est incolore ou blanc. Si les propriétés de ZnO naturel sont connues depuis longtemps, les chercheurs se sont récemment penchés sur l'oxyde de zinc obtenu artificiellement. A titre d'exemple ce n'est que vers les années 30 qu'on proposa l'hypothèse suivante : les variations de sa conductivité étaient dues à des imperfections dans son réseau cristallin. Ainsi ; ZnO est un candidat potentiel pour les systèmes émettant dans l'UV car il possède un gap très large (3,37 eV) et une grande énergie de liaison d'exciton (60 meV) à température ambiante [3]

Ce mémoire est composé de quatre chapitres, une introduction et une conclusion générale.

Dans le premier chapitre est donné un bref aperçu sur les plus importantes méthodes d'élaboration des Nanomatériaux

Le deuxième chapitre comprend les résultats d'une recherche bibliographique exclusivement dirigée vers l'étude des propriétés (électriques, optiques, piézoélectriques et catalytiques) de ZnO sous toutes ses formes : massif, et nanomatériau.

Les méthodes de synthèse des nanoparticules de ZnO a fait l'objet du troisième chapitre.

Les méthodes de synthèse des nanoparticules de ZnO et du nanocomposite ZnO/PMMA

a fait l'objet du quatrième chapitre.

Les résultats de la caractérisation optique à température ambiante, du nanocomposite ZnO/PMMA par la mesure de l'absorption optique dans le domaine UV-Visible et par la mesure de la photoluminescence, sont donnés dans le cinquième chapitre. Les bandes d'absorption et de luminescence observées témoignent d'une activité optique assez intense chez les nanocomposite ZnO/PMMA élaborées.

Dans la conclusion sont regroupés et mis en évidence les résultats scientifiques du travail accompli.

CHAPITRE I

Généralités sur les nanoparticules

CHAPITRE I

I. Généralités sur les nanoparticules

I.1. Introduction :

Ce qui rend les nano particules très intéressantes et les dotent de propriétés uniques, c'est que leurs tailles soient plus petites que les longueurs critiques qui caractérisent beaucoup de phénomènes physiques. Si les tailles des particules sont plus petites que ces longueurs caractéristiques, il est possible qu'il y ait lieu d'appliquer une nouvelle physique ou une nouvelle chimie.

I.2. Définition des nano particules :

Dans le mot nano particule le terme nano veut dire (1×10^{-9}) mètre, les nano particules sont constituées par pas plus de 10^6 atomes, leurs propriétés sont différentes à celles des mêmes atomes liées entre eux pour former des matériaux massifs. Ils sont généralement considérés comme un nombre d'atomes ou molécules reliées entre eux avec un rayon inférieur à 100nm. Vue comme une subdivision du matériau massif nous pouvons les définir d'une façon pratique comme étant un agrégat ou un ensemble d'atomes dont les dimensions sont comprises entre 1 et 100nm.

La figure I.1. Schématise une nano particule de CdSe : (a) a surface non couverte et (b) a surface couverte par ZnS.

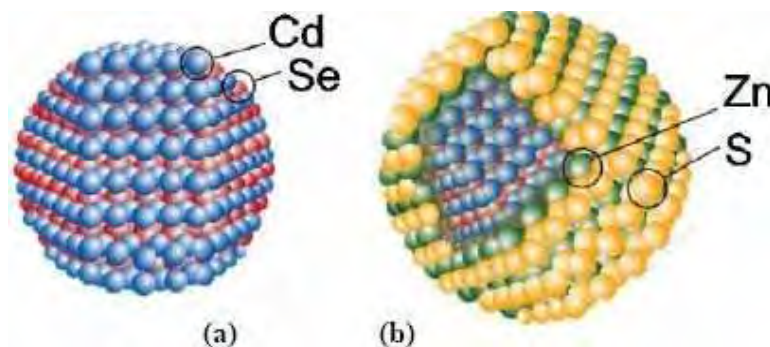


Figure I.1 : Schéma nanoparticules de CdSe. [4]

La plupart des matériaux à l'échelle du micromètre présentent les mêmes propriétés physiques du matériau massif ; par contre à l'échelle du nanomètre ils peuvent posséder des propriétés physiques distinctement différentes du matériau massif [5]. Pour les particules de plus petites tailles (<10nm), les nano particules sont aussi nommées « molécules artificielles » ou points quantiques (quantum dots QD) quand elles manifestent un effet

quantique, ou les nano cristaux quand elles ont une structure cristalline, ou encore les nano colloïdes quand ils sont dans les dispersions (quelles soient solides, liquides ou gazeuses).

I.3. Procédés d'élaboration de nanomatériaux

I.3. 1. Introduction

Dans ce qui suit nous allons définir d'autres procédés d'élaboration de nanocomposites utilisant d'autres matrices d'accueil tels des polymères sous forme de couches minces. Il existe deux approches complémentaires pour fabriquer des nanomatériaux.

-Une voie descendante appelé "top down" (du haut vers le bas) où on part du massif pour arriver à la taille nanométrique. C'est une technique basée sur la division de la matière de plus en plus petite (encore et toujours plus petite). C'est la miniaturisation de la matière pour atteindre la taille d'une centaine de nanomètre et même moins jusqu'à quelques atomes. Le processus utilisé est la mécano-synthèse (Fig. I.2).

-La deuxième approche est une technique qui provient des laboratoires de recherche et des nanosciences. Elle va dans le sens inverse ascendant; elle est appelée "bottom-up" (du bas vers le haut). C'est une technique d'assemblage et de construction à partir de briques élémentaires de la matière (les atomes et les molécules) pour fabriquer des nanostructures de quelques molécules aux dimensions nanométriques allant jusqu'à la centaine de nanomètres (Fig. I.2). L'assemblage des atomes, des molécules ou des agrégats s'effectue de façon précise et contrôlée permettant ainsi l'élaboration de matériaux fonctionnels dont la structure est complètement maîtrisée.

L'intérêt grandissant accordé aux nanomatériaux pour leurs propriétés spécifiques a stimulé les chercheurs à développer divers procédés et techniques pour leur fabrication et pour procéder à leur caractérisation quelle que soit leur forme (couches minces; agrégats nanométriques, matrices dopées, solutions dopées...). Cet engouement a permis l'apparition d'un nombre assez impressionnant de techniques d'élaboration

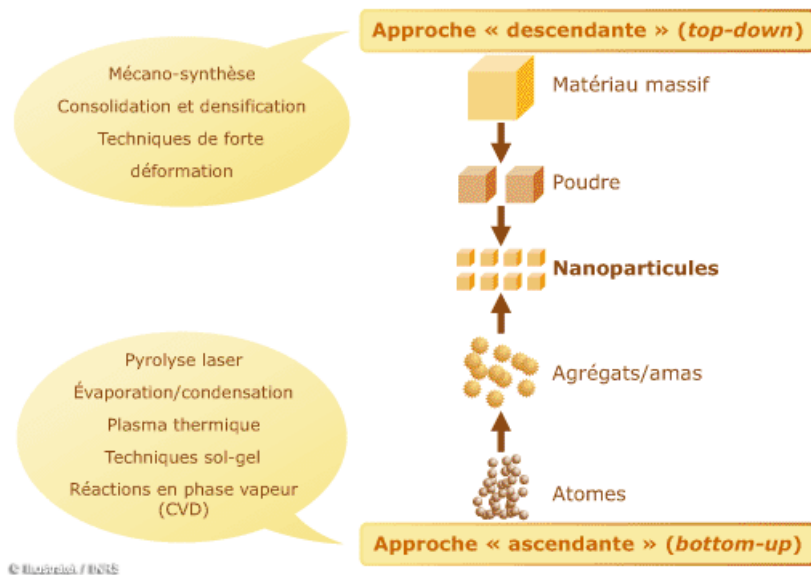


Figure I.2 : Illustration représentant les approches pour atteindre des nanostructures [6].

Nous citons brièvement quelques uns de ces processus les plus couramment utilisés dans la fabrication des nanomatériaux. Ils sont classés en trois grandes catégories : les deux premières voies sont dédiées à l'approche ascendante (bottom-up) et la troisième voie est basée sur l'approche descendante (top down).

I.3. 2. Procédés par voie physique

L'élaboration des nanoparticules peut être réalisée à partir d'une phase vapeur obtenue à partir d'un matériau source par chauffage (fusion en creuset ou sans creuset) ou par bombardement (faisceau d'électrons, pyrolyse, laser). Dans la plupart des cas, la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par collisions avec un gaz neutre et le matériau est collecté sur une paroi froide. Une autre voie d'obtention de nano poudres consiste à utiliser l'action de micro-ondes sur des poudres de taille millimétrique. Des couches minces d'épaisseur nanométrique peuvent également être réalisées par la voie PVD (Physical Vapor Deposition) ou par croissance épitaxiale.

I.3. 3. Procédés par voie chimique

Par voie chimique, plusieurs techniques de fabrication sont couramment utilisées dans l'industrie. Dans les réactions en phase vapeur, les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition) dans lequel les molécules des précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée. Les réactions en milieu liquide donnent lieu à des synthèses et sont le plus souvent effectuées à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants. La précipitation des nanoparticules est obtenue par une modification des

Conditions de l'équilibre physico-chimique, soit par Co-précipitation chimique, soit par hydrolyse. Enfin, les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à base de précurseurs d'alkoxydes par le biais de réactions de polymérisation.

I.3. 4. Les dépôts par voie sol-gel

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. [7] Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (SOL) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces " sols " vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état GEL. Ces " gels " dits humides sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants pour donner un aérogel ou par simple évaporation sous pression atmosphérique pour donner un xérogel. Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes :

Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation. L'épaisseur des dépôts obtenus peut être très variable et va de quelques nanomètres à plusieurs micromètres. Pour augmenter l'épaisseur, il suffit de répéter plusieurs fois l'opération. Par rapport aux techniques conventionnelles la technique sol-gel est une alternative basse température de préparation d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Elle présente aussi l'avantage de produire des matériaux très purs et stœchiométriques [8], qui lui confère une grande attractivité dans les domaines technologiques comme l'optique [9-10] l'électronique [11] et les biomatériaux [12]

Toutefois, cette méthode comporte quelques inconvénients, notamment

- la difficulté de contrôler la réactivité des espèces en solution qui peut donner lieu à des problèmes d'évolution des caractéristiques physico-chimiques de la solution.
- les dépôts obtenus sont souvent poreux [13]

I.3. 5. Procédés par voie mécanique

La technique dite « mécano synthèse » consiste généralement à broyer des poudres micrométriques (1 à 30 μm). Elle permet l'obtention de nano-précipités ou nano-objets dispersés de façon homogène. Les techniques de densification consistent à convertir un matériau pulvérulent en une pièce massive et comporte 2 étapes : une opération de compactage mécanique et une opération de frittage. La compression isostatique à chaud permet de réaliser ainsi ces 2 opérations en une seule étape. Des techniques de forte

déformation (torsion, extrusion...) sont également développées pour l'obtention de nanocristaux et de nanostructures.

Chapitre II

Les propriétés physiques

Du Semi- conducteur

ZnO massif

Chapitre II

Les propriétés physiques du Semi-conducteur ZnO massif

II .1.Introduction

L'activité des "oxydes semi-conducteurs" est centrée sur le ZnO, et ses alliages. Comme la plupart des autres filières de semi-conducteurs à large bande interdite (gap), le ZnO a d'abord été étudié dans les années 70 avant d'être délaissé par la microélectronique. L'étude de ce matériau a réapparu depuis une dizaine d'années en



Figure II .1 : La poudre de ZnO

raison de ses propriétés fondamentales attractives, des progrès techniques réalisés en matière de synthèse et d'épitation de films minces, et des premiers résultats indiquant la possibilité de convertir la conductivité de ce semi-conducteur du type n en type p.

Le ZnO est un semi-conducteur de large gap, il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications comme par exemple les varistances employées pour limiter les grandes coupures de tension (dispositifs électroniques en céramique poly cristalline possédant des caractéristiques courant-tension non linéaires). Il peut également trouver des applications en optoélectronique, cathodoluminescence, photoluminescence, électroluminescence, comme sonde de produit chimique dans les couches minces ou encore comme matériel piézoélectrique et pour la détection des gaz.

Les principaux avantages du ZnO sont:

*Un effet piézoélectrique élevé ($e_{33} = 1,2 \text{ C/m}^2$) ; le plus élevé de tous les semi-conducteurs,

*Une conductivité thermique élevée ($\kappa = 0,54 \text{ W/cm}$),

*La plus grande énergie de liaison d'exciton de tous les semi-conducteurs ($E_l = 60 \text{ meV}$ à 550 K)

*_Une mobilité μ de dérive qui se sature à des champs plus élevés que GaN (attractant pour les dispositifs à hautes fréquences),

_*Un Module de cisaillement très élevé ($\sim 45.5 \text{ GPa}$), ce qui indique la stabilité du cristal.

(Exemple : $18,35 \text{ GPa}$ pour ZnSe, $32,6 \text{ GPa}$ pour GaAs), [14].

II .2.Propriétés cristallographiques de ZnO

Un monocristal idéal de ZnO est constitué d'atomes de zinc et d'oxygène liés de façon covalente, c'est-à-dire que les atomes de zinc et d'oxygène mettent leurs électrons en commun afin de remplir leurs couches électroniques respectives, jusqu'à une configuration plus favorable. Cependant, en raison de la forte électronégativité de l'oxygène qui attire à lui les électrons du zinc, la liaison Zn-O revêt un caractère partiellement ionique, i.e. polaire. En effet, l'ionicité dite de Philips de la liaison Zn-O est de 0,61 et la frontière au-delà de laquelle une liaison est considérée comme essentiellement ionique est de 0,68 [15]. Cette caractéristique de la liaison Zn-O a une implication dans la cristallographie de ZnO, dont la maille est du type wurtzite aux conditions normales de température et de pression et de type NaCl à hautes températures et hautes pressions] [16].

La maille wurtzite correspond à des composés covalents et les propriétés de symétrie de cette maille placent ZnO dans le groupe d'espace P63mc. La figure I.1c présente un schéma de la maille wurtzite de ZnO, les différentes distances caractéristiques du réseau cristallin sont récapitulées dans le tableau 1.1. Le paramètre généralement utilisé pour caractériser la maille cristalline est $u = 1/3(a/c)^2 + 1/3$ [3]. On peut voir ce paramètre comme une caractérisation de l'anisotropie du réseau, qui dans le cas du monocristal parfait vaut : $u = 3/8$.

Tableau II .1 : Distances interatomiques calculées et d'un monocristal ZnO de maille wurtzite

a (Å)	c (Å)	c/a	$u = 1/3(a/c)^2 + 1/3$
3,249	5,20	1,602	0,382 [17]
3,286	5,241	1,595	0,383 [18]
3,247	5,2075	1,603	* 19

Lorsque la pression augmente, ce type de structure devient rapidement instable à cause de son anisotropie et autour de 10 GPa à température ambiante, il se produit une transition de

la phase wurtzite à la phase NaCl qui cristallisé en phase cubique à faces centrées et qui est illustrée sur la figure a [20].

Ce type de maille cristalline amène une diminution du volume de la maille élémentaire d'environ 17 % et est typique des composés ioniques. Elle est métastable pour ZnO aux CNTP, ce qui illustre bien l'ionicté partielle de la liaison Zn-O. La dernière forme cristallographique possible pour ZnO est la phase zinc-blende [21]. Présentée sur la figure II .2 b. Cette phase reste peu étudiée et est accessible en faisant croître du ZnO sur un substrat lui aussi cristallisé en zinc-blende .Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. L'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules de l'oxyde maintiennent, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolarité des liaisons Zn-O [22].

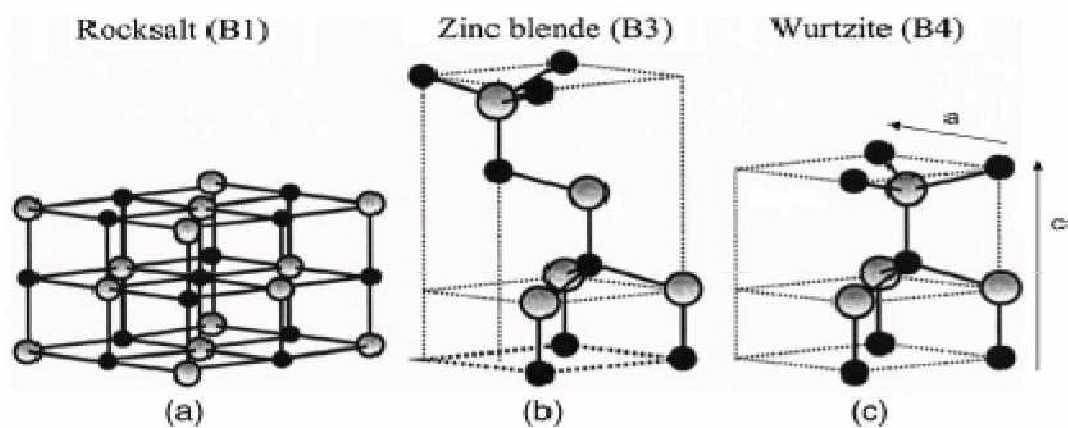


Figure II .2: Structure cristalline de ZnO:

- a) Type NaCl.
- b) Type Zinc-blende.
- c) Type wurtzite [16]

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau II .2 , on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [22]. , laissant des espaces vides de rayon 0,95Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux

phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du ZnO [23].

Tableau II .2 : Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO

O neutre : 0.66 Å°	Zn neutre : 1.31 Å°	Liaison covalente
O ²⁻ : 1.32 Å° [24]	Zn ²⁺ : 0.70 Å°	Liaison ionique
O ²⁻ : 1.24 Å° [25]	Zn ²⁺ : 0.78 Å°	
O ²⁻ : 1.38 Å° [26]	Zn ²⁺ : 0.60 Å°	

La maille élémentaire est de type prismatique et constituée de:

☒ Deux atomes de Zn occupant les sites : (0, 0, 0) et (1/3, 2/3, 1/2)

☒ Deux atomes de O occupant les sites : (0, 0, 3/8) et (1/3, 2/3, 7/8)

L'oxyde de zinc appartient au groupe spatial P63mc et il possède:

☒ Un réseau primitif

☒ Un axe hélicoïdal 6₃ d'ordre 6, parallèle à l'axe [0001], constitué d'une rotation de $\Pi/3$ autour de l'axe c plus une translation de $c/2$.

☒ Un miroir plan de type (0110) perpendiculaire à l'axe [0110] et parallèle au plan formé par les axes a et c.

☒ Un plan de glissement c perpendiculaire à l'axe [0110] et parallèle au plan (0110) qui est la combinaison d'un miroir m avec une translation de $c/2$

II .3. Propriétés électroniques et optiques

II .3. 1. Propriétés électroniques

La structure électronique de ZnO a fait l'objet de différentes études théoriques au cours de ces dernières années. Ces études ont permis de calculer la structure de bande de ZnO en utilisant des calculs ab initio généralement basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT [27.28] Un exemple de structure électronique de ZnO calculée dans le cadre du premier principe, est présenté sur la figure II.3. On constate l'existence d'une bande vide d'états entre 0 et 3,4 eV. Cette bande est la bande interdite ou "gap"

du matériau. Le niveau de Fermi d'un monocristal idéal se situe au centre de cette bande. Ces deux caractéristiques confèrent à ZnO son caractère de semi-conducteur à grand "gap", puisqu'il ne conduit pas le courant mais la barrière énergétique à franchir pour le rendre conducteur, bien qu'importante, ne suffit pas à faire de lui un isolant.

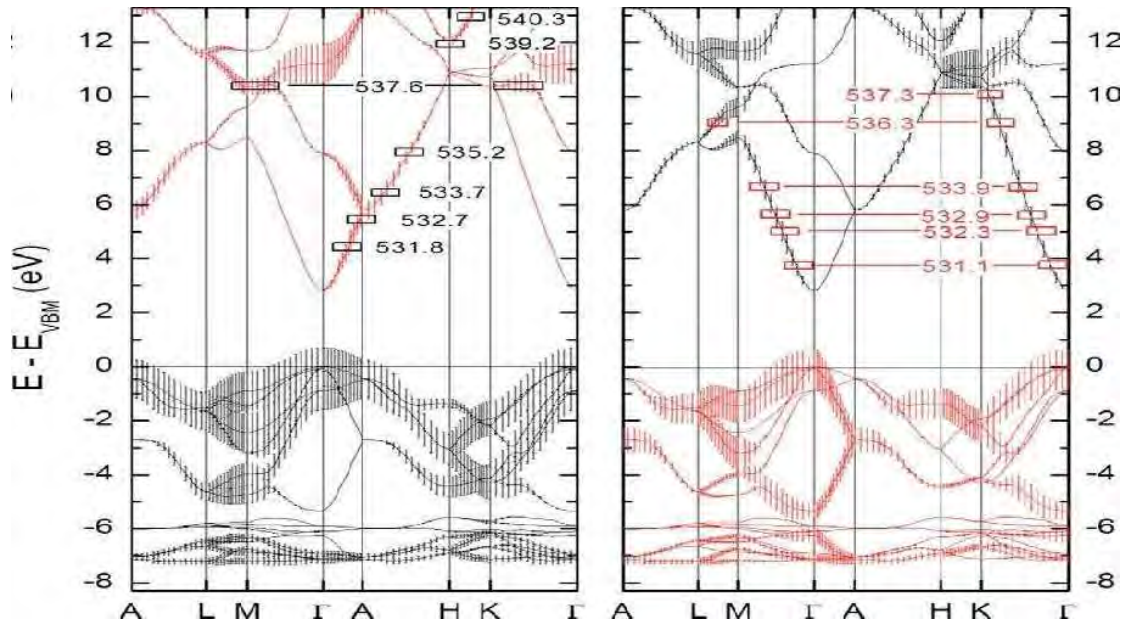


Figure II .3 : Structure électronique de ZnO calculée par "hybrid DFT dans l'espace réciproque. [29].

Les résultats sont discriminés selon les orbitales considérées soit P_{xy} en noir et P_z en rouge. Les barres d'erreur représentent la force des différentes contributions. Les points de l'axe des abscisses représentent les points de haute symétrie de la première zone de Brillouin. Les valeurs indiquées sur la Figure II .3 n'ont pas de signification sorties du contexte du texte original de Preston et al [29].

L'autre point remarquable de la figure est que dans l'espace réciproque, le point Γ où $k=0$ correspond à un minimum absolu d'énergie de la bande de conduction et un maximum absolu d'énergie de la bande de valence, ce qui fait de ZnO un semi-conducteur à gap direct. Ce dernier point est extrêmement important pour l'optique puisqu'il signifie qu'un électron promu dans la bande de conduction a la possibilité de se désexciter radiativement en émettant un photon UV.

Si l'on expose un monocristal parfait à une source de photons plus énergétiques que le gap, et que l'on mesure l'énergie des photons issus de la désexcitation des électrons promus de la bande de valence à la bande de conduction, on constate que leur énergie est inférieure à celle du gap. En effet, la promotion d'un électron de la bande de valence dans la bande de conduction du matériau va créer un vide de charge dans la bande de valence. Cette charge de signe positif est appelée trou. L'électron promu dans la bande de conduction et le trou présent dans la bande de valence sont alors liés par une interaction coulombienne au sein

de la structure cristalline. Ils se comportent comme une seule et même quasi particule appelée exciton qui peut être délocalisée au sein du réseau cristallin. L'énergie de l'interaction coulombienne qui lie l'électron et le trou formant l'exciton peut être estimée très facilement en considérant la paire électron trou comme un atome hydrogénoïde. On obtient alors l'énergie de liaison de l'exciton qui, dans le cas de ZnO est de 60 meV ainsi que la distance moyenne entre l'électron et le trou, appelée rayon de Bohr, qui est égale à 2,3 nm dans ZnO[30]. Cette énergie de liaison est bien supérieure à l'énergie de l'agitation thermique à température ambiante qui est de 23 meV, ce qui veut dire que l'exciton créé ne sera pas annihilé thermiquement. On s'attend donc à ce que ZnO possède des propriétés d'émission excitonique très efficaces à température ambiante, contrairement à son concurrent direct GaN, qui possède pour sa part un exciton plus faiblement lié (26 meV). Cette propriété fondamentale est à l'origine du regain d'intérêt de la communauté optoélectronique pour ZnO.

II .3. 2. Propriétés optiques de ZnO

L'oxyde de zinc est un matériau transparent ayant un indice de réfraction égal à 2. [31]. Il fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultraviolets. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons. Ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées. Elles vont du proche UV ($\lambda=350$ nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de $\lambda=550$ nm).

II .4. Effet piézoélectrique de ZnO

Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75 [32]). Cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car comme nous l'avons vu précédemment les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non centrosymétriques ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition de moments dipolaires. Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. C'est pourquoi la piézoélectricité de ZnO a été

intensivement étudiée et a trouvé différents champs d'application telle que les résonateurs d'ondes acoustiques et les modulateurs acousto-optiques.

II .5. Les propriétés mécaniques

ZnO est un matériau relativement doux avec une dureté approximative de 4,5 sur l'échelle de Mohs . Ses constantes élastiques sont plus petites que celles des semi-conducteurs III-V pertinents, tel que GaN. La capacité calorifique, la conductivité thermique élevée, la faible dilatation thermique et la température de fusion élevée de ZnO sont bénéfiques pour la céramique.

Parmi les semi-conducteurs à liaisons tétraédriques, il a été indiqué que le ZnO a le plus haut tenseur piézoélectrique comparable à celui de GaN et AlN. Cette propriété en fait un important matériel pour de nombreuses applications piézoélectriques, qui requièrent un grand couplage électro- mécanique.

Chapitre III

Les méthodes de synthèse

De nanoparticules de ZnO

Chapitre III

Les méthodes de synthèse des nanoparticules de ZnO

III .1.Introduction

La synthèse des nanostructures connaît un essor de plus en plus croissant. Leur importance réside par exemple pour leurs effets morphologiques où un grand rapport d'aspect des formes développées peut augmenter les rendements de photo-catalyse, de conversion photo-électrique et elle est à la base de conception des capteurs de gaz performants.

De fait, une des particularités du ZnO semble être l'aisance avec laquelle on peut le produire sous forme nano-structurée. La littérature témoigne de la diversité des techniques d'élaboration et des formes de nano-objets produits à partir de ce composé [33]

Lorsque les tailles d'objets sont assez petites et maîtrisées, les propriétés liées au confinement apparaissent. Les enjeux sont importants à cause de la grande énergie de liaison excitonique (60 meV) que l'on peut augmenter par le confinement quantique. Ces aspects ouvrent la voie à la manifestation et à l'utilisation, dans les conditions ambiantes, d'effets physiques observés jusqu'ici aux conditions extrêmes.

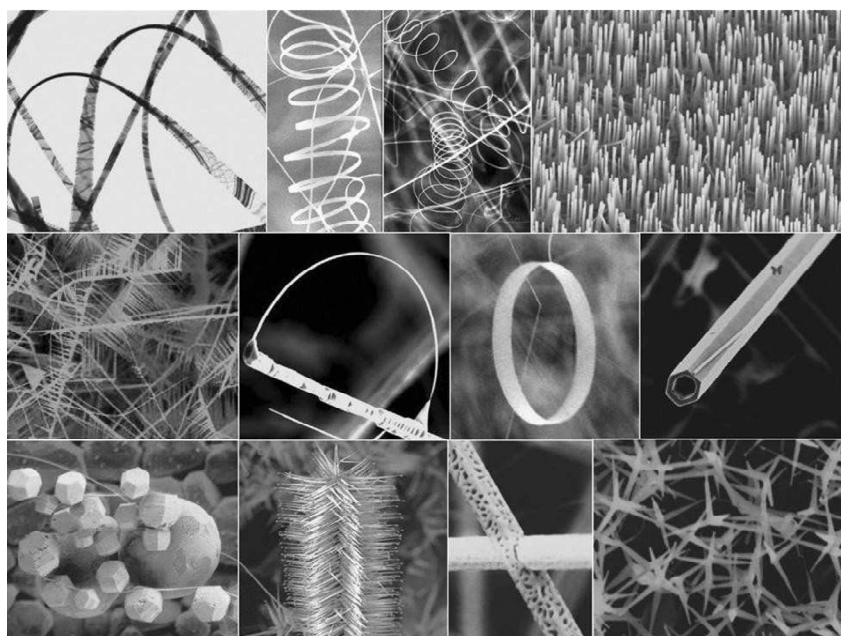


Figure III .1 . Différentes formes de nanostructures de ZnO [34]

Différents méthodes de synthèse ont été développées pour la croissance des nanostructures de ZnO dans le but d'intégrer ces matériaux dans l'industrie actuelle des semi conducteurs. Ces méthodes de fabrication sont maintenant capables de réaliser la synthèse de

nanostructures aux propriétés radicalement différentes de leurs formes macroscopiques, ouvrant la porte à des dispositifs jusqu'alors impossibles. La synthèse de ZnO sous forme de nanorods est particulièrement intéressante. Ces nanorods peuvent être fabriquées de façon simple et économique par évaporation d'un précurseur solide ou par des méthodes chimiques sans ou avec utilisation de catalyseur. Ces nanostructures présentent d'excellentes caractéristiques cristalline et optique, avec peu de défauts. Dans ce paragraphe nous citons deux méthodes d'élaboration de nanorods de ZnO.

III .2.Dépôt par évaporation de source solide

C'est une méthode simple à mettre en œuvre, qui permet d'obtenir différents formes de nanostructures dans la même expérience. Elle consiste à chauffer un précurseur qui peut être de la poudre de zinc, un composé de zinc (Zn_2N_3 , $ZnCl_2$) ou encore un mélange d'oxyde de zinc et de charbon, jusqu'au point d'évaporation (environs $1100^\circ C$). Cette vapeur est ensuite transportée à une zone de température moindre à l'aide d'un gaz inerte (N_2 , Ar), elle sera déposée sur des substrats de silicium, de graphite ou de saphir. Ce procédé permet la croissance de nanostructures de différentes formes suivant ; la température, la nature du substrat, le catalyseur utilisé, la nature du gaz inerte, et la composition du précurseur utilisé.

Le dépôt par transport de vapeur (DTV) nécessite un four horizontale une pompe à vide et un gaz inerte selon les besoins, comme il est montré sur la figure II-10. Il a été démontré que cette méthode permet la production en masse de nanorods de ZnO [35] . Bien que cette méthode est utilisée pour la synthèse d'autres formes de nanostructures de ZnO et d'autres matériaux (Si, Ge, In_2O_3 , InP, GaAs) [36]. L'oxydation des couches minces d'un précurseur qui contient du zinc est une simple variante de cette méthode. En effet, il a été démontré que les nanostructures de ZnO se caractérisent par la propriété de la croissance du self catalytique. Des études menées par [37] ont abouties à la synthèse des nanorods de ZnO par simple oxydation de couches minces de nitrure de zinc [38] .

Pour expliquer le mécanisme de croissance ces auteurs ont proposés la phase Zn_2N_3 comme précurseur de croissance des nanorods de ZnO. La croissance contrôlée des nanostructures de ZnO sans avoir recours a des catalyseurs a été démontrés on utilisant les techniques de dépôt par vapeur chimique a très bas pressions LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition), dépôt de vapeur chimique des organométalliques (MOCVD) et épitaxie par vapeur des organométalliques (MOVPE). Ces techniques nécessitent un vide très poussé de l'ordre 10^{-10} mbr et font appel à l'utilisation des organométalliques.

Une solution alternative pour la croissance dirigée des nanostructures de ZnO est l'utilisation de catalyseurs de qui serrent de sites de croissance pour les nanorods. La croissance dirigée des nanorods de ZnO a été obtenue à l'aide de la méthode DTV avec l'utilisation de catalyseur Fe, Au, et Sn qui servent de germes à la croissance [39].

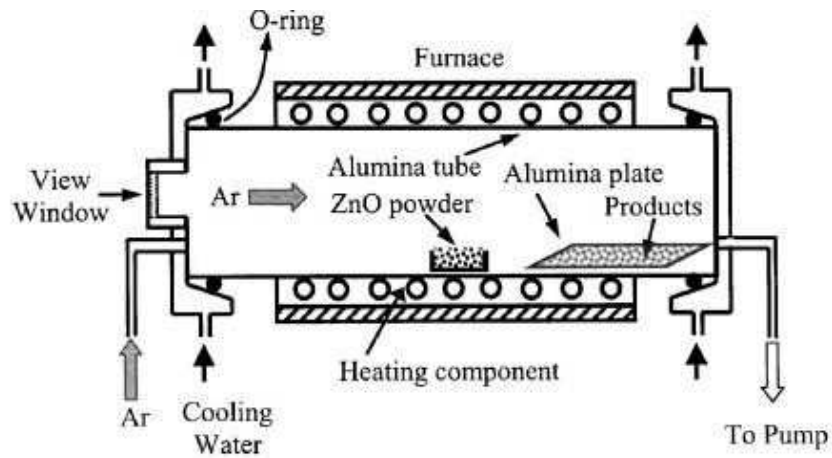


Figure III .2 . Schéma d'un dispositif de croissance de ZnO [35]

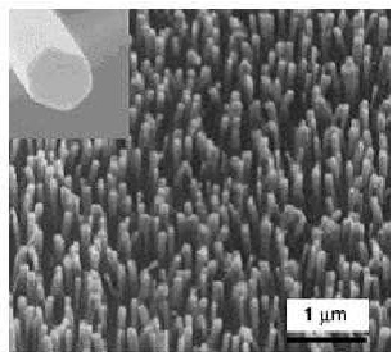


Figure III .3. Nanorods de ZnO synthétisés par la méthode VLS à 520 °C sur des substrats de silicium recouverts d'une couche de particules d'or servant de catalyseur [39]

III .3.Croissance de ZnO par voie chimiques

Le traitement thermique du matériau au cours de son élaboration peut entraîner des réactions interfaciales et des transformations de phase. Une approche complémentaire des procédés de nano-fabrication utilisés est de partir de l'échelle atomique pour concevoir et réaliser par réactions chimiques la construction d'objets nanométrique tout en appréhendant la relation structure/propriétés.

L'élaboration de nanorods de ZnO par voie chimique connaît un développement croissant au fur et à mesure que les différents verrous liés à des connaissances et à une maîtrise des mécanismes de croissance en solution sont débloqués.

C'est ainsi que le dépôt par voie chimique des nanostructures de ZnO, conduit à la réalisation de transistors sur nano fils [40] , de diodes électroluminescentes[40] et de matrices nano poreuses fonctionnalisées pour le photovoltaïque[41] L'intérêt du dépôt par des méthodes chimiques est la faible température de croissance (généralement inférieure à 100°C). La synthèse des nanostructures par voie chimique conduit à une croissance contrôlée par les étapes de nucléation la croissance des germes pouvant être directement intégrée dans un dispositif électronique.

La réaction de nitrate de zinc hydratée ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)

Avec de l'hexaméthylentétramine [$C_6H_{12}N_4$] à une température de 110°C aboutit à une très grande densité de croissance de nanorods de ZnO

sur des substrats de silicium (Fig. . Ce procédé a été proposé par Ahsanulhaq et al. Bien que ce ne soit pas l'unique procédé chimique de croissance de nanorods de ZnO cet exemple montre l'importance des voies de synthèse chimiques dans l'élaboration des nanostructures de ZnO.

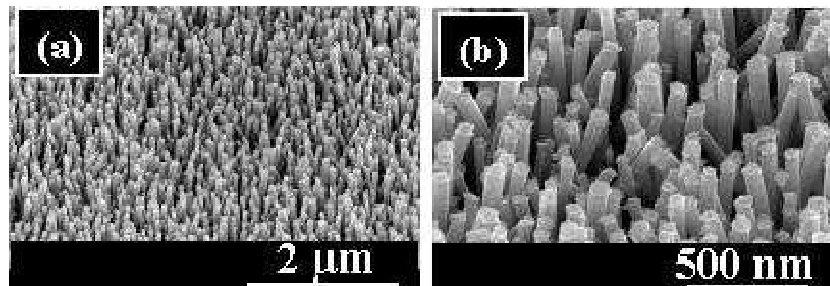


Figure. III .4. Nanorods ZnO synthétisés par voie chimique [41]

III .4. La voie «sol-gel»

Le procédé «sol-gel» est généralement utilisé pour préparer des oxydes métalliques par hydrolyse de précurseurs métalliques, généralement des alcoxydes en solution alcoolique ou des sels métalliques en solution aqueuse. La condensation des molécules d'hydroxydes formées, par élimination d'eau, conduit à la formation d'un réseau. La gélification est atteinte et un gel poreux et dense est obtenu (Figure. III .5). L'élimination des solvants par séchage permet la formation d'une réseau poudre ultrafine d'hydroxyde métallique. Un traitement thermique de l'hydroxyde conduit à l'oxyde métallique correspondant. Le taux d'hydrolyse et de condensation sont des paramètres importants qui influent sur les propriétés du produit final.

Une hydrolyse lente et contrôlée conduit généralement à des tailles de particules plus petites. Kim et al[42]. ont obtenu des nanoparticules d'oxyde de zinc avec 30 nm de diamètre par le procédé «sol-gel», en utilisant [LiOH]/[Zn(CH₃COO)₂] comme réactifs.

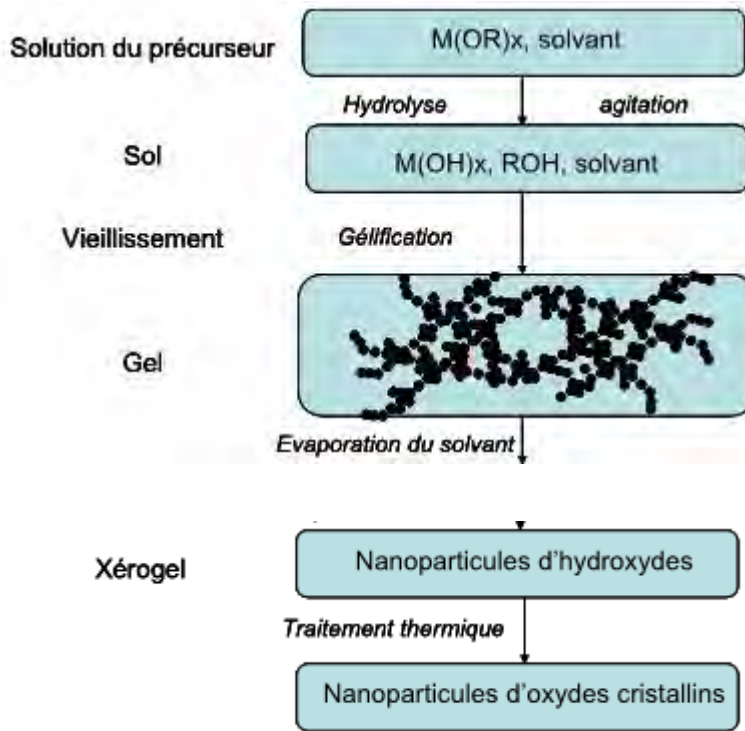
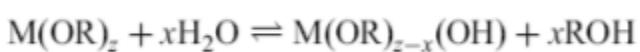


Figure. III .5 . Schéma général d'élaboration d'oxydes métalliques par voie «sol-gel»

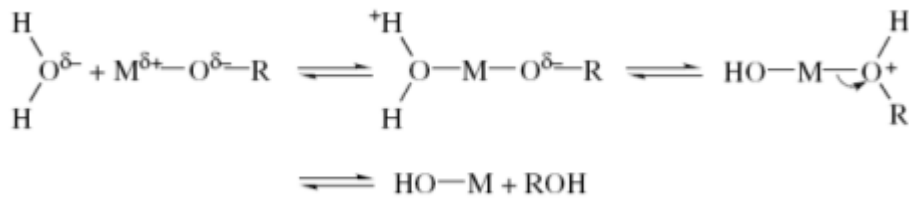
Pour la synthèse d'oxyde de zinc, plusieurs précurseurs de zinc ont été utilisés : le nitrate de zinc, le chlorure de zinc, l'acétylacétonate de zinc, l'acétate de zinc ou des alcoxydes de zinc tels que l'éthoxyde de zinc $Zn(CH_3CH_2O)_2$, ou le propoxyde de zinc $(Zn(CH_3CH_2CH_2O)_2)$

. Les sels métalliques sont souvent plus utilisés en raison de leurs faibles coûts, de leur facilité d'utilisation, et de leurs disponibilités. A côté de ces avantages, il existe quelques inconvénients pour la préparation de solutions colloïdales de ZnO transparentes et stables, comme la présence d'ions nitrate ou d'acétate résiduels difficile à éliminer[42].

L'hydrolyse et la condensation d'alcoxydes métalliques impliquent des réactions nucléophiles avec l'eau comme suit:



Le mécanisme de cette réaction implique l'ajout d'un groupe HO chargé négativement au centre métallique chargé positivement (M). Le proton chargé positivement est ensuite transféré à un groupe alcoxy, suivi de l'élimination de ROH:



La condensation se produit lorsque les molécules d'hydroxydes se lient ensemble avec libération de molécules d'eau et formation d'un gel / réseau comme indiqué ci-dessous :



III .5. Méthode d'élaboration de nano-objets d'oxyde de zinc par microémulsion

Afin de contrôler la croissance des particules, le principe de limitation de l'espace de réaction peut être obtenu par l'utilisation de gouttelettes contenant les réactifs appropriés, comme réacteurs. La microémulsion inverse est l'une des voies prometteuses d'élaboration de matériaux nanocristallins. Des surfactants dissous dans des solvants organiques forment des agrégats sphéroïdaux appelés micelles inverses. En présence d'eau, les groupes polaires des molécules de surfactant (tête polaire) s'organisent autour des gouttelettes d'eau dispersées dans une phase continue organique [43].

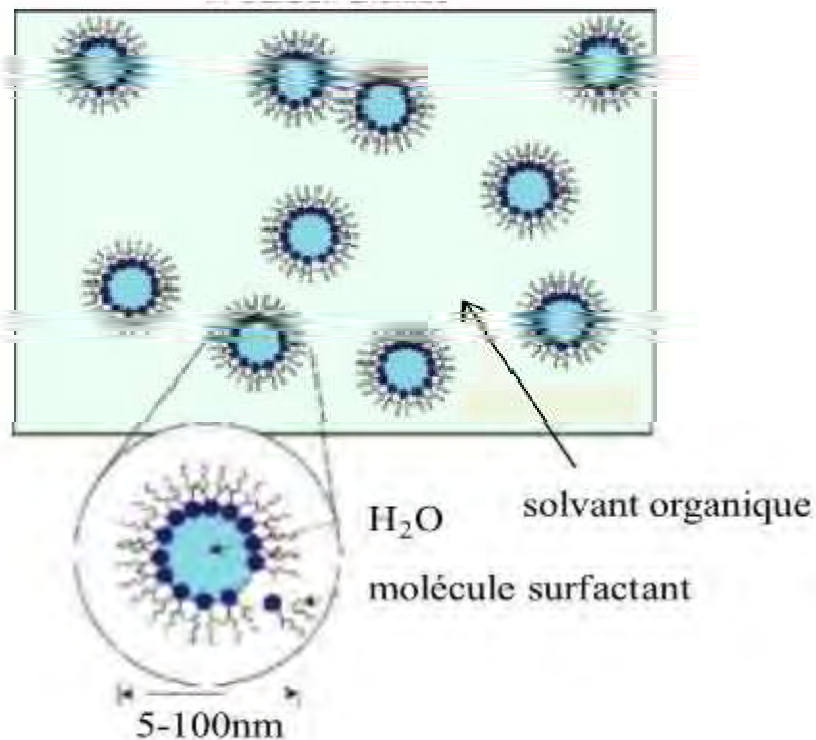


Figure. III .6. Schéma général de la microémulsion inverse.[43]

Les micelles inverses sont utilisées pour préparer des nanoparticules en utilisant une solution aqueuse de précurseurs réactifs qui peuvent être converties en nanoparticules insolubles. La synthèse des nanoparticules à l'intérieur des micelles peut être obtenue par diverses méthodes, y compris l'hydrolyse des précurseurs réactifs tels que les alcoxydes métalliques, et par réaction de précipitation de sels métalliques. L'élimination des solvants et l'étape de calcination conduisent au produit final. Une variété de surfactants peut être utilisée

dans ce procédé d'élaboration de nanoparticules d'oxyde de zinc tels que le di-2-éthylhexyl sulfosuccinate de sodium et le bromure de cetyltriméthyl ammonium. Des nanoparticules d'oxyde de zinc ayant une taille autour de 10 nm ont été obtenues par calcination d'oxalates de zinc synthétisés à partir d'un système eau dans l'huile à partir d'acide oxalique présent dans la phase aqueuse et d'un surfactant de type di-2-éthylhexyl sulfosuccinate de zinc, en présence de 20% d'isooctane et d'éthanol dans la phase organique. Un autre exemple de synthèse de nanoparticules de ZnO de diamètre allant de 15 à 50 nm est rapporté dans la littérature, utilisant un réacteur micro-ondes comme source de chaleur. Plusieurs paramètres tels que la concentration en réactifs

précurseurs dans la micelle et la proportion de

phase aqueuse dans la microémulsion affectent la taille et la distribution des tailles des particules, ainsi que la taille des agglomérats. Les avantages de cette méthode sont la préparation de très petites particules

et la capacité à contrôler leur taille. Parmi les inconvénients, un faible rendement de production et la nécessité d'utiliser de grandes quantités de liquides sont notés.

III .6. Méthode d'élaboration de nano-objets d'oxyde de zinc par précipitation

III .6.1 Principe général

Le principe de cette méthode d'élaboration repose sur la formation d'une phase solide au sein d'une solution liquide. D'après les données de la littérature, la synthèse d'oxyde de zinc à l'échelle nanométrique, par la réaction de précipitation, peut être considérée comme une succession de plusieurs étapes. Dans le cas de l'oxyde de zinc, plusieurs précurseurs métalliques ont été utilisés et sont regroupés dans la Figure III.6.

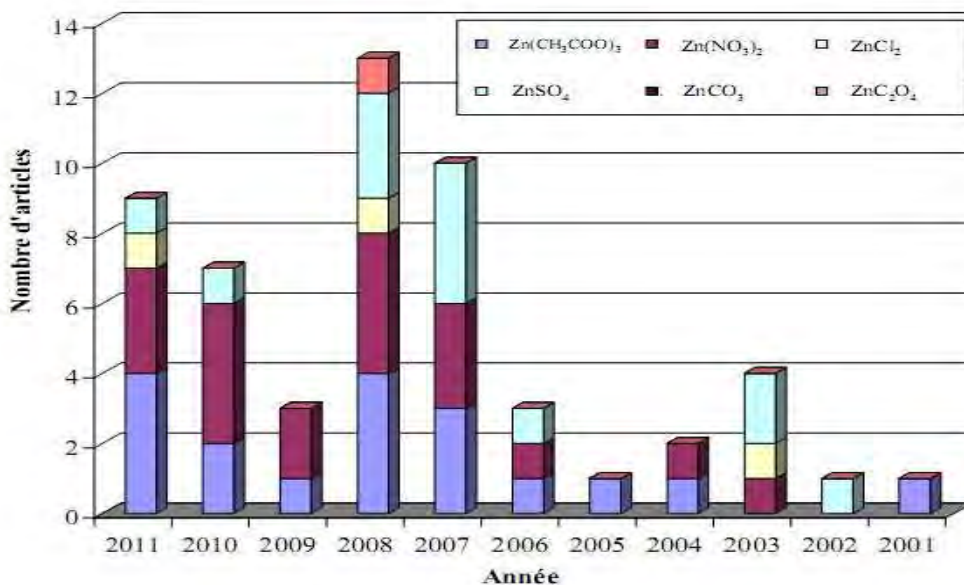
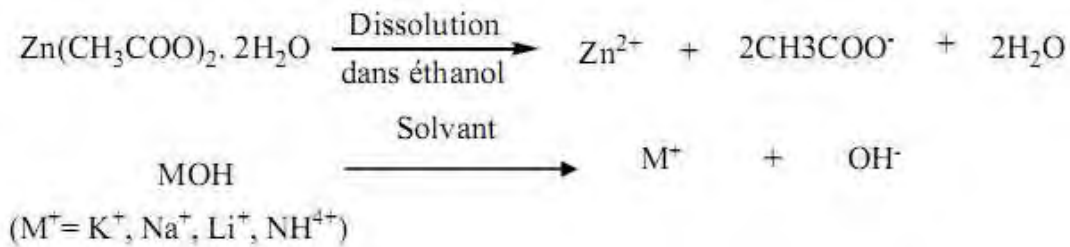
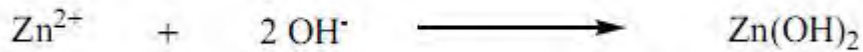


Figure. III .6. Histogramme représentant la nature des précurseurs utilisés dans la synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc par précipitation [44]

L'acétate de zinc ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$) est parmi les précurseurs le plus utilisé. Les différentes étapes de synthèse réalisées à partir de ce précurseur sont détaillées ci-dessous. La première étape correspond à une dissolution préalable du précurseur dans l'éthanol ou de l'eau en présence d'une base



La deuxième étape est une réaction chimique entre les espèces présentes en solution pour former la précipitation d'hydroxyde métallique.



La dernière étape de vieillissement est suivie d'un traitement thermique pour convertir les particules d'hydroxyde de zinc en oxyde de zinc.



De nombreux paramètres expérimentaux peuvent influencer la morphologie et la taille des particules comme : le solvant de réaction, la concentration en sels métalliques, le pH et l'ajout de surfactants.

III .7.Calcul de la taille des cristallites de nanoparticules

En première approximation et dans l'hypothèse de nanocristaux sphériques, le gap E_g d'un nanocristal de rayon r est donné par la formule suivante [45] :

$$\text{Dans cette formule : } E_g^{\text{nanos}} = E_g^{\text{massif}} + \frac{\hbar^2}{8m_0 r^2} + \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8e^2}{\pi \epsilon_0 r \epsilon_r}$$

- le premier terme correspond au gap du cristal massif vers lequel tend E_g lorsque r croît indéfiniment
- le deuxième terme en $1/r^2$ est le terme de « confinement quantique » calculé dans l'hypothèse d'un puits de potentiel sphérique dans lequel sont confinés un électron et un trou de masses effectives respectives m_e^* et m_h^* (paramètres sans dimension), m_e étant la masse de l'électron ($m_e = 9,1 \cdot 10^{-31}$ kg) et \hbar la constante de Planck réduite
- le dernier terme est le terme d'attraction coulombienne entre l'électron et le trou, ϵ_r (sans dimension) étant la permittivité diélectrique statique du matériau relative à celle du vide ϵ_0 ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m).

le confinement quantique entraîne une augmentation du gap

lorsque r diminue d'autant plus marquée que r est

faible (variation en $1/r^2$). Le rayon de Bohr de l'exciton r_B permet de caractériser ce domaine de forte évolution pour un matériau donné. Il correspond à la distance moyenne entre l'électron et le trouet peut être calculé dans le cadre du modèle

« Planétaire » de Bohr de l'atome d'hydrogène avec les paramètres du matériau semi-conducteur constitutif du nano cristal [46]

$$r = \frac{\pi \hbar^2 4 \pi \epsilon \epsilon_0}{e^2} \left(\frac{1}{m_e^* m_e} + \frac{1}{m_e m_h^*} \right)$$

$$r = 0,053 \left(\frac{\epsilon}{m_e^*} + \frac{\epsilon}{m_h^*} \right)$$

$$r = 0,053 \left(\frac{8,2}{0,28} + \frac{8,2}{0,54} \right)$$

$$r = 2,4 \text{ nm}$$

□

CHAPITRE IV

Partie expérimentale

Méthodes de synthèse :

De nanocristaux de ZnO,

Du nanocomposite ZnO/PMMA

CHAPITRE IV Partie expérimentale

Méthodes de synthèse : De nanocristaux de ZnO et du nanocomposite ZnO/PMMA

IV.1.Introduction

Parmi les semi-conducteurs II-VI le ZnO est le matériau le plus étudié du fait des propriétés physiques qu'il présente un gap direct et d'une valeur assez large 3.37 eV qui peut être utilisé dans toute la gamme ,de l'UV- visible .aussi le ZnO peut cristallisé dans deux structures cristallines les plus stables la structure cubique (Zinc blende) et la structure hexagonale Wurtzite outre ces propriétés physiques le ZnO . Aussi la méthode de préparation joue un rôle très influent sur la qualité et les propriétés physiques de ce semi-conducteur. Les nanocristaux de ZnO.

Peuvent- être préparer par des méthodes de synthèse très simples entre autre par chimie douce (sol- gel) c'est un matériau ne présentant aucune toxicité. En modulant la taille des cristallites de ce matériau il peut- être utilisé comme dispositif tout optique dans la gamme de l'uv -visible.

IV.2.Préparation de nanocristaux de ZnO

Pour la préparation de nanocristaux de ZnO on a utilisé une, méthode simple à mettre en œuvre dite par diffusion qui présente l'avantage d'être peu coûteuse, ne nécessitant pas un équipement lourd.ni de conditions extrêmes de vide et de température. Pour La préparation des nanocristaux de ZnO, nous avons utilisé des matériaux basiques :l'acétate de Zinc bi hydrate $[Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O]$ en poudre et de l'acide citrique en poudre ($C_6H_8O_7$) comme précurseurs .Ces composés sont préalablement bien mélangés dans les mêmes proportions 1:1et puis broyés dans un mortier en agate à l'air libre à la température ambiante durant deux heures .Le mélange ainsi réalisé fera l'objet d'une calcination .Il est mis dans un creuset en quartz puis placé dans un four à moufle à une température stabilisée à $600^\circ C$ pendant 2 heures de temps, durant ce traitement thermique (le gradient de température jusqu'à la stabilisation à $600^\circ C$) le mélange subira diverses transformations intermédiaires à l'intérieur du four telle une gazéification au tour de $300^\circ C$ pour faire échapper les gaz tels le carbone et l'hydrogène à et en fin une calcination à $600^\circ C$ dans l'air [47]

Nous obtenons une poudre un peu grisâtre marquant le passage par une gazéification et calcination.

Après une analyse par diffraction de rayons X de la poudre obtenue (Figure IV.4) Ce composé grisâtre est identifié au ZnO de dimension nanométrique

IV.3-Méthode de préparation du matériau nano composite ZnO/PMMA

IV.3.1. Matrice le PMMA

IV 3.1.1. Introduction

Pour pouvoir mener les différentes investigations et pour mettre en évidence les effets de la taille et les modifications apportés sur les propriétés optiques de ces nanocristaux de ZnO comparativement au même matériau sous la forme massive, et au regard des méthodes et les équipements utilisés pour ces analyses, qui nécessitent forcément des échantillons en forme de couche mince. Pour cet effet les nanocristaux de ZnO doivent avoir un support matériel autrement dit une matrice.

Le choix de cette matrice doit satisfaire certains préalables tels:

- 1- Adaptabilité à la géométrie de la méthode de préparation (la forme de film mince).
- 2- Les propriétés physiques de cette matrice ne doivent aucunement modifiés ou se conjugués à celles des nanocristaux de ZnO pour ne pas les piratés (il faut garder les propriétés intrinsèques des nanocristaux de ZnO).
- 3- La matrice doit être facile à préparer.

Au vue de ces contraintes notre choix est porté sur une matrice polymère (composé amorphe).

Le polyméthylmethacrylate (PMMA) C'est un matériau thermoplastique amorphe. La transmission de la lumière est supérieure à 92 % avec une température d'utilisation de 0° à 100°C et une température de fusion de 114°C. Toutes ces caractéristiques font du PMMA un polymère idéal pour servir de matrice hôte pour les nanocristaux des semi-conducteurs.

Ainsi les propriétés structurales et optiques linéaires et non linéaires déduites des différentes analyses sont les propriétés intrinsèques du ZnO sous forme nanométrique.

IV 3.1.2. Préparation du nano composite ZnO /PMMA

Dans un premier temps nous faisons dissoudre le PMMA qui se trouve sous, forme de granulés en choisissant un solvant adéquat le THF (tetrahydrofuran) dans la proportion de 0.02g par litre de THF, en suite cette solution est agitée à l'aide d'un barreau magnétique à la température de 50 ° C pendant une durée de deux heures. Dans un autre côté nous dispersons la poudre nanométrique de ZnO préparée dans de l'éthanol, puis nous mélangeons les deux solutions précédentes pour en faire une seule et unique solution qui sera à son tour agitée pendant un certain temps pour décantation et homogénéisation.

IV.3.1.3. Préparation de films minces du nano composite ZnO/PMMA

La mixture finale composée de nanoparticules de ZnO, du PMMA et des solvants (THF et éthanol) après

un temps d'homogénéisation, de décantation et de stabilisation, cette solution servira pour la préparation de couches minces du nano composite: ZnO/PMMA déposé sur un substrat de verre.

Nous préparons les substrats de verre pour le dépôt de ce nano composite en utilisant la méthode habituellement appelé de " spin- coating" ou de la "tournette." (Figure IV.1).

Les verres servant de substrat sont préalablement nettoyés par ultra son et à l'aide de détergent et lavé à l'acétone et un rinçage à l'eau déminéralisée suivi d'un étuvage.

Avant tout dépôt les lames sont placées horizontalement sur le spin coater.

On prélève à l'aide de seringues la partie supérieure de la solution qu'on dépose goutte à goutte sur le substrat porté le spin coater dont les conditions de fonctionnement sont préalablement définis et fixés vitesse et durée de dépôt et de rotation de la tournette , ces paramètres sont ajustés en fonction de la viscosité du fluide à entreposé et de l'épaisseur de l'échantillon désirée .

La vitesse de rotation de la tournette peut varier entre 300 et 2000 tours par minute ; le temps de rotation peut durée de 10 secondes à quelques minutes, l'épaisseur du film peut varier de quelques nanomètres à plusieurs micromètres ; pour augmenter l'épaisseur l'opération de dépôt peut être répéter plusieurs fois ; pour réaliser un film mono ou multicouches.

Le film mince ainsi réalisé est mis dans une étuve portée à une température de 80°C afin de densifier le film et éliminer les solvants résiduels et, sous cette forme (film).

Les propriétés physiques (optiques, magnétiques et électriques) de ces films dépendent de leur microstructure qui est étroitement liée aux paramètres de dépôt

Le film mince du nano composite ZnO/PMMA peut servir aux différentes études proposées.

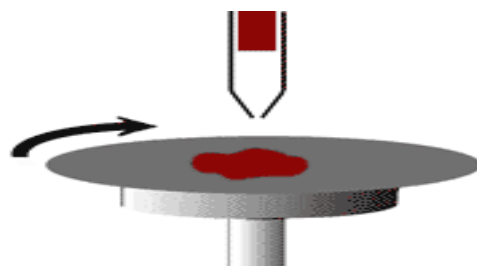


Fig IV.1. Tournette (spin coater) pour la préparation de couches minces.

IV.4. Caractérisation du nanocomposite ZnO/PMMA

IV.4.1 Caractérisation structurale

La diffraction des rayons X est réalisée à la température ambiante par un diffractomètre Bruker D8 Advance model (Figure IV.2), avec un filtre de nickel filtrant les radiations d'une anticathode de cuivre générée sous une tension de 30kV et une intensité dont la longueur d'onde de la raie $K\alpha$, $\lambda_{CuK\alpha} = 1.542\text{\AA}$.

IV.4.1.1.Principe de la DRX

L'échantillon est bombardé par un faisceau de rayons X provenant du tube à RX ces rayons sont diffusés suivant des directions de l'espace c'est la diffraction qui est le résultat de l'interaction des RX avec la matière elle représente aussi le résultat de l'interférence des ondes diffusées par chaque point (ces interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction des rayons X .Toutes ces données sont collectées pour

Former le diagramme de diffraction ou diffractogramme, ces derniers sont caractéristiques des phases cristallisées et permettent de les identifier. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, sont appelées les raies ou pics de diffraction, peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg : relation entre l'angle de diffraction et les distances interatomiques du réseau cristallin est donnée par ;

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (1)$$

d = distance inter réticulaire c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;

θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;

n = ordre de réflexion (entier) ;

λ = longueur d'ondes des rayons X.

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les $\{hkl\}$, indices de Miller les pics de diffraction sont indexés selon ces indices.

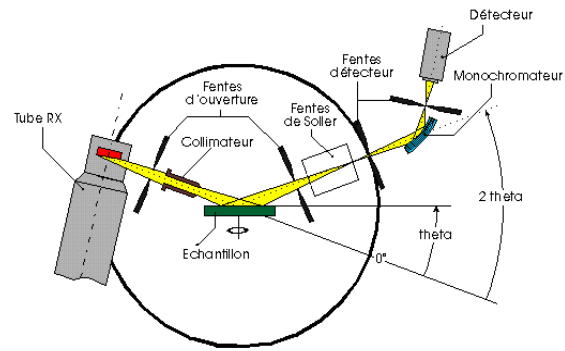


Figure IV.2: Schéma d'un diffractomètre de rayons X

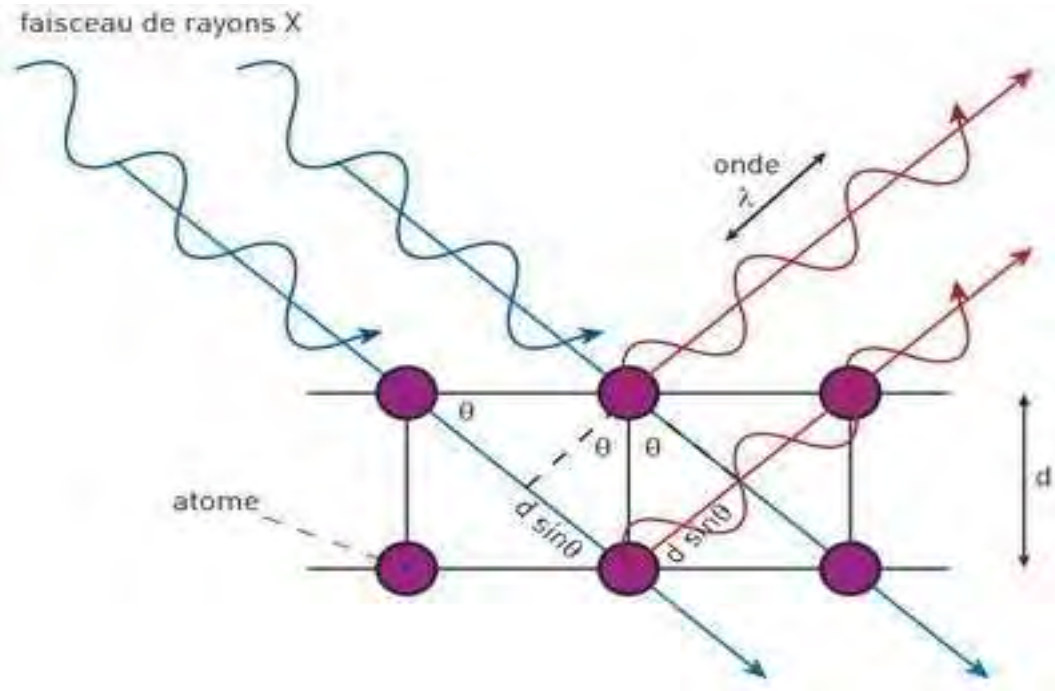


Figure IV.3.Principe de la diffraction des rayons X par un matériau

le spectre de raies est réalisé dans la bande des angles de diffractions de Bragg en deux thêtas pris entre 30° et 70° avec un pas de 2° par minute .Le spectre de diffraction des rayons X de la poudre de nanocomposite ZnO /PMMA est donné par la Figure IV.4.

Sur ce spectre on remarque une série de pic de diffraction qui se surpassent en intensité représentant les plans de diffraction de notre composé dont les positions en $2\theta = 31.75^\circ, 34.36^\circ, 36.29^\circ, 47.43^\circ, 56.50^\circ$ et 62.80° correspondant respectivement aux plans de diffractions (100),(002), (101), (102), (110) and (103) ces s de diffraction correspondent à la structure hexagonale type wurtzite du ZnO aussi nous remarquons

un léger décalage des pics de diffraction par rapport aux positions correspondants ,par comparaison avecun fichier de référence J.C.P.D.S (Joint Committee Powder Diffraction Standard) (36-1451) du ZnO. Ce

décalage est du aux contractions des paramètres du réseau induites par la réduction de la taille des cristallites qui présentent une orientation aléatoire.; avec une légère préférence de la direction (101) Nous remarquons aussi un élargissement des pics de diffractions vers les angles faibles qui est du essentiellement à la faible taille des cristallites (cristallites à l'échelle nanométrique). Nous rappelons que le polyméthylmethacrylate (PMMA) est un polymère amorphe ne présentant aucune diffraction par la DRX.

A partir d'un spectre de diffraction nous pouvons tirer d'autres informations sur le matériau autre que sa structure et ses paramètres, nous pouvons par exemple définir la taille de ces cristallites.

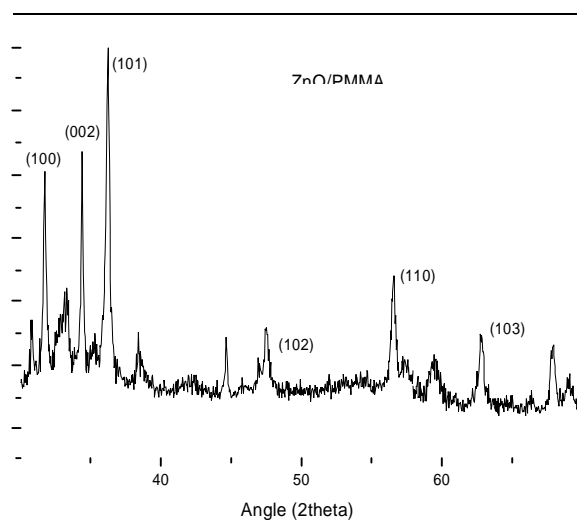


Figure IV.4 : Spectre de diffraction des rayons X de la poudre de ZnO/PMMA

IV.4.1.2. Estimation de la taille des cristallites du composite ZnO/PMMA

Le spectre de diffraction des rayons X peut servir à apprécier la taille des cristallites de notre composé le ZnO/PMMA .En effet tout en supposant a priori la forme sphérique des cristallites en se servant de la relation de Scherrer exprimé par la relation suivante. [48-49] :

$$D = 2R = 0.89 \lambda / \Delta\theta \cos\theta \quad (2)$$

Où D représente le diamètre de la cristallite

λ Représente la longueur d'onde de radiation, ($\lambda_{CuK\alpha} = 1.542 \text{ \AA}$.)

$\Delta\theta$ la largeur à mi hauteur du pic de diffraction exprimé en radians

θ Étant l'angle de Bragg

Nous avons consignés dans le tableau (1) les différentes valeurs pour la résolution de cette équation(1) : angles de diffraction, la largeur à mis hauteur (FWHM) de chaque plan de diffraction apparu sur le spectre de DRX, respectivement exprimé en degré $\Delta\theta$ ($^{\circ}$) et en radian $\Delta\theta$ (rad).ainsi que la valeur de la taille des cristallites correspondantes et enfin une taille moyenne des cristallites du ZnO dans le nanocomposite (ZnO/PMMA). Nous pouvons en utilisant la relation de Scherrer(2) confirmer le caractère nanométrique du ZnO ainsi préparé en estimant la taille moyenne des cristallites : R (nm)= 9.48

2θ ($^{\circ}$)	Plans de Diffraction	$\Delta\theta$ ($^{\circ}$)larger À mis hauteur (FWHM)	$\Delta\theta$ (rad)	Rayon (nm)	R moyen(nm)
31.75 $^{\circ}$,	(100)	0.30.5	0.0106/2	12.92	9.48 nm
34.36 $^{\circ}$,	(002)	0.25	0.0087/2	15.74	
36.29 $^{\circ}$,	(101)	0.35	0.0121/2	13.34	
47.43 $^{\circ}$,	(102),	0.75	0.0261/2	5.24	
56.50 $^{\circ}$	(110),	0.61	0.0210/2	6.54	
62.80 $^{\circ}$	(113),	1.25	0.0435/2	3.14	

Tab. I: Taille moyenne des cristallites de ZnO dans le PMMA

IV.4.2 Caractérisation optique

IV.4.2.1. Introduction

Les semi conducteurs binaires du groupe II-VI à direct et large gap tel le ZnO sous la forme nanométrique présentent des propriétés optiques forts intéressantes du essentiellement à l'effet du confinement quantique.

La structure électronique de ces matériaux qui est représenté par une structure de bande à l'état massif :

Les porteurs de charges sont repartis entre une bande de valence et une bande de conduction lorsque la taille de ces matériaux devient de l'ordre de l'échelle nanométrique la structure électronique change, les porteurs de charges sont repartis en niveaux d'énergies discrets

Ces niveaux d'énergies sont quantifiés ceci est du à l'effet de confinement quantique généré par la

Faible dimensionnalité des cristallites du semi conducteur .Ce phénomène de confinement quantique (lié à, de faible dimensionnalité) affecte les propriétés optiques tant linéaires que non linéaires du semi conducteur. C'est ce qui va être présenté dans la partie suivante: caractérisation optique.

IV.4.2.2- Caractérisation par spectroscopie d'absorption

IV.4.2.2.1 Introduction

Lorsqu'un composé est exposé à des radiations lumineuses dans la région UV- Visible, il peut absorber une quantité spécifique d'énergie lumineuse. On dit dans ce cas que la molécule a subi une excitation électronique, parce que certains électrons de la molécule sont projetés de leur état fondamental à un état excité de niveau d'énergie supérieur.

Pour un composé donné, l'énergie nécessaire à une excitation électronique doit correspondre à la différence d'énergie entre l'énergie de l'état fondamental et celle de l'état excité.

Pour les matériaux semi-conducteurs cette énergie doit être supérieure ou égale à l'énergie du gap (bande interdite) du semi-conducteur en question.

Un semi conducteur massif présente une configuration électronique en bandes i.e. les électrons sont repartis selon la bande de valence et la bande de conduction; par contre les nanocristaux semi-conducteurs eux présentent une discrétisation des niveaux d'énergies [50-53].

Qui se traduit par l'élargissement de la bande interdite. Par conséquent un spectre d'absorption optique est constitué d'un ensemble de pics et de bandes d'absorption spécifiques au matériau étudié. Une analyse qualitative de ce spectre permet de mettre en évidence dans le cas de notre étude la présence des nanocristaux semi-conducteurs ZnO dispersés dans la matrice le, PMMA et d'en tirer toute une série d'informations relatives au matériau composite tel que le gap optique et la taille des cristallites du semi-conducteur .Pour cet effet en utilise le modèle de l'approximation de la masse effective. [54-55]

IV.4.2.2.2 .le principe d'absorption.

L'absorption par les matériaux de l'énergie suite à une interaction rayonnement- matière est régie par la loi de Beer- Lambert : $I(\lambda, X) = I(\lambda) \cdot e^{-\alpha X}$

-I : est intensité lumineuse incidente.

-I e : est l'intensité de la lumière transmise. Coefficient d'absorption

- α : est le coefficient d'absorption (en $m^2 \cdot mol^{-1}$ ou en $m^3 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).

-X : est la longueur du trajet optique (en m ou en cm).

-r : est la concentration de l'entité absorbante, atomes ou molécules, dans le milieu (en mol·m⁻³).

Un spectre ultraviolet-visible est pour l'essentiel un graphe d'une absorbance en fonction de la longueur d'onde dans les régions visible et ultraviolet.

IV.4.2.2.3. Le principe du spectrophotomètre

Le principe consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme des longueurs d'ondes UV-Visible : Une lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 400 nm (UV) et une deuxième lampe au tungstène qui émet des longueurs d'ondes de 400 à 800 nm (Visible). Un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et ou la référence puis un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission.

Pour l'analyse en absorption UV-Visible de nos matériaux on a fait usage d'un spectrophotomètre UV-Visible NIR spectrophotomètre (perking Elmer, model Lambda 19) avec une plage spectrale s'étalant de 190 nm à 3200 nm et dont le principe de fonctionnement est représenté schématiquement par la figure.3. La spectrophotométrie UV-Visible repose sur l'interaction du rayonnement. Le spectrophotomètre mesure l'intensité de la lumière incidente (I) passant au travers de l'échantillon et la compare à l'intensité de la lumière (I₀) avant ce passage. Le rapport de ces deux intensités I / I_0 est appelé transmittance et est habituellement exprimé comme un pourcentage (%T). On exprime en fonction de la transmittance la densité optique ou l'absorbance notée A par : $A = - \log (\%T)$

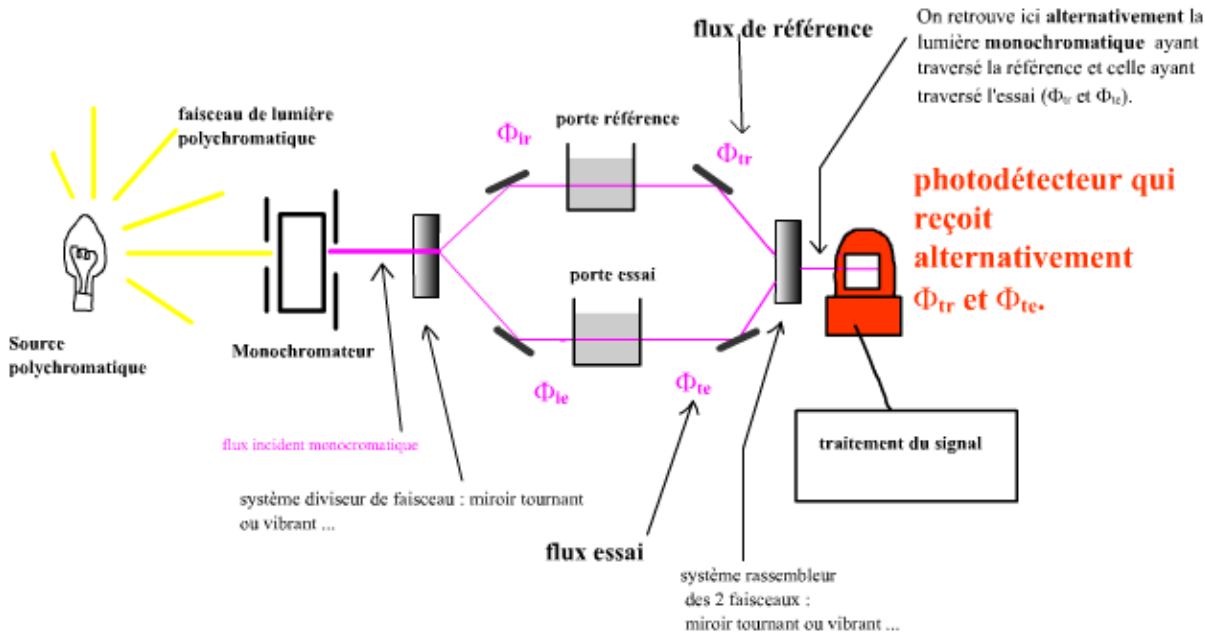


Figure IV.5. Spectrophotomètre UV-Visible NIR

IV.4.2.3. Spectre d'absorption du nanocomposite ZnO/PMMA.

IV.4.2.3.1. Gap optique du ZnO/PMMA.

Le spectre d'absorption du nano composite ZnO/PMMA est réalisé à température ambiante à l'aide d'un UV-visible/NIR spectrophotomètre (perking Elmer, model Lambda 19) dans une gamme de longueur d'ondes allant de 200 nm à 1000 nm.

Le spectre d'absorption du composite ZnO/PMMA présenté dans la figure 4 est réalisé à la température ambiante .A partir de ce spectre nous pouvons tirer des informations très utiles nous permettons de définir le gap optiques et la taille des cristallites de notre nanocomposite.

Ce spectre , présente un profil d'absorption très large caractérisé par une allure progressivement croissante à partir des grandes longueurs d'ondes (faible énergie) pour atteindre un maximum d'absorption autour de 400 nm ce maximum d'absorption correspond au gap optique de notre matériau .cette allure affinée et étudié par une analyse qualitative nous permet de déterminer avec plus de précision la valeur intrinsèque du gap optique de notre nanocomposite .Pour cet effet nous faisons recours à l'usage de la seconde dérivée [56] De l'équation mathématique représentée par le spectre d'absorption (Fig 12).De cette seconde dérivée dont l'allure et la représentation graphique sont montrées par la figure .5.Selon les principes mathématiques fondamentaux des fonctions: le gap optique de notre composé qui

par définition correspond au maximum d'absorption est donné par la valeur minimale de la courbe de la seconde dérivée.

Qui présente comme cette courbe

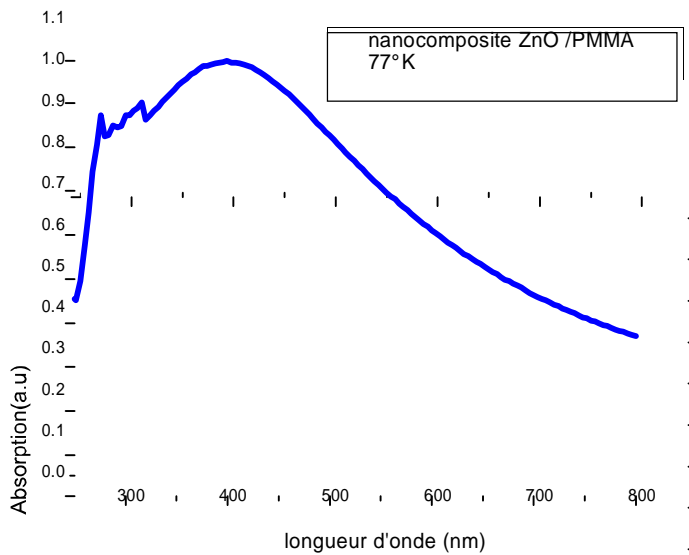


Figure IV.6: Spectre d'absorption du ZnO/PMMA

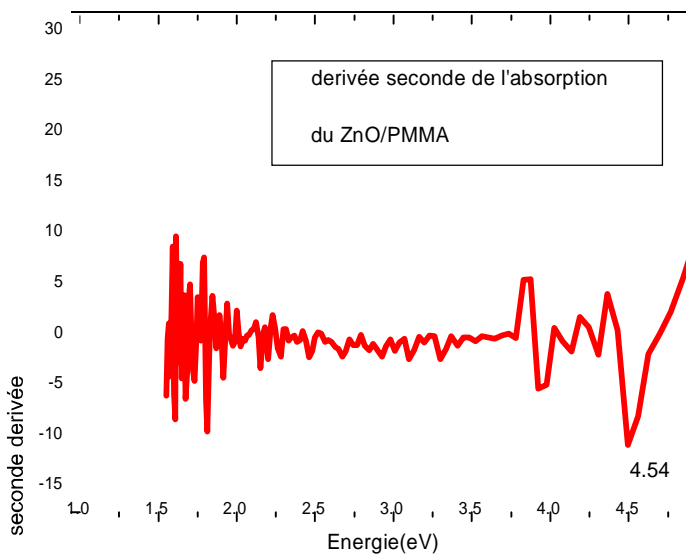


Figure IV.7: la dérivée seconde du spectre d'absorption du ZnO/PMMA.

IV.4.2.3.2. Taille des cristallites du ZnO/PMMA

A partir des données expérimentales fournies par le spectre d'absorption nous pouvons remonter au calcul de la taille des cristallites du ZnO par un autre procédé en utilisant le model de l'approximation de la masse effective de Brus [54], et pour cause

L'effet de taille est décrit par la mécanique quantique à partir des équations de Schrödinger dans lesquelles l'exciton peut-être décrit par le hamiltonien

$$H = \frac{\hbar^2}{2m_{h^*}} \Delta_h - \frac{\hbar^2}{2m_{e^*}} \Delta_e - \frac{e^2}{\epsilon |r^e - r^h|} \quad (3)$$

A partir de la fonction d'onde les niveaux d'énergie de l'exciton peuvent être déterminés ; tout particulièrement le niveau excité de plus faible énergie est donné par le modèle de l'approximation de la masse effective en tenant compte de l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou étudiée par Kayanuma [54] et Brus [55] et exprimée par l'équation suivante:

$$E^*(R) = E_g + \left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2 m_0} \right) \left(\frac{1}{m_{e^*}} + \frac{1}{m_{h^*}} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon_0 4 \pi \epsilon R} \quad (4)$$

Où $E(R)$ est l'énergie du gap optique (l'énergie réelle du gap de ZnO nanoparticule).

E_g : est l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur massif.

\hbar est la constante de Planck réduite.

R : représente le rayon des cristallites du matériau étudié

Le deuxième terme correspond à l'énergie cinétique de l'exciton avec m_{e^*} et m_{h^*} les masses effectives respectivement de l'électron et du trou et ϵ la constante diélectrique du matériau.

Le troisième terme correspond à l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou.

Le dernier terme est dû à la corrélation spatiale entre l'électron et le trou et il est généralement négligé par rapport aux autres termes.

En choisissant les paramètres correspondants au ZnO telles les masses effectives de l'électron et celle du trou $m_{e^*} = 0.24 m_0$, $m_{h^*} = 0.59 m_0$,

$\epsilon = 8.66$, est la constante diélectrique du ZnO

La constante diélectrique du vide est $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$ MKSA.

En résolvant cette équation(4) du second degré en R [55], nous pouvons estimer la taille des cristallites de ZnO à $R = 1.8$ nm sachant que le rayon de Bohr du ZnO à l'état massif est égal à 2.4 nm la taille de nos cristallites sont très réduite par rapport au rayon de Bohr du ZnO

Nous pouvons conclure à un confinement fort de nos cristallites.

IV.4.2.3.3 Caractérisation par spectroscopie d'émission

IV.4.2.3.3.1. Introduction

Etude du spectre de photoluminescence (PL) est une technique efficace pour évaluer à la fois les défauts se trouvant dans notre matériau ZnO et caractérisé ces propriétés optique pour d'éventuels usages en tant que matériau photonique

IV.4.2.3.4.Mesure de la Photoluminescence

La photoluminescence se manifeste en général par deux types de photoémissions:

-Une émission présentant un profil très aigu et situé près du bord d'absorption correspondant à une émission excitonique.

-Une autre avec un profil large c'est une émission due à des sites de pièges se trouvant sur des niveaux d'énergies plus ou moins profonds interne à la bande de conduction pour les électrons et interne à la bande de valence pour les trous .De tels états d'énergies sont activés lors de l'excitation par des énergies au dessus du bord d'absorption ces émissions présentent un large décalage de stokes. [57-59]

Pour la mesure de la photoluminescence de notre nano composite nous avons utilisés

Un laser -Q-switched Nd:YAG laser avec une longueur d'onde d'excitation en continu de à 355 nm.

Le spectre d'émission de nos échantillons est réalisé à la température de l'azote liquide 77°K

Pour cet effet les échantillons sont montés sur un cryostat à température variable.

IV.4.2.3.5. Spectre de photoluminescence d'une couche mince du ZnO /PMMA.

Au regard de l'allure du spectre de la photoluminescence du composite ZnO/PMMA ,qui présente deux bandes d'émission non résolues ,assez larges et d'intensité importante qui ne permettent aucune analyse qualitative ; après une déconvolution et résolution de ce spectre en une série de bandes gaussiennes, nous pouvons localiser trois bandes d'émissions très nettes: une bande d'émission situé à 481.5 nm (2.58 eV) dans la région des radiations bleues, une deuxième bande d'émission à 531.09 nm (2.33eV) dans les radiations vertes du spectre Uv- visible et une plus large situé à 671.28 nm (1.85 eV) dans la région du proche infrarouge.

La déconvolution du spectre de luminescence avec un ajustement Gaussien (Fig. IV.8) mène clairement à trois bandes qui sont situées à 481,5 nm (2,58 eV), 531,09 nm (2.33eV) et 671,28 nm (1,85 eV). la largeur, à demi-largeur est assez grand ce qui est peut être causé soit:

- Par une grande dispersion des tailles de cristallites
 - Par à la présence de défauts de nature différente

L'émission bleu (2,58 eV) et l'émission verte (2.33eV) sont généralement attribués à des niveaux profonds associés à des lacunes d'oxygène et à des interstitiels de zinc dans ZnO [60-62]. L'émission à 1,85 eV est attribuée à la grande distribution en taille des particules ou à des défauts de surface. Néanmoins ils existent d'autres paramètres [63-64] influents sur cet élargissement tel:

- les défauts de surface ou émissions dues aux défauts de surface
- une large distribution des états énergétiques inter bande ou encore une grande séparation des niveaux d'énergies inter bande associés à des sites de pièges chimiquement différents
- une variation dans la distance e-h des sites de pièges (défauts)
- le couplage porteurs phonons '(apport supplémentaire d'énergie de vibration des phonons) fournit aussi une contribution importante à l'élargissement de la bande d'émission

D'autres analyses complémentaires permettraient de déterminer la véritable origine de cette grande émission dans le domaine infrarouge.

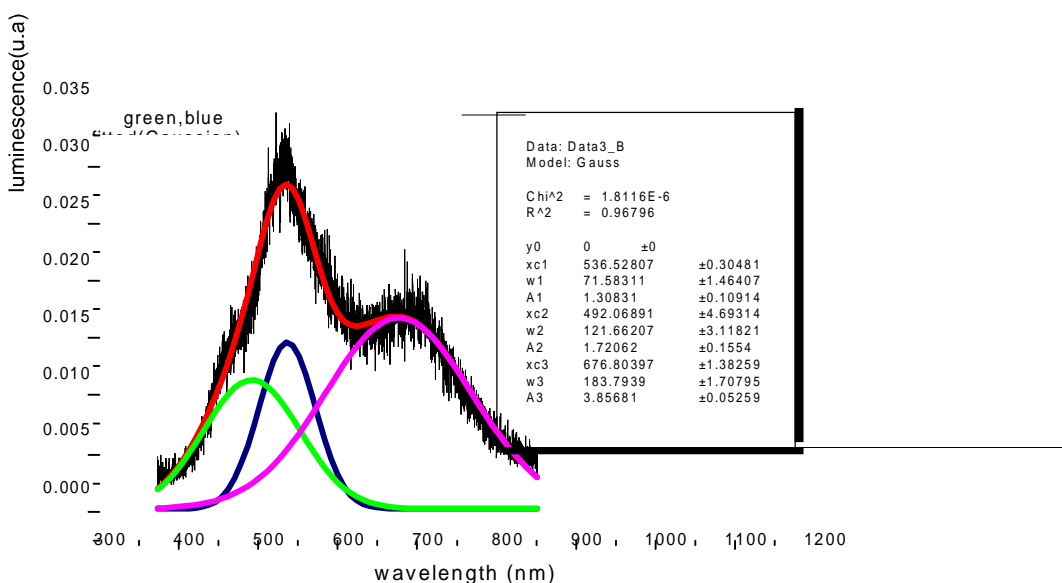


Figure IV.8: Spectre de photoluminescence de ZnO/PMMA.

IV.4.2.4.OPTIQUE NON-LINEAIRE

IV.4.2.4.1.introduction

Les processus optiques non linéaires sont des manifestations spécifiques à certains matériaux capables d'acquies sous l'effet d'un champ lumineux, une polarisation dépendant de façon non-linéaire de l'amplitude du champ électrique. Dans la plupart des cas, l'origine physique de cette propriété se situe au niveau microscopique du matériau (nature des atomes ou des molécules constituant le matériau, ainsi que sa structure cristalline). C'est selon ces différents paramètres que le milieu peut donner lieu à certain nombre d'effets non linéaires.

Ainsi les interactions avec une excitation lumineuse, dans les matériaux non Centro- symétriques, par l'intermédiaire de la polarisation induite peuvent engendrer divers processus du second ordre comme :

IV.4.2.4.2.Principe de base d'optique non linéaire

La compréhension des phénomènes non-linéaires nécessite d'examiner la théorie de la propagation d'ondes électromagnétiques dans les milieux non-linéaires dispersifs. Comme tout phénomène électromagnétique, la propagation de champs optiques dans un matériau est gouvernée par les équations de Maxwell. Celles-ci sont alors utilisées pour obtenir l'équation d'onde qui décrit la propagation de la lumière dans le diélectrique. Son interaction avec le matériau se traduit par une polarisation de ce milieu et cette polarisation induite est considérée comme la réponse du milieu à l'excitation incidente. Cette réponse dépend directement de l'intensité de l'excitation. En optique linéaire les propriétés optiques (coefficients d'absorption, indice de réfraction ...) d'un matériau soumis à une excitation lumineuse de faible intensité sont indépendantes de l'intensité de l'onde incidente. La relation entre la polarisation et le champ électrique peut être exprimée de la manière suivante [65-66]

$$P_i(r,t) = \chi_{ij}^{<1>} E_j(r,t) \quad (5)$$

Électrique est proportionnelle et dans la même direction que ce champ.

D'une manière générale, la polarisation induite est la clé de toute description des phénomènes de l'optique non linéaire dans un matériau, car sa variation au cours du temps peut à son tour induire une variation des composantes du champ électromagnétique. Elle peut être développée en série de Taylor [67]:

$$\vec{P} = P_i(\vec{r}, t) = \chi_{ij}^{<1>} E_j(\vec{r}, t) + \chi_{ijk}^{<2>} E_j E_k(\vec{r}, t) + \chi_{ijkl}^{<3>} E_j E_k E_l(\vec{r}, t) + \dots \quad (6)$$

Où P_i est la i^{eme} composante de la polarisation instantanée et E_i est la i^{eme} composante du champ.

$\chi_{ij}^{<1>}$ Représente la susceptibilité électrique du premier ordre par un tenseur de rang deux qui décrit les phénomènes optiques linéaires telle la réflexion, la réfraction et la diffusion de la lumière,... . Les parties réelles et imaginaires sont reliées respectivement à l'indice linéaire de réfraction linéaire n_0 et à l'absorption linéaire α du matériau (qui reste le seul terme non négligeable lorsque l'intensité de l'onde incidente est faible).

$\chi_{ijk}^{<2>}$ Représente la susceptibilité électrique du deuxième ordre par un tenseur de rang trois. Ce tenseur est nul pour un milieu présentant un centre d'inversion (autrement dit centro-symétrique) ; il décrit les processus non linéaires du second ordre tel l'effet Pockels, la génération du second harmonique

$\chi_{ijkl}^{<3>}$ Représente la susceptibilité électrique du troisième ordre par un tenseur de rang quatre et décrit les processus optiques non linéaires du troisième ordre dont les parties réelles et imaginaires décrivent respectivement l'indice de réfraction non linéaire n_2 et l'absorption à deux photons β tel que l'effet Kerr optique et la génération du troisième harmonique.

Ces susceptibilités sont des caractéristiques intrinsèques au matériau et dépendent énormément de la symétrie du cristal ou de la structure des couches du semi-conducteur.

E_j, E_k, E_l Sont les composantes spatiales de l'intensité du champ électrique appliqué. D'une manière générale la polarisation peut-être mise sous la forme :

$$P = P^L + P^{NL} \quad (7)$$

IV.4.2.4.3. Techniques Expérimentales

Dans ce mémoire on se contente de mesurer la susceptibilité du second ordre

De notre matériau préparé le ZnO/PMMA pour cet effet nous utilisons une technique expérimentale d'accéder à ce paramètre ; couramment appelée la technique de génération du second harmonique SHG, appelé encore méthode des franges de Maker [68].

IV.4.2.4.4. Principe de la génération de second harmonique

Le principe des expériences de la génération de second harmonique (GSH) est assez simple en lui-même. Il consiste en la génération d'une onde laser, cohérente, d'une fréquence double 2ω à partir d'un faisceau laser incident monochromatique, cohérent et de fréquence ω (appelé onde fondamentale). En effet la génération de second harmonique représente, une interaction optique dans laquelle deux photons du faisceau incident d'énergie $h\nu$ (provenant dans notre cas d'une OEM laser de longueur d'onde $\lambda_\omega = 1064$ nm et d'énergie $h\nu = 1.17$ eV) interagissent avec un milieu non linéaire. Ces deux photons se recombinent pour donner un nouveau photon d'énergie et de fréquence double soit $2h\nu = 2.34$ eV et $\lambda_{2\omega} = 532$ nm. Cette interaction est gérée par le tenseur de susceptibilité du second ordre $\chi^{<2>ijk}$.

Pour assurer ces couplages non linéaires l'application du principe de la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement est requise :

$\hbar k_{\omega} + \hbar k_{\omega} = \hbar k_{2\omega}$ Avec k_{ω} représentant les vecteurs d'onde relatives aux ondes de fréquence ω des photons en interaction et $k_{2\omega}$: vecteurs d'onde, des ondes de pulsation doublée de 2ω

IV.4.2.4.5. Le modèle théorique de Lee.

La polarisation induite dans un milieu non linéaire n'est pas une grandeur directement accessible à la mesure, ce qui nécessite de modéliser des données expérimentales avec souvent beaucoup de paramètres. Il existe une diversité de modèles théoriques qui utilisent la méthode des franges de Maker (technique de SHG) afin d'estimer les susceptibilités effectives et les coefficients optiques non linéaires. Les principaux modèles existant dans la littérature avec chacun une propre spécificité en rapport avec le type d'échantillon à étudier [69] (poudre, solution, couche mince ou cristal massif) le modèle de Lee étant le modèle le plus adapté

Pour nos échantillons Ce modèle de Lee et al [70] est généralement utilisé pour des matériaux sous forme de couches minces. Le matériau de référence nécessaire est le quartz taillé selon l'axe y et d'épaisseur 0.5 mm pour pouvoir comparer les propriétés non linéaires du matériau étudié. Dans ce modèle on tient compte de l'épaisseur de la couche mince d et de la longueur de cohérence du quartz $l_{c,q}$. L'équation suivante donne la

relation entre les susceptibilités optiques non linéaires du second ordre $\chi^{<2>}$ et $\chi_q^{<2>}$ du matériau et du quartz

$$\frac{\chi^{<2>}}{\chi_q^{<2>}} = \frac{2}{\pi} \frac{l_{c,q}}{d} \sqrt{\frac{I^{2\omega}}{I_q^{2\omega}}} \quad (8)$$

$$\text{Avec } l_{c,q} = \frac{\lambda_{\omega}}{4(n_{q(2\omega)} - n_{q(\omega)})} \quad (9)$$

IV.4.2.4.6. Mesure du signal de second harmonique

IV.4.2.4.6.1. Protocole expérimental

La source d'excitation utilisée est un laser : Nd:YAG Q-Switch (model Continuum Leopard D-10) à 1064 nm Le laser picoseconde génère des pulses d'environ 16 ps et une puissance de sortie de 1,6 mJ par impulsion avec une fréquence de répétition de 10 Hz.

1064 nm Le laser picoseconde génère des pulses d'environ 16 ps et une puissance de sortie de 1,6 mJ par impulsion avec une fréquence de répétition de 10 Hz.

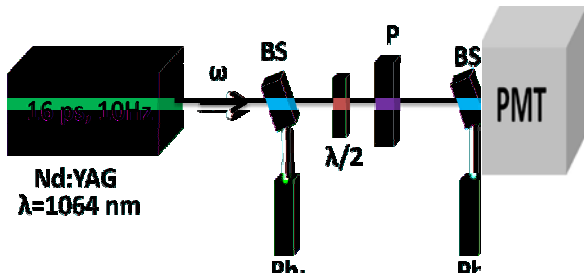


Figure IV.9: Montage expérimental pour la génération des harmoniques SHG

Avant toute mesure de la susceptibilité électronique du second ordre, le banc optique doit être initialement calibré par un matériau référentiel, le quartz, dont on connaît ses paramètres non linéaires. Spécialement l'allure et la valeur de la susceptibilité du second ordre (Fig IV.10).

L'échantillon est monté sur une platine motorisée (modèle Standa 8MR180) (Figure IV.9), permettant la rotation pas à pas autour d'un axe orienté le long de l'axe z. Cette rotation est faite avec une grande résolution ($0,5^\circ$). L'angle d'incidence θ est défini par la direction normale à la surface de l'échantillon et la direction du faisceau incident. La platine est aussi réglable en hauteur de façon à aligner exactement le faisceau selon la direction d'accord de phase maximal. Le faisceau est focalisé sur l'échantillon par une lentille (focale 25 cm) qui donne une taille de spot d'environ 1mm^2 , avec une densité de puissance appliquée dans la gamme $3,8\text{--}5,5\text{ GW/cm}^2$. Une lame demi-onde $\lambda/2$ adaptée à la longueur d'onde 1064 nm, permet d'assurer la polarisation rectiligne du rayonnement. La polarisation du faisceau incident peut varier de s (E perpendiculaire au plan d'incidence) à p (E appartenant au plan d'incidence) en utilisant deux séparateurs (BS) qui filtrent le faisceau incident, contrôlent l'intensité et éliminent toutes les longueurs d'onde parasites.

Une partie du faisceau d'entrée est sélectionnée et mesurée par une première photodiode (Motorola MRD500; Φ_s) pour synchroniser l'acquisition. Une deuxième photodiode de contrôle (Hamamatsu S1226-8BK; Φ_c) placée avant l'échantillon, enregistre une partie de l'intensité du faisceau incident afin de normaliser les mesures dans le temps. La détection du signal de SH est effectuée par un oscilloscope qui moyenne le signal détecté au signal modulé par un chopper afin de diminuer le bruit de fond. Le faisceau fondamental transmis à 1064 nm est arrêté par un filtre sélectif de couleur KG3 (F) et un second filtre interférentiel FL532 permet la sélection et la transmission de simplement le second harmonique à 532 nm ($\pm 1\text{ nm}$).

Le faisceau doublé est récupéré et son signal mesuré par un tube photomultiplicateur (Hamamatsu R1828-01; PMT) relié à un ordinateur.

Les mesures de l'intensité du signal de second harmonique en fonction de l'angle d'incidence est faite pour un total de 50 impulsions laser pour chaque valeur de l'angle d'incidence, sur la plage angulaire de -50° à $+50^\circ$, autour de la normale du faisceau incident avec une erreur de $0,2^\circ$.

La dépendance de l'intensité du signal de second harmonique en fonction de l'angle d'incidence est représentée par une courbe appelée franges de Maker [71-72]

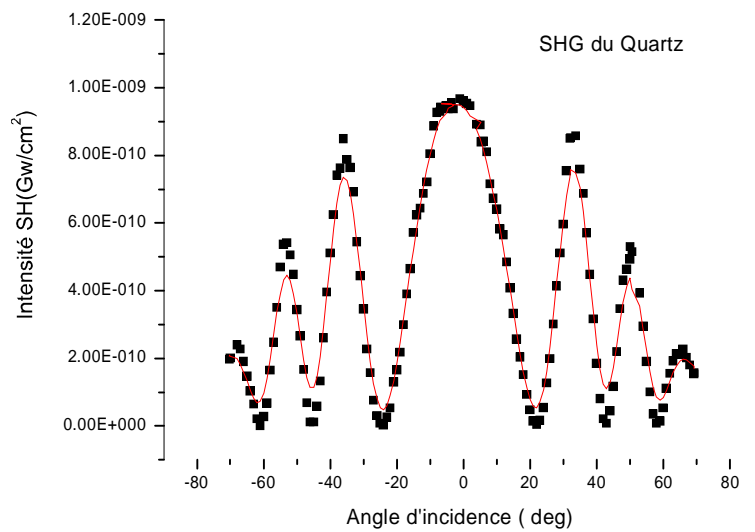


Figure V.10: Franges de Maker d'une lame de quartz de 0.5 mm d'épaisseur.

IV.4.2.4.7. mesure de la susceptibilité non linéaire du second ordre du ZnO /PMMA

Dans cette expérimentation de mesure de la susceptibilité, l'épaisseur du film du nanocomposite est, mesurée à l'aide du microscope à force atomique est estimée à 140 nm.

La variation de l'intensité en fonction du chemin optique du signal du second harmonique généré (SHG) par notre matériau en forme de couche mince est représentée sur la figure 9.

On rappelle que la susceptibilité électrique du second ordre est décrite par $\chi_{ijk}^{(2)}$ un tenseur du troisième ordre avec 18 composantes qui peuvent être réduites jusqu'à deux composantes indépendantes ceci dépend de la symétrie et de la structure cristalline du matériau

Le tenseur de susceptibilité de ce matériau est représenté par deux composantes indépendantes $\chi_{311}^{(2)}$ et $\chi_{333}^{(2)}$.

A partir des résultats expérimentaux, (Figure IV.11). la susceptibilité du second ordre de notre matériau est calculée, selon l'équation (8) (modèle de Lee), est égal à $\chi_{ijk}^{(2)} = 5.95 \cdot 10^{-10} \text{ m} / \text{V}$. Cette valeur est plus grande de plusieurs ordre de grandeurs par rapport au matériau référentiel (1 pm / V) [73] et deux ordres de grandeur à comparer avec celle du ZnO sous forme massive (2.5 pm / V) [74]. Le

nanocomposite ZnO / PMMA présente une structure de wurtzite hexagonale avec un groupe d'espace 6mm, dans ce cas précis, moyennant la symétrie de Kleinman le tenseur de susceptibilité optique du troisième ordre est réduit à deux éléments indépendants $\chi_{311}^{(2)}$ et $\chi_{333}^{(2)}$ à suivant la configuration sélectionnée pour notre expérimentation (polarisation p), ces composantes sont reliées les unes aux autres par la relation $2\chi_{311}^{(2)} + \chi_{333}^{(2)} = 0$ [75-77]. à partir des valeurs de ces composantes indépendantes de la susceptibilité du second ordre nous pouvons remonter aux coefficients non linéaires du matériau étudié

dij selon la relation $d_{ij} = \chi_{ijk}^{(2)}$ de Bloembergen et Pershan [78] dans la configuration choisie (p polarisation) .ces coefficients nous permettent d'évaluer l'efficacité de doublage dans tout accord de phase de configuration.

Nous avons d'abord déterminons le coefficient d_{33} en utilisant l'équation $\chi_{eff}^{(2)} = 2 d_{33}$. Les valeurs expérimentales trouvées pour les coefficients respectifs sont: $d_{33} = 2,975 \times 10^{-10} \text{ (m / V)} = 297,5 \text{ (pm / V)}$ et $d_{31} = -148,5 \text{ (pm / V)}$.

Les valeurs exaltées des coefficients non linéaires de notre nanocomposite le ZnO/PMMA

Sont du :

-A l'influence du confinement quantique causé par la taille nanométrique dimension des cristallites de ZnO semi-conducteurs dispersés dans la matrice PMMA et d'autre part aux effets de surfaces.

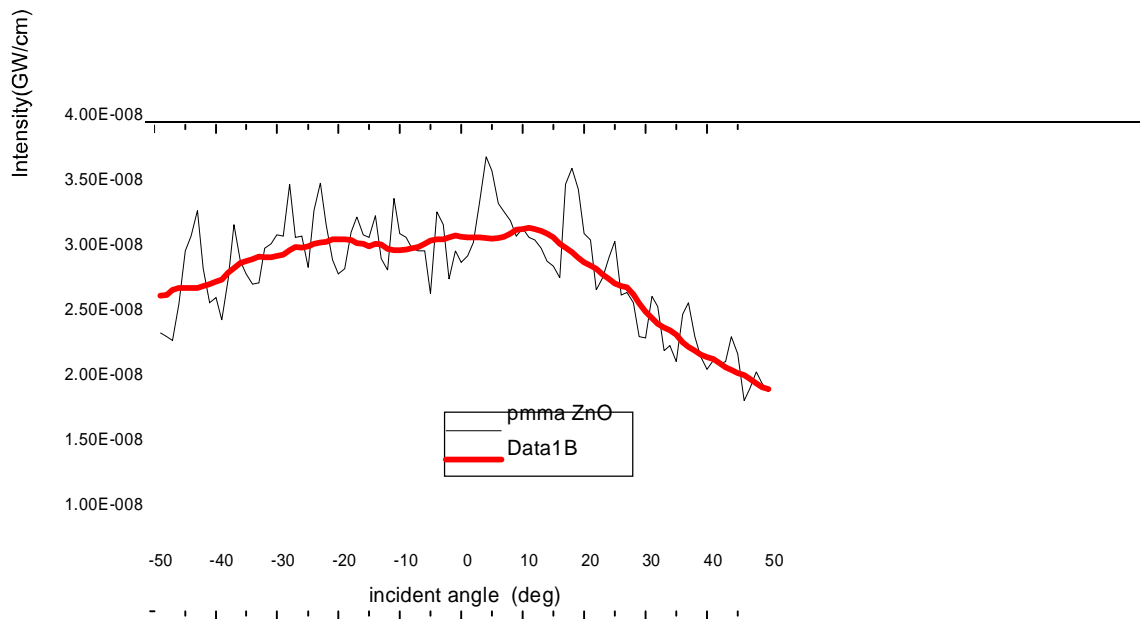


Figure IV.11. Susceptibilité non linéaire du second ordre du ZnO/PMMA.

Conclusion générale

Pour terminer ce mémoire en conclusion nous pouvons dire que par une méthode de synthèse simple et à moindre coût on a pu synthétiser dans un premier temps des nano poudres de ZnO .En mélangeant de la poudre d'acétate de zinc et de la poudre de l'acide citrique dans les mêmes proportions en mettant

Cette mixture mise dans un four à 600°C.

Réaliser dans un deuxième temps la fabrication du nanocomposite le ZnO /PMMA en forme de couches minces par dispersion des nano poudres de ZnO dans une solution colloïdale de la matrice polymère le PMMA.

Le matériau composite ainsi réalisé soumis à différentes analyses structurales et optiques révèle des

Caractéristiques structurales : une structure hexagonale type wurtzite avec groupe du ponctuel de symétrie 6mm .La poudre de ZnO présente des dimensions nanométriques mise à la fois en évidence par la diffraction des rayons X et par la spectroscopie d'absorption par le biais du modèle de l'approximation de la masse effective de L. Brus et de Y. Kayanuma.

La caractérisation de ce matériau par la technique de la génération du second harmonique SHG et le calcul de la susceptibilité électronique du second ordre de ce matériau permet de déduire les paramètres non linéaires du second ordre de ce matériau, qui présentent une augmentation de plusieurs ordre de grandeur comparativement au ZnO massif et aussi au matériau standard de référence le quartz .Cette exaltation des paramètres non linéaires du nanocomposite à base du semi conducteur ZnO est principalement causée par l'effet du confinement quantique induit par la faible taille des cristallites du ZnO et par l'effet de surface dominant dans de telles dimensions .

Résumé

Propriétés structurales et optiques des nano-cristaux

Ce travail pour l'étude structurale et optique des nanocristaux zno

Pour la préparation de nano-oxyde de zinc a été la confusion par Matériel:
LaCetate de Zinc bihydrate , Lacide Citrique

Pour la preparation de nano zno par matériau: lacétate de Zinc bihydrate , l'acide citrique

Pour la preparation de couche mince nano composite était de matériau :
, La poudre nanométrique de ZnO , le THF (tétrahydrofurane) , le PMMA l'éthanol ,

Après la préparation de couche mince ont été placés sous un rayonnement UV
Etude structurale de ce cours, couche mince sont faites par diffraction des rayons X pour
déterminer la taille des cristaux nanométriques ZNO

Etude préliminaire à l'aide de l'absorption optique dans le domaine UV des couche mince suivantes
montré bord d'absorption glissement vers des énergies plus élevées et ceci est dû à la petite taille
de la nano -cristaux ZNO

L'étude réalisée par l'émission que les échantillons son fortes intense émission dans l' , émission
de rayons UV visible et proche rend ce matériau préparé à partir des éléments admissibles pour
l'utilisation des applications dans le domaine de l' optique et électrique

mots clés

Nano composite PMMA / ZnO, les rayons X , RX , absorption optique , émission optique- methode
soi-gel,spin coating

دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية لنانوبلورات اكسيد الزنك

هذا العمل يخص تحضير نانو اكسيد الزنك باستعمال طريقة صول-جال عند درجة الحرارة العادية و دراسة خصائصه عن طريق تحضير رقائق النانو المركب من نانو اكسيد الزنك و PMMA (هاته الاخيرة التي تعتبر كحامل للمصفوفة) بطريقة spin-coating

بالنسبة لتحضير نانو اكسيد الزنك تم بواسطة تخليط المواد:

lacide citrique , lacétate de Zinc bihydrate

بالنسبة لتحضير رقائق نانو المركب تم بواسطة المواد:

,léthanol , la poudre nanométrique de ZnO , le THF (tetrahydrofuran) , le PMMA

بعد تحضير الرقائق تم وضعها تحت اشعاع UV

الدراسة البنيوية لهاته الرقائق تمت بواسطة انعراج الاشعة السينية RX وقد سمحت بتحديد الحجم النانو متري لبلورات ZNO

الدراسة الاولى باستعمال الامتصاص الضوئي في المجال UV لهاته الرقائق اظهرت انزياح حافة الامتصاص نحو الطاقات العليا وهذا راجع للحجم الصغير لنانو بلورات ZNO

الدراسة بواسطة الانبعاث الفوتوضوئي اظهرت ان العينات المحضرة لها جزمة انبعاث شديدة في المجال المرئي و القريب من UV, هذا الانبعاث يجعل من المواد المحضرة عناصر مؤهلة لاستعمال لتطبيقات في المجال الضوئي و الكهربائي

الكلمات المفاتيح

رقائق نانو المركب PMMA/ZNO, الاشعة السينية RX, الامتصاص الضوئي, الانبعاث الفوتوضوئي طريقة صول-جال, spin-coating

summary

Structural and optical properties of nano - crystals

This work to study the structural and optical ZnO nanocrystals

For the preparation of nano- zinc oxide was confused by Material:
LaCetate Zinc dihydrate , citric acid

For the preparation of nano ZnO by material : Zinc LaCetate dihydrate , citric acid

For the preparation of thin film nano composite material was :
, The nano ZnO powder , THF (tetrahydrofuran) , the léthanol PMMA

After preparing thin layer were placed under a UV radiation
Structural study of this course are made by thin film X-ray diffraction to determine the size of nanoscale crystals ZNO

Preliminary study using the optical absorption in the UV range of the following thin film showed absorption edge shift to higher energies and this is due to the small size of the nanocrystals ZNO

The study by the program that the samples his boots intense emission in the , emission of visible and near UV makes this material prepared from the elements eligible for the use of applications in the field of optical and electrical

keywords

Nano composite PMMA / ZnO , X-rays , X-ray , optical absorption , optical emission - so- gel method , spin coating

REFERENCES :

- [1] M. Henini, *Materials today* 48 (2002).
- [2] C. W. White, J. D. Budai, S. P. Withrow, J. G. Zhu, E. Sonder, R. A. Zuhr, A. Meldrum, D. M. Humbree, D. O. Henderson, S Prwer, *Nuc. Instru. And Met. in Phys. Resea.B* 141, 228 (1998).
- [3] V. G. Solovyev, S. G. Romanov, C. M. S . Torres,; *J of Appl. Phys.* 94, gamme 1205 (2003).
- [4] CLEFS CEA - N° 52, Les nanocristaux semi-conducteurs fluorescents font leur. Internet (ÉTÉ 2005).
- [5] Guozhong Cao. , *Nanostructures and nanomaterials: Synthesis, properties and applications.* by Imperial College Press ISBN 1-86094-415-9, ISBN 1-86094-480-9 (pbk). (2004)
- [6] L.C. Klein- *Sol-gel technology for thin film, fiber, performs, electronic and specialty form* - Park ridge, New Jersey: Nuyes publications: 1988
- [7] C.J. Brinker, G.W Scherer., *sol-gel sciences ,the physics and chemistry of sol- gel processing* ,San Diego : Academic press, 1990
- [8] J.P Boilot., F Chaput., Malier., Bruna ., Y.,Levy , J.-P ..Galup .,des hybrides organo-mineraux pour l'optiques ,images de la physique. 1998, p.44-51
- [9] B Darracq., F. Chaput, K.Lahlil, J.P., Boilot , Y .Levy, V.Alain ,Ventelon
L.Blanchard- M.Desc , l .Nove. photo refractive sol-gel materials ,*Optical materials.*
1998, Vol.9 n1-4 ,p.265-270
- [10] D.B.Wolfe , J.C .Love, K.E. Paul, M.L.Chabynec, G.M.Whitesides,Fabrication of palladium-based microlctronic devices by microcontact printing,*Appl.Phys.Letters.*2002,vol 80, n 12,p.2222-2224
- [11] Li B .Zhang, Z. Wang ,Cheng ., S .Dong ,functionalized inorganic –organic composite material derivated sol-gel for construction of mediated amperametric hydrogen peroxide biosensor. *Analytica Chimica Acta.* 1999. Vol.388, n 1-2, p. 71-78.
- [12]]: E. Dien - *Elaboration par voie chimique et caractérisations physiques de films minces à base de matériaux ferroélectriques du type $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$* - *Th : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface: Limoges : 1999.*
- [13] F. Hochepped, *Introduction aux nanomatériaux.* Ecole des Mines de Paris, Centre d'Énergétique. 2000.

- [14]- Z. Sofiani, thèse de doctorat, Université d'Angers - Université d'Ibn Tofail (2007).
- [15]- PHILLIPS, J. C., Ionicity of the chemical bond in crystals, *Reviews of Modern Physics*, 42(3), p. 317, (1970).
- [16]- Ozgur, U and all; A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of Applied Physics*, 98(4), pp.041301–103, (2005).
- [17]- Bates, C. H., White, W. B., et Roy, R., New High-Pressure polymorph of zinc oxide, *Science*, 137(3534), p. 993, (1962).
- [18]- Ashrafi, A. et Jagadish, C., Review of zincblende ZnO : stability of metastable ZnO phases, *Journal of Applied Physics*, 102(7), pp. 071101–12, (2007).
- [19]- Karzel, H. and all, Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures, *Physical Review B*, 53(17), pp. 11425, (1996).
- [20]- Catti, M., Noel, Y., et Dovesi, R., Full piezoelectric tensors of wurtzite and zinc blende ZnO and ZnS by first-principles calculations, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(11), pp. 2183–2190, (2003).
- [21]- Desgreniers, S., High-density phases of ZnO : structural and compressive parameters, *Physical Review B*, 58(21), p. 14102, (1998).
- [22]- G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Université, Montpellier II, France, (2002). [10]- J. L. Deschanvres, B. Bochu et J. C. Joubert, *J.Phys.I. III France* 4, 1243-12513333]- J. L. Deschanvres, B. Bochu et J. C. Joubert, *J.Phys.I. III France* 4, 1243-1251(1994).
- [23]- B. J. Lokhand, M. D. Uplane, *App. Surf. Sci.* 167 243-246 (2000).
- [24]- Van Heerden, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, *Materials Science and Engineering B* 103,9(2003). [13] - A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, *Material Chemistry and Physics* 80 438-445 (2003)
- [25] -A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, *Material*
- [26]- Pere Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).

- [27]- Z. Y. Xiao, Y. C. Liu, D. X. Zhao, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, X. W. Fan, *Journal of luminescence* 122-123 (2007).
- [28]- Preston and all Band structure of ZnO from resonant x-ray emission spectroscopy, *Physical Review B*, 78(15), pp. 155114–4,(2008).
- [29]- Schroer, P., Krueger, P., et Pollmann, J., First-principles calculation of the electronic structure of the wurtzite semiconductors ZnO and ZnS, *Physical Review B*, 47(12), p. 6971, (1993).
- [30]- Djuricic et Leung, Y. H., Optical properties of ZnO nanostructures, *Small*, 2(8-9), pp. 944–961, (2006).
- [31]- Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press(1975).
- [32] J Dow et D. Redfield *Phys. Rev.B.* 5, 594 (1972).
- [33] Z. L. Wang, *J. Phys. Condens. Matter* 16, R829 (2004).
- [34] B. D. Yao, Y. F. Chan, and N. Wang *Appl. Phys. Lett.* 81, 757(2002). [35 X. Duan and C. M. Lieber, *Adv. Mater.* 12, 298 (2000).
- [35] M. Wei, Z. mei Qi , M. Ichihara, I. Honma and H. Zhou. *Nanotechnology* 18,095608 (2007).
- [36] X H Xiao, F Ren, L X Fan, G X Cai and C Z Jiang *Nanotechnology* 19, 325604 (2008).
- [37] X.Q. Meng, D.Z. Shen, J.Y. Zhang, D.X. Zhao, Y.M. Lu, L. Dong Z.Z. Zhang, Y.C.Liu, X.W. Fan *Solid State Communications* 135 ,179 (2005).
- [38] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E.Weber, R. Russo, and P.Yang, *Science* 292, 1897. (2001).
- [39] J. Rybczynski, D. Banerjee, A. Kosiorek, M. Giersig, and F. Ren *NANO LETTERS* 4, 10 2037 (2004) Z.
- [40] R. Konenkamp. *NANO LETTERS* 5, 2005 (2005).
- [41] T. Pauporté, F. Bedioui, D. Lincot, *J. Mat. Chem.* 15, 1552 (2005). [79] A. Wei, X. W. Sun, C. X. Xu, Z. L. Dong, Y. Yang, S. T. Tan and W. Huang. *Nanotechnology* 17, 1740 (2006)

[42]THESE NANOPARTICULES HYBRIDES OXYDES METALLIQUES/POLYMERES : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION

[43] tel-00768240, version 1 - 21 Dec 2012

[44] (Scopus Octobre 2011, mots clés : "Precipitation method" AND "ZnO nanoparticles").

[45] BRUS (L.-E.). – J. Chem. Phys., 80, 4403 (1984)

[46] KITTEL (C.). – Physique de l'état solide. Dunod (1983).

[47] .S. Zandi, P.Kameli, H.Salamati, H.Ahmadvand, M.Hakimi, Physica B. 406, 3215–3218 (2011).

[48]. S.M. Pawar, A.V. Moholkar, C.H. bhosale, Materials Letters 61 (2007) 1034–1038

[49] M.V.Artemyev, V.Sperling, U.Woggon, J. Crystal Growth 184/185, 374 (1998).

[50] .A.L. Efros. A.L. Efros, Interband absorption of light in a semiconductor sphere

Sov, Phys. Semicond.16 (1982) 772-775.

[51]. Y.Kayanuma.Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystallites with spherical shape.Phys .Rev.B 38 (1988) 9797-9805.

[52]. S.Schmitt-Rink.Theory of the linear and nonlinear optical propertiesof semiconductor microcrystallites. Phys .Rev.B 35 (1987) 8113-8125.

[53] .Y.Z.,Hu.;M.lindberg;S.W.Koch.Theory;of,optically,excited,intrinsic semiconductor quantum dots. Phys .Rev.B 42 (1990) 1713-1723

[54] .Y. Kayanuma. Phys .Rev B 38, 9797-9805, (1988).

[55] .L.E. Brus, J. Chem. Phys. 80, 4403 (1984).

[56] .J. Joseph-Charles, M. Bertucat, P. Levillain. Bull. Soc. Pharm. Bordeaux, 136, 56-76, (1997).

[57]. Zhang, E.H. Sargent and E. Kumacheva, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002), p. 3134.

[58]. M.G. Bawendi, P.J. Carrol, W.L. Wilson and L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* **96** (1992), p. 946.

[59]. Y. Wang, G. Meng, L. Zhang, C. Liang and J. Zhang, *Chem. Mater.* **14** (2002), p. 1773.

[60]. D. Sridevi, K.V. Rajensran. *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 32, No. 2, pp. 165-168, April 2009

[61]. P.D. Maker, R.W. Terhune, M.F. Niseno, C.M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* **8**, 2112, (1962).

- [62] .S. C. Lyu, Y. Zhang, H. J. Lu, H. W. Shim, E. K. Suh and C. J. Lee. Chem. Phys. Lett. 363,134, (2002).
- [63]. K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt and B. E. Gnade, J. Appl. Phys. 79,7983 (1996).
- [64]. K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt Appl. Phys. Lett. **68**, 403 (1996).
- [65]. R.W.Boyd 1992 *Nonlinear optics* Academic Press Inc.
- [66]. Y R.Shen ,1984 *The principales of nonlinear optics* John Wiley and Sons Inc.
- [67]. F.Sanchez., 1999 *Optique non linéaire* Universités Physique, Ellipse, Paris
- [68] [22]: P.D.Marker ,*Phys.Rev.Lett.*,**8 n° 1** (1962) pp 21-22
- [69]. Chaieb Abderrahmane Thèse de doctorat d'état UMCconstantine 2009
- [70]. G J.Lee, S.Cha, S J. Jeon and Jin S-I 2001 Second-order nonlinear optical properties of unpoled bent molecules in powder and in vacuum-deposited film *J. Kor. Phys. Soc.* **39** 912
- [71]. P. Maker, R. Terhune, M. Nisenoff and C. Savage, *Phys. Rev. Lett.* **8**, 21-23, (1962).
- [72]. F. Kajzar, J. Messier and C. Rosilio, *J. Appl. Phys.* **60**, 3040-3044, (1986).
- [73]. J. Geoffrey. Ashwell, Mukhtar, A. Amiri, J. Mater .Chem. 12, 2181-2183, (2002).
- [74] .Handbook of optic materials, CRC Press LLC (2003).
- [75] .F. N. H. Robinson, Phys. Lett. 26A, 435 (1968).
- [76].J. Jerphagnon and S. K. Kurtz, J. Appl. Phys. 41, 1667 (1970).
- [77] .J. Miragliotta, D. K. Wickenden, T. J. Kistenmacher, and W. A. Bryden, J. Opt. Soc. Am. B 10, 1447 s1993d; see also Semiconductors and Semimetals, Vol. 57, edited by J. I. Pankove and T. D. Moustakass Academic, New York,(1999).
- [78]. N.Bloembergen, P.S. Pershan, Phys. Rev, 128, 606, (1962).

Nom du document : final bouabdala
Répertoire : C:\Documents and Settings\Administrateur\Bureau
Modèle : C:\Documents and Settings\Administrateur\Application
Data\Microsoft\Templates\Normal.dotm
Titre :
Sujet :
Auteur : SOSPC SERVICES
Mots clés :
Commentaires :
Date de création : 18/09/2013 20:31:00
N° de révision : 72
Dernier enregist. le : 20/09/2013 19:47:00
Dernier enregistrement par : SOSPC SERVICES
Temps total d'édition : 177 Minutes
Dernière impression sur : 20/09/2013 21:03:00
Tel qu'à la dernière impression
Nombre de pages : 58
Nombre de mots : 15,284 (approx.)
Nombre de caractères : 84,064 (approx.)