

N° D'ORDRE : 28/012-M/PH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIES  
HOUARI BOUMADIENE  
FACULTE DE PHYSIQUE



**MEMOIRE**

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER  
EN PHYSIQUE

Spécialité : électronique quantique

Par : M<sup>elle</sup> SELMANE Sabah

Thème :

*La synthèse des nanoparticules de silicium dans un milieu liquide par l'ablation laser*

Soutenue publiquement le 26/09/2012, devant le jury composé de :

M. KELLOU Abdelhamid	Professeur à l'USTHB	Président
M. KERDJA Taher	Maître de recherche A au CDTA	Directeur de mémoire
M. KECHOUANE Mohamed	Professeur à l'USTHB	Examineur
M. KEFFOUS Aissa	Directeur de recherche à l'UDTS	Examineur
Mme ABDELLI- MESSACI Samira	Maitre de recherche A au CDTA	Examineur

# SOMMAIRE

## *Chapitre I*

INTRODUCTION GENERALE.....	1
<b><i>GENERALITE SUR LES NANOPARTICULES ET LEURS DIFFERENTES METHODES DE SYNTHESE</i></b>	
I.1 Généralité sur les nanoparticules.....	4
I.2 Classement des nanomatériaux.....	5
I.2.1 Nanomatériaux de dimension 1.....	6
I.2.2 Nanomatériaux de dimension 2.....	6
I.2.3 Nanomatériaux de dimension 3.....	7
I.3 Sources des nanoparticules.....	7
I.4 Propriétés des nanomatériaux.....	7
I.5 Atomes et énergies de surface.....	10
I.6 Effets quantiques et confinement spatial.....	10
I.7 Exemples d'utilisation en nanotechnologies.....	11
I.8 L'ablation laser.....	12
I.9 Ablation laser de solides sous vide ou sous atmosphère gazeuse (PLD).....	12
I.1 La synthèse des nanomatériaux.....	13
I.11 Les étapes principales de la synthèse.....	13
I.11.1 Nucléation.....	14
I.11.2 Croissance.....	14
I.11.3 Réactifs et solvants.....	14
I.12 Les méthodes de synthèses des nanoparticules.....	15
I.12.1 Méthodes physiques.....	15
I.12.1.1 Evaporation / condensation sous pression partielle inerte ou réactive.....	15
I.12.1.2 Pyrolyse LASER.....	16
I.12.1.3 Flammes de combustion.....	16

I.12.1.4	Fluide supercritique.....	17
I.12.1.5	Micro-ondes.....	17
I.12.1.6	Irradiation ionique / électronique.....	18
I.12.1.7	Recuit à basse température de phases amorphes « massives ».....	18
I.12.1.8	Plasma thermique.....	19
I.12.1.9	Dépôt physique en phase vapeur.....	19
I.12.2	Méthodes chimiques.....	20
I.12.2.1	Réactions en phase vapeur.....	20
I.12.2.2	Réactions en milieu liquide.....	20
I.12.2.3	Réactions en milieu solide.....	21
I.12.2.4	Techniques sol-gel.....	22
I.12.3	Méthodes mécaniques.....	22
I.12.3.1	Mécanosynthèse et activation mécanique de procédés de la métallurgie des poudres.....	22
I.12.3.2	Consolidation et densification.....	23
I.12.3.3	Forte déformation.....	23
I.13	Ablation laser dans les liquides.....	24

## *Chapitre II*

### ***DISPOSITIF EXPERIMENTAL***

II.1	Introduction sur la caractérisation.....	25
II.2	Protocole de préparation des poudres de Si.....	25
II.2.1	La poudre de silicium.....	26
II.2.2	Le mélange (poudre, liquide).....	26
II.3	Irradiation.....	27
II.3.1	Source d'irradiation.....	27
II.3.1.1	Laser Nd YAG.....	27
II.3.1.2	Le laser YG 980.....	27
II.3.1.3	Propriété du Laser YG 980.....	31

II.3.1.4 Etalonnage du laser.....	32
II.4 Techniques d'analyses et caractérisation.....	35
II.1.1 Le microscope à balayage(MEB).....	35
II.4.2 Le microscope à force atomique (AFM).....	36
II.4.2.1 Principe de fonctionnement du microscope a force atomique.....	37
II.4.2.2 Les différents modes de contactes.....	38
II.4.2.3 Les forces d'interaction entre l'échantillon et la pointe.....	38
• Les forces électrostatiques et magnétiques.....	38
• Les forces capillaires.....	38
• Les forces de van der Waal.....	38
• Les forces de répulsion.....	38
II.4.3 Spectroscopie UV-VIS.....	39
II.4.3.1 Application aux milieux liquides.....	39
II.5 CONCLUSION.....	41

## *Chapitre III*

### **RESULTATS ET DISCUSSION**

III.1 La morphologie.....	42
III.1.1 L'influence de la quantité de poudre.....	42
III.1.2 Influence du nombre de tirs.....	45
III.1.3 L'influence de la nature du liquide et la longueur d'onde.....	46
III.2 L'analyse par le microscope à force atomique.....	53
III.3 Propriétés optiques.....	58
III.3.1 Transmission dans l'UV-visible.....	58
Conclusion générale.....	62
Référence.....	65

## *Dédicace*

- *À mes très chers parents, qui sans eux je ne serai plus existé et qui ont sacrifié tout pour mon succès.*
- *À mes frères, mes sœurs et À toute ma famille.*
- *À tout mes professeurs.*
- *À mes amis en fortune (la promotion 2009 et 2008).*

# Remerciements

*Ce travail a été réalisé dans le laboratoire ILM (Interaction Laser Matière) au CDTA  
(Centre de Développement des Technologies Avancées).*

*Je remercie ALLAH le tout puissant de m'avoir donné le courage et la  
volonté de mener à terme ce présent travail.*

*Je remercie énormément Monsieur **Taher Kerdja**, chargé de recherche au  
CDTA, d'avoir accepté de m'encadrer et je lui suis très reconnaissant pour ces  
précieuses aides pendant la période de ma recherche.*

*Je remercie monsieur A. Kellou d'avoir accepté d'être président du jury, et  
messieurs A. Keffous, M. Kechouane, et madame S. Messaci d'avoir accepté d'être  
membre de ce jury*

*J'adresse aussi mes remerciements à toute l'équipe ILM, S. Messaci, S. Lafane et K.  
Yahiaoui et S. Messaoud-Aberkane pour leur aide tout le long de ces deux années, sans  
oublier N. saoula.*

*Je remercie vivement monsieur B. Guedouar et Madame F. Hayed pour leur disponibilité,  
leur patience et leur soutien pendant cette période de travail.*

## Résumé

L'intérêt porté aux matériaux de taille nanométrique s'est particulièrement accru au cours des vingt dernières années dans les domaines tels que la chimie, la physique, l'électronique (stockage de l'information...), l'optique (effet laser...), le magnétisme ou encore la biologie, et la médecine (marquage cellulaire, ...)

L'objectif du travail proposé est la synthèse des nanoparticules au moyen de laser. Le procédé utilisé consiste en la défragmentation des poudres de tailles micrométriques en milieu liquide. Le matériau choisi est le silicium pour les caractéristiques bien connues des microparticules de ce matériau (Si) obtenues par broyage mécanique.

Les poudres micrométriques de Si sont dispersées dans un mélange d'eau désionisée et d'éthylène glycol et irradiées au moyen d'un laser de type Nd-YAG utilisé à la longueur d'onde fondamentale (1064nm) et à la deuxième harmonique (532nm), délivrant des impulsions de 500mJ de 10 ns de durée à une cadence de 20Hz. Des échantillons sont prélevés à différents temps d'irradiation et sont analysés au moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB), par microscope à force atomique (AFM) et par spectrophotométrie UV-Vis. Les images MEB montrent une diminution significative de la taille des particules avec le temps d'irradiation et les images AFM montrent que les particules obtenues sont polydispersées en taille avec une taille minimum de 2-5 nm. Les spectres d'absorption montrent également une évolution de l'absorbance et du gap, avec le temps d'irradiation.

Dans cette étude, nous avons montré que l'irradiation laser de poudres de taille micrométriques noyées dans un bain liquide permet de réduire de façon significative la taille des poudres jusqu'à des tailles nanométriques. Les mesures optiques montrent que l'énergie de la bande interdite augmente avec le temps d'irradiation (diminution de la taille) c'est à dire il y a une bonne corrélation avec les observations par microscopie à force atomique.

### **INTRODUCTION GENERALE**

L'intérêt porté aux matériaux de taille nanométrique s'est particulièrement développé dans des différents domaines tels que l'électronique, l'optique, la médecine, la chimie, la physique et la biologie.

Une nanoparticule est constituée de plusieurs atomes de dimension nanométrique dont le diamètre varie entre 1 et 100 nm. Les termes de colloïdes et de clusters sont souvent reportés dans la littérature. Les nanoclusters présentent, à l'état solide, une étroite distribution de taille (1-10 nm) alors que les colloïdes en solution ont un diamètre moyen supérieur à 10 nm et une distribution en taille large.

Depuis un demi-siècle environ, sont apparues des techniques nouvelles, de chimie dite douce, techniques sol-gel par exemple, qui permettent d'accéder à des tailles de particules beaucoup plus faibles. D'autres méthodes de production sous arc électrique, laser, plasma ou micro-ondes ont permis d'accéder à des matériaux sous forme de particules de très petite taille. Il a été ainsi possible d'obtenir des tailles de particule de dimensions de l'ordre inférieur ou égal à 100nm. Un effort important de la recherche sur les nanomatériaux est consacré au développement et à l'amélioration des méthodes de synthèse.

Depuis, la communauté scientifique s'est beaucoup intéressée à ces espèces nanométriques en raison de leurs propriétés physiques et chimiques situées à la frontière entre l'état moléculaire et l'état massif.

Les nanotechnologies sont l'étude, la fabrication et la manipulation de toutes sortes de matériaux de taille nanométrique (nanotubes, nanoparticules métalliques). Grâce à leurs propriétés, les nanoparticules sont déjà introduites dans près de 600 produits de consommation courante. En effet, les nanotechnologies améliorent les caractéristiques d'un matériau et le rendent plus résistant, et plus durable.

Parmi les principaux secteurs concernés, on trouve l'industrie, avec notamment la mise sur le marché d'un acier résistant à la corrosion. En sport, certains cadres de vélo, planches de surf ou raquettes de tennis font également appel aux nanotechnologies.

Les nanotubes sont également introduits en électronique et en informatique (caméra, matériel informatique, dispositifs de communication...); ainsi que dans les nouvelles technologies (batterie au lithium, cellules photovoltaïques pour panneaux solaires, télévisions à écran extra plat...), les nanoparticules sont aussi présentes dans le domaine médical, avec par exemple, le dioxyde de titane, qui sert de filtre anti-UV dans les crèmes solaires.

## Introduction générale

---

Notre travail consiste à l'élaboration des nanoparticules de silicium par ablation laser dans un milieu liquide. Par l'irradiation d'une solution colloïdale avec un laser Nd-YAG, nous avons suivi l'évolution de la taille des nanoparticules en fonction du temps d'irradiation. Nous avons étudié aussi l'influence de la longueur d'onde utilisée et la nature du liquide sur la taille et la morphologie des nanoparticules, et enfin l'influence de la quantité de poudre de silicium sur la taille des nanoparticules.

Le présent manuscrit est structuré comme suit :

Au premier chapitre, nous avons abordé quelques généralités sur les nanoparticules et la description de l'ablation laser. Ensuite, nous nous sommes intéressés aux méthodes de synthèse des nanoparticules et plus précisément sur la méthode de synthèse dans un milieu liquide.

Le second chapitre sera consacré à la description détaillée des différents éléments du dispositif expérimental ainsi que les différents outils de diagnostic utilisés (microscope électronique à balayage MEB, spectrophotométrie UV-Visible, microscope à force atomique AFM).

Enfin un troisième chapitre qui donne les résultats obtenus par divers outils de diagnostics.

## I.1 Généralité sur les nanoparticules

La course à la réduction en taille des particules a été rêvée et initiée par Richard Feynman, à la fin des années 50 lors de son fameux discours : « There is plenty of room at the bottom » [1] laissant entrevoir un nouveau domaine de recherche. [2]. L'intérêt porté aux matériaux de taille nanométrique s'est particulièrement accru au cours des vingt dernières années dans les domaines tels que la chimie[3,4,5], la physique, l'électronique (stockage de l'information...)[6,7], l'optique (effet laser...)[8], le magnétisme[9] ou encore la biologie.[10,11], et la médecine (marquage cellulaire, ...).

Dans le mot nano particule le terme **nano** veut dire ( $1 \times 10^{-9}$ ) mètre, les nano particules sont constituées par pas plus de **10<sup>6</sup> 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** [12].

Divers objets présents dans l'environnement qui nous entoure sont présentés en Figure I.1 suivante et permettent de mieux apprécier la taille nanométrique. L'échelle des dimensions varie ainsi du centimètre au nanomètre, correspondant à la taille d'une coccinelle et à celle de petites molécules comme l'eau, respectivement, en passant par le diamètre des cheveux ( $80 \mu\text{m}$ ), celui des globules rouges ( $8 \mu\text{m}$ ), des bactéries ( $1 \mu\text{m}$ ) et la largeur d'un brin d'ADN ( $2 \text{nm}$ ).

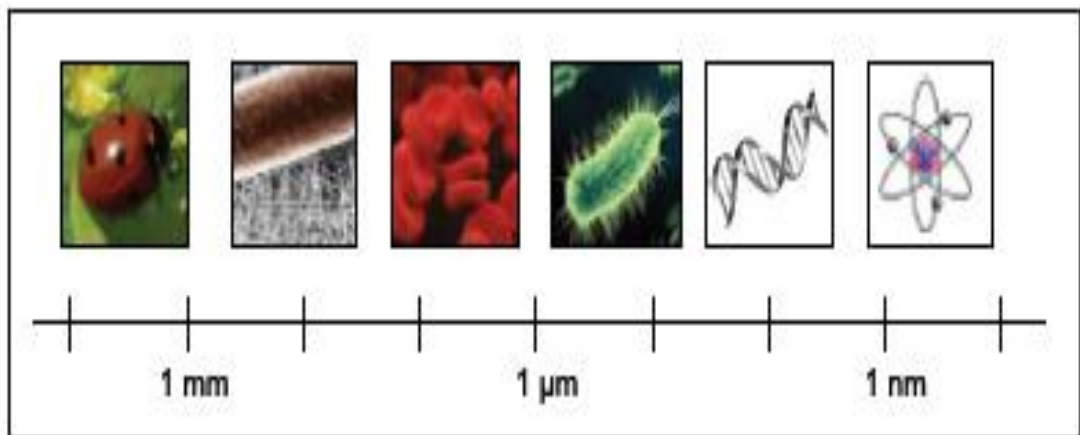


Figure I.1 . Exemples d'objets présents dans la nature dans différentes échelles de taille [13].

Pour les particules de plus petites tailles (<10nm), qui sont les nanoclusters, ils sont aussi nommées « **molécules artificielles** » ou **points quantiques (quantum dots QD)** quand elles manifestent un effet quantique, ou les **nanocristaux** quand elles ont une structure cristalline [12], alors que les colloïdes en solution ont un diamètre moyen supérieur à 10 nm et une distribution de taille large [14,15,11].

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 totalement différentes du matériau massif [16].

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 a lieu d'appliquer une nouvelle physique ou une nouvelle chimie [17]. Schmid démontre que lorsqu'une particule métallique, ayant des propriétés de métal massif, est réduite à la taille de quelques dizaines ou même quelques centaines d'atomes, la densité électronique des états dans les bandes de valence et de conductivité diminue. De ce fait, les propriétés électroniques sont considérablement modifiées et la séparation entre les bandes augmente quand la taille du matériel diminue. [18,11]

L'ensemble des nanomatériaux peut être décrit en fonction de différents paramètres :

- Leurs dimensions, leurs formes et leur morphologie : objets à une, deux ou trois dimensions nanométriques.
- Leurs sources : d'origine naturelle, anthropique ou bien synthétique.
- Leur composition chimique : particules organiques, particules inorganiques, particules métalliques ou céramiques, polymères, matériaux hybrides, composites, etc. [13].

## **I.2 Classement des nanomatériaux**

Un matériau massif peut également être qualifié de nanométrique dès lors qu'il s'agit d'un matériau composite constitué de nano-objets, ou bien lorsqu'il s'agit d'un solide nanocristallin, solide macroscopique constitué de nanocristaux. On peut aussi parler d'assemblage ou de mise en forme macroscopique de nanomatériaux [13]. Ils peuvent ainsi être classés en fonction de leur dimension, de leur morphologie ou bien de leur état de confinement. Les nanomatériaux sont composés ou constitués de nano-objets qui présentent des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique. Les nano-objets peuvent se présenter sous la forme de particules, fibres ou tubes

(on parle de charges ou renforts), de couches minces ou de constituants structurels. Ils peuvent être classés en trois familles :

- ✓ Matériaux de dimension 1 (sous forme de nanofils ou de nanotubes).
- ✓ Matériaux de dimension 2 (sous forme de couche mince).
- ✓ Matériaux de dimension 3 (sous forme compacte).

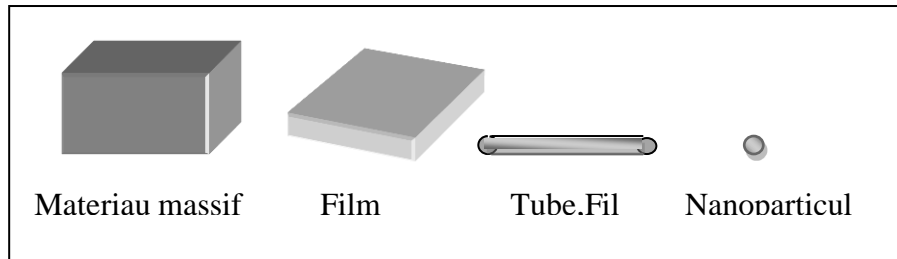


Figure I.2. différentes dimensions nanométriques.

### I.2.1 Nanomatériaux de dimension 1 (les multicouches)

Dans le domaine des nanomatériaux à une dimension, il convient de considérer les nanofils, les nanotubes et les tétrapodes.

- **Les nanofils :** sont généralement utilisés pour les nano-objets longilignes dont les dimensions vont d'un nanomètre à quelques dizaines de nanomètres pour la section et de 500 à 10.000 nanomètres pour la longueur (utilisés par la transmission de signaux électriques, optiques).comme par exemple les nanotubes de carbones[19].

Ces nano-objets sont déjà utilisés dans de nombreuses applications. Par exemple dans le secteur biomédical : muscles artificiels, transport de médicaments....etc.

### I.2.2 Nanomatériaux de dimension 2

Ce sont des matériaux sous forme de couche mince, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique. Un revêtement peut être réalisé à partir de nano-couches élémentaires ou de multi-nanocouches pour doter la surface de propriétés mécaniques (dureté), liées à l'eau (hydrophobe, hydrophile), thermiques (résistance à la chaleur, isolation), chimiques (résistance à la corrosion).Par exemple des revêtements multicouches pour apporter une fonction autonettoyante,et pour l'augmentation de la dureté : Les revêtements résistants aux rayures peuvent être renforcés par l'utilisation de couches intermédiaires de taille nanométrique (ou de multicouches) entre la couche dure externe et le

matériau. Une protection mécanique externe peut ainsi être apportée à des matériaux tendres tels que les polymères, les textiles ou le bois [19].

### **I.2.3 Nanomatériaux de dimension 3 (les nanocomposites)**

Ce sont des matériaux qui, de par leur structure intrinsèque (porosité, microstructure), disposent de propriétés physiques particulières (optiques, diélectriques, etc.) et d'une grande surface d'échange. Les nanoparticules peuvent être incorporées ou produites dans une matrice pour apporter une nouvelle fonctionnalité ou modifier des propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques. De nombreuses applications utilisent ces nouvelles propriétés, par exemple des nano-particules de dioxyde de titane ou d'oxyde de zinc peuvent être introduites dans des crèmes solaires car elles absorbent et réfléchissent les rayons ultraviolets mais sont transparentes à la lumière visible.

### **I.3 Sources des nanoparticules**

Les sources de nanoparticules sont divisées en trois catégories :

- 1) les nanoparticules ayant une origine naturelle, retrouvées sous forme de poussières apparaissant dans l'environnement lors d'éruptions volcaniques, lors de feux de forêts, dans les sables sahariens.
- 2) les nanoparticules non manufacturées d'origine anthropiques, également surnommées nanoparticules déchets de l'activité humaine, issues de combustions diverses, dans les moteurs diesels, lors de réactions entre composés gazeux, dans la fumée de cigarette...
- 3) les nanoparticules manufacturées, produites ou transformées par l'homme dans un but industriel ou de recherche, comme par exemple le dioxyde de titane [20], qui est présent dans les peintures blanches, les crèmes solaires, les dentifrices, les surfaces auto-nettoyantes, le noir de carbone qui est présent dans les pneus et semelles de chaussures. [21]

### **I.4 Propriétés des nanomatériaux**

La division de la matière depuis l'échelle macroscopique jusqu'à l'échelle nanométrique conduit à l'obtention de propriétés drastiquement différentes [22]. A de telles dimensions, la matière acquiert des propriétés inattendues et souvent totalement différentes de celles des mêmes matériaux à l'échelle micro ou macroscopique. A ces tailles, deux grands types d'effets sont susceptibles de se manifester :

- a) des effets de confinement, parmi lesquels le confinement quantique, le confinement spatial ou encore le confinement dû à la morphologie des nanomatériaux.
- b) des effets de surface, qui font que les phénomènes et excitations vont être largement plus sensibles à la surface de la particule. Ces effets vont avoir des conséquences radicales au niveau des propriétés des matériaux, notamment en terme de résistance mécanique, de réactivité chimique et de conductivité électrique, de fluorescence, de propriété optique et généralement au niveau de certaines de leurs propriétés physico-chimiques [23]. Les nanotechnologies conduisent donc à l'élaboration de matériaux dont les propriétés fondamentales (chimiques, physiques, thermiques, optiques, biologiques, mécaniques, magnétiques, etc.) peuvent être modifiées voir modulées : il convient de les considérer comme de nouvelles substances chimiques. Ces propriétés s'expliquent en partie par le fractionnement de la matière. La figure I.3 suivante illustre bien ce propos : si l'on considère un cube de 1cm de côté, sa surface totale sera alors de  $6 \text{ cm}^2$ . Si l'on divise ce cube en petits cubes de 1mm de côté, la surface totale sera alors de  $60 \text{ cm}^2$ . On peut également noter qu'avec la diminution de la taille de la matière, on assiste à une discrétisation des niveaux énergétiques, ces niveaux étant continus à des dimensions plus grandes. [24]

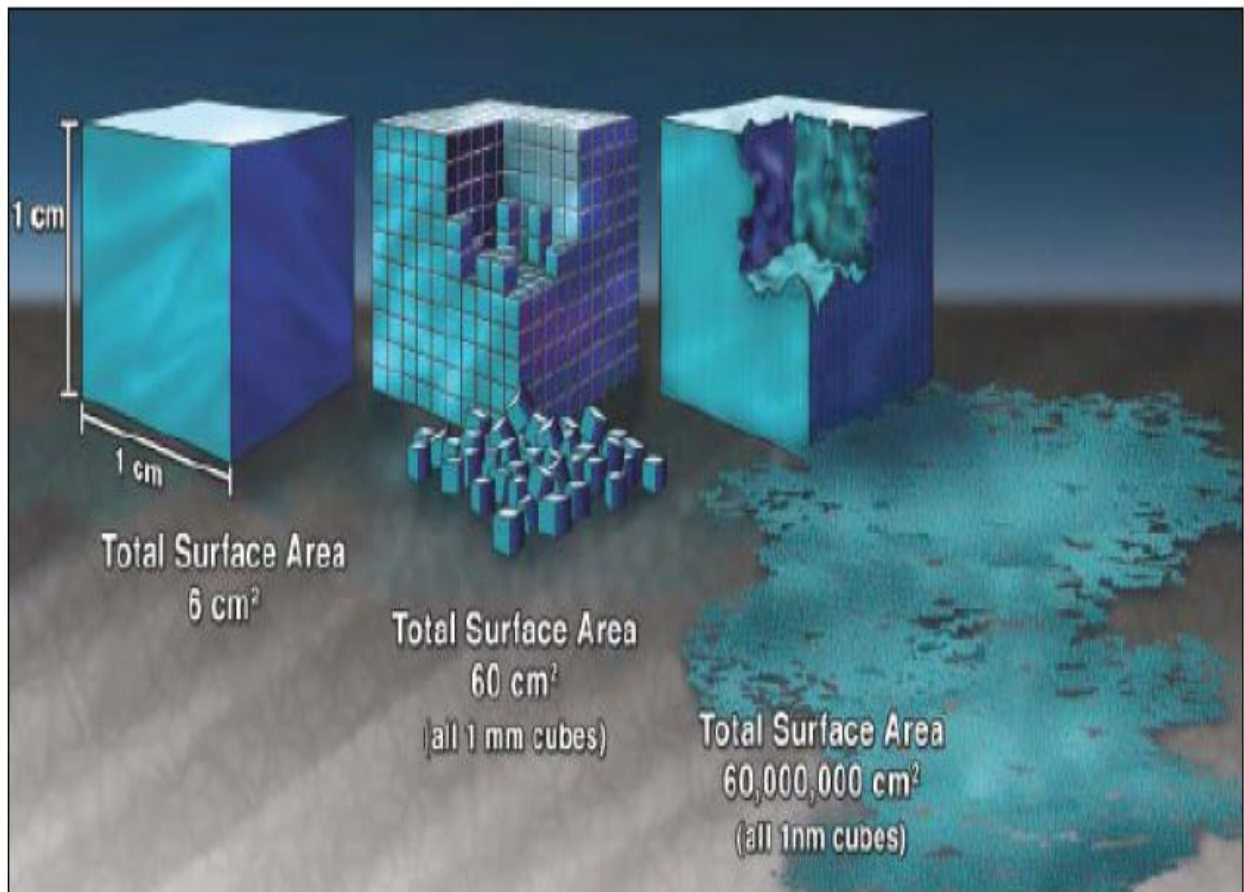


Figure I.3. Divisions de la matière. [24]

Si l'on divise encore ce cube en petits cubes de 1 nm de côté, la surface totale est alors de  $60\,000\,000 \text{ cm}^2$ . On « touche » alors quasiment les atomes.

Lorsque la taille d'une particule diminue, le nombre d'atomes présents en surface augmente (**Figure I.3**) par rapport au nombre d'atomes dans le volume, ce qui leur confère également au niveau de la discrétisation de leurs niveaux énergétiques une très grande interface et une très grande réactivité avec leur environnement.




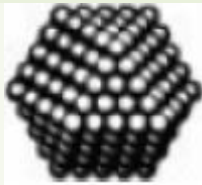
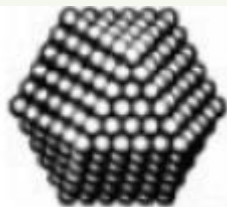
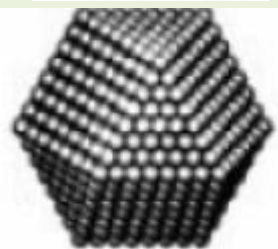
Nombres de motifs		Nombre totale d'atomes	Atomes en surface(%)
Un motif		13	92
Deux motifs		55	76
Trois motifs		147	63
Quatre motifs		309	52
Cinq motifs		561	45
Sept motifs		1415	35

Figure I.4. Évolution du pourcentage d'atomes situés à la surface par rapport aux nombre d'atomes présents dans le volume [25].

Dans les parties suivantes seront discutées les modifications apparaissant au niveau des effets de surface, ainsi que la discrétisation des niveaux énergétiques, le confinement quantique, le confinement spatial, le confinement amené par la morphologie, tous ces points résultant de la diminution de la taille de la matière.

### I.5 Atomes et énergies de surface

Les matériaux assemblés à partir de nanoparticules se révèlent souvent plus résistants et plus ductiles que les matériaux ordinaires et présentent des propriétés cristallographiques particulières : la diminution de la taille des particules peut s'accompagner d'une augmentation de la dureté du matériau [26], par exemple. L'hypothèse avancée est que la diminution de la taille des particules entraîne une augmentation du rapport surface/volume, des états de surface différents, et par

conséquent des interactions différentes avec l'environnement et des phénomènes de surface plus sensibles. La diminution de la taille des matériaux à l'échelle moléculaire conduit également à une augmentation de la faculté des nanoparticules à rester en suspension dans les liquides. Ceci conduit à la modification de certaines propriétés physico-chimiques et mécaniques de la matière confinée à l'échelle nanométrique. L'énergie de surface des nanoparticules étant élevée, les atomes en surface peuvent aussi se déplacer afin de réduire l'énergie globale du système, conduisant à une relaxation ayant pour conséquence une modification des paramètres cristallins, observable uniquement pour les particules de petite taille. La diminution de la taille de la matière peut aussi engendrer une modification des liaisons interatomiques. Les atomes en surface peuvent se recombinaison entre eux lorsqu'ils ont des liaisons en défaut par rapport aux atomes du volume. La proportion d'atomes situés à la surface des particules étant beaucoup plus importante que dans une particules plus grosse [27].

### **I.6 Effets quantiques et confinement spatial**

Les nanomatériaux, dont les dimensions sont inférieures aux longueurs d'ondes lumineuses, sont le siège de phénomènes colorés spectaculaires. C'est le cas des particules d'or ou encore des quantum dots (certains semi-conducteurs, par exemple le sélénure de cadmium) qui présentent une palette de couleurs différentes en fonction de la taille des particules. Dans certains cas, diminuer les dimensions de la matière à l'échelle nanométrique, proche de l'échelle atomique induit des phénomènes quantiques dus à la discrétisation des niveaux électroniques qui nous éloignent des propriétés de la matière à l'état continu.

L'explication trouve son origine dans la théorie des bandes. Dans un atome isolé, les électrons ne peuvent avoir pour énergie que certaines valeurs discrètes et bien définies. Le spectre en énergie des électrons est donc constitué de niveaux très fins. En revanche, dans un solide ou dans un assemblage plus étendu d'atomes, les atomes sont rapprochés les uns des autres, et les interactions entre niveaux démultiplient chacun des niveaux du spectre initial en un grand nombre de niveaux très proches en énergie les uns des autres, formant un spectre de bandes.

Suivant la nature du matériau, isolant, semi-conducteur ou conducteur, la valeur de cette bande est totalement différente, très élevée dans le cas d'un isolant et nulle dans le cas d'un conducteur.

Le remplissage des électrons à l'intérieur de ces bandes respecte les règles de la mécanique quantique. Le principe d'exclusion de Pauli stipule que deux électrons ne peuvent être dans le même état quantique et donc ne peuvent pas occuper le même niveau d'énergie, aussi les électrons remplissent les différents niveaux autorisés par ordre croissant d'énergie, en

commençant par l'état fondamental qui est l'état de plus basse énergie. L'énergie du niveau le plus élevé atteint est appelée énergie de Fermi. La bande totalement remplie la plus élevée en énergie porte le nom de bande de valence. La bande autorisée située juste au-dessus d'elle s'appelle la bande de conduction. Elle est séparée de la bande de valence par une bande interdite [28].

Ainsi, plus la particule est petite et plus son comportement se rapproche du comportement d'une molécule. En conséquence, moins de niveaux d'énergie sont disponibles et la distance séparant la bande de valence et la bande de conduction augmente. Le phénomène apparaît dans les semi-conducteurs et dans les métaux lorsque les dimensions sont voisines de la longueur d'onde de Fermi qui décroît avec la densité des porteurs de charge.

Parmi les confinements mis en évidence lorsqu'on diminue la taille des particules, on relève également le confinement spatial, qui se traduit par une diminution de la probabilité de rencontrer un défaut lorsque la taille de la particule diminue. Par conséquent, lorsqu'il y a compétition entre un processus faisant intervenir les défauts de volume et un processus intrinsèque au matériau, ce dernier devient prépondérant aux petites tailles. Conformément aux lois de la mécanique quantique, une particule adoptera au niveau nanométrique un comportement ondulatoire au dépend du comportement corpusculaire existant au niveau macroscopique.[13]

### **I.7 Exemples d'utilisation en nanotechnologies**

Les nanomatériaux et les nanotechnologies sont présents dans de nombreux domaines et il est impossible de faire une liste exhaustive de toutes les applications. Cependant on peut noter leur utilisation dans le domaine de la catalyse [29], dans les produits cosmétiques, dans le domaine biologique et médical, dans l'encapsulation et la fixation réversible de molécules, dans les télécommunications basées sur les méthodes optiques, dans les peintures et couches protectrices (fenêtres auto-nettoyantes par utilisation de nanoparticules de polymère super hydrophile formant une couche antibuée et antireflet sur les vitres et les miroirs), ou encore en tant qu'additifs pour les carburants [30,14].

### **I.8 L'ablation laser**

Après que Maiman eut fabriqué le premier laser à rubis au début des années 1960 [31], il a été montré deux ans après, la possibilité de vaporiser de la matière d'une surface solide sous l'impact d'un faisceau laser pulsé grâce à ses grandes puissances crêtes [32]. L'ablation par laser impulsif (PLA pour pulsed laser ablation) peut être classifiée en deux catégories selon le milieu dans lequel a lieu l'interaction laser-matière, i.e. sous vide et sous faible pression gazeuse

ou en milieu liquide. L'interaction du rayonnement de laser avec la matière dans différentes phases a été étudiée par divers chercheurs.[42,33]. Parmi les processus les plus intéressants c'est l'ablation laser dans un milieu liquide. [34]. C'est en 1965 que les premiers dépôts par ablation par laser pulsé (PLD pour pulsed laser déposition) ont été réalisés par Smith et Turner [35]. Les deux processus importants qui se produisant pendant l'ablation laser dans les liquides sont la formation des ondes chocs et la pulvérisation dynamique de gaz. [36]. Fox a étudié les ondes de choc générées en milieu confiné par l'interaction d'un plasma laser de forte densité d'énergie ( $\sim 1 \text{ GWcm}^{-2}$ ) sur une surface solide immergée dans de l'eau [37].il était aussi possible de produire des nanoparticules par ablation laser d'une cible solide en milieu liquide [38].

### **I.9 Ablation laser de solides sous vide ou sous atmosphère gazeuse (PLD)**

Dans la technique PLD,Le principe en est simple : il s'agit de focaliser le faisceau d'un laser à impulsions, généralement brèves (nano-, pico-, voire femto-secondes) sur une cible massive du matériau que l'on veut déposer et de placer un substrat, chauffé ou non, en vis à vis de la cible irradiée. Lors de l'interaction, une certaine quantité de matière de la cible va brutalement passer de l'état solide à l'état vapeur, conduisant à la formation d'un nuage le plus souvent ionisé appelé panache plasma. Cette "bulle" de matière qui se déplace à grande vitesse ( $\sim 10 \text{ km.s}^{-1}$ ) dans une direction perpendiculaire à la surface de la cible, vient de déposer sur le substrat et conduit à la croissance de la couche pour former un revêtement.[39]

La synthèse de couches minces par PLD, ou plus accessoirement de nanoparticules résultent de l'ablation laser de surfaces solides placées sous vide ou en présence d'une faible couverture gazeuse. Ce milieu influence les phénomènes d'interaction laser-matière en fonction de la pression, de la nature du gaz (composition, masse moléculaire,...) et de la réactivité avec les espèces ablatées. Les processus mis en jeu sont divers, complexes et pour partie encore mal résolus. Différentes étapes successives peuvent être considérées :

- ✓ l'interaction du faisceau laser avec le matériau résultant en l'ablation de matière.
- ✓ la formation d'une couche de Knudsen au voisinage immédiat du matériau.
- ✓ l'expansion initiale unidimensionnelle 1D de la matière éjectée et l'interaction éventuelle du nuage de vapeur avec le rayonnement laser jusqu'à la fin de l'impulsion.
- ✓ la détente adiabatique du "nuage de plasma" à trois dimensions qui débute après la fin de l'irradiation et de l'expansion 1D.

- ✓ la formation d'un dépôt sur un substrat dans le cas de la PLD, résultant de la collecte des espèces émises ou de la collecte des nanoparticules formées sous gaz.

[39]

## I.10 La synthèse des nanomatériaux

Un effort important de la recherche sur les nanomatériaux est consacré au développement et à l'amélioration des méthodes de synthèse. De nombreuses méthodes de synthèse aussi bien physiques que chimiques, ont été développées, pour permettre l'obtention de tels matériaux. Les méthodes physiques dites «**top-down**» [42,43,44,45], sont basées sur la décomposition d'un matériau massif afin d'en réduire la taille, (en subdivisant des matériaux en vrac à des dimensions nanométriques) [46,47].

L'approche **top-down** comprend : le broyage et la lithographie. Les méthodes chimiques dites «**bottom-up**» [42,48,49,50] ; quant à elles, sont plus aisées à mettre en œuvre et consistent à faire croître les particules, en utilisant des molécules comme entités de départ (en assemblant des atomes individuels) [51]. Cette méthode est une réduction chimique de précurseur moléculaire aboutissant à la formation d'atomes métalliques. Ces derniers subissent alors deux étapes successives de nucléation et de croissance donnant ainsi des agrégats de quelques nanomètres.

[11]

## I.11 Les étapes principales de la synthèse

La synthèse à haute température, repose sur la séparation dans le temps de la nucléation et de la croissance des particules, que les réactifs soient des complexes inorganiques ou des précurseurs organométalliques. Cette différenciation est la clé de l'obtention d'une faible dispersion en taille. [52,12]

### I.11.1 Nucléation

Si on considère un solvant et un soluté donné, on ne peut dissoudre dans ce solvant qu'une quantité maximale de ce soluté. Cette quantité est fonction de la température et définit le seuil de saturation. L'addition d'un excès de soluté par rapport au seuil de saturation se traduit par la précipitation de celui-ci et donc par la formation de petits cristaux dans la solution : c'est la nucléation. [53,12].

### I.11.2 Croissance

On a une croissance identique pour tous les germes formés, jusqu'à la consommation des réactifs présents en solution. A ce stade de la réaction, on peut ajouter des précurseurs pour obtenir des nanocristaux de plus grande taille. Une fois les réactifs consommés, la croissance est suivie par un second processus, appelé maturation d'Ostwald qui consiste en la dissolution ; due à leur grande énergie de surface, des plus petites particules au profit des plus grandes. Ce processus, entraîne une augmentation de la dispersion en taille. Il est donc nécessaire d'arrêter la croissance avant d'arriver à ce stade de la réaction. [52,12].

### I.11.3 Réactifs et solvants

Le solvant et les réactifs, interviennent directement dans la nucléation et dans la croissance des particules. Le choix de ces paramètres est déterminant pour l'obtention de nanocristaux de taille et de forme désirées. Le choix du solvant est d'une importance capitale, car il conditionne la réactivité des précurseurs aussi bien que la cinétique de la croissance. Le choix se porte généralement sur des solvants coordinats, mais récemment certains solvants non-coordinats ont fait leur apparition. Un exemple de solvant coordiat : l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO), qui présente plusieurs avantages dont un point d'ébullition élevé, une bonne stabilité et une basicité appropriée. [52,12]

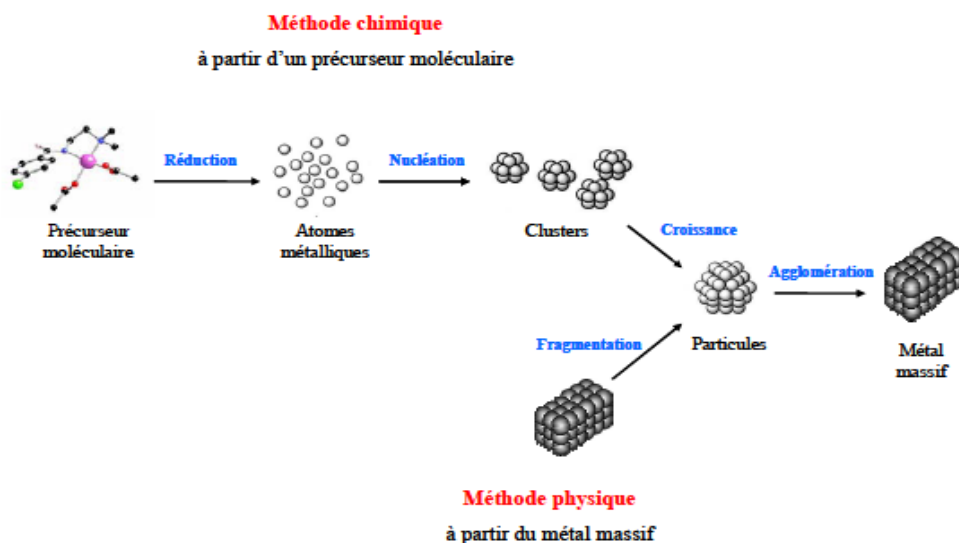


Figure I.5 : Les deux principales voies de préparation des nanoparticules métalliques. [11]

## **I.12 Les méthodes de synthèses des nanoparticules**

La synthèse de nano particules représente la matière première pour ces réalisations, qui promettent des dispositifs plus petits et plus rapides avec un faible coût, et qui consomment une très faible énergie. Les nano particules semi-conducteurs et métalliques occupent alors un intérêt majeur pour les scientifiques, du fait de leurs natures électroniques et comportement unique : ils obéissent aux lois de la physique quantique, contrairement aux matériaux massifs ; qui suivent les lois de la physique classique. [54]

Les procédés actuels permettant l'élaboration de nano-objets sont classés en 3 grandes catégories :

- élaboration par voie physique,
- élaboration par voie chimique,
- élaboration par méthode mécanique.

### **I.12.1 Méthodes physiques**

#### **I.12.1.1 Evaporation / condensation sous pression partielle inerte ou réactive**

Cette méthode consiste à évaporer un métal par chauffage puis à condenser la vapeur métallique afin d'obtenir des nanopoudres formées de particules nanométriques dispersées. Le type de chauffage dépend de la tension de vapeur du métal, c'est-à-dire de sa capacité à s'évaporer.

La difficulté de cette technique est le contrôle de la taille nanométrique. Les nanopoudres seront obtenues par refroidissement très rapide de la vapeur métallique, assurant la formation d'une grande population de particules, puis limitant leur croissance et leur coagulation coalescente. Ce mode de préparation est employé au niveau de la production industrielle de nanopoudres métalliques et céramiques après réaction.

#### **I.12.1.2 Pyrolyse LASER**

La pyrolyse laser est une méthode souple et efficace de synthèse de poudres nanométriques. Elle repose sur l'interaction en jets croisés entre l'émission d'un laser CO<sub>2</sub> et un flux de réactifs (un gaz, liquide ou une suspension). Ce procédé repose sur une étape d'absorption du rayonnement infrarouge du laser par les composés moléculaires suivie par la nucléation homogène et la croissance des nanoparticules.

Le transfert d'énergie résonnant provoque une élévation rapide de température dans la zone de réaction par excitation des niveaux vibrationnels des molécules, les précurseurs sont dissociés et une flamme apparaît dans laquelle se forment les nanoparticules qui subissent ensuite un effet de trempe en sortie de flamme.

Cette méthode permet de synthétiser aisément des particules de 15 à 20 nm à un débit de 100 g/h en laboratoire. Parmi les avantages de cette méthode, on peut citer la réaction en flux, une grande pureté chimique des produits, essentiellement limitée par la pureté des réactifs, une bonne homogénéité physique et chimique, une vitesse de trempe rapide et une bonne souplesse d'utilisation.

### **I.12.1.3 Flammes de combustion**

La synthèse de nanoparticules peut être obtenue par oxydation dans des flammes à partir de précurseurs gazeux ou liquides amenés sous forme d'aérosol. Dans la version la plus conventionnelle, le précurseur est présent dans la phase gazeuse depuis le début du procédé. Dans le cas de l'aérosol, le précurseur passe en phase gaz par combustion des gouttelettes qui contiennent à la fois le carburant et le précurseur. Cette deuxième configuration permet d'utiliser une plus grande variété de précurseurs et d'inclure un autre matériau dans l'aérosol, permettant d'aller vers la synthèse de matériaux composites utiles en catalyse hétérogène par exemple. Les temps de séjour dans les zones chaudes sont faibles (jusqu'à la centaine de millisecondes) conduisant à la formation de nanoparticules dont la croissance est stoppée en sortie de flamme. Cette technique a beaucoup été développée pour la synthèse d'oxydes tels que le TiO<sub>2</sub>.

### **I.12.1.4 Fluide supercritique (sans réaction chimique entre composants)**

Les premières applications des fluides supercritiques (FSC) et notamment du CO<sub>2</sub> supercritique (SC-CO<sub>2</sub>) datent des années 1980 et visaient principalement le secteur agro-alimentaire. Depuis, les applications se sont diversifiées et l'on assiste à un développement particulièrement important dans le domaine de l'élaboration de matériaux finement divisés, essentiellement pour le secteur de la pharmacie avec la préparation de systèmes à relargage contrôlé. En effet, les industries pharmaceutiques ou agroalimentaires doivent faire face à des exigences de plus en plus strictes sur la nature et la teneur résiduelle en solvants organiques dans les produits destinés à la consommation humaine.

L'élaboration de particules peut être réalisée en faisant jouer différents rôles au fluide supercritique : solvant, antisolvant, plastifiant, nébuliseur, phase d'émulsion, etc. et c'est souvent la combinaison de plusieurs effets qui est mise à profit. Devant l'abondance des

techniques d'élaboration de solides divisés assistées par fluides supercritiques on peut citer à titre d'exemple le procédé RESS (Rapide Expansion d'une Solution Supercritique). Dans cette technique, il s'agit de dissoudre au moins le vecteur dans le fluide, puis de détendre cette solution supercritique à travers une buse de pulvérisation. La chambre de pulvérisation est maintenue sous vide, sous pression atmosphérique ou sous pression, mais c'est la différence de solubilité en fonction de la pression qui est le moteur de la nucléation à l'origine de la phase solide.

### **I.12.1.5 Micro-ondes**

Les micro-ondes sont utilisées couplées aux voies de synthèse des nanoparticules, d'une part, pour permettre un chauffage plus rapide du milieu par le transfert de l'énergie micro-onde en énergie thermique dans les milieux polaires et, d'autre part, pour accéder à un chauffage à cœur et donc à une meilleure homogénéité en température du milieu réactionnel. Ce meilleur contrôle du procédé de synthèse permet d'accéder à des particules nanométriques.

Sur ce même principe, les micro-ondes peuvent être couplées à différents procédés :

- de fabrication de nanotubes de carbone par ablation laser ou par décomposition catalytique ;
- d'élaboration de couches minces d'épaisseur nanométrique par PVD (Physical Vapor Deposition) ou par croissance épitaxiale.

### **I.12.1.6 Irradiation ionique / électronique**

En utilisant les irradiations, il est possible de synthétiser des nanostructures de façon originale. Parmi ces méthodes, citons celles basées sur :

- les caractéristiques particulières du dépôt d'énergie par des ions lourds rapides d'accélérateurs, qui induisent des modifications très localisées du matériau (typiquement dans un rayon d'une dizaine de nanomètres autour de la trajectoire de l'ion). Une des principales applications de cette technique concerne la réalisation de membranes polymères nanoporeuses. Pour aller vers la synthèse « en matrice » de nanofils de types divers, on peut faire croître le matériau dans les pores d'une telle membrane (les membranes polymères citées ci-dessus sont une possibilité parmi d'autres). La géométrie du pore impose alors les dimensions du nanomatériau ;
- le contrôle par irradiation de la mobilité ionique qui permet d'obtenir des agrégats métalliques insérés dans des matrices vitreuses, avec des distributions de taille beaucoup plus étroites, On remarquera que ces méthodes produisent soit des

nanostructures « creuses » (nanopores dans un matériau de dimensions macroscopiques), soit des nanostructures immobilisées dans une matrice. Les matériaux obtenus ne présentent donc aucun des risques associés à la dispersion dans l'atmosphère de nanoparticules.

#### **I.12.1.7 Recuit à basse température de phases amorphes « massives »**

Des nanostructures peuvent être obtenues à partir des matériaux amorphes par traitement thermique de recristallisation. Il existe pour ces alliages une température dite de recristallisation à l'état solide à partir de laquelle l'amorphe devient cristallin de manière irréversible. En effectuant des traitements thermiques à des températures et des temps variés, il est possible d'obtenir des alliages partiellement ou totalement cristallisés avec des tailles de grains variables. Le phénomène de réorganisation atomique est contrôlé par la diffusion atomique. Pour des temps courts et des températures basses un composite de nanocristaux dans une phase amorphe est obtenu. Pour des températures plus élevées, la cristallisation totale est obtenue avec des nanoparticules de taille plus importante. L'inconvénient de cette technique est la complexité chimique de l'alliage.

Les dimensions réduites des pièces réalisables, les mécanismes des propriétés encore peu connus et le coût élevé limitent les applications des amorphes cristallisés. La production industrielle est faible avec seulement quelques petites entreprises fournissant ce type de matériaux pour l'industrie du loisir (sport) et la défense et en plus grande quantité pour l'électrotechnique.

#### **I.12.1.8 Plasma thermique**

De nombreuses méthodes ont été utilisées pour produire des poudres nanométriques et l'un des procédés par voie physique les plus efficaces est celui utilisant un plasma thermique. De façon générale dans ce type de plasma, le matériau d'apport est partiellement ou totalement fondu, voire même instantanément vaporisé du fait des hautes températures auxquelles il est soumis. Les particules vaporisées ou fondues sont trempées ou condensées sous forme de particules ultra fines sous l'effet du refroidissement très rapide qui suit l'étape de fusion. Ces conditions de températures élevées favorisent la nucléation des poudres et limitent leur croissance facilitant la production de « nanopoudres ». Le procédé basé sur un plasma thermique est donc très versatile et particulièrement bien adapté aux matériaux réfractaires et/ou difficilement synthétisés par les méthodes conventionnelles comme la métallurgie des poudres. Ainsi des nanopoudres céramiques comme des carbures (TiC, TaC, SiC), des siliciures

(MoSi<sub>2</sub>) ou des oxydes dopés (TiO<sub>2</sub>) ou complexes (HA, YIG, pérovskites) ont pu être obtenues par ce procédé.

#### **I.12.1.9 Dépôt physique en phase vapeur**

Parmi les techniques sous vide utilisées de façon classique pour les revêtements de surface, mais qui sont maintenant aussi appliquées à l'élaboration de nanostructures et en particulier de matériaux nanostructurés en surface, on trouve le procédé PVD (Physical Vapor Deposition). Ce procédé met en œuvre l'évaporation ou la pulvérisation d'une cible métallique solide associée éventuellement à des dispositifs destinés à augmenter la réactivité de la phase gazeuse engendrée. Des dépôts de TiN, CrN, (Ti,Al)N sont notamment obtenus par des procédés PVD.

Cette technologie fait partie des technologies de substitution écologiquement acceptables pour remplacer les procédés de dépôts électrolytiques reconnus comme une source majeure de pollution de l'environnement. La tendance actuelle est de favoriser le développement de procédés de dépôt sous atmosphère contrôlée tels que les techniques de dépôts sous vide (PVD, CVD) au détriment des procédés galvaniques jusqu'alors couramment utilisés pour déposer du zinc, du chrome, du cadmium, etc.

### **I.12.2 Méthodes chimiques**

#### **I.12.2.1 Réactions en phase vapeur**

Le procédé CVD (Chemical Vapor Deposition) repose sur une réaction chimique entre un composé volatil du matériau à déposer et la surface du substrat à recouvrir. Cette réaction peut être activée par un chauffage du substrat (CVD thermique) ou par l'action d'un plasma électrique (CVD assistée plasma). Le procédé est mis en œuvre dans une chambre de dépôt, généralement sous pression réduite (quelques mbar). Cette technique permet d'élaborer des couches minces, de l'ordre du micron à quelques dizaines de microns d'épaisseur, de matériaux de natures très diverses (carbures, nitrures, oxydes, alliages métalliques, etc.).

Les hautes températures (supérieures à 900°C) mises en œuvre dans les procédés classiques de CVD la rendaient peu favorable aux applications utilisant les aciers, telles que l'outillage et la mécanique. En effet, parmi les exigences requises pour le traitement de surface des aciers ou de certains alliages, on trouve en premier lieu, l'abaissement des températures de procédé. Ces techniques sont utilisées pour réaliser des dépôts denses mais aussi pour obtenir des organisations nanostructurées, par exemple la fabrication de nanotubes .

### **I.12.2.2 Réactions en milieu liquide**

La synthèse en milieu liquide est réalisée à partir de la mise en solution de réactifs qui vont conduire à la formation des nanoparticules. Les nanoparticules peuvent aussi être obtenues par modification des conditions physico-chimiques du milieu (pH, température, concentration, etc.). C'est la voie la plus classique d'obtention de nanoparticules. Ainsi, la plupart des métaux peuvent être réduits à partir d'une solution aqueuse en augmentant le pH ou en augmentant la concentration en ions du métal que l'on veut produire sous forme de nanomatériaux.

L'obtention de nanoparticules nécessite généralement le contrôle de la croissance des particules par l'utilisation de surfactants ou en réalisant la réaction à l'intérieur de nano-réacteurs. Ces deux voies sont présentées successivement.

➤ Voie « surfactant »

Les surfactants sont des molécules comportant une partie fortement miscible dans le milieu réactionnel (hydrophile pour un milieu aqueux) et une partie non miscible dans le milieu réactionnel (hydrophobe pour un milieu aqueux). Dans le cas de la synthèse de nanoparticules métalliques, la partie non miscible du surfactant va s'organiser autour de la particule et ainsi « jouer » deux rôles :

- limiter sa croissance ;
- stabiliser la particule dans le milieu par effet stérique ou électrostatique.

A titre d'exemple, des nanoparticules de AgCl ont été obtenues dans de l'éthanol ayant un pouvoir luminescent très élevé .

➤ Voie « nanoréacteur »

Cette voie consiste à effectuer la réaction chimique au sein de gouttelettes de microémulsions. Elle consiste en deux étapes principales :

- préparation de deux microémulsions identiques contenant chacune un des deux réactifs ;
- mélange des deux microémulsions conduisant par diffusion des réactifs ou par réarrangement des microémulsions à la mise en contact des réactifs et à la formation des nanoparticules. Ce procédé a beaucoup été utilisé pour la formation de dérivés halogénés de l'argent.

### **I.12.2.3 Réactions en milieu solide**

Ce procédé recouvre de nombreuses voies de synthèse qui ont pour objet de contrôler la taille des nanoparticules. Nous citerons à titre d'exemple le contrôle de la taille des nanoparticules par la taille des produits initiaux, par la diffusion, par des sites réactionnels spécifiques ou par le volume réactionnel.

- ✓ Réactifs à l'état solide sous forme de nanoparticules : les synthèses d'oxydes mixtes  $Y_2Ti_2O_7$  et  $Eu_2Ti_2O_7$  sont réalisées à partir des oxydes purs de tailles nanométriques par mélange pour des temps de réaction de l'ordre de deux heures et pour des températures allant de  $700^\circ\text{C}$  à  $800^\circ\text{C}$ .
- ✓ Transformation d'un précurseur au sein d'une matrice : la réduction d'un précurseur métallique imprégné au sein d'une matrice polymère conduit à la formation de nanoparticules de métal ou d'oxyde dont la taille peut être modulée en fonction des paramètres opératoires, dont la viscosité du milieu.
- ✓ Réaction sur des sites spécifiques : synthèse de nanoparticules de  $Fe_2O_3$  au sein d'une matrice polymère de type Nafion qui présente des sites échangeurs d'ions.
- ✓ Transformation d'un précurseur au sein d'un volume nanostructuré : ce procédé est notamment utilisé pour élaborer des nanofils de cuivre par réduction d'un précurseur de cuivre dans des nanocanaux distribués au sein d'une matrice de silicium.

### **I.12.2.4 Techniques sol-gel**

Les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à partir de solutions d'alkoxydes ou de solutions colloïdales. Le procédé sol-gel consiste tout d'abord en l'élaboration d'une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Suite à des interactions entre les espèces en suspension et le solvant, ces « sols » vont se transformer en un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état de « gel ». Ces gels sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants dans leurs domaines gazeux ou supercritique ou par simple évaporation sous pression atmosphérique.

Les techniques sol-gel permettent de contrôler la taille et l'homogénéité de la distribution des particules. Elles permettent la production de pièces massives, de dépôts de couches minces sur plaques, fibres ou de composites fibreux. Toutefois, ces techniques présentent certains inconvénients tels que le coût élevé des précurseurs de base, un faible rendement, des

produits de faible densité (pour les matériaux à hautes densité, une étape de recuit à haute température est nécessaire) et des résidus de carbones et autres composés, certains pouvant être dangereux pour la santé (pour les matériaux ultra purs, une étape de purification complexe est nécessaire).

Les techniques sol-gel sont utilisées dans les domaines suivants : optique, magnétique, électronique, supra conducteurs à haute température, catalyseurs, et plus particulièrement: céramiques inorganiques et matériaux en verre, matériaux amorphes et nanostructurés, oxydes multicomposés.

### **I.12.3 Méthodes mécaniques**

#### **I.12.3.1 Mécanosynthèse et activation mécanique de procédés de la métallurgie des poudres**

La mécanosynthèse consiste à broyer des poudres micrométriques (1 à 50  $\mu\text{m}$ ) de plusieurs alliages pour les mélanger. Les poudres sont introduites dans un entourage scellé, accompagnées de billes en acier ou en tungstène. L'ensemble agité fortement, va permettre une déformation plastique accompagnée d'une usure mécanique de haute énergie. La matière est alors raffinée en continu jusqu'à l'obtention d'une taille nanométrique. La température nécessaire en mécanosynthèse est basse, ce qui permet un grossissement lent des particules formées .

#### **I.12.3.2 Consolidation et densification**

Les techniques de consolidation permettent d'obtenir des pièces massives à partir de matériaux pulvérulents (poudres métalliques, céramiques, semi-conducteurs et organiques).

Les méthodes de frittage classiques ne permettent pas de conserver la nanostructure initiale des poudres. En conséquence, différentes techniques ont dû être développées tout d'abord à l'échelle du laboratoire.

Actuellement, les procédés développés en laboratoire et se situant dans une phase de transfert à l'échelle industrielle sont les procédés de frittage mettant en oeuvre les micro-ondes ou le frittage flash sous courant pulsé (milliseconde) de fortes intensités (10.000 à 60.000 A).

Les pièces massives les plus importantes peuvent présenter des diamètres de 80 cm pour une épaisseur de quelques centimètres.

### **I.13.3.3 Forte déformation (hypercorroyage : laminage, coude, torsion, sfriction, haute vitesse)**

Une forte déformation permet de raffiner la structure d'un matériau cristallin (métal, céramique), jusqu'à obtenir une taille de grains de quelques dizaines de nanomètres. Les techniques utilisées sont la torsion, l'extrusion, etc. Cette technique permet généralement une amélioration des propriétés de ténacité et de ductilité du matériau.

## **I.13 Ablation laser dans les liquides**

La synthèse des nanoparticules dans un milieu aqueux consiste à irradier une solution colloïdale par un faisceau focalisé ou non. L'interaction entre la radiation et les particules en solution mène notamment à la fragmentation, ou à une modification de forme. La fragmentation laser de microparticules permet, entre autres, de faire la synthèse de nanoparticules avec des taux de productions bien supérieurs à ceux obtenus par ablation laser d'un solide massif. Dans ce cas, le taux de production est normalement limité par la solubilité finie des nanoparticules en solution. Les nanoparticules résultant de cette seconde irradiation montrent généralement des distributions de taille beaucoup plus étroites que celles produites par l'ablation laser directe d'une cible solide.

---

Dans ce chapitre nous allons décrire le dispositif expérimental utilisé. Nous commencerons par la méthode de préparation de la solution et donnons les caractéristiques de la source laser utilisée. Dans une deuxième partie, nous décrirons la méthode expérimentale adoptée et l'équipement d'analyse utilisé.

## **II.1 Introduction sur la caractérisation**

Récemment, un des défis critiques que rencontrent les chercheurs et les scientifiques dans le champ de la nanotechnologie et de la nano science, est l'incapacité et le manque d'instruments pour observer, mesurer et manipuler les matériaux au niveau nanométrique.

Dans le passé, les études ont été concentrées principalement sur le comportement collectif et les propriétés d'un grand nombre de matériaux nano structurés. Les propriétés et les comportements observés sont typiquement des groupes de caractéristiques.

Pour une bonne compréhension fondamentale et à cause de la variété des applications potentielles qui demandent d'avantage d'aptitude et d'instruments pour observer, mesurer et manipuler les nano particules individuelles, qui n'exigent pas seulement une sensibilité et une précision extrême, mais aussi une résolution au niveau atomique , on doit utiliser une variété de microscopes qui vont jouer un rôle majeur dans les mesures et la caractérisation au niveau nanométrique.

La miniaturisation des instruments n'est pas évidemment le seul défi ; les nouveaux phénomènes, les propriétés physiques et les forces à courte portée, qui n'ont pas un rôle notable dans la caractérisation au niveau macroscopique, doivent avoir un impact significatif à l'échelle du nanomètre. Le développement de nouveaux outils et instruments est l'un des grands défis dans la nanotechnologie [12,56].

## **II.2 Protocole de préparation des poudres de Si**

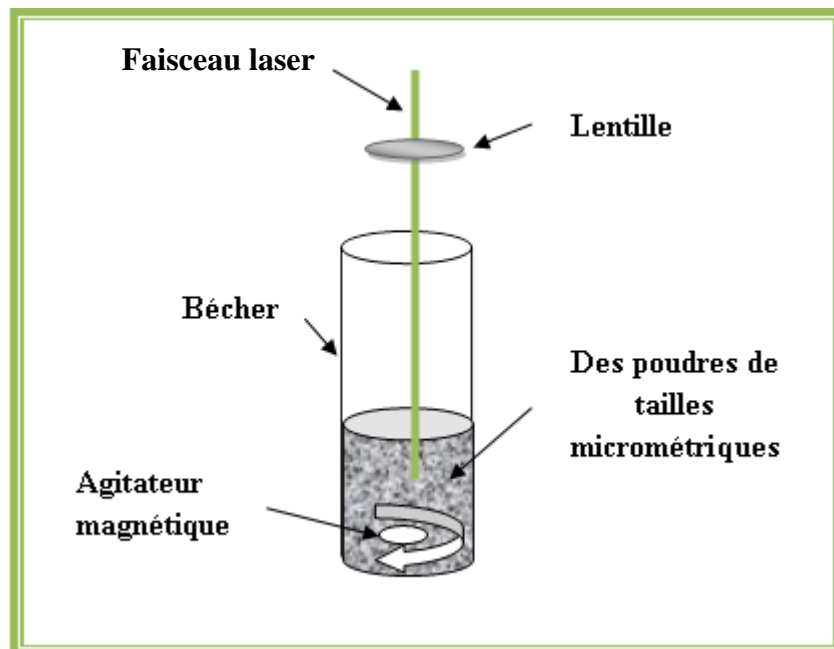
Au cours de cette thèse, nous avons appliqué la technique d'ablation laser en milieu liquide en partant non pas d'une cible massive mais de poudres du silicium de taille micrométrique. Le silicium (Si) est le matériau le plus utilisé dans l'industrie microélectronique. Ceci est particulièrement dû à sa haute disponibilité, son faible coût ainsi que ses propriétés spécifiques électroniques. Pour des applications optoélectroniques, le silicium a été largement utilisé dans les photodétecteurs ou des cellules photovoltaïques, et même pour les appareils émetteurs de la lumière comme matériau actif [57]. La source d'irradiation utilisée est un laser Nd-YAG et pour l'analyse des échantillon nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (MEB), un microscope à force atomique (AFM) et la spectrophotométrie UV-Vis.

### II.2.1 La poudre de silicium

Avec un mécanisme de broyage mécanique (broyage manuelle), nous avons obtenu une quantité de (Si) avec des tailles micrométrique (200  $\mu\text{m}$ -300  $\mu\text{m}$ ), Pour effectuer un pesage précis des poudres(500 mg), nous avons utilisé une balance électronique de marque **KERN ABS**.

### II.2.2 Le mélange (poudre, liquide)

Une centaine milligrammes de Si (143 mg) ont été placés dans un bécher et couverts avec 300 ml d'eau désionisée pour le premier essai, et 500 mg/20ml (5ml d'éthylène glycol plus 15 ml d'eau désionisée') pour le deuxième essai. La concentration en poudres est de l'ordre de 25mg/ml. Les solutions sont ensuite irradiées à l'aide d'un laser Nd-YAG, durant une grande période d'irradiation. Après chaque 30 min d'irradiation, Une petite quantité de solution formée d'eau désionisée et de poudres de silicium est prélevée à l'aide d'une seringue et déposée sur un substrat de silicium non dopé. Un schéma du montage expérimental est représenté sur la figure II.1, et des photos montrant l'expérimentation de la fragmentation des poudres de silicium avec un laser Nd-YAG est représenté sur la figure II.2.



*Figure II.6. Schéma du procédé expérimental pour la synthèse de nano-poudres par fracture laser en milieu liquide en bouteille.*



Figure II.7 . Photos montrant l'expérience de la fracturation laser de microparticules en milieu liquide, (le faisceau observé est celui de laser Nd YAG).

## II.3 Irradiation

### II.3.1 Source d'irradiation

#### II.3.1.1 Laser Nd YAG

Pour la synthèse de nos nanoparticules nous avons utilisé un laser à solide Nd-YAG (la durée des impulsions est de 10 ns). L'émission fondamentale du laser se produit dans l'infrarouge .Le milieu actif conduisant à l'émission de la lumière sont les ions du  $\text{Nd}^{3+}$  sous forme d'une matrice dopée yttrium aluminium possède une combinaison de propriétés favorables pour l'émission d'un rayonnement laser. Les ions du  $\text{Nd}^{3+}$  sont pompé optiquement vers les niveaux énergétiques supérieur par une lampe flash, provoquant l'inversion de population .de plus la structure cubique du YAG favorise des largeurs de raies de fluorescence étroites donnant un gain élevé et un seuil de pompage bas.

#### II.3.1.2 Le laser YG 980

Le laser utilisé est de type Nd :YAG de marque Quantel YG 980 de référence YG981-C20.

Il se compose de deux parties :

- La partie optique "figure (II.3a et 3b)"

- L'électronique de commande et le système de refroidissement "figure (II.3c)"

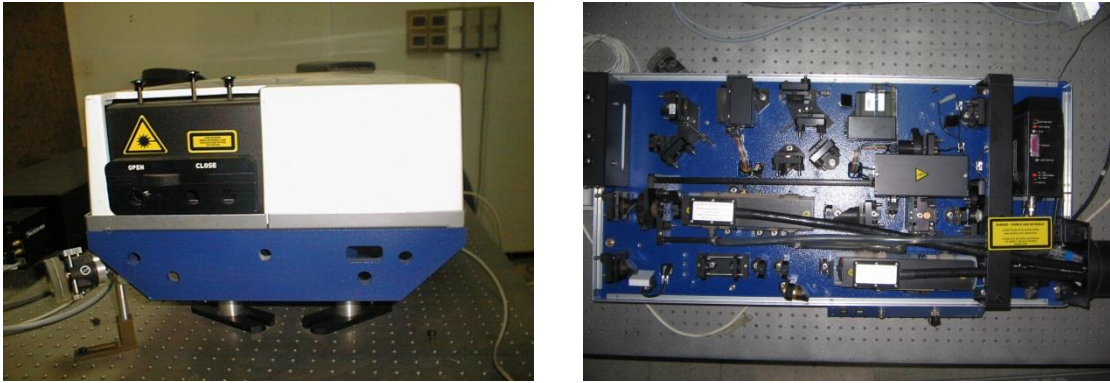


Figure II.3a) Photographie de la Tête Optique

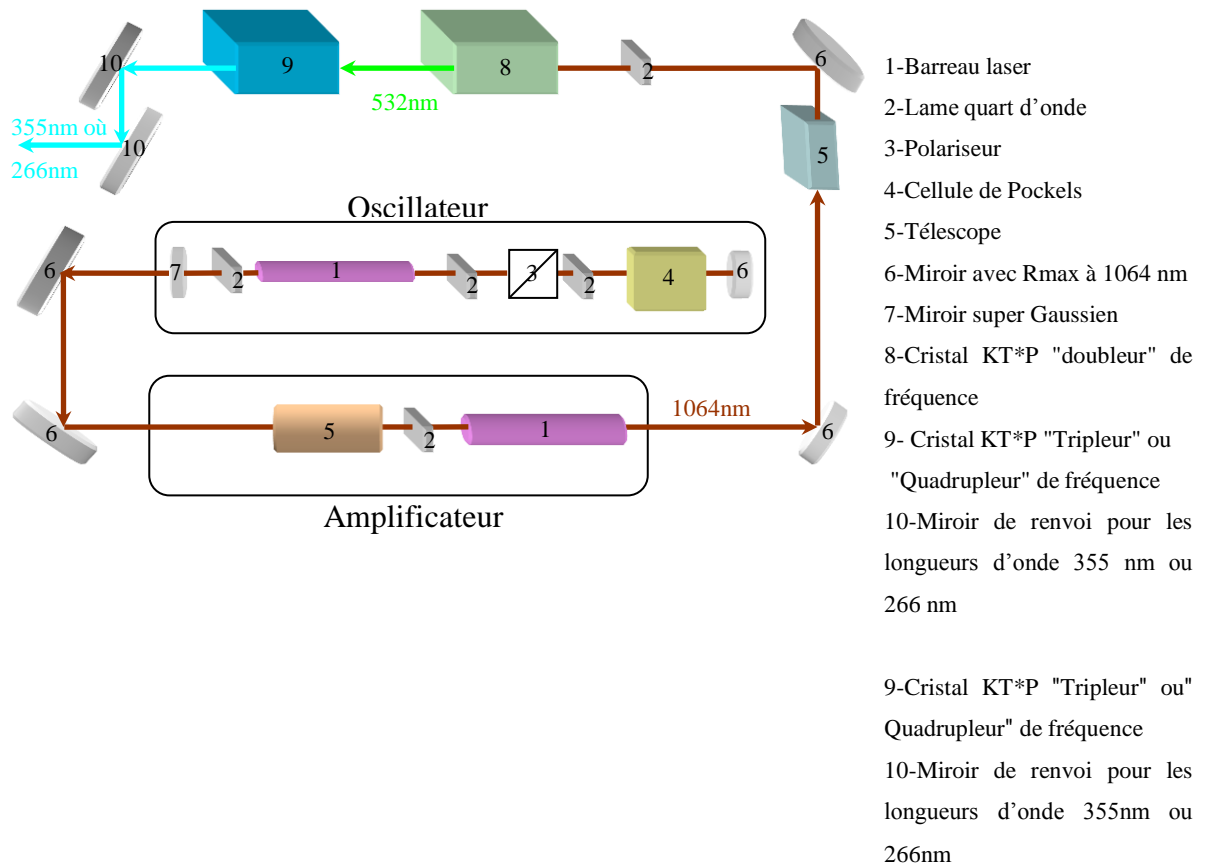


Figure II.3b) Schéma Synoptique du banc optique



*Figure II.3c) Boîtier d'alimentation*

La partie optique contient tous les composants pouvant générer le rayonnement infra rouge et ces harmoniques.

Le boîtier d'alimentation sert à alimenter la tête optique, à refroidir les barreaux laser et à évacuer la chaleur générée par les flashes.

Les principales parties de la tête optique sont :

- L'oscillateur.
- L'amplificateur.
- Le générateur d'harmonique et les optiques associées.
- Le boîtier de commande à distance.

L'oscillateur est composé d'un barreau de 6mm de diamètre et de 115mm de longueur. Il est pompé par des lampes flashes linéaires en xénon.

Lorsque les photons sont émis à partir du barreau suite au pompage par le flash, ils en sortiront avec une polarisation elliptique (photons dus à l'émission spontanée), ils arriveront sur le polariseur et auront en sortie une polarisation rectiligne. L'ensemble, lame quart d'onde cellule de Pockels dans le cas où celle-ci est alimentée à une tension égale à  $V_{\lambda/4}$ , se comporte comme une lame demi onde. Sur un aller retour, les photons vont retrouver la même polarisation et par conséquent l'oscillation sera permise.

Lorsque la cellule de Pockels n'est plus alimentée, à ce moment-là, l'ensemble lame quart d'onde cellule de Pockels, se comporte comme une lame quart d'onde. Sur un aller retour les photons vont avoir une polarisation rectiligne croisée avec la première. Dans ce cas l'oscillation ne peut avoir lieu.

La cellule de Pockels est alimentée sur ses deux bornes par une tension égale à  $V_{\lambda/4}$  par l'intermédiaire de deux câbles coaxiaux de longueur différentes. C'est la différence de longueurs de ces câbles qui détermine la durée d'ouverture de la cellule de Pockels.

Pour maximiser le volume actif du laser (éviter les ondes stationnaires), le barreau est placé entre deux lames quart d'onde.

Cette impulsion laser est amplifiée en passant dans un barreau laser de diamètre plus grand. Pour ce laser le diamètre du barreau est de 9 mm et la longueur de 115mm.

Après avoir été amplifié, le laser traversera un cristal non linéaire pour générer sa deuxième harmonique. Le principe de la génération des harmoniques du laser Nd-YAG est basé sur l'optique non linéaire qui regroupe l'ensemble des phénomènes optiques présentant une réponse non-linéaire par rapport au champ électrique.

La génération de la seconde harmonique et de la troisième harmonique est due à une susceptibilité électrique du matériau pour une polarisation du deuxième ordre qui s'écrit :

$$\vec{P}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2) \vec{E}(\omega_1) \vec{E}(\omega_2) \quad (\text{II-1}) \text{ [75].}$$

$P$  est la polarisation du milieu,  $E$  le champ électrique d'excitation,  $\epsilon_0$  et  $\chi$  sont la permittivité et la susceptibilité du milieu.

$\omega_1 + \omega_2 = \omega$ ,  $\omega$  est la fréquence générée après le passage par un cristal non linéaire.

La génération de la seconde harmonique est donc un phénomène non linéaire du second ordre avec la particularité :  $\omega_1 = \omega_2$ , dans notre cas,  $\omega_1$  étant la fréquence fondamentale du laser Nd:YAG.

La génération de la troisième harmonique est aussi un phénomène non linéaire du second ordre avec la particularité :  $\omega_1 = 2 \times \omega_2$ . ce qui donne une fréquence  $\omega = 3 \times \omega_1$ .

Quant à la génération à la quatrième harmonique elle est due au fait que le faisceau laser traverse un cristal non linéaire donnant la deuxième harmonique deux fois.

### **II.3.1.3 Propriété du Laser YG 980**

En plus de générer la longueur d'onde fondamentale à 1064nm, le Laser YG980 peut générer également sa deuxième harmonique "532nm" en utilisant un cristal doubleur de fréquence, sa troisième harmonique "355nm" par un cristal tripleur de fréquence et sa quatrième harmonique "266nm" par un cristal quadrupleur de fréquence. L'utilisation de ces cristaux nécessite au préalable une optimisation en angle et parfois en température pour avoir un taux de conversion maximum. Cette optimisation est faite en réglant l'orientation du cristal à travers son angle de rotation, une particularité cependant pour le cristal quadrupleur qui peut être optimisé par rotation du cristal et par réglage de sa

---

température, on change pour cela la valeur de la résistance qui sert à chauffer le cristal et dont la valeur est disponible sur la console de commande [74].

La figure (II.4) représente un diagramme temporel standard d'un laser à solide. La séquence d'un tir laser commence par un ordre de tir qui déclenchera le flash. Avant d'atteindre le maximum d'inversion de population, la cellule de Pockels fixe les pertes dans la cavité au maximum  $\varepsilon_{\max}$ . Dès que le maximum d'inversion de population est atteint, la cellule de Pockels est commutée et fait chuter les pertes dans la cavité au minimum  $\varepsilon_{\min}$ . Une impulsion laser est alors émise. Dans ce cas de figure, cette impulsion est optimisée et correspond au maximum d'inversion de population, pour un retard entre le déclenchement du flash et l'ouverture de la cellule de Pockels optimisé.

Le laser utilisé est optimisé pour un retard entre le déclenchement du flash et l'ouverture de la cellule de Pockels de 200 $\mu$ s (temps correspondant au maximum de fluorescence) le laser émet alors sa plus grande énergie. Cependant avec ce laser il est possible d'avoir des énergies plus basses et cela en augmentant le retard entre le déclenchement du flash et l'ouverture de la cellule de Pockels.

Le retard entre le déclenchement du flash et l'ouverture de la cellule de Pockels peut varier entre 200 $\mu$ s (correspondant au maximum d'énergie) et 500 $\mu$ s, retard correspondant au seuil d'oscillation laser pour la longueur d'onde fondamentale.

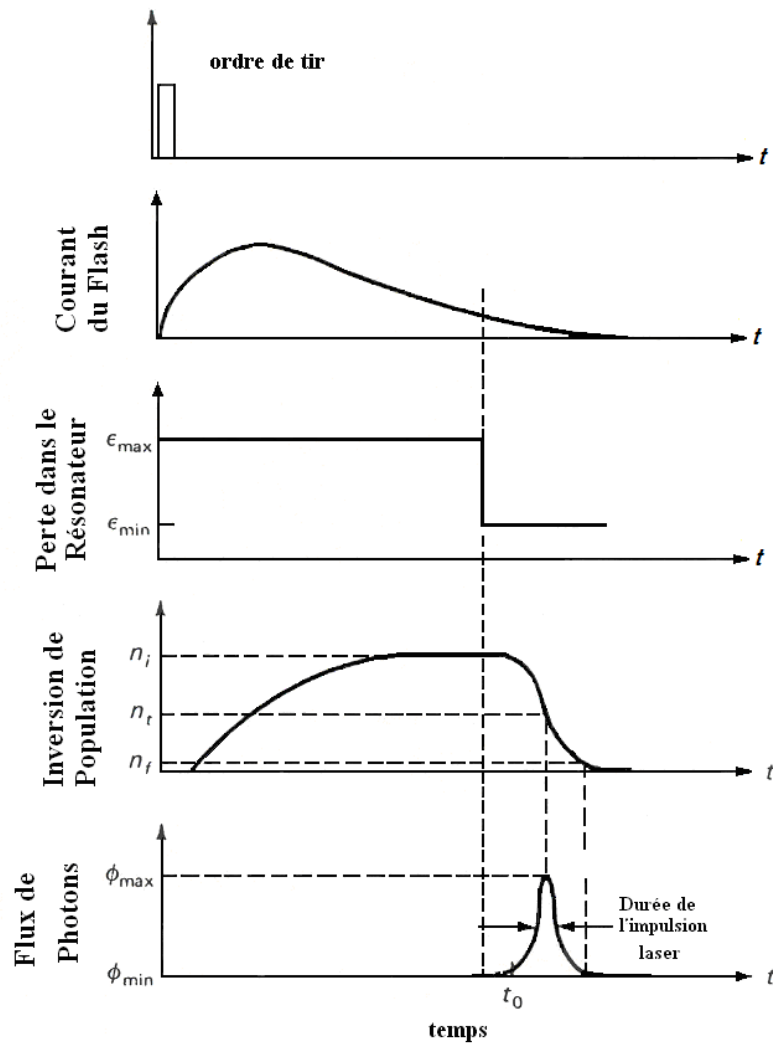
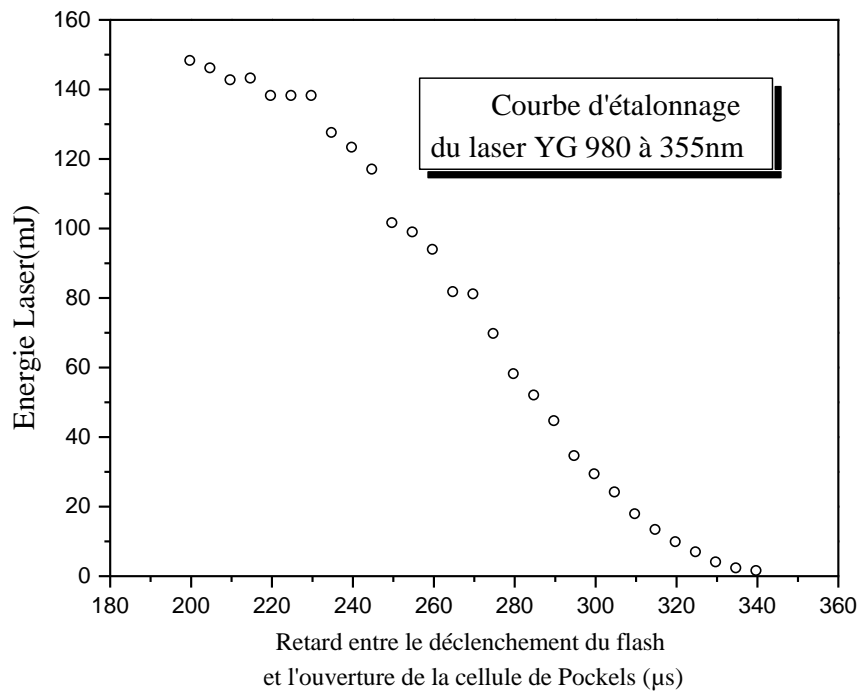


Figure II.4. Diagramme temporel d'un laser à solide avec un Q-switch [75].

#### II.3.1.4 Etalonnage du laser

Pour éviter les contraintes thermiques dans le barreau laser, le constructeur a prévu un pompage à énergie constante et cadence constante (20Hz). Le changement de cadence de tir s'effectue sur le déclenchement de la cellule de Pockels qui peut être réglé comme une fraction de la cadence de tirs des lampes flashes. Les variations d'énergie laser sont obtenues en ajustant le retard entre l'ordre de tirs des lampes flashes et le déclenchement de la cellule de Pockels. Ce déclenchement peut varier d'un retard de 200  $\mu\text{s}$  correspondant au maximum de l'émission laser à 360  $\mu\text{s}$  correspondant au seuil d'oscillation laser pour la longueur d'onde 355nm.

La figure (II.5) représente les valeurs des énergies émises par le laser Nd -YAG triplé en fréquence en fonction du retard entre le déclenchement de la lampe flash et l'ouverture de la cellule de Pockels.



*Figure II.5. Energie laser à  $3\omega$  en fonction du retard entre le déclenchement du flash et l'ouverture de la cellule de Pockels*

La durée de l'impulsion laser est définie comme la largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum) de l'impulsion visualisée sur un oscilloscope de large bande passante (300 MHz) au moyen d'une photodiode à vide de type XA 1003, dont la réponse donnée par le constructeur (Radio Technique Compelec) est inférieure à 0,1 ns. Cette mesure est faite systématiquement tout au long des expériences, en prélevant une partie du faisceau laser au moyen d'une lame partiellement réfléchissante, un dispositif expérimental pour mesurer la durée de l'impulsion laser est représentée sur la figure (II.6).

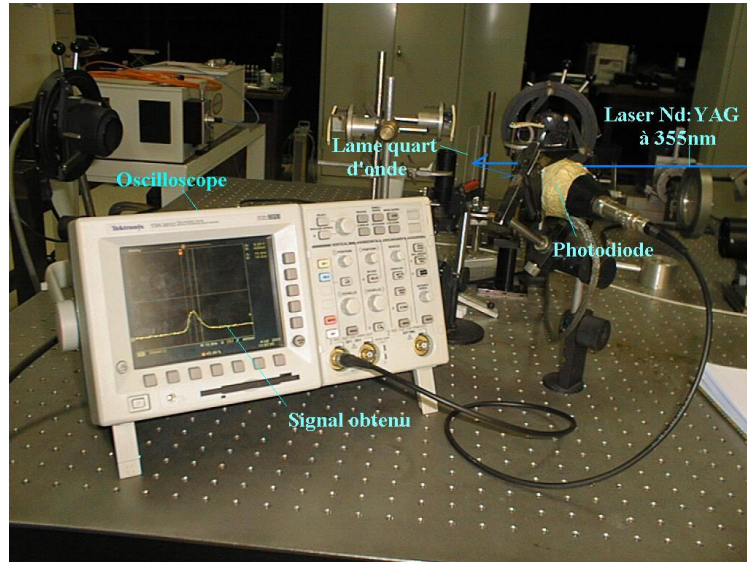


Figure (II.6) .Dispositif expérimental pour mesurer la durée de l'impulsion laser

Le signal obtenu est visualisé sur un oscilloscope de type Tetronix "TDS 3032 de 300Mhz de bande passante".

la variation de la durée de l'impulsion laser en fonction de l'énergie émise par le laser Nd :YAG triplé en fréquence est représenté dans la figure (II.7).

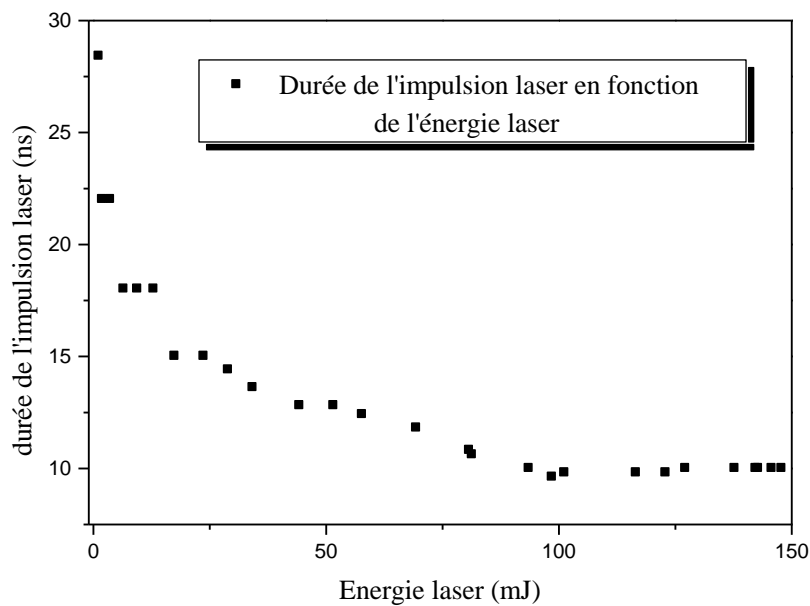


Figure (II-7). Durée d'impulsion en fonction de l'énergie laser Nd :YAG triplé en fréquence

---

## II.4 Techniques d'analyses et caractérisation

La caractérisation des nano particules est largement basée sur les techniques de l'analyse de surfaces, développées pour les matériaux micrométriques. La morphologie des particules et leur taille en première approximation ont été évaluées Par microscopie électronique à balayage (MEB) et une estimation plus précise de la taille des particules a été réalisée par microscopie électronique à force atomique (AFM) ; la spectrophotométrie UV-Vis, est utilisée pour déterminer la taille des QD (Quantum Dots).

### II.4.1 Le microscope a balayage(MEB)

Le **MEB** est l'une des techniques les plus utilisées pour la caractérisation des nano particules. La résolution du **MEB** atteint quelques nanomètres, et les instruments peuvent fonctionner en amplification. Le MEB ne produit pas seulement des informations topographiques comme le font les microscopes optiques, mais aussi elle nous donne des informations de la composition chimique près de la surface. [12, 56]

Dans un microscope à balayage (**MEB**), la surface d'un échantillon est balayée avec un faisceau d'électrons finement focalisé pour produire une image de cette surface. Les électrons qui viennent frapper la surface sont réfléchis et sont détectés par un écran fluorescent ou un moniteur. Le grandissement possible est autour de quelques centaines de millier, permettant théoriquement la détection d'objets de la taille de quelques nanomètres.

Quand les électrons viennent frapper l'échantillon, une série de signaux sont produits et c'est la détection de ces signaux spécifiques qui produit une image ou qui donne une composition élémentaire de l'échantillon. Les trois signaux qui fournissent la plus grande quantité d'informations dans les MEB sont les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X.

Les électrons secondaires sont émis des atomes situés à la surface supérieure de l'échantillon et reproduisent une image aisément interprétable de la surface. Le contraste dans l'image résulte d'une modification de la luminosité du tube cathodique en fonction de l'angle d'incidence des électrons, conduisant à l'obtention d'une image topographique de la surface. Une forte résolution de l'image peut être obtenue en raison du petit diamètre du faisceau d'électrons primaires.

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons du faisceau primaire qui sont «réfléchis» par les atomes dans le solide. Le contraste dans l'image produite est déterminé par le numéro atomique des éléments dans l'échantillon. L'image montrera donc la distribution des

---

différentes phases chimiques présentes dans l'échantillon. Puisque ces électrons sont émis d'une certaine profondeur dans l'échantillon, la résolution de l'image n'est pas aussi bonne que pour les électrons secondaires.

L'interaction du faisceau primaire avec des atomes de l'échantillon cause aussi des transitions dans les couches atomiques, ce qui a pour conséquence l'émission de rayons X qui ont une énergie caractéristique de l'élément parent.

Les images présentées dans ce mémoire ont été obtenues avec un MEB de marque Jeol de type JSM-6360LV, localisé au Laboratoire de caractérisation des couches mince aux centre du développement des technologies avancée CDTA d'Alger. Il possède un canon à effet de champ qui permet de travailler à basse tension. L'utilisation de la basse tension permet de bombarder la surface avec des électrons de faible énergie qui pénètrent faiblement en profondeur et limitent les émissions des photons X et des électrons rétrodiffusés.

L'observation des nanopoudres a été effectuée après avoir déposé une goutte de la solution sur un substrat de silicium à intervalle de temps régulier (toutes les 30mn). Les échantillons sont ensuite séchés dans une étuve avant l'observation au MEB [39].

#### **II.4.2 Le microscope à force atomique (AFM)**

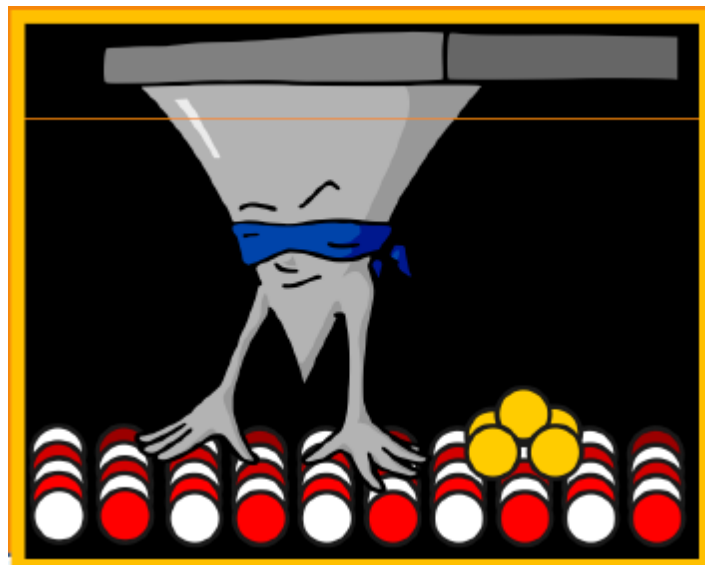
Il existe deux types de microscopes : le Microscope Electronique à Balayage (**MEB**), et la Microscope à force atomique 'ou à Sonde Locale'(AFM).

Le microscope à force atomique est très employé pour recueillir diverses informations (topographiques, tribologiques, électriques, ...) et pour visionner des objets dont la taille est inférieure à la longueur d'onde de la lumière, ces informations liées aux différentes forces s'appliquant sur la sonde AFM pendant la mesure.

Le microscope à force atomique mis au point par Binning, Quate et Gerber en 1986 permet en premier lieu de réunir des informations sur la topologie d'un échantillon [58]. Les images sont obtenues en détectant les forces d'interactions apparaissant entre une surface et une pointe très fine fixée à l'extrémité d'un levier flexible. L'ensemble pointe-levier est appelé 'sonde 'de l'AFM. Avec cette technique, on peut déterminer la topographie de surfaces isolantes ou conductrices dans l'espace réel, à l'échelle de plusieurs dizaines de microns jusqu'à l'échelle atomique. Aucune préparation ou traitement préalable de l'échantillon n'est nécessaire. Tous ces aspects expliquent pourquoi le microscope à force atomique est la technique de microscopie en champ proche la plus répandue dans le monde scientifique [59].

#### II.4.2.1 Principe de fonctionnement du microscope à force atomique

Le microscope à force atomique est un capteur de force dont le principe repose sur la mise en interaction d'une pointe avec l'échantillon (figure II.7). Il mesure le champ de force qui s'établit entre l'extrémité de la pointe et les quelques atomes de la surface de l'échantillon situés directement en dessous. Comme ces forces dépendent de la distance entre la pointe et l'échantillon, alors la mesure de ces forces d'interaction permet de connaître la topographie de l'échantillon balayé par la pointe AFM. La figure II.8 représente la photo d'un microscope à force atomique d'une marque PACIFIC NANOTECH.



*Figure II.7. Principe de fonctionnement des microscopes à force atomique : les atomes situés à l'extrémité d'une pointe de petite dimension interagissent avec les atomes de la surface de l'échantillon situés juste en dessous [60].*



*Figure II.8. Photo du microscope à Force atomique PACIFIC NANOTECH.*

---

### **II.4.2.2 Les différents modes de contacts**

Il existe de très nombreux modes de fonctionnement qui permettent d'accéder à plusieurs propriétés des matériaux. Pour l'imagerie dimensionnelle par AFM on travaille avec le mode contacte, historiquement le premier développé, il s'agit d'un mode de fonctionnement statique car il est basé sur les mesures de déflexions - statiques -du levier qui supporte la pointe AFM. Lorsque la pointe se rapproche de la surface, les nuages électroniques des atomes composant la pointe appuie progressivement sur les nuages électroniques des atomes situés en surface de la zone analysée : l'interaction entre ces nuages crée une force répulsive. Ces forces répulsives s'expriment pour de très faibles distances interatomiques, elles sont donc très sensibles aux variations de distance entre la pointe et l'échantillon. Les variations des forces de répulsion imposées par le relief sont alors exploitées pour enregistrer des images [66].

### **II.4.2.3 Les forces d'interaction entre l'échantillon et la pointe**

De nombreuses forces, attractives ou répulsives, sont présentes à la surface d'un échantillon. (Dépendant de la distance à laquelle la surface est étudiée). Ces forces peuvent être regroupées dans quatre groupes :

✚ **Les forces électrostatiques et magnétiques** : apparaissent respectivement lorsque la pointe ou l'échantillon sont chargés et lorsqu'ils sont tous les deux magnétiques. Elles peuvent être attractives ou répulsives et agissent à des distances de plusieurs dizaines de nanomètres [60,62,64].

✚ **Les forces capillaires** : elles peuvent être attractives a des distance entre 10-200nm, sont liées à l'humidité de l'air du milieu expérimental : un film d'eau est toujours présent à la surface de la sonde et des échantillons, il peut de plus y avoir condensation de molécules d'eau entre la sonde et la surface (dix fois plus fortes que les forces de Van Der Waals) [59].

✚ **Les forces de Van Der Waal** : sont des forces attractives. très faibles, résultent d'une interaction de type dipole-dipole instantanées, lorsque la distance pointe-surface est de quelques nanomètres [59].

✚ **Les forces de répulsion** : apparaissent lorsque la pointe se rapproche de la surface à quelques dixièmes de nanomètre. A cette distance, les nuages électroniques des atomes de la pointe commencent à recouvrir ceux de la surface de l'échantillon. Il se

---

créée alors une force fortement répulsive qui croît très rapidement si les deux corps continuent de se rapprocher [61]. Ces forces dépendent aussi du rayon de courbure de la pointe, de son matériau et de celui de l'échantillon [60].

La résolution latérale d'un AFM métrologique est plus difficile à déterminer car elle dépend fortement de la forme de la pointe et de celle des structures à imager. En effet, lorsque la pointe parcourt la surface d'un échantillon, la zone de la pointe en interaction avec la surface de l'échantillon peut varier. Aussi, on montre qu'une image AFM résulte d'un « effet de convolution » de la pointe avec l'échantillon [63,65], ce qui limite la résolution latérale de l'instrument. Plus la pointe AFM est effilée - l'apex a un rayon de courbure petit - moins la convolution est grande et plus la résolution latérale est bonne, typiquement de l'ordre du nanomètre. Par ailleurs, les meilleures résolutions par AFM (résolutions atomiques) sont obtenues sur des échantillons plats pour lesquels ces effets de convolution sont minimaux [60].

Toutes nos analyses ont été réalisées avec un AFM de marque PACIFIC NANOTECH localisé au Laboratoire d'optique à l'université de Sétif.

L'observation de la topographie des nanoparticules a été effectuée en déposant une goutte de la solution prélevée à l'aide d'une seringue sur un substrat de silicium. La goutte a été séchée durant 20 min sous l'air.

### **II.4.3 Spectroscopie UV-VIS**

#### **II.4.3.1 Application aux milieux liquides**

La spectrophotométrie est une technique d'analyse qui permet de mesurer l'absorbance d'un milieu liquide en fonction de la longueur d'onde et d'en étudier l'évolution au cours du temps. Plus la solution est concentrée, ou bien plus l'épaisseur du milieu traversé est importante, et plus le rayonnement est absorbé. Dans le cas de l'étude d'une suspension, la spectrophotométrie UV-Visible est particulièrement intéressante pour suivre la sédimentation de particules absorbant dans ces gammes de longueur d'onde. Le milieu ne doit pas diffuser le rayonnement. Une cuve contenant une épaisseur ( $L$ ) de liquide est traversée par un faisceau de longueur d'onde allant de l'ultraviolet au visible, c'est-à-dire entre 200 et 800 nm (Figure II.9). Suite à l'absorption d'une partie du rayonnement par le liquide ou les particules solides en suspension, l'intensité du faisceau transmis est plus faible que celle du faisceau incident.

Le signal résultant est attribué à l'absorption des particules en suspension. Ainsi, une diminution de cette absorption au cours du temps témoigne de la sédimentation des particules mises en suspension. Les phénomènes de diffusion doivent être faibles. [13]

Les mesures ont été réalisées au niveau de l'UDTS d'Alger.

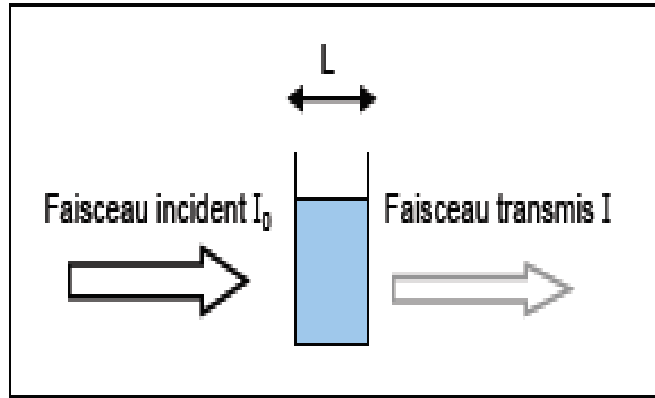


Figure II.9.principe de la spectroscopie UV-Visible

Pour mesurer l'absorbance de l'échantillon, la loi de Beer-Lambert est employée :

$$A = \varepsilon.L.c \quad (\text{II.2})$$

Avec :

**A** : absorbance

**$\varepsilon$** : coefficient d'extinction molaire(L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>)

**L**:épaisseur de liquide traversée par le faisceau

**c** : concentration molaire de la solution (mol.L<sup>-1</sup>)

La mesure de la transmittance de l'échantillon est également employée afin de suivre révolution d'une suspension dans le temps. Elle est calculée au moyen de la relation suivante :

$$T = \frac{I}{I_R} \quad (\text{II.3})$$

Avec :

**T** : transmittance

**I** : intensité transmise

**I<sub>R</sub>** : intensité du faisceau incident de référence

Les deux relations d'absorbance et de transmittance sont reliées par l'équation suivante :

$$A = \log \frac{I_R}{I} = \log \frac{1}{T} \quad (\text{II.4})$$

---

## **II.5 CONCLUSION**

Après avoir sélectionné les solutions colloïdales nécessaires à la préparation de nos échantillons, nous avons présenté les méthodes de caractérisation et d'analyse permettant d'étudier les propriétés optiques (spectrophotométrie UV-Visible) et structurales et morphologique (MEB,AFM) des nanoparticules de Silicium.

Ce chapitre concerne l'étude des résultats expérimentaux de l'élaboration des nanoparticules du silicium Si, obtenue par ablation laser dans un milieu aqueux. Nous discuterons de l'influence de la longueur d'onde des faisceaux utilisés, du temps d'irradiation et du type de solution utilisée, sur les propriétés optiques, morphologiques et la taille des nanoparticules élaborées.

- L'étude des propriétés optiques a été faite au moyen d'un spectrophotomètre UV-VIS (UDTS).  
- Pour l'étude de la morphologie et la taille, nous avons utilisé le microscope électronique à balayage (MEB, CDTA), et le microscope à force atomique (AFM, Université Ferhat Abbes de Sétif).

### **III.1 La morphologie**

Nous avons réalisé des études microstructurales des nanoparticules de silicium pour mettre en évidence certains effets dus au changement du temps d'irradiation de la longueur d'onde, la nature du liquide, ainsi que la concentration de la poudre utilisée.

#### **III.1.1 L'influence de la quantité de poudre**

Pour l'étude de l'influence de la concentration du silicium en poudres incorporée dans les différents types du liquide nous avons préparé deux types solutions.

■ La première solution : nous avons incorporé 143 mg de poudre de silicium dans 300 ml d'eau désionisée, la durée d'irradiation est de 435 minute (7 heures et 15 minute).

Les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) avant l'irradiation laser sont représentées par la figure III.1.

L'image obtenue par MEB après 7 heures et 15 min d'irradiation correspondante à la première solution qui contient 143 mg de poudre de silicium dans 300 ml d'eau désionisée (figure III.2) montre une dispersion des nanoparticules sous forme de carrés distribués régulièrement sur des lignes bien définies.

Les images dans la figure III.3 et la figure III.4 sont des images agrandies à une autre échelle de l'image précédente (figure III.2) et à des endroits différentes pour bien démontrer la taille et la forme des nanoparticules obtenues suite à cette expérience pour des différentes résolutions (la taille des nanoparticules est de l'ordre de 100 nm).

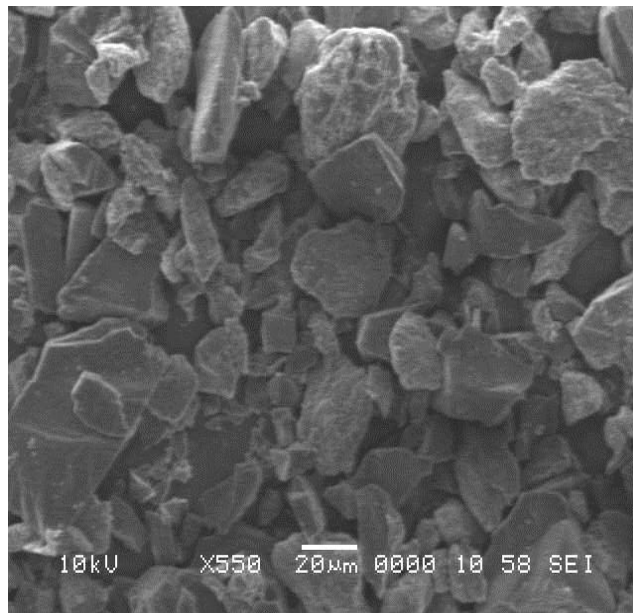


Figure III.1. Imagerie MEB des poudres de Si sans irradiation .

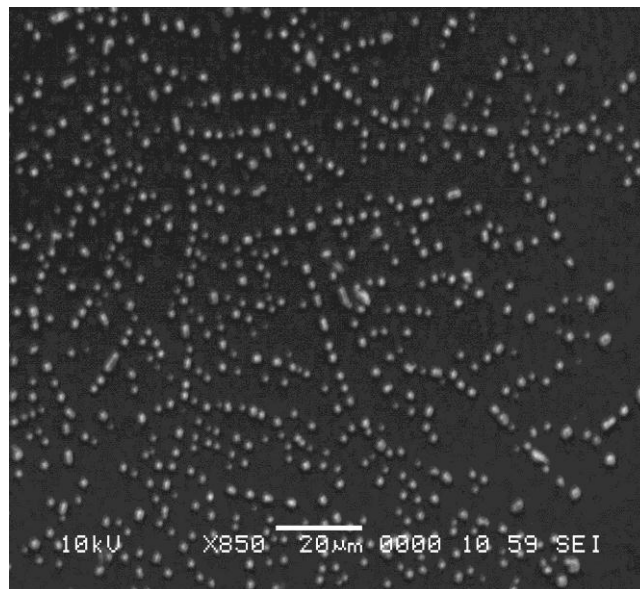


Figure III.2 .Morphologies observées par microscopie électronique à balayage de nanoparticules de Si pour une résolution de 20µm (143mg, 300ml, 100 mJ, 532 nm, 435 min)

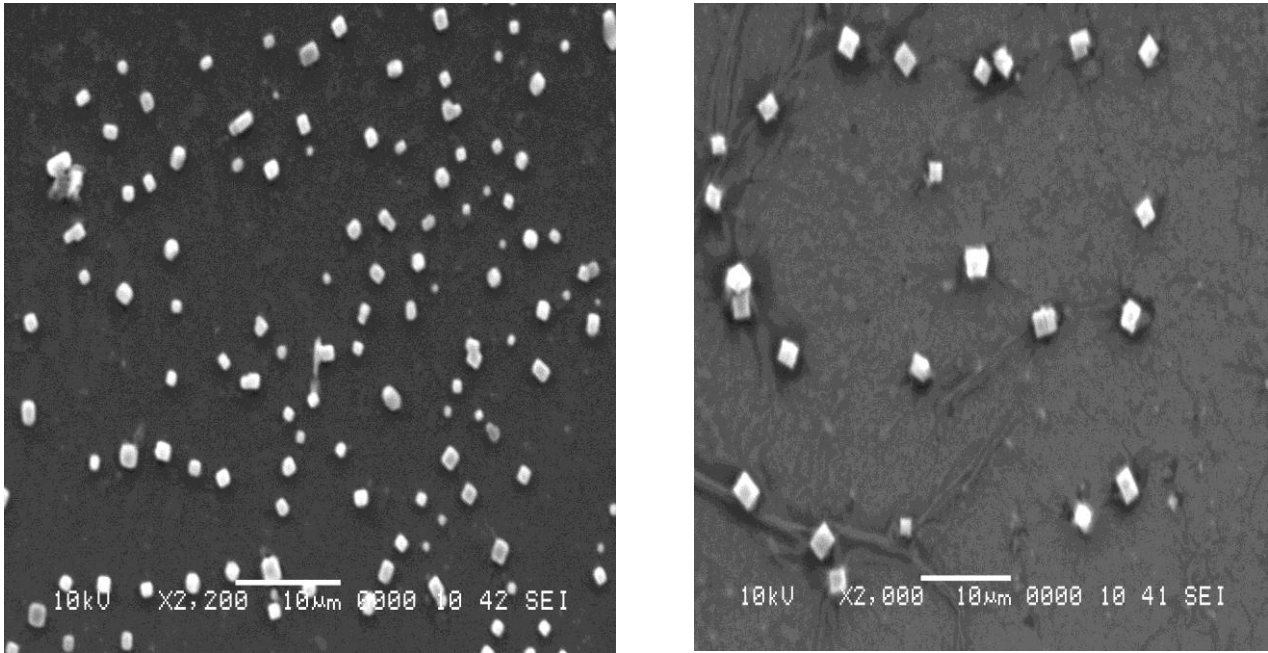


Figure III.3. Morphologies observées par microscopie électronique à balayage des nanoparticules de Si dans des différents endroits avec une résolution de 10  $\mu\text{m}$  (143mg, 300ml, 100 mJ, 532nm, 435 min)

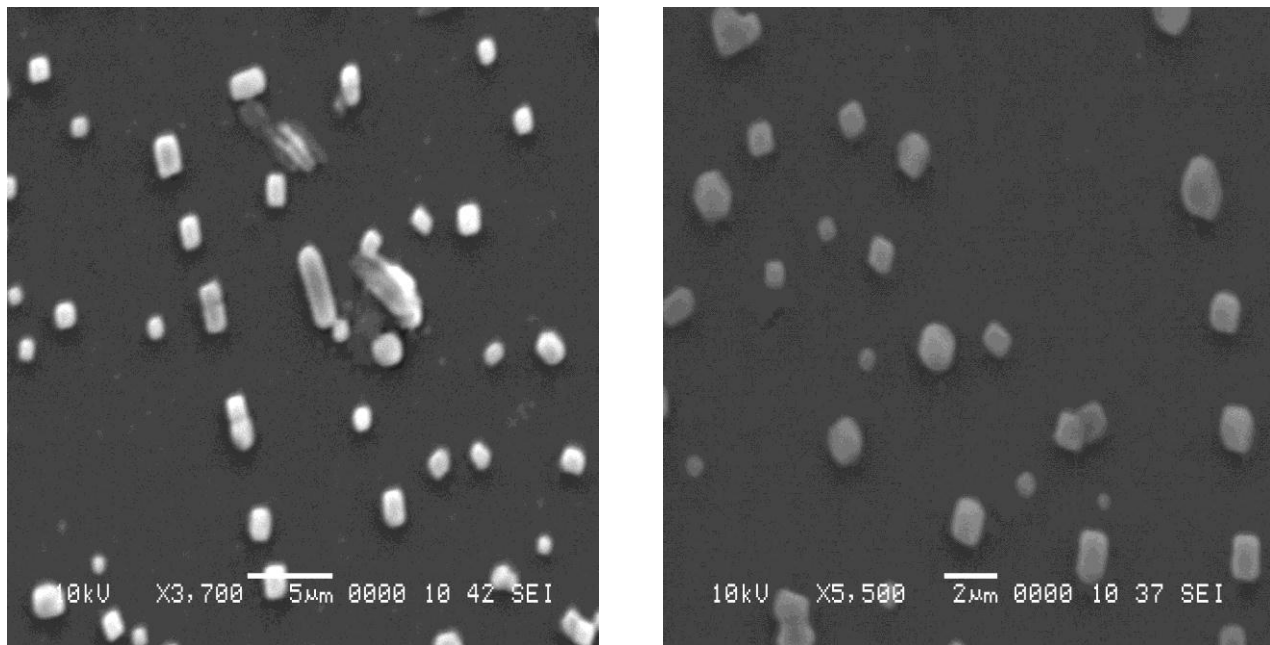


Figure III.4. Morphologies observées par microscopie électronique à balayage de nanoparticules de Si, pour deux résolutions du microscope 5  $\mu\text{m}$  et 2  $\mu\text{m}$  (143mg, 300ml, 100 mJ, 532nm, 435 min).

- La seconde solution : nous avons augmenté la quantité de la poudre de silicium 2067 mg incorpore dans 156ml (l'eau désionise plus l'éthylène glycol).

Les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) après 134 minutes et 435 minutes d'irradiation laser pour différentes positions sont représentées par la figure III.5, nous observons qu'il y a une agglomération des nanoparticules qui est sous forme d'un chou-fleur. Cette agglomération produite à cause de différentes forces qui agissent sur les courtes distances qui présente sur les nanoparticules .c.-à-d. quand à une diminution de la taille des particules (nm) il est difficile à détacher (pas facile à dissocier l'agrégation).

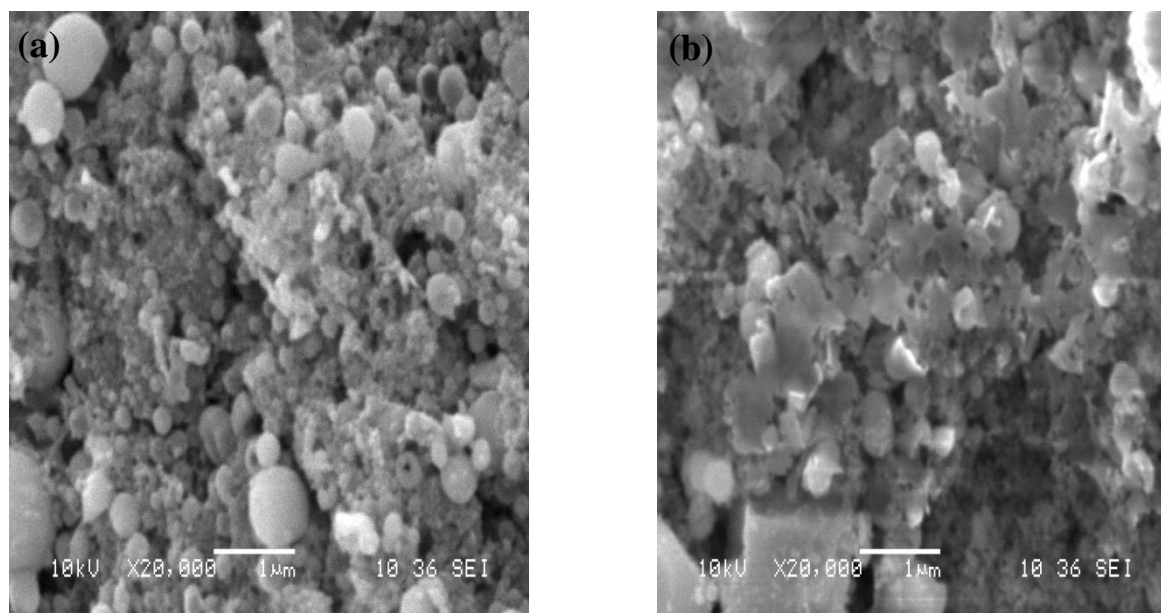


Figure III.5. Les morphologies observées par microscopie électronique à balayage de nanoparticules de Si produites à 100 mJ et 532nm dans une solution ( $H_2O$  désionisée plus éthylène glycol), pour une résolution du microscope 1  $\mu m$  dans deux endroits différents de l'échantillon ,a) : la durée d'irradiation est 134 minute, b) :la durée d'irradiation est 435 min .

### III.1.2 Influence du nombre de tirs

Dans un premier temps, nous avons essayé de voir quel était l'impact de la durée d'irradiation sur la morphologie, la taille et la structure cristallographique des poudres synthétisées. Nous avons testé différentes durées : 4 heures, 21 heures. Pour estimer ce qui pourrait se passer au stade initial de la fragmentation. Nous avons observé par le microscope électronique à balayage MEB l'influence de la durée de tir sur la morphologie et la taille des particules obtenues après des traitements laser de 4 et 21 heures. À partir du logiciel imageJ, nous avons estimé les différentes tailles des nanoparticules représentées sur des histogrammes. Dans les figures III.6 et III.7, nous n'observons que la durée d'irradiation de 4h conduit déjà à

des particules de Si de forme carrée de taille nanométrique. Néanmoins la distribution en taille est plus large et le diamètre moyen est 300 nm compare à 9 nm pour une durée de 21 heures et les particules sont de forme sphérique. Nous remarquons qu'une augmentation de la durée d'irradiation implique une diminution de la taille des particules et changement de la forme.

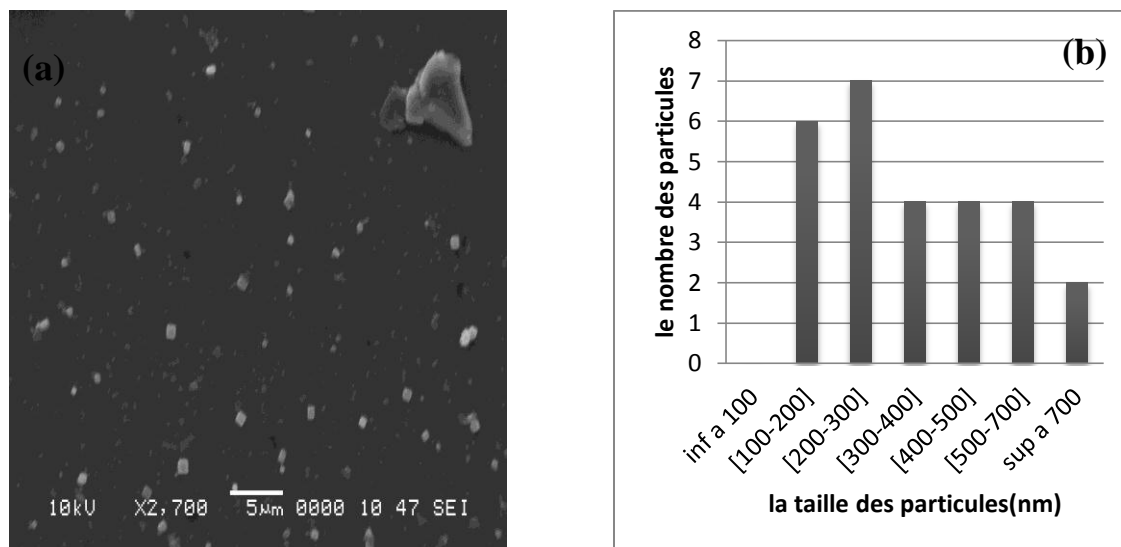


Figure III.6. Imagerie MEB(a) et histogramme (b) en taille des nanoparticules produit par l'ablation laser pendant 4h d'irradiation (532 nm, 143 mg de Si, 500 mJ).

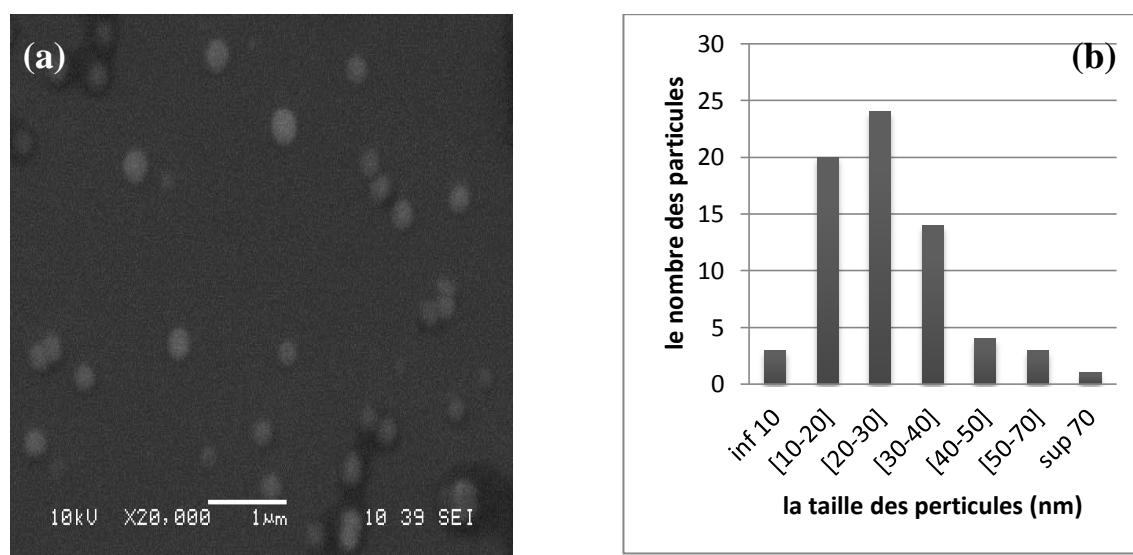


Figure III.7. Imagerie MEB(a) et histogramme (b) en taille des nanoparticules produit par l'ablation laser pendant 21h d'irradiation. (532 nm, 500 mJ, 20Hz).

### III.1.3 L'influence de la nature du liquide et la longueur d'onde :

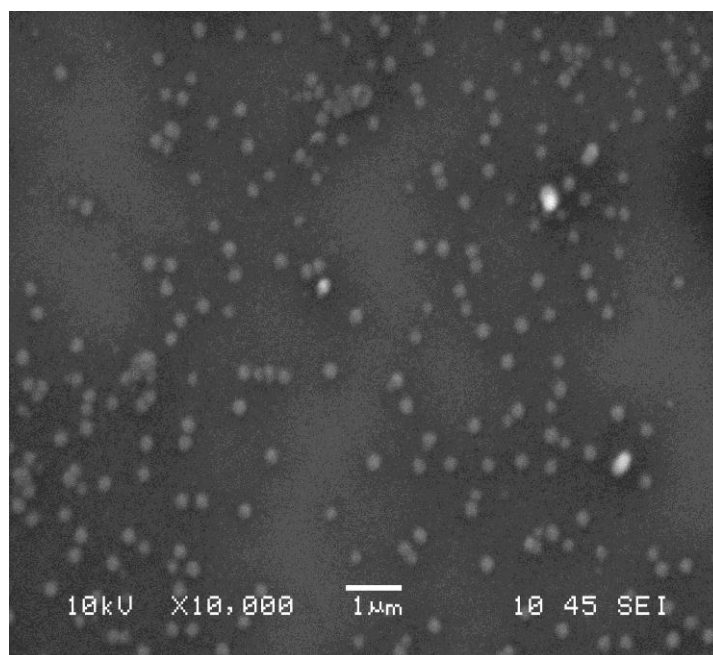
L'influence de nombreux paramètres expérimentaux (nature du liquide, hauteur du liquide, la durée d'irradiation, longueur d'onde, densité d'énergie) sur le rendement de production

de nanoparticules, leur morphologie et leur composition a déjà été l'objet d'une étude faite par des autres chercheurs (Candolfi C. en 2004). Après avoir étudié l'influence de la durée d'irradiation et la quantité de poudre maintenant je vais m'arrêter sur l'influence de la nature de liquide et la longueur d'onde.

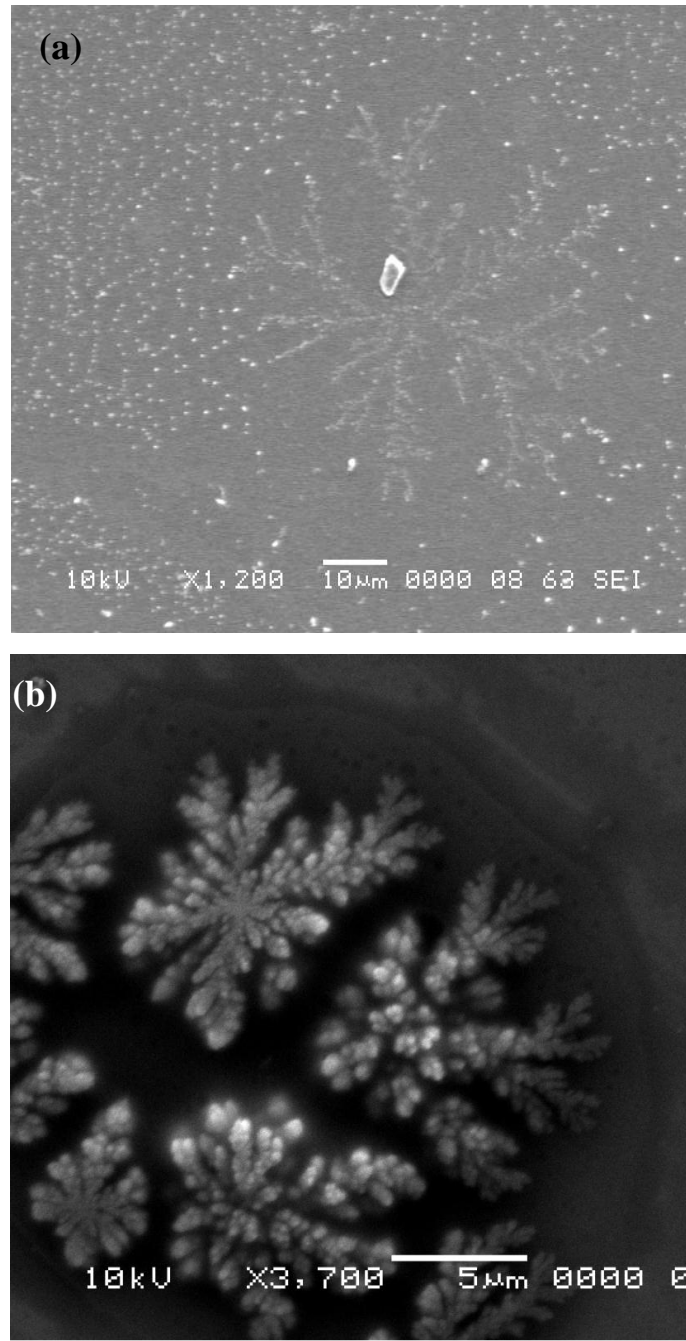
Dans les figures **III.8**, **III.9**, **III.10**, **III.11** est illustrée l'influence du solvant sur la morphologie des particules produites, toutes les conditions expérimentales sont les mêmes par ailleurs. Nous pouvons voir qu'elles sont plus petites dans l'éthylène glycol donc s'agglomèrent beaucoup plus.

Dans la figure III.8 et III.9 les nanoparticules sont de la forme sphérique après 17h d'irradiation dans l'eau desionisé à la longueur d'onde 532 nm ,par contre dans la solution qui contient 118mg de si dans 150ml d'éthanol dans la même longueur d'onde la taille des nanoparticules est plus petite et l'agglomération et la morphologie des nanoparticules va changer à cause de la changement de la quantité de liquide ( l'évaporation de l'éthanol provoque un changement de la quantité de liquide et une explosion), 'liquide inflammable', et la durée de séchage de l'échantillon très rapide influe sur l'agglomération des nanoparticules et leur morphologie.

L'évaporation du solvant joue probablement un rôle important lors de l'agrégation. Les particules effectuent une marche aléatoire due au mouvement brownien.[67]



*Figure III.8. Morphologie observée par microscopie électronique à balayage de nanoparticules produites à 500 mJ dans de l'eau desionisee (532 nm)*



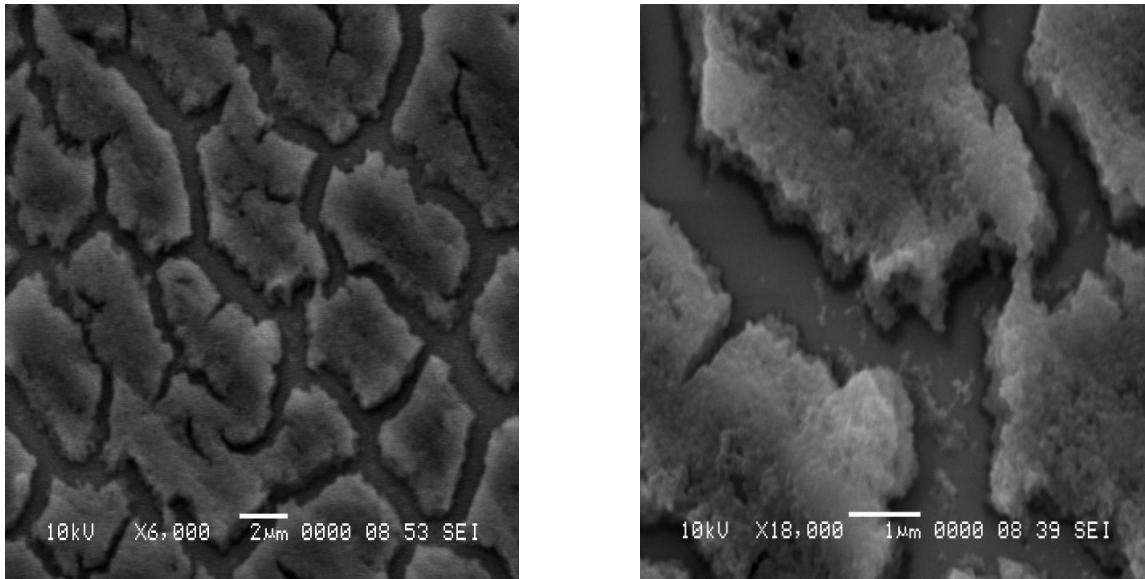
*Figure III.9. Morphologie observée par microscopie électronique à balayage de nanoparticules produites à 500 mJ dans: l'éthanol (à 532 nm), après 30min et 1h et 30min.*

a) agrandissement 1200 fois

b) agrandissement 3700 fois.

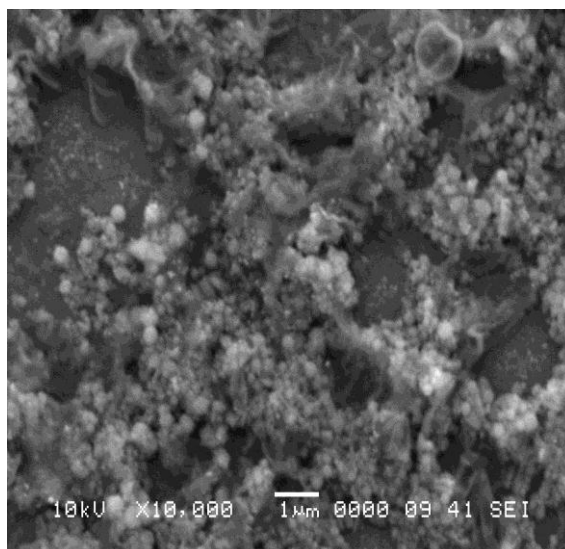
Pour éliminer cette flamme à cause de l'interaction entre le laser et l'éthanol on met à l'intérieur du bécher de l'argon avec une quantité de 15ml d'eau desionisé et 5ml d'éthanol et une quantité 500 mg de poudres de Si à la longueur d'onde 1064 nm après 120 minute d'irradiation pour 2 diffèrent résolutions ( $1\mu\text{m}$  et  $2\mu\text{m}$ ). On obtient les images dans la figure III.10 , on observe par le microscope électronique à balayage MEB le changement de la morphologie des nanoparticules

par la phénomène d'agglomération c.-à-d. le potentiel élastique entre les nanoparticules diminue (la répulsion électrostatique pour empêcher l'agglomération est faible) 'forte agglomération' à cause de la diminution de la taille .



*Figure III.10 .Morphologies observées par microscopie électronique à balayage de nanoparticules produites à (500 mJ, 20Hz) dans: l'éthanol (1064 nm) ,120 min pour deux résolutions du MEB (1µm et 2 µm).*

Pour un changement du nature de liquide, on met à l'intérieur du bécher une quantité de 15ml d'eau desionisé et 5ml d'éthylène glycol et une quantité 500 mg de poudres de Si après 176 minute d'irradiation. Dans la figure III.11, on observe qu'il y a un changement de la forme d'agglomération entre les nanoparticules.



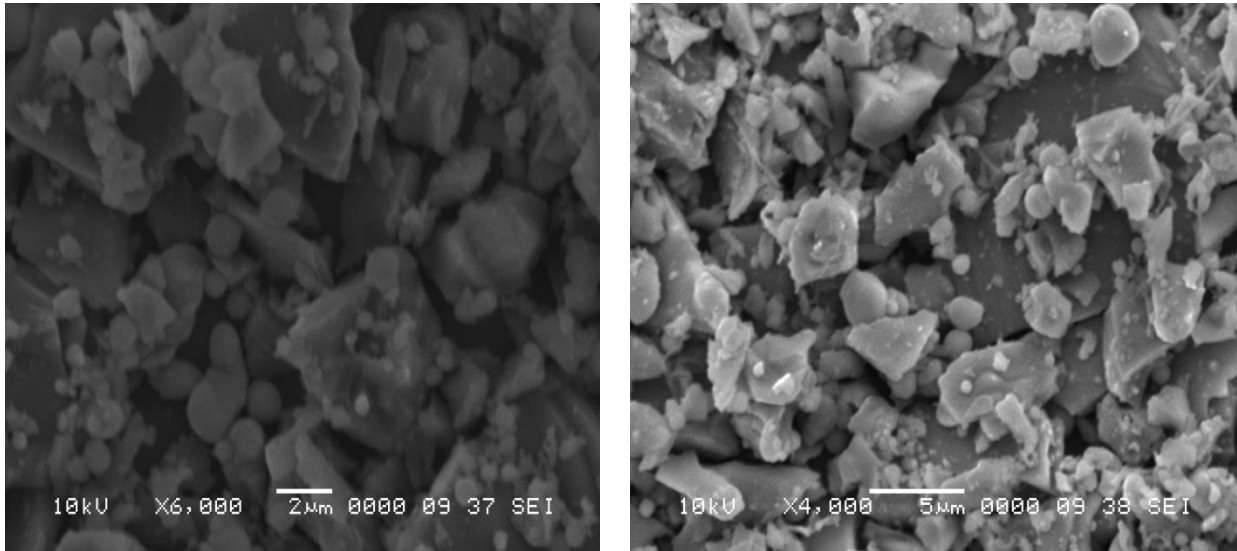
*Figure III.11. Morphologies observées par microscopie électronique à balayage de nanoparticules produites à 500 mJ dans: l'éthylène glycol (1064 nm, 1 $\mu$ m) ,176 min*

Pour un changement du temps d'irradiation, les variations de la taille des nanoparticules du Si dans l'éthylène glycol sont représentées dans les figures : III.12,III.13,III.14,III.15,III.16 .

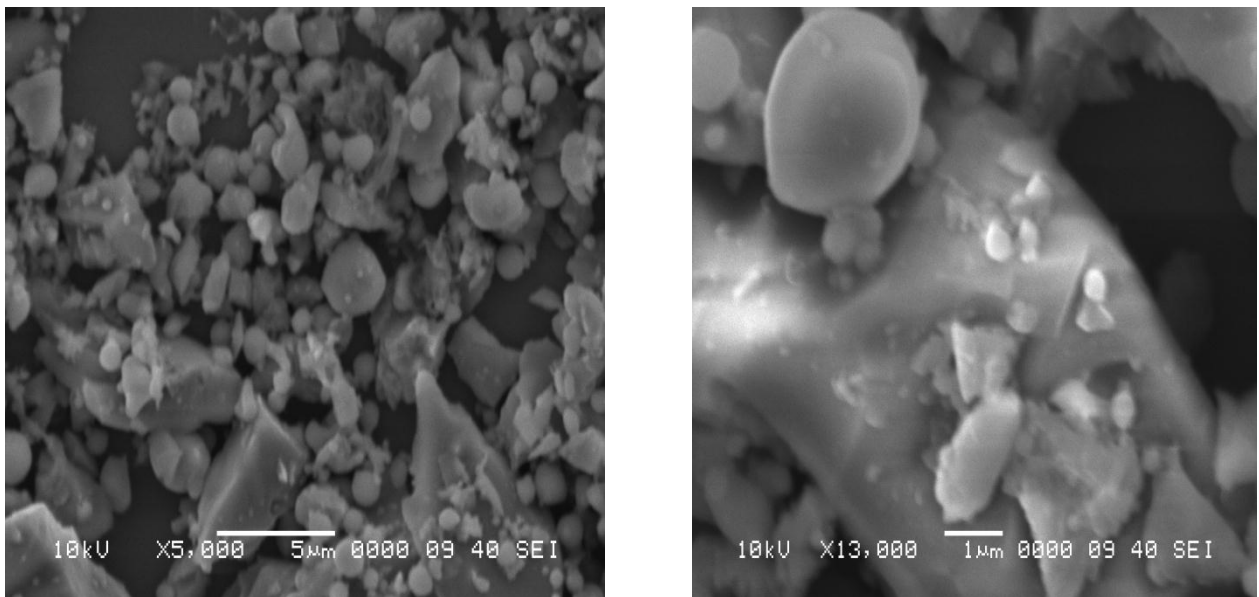
La longueur d'onde (1064 ou 532 nm) influe principalement sur la limite de saturation de l'absorption du rayonnement dans la solution et donc sur le rendement de formation des nanoparticules, sur la composition chimique et la taille des particules.

La nature du solvant (eau, éthanol, éthylène glycol) est le facteur clé car il joue également un rôle sur la taille des particules obtenues ainsi que sur leur aptitude à l'agglomération.

Ces images montrent une diminution significative de la taille des particules lors de l'augmentation du temps d'irradiation et on observe que les nanoparticules s'agglomèrent beaucoup plus et plus rapidement ; dans ce cas l'utilisation du microscope électronique à balayage devient insuffisante pour observer les nanoparticules de taille inférieure à 100 nm de ce fait l'utilisation du microscope à force atomique devient nécessaire pour obtenir des informations sur la topologie et la taille des nanoparticules



*Figure III.12. Morphologies observées par microscopie électronique à balayage de nanoparticules produites à 500 mJ dans: l'éthylène glycol (1064 nm) pour une résolution de 2 $\mu$ m et 5  $\mu$ m .pendant 30 min d'irradiation.*



*Figure III.13 .Les morphologies observées par microscopie électronique à balayage de nano-poudres produites à 500 mJ dans: l'éthylène glycol (1064 nm, 63min) pour une résolution de 5 $\mu$ m et 1  $\mu$ m. Pendant 63 min d'irradiation.*

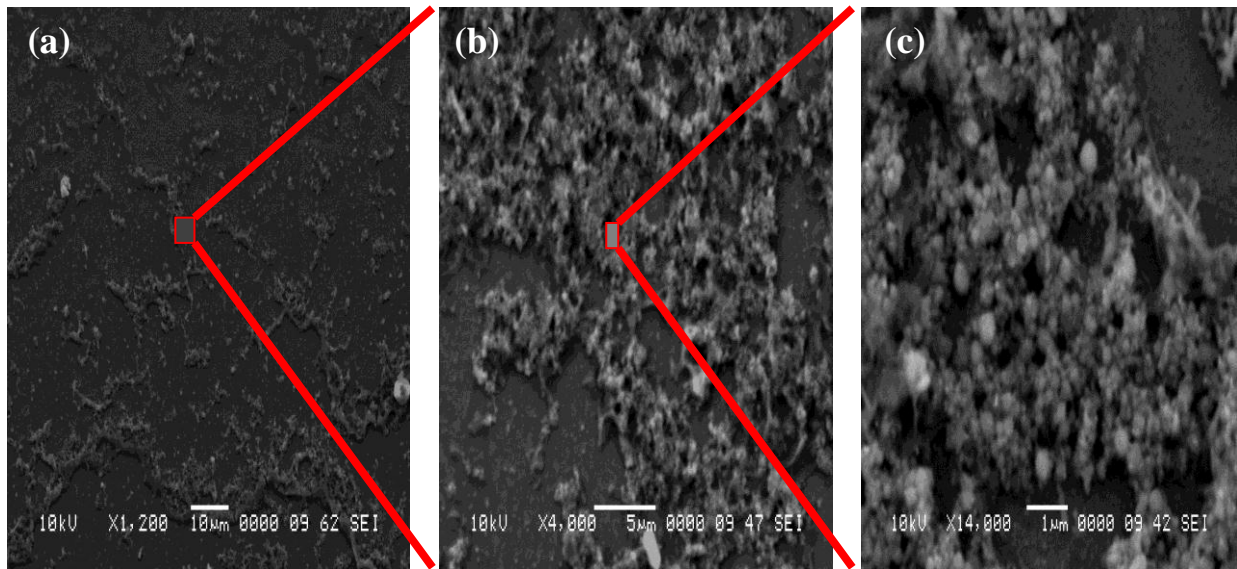


Figure III.14. Morphologies observées par microscopie électronique à balayage de nanoparticules produites à 500 mJ dans: l'éthylène glycol (1064 nm ,93min)

a) 10μm      b) 5μm      c) 1μm

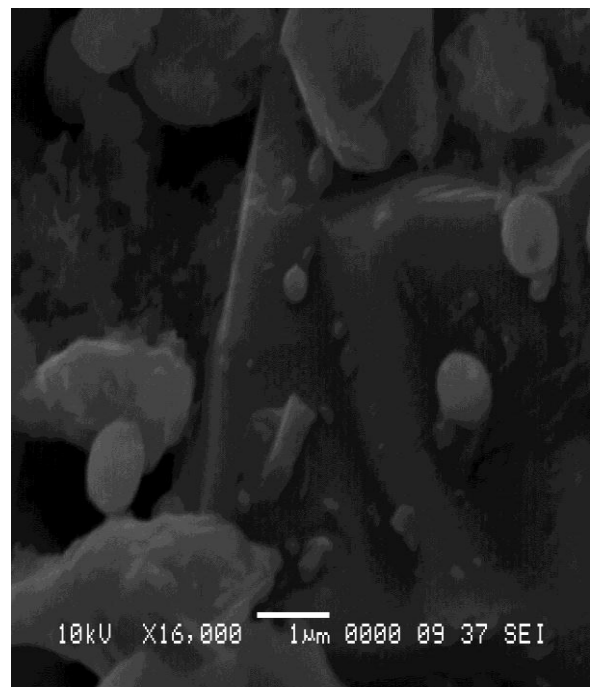
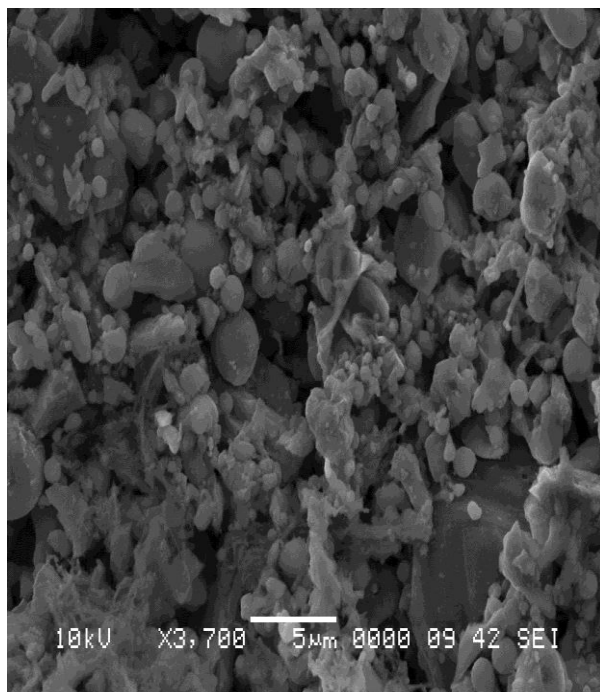
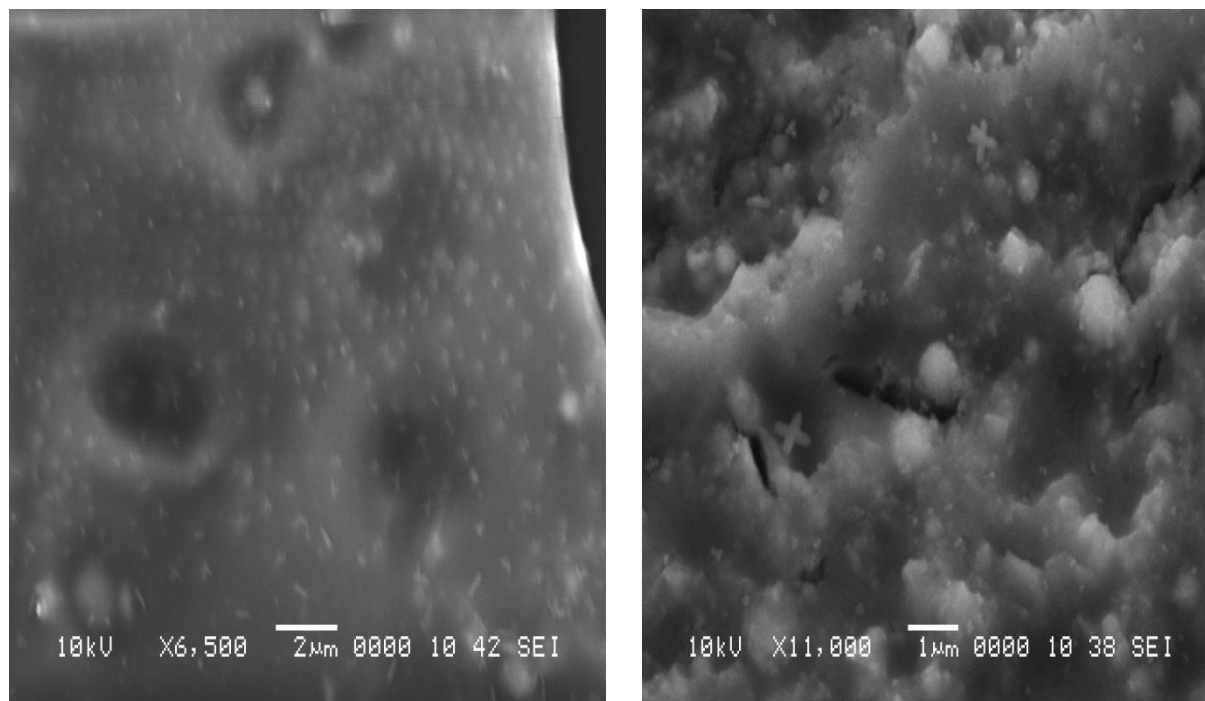


Figure III.15. Morphologies observées par microscopie électronique à balayage de nano-poudres produites à 500 mJ dans: l'éthylène glycol (1064 nm, 123 min) pour des résolutions de 5μm et 1 μm



*Figure III.16. Les Morphologies observées par microscopie électronique à balayage de nanopoudres produites à 500 mJ dans: l'éthylène glycol (1064 nm, 176 min) pour des résolutions de 2 $\mu$ m et 1  $\mu$ m*

Il existe une autre méthode indirecte utilisée pour l'estimation de la taille des nanoparticules ; et cela se fait à partir du spectre d'absorbance qui sera détaillée dans la section suivante.

Le microscope électronique à balayage MEB ne permet d'avoir une résolution au-delà de 10 nm de ce fait pour de meilleurs résolutions nous utiliserons le microscope à force atomique (AFM) pour les études à suivre.

### **III.2 L'analyse par le microscope à force atomique**

Ce microscope à champ proche (AFM) fournit une information topographique à résolution nanométrique de la surface d'un échantillon. L'observation des nanoparticules a été effectuée après avoir déposé une goutte de la solution sur un substrat de silicium à des différents temps d'irradiation dans l'éthanol et l'éthylène glycol. Les échantillons sont ensuite séchés à l'air avant l'observation au AFM. Par des mesures par microscopie à force atomique sur des nanoparticules de silicium on voit clairement que leur dimension caractéristique est de l'ordre de quelque nanomètre. Les images et les graphiques III.17, III.18, III.19, III.20, III.21 ont été obtenus avec le logiciel WSxM5.0 Develop5.0.

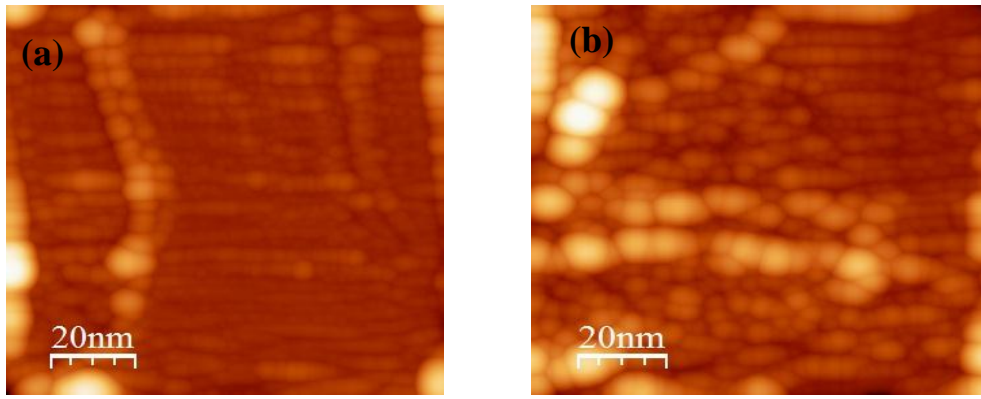


Figure III.17 .Image AFM en topographie des nanoparticules du silicium dans l'éthylène glycol pour une résolution de 20 nm ((a) :116min, (b) :176 min)

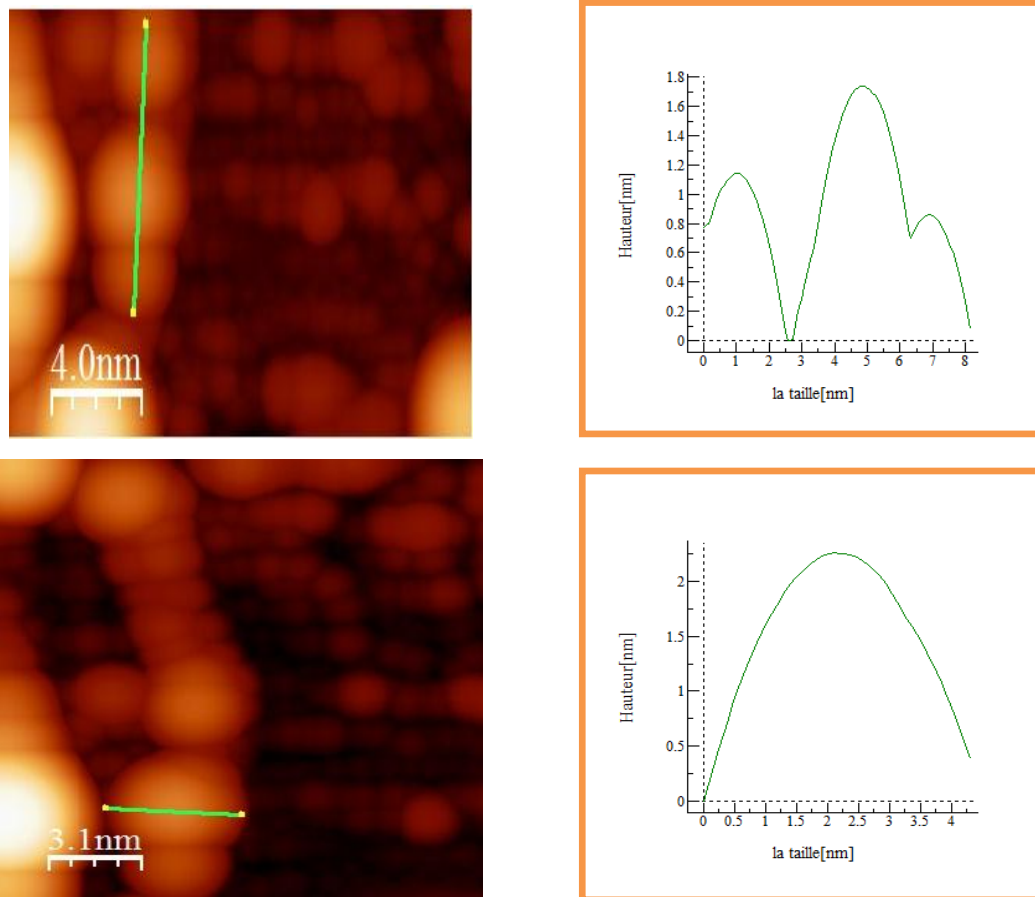
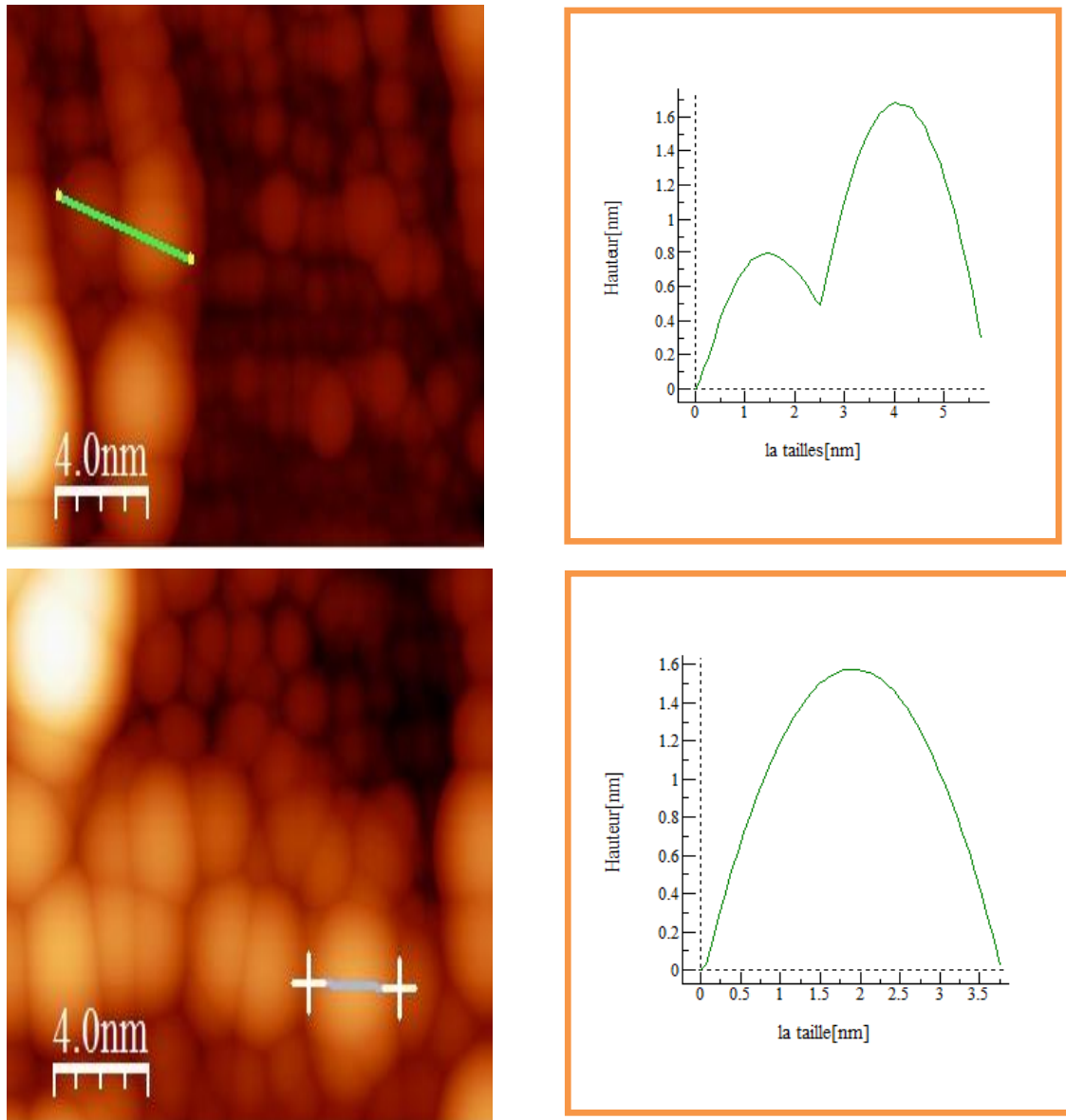


Figure III.18. Images AFM en topographie des nanoparticules du silicium et le profil des nanoparticules (116 min) a deux résolutions 4nm et 3.1 nm



*Figure III.19. Image AFM en topographie des nanoparticules du silicium et le profil des nanoparticules (176 min)*

A partir de la solution qui contient de l'éthylène glycol et à un temps d'irradiation égal à 116 min la morphologie des nanoparticules par l'AFM montre clairement la distribution des nanoparticules et leur taille qui est de quelque nanomètre (2 à 4.12 nanomètre). Par contre pour un temps d'irradiation plus élevée (176 min) on a une diminution de la taille des nanoparticules (1 à 3 nm) .

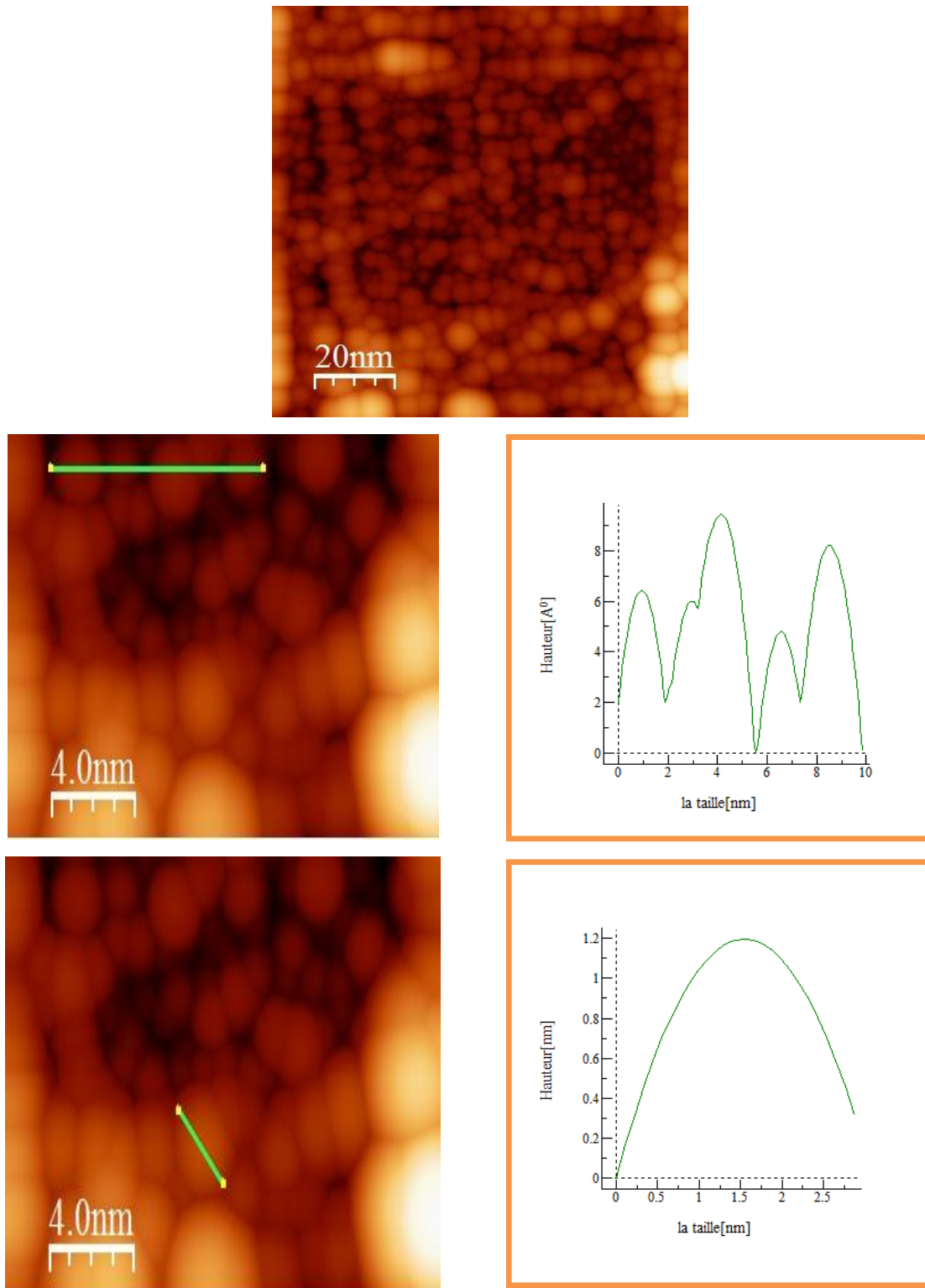


Figure III.20 .Images AFM en topographie des nanoparticules du silicium et le profil des nanoparticules (90 min) à deux résolutions 200nm et 4 nm

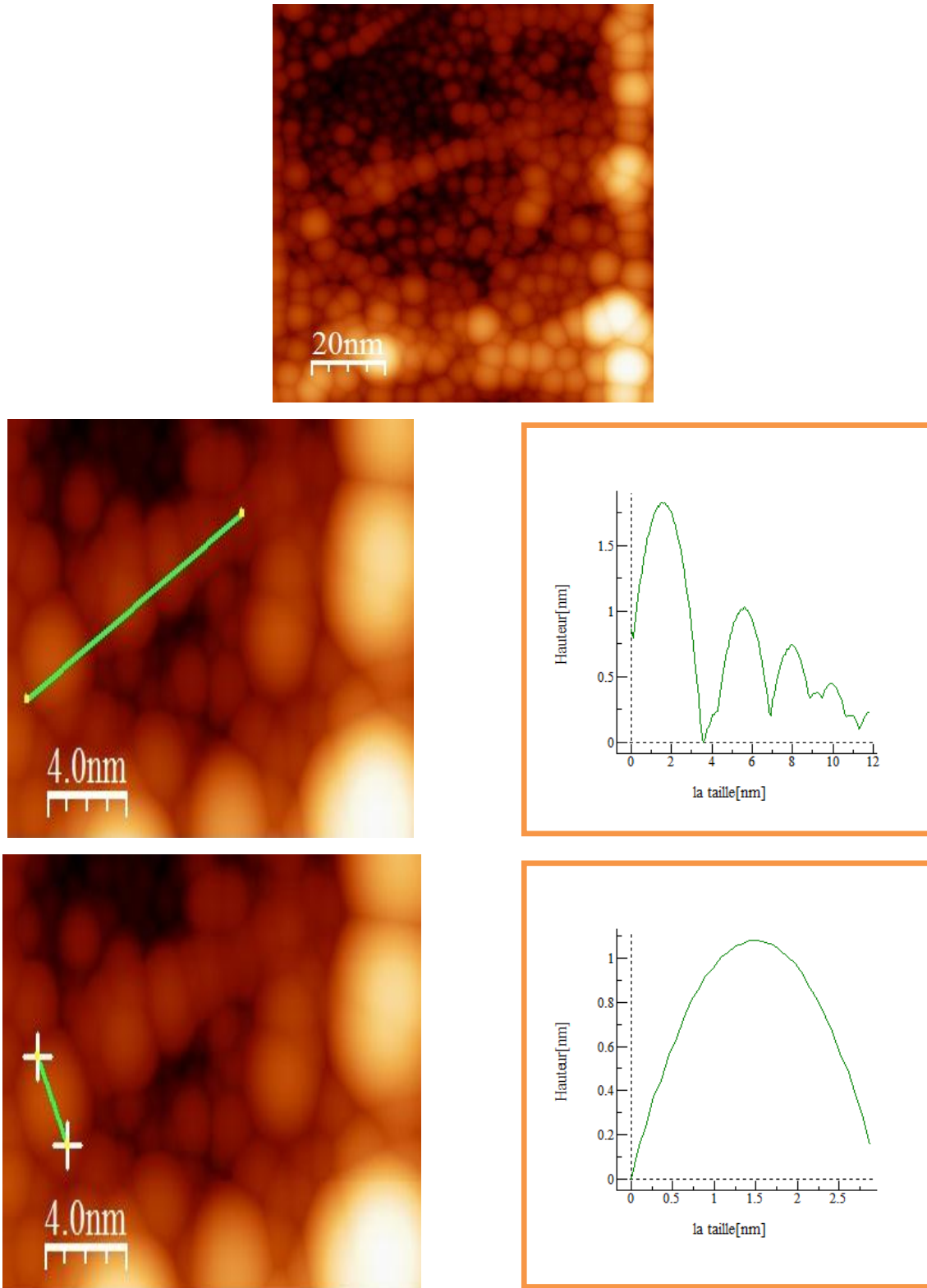


Figure III.21 . Images AFM en topographie des nanoparticules du silicium et le profil des nanoparticules (120 min) à deux résolutions 200nm et 4 nm

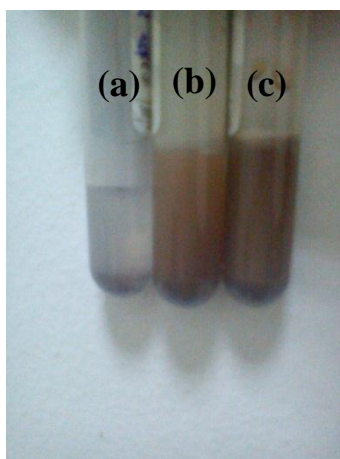
Dans l'éthanol et pour un temps d'irradiation égal à 120 min on peut voir par le microscope à force atomique des particules de taille différentes de l'ordre de quelques nanomètre (1 à 3 nm) et

leur hauteur est de l'ordre de (0.5 à 2 nm). Par contre, pour un temps d'irradiation égal à 90 min la taille des nanoparticules est de l'ordre de 3 nm.

### III.3 Propriétés optiques

#### III.3.1 Transmission dans l'UV-visible

Nous avons noté que ces solutions avant l'irradiation ont une couleur grise et avec l'irradiation la couleur devient plus foncée. Ce changement de couleur de la solution est le premier diagnostic permettant de jauger l'efficacité de la fragmentation comme le montre la figure III.23.



*Figure III.23 .La variation du couleur de la solution en fonction du temps d'irradiation (a) :sans irradiation (b) :après 15 min d'irradiation (c) :après 116 min d'irradiation (la longueur d'onde=1.06  $\mu\text{m}$ )*

Les nanoparticules semi-conductrices vont voir leurs propriétés optiques changer en fonction de leur taille. En effet, les propriétés de fluorescence viennent de l'écart entre les niveaux d'énergie de la bande de valence et de la bande de conduction, qui augmente lorsque la taille diminue. Ainsi, il est possible, à partir d'un même matériau, de modifier ses propriétés de fluorescence en variant sa taille [68-71].

A partir de la figure III.24 on a une forte absorbance pour les faibles longueurs d'onde ( $< 300$  nm), et à partir de 300 nm l'absorbance diminue en fonction de la longueur d'onde c.a. d on a un

grande transmittance dans cette intervalle .Nous observons qu'il y a une croissance du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie dans la figure III.25 .

A partir des résultats obtenus par spectrophotométrie UV-VIS ( le spectre d'absorption en fonction de l'énergie (eV)) nous avons procédé à l'extrapolation du coefficient d'absorption dans la zone de plus forte absorption pour déterminé le gap optique des nanoparticules a des differente temps d'irradiation (figure III.26),Il est naturel d'admettre que le gap optique est de type indirect, les différentes mesures montrent une augmentation de la valeur du gap avec l'augmentation du temps d'irradiation .

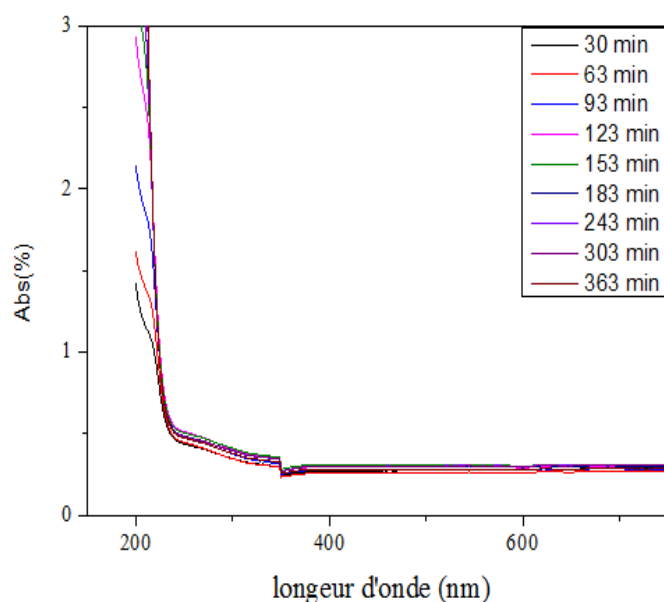


Figure III.24 .Spectre d'absorbance des nanoparticules du silicium en fonction de la longueur d'onde (nm)

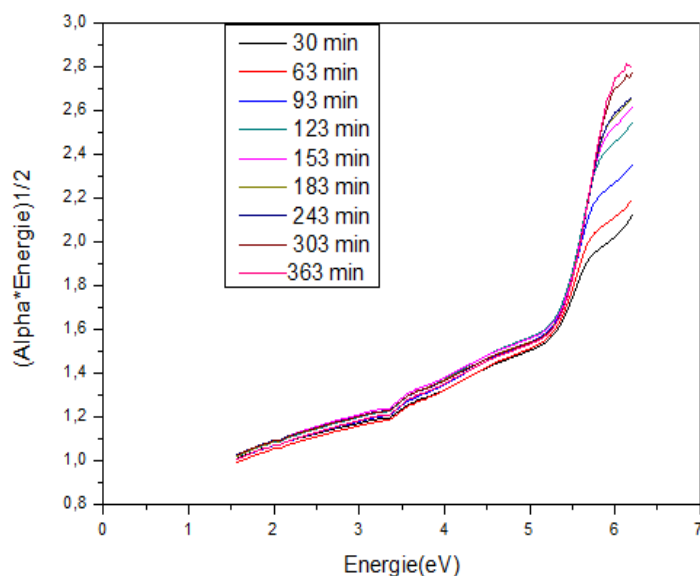


Figure III.25. La variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie (eV)

Les résultats de l'absorption optique sont présentés dans la figure III.26.a et III.26.b en utilisant la relation de Tauc.

$$\alpha h\nu = \text{const}(h\nu - E_g)^2 \quad (\text{III.1}) \quad [76]$$

$\alpha$  :le coefficient d'absorption.

$h\nu$  : l'énergie du photon.

$E_g$  : l'énergie du gap optique.

nous pouvons définir les énergies du gap optique à partir de l'intersection entre la courbe extrapolée et l'axe des x. Remarqué que dans les deux cas, la valeur du gap change en fonction du temps d'irradiation c'est-à-dire pour le temps 30 min la valeur du gap est de 3.7 eV par contre elle est de 4.58 eV pour un temps d'irradiation égal à 363 min(croissance du gap en fonction du temps d'irradiation) .

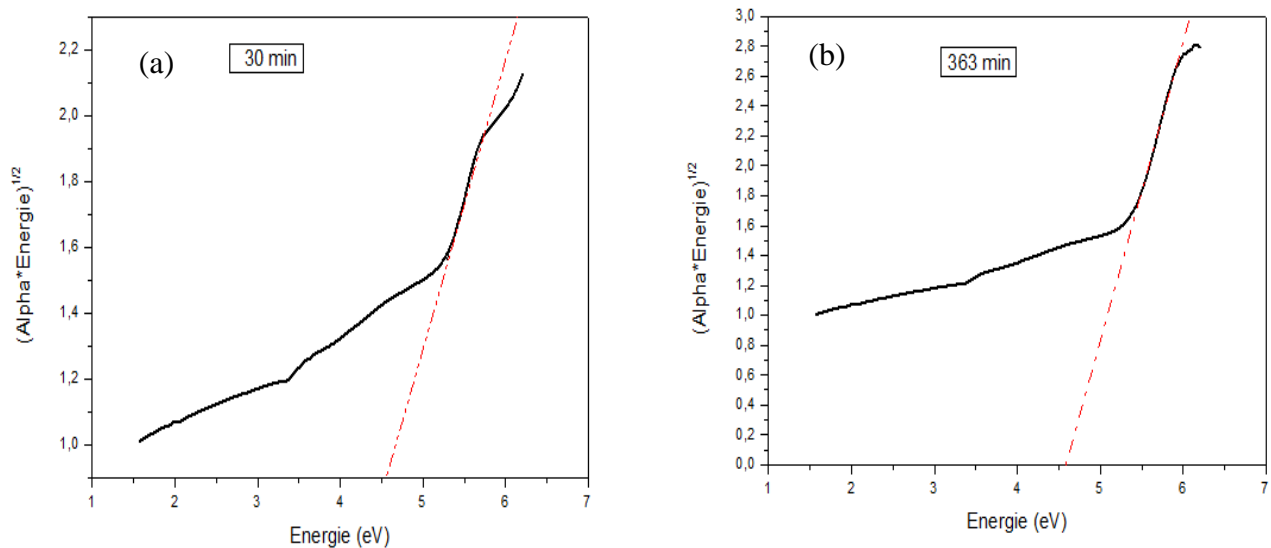


Figure III.26. Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie

a)30 min d'irradiation,b) 363 min d'irradiation

L'effet du temps d'irradiation des nanocristaux sur leur gap est représenté sur la figure III.27. La tendance générale est une augmentation du gap des nanocristaux avec l'augmentation du temps d'irradiation.

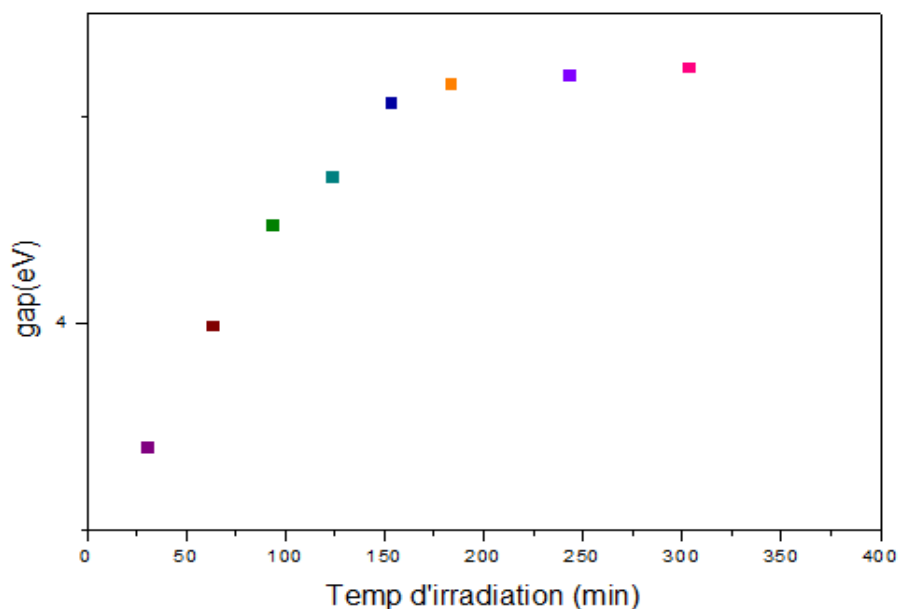


Figure III.27 .Effet du temp d'irradiation sur le gap de nanoparticules de silicium.

L'augmentation du gap des nanoparticules leur confère des propriétés intéressantes : elle offre en effet une importante surface spécifique et une grande stabilité. Ces particules ont effectivement l'avantage de former des solutions homogènes qui ne sédimentent ou ne crèment pas.

Les études des effets de taille sur les propriétés des nanocristaux de silicium sont souvent basées sur des modélisations *ab initio* [72]. En effet, l'augmentation du gap avec la réduction de la taille des nanocristaux ne s'applique que lorsque la passivation des nanocristaux est parfaite. En réalité, ce sont les liaisons pendantes et la reconstruction à la surface qui créent les états de défaut dans le gap, ce qui supprime le gap HOMO-LUMO donc l'effet de la réduction de la taille. On comprend bien qu'il y ait plein de raisons pour que dans les nanocristaux les transitions radiatives (photoluminescence) soient moins importantes que les transitions non-radiatives.[73].

Nous voyons clairement à partir de la synthèse des nanoparticules dans un milieu liquide, que plus le nombre de tirs(le temps d'irradiation) est important ,plus la solution est noire et moins il y a de dépôt de particules au fond de récipient .Ainsi la durée de sédimentation augmente avec le nombre de tirs et donc le poids et en conséquent la taille des particules diminue. Et l'énergie de la bande interdite augmente, le travail de fracture des microparticules sous l'impact du faisceau laser dans un milieu aqueux et donc d'autant plus efficace.

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'élaboration des nanoparticules de silicium dans un liquide par l'ablation laser Nd YAG. Cette étude a permis de faire une corrélation entre l'influence des paramètres du laser (la durée d'irradiation, la longueur d'onde), et l'influence de la quantité de poudre de silicium, ainsi le type de liquide utilisé.

Notre procédé consiste à la défragmentation des poudres de taille micrométriques en milieu liquide (création d'une onde choc entre le laser et le liquide). Le matériau choisi est le silicium pour ses caractéristiques bien connues.

Les poudres micrométriques de Si sont dispersées dans un mélange d'eau désionisée et d'éthylène glycol et irradiées au moyen d'un laser de type Nd-YAG utilisé à la longueur d'onde fondamentale (1064nm) et à la deuxième harmonique (532nm), délivrant des impulsions de 500mJ de 10 ns de durée à une cadence de 20Hz. Des échantillons sont prélevés à différents temps d'irradiation et sont analysés au moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB), par microscope à force atomique (AFM) et par spectrophotométrie UV-Vis. Les images MEB montrent une diminution significative de la taille des particules avec le temps d'irradiation. De la même façon, les spectres d'absorption montrent également une évolution de l'absorbance et du gap, avec le temps d'irradiation. Les résultats obtenus ont été expliqués comme suit :

L'imagerie par MEB a été faite pour étudier la variation de la taille des nanoparticules en fonction des différents paramètres, cette analyse a été faite sur des substrats du silicium à différents nombres de tir laser. L'imagerie MEB a permis également "d'apprécier" l'influence du solvant sur le phénomène d'agglomération.

Dans le cas d'irradiation en solution d'eau désionisée, les particules sont dispersées avec une distribution spatiale régulière formant de petites lignes distinctes à cause des forces d'interaction entre les particules. Les images montrent également des particules de forme carrée de taille approximative de 100nm dont "l'ordre" évolue avec le temps d'irradiation. Les échantillons observés dans le cas d'irradiation dans une solution d'éthylène glycol montrent plutôt des structures en "choux fleur", alors que pour une solution d'éthanol, des figures régulières sont obtenues. Ces effets sont expliqués par l'effet d'agglomération, lié en partie au temps de séchage des échantillons avant l'observation par MEB.

Les images obtenues ont montrés une morphologie particulière pour des nanoparticules de silicium, à partir des différents temps d'irradiation et la variation du type du liquide.

Les mesures par microscopie à force atomique nous ont permis de mieux apprécier les tailles des particules à des temps d'irradiation importants. Les tailles minimales obtenues sont sensiblement les mêmes indépendamment de la solution, mais le caractère de poly dispersion est évident quelque soit la solution. Nous n'avons pas pu malheureusement traiter plus

d'échantillons, ayant été limité à cinq observations. Cette analyse a montré que des tailles de quelques nanomètres (2-4 nm) sont obtenues quelque soit la solution utilisée.

Les résultats obtenus par spectrophotométrie UV-Visible à partir du spectre d'absorption en fonction de l'énergie (eV) le gap optique est déterminé. Il est naturel d'admettre que le gap optique est de type indirect, les différentes mesures montrent une augmentation de la valeur du Gap avec le temps d'irradiation.

Au terme de ce travail, nous avons montré la possibilité de synthétiser des nanoparticules au moyen de laser en milieu liquide. Les différentes caractérisations ont montré l'influence du temps d'irradiation sur la taille des particules obtenues. Néanmoins, ce travail étant avant tout une étude de faisabilité, de nombreux points restent encore à éclaircir:

- Le mécanisme de synthèse mérite d'être précisé. La littérature reste muette sur cet aspect, mais nous pensons que la compréhension du mécanisme de synthèse permettra en partie l'élaboration de particules faiblement dispersées. L'absorption du rayonnement laser par les particules microscopiques, l'ablation de débris ou la fragmentation par onde de choc sont les principaux mécanismes pouvant être responsables de la synthèse de nanoparticules.
- L'agglomération est un processus difficile à contrôler, nous pensons par contre que cet effet peut être sérieusement réduit par des dilutions successives. Le délai entre la préparation et l'analyse, que nous n'avons pu maîtriser dans cette étude, doit faire l'objet d'un soin particulier.
- Le séchage des échantillons en vue d'analyse est également un aspect important. Une part des particules sont probablement évaporées lors du séchage et la nature du solvant est un paramètre important.

Ce sont quelques points que nous inscrivons dans nos perspectives.

### Rréférence

- [1] [Feynman] <http://nanoparticles.org/pdf/Feynman.pdf>
- [2] Lise-Marie Lacroix. Thèse de doctorat. l'Institut National des Sciences Appliquées.(2008).
- [3] J. D. Aiken III, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1999, 145, 1.
- [4] J. A. Widegren, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2003, 198, 317.
- [5] L. Durán Pachón, G. Rothenberg, *Appl. Organometal. Chem.* 2008, 22, 288.
- [6] G. Schmid, *Chem. Rev.* 1992, 92, 1709.
- [7] G. Schmid, L. F. Chi, *Adv. Mater.* 1998, 10, 515.
- [8] W. Caseri, *Macromol. Rapid Commun.* 2000, 21, 705.
- [9] M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* 2001, 34, 257.
- [10] J. H. Kim, S. Lee, K. Kim, H. Jeon, R. W. Park, I. S. Kim, K. Choi, I. C. Kwon, *Chem. Commun.* 2007, 1346.
- [11] Delphine Sanhes Thèse de doctorat. Université Toulouse III – Paul Sabatier, Chimie Organométallique et de Coordination,2008.
- [12] Benariba Mohamed Lamine. Thèse de magister. université mentouri de constantine département d'électronique.(2008).
- [13] Anne Teissier, Thèse de doctorat .université de Strasbourg, Discipline : chimie-physique (2009 ).
- [14] L. Starkey Ott, R. G. Finke, *Coord. Chem. Rev.* 2007, 251, 1075.
- [15] R. G. Finke dans *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications*, (Eds:D. L. Feldheim, C. A. Foss Jr.), Marcel Dekker, New York, 2002, Chapitre 2, 17.
- [16] 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).
- [17] Charles P.Poole, Jr. And Frank J.Owens, *Introduction to nanotechnology.* (2003)
- [18] M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* 2001, 34, 257.
- [19] [www.industrie.gouv.fr/.../synthesenanomateriaux.pdf](http://www.industrie.gouv.fr/.../synthesenanomateriaux.pdf).
- [20] Photocatalytic oxidation of butyl acetate in vapor phase on TiO<sub>2</sub>, Pt/TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub> catalysts, V. Keller, P. Bemhardt, F.Garin. *Journal of Catalysis.* 2003.215.
- [21] Macroscopic carbon nanofibers for use as photocatalyst support, N. Keller, G. Rebmann, E. Barraud, O. Zahraa, V. Keller, *Catal.Today*, 2005,101.
- [22] [http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/Dossier %20 Nano/\\$File/Visu.html](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/Dossier%20Nano/$File/Visu.html) .

## Référence

---

- [23] M. Cornet, B. Siegert, V. Pichot, P. Gibot, D. Spitzer, *Nanotechnology*, 2008,19.
- [24] Understanding Risk Assessment of Nanotechnology, T. E. Bell, National Nanotechnology Initiative, US, 2007.
- [25] <http://www.ordimip.com/files/Reunions-statutaires/AG-CA-210308/Nanotech%20AG%20.pdf>
- [26] Nelson Ibaseta, Thèse de doctorat .Université de Toulouse 2007, Etude expérimentale et modélisation de l'émission d'aérosols ultrafins lors du déversement de poudres nanostructurées.
- [27] Nanomatériaux, Structures et élaboration, Techniques de l'ingénieur, P. Costa.
- [28] Introduction to Solid State Physics, 6\* édition, C. Kittel, Wiley, 1986.
- [29] I. Janowska, S. Hajiesmaili, D. Bégin, V. Keller, N. Keller, M-J. Ledoux, C. Pham-Huu *Catal. Today*, 2009,145.
- [30] Nanotechnologies nanoparticules, comité de la prévention et de la précaution, Ministère de l'écologie et du développement durable, Paris Mai 2006.
- [31] Maiman T.H., *Nature* 187,483, 1960.
- [32] Brech F., Cross L., *Appl.Spectros.* 1659, (1962).
- [33] S. S. Harilal, P. Radhakrisbnan, V. P. N. Nampoouri, and C. P. G. Vallabban, *Appl. Phys. Letts.* 64, 3371 (1994).
- [34] S. S. Harilal, R. C. Issac, C. V. Bindhu, V. P. N. Na. IDpoori, C. P. G. Vallabllan, *Pramana - J. Phys.* 46, 145 (1996).
- [35] Y. Tsuboi, K. Hatanab, H. Fukumura, and H. Masuhara, *J. Phys. Chem.* 98, 11237 (1994).
- [36] Smith H.M., Turner A.F., *Appl.Opt.*, 4 147 (1965).
- [37] Dyuthi-P0329.pdf (mémoire 21-12-2011 ablation laser).
- [38] Fox J.A., *Appl.Phys.Lett.* 24,461,(1974).
- [39] Fojtik A., Giersig M. and Henglein A., *Phys. Chem* 97, 11, 1493-1496, (1993).
- [40] Voravit Kosalthip, These de doctorat.institut national polytechnique de Lorraine,(2008).
- [41] Christophe Cibert,These de doctorat. Universite de Limoges(2007).
- [42] A. Catherinot, D. Damiani, C. Champeaux et G. Girault "Photoablation par laser" dans "Laser de puissance et traitement des matériaux" Ed. A.B. Vannes, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, p. 19-57.
- [43] Sébastien Besner,These de doctorat. Université de Montréal Département de Génie Physique(2010).
- [44] D. Bäuerle, *Laser processing and chemistry*, 3e éd., Berlin: Springer, 2000.
- [45] G. W. Yang, "Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals,"

## Référence

---

- Progress in Materials Science*, vol. 52, no. 4, pp. 648-698, 2007.
- [46] V. Amendola et M. Meneghetti, "Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 11, no. 20, pp. 3805-3821, (2009).
- [47] Holister P, Roman V, Harper T, 2003a. *Bottom-up production techniques. Technology White Papers* 15. [S.I.] Cientifica, 2003, 9p. Paged'accueil visionnée le 26/04/2004. [http://www.clubofamsterdam.com/content/articles/01\\_Nanotechnology/Bottom-up\\_techniques.pdf](http://www.clubofamsterdam.com/content/articles/01_Nanotechnology/Bottom-up_techniques.pdf)
- [48] [www.irsst.qc.ca/media/documents/pubirsst/r-455.pdf](http://www.irsst.qc.ca/media/documents/pubirsst/r-455.pdf) .
- [49] C. S. S. R. Kumar, J. Hormes, et C. Leuschner, *Nanofabrication towards biomedical applications : techniques, tools, applications, and impact*, Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- [50] A. Roucoux, J. Schulz, et H. Patin, "Reduced Transition Metal Colloids: a Novel Family of Reusable Catalysts" *Chemical Reviews*, vol. 102, no. 10, pp. 3757-3778, 2002.
- [51] D. L. Feldheim et C. A. Foss, *Metal nanoparticles : synthesis, characterization, and applications*, New York: Marcel Dekker, (2002).
- [52] Kohler M, Fritzsche W, 2004. *Nanotechnology, An Introduction to nanostructuring techniques*. Weinheim, Germany, Wiley-VCH, 272 p.
- [53] Sophie Carayon, Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I Discipline : Physique. (2005).
- [54] Frank Tinjoux dit Tinjod, Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I Discipline : Physique. (2003).
- [55] <http://www.irsst.qc.ca/media/documents/pubirsst/r-586.pdf>
- [56] [http://www.afsset.fr/upload/.../18\\_nanomateriaux\\_rapport\\_afsset.pdf](http://www.afsset.fr/upload/.../18_nanomateriaux_rapport_afsset.pdf).
- [57] 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).
- [58] C.Meier,A.Gondorf, S.Lüttjohann, and A. Lorke, *J. APP. PHY.* 101, 103112 (2007).
- [59] G. K. Binnig and C. F. Quate, "Atomic force microscope," *Physical Review Letters*, vol. 56, pp. 930-933, 3 1986.
- [60] Sylvain MARLIÈRE, these de doctorat, institut national polytechnique de grenoble (2006).
- [61] Benoit Poyet, these de doctorat, Universite de versailles Saint-Quentin en Yvelines (2010).
- [62] J.L. Hutter and J. Bechhoefer. Manipulation of van der waals forces to improve image resolution in atomic-force microscopy. *Journal of Applied Physics*, 73:4123-4129, 1993.

## Référence

---

- [63] Y. Martin, D.YV. Abraham, and H. Kumar. High-resolution capacitance measurement and potentiometry by force microscopy. *Applied Physics Letter*, 52:1103-1105, 1988.
- [64] V.A. Novikof, A.V. Rakov, and P.A. Todua. Geometric aspects of afm imaging. *Russian microelectronics*, 37:390^109, 2008.
- [65] Roland Wiesendanger. *Scanning probe microscopy and spectroscopy - Methods and applications*. 1994.
- [66] A. Yacoot and L. Koenders. Aspects of scanning force microscope probes and their effects on dimensional measurement. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 41:1-46,2008.
- [67] [www.prmarcoux.free.fr/pdf\\_files/Annexe%20F%20Microscopie%20a%20Force%20Atomique-ue.pdf](http://www.prmarcoux.free.fr/pdf_files/Annexe%20F%20Microscopie%20a%20Force%20Atomique-ue.pdf)
- [68] Gaëlle Anne Léonie ANDREATTA, these de doctorat, UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE, dicipline physique, septembre 2008
- X. Wu, H. Liu, J. Liu, K.N. Haley, J.A. Treadway, J.P. Larson, N. Ge, F. Peale, M.P. Bruchez, *Nature Biotechnol.*, 2003, 21 (4), 41-46.
- [69] B.O. Dabbousi, J.Rodriguez-Viejo, F.V. Mikulec, J.R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K.F. Jensen, M.G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101, 9463-9475.
- [70] W.C.W. Chan, S.M. Nie, *Science*, 1998, 281, 2016-2018.
- [71] F. Pinaud, D. King, H.-P. Moore, S. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126 (19), 6115 6123.
- [72] H. Ch. Weissker, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 115310.
- [73] <http://tranthuat.nguyen.free.fr/docs/Nanoelectrique%20silicium%20%20Plasmas%20froids>
- [74] Catalogue d'instruction QUANTEL YG 980 seies
- [75] W.Koechner *Solid-State Laser Engineering* 5 th Edition Springer-Verlag (1999)
- [76] C.Meier, A.Gondorf, S.Lüttjohann, and Axel Lorke, Silicon nanoparticles: Absorption, emission, and the nature of the electronic bandgap, *Journal of Applied Physics* **101**, 103112 (2007)