HAL
open science

Nanosondes fluorescentes pour l'exploration des pressions et des températures dans les films lubrifiants

Hamza Hajjaji

To cite this version:

Hamza Hajjaji. Nanosondes fluorescentes pour l'exploration des pressions et des températures dans les films lubrifiants. Mécanique [physics.med-ph]. INSA de Lyon, 2014. Français. NNT : 2014ISAL0076 . tel-01175854

HAL Id: tel-01175854

https://theses.hal.science/tel-01175854v1

Submitted on 13 Jul 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre 2014ISAL0076 Année 2014

THESE

Nanosondes Fluorescentes pour l'Exploration des Pressions et des Températures dans les Films Lubrifiants

Présentée devant
L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Pour obtenir
le grade de docteur
Ecole doctorale : Matériaux de Lyon

Par

Hajjaji Hamza

Soutenance le 14 octobre 2014 devant la commission d'examen

Jury

Rapporteurs	KHIROUNI Kamel	Professeur (Université de Gabès
	PAILLARD Vincent	Professeur (Université de Toulouse)
Président	GUILLOT Gérard	Professeur des universités (INSA-Lyon)
Examinateur	REISS Peter	Chercheur (CEA-Grenoble)
	MAILLARD Mathieu	Maitre de conférences (Université Lyon 1)
Directeur	BLUET Jean-Marie	Maître de conférences (INSA-Lyon)
Co-directeur	VERGNE Philippe	Directeur de Recherche (CNRS)

Cette thèse a été préparée à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon de l'INSA de Lyon

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.frSec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3e etage 04 72 43 80 46 Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.frSec : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60.97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://e2m2.universite-lyon.frSec : Safia AIT CHALAL Bat Darwin - UCB Lyon 1 04.72.43.28.91 Insa : H. CHARLES	Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 06.07.53.89.13 e2m2@ univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE http://www.ediss-lyon.fr Sec : Safia AIT CHALAL Hôpital Louis Pradel - Bron 04 72 68 49 09 Insa : M. LAGARDE Safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr	Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon 696621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax :04 72 68 49 16 Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.frSec :Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3e etage infomaths@univ-lyon1.fr	Mme Sylvie CALABRETTO LIRIS – INSA de Lyon Bat Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 43. 80. 46 Fax 04 72 43 16 87 Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr
Matériaux	MATERIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.frSec : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry Ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://mega.universite-lyon.frSec : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry mega@insa-lyon.fr	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT	Mme Isabelle VON BUELTZINGLOEWEN Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48 viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Résumé

L'objectif de ce travail est d'utiliser les nanoparticules (NPs) de nanosondes fluorescentes de température en particulier dans les films lubrifiants. Le développement de ces nanosondes nécessite la détermination de leurs sensibilités thermiques afin de pouvoir sélectionner les NPs les plus prometteuses.

Pour atteindre cet objectif, nous avons présenté deux méthodes d'élaboration utilisées pour la synthèse des nanostructures à base de SiC-3C, la méthode d'anodisation électrochimique et la méthode d'attaque chimique. Dans le premier cas, les analyses FTIR, RAMAN et MET des NPs finales ont montré que la nature chimique de ces NPs est majoritairement formée de carbone graphitique. L'étude détaillée de la photoluminescence de ces NPs a montré que le processus d'émission dépend de la chimie de surface des NPs, du milieu de dispersion et de sa viscosité, de la concentration des suspensions et de la température du milieu. Pour la deuxième famille de NP de SiC, les analyses cohérentes MET, DLS et PL ont montrées une taille moyenne de 1.8 nm de diamètre avec une dispersion de ±0.5nm. Le rendement quantique externe de ces NPs est de l'ordre de 4%. Les NPs dispersées dans l'éthanol, n'ont pas montré une dépendance à la température exploitable pour notre application. Par contre, les NPs de SiC produites par cette voie, étant donné la distribution en taille resserrée et le rendement quantique « honorable » pour un matériau à gap indirect, sont prometteuses pour des applications comme luminophores en particulier pour la biologie grâce à la non toxicité du SiC.

Dans le cas des NPs de Si, nous avons également étudié deux types différents de NPs. Il s'agit de: (i) NPs obtenues par anodisation électrochimique et fonctionnalisées par des groupements alkyls (décène, 1-octadécène). Nous avons mis en évidence pour la première fois une très importante variation de l'énergie d'émission $\frac{\partial Eg}{\partial T}$ avec la température de type red-shift entre 300 et 400K. Les mesures de τ(T) conduisent à une sensibilité thermique de 0.75%/°C tout à fait intéressante par rapport aux NPs II-VI. De plus il a été montré que la durée de vie mesurée n'est pas fonction de la concentration. (ii) NPs obtenue par voie humide et fonctionnalisées par le n-butyl. Pour ce type de NPs nous avons mis pour la première fois en évidence un comportement de type blue-shift pour $\frac{\partial Eg}{\partial T}$ de l'ordre de -0.75 meV/K dans le squalane. Pour ces NPs, la sensibilité thermique pour la durée de vie de 0.2%°C est inférieure à celle des NPs de type (i) mais largement supérieure à celle des NPs de CdSe de 4 nm (0.08%/°C). La quantification de cette la sensibilité à la température par la position du pic d'émission $\frac{\partial Eg}{\partial T}$ et de la durée de vie $\frac{\partial \tau}{\partial T}$ nous permet d'envisager la conception de nanosondes de température basées sur les NPs de Si avec comme recommandations l'utilisation de NPs obtenues par anodisation électrochimique et de la durée de vie comme indicateur des variations en température.

Mots-clés :

NPs de Si et de SiC, nanothermomètrie, photoluminescence, fonctionnalisation, liquides non polaire.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Abstract

The goal of this study is the use of Si and SiC nanoparticles (NPs) as fluorescent temperature nanoprobes particularly in lubricating films. The development of these nanoprobes requires the determination of their thermal sensitivity in order to select the best prospects NPs.

To achieve this goal, we presented two preparation methods used for the synthesis of 3C-SiC based nanostructures: (i) anodic etching method and (ii) chemical etching method. In the first case, the FTIR, Raman and TEM analysis of final NPs showed that the chemical nature of these NPs is formed predominantly of graphitic carbon. The detailed photoluminescence study of these NPs showed that the emission process depends on the surface chemistry of the NPs, the dispersion medium and its viscosity, the suspension concentration and temperature of the environment.. In the second case, coherent TEM, DLS and PL analyzes showed an average size of 1.8 nm in diameter with a dispersion of ±0.5 nm. The external quantum efficiency of these NPs is 4%. NPs dispersed in ethanol, did not show a fluorescence dependence on temperature for our application. On the other hand, 3C-SiC NPs produced by this way, given the narrow size distribution and the reasonably high quantum yield for an indirect bandgap material, are promising for applications such as luminophores in particular in the biology field thanks to nontoxicity of SiC.

In the case of Si we studied also two different types of NPs. (i) NPs obtained by anodic etching and functionalized by alkyl groups (decene, octadecene). We have demonstrated for the first time an important red-shift in the emission energy $\frac{\partial Eg}{\partial T}$ with temperature from 300 to 400K. The PL lifetime measurement $\tau(T)$ lead to a thermal sensitivity of 0.75% /°C very interesting compared to II-VI NPs. Furthermore it has been shown that τ is not dependent on the concentration. (ii) NPs obtained by wet-chemical process and functionalized with n-butyl. For this type of NPs we have identified for the first time a blue-shift behavior of $\frac{\partial Eg}{\partial T}$ in the order of -0.75 meV/K in squalane. The thermal sensitivity for the PL lifetime of these NPs is 0.2%/°C, which is lower than that of NPs obtained by anodic etching method, but much greater than that of CdSe NPs with 4 nm of diameter (0.08%/°C).

Quantification of the temperature sensitivity by the position of emission peak $\frac{\partial Eg}{\partial T}$ and the PL lifetime $\frac{\partial \tau}{\partial T}$ allows us to consider the realization of temperature nanoprobes based on Si NPs with recommendations to use Si NPs obtained by anodic etching method and PL lifetime as an indicator of temperature changes.

Keywords :

Si and SiC NPs, nanothermometry, photoluminescence, functionalization, low polar liquids.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Remerciements

Je tiens à présenter ma gratitude à Madame Catherine Bru-Chevallier qui a accepté de m'accueillir dans son laboratoire pour y réaliser ce travail.

A l'heure de clôturer cette thèse, je souhaite remercier toutes les personnes qui ont contribué à sa réalisation et m'ont apporté conseils, soutien et enthousiasme.

Tout d'abord, je souhaite adresser mes sincères remerciements à mon directeur de thèse Mr Jean-Marie Bluet de l'institut des nanotechnologies de Lyon (INL) et mon co-directeur de thèse Mr Philippe Vergne du laboratoire de mécanique des contacts et des structures (LaMCoS) pour leur accueil et leur intégration. Je tiens à leur exprimer ma gratitude pour leur soutien pendant ces trois années et la confiance qu'ils m'ont accordée tout au long de ce travail, particulièrement pendant les périodes les plus difficiles. Je les remercie autant pour leur apport scientifique et leurs conseils avisés que pour leurs qualités humaines, leur disponibilité et leurs encouragements. Merci pour ces discussions stimulantes lors des réunions nanofluo relativement régulières malgré des emplois du temps souvent incompatibles. Merci également pour l'aide précieuse notamment en instrumentation.

Je tiens à remercier les membres de mon jury de thèse, le professeur Khirouni Kamel et le professeur Vincent Paillard pour avoir consacré du temps à juger minutieusement mon manuscrit en tant que rapporteurs de ce travail et pour leurs remarques constructives pour avoir partagé leur expertise sur ce sujet ainsi que Mr Gérard Guillot pour avoir accepté d'être président de mon jury et pour la discussion très intéressante qu'il a engagée, ainsi de son engagement sans limite pendant ces trois ans, de son implication directe à l'analyse des résultats expérimentaux, de m'envoyer les dernières articles publiés dans le domaine de développement des nanoparticules de Si et de SiC, de son aide à la rédaction d'articles et du manuscrit de thèse. Je tiens à remercier Monsieur Maillard Mathieu, maitre de conférence à l'université Lyon 1 et Monsieur Peter Reiss, chercheur au CEA-Grenoble, d'avoir accepté de participer à la commission d'examen.

Je tiens à remercier tous les membres de l'équipe spectroscopie et nanomatériaux pour leurs échanges enrichissants. En particulier, les conseils fournis par le professeur Bruno Masenelli m'ont été très utiles lors de l'analyse des résultats. Certaines personnes ont apporté une contribution toute particulière à la réalisation de ce travail. Je pense à Sergey Alekseev qui m'a initié à l'emploi de cellule d'anodisation électrochimique, la synthèse des suspensions colloïdales de nanoparticules, avec qui j'ai passé de nombreux moments sur la plateforme NanoLyon et qui a pris le temps de m'expliquer les mécanismes de fonctionnalisation. Je remercie également Vladimir Lysenko pour son aide précieuse concernant les diverses discussions "nanoparticulaires" et extrascientifiques.

Je souhaite remercier toute l'équipe tribologie et mécanique des interfaces de LaMCoS pour l'excellent ambiance de travail et pour m'avoir intégrée et pour les séminaires très intéressants auxquels j'ai pu assister. Je pense en particulier à Mr Michel Querry, le premier

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

qui a pensé à mettre des NPs fluorescentes dans les huiles pour la calibration en température et en pression, sa gentillesse et son accessibilité. Aussi je remercie infiniment Mr David Philippon, qui m'a suivi pendant ma thèse, pour ses nombreux conseils à tous points de vue et pour son écoute précieuse. J'ai également eu l'opportunité de travailler conjointement avec Sayyed Albahraini lors de ce projet que je le remercie infiniment et je le souhaite une bonne continuation pour sa dernière année de thèse.

Je remercie Katherine Dohnalova de l'institut Van der Waals-Ziman de l'université d'Amesterdam qui nous a fourni des nanoparticules de Si obtenues par la voie humide.

Une partie de ce travail s'est déroulée à l'INL sur le site de l'école centrale, où j'ai été accueillie par Yann Chovolot et Virginie Monnier que je les remercie pour cette opportunité. Cette collaboration m'a apporté une ouverture précieuse grâce à leur aide, à leurs réponses dans le domaine de la chimie de surface, à leurs conseils avertis lors de la rédaction d'articles. Que ce soit à l'INSA ou à l'école centrale, j'ai toujours apprécié l'accueil chaleureux des membres du laboratoire INL.

Je suis particulièrement reconnaissante envers Nicholas Blanchard pour sa disponibilité sans faille toujours dans la bonne humeur ainsi que pour son assistance très appréciée sur la technique de microscopie de transmission électronique. Je tiens aussi à remercier Nathalie Boucharin et Charlotte Mary pour leur aide précieuse concernant la mesure de la viscosité dynamique des liquides. Merci également à Alexis Bernadotte pour la mise en place de matériel informatique et son assistance précieuse lors de problèmes techniques répétés.

Deux personnes importantes à l'INL ont également favorisé le très bon déroulement de cette thèse, Khaled Ayadi et Joëlle Gregoire, toujours prêts à rendre service sur la plateforme NanoLyon avec le sourire depuis les tout premiers contacts à mon arrivée en octobre 2011 et jusqu'à la préparation in extremis de mon pot de thèse. Merci également à Nicholas Chauvin pour sa disponibilité et sa bonne humeur pour des problèmes rencontrées en salle de photoluminescence.

Ces 3 années de thèse ont également été inspirées par un petit air asiatique grâce à mes voisins de bureau et collègues chinois (Xuan Hu, Jia Liu, Lin Wang, Yao Zhu). Merci à Mohammed Helmi Hadj Alouan pour nos premières discussions en début de thèse, les diverses conversations scientifiques toujours enrichissantes. Merci également Mouna Zouaoui pour sa sympathie et la patience dont elle a fait preuve pendant sa thèse.

Un grand merci aux collègues du laboratoire, aux inconditionnels de la pause-café de 10h, à Viriginie Lagarde Merci pour tous les commandes qu'elle m'a passé et les démarches administrative qu'elles m'a fait, à Philippe Gérard pour ses nombreuses interventions électrotechniques et son bon ses d'humour, à ceux avec qui j'ai partagé de nombreux repas de midi qui m'ont apporté des conseils divers et variés ou avec lesquels j'ai tout simplement pu avoir des conversations extra-scientifiques qui m'ont changé les idées de temps à autre. J'ai une pensée spéciale pour les amis qui m'ont soutenue pendant ces trois années et qui savent à

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

quel point cela a été important pour moi. Dr Hassan Chamas, Mohsen Erouel, Bechir Mansouri, Hichem Dahmani, Zizou, Hedi Hajjaji, Ritha Mayoufi, Riath Dahmani, Oussama et ses frères Mossab et Khaled Hajjaji...

Une dernière pensée à ma famille qui a été avec moi, cousins et oncles et tantes. Et enfin, merci à mes parents, mon père Tomi et ma mère Fathia, pour leur très précieux soutien et à mon frère Rached et ma soeur Bochra qui ont toujours cru en moi et n'ont jamais cessé de m'encourager.

Enfin, un grand merci à toi, ma femme Sonia pour ta patience et ton encouragement sans cesse. Je pense à toi aussi, mon petit Ayoub, qu'ALLAH te protège, je te dédicace cette thèse.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE **19**

1 SUSPENSIONS COLLOIDALES DES NANOPARTICULES DE SILICIUM ET DE CARBURE DE SILICIUM : ETAT DE L'ART **27**

1.1 Introduction *27*

1.2 Méthodes de synthèse des nanoparticules de Si et de SiC-3C *27*

1.2.1 Implantation ionique 27

1.2.2 Ablation laser 30

1.2.3 Thermolyse et Pyrolyse du silane 32

1.2.4 Synthèse par attaque chimique 35

1.2.5 Anodisation électrochimique 37

1.3 Propriétés optiques des nanostructures de silicium en suspension *41*

1.3.1 Mécanismes de luminescence 42

1.3.2 Effet de la chimie de surface sur les propriétés de luminescence des NPs de Si 49

1.4 Propriétés optiques des nanostructures de SiC-3C en suspension *51*

1.4.1 Les mécanismes de luminescence dans les NPs de SiC en suspension 51

1.5 Applications des NPs de Si et de SiC *55*

1.5.1 Applications des NPs de Si 55

1.5.2 Applications des NPs de SiC 58

1.6 Conclusion du chapitre *59*

2 METHODES EXPERIMENTALES UTILISEES **69**

2.1 Introduction *69*

2.2 Synthèse et préparation des échantillons *69*

2.2.1 Nanostructures de silicium 69

2.2.2 Nanostructures de carbure de silicium 3C-SiC / carbone 74

2.3 Moyens de caractérisation des nanostructures de Si et de SiC *78*

2.3.1 Méthodes d'analyses structurales utilisées 78

2.3.2 Méthodes d'analyses optiques utilisées 82

2.3.3 Analyse rhéologique des liquides non polaires 90

2.4 Conclusion *91*

3 PROPRIETEES PHYSICO-CHIMIQUES DES NANOSTRUCTURES A BASE DE CARBURE DE SILICIUM **95**

3.1 Introduction *95*

3.2 Les nanostructures à base de 3C-SiC obtenues par anodisation électrochimique *95*

3.2.1 Fonctionnalisation de la surface du SiC poreux et caractérisation 96

3.2.2 Analyses par spectroscopie FTIR et RAMAN de la nature chimique du surnageant et du précipité après centrifugation. 98

3.2.3 Analyse structurale par la microscopie électronique en transmission 101

3.2.4 Effet de la fonctionnalisation sur la photoluminescence des NPs de C 102

3.2.5 Effet de la concentration sur la photoluminescence des NPs de C 104

3.2.6 Effet de la température sur le comportement de la PL des NPs de C 107

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

3.2.7 Effet de la température sur la durée de vie de fluorescence des NPs de C-C18H37 108

3.3 Les nanostructures de 3C-SiC obtenues par attaque chimique *109*

3.3.1 Analyses structurales par microscopie MET et DLS 109

3.3.2 Analyse optique par photoluminescence 110

3.3.3 Effet de la température sur l'émission de photoluminescence des nanostructures de SiC 116

3.4 Conclusion *121*

4 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES NANOSTRUCTURES A BASE DE SILICIUM 124

4.1 Introduction *124*

4.2 Les nanostructures de Si obtenues par anodisation électrochimique *124*

4.2.1 Fonctionnalisation des NPs de Si obtenues par anodisation électrochimique 125

4.2.2 Etude de la viscosité dynamique des LNPs utilisés en fonction de la température 128

4.2.3 Etude de mouvement brownien des NPs de Si dans les LNPs en fonction de la température .. 130

4.2.4 Etude de l'effet de la concentration sur les propriétés photophysiques des NPs de Si 134

4.2.5 Etude de l'effet de la viscosité dynamique sur les propriétés photophysiques des NPs de Si ... 136

4.2.6 Etude de l'effet de la température sur les propriétés photophysiques des NPs de Si obtenues par anodisation électrochimique 137

4.3 Les NPs de Si obtenues chimiquement par voie humide *146*

4.3.1 Etude DLS de la répartition en taille des NPs de Si-butyl 147

4.3.2 Etude de l'effet de nature du solvant sur les propriétés photophysiques des NPs de Si 147

4.3.3 Etude de l'effet de la température sur les propriétés photophysiques des NPs de Si-butyl 154

4.4 Conclusion *160*

CONCLUSION GENERALE 167

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Liste des abréviations

AFM microscopie à force atomique

DLS diffusion dynamique de la lumière (dynamic light scattering)

EtOH éthanol

FTIR spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier

HF acid hydrofluorhydrique

HNO_3 acide nitrique

LNPs liquides non polaires

MET microscopie électronique de transmission

NC nanocristal

NP nanoparticule

Nth nanothermomètrie

PL photoluminescence

Si sillicium

SiC carbure de silicium

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Table des figures

Figure 0.1: Shéma de principe de la mesure localisée de pression et température par des nanoparticules (NPs) pour application en rhéologie des films lubrifiants.

Figure 0.2: Deux illustrations d'applications de la nanothermomètrie (a) en biologie: une carte de température des cellules individuelles fournie par des nanocristaux de diamant , (b) dans le secteur des micro-nanosystèmes: (a) image codée par des couleurs thermique d'un circuit microfluidique multi-ramifié, (b) représentation schématique montrant un plan de circuit multi-ramifié .

Figure 0.3: Représentation schématique des effets possibles provoqués par une augmentation de la température sur la luminescence. Les spectres rouges correspondent à des températures plus élevées .

Figure 1.1: (a) Schéma du processus de fabrication de nanostructures de Si par implantation ionique . (b) Image MET haute résolution d'un nanocristal obtenu par implantation, d'après Garrido et al.

Figure 1.2: Représentation schématique de l'implantation ionique de SiC-3C

Figure 1.3: Image HRTEM montrant une densité élevée de précipités de SiC-3C obtenue par implantation ionique .

Figure 1.4: Schéma de principe de l'ablation laser

Figure 1.5: Schéma de principe de l'ablation laser en milieu liquide .

Figure 1.6: Illustration du processus de formation des NPs de SiC: (a) formation des clusters de Si () et présence d'atomes de carbone (), (b) NPs de SiC-3C et de Si formées après un pulse laser et (c) seules les NPs de SiC-3C restent après une gravure avec une solution aqueuse HF-HO.

Figure 1.7: (a) Spectres de PL des solutions de NPs de Si obtenues par thermolyse et dispersées dans du pentane. (b) Photos de l'émission des suspensions lors d'une excitation UV (365 nm) après différents temps de gravure.

Figure 1.8: Principe de la synthèse de NPs de Si par pyrolyse du silane induite par un laser CO.

Figure 1.9: Image MET de la poudre de SiC-3C obtenue par pyrolyse laser montrant une légère agglomération des particules de 10 nm de diamètre.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Figure 1.10: Images MET d'une nanopoudre de SiC-3C: (A) petits grains obtenus par une fente de 2 mm et (B) grains plus importants obtenus par une fente de 4 mm. L'échelle est de 100 nm pour les deux images (ligne blanche). .

Figure 1.11: Image MET des NPs de Si obtenues par attaque chimique .

Figure 1.12: Image MET des NPs de SiC-3C préparées par attaque chimique .

Figure 1.13: Schémas des cellules d'anodisation d'après : (a) avec un contact sec face arrière, (b) à double contacts liquides.

Figure 1.14: (A) Schéma de préparation de NPs de Si par attaque électrochimique. (B) image MET des NPs de Si de tailles proches de 1 nm; (b-e) images MET haute résolution de NPs de diamètre 1, 2, 3 et 4 nm respectivement; (f) image MET de NPs de taille 30nm et (g) spectres de fluorescence de NPs de différentes tailles.

Figure 1.15: Images MET de nanopoudre de Si : (a) vue générale, (b) grosses nanoparticules poreuses, (c) petites NPs de Si denses de dimension inférieure à 5 nm.

Figure 1.16: Images MET de : (a) nanopoudre de SiC-3C (figure 1a), et (b) suspension évaporée des NPs de SiC-3C (figure 1a)

Figure 1.17: Les différentes méthodes de synthèse des NPs de Si et les régions d'émission correspondantes.

Figure 1.18: Schéma du modèle trois régions des états d'interface dans les NPs de Si.

Figure 1.19: Les trois régimes de confinement possibles pour un nanocristal

Figure 1.20: Schéma du modèle de Calcott et al. La valeur du spin total S de chaque niveau est indiquée. Δ est l'énergie d'échange et τ et τ le temps de vie de l'état singulet (courte) et de l'état triplet (longue).

Figure 1.21: Schéma des transitions optiques pour des NPs de Si passivées avec (a) de l'hydrogène, (b) de l'oxygène, d'après Kanemitsu et al.

Figure 1.22: Calculs des états électroniques dans les NPs de Si en fonction de la taille des îlots pour deux éléments passivant à la surface (oxygène) d'après Wolkin et al. .

Figure 1.23: (a) Dépendance en taille des énergies du gap optique pour les systèmes NPs Si:H, NPs Si:C et NPs Si:O obtenus à partir de plusieurs sources et (b) la même dépendance que précédemment mais pour les taux de recombinaison radiatifs. Dans la légende, T désigne un travail théorique et E une mesure expérimentale. (Figure 5 de).

Figure 1.24: Energie de transition en fonction de taille des NPs dans le SiC-6H poreux.

Figure 1.25: Energie du gap de l'exciton en fonction de rayon des NPs de SiC-3C.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Figure 1.26: Démonstration sur 120 minute d'éclairement de la photostabilité supérieure des NPs de Si en comparaison avec les NPs II-VI et les colorants organiques.

Figure 1.27: Image latérale d'une souris après injection intraveineuse de LPSiNPs et D-LPSiNPs (20 mg kg), 8 h après injection du LPSiNPs ou D-LPSiNPs.

Figure 1.28: (a) Images de microscopie en lumière blanche (grossissement X100) de cellules biologiques n'ayant pas été exposés à des NPs de SiC (à gauche) et ayant été exposées à des NPs (à droite). (b) Photos de fluorescence (grossissement X100) correspondantes obtenus sous excitation UV/violette avec les mêmes temps d'accumulation.

Figure 2.1: Montage d'une réaction d'anodisation électrochimique de Silicium.

Figure 2.2: Réaction d'hydrosililation sur une surface fraîche de NPs de Si.

Figure 2.3: Mécanisme d'une réaction d'hydrosililation thermique ou par lumière UV via un radical libre.

Figure 2.4: Mécanisme d'hydrosililation sous lumière blanche

Figure 2.5: Montage expérimental d'une réaction d'hydrosililation thermique

Figure 2.6: Schéma d'un agent de couplage silanique avec X = Cl, OCH et R = COOH, NH, CH, etc.

Figure 2.7: Principe de greffage d'un agent de couplage silanique sur une surface d'oxyde de silicium.

Figure 2.8: Structures de couches réalisées par silanisation : a) dans des conditions anhydres : couche monomérique, b) en présence d'eau dans le mélange réactionnel : couche polymérisée

Figure 2.9: Cycle de production des NPs par anodisation électrochimique

Figure 2.10: Cycle de fabrication des NPs de SiC par attaque chimique

Figure 2.11: Montage expérimental pour la réalisation des NPs de 3C-SiC par attaque chimique

Figure 2.12: Mécanisme de réaction de fonctionnalisation des NPs de SiC par le di-nonylamine

Figure 2.13: Principe de fonctionnement d'un MET

Figure 2.14: Principe de fonctionnement d'un appareillage DLS.

Figure 2.15: Vitesse de mouvement des particules et la taille correspondante.

Figure 2.16: Principe d'un FTIR

Figure 2.17: Schéma de principe de la diffusion Raman.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Figure 2.18: Transitions principales au sein d'un semi-conducteur

Figure 2.19: Spectrofluoromètre FLS920

Figure 2.20: a) Porte échantillon connecté à un module Peltier. b) Diode Laser pulsée pour la mesure de temps de déclin.

Figure 2.21: Banc optique PL-UV

Figure 2.22: Rhéomètre PHYSICA MCR301 et les différentes géométries possibles.

Figure 3.1: (a) Image MET des NPs de SiC obtenues par anodisation électrochimique, (b) image MET haute résolution d'une NPs de SiC et (c) diagramme typique de la distribution en taille des NPs de SiC.

Figure 3.2: Représentation schématique de (a) la chimie de surface des NPs de SiC et (b) la charge de surface des NPs dispersées dans des liquides polaires.

Figure 3.3: Caractérisation FTIR de la chimie de surface du SiC poreux et des NPs finales après la fonctionnalisation

Figure 3.4: Spectres FTIR des surnageants (a) et des précipités (b) après des temps de centrifugation différents.

Figure 3.5: Spectres Raman du surnageant et du précipité après centrifugation

Figure 3.6: Images MET des nanoparticules du surnageant

Figure 3.7: Influence de la chimie de surface sur la dispersion des NPs de C dans l'hexane (énergie d'excitation de 3,62 eV) .

Figure 3.8: Processus de transfert d'énergie de résonance de Förster (FRET)

Figure 3.9: Spectres de photoluminescence des NPs de C-CH à l'air et dans deux différents LNPs (énergie d'excitation de 3,62 eV) .

Figure 3.10: Dépendance de la PL à la concentration des NPs de C, (a) dans le décène, (b) dans l'octadécène et (c) dans le squalane (énergie d'excitation: 2.54 eV).

Figure 3.11: Dépendance de la position du pic d'émission de PL avec la concentration des NPs de carbone dans les LNPs.

Figure 3.12: Effet de la température sur la position du pic de PL (échelle de gauche) et sur son intensité intégrée (échelle de droite).

Figure 3.13: Variation en fonction de la température de la durée de vie de fluorescence des NPs de C dans le squalane entre 20 et 100°C.

Figure 3.14: Image MET des NPs de SiC obtenues par attaque chimique (a) et (b) histogramme de la dispersion en taille déterminée sur 100 NPs.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Figure 3.15: Distribution des NPs de SiC dans l'éthanol par la technique de la diffusion dynamique de lumière

Figure 3.16: (a) Spectres PL des NPs de SiC dans l'éthanol à différentes énergies d'excitation

Figure 3.17: Spectre d'extinction des NPs de SiC dans l'éthanol

Figure 3.18: Variation de l'énergie du gap excitonique en fonction du rayon des NPs de SiC dans la littérature.

Figure 3.19: Intensité intégrée en fonction de l'absorbance de la référence (courbe noire) et des NPs de SiC (courbe bleu).

Figure 3.20: Emission de PL de (a) µPs sèches de SiC (courbe noire) et des NPs de SiC dispersées dans l'EtOH (courbe rouge) et (b) les mêmes spectres normalisés (énergie d'excitation de 4 eV).

Figure 3.21: Dépendance de la PL des particules du précipité en fonction de la température entre 13K et 300K, l'énergie d'excitation est 4.66 eV.

Figure 3.22: Dépendance de l'intensité intégrée (a) et de la position des émissions de PL (b) avec la température entre 13 K et 150 K.

Figure 3.23: Dépendance de l'intensité intégrée (a) et de la position des pics d'émission (b) avec la température entre 150 K et 300 K

Figure 3.24: Variation en fonction de la température (a) du spectre d'émission des NPs de SiC, (b) de l'intensité intégrée de PL et (c) de la position du pic d'émission.

Figure 3.25: Variation en fonction de la température de la durée de vie de fluorescence des NPs de SiC dans l'EtOH entre 293 et 353 K.

Figure 4.1: Image MET des NPs de Si dispersées dans l'éthanol et déposées sur une grille de graphite.

Figure 4.2: Schéma de la réaction d'hydrosililation thermique et les réactifs utilisés.

Figure 4.3: Spectres FTIR des NPs de Si, (a) fonctionnalisées par l'octadecène et (b) fonctionnalisées par le décène. Les spectres bleus correspondent aux NPs de Si non fonctionnalisées.

Figure 4.4: Spectres FTIR des NPs de Si après la fonctionnalisation par silanisation.

Figure 4.5: DLS des NPs de Si fonctionnalisées par l'octadecène et dispersées dans le squalane

Figure 4.6: Viscosité dynamique des LNPs avec et sans NPs de en fonction de la température (concentration = 1 mg/ml).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Figure 4.7: Distance moyenne entre deux NPs (a) pour différentes concentrations et (b) pour différents diamètres.

Figure 4.8: Libre parcours moyen des NPs de Si de différentes tailles et dans différentes suspensions colloïdales: (A) octadécène, (B) S2, (C) S3 et (D) squalane entre 293 et 393 K.

Figure 4.9: Le libre parcours moyen dans les suspensions colloïdales en fonction de la température, (a) NPs de diamètre = 1 nm et (b) NPs de diamètre = 3 nm dans le squalane, concentration de 1 mg/ml.

Figure 4.10: Libre parcours moyen de deux NPs de 4 et 8 nm et à deux température différentes, T= 293K et T=393K dans le squalane, concentration de 1 mg/ml.

Figure 4.11: Zoom sur les maximums des spectres d'émission des NPs de Si à T = 293K dans le décène à différentes concentrations.

Figure 4.12: Variation de la position du pic de PL en fonction de la concentration des suspensions dans trois liquides différents.

Figure 4.13: Evolution de la PL des NPs de Si à T = 293K dans des suspensions de même concentration (1 mg/ml) et de viscosités dynamiques différentes, (a) spectres d'émission PL, (b) positions du pic de PL en fonction de la viscosité dynamique des LNPs. L'énergie d'excitation est de 3.94 eV (315 nm).

Figure 4.14: Spectres d'émission de PL des NPs de en fonction de la température dans l'octadécène, S2, S3 et le squalane (c = 1mg/ml). L'énergie d'excitation est de 3.94 eV (315 nm).

Figure 4.15: (a) Dépendance en température de la position du pic de PL des NPs de dans l'octadécène (courbe noire), S2 (courbe rouge), S3 (courbe verte), squalane (courbe bleue) et du gap du Si massif calculé selon le modèle de Varshni (courbe rose) dans la gamme de température de 303 à 383K. (b) Valeur du red-shift dans les quatre LNPs.

Figure 4.16: (a) Viscosité dynamique du squalane et de l'octadecène en fonction de la température, (b) Position du pic PL des NPs de Si dans l'octadecène et le squalane en fonction de la température

Figure 4.17: Effets de la température et de la viscosité sur la position du pic de PL.

Figure 4.18: (a) Décroissance temporelle de l'émission des NPs de dans le squalane en fonction de la température, (b) Valeurs de la durée de vie dans les NPs de Si en fonction de la température à des énergies d'émission différentes.

Figure 4.19: Image MET de NPs de Si passivées par des chaines alkyles. En haut à gauche histogramme de la distribution en taille correspondante.

Figure 4.20: DLS de la suspension des NPs de Si-butyl dans l'EtOH.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Figure 4.21: Spectres d'émission PL des NPs de Si-butyl à différentes énergies d'excitation (a) dans l'EtOH, (b) dans l'octadecène et (c) dans le squalane.

Figure 4.22: Variation de l'intensité d'émission de PL des NPs Si-butyl en fonction de l'énergie d'excitation

Figure 4.23: Spectres d'extinction des NPs de Si-butyl dans l'EtOH, dans l'octadecène et dans le squalane.

Figure 4.24: Fit gaussien à deux composantes (1 et 2) utilisé pour l'analyse des spectres d'émission PL des NPs Si-butyl.

Figure 4.25: Positions des pics PL dans l'EtOH, l'octadecène et dans le squalane en fonction des énergies d'excitation, (a) pic 1 et (b) pic 2.

Figure 4.26: Décroissance de l'émission des NPs de Si-butyl dans l'octadecène, énergie de détection = 2.95 eV, T = 293K

Figure 4.27: Durée de vie des excitons dans les NPs de Si-butyl dans l'EtOH, l'octadécène et le squalane en fonction de l'énergie de détection (T = 293 K).

Figure 4.28: Spectres d'émission des NPs de Si-butyl dispersées (a) dans l'octadécène et (b) dans le squalane à des températures différentes.

Figure 4.29: Variation de l'intensité intégrée des pics 1 et 2 en fonction de la température dans l'octadecène (a) et le squalane (b).

Figure 4.30: Position des pics d'émission de PL des NPs de Si-butyl en fonction de la température (a) dans l'octadécène et (b) dans le squalane.

Figure 4.31: Les phases de silicium en fonction de la température et de la pression

Figure 4.32: Variation de la durée de vie des NPs de Si-butyl en fonction de la température (a) dans l'octadécène et (b) dans le squalane.

Figure 4.33: Sensibilité thermique de la durée de vie des NPs de Si-butyl dans l'octadécène et le squalane

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

INTRODUCTION GENERALE

Le travail de thèse présenté s'inscrit dans un projet plus vaste consistant à mesurer localement les champs de pression et de température rencontrés dans les films lubrifiants confinés dans les mécanismes fortement chargés (engrenages, roulements...) [A]. Les dimensions caractéristiques de ces films lubrifiants sont de l'ordre de 0.1 à 1 mm² dans le plan tangent aux surfaces et inférieure au micron pour leur épaisseur (figure 0.1).

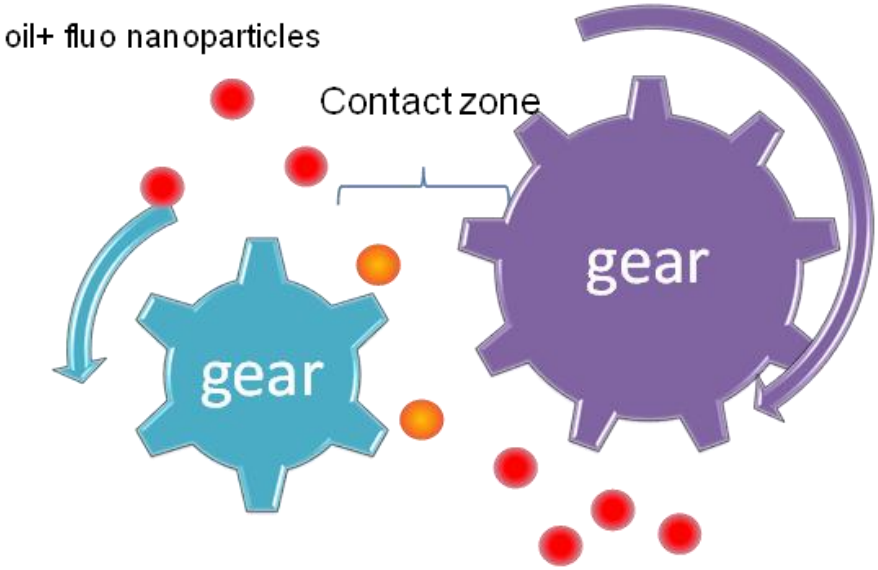


Figure 0.1 Shéma de principe de la mesure localisée de pression et température par des nanoparticules (NPs) pour application en rhéologie des films lubrifiants.

Les grandeurs de température (T) et pression (P) sont les paramètres clés régissant les phénomènes de dissipation et de transfert dans ces interfaces confinées susceptibles d'être soumis à des forts gradients.

Le frottement à l'interface génère un échauffement par cisaillement du lubrifiant pouvant atteindre un maximum de l'ordre de 100 °C à 120 °C. Quant à la pression maximum due à l'écoulement du fluide entrainé par le mouvement des solides, elle peut localement aller jusqu'à 1-2 GPa. Le cahier de charge typique pour les plages de mesure de la température et de la pression se situera donc respectivement entre 20 et 120 °C et entre la pression atmosphérique et 1-2 GPa.

Il s'agit là d'un problème important de tribologie où il est nécessaire d'accéder in situ et avec la meilleure résolution possible aux conditions thermodynamiques et mécaniques locales qui de plus sont couplées en particulier par la modification importante du comportement rhéologique du fluide.

A ce jour, la seule technique pour accéder à T dans un film lubrifiant est la mesure de l'émissivité infrarouge (IR) [1] mais ses limitations sont très importantes: nécessité d'une

[A] Projet Institut Carnot I@L (2011-2014) NANOFLUO (Partenaires : LaMCoS et INL) : Nanosondes fluorescentes pour l'exploration des pressions et des températures dans les films lubrifiants.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

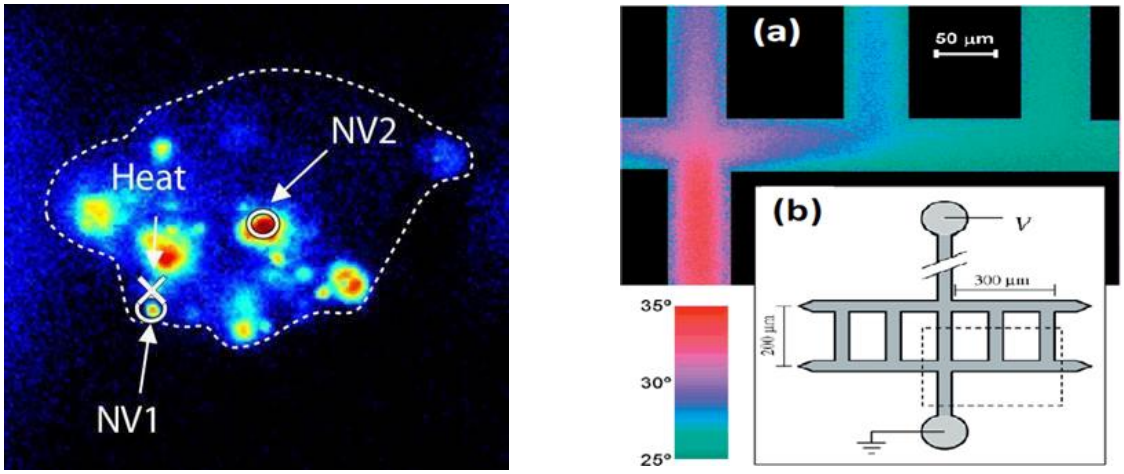
procédure expérimentale très complexe et délicate et résolution spatiale et sensibilité médiocres.

La mesure de P s'avère tout aussi délicate et difficile. Le laboratoire LaMCoS a mis au point une technique basée sur la spectrométrie Raman possédant une bonne résolution spatiale mais nécessitant l'utilisation de fluides spéciaux et des temps d'acquisition des spectres très longs [2, 3].

Il s'agit donc d'un problème de nanothermomètrie (Nth) et de mesure de P très localement qui n'est pas résolu puisque n'ayant pas fait l'objet de solution avérée dans le domaine d'application visé.

Le domaine de la Nth, i.e de la connaissance de la température locale d'un système avec une résolution spatiale sub micrométrique, est un secteur de recherche en très forte évolution en raison des besoins émergents dans différents domaines comme la micro-nanoélectronique, la biologie, la photonique intégrée et les micro-nanosystèmes [4-7].

La figure 0.2 illustre deux applications de la Nth dans les domaines de la biologie [8] et des micro-nanosystèmes [9].



(a) (b)

Figure 0.2 Deux illustrations d'applications de la nanothermomètrie (a) en biologie: une "carte de température" des cellules individuelles fournie par des nanocristaux de diamant [8], (b) dans le secteur des micro-nanosystèmes: (a) image codée par des couleurs thermique d'un circuit microfluidique multi-ramifié, (b) représentation schématique montrant un plan de circuit multi-ramifié [9].

Nous ne détaillons pas ici toutes les techniques de Nth et renvoyons le lecteur à différents articles de revue récents sur le sujet [5-7]. Signalons simplement que les techniques de la Nth sont classées en trois groupes principaux :

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

1. Electrique : la mesure de T est obtenue à partir de la variation d'une résistance, tension, conductivité ou capacité d'une sonde [4].

2. Mécanique : une cantilever bi-matière joue le rôle de micro-thermocouple dans un AFM.

3. Optique : une grande variété de techniques ont été développées basées sur les mesures de réflectance, de microscopie Raman, de thermométrie I.R ou de luminescence.

Nous détaillons ici seulement la Nth par luminescence (LNth) qui est la méthode que nous avons choisie.

Dans ce cas, les propriétés des photons émis par la sonde de T dépendent des propriétés des états électroniques impliqués dans l'émission des photons qui, à leur tour, dépendent de la température locale. La LNth exploite donc les relations entre la température et les propriétés de luminescence. Différents paramètres peuvent être analysés: l'intensité émise et en particulier des rapports d'intensités entre raies, la forme et la largeur des spectres, la position spectrale, la polarisation et la durée de vie.

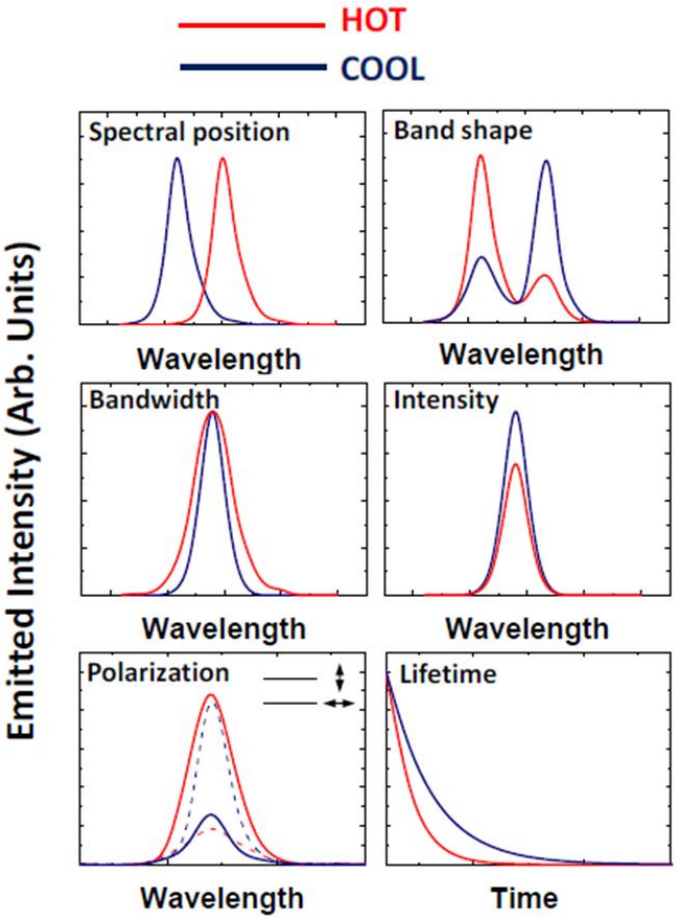


Figure 0.3 Représentation schématique des effets possibles provoqués par une augmentation de la température sur la luminescence. Les spectres rouges correspondent à des températures plus élevées [6].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

La figure 0.3 montre qualitativement l'évolution de ces grandeurs par suite d'une augmentation de la température [6].

Les sondes possibles pour la LNth utilisées dans la littérature sont alors [5-7] : a) les nanocristaux (NCs) de semi-conducteurs, b) les colorants organiques, c) les ions de terre rare, généralement sous la forme de nanocristaux isolants dopés, d) les nanogels et e) les polymères.

Nous avons choisi les NCs ou nanoparticules (NPs) de semi-conducteurs pour mesurer in situ localement et simultanément T et P dans le film lubrifiant. En effet les caractéristiques de l'émission de fluorescence de telles sondes sont tributaires :

* de T qui, du fait de la dilatation thermique des matériaux, agit sur leur gap effectif.

* de P qui, du fait des lois de l'élasticité de ces solides, agit également sur leur gap effectif.

De plus ces nanosondes optiques possèdent généralement une bonne photostabilité, un rendement quantique de luminescence élevé et une émission (absorption) accordable avec la taille des NPs par suite des effets dus au confinement quantique [10, 11].

La plupart des études réalisées jusqu'à présent ont utilisé des NCs de la famille II-VI [6, 7, 12, 13]. Ces NCs présentent principalement les avantages suivants: un fort rendement quantique, une faible dispersion en taille (< 10%) donnant une faible largeur de raie de fluorescence (<30nm), une émission dans le visible. Toutefois ces matériaux sont relativement toxiques (présence de Cd, Pb...), leurs éléments de base sont rares (Te en particulier) et ils présentent souvent une perte d'efficacité de fluorescence en solution lors d'une utilisation prolongée en particulier dans des environnements hostiles.

Nous nous sommes donc fixés comme objectif d'explorer pour la première fois les propriétés des NCs (NPs) à base de semi-conducteurs IV-IV, le silicium (Si) et le carbure de silicium (SiC), comme sondes nano-thermométriques dans les films lubrifiants. Les raisons du choix de ce type de matériaux ont été :

1. un développement récent très important des NPs de Si, de leurs méthodes d'élaboration et de leurs nombreuses applications depuis le photovoltaïque jusqu'à la biologie [14].

2. l'obtention des solutions colloïdales présentant un fort rendement quantique avec des NPs de Si émettant dans le visible en fonction de leur taille ainsi qu'une bonne photostabilité permettant l'étude sous des conditions extrêmes de température et de pression [15-18];

3. leur robustesse aux conditions contraignantes de pression et température (covalence de la liaison chimique);

4. leur non toxicité;

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

5. leur bas coût de production en particulier à partir de méthodes d'anodisation électrochimique et/ou attaque chimique (Si et SiC poreux);

6. leur abondance naturelle (environ 28% de l'écorce terrestre en est constituée).

Les différentes phases de mon travail de thèse ont alors été les suivantes :

1. La réalisation de NPs de Si et SiC, dont la taille maximale devait rester bien inférieure à l'épaisseur minimale du film lubrifiant - un diamètre inférieur à 20 nm semblant une borne raisonnable- et dont la répartition en taille n'était pas trop large.

2. La fonctionnalisation de la surface des NPs de Si et de SiC permettant une bonne dispersion et l'obtention de solutions colloïdales stables dans les fluides porteurs de type hydrocarbures qui sont des liquides non polaires (LNPs). Jusqu'à présent la plupart des études de solutions colloïdales de NPs de Si et SiC ont été menées dans des milieux à forte polarité (eau, solvants). A notre connaissance, aucun résultat n'avait été publié au moment du démarrage de nos travaux sur les milieux à base d'hydrocarbures tels que les lubrifiants. Le SiC présente des propriétés hydrophiles permettant aux NPs de franchir facilement la barrière cytoplasmique des cellules [19, 20] alors que le Si est généralement hydrophobe en particulier avec les techniques d'élaboration que nous utilisons, de par les liaisons Si-H de la surface obtenue. En présence d'hydrocarbures, un comportement inverse est attendu. L'enrobage par une couche de surfactants organiques sera nécessaire pour la dispersion de ces NPs dans les lubrifiants. L'influence de cette couche de ligands sur les propriétés intrinsèques de luminescence des NPs devra être également explorée.

3. L'évaluation de la sensibilité thermique de ces NPs par mesures du décalage en énergie et/ou de la durée de vie en fonction de T et la comparaison par rapport aux résultats publiés sur les NPs II-VI.

Ces points constituent autant de challenges scientifiques et/ou techniques à relever qui ne nous ont pas permis d'aborder, dans ce travail, l'évaluation des propriétés de ces NPs en fonction de la pression par manque de temps.

Le manuscrit est composé de quatre parties. Le **CHAPITRE 1** présente l'état de l'art des principales techniques de synthèse et de fonctionnalisation des nanostructures de Si et de SiC. Nous insisterons sur les techniques d'anodisation électrochimique et d'attaque chimique que nous avons utilisées. Nous verrons que les méthodes de synthèse et la fonctionnalisation ont un effet direct très important sur les propriétés optoélectroniques des NPs. Nous traiterons des principaux mécanismes responsables de l'émission de lumière dans les NPs de Si et de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

SiC. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous présenterons les différents champs d'applications de ces deux types de NPs.

Les appareillages d'élaboration et toutes les techniques de caractérisation des NPs (MET, DLS, RAMAN, durée de vie, AO, FTIR, PL) utilisés dans ce travail seront présentés dans le **CHAPITRE 2**.

Le **CHAPITRE 3** est consacré à l'étude des nanostructures de SiC. Dans une première partie, l'élaboration et les propriétés des NPs à base de SiC-3C obtenues par anodisation électrochimique seront détaillées. Une étude approfondie (FTIR, RAMAN et MET) à partir du surnageant et du précipité de la dernière centrifugation montrera la nature chimique exacte des NPs finales et toute la difficulté d'obtention de NPs de SiC dans le surnageant. Les effets de la fonctionnalisation de la chimie de surface, de la concentration des suspensions colloïdales et de la température sur la photoluminescence de ces NPs seront exposés à la fin de cette première partie. Dans la deuxième partie de ce chapitre, la méthode de synthèse des NPs de SiC-3C par attaque chimique sera détaillée ainsi que l'étude de leurs propriétés par analyse MET, DLS et PL à la température ambiante. La dépendance de la photoluminescence de ces NPs en fonction de la température sera finalement analysée.

Le **CHAPITRE 4** sera dédié aux NPs de Si. Dans une première partie, nous présenterons les NPs de Si obtenues par anodisation électrochimique et leur fonctionnalisation de surface par deux méthodes différentes. L'étude de la répartition en taille par MET (avant la fonctionnalisation) et par DLS (après la fonctionnalisation) sera détaillée. Les effets de la concentration des solutions colloïdales en NPs, de la viscosité des liquides non polaires utilisés et de la température sur les propriétés photophysiques des NPs seront exposés. Nous mettrons en évidence un transfert d'énergie de type FRET entre NPs de différentes tailles susceptible d'expliquer un fort décalage vers le rouge observé pour l'émission avec l'augmentation de température.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous présenterons les résultats sur les NPs de Si obtenues par voie humide, gracieusement fournies par K. Dohnalova du laboratoire Van der Wals and Zeman de l'université d'Amsterdam. Les influences du liquide non polaire de la suspension colloïdale et de la température sur leurs propriétés photophysiques seront plus particulièrement détaillées.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Bibliographie

[1] KANETA M., NISHIKAWA H., OKABAYASHI S., et al Non-Newtonian Response of EHL Film Temperature, ASME/STLE 2007 International Joint Tribology Conference, San Diego, 2007, pp. 175-177, doi:10.1115/IJTC2007-44219.

[2] JUBAULT I., MANSOT J.L., VERGNE P. et al. In-situ Pressure Measurements Using Raman Microspectroscopy in a Rolling Elastohydrodynamic Contact, J. Tribol. 2001, vol.124 (1), pp. 114-120.

[3] YAGI K., VERGNE P., NAKAHARA T. In situ Pressure Measurements in Dimpled Elastohydrodynamic Sliding Contacts by Raman Microspectroscopy, Tribology International, 2009, vol. 42, pp. 724-730.

[4] CHILDS P.R.N., GREENWOOD J.R., LONG C. A., Review of temperature measurement, Review of Scientific Instruments, 2000, vol 71, 2959-2978.

[5] WANG X. D., WOLFBEIS O. S. and MEIER R. J. Luminescent probes and sensors for temperature. Chem. Soc. Rev. 2013. vol. 42(19), pp. 7834–7869.

[6] JAQUE D., VETRONE F., Luminescence nanothermometry. Nanoscale. 2012, vol 4, 4301-26.

[7] BRITES C.D.S., LIMA P.P., SILVA N.J.O. et al .Thermometry at the nanoscale, Nanoscale, 2012, vol. 4,pp. 4799-4829

[8] CASTELVECCHI D., Nanothermometer takes the temperature of living cells, Quantum effects in tiny diamond crystals can map millikelvin fluctuations. doi:10.1038/nature.2013.13473

[9] ROSS D., GAITAN. M., LOCASCIO L. E., Temperature measurement in microfluidic systems using a temperature-dependent fluorescent dye, Analytical Chemistry, 2001, vol 73, 4117-23.

[10] BRUS L. Electronic Wave Functions in Semiconductor Clusters: Experiment and Theory. Journal of Physical Chemistry, 1986, vol. 90, p.2555–2560.

[11] MURRAY C.B., KAGAN C.R., BAWENDI M. G. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies, Annu. Rev. Mat. Sci. 2000, vol. 30, pp. 545-610.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[12] MAESTRO L.M., JACINTO C., SILVA U.R. et al. CdTe Quantum Dots as Nanothermometers: Towards Highly Sensitive Thermal Imaging, Small, 2011, vol. 7, pp. 1774-1778.

[13] GONZALEZ P.H., Martínez M.L., MARTIN I. R. et al., High sensitivity Fluorescence Lifetime Thermal sensing based on CdTe Quantum Dots, Small, 2012, vol. 8, p. 2652.

[14] MANGOLINI L. Synthesis, properties, and applications of silicon nanocrystals, J. Vac. Sci. Tec. B, 2013, vol. 31 (2), p. 020801.

[15] MASTRONARDI M.L., HENNRICH F., HENDERSON E.J. et al. Preparation of Monodisperse Silicon Nanocrystals Using Density Gradient Ultracentrifugation, J. Am. Chem. Soc., 2011, vol. 133 (31), pp. 11928–11931.

[16] MASTRONARDI M.L., FLAIG F.M., FAULKNER D. et al. Size-Dependent Absolute Quantum Yields for Size-Separated Colloidally-Stable Silicon Nanocrystals, Nano Lett., 2012, vol. 12 (1), pp. 337–342.

[17] JURBERGS D., ROGOJINA, MANGOLINI L. et al. Silicon nanocrystals with ensemble quantum yields exceeding 60%. Appl. phys. letters 2006, vol. 88 (23), pp. 233116-233119.

[18] GUPTA A., SWIHART M.T., PELANT I. Luminescent Colloidal Dispersion of Silicon Quantum Dots from Microwave Plasma Synthesis: Exploring the Photoluminescence Behavior Across the Visible Spectrum Adv. Funct. Mat. 2009, vol. 19(5), pp. 696-703.

[19] BOTSOA J. Synthèse de nanostructures de carbure de silicium et étude de leurs propriétés optiques. Lyon: INSA de Lyon, 2008, 146 p.

[20] ZAKHARKO Y. Initial and Plasmon-Enhanced Optical Properties of Nanostructured Silicon Carbide, physique. Lyon, INSA de Lyon, 2012, 165 p.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

1 SUSPENSIONS COLLOIDALES DES NANOPARTICULES DE SILICIUM ET DE CARBURE DE SILICIUM : ETAT DE L'ART

1.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons exposer certaines techniques de synthèse de nanoparticules (NPs) de silicium (Si) et de carbure de silicium (SiC-3C). En effet, bien qu'il existe beaucoup de méthodes de synthèse (surtout pour le Si), nous ne présenterons ici que les techniques qui permettent d'obtenir des NPs en suspension colloïdale. Nous allons voir par la suite que des méthodes de synthèse différentes ont un effet direct sur les propriétés optoélectroniques de ces NPs. Ces matériaux semi-conducteurs de gap indirect sont largement utilisés, à l'état massif, pour la microélectronique et l'électronique de puissance. Nous allons montrer ensuite que la nanostructuration de ces matériaux va générer de nouvelles propriétés optoélectroniques remarquables, principalement basées sur l'émission de lumière. Nous traiterons donc les principaux mécanismes responsables de l'émission de lumière dans les nanostructures de Si et de SiC-3C. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous montrerons que les propriétés exceptionnelles des nanostructures de Si et de SiC-3C ouvrent la voie à des champs d'applications tels que le domaine du photovoltaïque et de l'imagerie médicale.

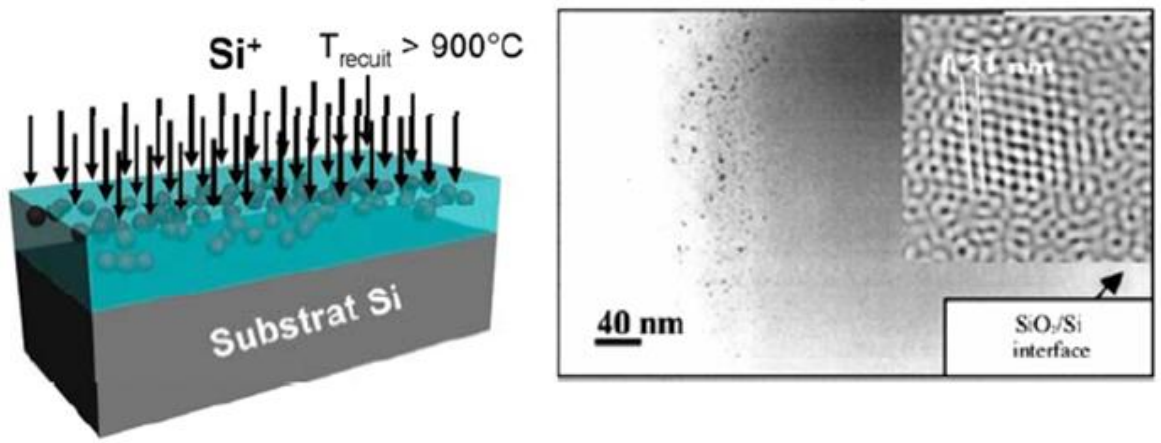
1.2 Méthodes de synthèse des nanoparticules de Si et de SiC-3C

Différentes méthodes ont vu le jour pour obtenir des NPs de Si et de SiC-3C. Parmi celles-ci on peut citer par exemple : l'implantation ionique, l'ablation laser, la thermolyse et la pyrolyse laser, la synthèse par attaque chimique et la méthode d'anodisation électrochimique. Nous allons par la suite donner un bref descriptif de ces méthodes.

1.2.1 Implantation ionique

Un schéma illustratif du processus d'obtention des NPs de Si par implantation ionique est présenté sur la figure 1.1 ainsi qu'une image obtenue par microscopie électronique à haute résolution (HRTEM) d'un nanocristal dans une couche SiO_2 de 40 nm d'épaisseur.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés



(a) (b)

Figure 1.1 (a) Schéma du processus de fabrication de nanostructures de Si par implantation ionique [21]. (b) Image MET haute résolution d'un nanocristal obtenu par implantation, d'après Garrido et al [22].

Le processus commence par une implantation d'ions Si^+ réalisée dans une couche de SiO_2 préalablement déposée ou élaborée thermiquement sur un substrat Si, suivie par un recuit à des températures supérieures à 900°C et des temps de recuit supérieurs à 100 minutes [22]. Cette phase de recuit assure en même temps une bonne démixtion des phases du système Si/SiO_2 et la passivation des défauts créés dans la matrice lors de l'implantation. La technique permet ainsi de placer un certain nombre d'ions à une profondeur donnée et avec une distribution contrôlée par la simple modification de la dose et de l'énergie d'accélération des ions implantés.

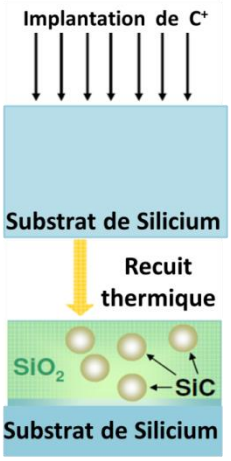


Figure 1.2 Représentation schématique de l'implantation ionique de SiC-3C

La même approche a été appliquée pour la synthèse des nanoparticules de SiC-3C. Par exemple, des NPs de SiC-3C ont été formées par implantation de carbone dans un substrat de Si à 35 keV avec des doses différentes, suivi par un recuit à 1200°C pendant 30 minutes dans

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

une atmosphère argon [23]. Une oxidation thermique sèche des échantillons à 1050°C pendant 3 heures a été réalisée pour obtenir des NPs de SiC-3C enrobées dans une couche de SiO_2 (figure1.2). Ce processus est rendu possible par la faible cinétique d'oxydation du SiC par rapport au Si.

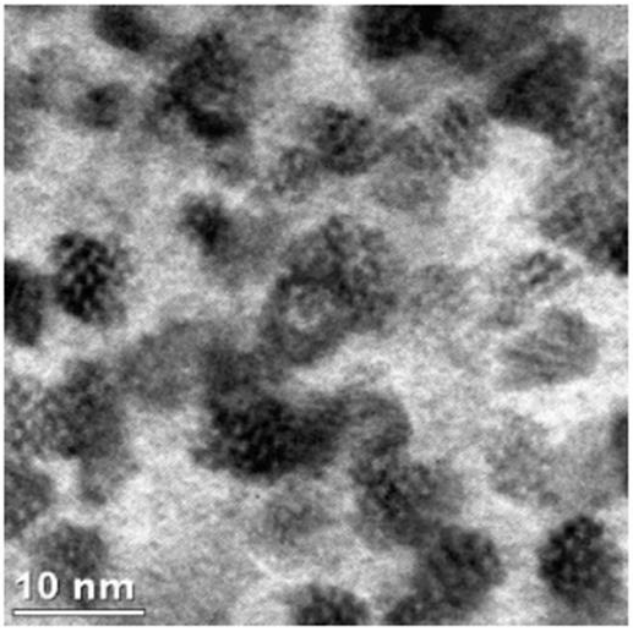


Figure 1.3 Image HRTEM montrant une densité élevée de précipités de SiC-3C obtenue par implantation ionique [24].

Une synthèse in situ par faisceau d'ions Si^+ et C^+ dans le silicium à 450°C a également été utilisé pour former des précipités de SiC de taille nanométrique de diamètre d = 4 à 5 nm [24]. La précipitation de SiC au cours de la synthèse à double faisceau se trouve dépendante de l'énergie des ions du second faisceau et du mode d'implantation, simultanée ou séquentielle. Le faisceau supplémentaire d'ions Si^+ peut stimuler ou retarder la formation de précipité de SiC-3C. Pour les conditions d'implantation appropriées, la synthèse bi-faisceaux simultanés peut améliorer la formation in situ du SiC-3C par rapport à la synthèse à un seul faisceau. Une grande densité de SiC-3C précipité avec une meilleure qualité cristalline a été observée, alors que leur taille n'a pas été modifiée (figure 1.3). Il faut aussi noter que la co-implantation de Si et de C dans SiO_2 suivie d'un recuit n'a pas pu conduire à la formation des NPs de SiC-3C, malgré l'obtention de bandes d'émission de photoluminescence (PL) caractéristiques du SiC-3C dans le bleu [25].

Le principal avantage de l'implantation ionique est la haute stabilité thermique et chimique des nanostructures obtenues, puisqu'elles sont entourées par une matrice passivante hôte. Toutefois, si on souhaite obtenir des nanoparticules libres pour les disperser dans une suspension, il est alors nécessaire de dissoudre la matrice hôte de SiO_2 par attaque chimique dans l'acide fluorhydrique. Les techniques présentées dans la suite, permettent d'obtenir de façon plus directe des suspensions de NPs.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

1.2.2 Ablation laser

Un schéma classique d'une chambre de dépôt par cette technique est illustré sur la figure 1.4.

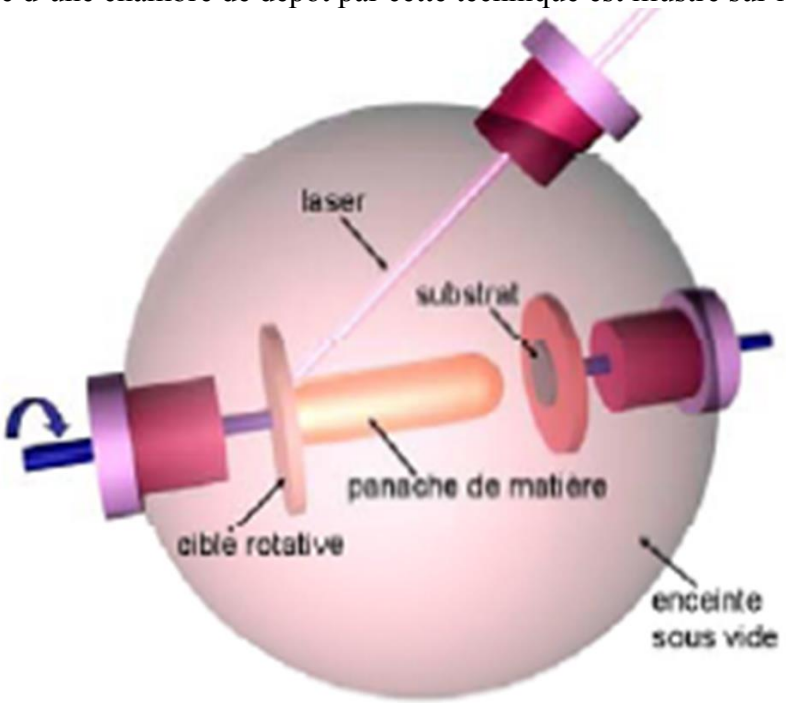


Figure 1.4 Schéma de principe de l'ablation laser [21]

Le procédé commence par la focalisation du spot laser avec une inclinaison donnée sur une cible rotative, ensuite le dépôt est collecté sur un substrat placé préalablement soit de façon perpendiculaire à la cible (géométrie hors-axe) soit face à elle (géométrie sur l'axe) avec une distance typique de 30 mm. Finalement, la durée du dépôt est contrôlée par le nombre d'impulsions du laser.

Dans le cadre de cette thèse, il est intéressant de passer brièvement en revue les travaux utilisant cette technique pour la synthèse des NPs de Si. La première étude de synthèse des nanostructures de Si par ablation laser a été réalisée en 1991 par Okada et Iajima [26]. Les particules préparées étaient presque sphériques, de diamètre allant d'environ 20 à 500 nm et constituées d'une phase cristalline. Les surfaces étaient oxydées avec des couches minces d'oxyde amorphe de 1 à 2 nm. L'ablation a été réalisée en utilisant un substrat de silicium en tant que cible dans une atmosphère d'argon ou d'oxygène sans donner d'informations sur l'émission PL de ces particules. Plus tard en 1994, par une modification de cette approche, Werwa et al [27] ont produit des NPs de Si de taille 2-3 nm avec une émission dans le rouge. Enfin, en 2000, Patrone et al. [28] ont réalisé des nanoparticules de tailles variant de 1 à 5 nm et montrant une émission s'étalant selon la taille du proche UV au proche IR. Leurs observations, en accord avec une hypothèse d'émission gouvernée par les effets de confinement quantique, leurs a permis d'extraire une loi de variation de l'énergie d'émission en fonction de la taille en puissance -1.34, très proche des valeurs déterminées théoriquement (-1.39 par LCAO et -1.37 par méthode du pseudo-potentiel [29, 30]).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Non seulement, l'ablation laser dans un environnement gazeux a été étudiée, mais également, à ce jour, l'ablation laser d'une cible solide dans un milieu liquide a été largement utilisée pour la préparation de NPs de Si dans des colloïdes. Umezu et Senoo [31] ont effectué l'ablation laser pulsée d'une cible de silicium dans un milieu liquide pour préparer une solution colloïdale de silicium. Les énergies d'émission des photons dans les solutions colloïdales variaient en changeant les solvants de 2.9 à 3.5 eV pour des colloïdes préparés dans l'eau et l'hexane respectivement. Ce décalage vers le rouge pour un solvant polaire est dû à un effet d'alignement des molécules du solvant avec le dipôle du fluorophore (effet connu sous le nom de "solvent relaxation") [32]. Ceci montre la complexité accrue de l'interprétation des résultats de fluorescence pour les NPs en solution.

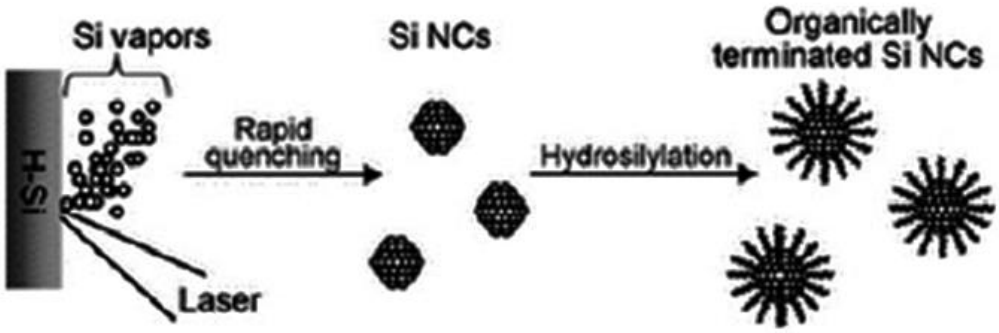


Figure 1.5 Schéma de principe de l'ablation laser en milieu liquide [33].

Il est également possible d'utiliser un réactif organique comme solvant pour l'ablation laser liquide afin de réaliser directement une passivation lors de la synthèse. Ainsi des NPs de Si avec une surface passivée par des chaines alkyles ont été préparées en une seule étape [33] (figure 1.5).

Cette technique a aussi été utilisée pour produire des NPs de SiC-3C. Une cible de SiC-3C et un substrat de dépôt en silicium ou en molybdène disponibles dans le commerce sont utilisés dans la fabrication des nanostructures de SiC-3C [34, 35].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

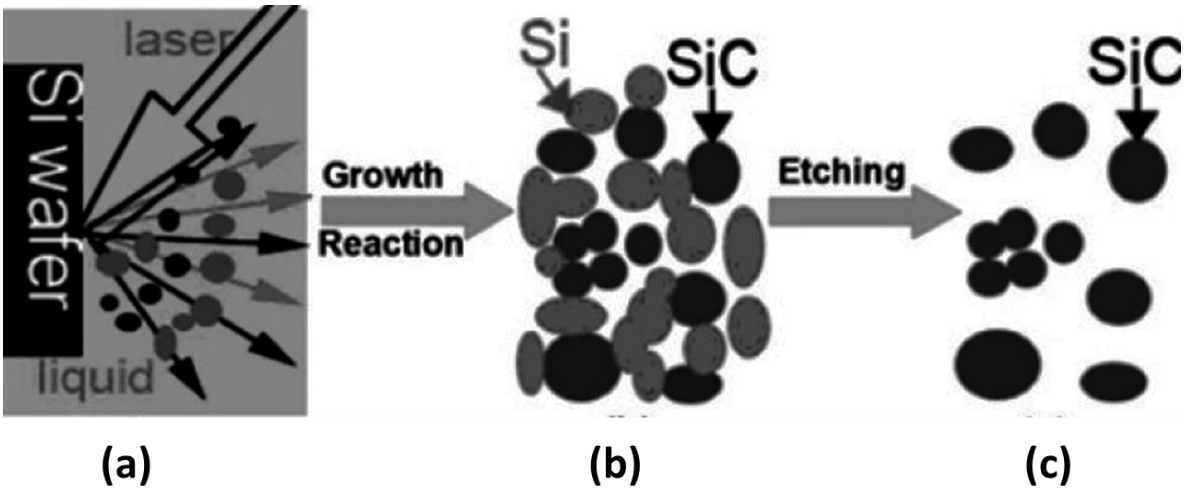


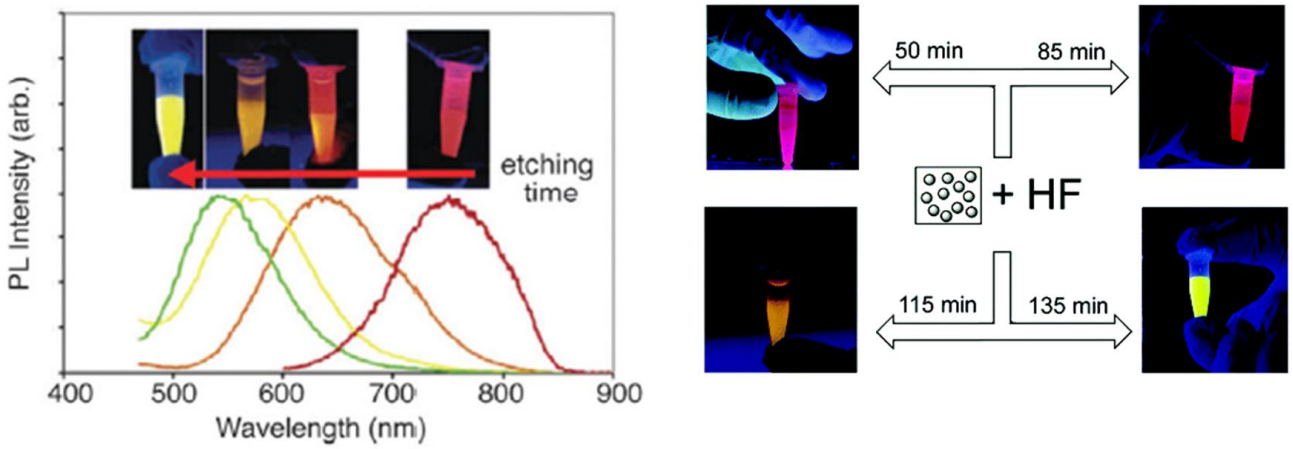
Figure 1.6 Illustration du processus de formation des NPs de SiC: (a) formation des clusters de Si (○) et présence d'atomes de carbone (•), (b) NPs de SiC-3C et de Si formées après un pulse laser et (c) seules les NPs de SiC-3C restent après une gravure avec une solution aqueuse HF-H_2O_2 [37].

Comme dans le cas du Si, l'ablation laser pour former des nanostructures de SiC-3C peut être réalisée dans une solution [36, 37]. Dans ce cas, un faisceau laser est focalisé sur un substrat de silicium immergé dans de l'éthanol, qui agit comme source de carbone. Le schéma de la procédure est donné dans la figure 1.6. Une attaque chimique supplémentaire a été mise en œuvre pour éliminer les NPs de Si. Cette technique permet la production de NPs de SiC-3C de quelques nanomètres de diamètre présentant, selon les conditions, des défauts de type faute d'empilement.

1.2.3 Thermolyse et Pyrolyse du silane

Dans ce processus, pour synthétiser des NPs de Si, une molécule contenant du silicium telle que le silane (SiH_4) ou une matrice de silicium sous-oxydée est dissociée et condensée pour obtenir les NPs de Si. Une modification de surface ultérieure est nécessaire pour obtenir des colloïdes de Si. Divers procédés sont suivis pour la dissociation et la condensation des molécules comme la décomposition thermique par laser CO_2, la thermolyse des polymères de dérivés sol-gel et le plasma micro-ondes. La décomposition thermique des molécules SiH_4 pour obtenir des monocristaux de silicium a d'abord été rapportée par Murthy et al [38]. Brus et al ont modifié cette méthode pour contrôler la taille des NPs de Si passivées par une couche d'oxyde ce qui a ensuite permis de mieux comprendre les propriétés optiques des nanostructures de silicium [39]. La thermolyse de Si sous-oxydée pour produire des colloïdes stables de NPs de Si a été développée par Soraru et al. [40] qui sont partis d'un précurseur sol-gel de triéthoxysilane.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés



(a) (b)

Figure 1.7 (a) Spectres de PL des solutions de NPs de Si obtenues par thermolyse et dispersées dans du pentane [41]. (b) Photos de l'émission des suspensions lors d'une excitation UV (365 nm) après différents temps de gravure [42].

Après un recuit sous atmosphère argon dans une plage de température de 1000-1200 °C, le produit final est composé d'un mélange silicium/silice. La libération des nanocristaux de silicium de la matrice de silice a été réalisée par une gravure HF [40]. Veinot et al. ont utilisé le précurseur moléculaire Hydrogen SilsesQuioxane (HSQ) pour la préparation d'un verre sol-gel lors d'un chauffage thermique réducteur dans une atmosphère inerte contenant 4% d'H_2. L'émission des NPs de Si couvre le spectre visible en fonction de leur taille (voir la figure 1.7 a et b [41, 42]).

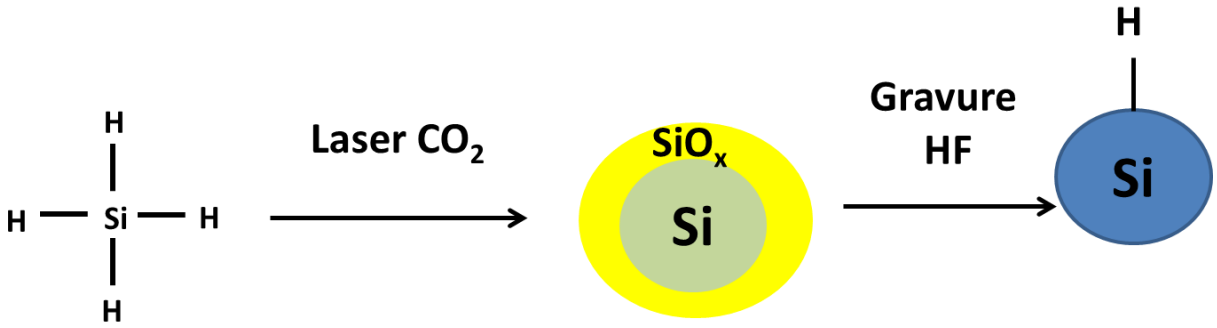


Figure 1.8 Principe de la synthèse de NPs de Si par pyrolyse du silane induite par un laser CO_2.

En 1979, Cannon et al ont utilisé un laser CO_2 pour décomposer le silane (voir la figure 1.8) [43], mais les particules obtenues n'ont pas montré d'émission PL. Swihart et al. [44] ont utilisé en 2003 la pyrolyse du silane induite par un laser CO_2 pour atteindre une production massive à des taux élevés (20- 200 mg /h) de NPs de Si avec des diamètres moyens plus petits que 5 nm. Les solutions colloïdales des NPs de Si ont été obtenues par passivation de surface. Un procédé de gravure HF-HNO_3 a suivi pour ajuster la taille des NPs et leur émission

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

correspondante. Le maximum d'émission des spectres PL variait de 500 à 800 nm par un contrôle soigné des conditions de gravure.

Plus tard, des NPs de Si ont été synthétisées par pyrolyse de SiH_4 dans un réacteur plasma micro-onde à des taux de production plus élevés (0,1-10 g/h). Le contrôle des paramètres de gravure du silicium dans le mélange HF-HNO_3 permet d'ajuster les longueurs d'onde d'émission des NPs finales. Kortshagen et al [45] ont rapporté la mise en œuvre d'un processus plasma non-thermique en une seule étape produisant des NPs de Si de diamètre allant de 2 à 8 nm. Le même groupe a développé en 2008 un système à double plasma pour combiner la synthèse des NPs de Si et la gravure afin de contrôler simultanément la taille et la fonctionnalisation de surface en phase gazeuse [46]. Dans un premier plasma les NPs sont synthétisées à partir du SiH_4. Ensuite un deuxième plasma à base de tetrafluorométhane (CF4) permet de faire la gravure et la passivation avec des atomes de carbone et des atomes de fluor. L'émission de ces NPs est observée sur tout le spectre visible [46].

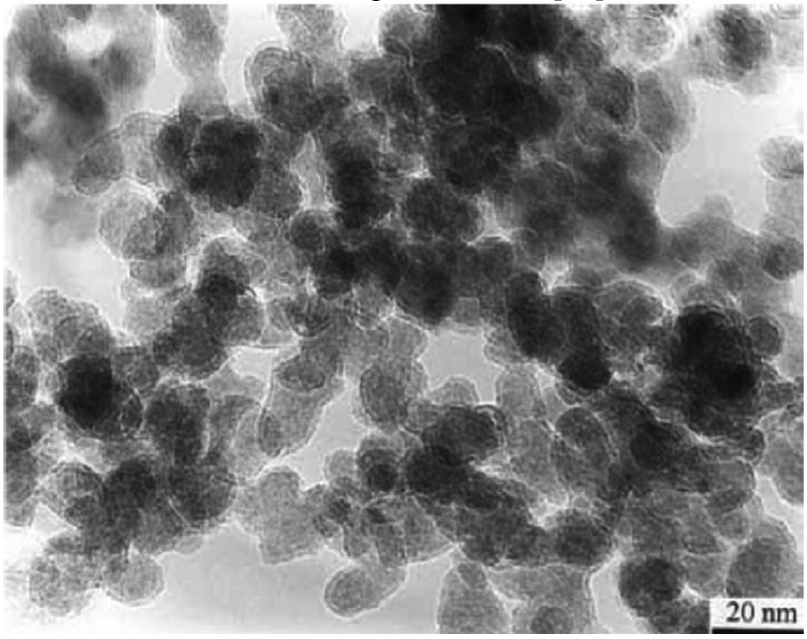


Figure 1.9 Image MET de la poudre de SiC-3C obtenue par pyrolyse laser montrant une légère agglomération des particules de 10 nm de diamètre [47].

Concernant le SiC-3C, des petites NPs ont été obtenues par pyrolyse laser CO_2 d'un mélange d'acétylène (C_2H_2) et de silane (SiH_4) [47]. La structure cristalline, la composition et la taille des NPs peuvent être contrôlées par le débit des gaz réactifs et par la puissance du laser. Quelle que soit la puissance du laser utilisée pour la synthèse, la taille moyenne des particules est très proche de 10 nm, comme on peut le voir sur la figure 1.9.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

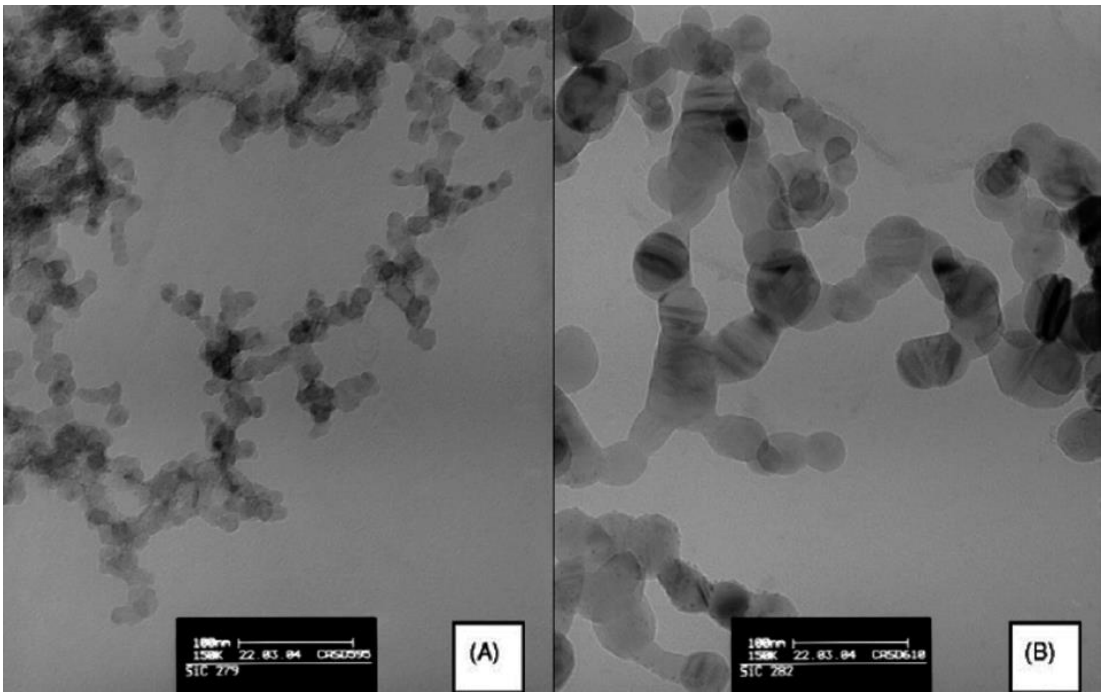


Figure 1.10 Images MET d'une nanopoudre de SiC-3C: (A) petits grains obtenus par une fente de 2 mm et (B) grains plus importants obtenus par une fente de 4 mm. L'échelle est de 100 nm pour les deux images (ligne blanche). [48].

Le contrôle de la croissance des particules de SiC-3C par pyrolyse laser peut être réalisé en jouant sur différents diamètres d'une fente d'entrée à travers laquelle le flux des précurseurs est introduit dans la chambre de réaction [48]. La comparaison de nanopoudre de SiC produites dans deux conditions de préparation est montrée dans la figure 1.10. On peut voir que l'élargissement de l'ouverture de la fente aboutit à la croissance en taille des particules.

1.2.4 Synthèse par attaque chimique

Dans cette approche de synthèse, le produit de départ est une poudre de particules de Si de taille pouvant varier entre des centaines des nanomètres et des centaines de micromètres. La poudre est mise en réaction avec un mélange d'acide fluorhydrique HF (40%) et d'acide nitrique HNO_3 (65%) avec des proportions volumiques 20 : 1 respectivement [49]. A la fin de la réaction, une couche poreuse se crée sur la surface de la poudre initiale. Un traitement aux ultrasons (US) permet de casser cette structure poreuse et d'obtenir des NPs de Si dispersées dans de l'eau et de taille prépondérante proche de 2 nm (figure 1.11). L'émission de PL se trouve dans la région UV-visible [49].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

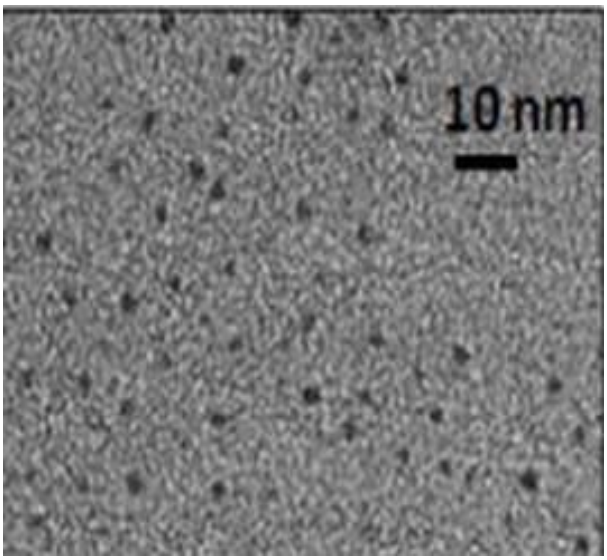


Figure 1.11 Image MET des NPs de Si obtenues par attaque chimique [49].

La même approche a été utilisée pour la synthèse des NPs de SiC-3C, avec comme produit de départ une poudre de SiC constituée de NPs de quelques micromètres [50, 51]. Le même mélange d'acide que pour l'attaque du Si est utilisé [HF (40%) et HNO_3 (65%)] mais en proportion volumique différente (1 : 3 respectivement). Les paramètres de la réaction comme la température, le temps de la réaction, la composition du mélange acide et le milieu de réaction ouvert ou fermé [51] peuvent influencer la taille et la quantité des NPs obtenues. Le processus de la réaction est décrit par les trois étapes suivantes [50]:

$$SiC + 2HNO_3 + 2H_2O \rightarrow 2HNO_2 + 4OH^- + SiC^{4+} \quad (a)$$

$$SiC^{4+} + 4OH^- \rightarrow SiO_2 + CO_2 + 2H_2 \quad (b)$$

$$SiO_2 + 6HF \rightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O \quad (c)$$

Dans le déroulement de la réaction ci-dessus, HNO_3 agit comme agent oxydant et le SiC-3C se dissout principalement pour former un réseau de nanostructures interconnectées. HF décape l'oxyde de silicium produit. La réaction globale est donc la suivante:

$$SiC + 2HNO_3 + 6HF \rightarrow H_2SiF_6 + 2HNO_2 + CO_2 + 2H_2$$

Les tailles des NPs de SiC-3C préparées par cette méthode après traitement aux ultrasons sont inférieures à 6,5 nm et ont une distribution centrée vers 3,6 nm (figure 1.12) [50].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

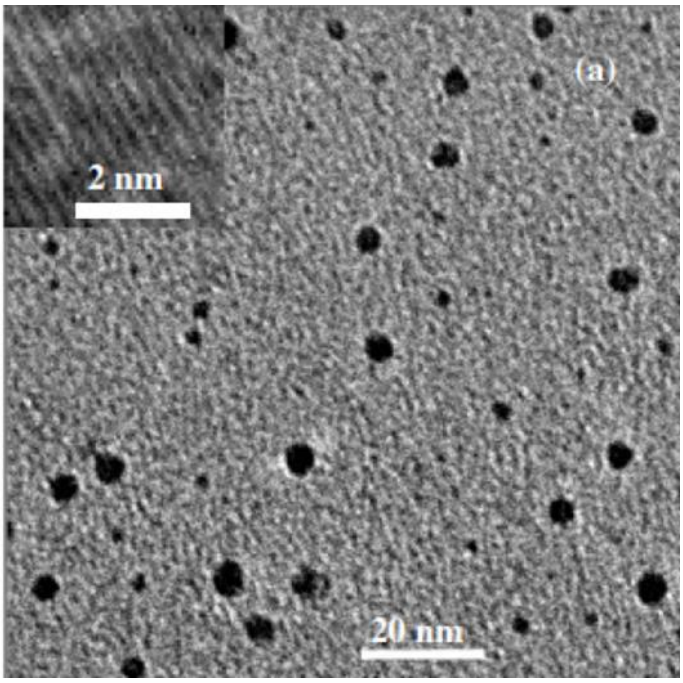


Figure 1.12 Image MET des NPs de SiC-3C préparées par attaque chimique [50].

Le point fort de cette technique est que l'on peut obtenir des masses importantes de nanoparticules en fonction de la quantité des réactifs de départ (mélange acide et poudre initiale), ce qui peut intéresser l'industrie des nanomatériaux. Mais c'est une technique relativement dangereuse en termes de sécurité car on dépasse les points d'ébullition de l'acide fluorhydrique et de l'acide nitrique.

1.2.5 Anodisation électrochimique

L'anodisation électrochimique est une méthode simple, efficace et non couteuse pour la production des nanostructures de silicium. Suivant le type de contact, deux types de cellule d'anodisation sont le plus souvent utilisés : une cellule avec contact électrolytique face arrière (cellule à deux contacts liquides) et une cellule avec contact métallique face arrière. Le matériau principal utilisé pour la réalisation des cellules d'anodisation est le téflon, inerte vis à vis de l'acide fluorhydrique.

Dans la configuration la plus simple de la cellule avec un contact métallique face arrière (figure1.13 (a)), le substrat silicium constitue l'anode, la cathode étant quant à elle constituée soit d'or, soit de platine immergée dans l'électrolyte. Une agitation de l'électrolyte sert à évacuer les bulles d'hydrogène formées lors de la réaction en surface du substrat de Si. Toute la surface exposée à l'électrolyte est anodisée.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

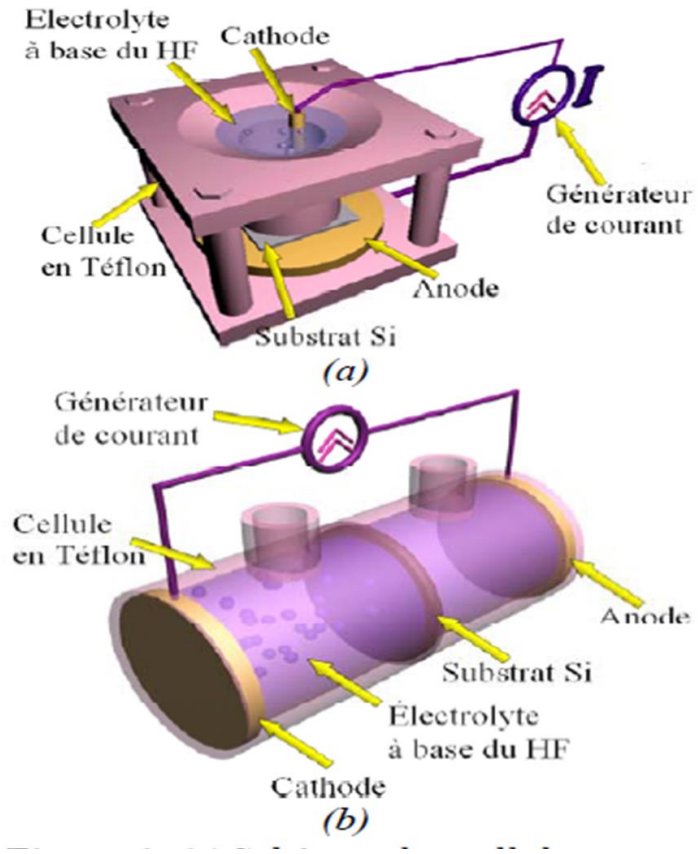


Figure 1.13 Schémas des cellules d'anodisation d'après [21] : (a) avec un contact sec face arrière, (b) à double contacts liquides.

Dans l'architecture à double bain (deux contacts liquides) présentée dans la figure 1.13 (b), le substrat de silicium est placé entre deux masques en Téflon définissant la surface de silicium mise en contact avec l'électrolyte. Deux électrodes en or enroulées en spires de diamètre extérieur identique à celui des surfaces exposées à l'électrolyte, permettent au courant de circuler à travers l'ensemble du système.

Selon les conditions de densité de courant et de concentration en acide, l'anodisation électrochimique du Si en milieu acide HF peut conduire, soit à la dissolution homogène du silicium (on parle alors d'électropolissage), soit à une dissolution localisée entrainant la formation de pores au sein du matériau. Nous invitons le lecteur à consulter la thèse de T. Nychyporuk qui détaille bien l'influence des différents paramètres expérimentaux (densité de courant, composition de l'électrolyte et durée d'anodisation) qui déterminent les caractéristiques du silicium poreux formé [21]. Ce dernier est composé de NPs interconnectées. Selon les paramètres de fabrication, la taille des NPs varie de quelques nanomètres jusqu'à quelques dizaines des nanomètres. Un traitement ultrason, suivi par une sélection en taille permet d'obtenir des NPs de Si de taille inférieure à 5 nm.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

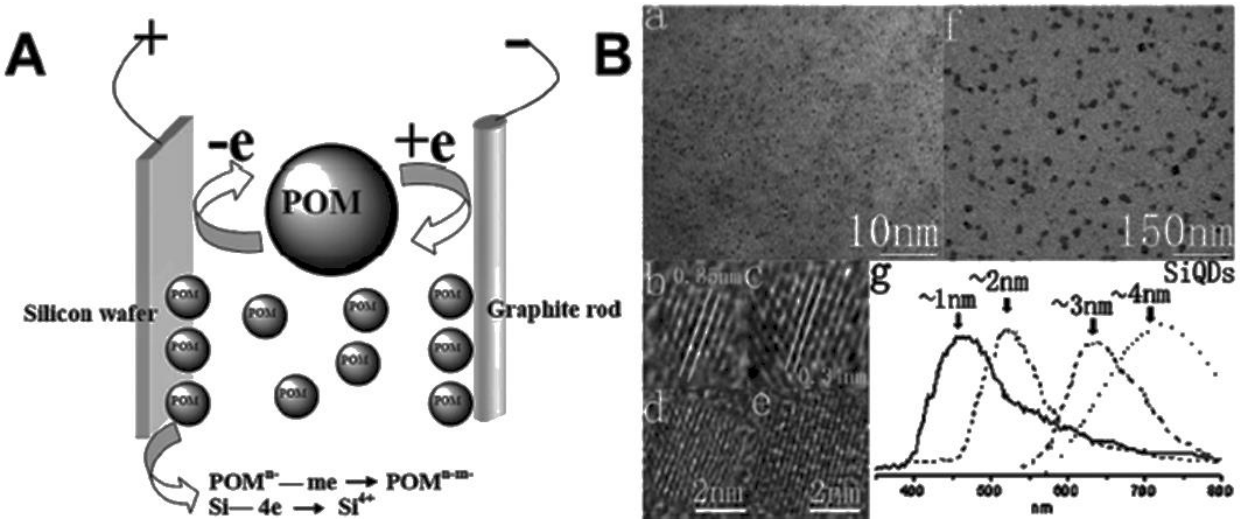


Figure 1.14 (A) Schéma de préparation de NPs de Si par attaque électrochimique. (B) image MET des NPs de Si de tailles proches de 1 nm; (b-e) images MET haute résolution de NPs de diamètre 1, 2, 3 et 4 nm respectivement; (f) image MET de NPs de taille 30nm et (g) spectres de fluorescence de NPs de différentes tailles [52].

Parmi les travaux les plus remarquables pour obtenir les NPs de Si par cette méthode d'anodisation électrochimique, on peut citer Kang et al. [52] qui ont fabriqué des NPs de Si passivées hydrogène en ajoutant du polyxométallate (POM) et H_2O_2 aux conditions conventionnelles. Comme le montre la figure 1.14, des densités de courant dans les plages 15-20, 8-12, 5-8 et 1-5 mA/cm² produisent des NPs dont la longueur d'onde d'émission est centrée vers 450, 520, 640 et 740 nm respectivement. Ceci indique que l'émission des NPs est dominée par l'effet de confinement quantique. Kang et al. suggèrent que le POM, qui possède une structure électronique unique, est le paramètre clé dans le contrôle en taille des NPs de Si.

On peut également citer les travaux de Serdiuk et al. [53] qui ont obtenu des NPs de Si par anodisation électrochimique d'un substrat de Si (100) dopé bore, dans un mélange 1:1 volumique d'HF (49%) et d'éthanol absolu. La densité de courant était de 55 mA/cm². Une couche nanoporeuse de 300 µm avec une porosité estimée à plus de 90% a été obtenue. Après plusieurs lavages à l'éthanol et son évaporation, la couche nanoporeuse est formée de micro-nanoparticules de Si interconnectées. Un broyage mécanique de cette couche nanoporeuse permet d'avoir des NPs individuelles que l'on disperse dans l'éthanol ou tout autre solvant. Une sélection en taille, en utilisant la méthode de la membrane mésoporeuse pour filtrer la solution de départ, permet de contrôler la taille des NPs. La figure 1.15 montre qu'avec cette méthode, on peut obtenir des NPs de Si de taille inférieure à 5 nm. L'anodisation électrochimique a été appliquée aussi pour la synthèse de suspensions colloïdales contenant des NPs de SiC-3C. Par exemple, Wu et al. [54] ont utilisé la gravure électrochimique d'un substrat SiC poly-cristallin dans un mélange 1: 2 volumique d'HF et d'éthanol absolu.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

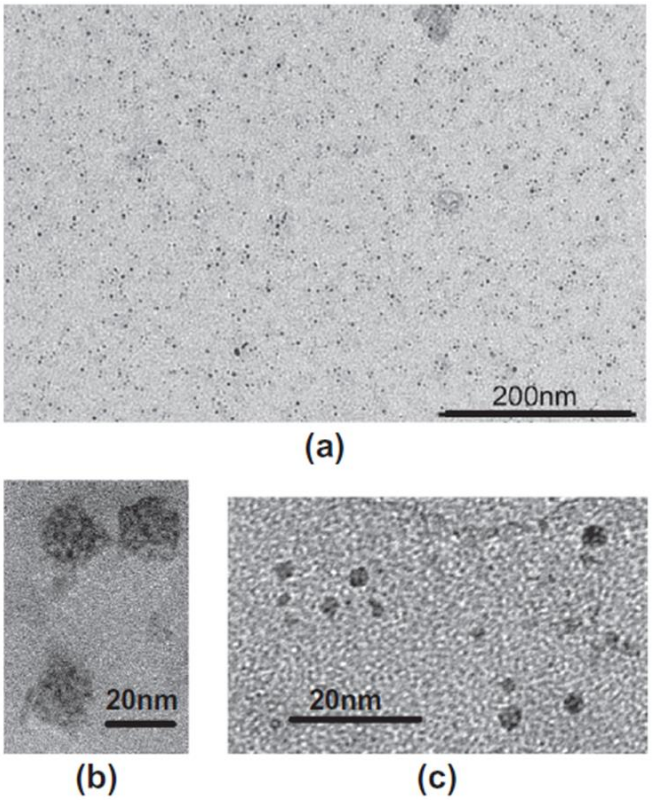


Figure 1.15 Images MET de nanopoudre de Si : (a) vue générale, (b) grosses nanoparticules poreuses, (c) petites NPs de Si denses de dimension inférieure à 5 nm [53].

Un éclairage supplémentaire avec une lampe halogène de 150 W à une distance de 15 cm permet de photogénérer des trous pour favoriser la réaction. Le temps d'anodisation était de 60 minutes et les densités de courant de gravure de 60 mA/cm². Le SiC poreux est ensuite transféré dans une solution d'eau (ou de toluène) dans un bain ultrason, qui dissocie la structure poreuse en NPs. Une mesure MET de quelques gouttes de la suspension colloïdale déposées sur une grille en graphite est montrée (figure 1.16 (a)).

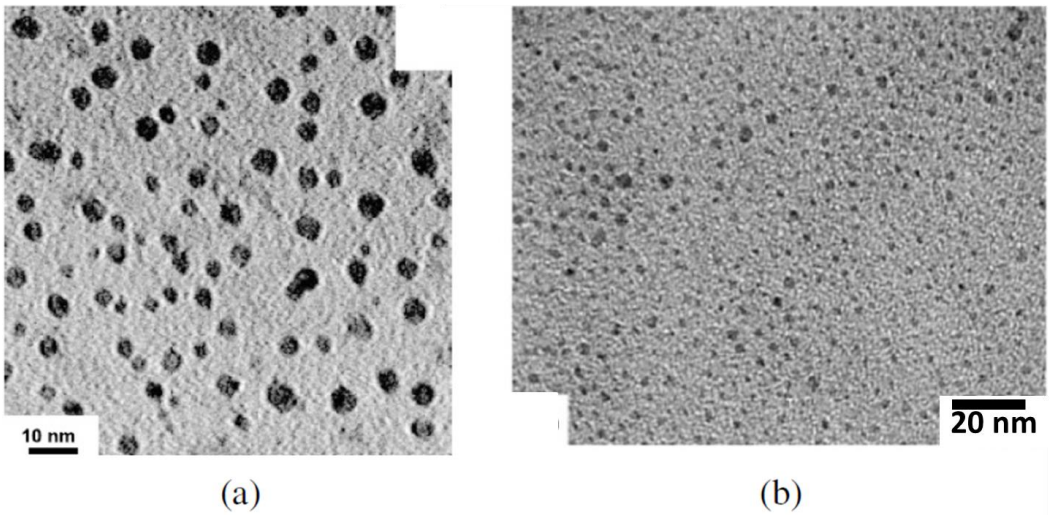


Figure 1.16 Images MET de : (a) nanopoudre de SiC-3C (figure 1a de [54]), et (b) suspension évaporée des NPs de SiC-3C (figure 1a de [55])

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Une approche similaire proposée par Botsoa et al. [55] permet la formation d'une nanopoudre sèche de SiC-3C par broyage mécanique simple à l'air de la couche poreuse formée. Un substrat SiC-3C poly cristallin de faible résistivité (<1 Ω*cm) a été utilisé dans la préparation. Le procédé de gravure s'est déroulée pendant 3 h sous illumination UV à une densité de courant de 25 mA/cm² en utilisant comme électrolyte un mélange 1:1 HF (50%) / éthanol. Après gravure, une couche très poreuse constituée par un réseau des NPs de SiC-3C a été formée. La nanopoudre SiC-3C obtenue par broyage peut être facilement dispersée dans des solvants polaires différents. L'image MET de NPs déposées sur une grille de graphite après évaporation de la suspension colloïdale est montrée sur la figure 1.16 (b). La présence de NPs d'un diamètre de quelques nm peut être observée.

1.3 Propriétés optiques des nanostructures de silicium en suspension

En raison de la très grande diversité des méthodes de synthèse des NPs de Si qui conduisent à des tailles ainsi qu'à des chimies de surface différentes, il est pratiquement impossible d'avoir une vision universelle et cohérente des propriétés optiques d'émission des NPs. On peut toutefois essayer de classer l'émission de PL des NPs en deux grandes régions: une région d'émission proche UV(PUV)-bleu-vert (λ_{em} = 300-500 nm) et une région couvrant du vert jusqu'au proche IR (PIR) (λ_{em} = 500-950 nm).

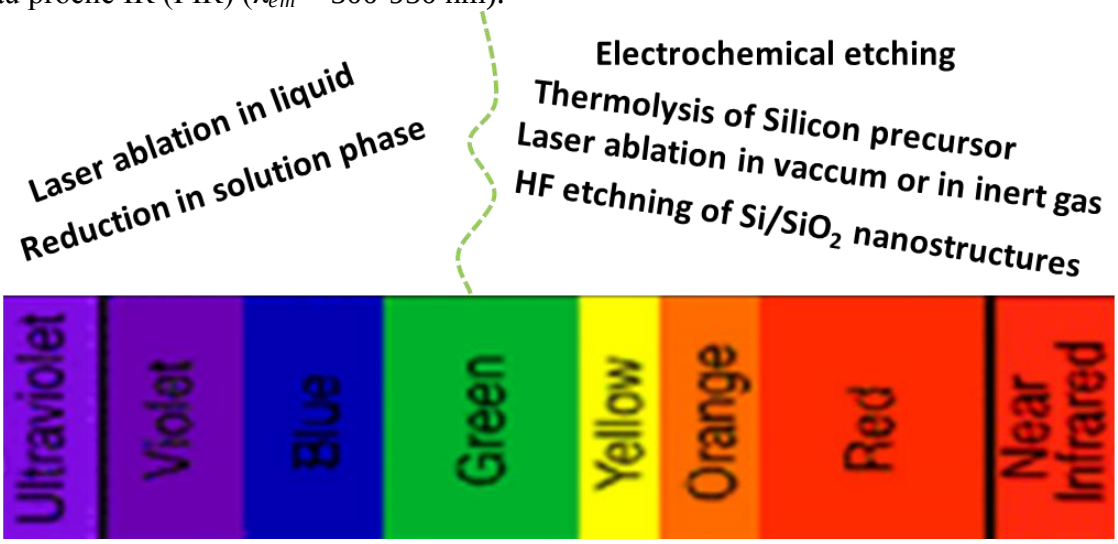


Figure 1.17 Les différentes méthodes de synthèse des NPs de Si et les régions d'émission correspondantes [56].

La région d'émission des NPs dépend assez fortement de la méthode de synthèse (figure 1.17). Les longueurs d'ondes visible et PIR sont généralement observées dans les NPs synthétisées par (i) ablation laser en milieu gazeux (dans l'hydrogène ou dans l'hélium) ou sous vide et (ii) par thermolyse ou pyrolyse de précurseurs de silicium. D'autre part, les NPs de Si émettant la lumière dans la gamme de PUV-Bleu sont synthétisés par (iii) la réduction

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

des molécules de silane dans des phases liquides et (iv) par ablation laser dans un liquide. Il est aussi important de noter que les comportements de durée de vie de PL sont également très différents dans ces deux régions d'émission, ce qui est susceptible d'indiquer une différence fondamentale dans le mécanisme. La durée de vie dans la région Verte-PIR est de l'ordre de quelques microsecondes voir jusqu'à la milliseconde alors que dans la région PUV-bleu elle est de l'ordre de quelques nanosecondes [57, 58]. Un grand intérêt manifesté dans la communauté scientifique internationale autour de ces NPs de Si a donné, depuis une vingtaine d'années, de très nombreux travaux sur l'origine possible des luminescences observées.

1.3.1 Mécanismes de luminescence

La luminescence observée dans la plupart de NPs de Si se caractérise par :

- un spectre d'émission très large (200 ~ 300meV) ;
- des temps de déclin de la luminescence très longs (~ µs à 300K, ~ ms à très basse température) avec un caractère multi-exponentiel ou en exponentielle étirée (stretched exponential ou fonction KWW dans la littérature) pour les NPs de Si qui émettent dans la région Verte-PIR, et, des temps de déclin très courts (de l'ordre de la ns) avec un caractère mono ou multi-exponentiel pour des NPs émettant dans le PUV-Bleu ;
- un comportement de la PL en fonction de la température anormal avec un maximum autour de 100K ;
- l'existence de signatures de phonons TO et TA dans le spectre de PL résonante des NPs de Si passivées à l'hydrogène ;
- un décalage énergétique entre l'absorption et l'émission (Stokes shift) pouvant aller jusqu'à ~ 1eV.

Parmi le grand nombre de théories et modèles proposés à ce jour, nous allons en détailler trois qui ont pu expliquer au mieux l'origine de la luminescence dans les NPs de Si: le modèle des états d'énergie localisés, le modèle du confinement quantique des niveaux énergétiques et le modèle du confinement quantique avec états d'interface.

1.3.1.1 Les états d'énergie localisés

Le modèle des états localisés a été proposé par Koch et al. [59] en 1993 pour expliquer une absence de dépendance entre la taille des NPs de Si et l'énergie de PL constatée par divers groupes [60, 61], notamment sur des NPs de Si oxydées. Ce modèle fait appel au confinement quantique en considérant que l'absorption se fait au cœur des NPs, l'émission luminescente se faisant alors à travers des états électroniques provenant de défauts à l'interface des NPs de Si et de la matrice environnante.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

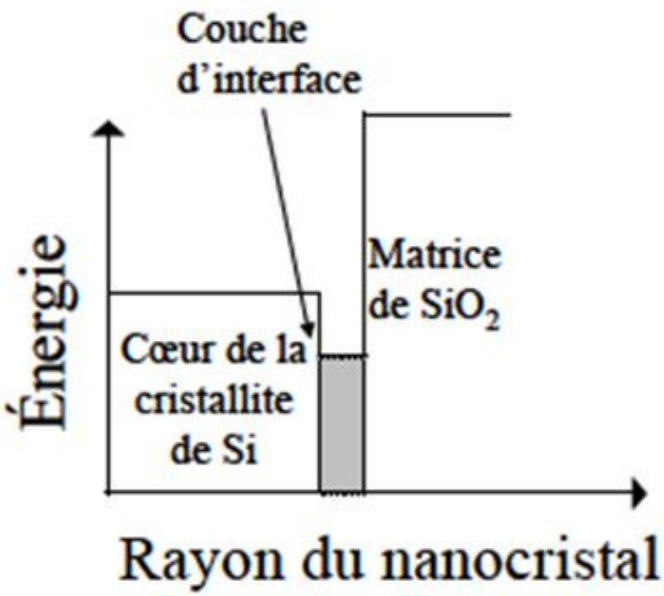


Figure 1.18 Schéma du modèle "trois régions" des états d'interface dans les NPs de Si [62].

Le modèle établit qu'à la surface des nanocristaux, les atomes de Si s'arrangent selon une structure locale qui provoque des variations dans la longueur et l'angle des liaisons Si-Si. Ces variations dépendent de la spécificité de la composition chimique locale. Ce sont ces variations de longueur et d'angle à la surface qui permettent la formation d'une série d'états électroniques localisés dans lesquels les transitions radiatives auront lieu.

Dans le même contexte, en 1993 Kanemitsu et al. [62] proposent un modèle plus complet, dit de "trois régions" (figure 1.18) dans lequel participent le cœur du nanocristal, une couche de transition à l'interface et la matrice environnante de SiO_2. L'absorption optique se fait dans le cœur des NPs de Si et les excitons formés migrent ensuite vers la couche d'interface où a lieu la recombinaison radiative. Il faut noter que si la taille du nanocristal est supérieure à un certain rayon critique, l'exciton restera dans le cœur du nanocristal et la recombinaison se fait à l'intérieur de celui-ci. En revanche, si la taille de la NP diminue en dessous de ce rayon critique, l'exciton sera confiné dans la région d'interface et la recombinaison radiative se fera avec une énergie inférieure au gap énergétique du nanocristal. Par ailleurs, d'après Kanemitsu et al [62], l'exciton ne peut pas être localisé dans un défaut à l'intérieur des NPs de Si étant donné que ces défauts se comportent habituellement comme des centres de recombinaison non radiatifs. Il serait alors impossible d'expliquer le fort signal de PL à 300K.

Points forts du modèle : il est possible d'expliquer la plupart des observations expérimentales de la luminescence des NPs de Si telles que le Stokes shift, l'énergie de PL et le temps de déclin.

Points faibles du modèle: il ne permet pas d'expliquer l'observation des signatures phonons des NPs de Si ainsi que la très bonne adéquation entre les valeurs expérimentales et

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

les prédictions théoriques de l'énergie de PL en fonction de la taille lorsque les NPs de Si sont passivées avec de l'hydrogène.

1.3.1.2 Modèle du confinement quantique

Avant de présenter les travaux expérimentaux qui ont abordé l'effet de confinement quantique dans les nanostructures de Si, rappelons les principaux concepts des mécanismes quantiques dans les systèmes confinés.

De manière générale, un système confiné est celui dans lequel une particule (généralement électron ou trou) est localisée dans une ou plusieurs dimensions : puits quantique (localisation 1D), fil quantique (2D) et boite quantique (3D). Les effets de confinement seront présents lorsque la dimension du confinement devient comparable à la longueur d'onde de Broglie de la particule. Dans ces systèmes confinés, l'énergie des états électroniques augmente avec le confinement. Il existe aussi une interaction de Coulomb entre l'électron et le trou formant la quasi-particule appelée "exciton".

Dans un nanocristal de semi-conducteur, les effets du confinement (un élargissement de la largeur de bande interdite et une augmentation de la probabilité des transitions radiatives), deviennent significatifs lorsque le rayon de Bohr de l'exciton a_b (la somme du rayon de Bohr de l'électron a_e, et du rayon de Bohr du trou a_h) et le rayon (R) du nanocristal deviennent comparables.

De point de vue théorique, si on considère une particule confinée dans un puits de potentiel carré de largeur d avec des barrières de potentiel infinies, son énergie (relation 1.1) est quantifiée avec un terme proportionnel à $1/d^2$:

$$E_n = \frac{1}{2m}\left(\frac{2\hbar\pi}{d}\right)^2 \qquad \text{Relation (1.1)}$$

où m est la masse de la particule.

Si on s'intéresse au confinement quantique d'un exciton, i.e, un électron et un trou en interaction coulombienne, l'influence du confinement sur l'énergie de l'exciton est d'autant plus importante que la dimension de confinement d est petite devant le rayon de Bohr a_b de l'exciton. Celui-ci correspond à la dimension caractéristique permettant de départager la prépondérance de l'influence du confinement ou de l'interaction coulombienne.

Comme représenté dans la figure 1.19, trois régimes peuvent être définis en fonction des valeurs de a_e, a_h et R:

1) le régime de faible confinement qui apparaît lorsque $R >> a_e, a_h$;
2) le régime de confinement modéré lorsque $a_h < R < a_e$ et finalement
3) le régime de fort confinement qui apparaît lorsque $R < a_e, a_h$.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

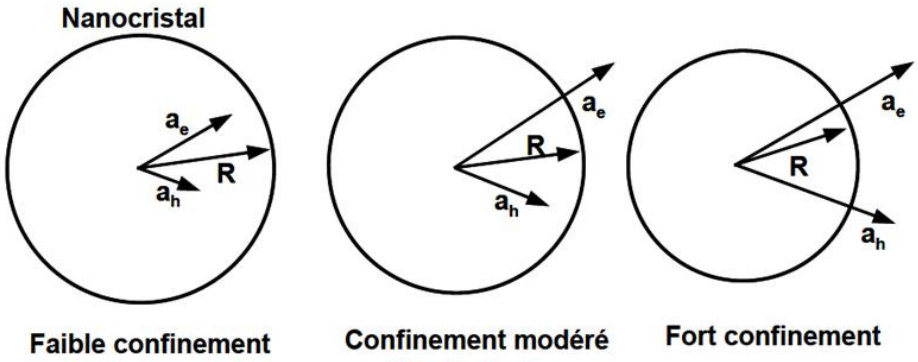


Figure 1.19 Les trois régimes de confinement possibles pour un nanocristal

Dans le cas du Si, Xia et al. [63] et Yoffe et al. [64] ont calculé les valeurs du rayon de Bohr de l'électron (a_e = 3,19 nm), du trou (a_h = 2,11 nm) et de l'exciton (a_b = 5,3 nm). Ainsi, on constate que lorsque le rayon du nanocristal de Si s'approche des 5 nm, les effets d'un fort confinement quantique de porteurs commenceront à apparaître.

Pour un puits de potentiel infini de symétrie sphérique on aura différentes valeurs du gap selon le cas considéré:

1) Le rayon de la particule R (= d/2) << a_b; le confinement est prépondérant. Les mouvements des deux particules sont quantifiés séparément. L'énergie de la transition fondamentale (n = 1) vaut (relation 1.2) :

$$E_g = E_{gbulk} + \left(\frac{1}{2}\right).\left(\frac{\hbar\pi}{d}\right)^2.\left[\frac{1}{m*e} + \frac{1}{3m*h}\right] \qquad \text{Relation (1.2)}$$

où

E_{gbulk} = l'énergie gap du matériau massif.

$m*_{e,h}$ = masse effective de l'électron (trou).

2) Le rayon de la particule est de l'ordre de a_b. Il est nécessaire alors de rajouter le terme d'interaction coulombienne dans la relation (1.2) comme l'a fait Brus [65] (relation 1.3) :

$$E_g = E_{gbulk} + \left(\frac{1}{2}\right).\left(\frac{\hbar\pi}{d}\right)^2.\left[\frac{1}{m*e} + \frac{1}{3m*h}\right] - \frac{1.8e^2}{4\pi\varepsilon 0\varepsilon rd} \qquad \text{Relation (1.3)}$$

avec

e : charge de l'électron

ε_r : permittivité statique relative

ε_0 : permittivité du vide

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

A partir de ces modèles relativement simples, un modèle plus élaboré à partir de méthodes LCAO a été proposé en particulier par Delerue et al [29, 66] pour des nanocristaux sphériques passivés par l'hydrogène en surface.

La loi donnant l'évolution de l'énergie du gap en fonction du diamètre des NPs est alors (relation 1.4) :

$$E_g = E_{gbulk} + (3.73/\ d^{1.39}) \qquad \text{Relation (1.4)}$$

où d est le diamètre du nanocristal exprimé en nm.

Delerue et al [66] font remarquer que l'ajout de l'interaction coulombienne (Relation 1.3) est négligeable pour les tailles de petites cristallites (diamètre entre 1 et 9 nm).

Ce modèle est en bon accord avec de nombreux résultats. La loi n'est pas en $1/d^2$ mais plutôt en $1/d^{1.39}$. Ceci traduit que le potentiel d'un nanocristal ne peut pas être simplement approché par un potentiel de symétrie sphérique infini.

Le modèle de confinement quantique a été introduit pour la première fois par Canham et al. [67] en 1990 pour expliquer la photoluminescence visible du Si poreux où la bande d'émission peut être décalée dans une grande partie du domaine visible en faisant varier la porosité et donc la taille des nanocristallites de Si entourés de SiO_2. Calcott et al. [68] ont raffiné ce modèle et ont fourni une évidence expérimentale supplémentaire en sa faveur par l'étude de l'évolution du temps de déclin et de l'intensité de PL en fonction de la température dans Si poreux [69]. Ces auteurs ont introduit un modèle à deux niveaux pour l'exciton, l'un de temps de vie court et l'autre de temps de vie long [68]. Le modèle est basé sur le fait que l'état excitonique le plus bas en énergie dans le Si cristallin massif montre une dégénérescence de la bande de valence et de la bande de conduction ainsi qu'une dégénérescence de spin [68]. Il est alors proposé que l'effet de confinement de l'exciton lève la dégénérescence de spin. En effet lorsqu'on calcule l'addition des deux spins s_1 et s_2 de l'électron et du trou liés, chaque spin pouvant prendre la valeur ±1/2, on trouve que la combinaison S des deux spins donne un état singulet S=0 et un état triplet S=1. La figure 1.20 schématise la levée de dégénérescence du premier état excité de l'exciton.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

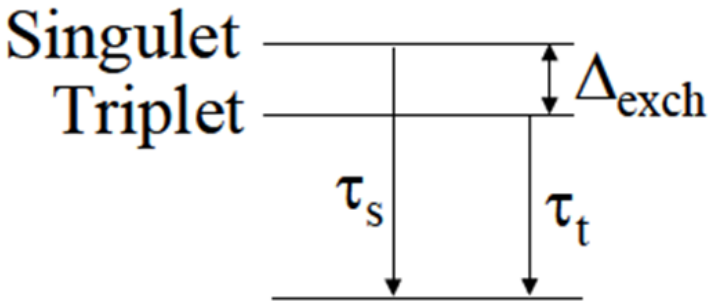


Figure 1.20 Schéma du modèle de Calcott et al [68]. La valeur du spin total S de chaque niveau est indiquée. Δ est l'énergie d'échange et τ_s et τ_T le temps de vie de l'état singulet (courte) et de l'état triplet (longue).

La transition de l'état triplet vers l'état fondamental est en théorie interdite. C'est le couplage spin-orbite qui va rendre la transition possible ce qui implique un temps de vie τ_T fini mais très grand devant τ_S ($\tau_T/\tau_S \sim 10^3$) (figure 1.20).

Si on se place à une température telle que kT< Δ, l'exciton est situé sur le niveau S=1 et on verra la recombinaison radiative de l'état triplet de durée de vie très longue (~ 8 ms). Inversement si kT>Δ, l'exciton occupe à la fois l'état singulet et l'état triplet. On verra essentiellement la recombinaison radiative de l'état singulet et la durée de vie sera plus faible. Autour de 100K, la recombinaison se fera principalement dans l'état singulet avec un maximum d'intensité et si la température continue à augmenter, le processus de recombinaison devient sensible aux processus de recombinaison non radiatifs, ce qui provoque une diminution de l'intensité et de la durée de vie.

Points forts du modèle : le modèle explique convenablement la plupart des caractéristiques de l'émission des NPs de Si telles que la largeur du spectre, les longs temps de recombinaison, le comportement de la photoluminescence avec la température ainsi que l'existence de signatures de phonons TO et TA dans le spectre de photoluminescence résonante.

Points faibles du modèle : le modèle ne peut pas expliquer de façon convenable l'important Stokes shift constaté, ainsi que la position énergétique de la photoluminescence quasi-indépendante de la taille des nanocristaux après un recuit sous oxygène pour des diamètres des NPs de Si inférieurs à 3-4 nm.

1.3.1.3 Modèle du confinement quantique avec états d'interface

Un modèle essayant de concilier les deux modèles précédents (confinement quantique, états d'interface) a été proposé par Wolkin et al. [70]. Ce modèle considère le rôle que joue l'oxygène dans la luminescence du Si poreux et met en valeur l'importance de l'élément passivant de la surface des NPs de Si.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

D'après cette analyse, si la passivation de la surface se fait avec de l'hydrogène, la recombinaison radiative se fera via les excitons libres à l'intérieur des NPs et l'énergie de PL correspondra au gap excitonique des îlots. Dans ce cas, le modèle du confinement quantique explique convenablement la luminescence. En revanche, si la passivation des NPs se fait avec de l'oxygène, le processus se complique puisque l'électron est rapidement piégé (en quelques picosecondes) dans les états localisés à la surface (provoqués par les liaisons Si=O) et la recombinaison radiative se fera à une énergie inférieure au gap excitonique. Ces deux mécanismes illustrés par Kanemitsu et al [71], sont reproduits dans la figure 1.21.

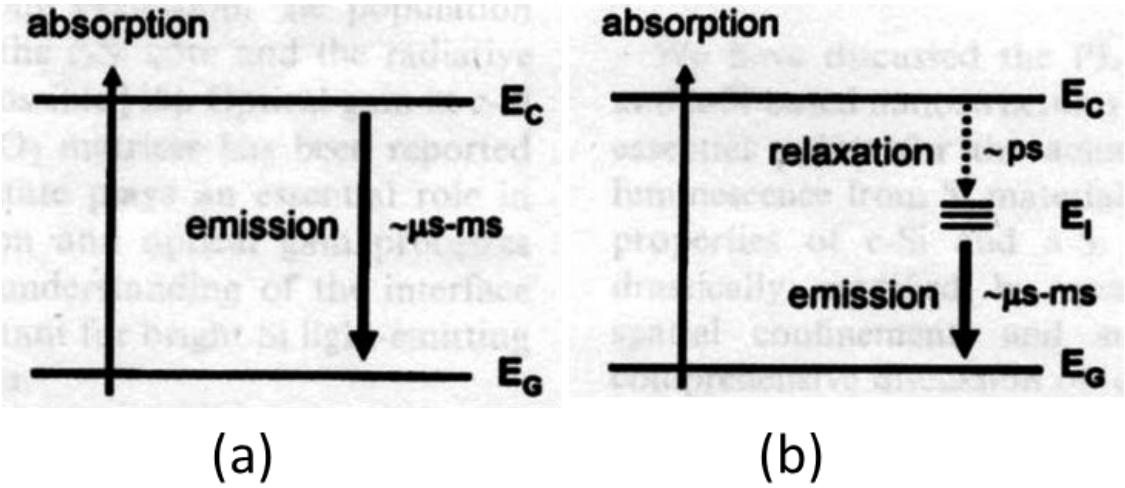


Figure 1.21 Schéma des transitions optiques pour des NPs de Si passivées avec (a) de l'hydrogène, (b) de l'oxygène, d'après Kanemitsu et al [71].

D'après les calculs des états électroniques (figure 1.22) faits par Wolkin en utilisant la méthode des liaisons fortes pour des NPs de Si passivées avec de l'hydrogène et de l'oxygène, lorsque le diamètre des îlots est supérieur à 3 nm le mécanisme d'émission est associé à la recombinaison des excitons libres dans les NPs de Si parce que l'état de surface Si=O n'est pas stabilisé et l'énergie de PL suit la variation de la taille du nanocristal.

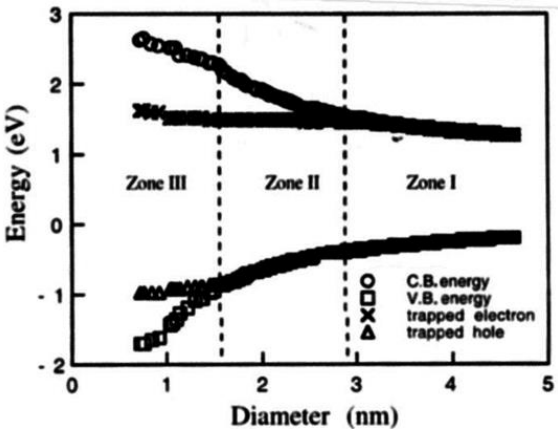


Figure 1.22 Calculs des états électroniques dans les NPs de Si en fonction de la taille des îlots pour deux éléments passivant à la surface (oxygène) d'après Wolkin et al. [70].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Par ailleurs, si le diamètre est compris entre 1,5 et 3 nm, l'état électronique Si=O devient stable et l'électron (piégé dans cette liaison), peut se recombiner avec un trou libre de la bande de valence. Dans ce cas, la PL est peu sensible aux variations de la taille. Finalement, si la taille est inférieure à 1,5 nm l'électron et le trou seront tous les deux piégés par la liaison Si=O formant ainsi un « exciton piégé » et l'énergie de PL devient pratiquement insensible aux variations de taille des NPs de Si.

D'après Wolkin [70], ce modèle permettrait d'interpréter deux observations expérimentales très importantes et qui ne sont pas expliquées par les autres modèles, telles que l'observation des signatures de phonons lors de la caractérisation par photoluminescence résonante sur les NPs de Si passivées à l'hydrogène et leur absence sur les NPs de Si oxydés ainsi que le comportement inhabituel en température de la PL.

1.3.2 Effet de la chimie de surface sur les propriétés de luminescence des NPs de Si

Outre les aspects liés au confinement quantique, les NPs différent profondément des matériaux massifs par l'importance croissante de la surface par rapport au volume lorsque leur taille diminue. Typiquement le rapport des atomes de surface au nombre total d'atomes passe de 20% à 99% pour des NPs de Si dont le diamètre décroit de 10 à 1 nm!

En premier lieu, le contrôle de la chimie de surface par la fonctionnalisation avec des ligands permet de jouer sur le caractère hydrophile/hydrophobe des NPs et en conséquence le degré de dispersion des NPs dans différents solvants. Ainsi les NPs de Si obtenues après anodisation électrochimique possèdent souvent des terminaisons Si-H à leur surface. Cette terminaison est peu stable et conduit à une oxydation lente de la surface des NPs, elle est incompatible pour une dispersion dans des solvants hydrophiles.

En deuxième lieu, les défauts de surface (impuretés, liaisons pendantes) jouent un rôle primordial sur les états de surface et donc sur les propriétés optoélectroniques des NPs en terme de rendement radiatif.

En troisième lieu, la terminaison des surfaces peut jouer sur les propriétés radiatives des NPs elles-mêmes car les atomes de surface modifient la structure électronique des NPs. Une revue bibliographique très récente [72] fait le point sur ces problèmes qui sont pour les NPs de Si très importants car ce matériau est très réactif. Le contrôle de la chimie de surface est donc capital pour le développement d'applications 'industrielles' des NPs de Si. Nous résumerons ici les principales tendances et résultats sur les terminaisons les plus usitées.

La couverture de surface la plus utilisée est obtenue avec l'hydrogène (Si-H). C'est le système sur lequel on a conduit le plus d'études théoriques, montrant que les atomes d'hydrogène ont une influence négligeable sur les propriétés de cœur. Cette passivation serait idéale si ce n'est, comme nous l'avons déjà remarqué, que la liaison Si-H est photo-chimiquement faible et donc instable, en particulier très sensible à l'oxygène. Cette

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

terminaison Si-H est obtenue dans divers processus de synthèse utilisant $LiAlH_4$ [73], dans la gravure par HF de coquilles de SiO_2 [74], dans l'anodisation électrochimique [70], ou la gravure de NPs de Si oxydées [75].

La liaison des atomes de Si de surface avec l'oxygène (NPs Si:O) est photo-chimiquement plus stable et a été étudiée en profondeur au niveau expérimental. L'oxygène peut former plusieurs types de liaison avec la surface des NPs : i) la liaison silanone (Si=O), ii) la liaison oxygène pontée (Si-O-Si), iii) la liaison silanol (Si-OH) et iv) la liaison alkoxy (Si-O-C).

Les liaisons i) et ii) sont les plus fréquentes dans les NPs de Si élaborées dans les oxydes thermiques, le Si poreux et les NPs oxydées à l'air [76, 77].

Les liaisons organiques par l'intermédiaire du carbone (NPs Si:C) sont photo-chimiquement stables et moins réactives que les liaisons Si:O. Elles forment une protection efficace pour l'oxydation des NPs de Si à condition toutefois que les chaines de liaison organique ne soient pas trop courtes ce qui a également pour avantage d'empêcher l'agrégation des NPs de Si en solution et d'accroitre leur stabilité. Nous utiliserons ce type de liaisons Si:C dans la suite de notre travail en faisant un traitement d'hydrosililation à partir des NPs Si:H exposées à des alcènes. Partant des NPs Si:O, les liaisons Si:C peuvent être obtenues après décapage de l'oxyde par HF mais cette technique peut laisser des résidus d'oxydes [78]. Les liaisons azote de type Si:N peuvent être réalisées par différents traitements chimiques [58].

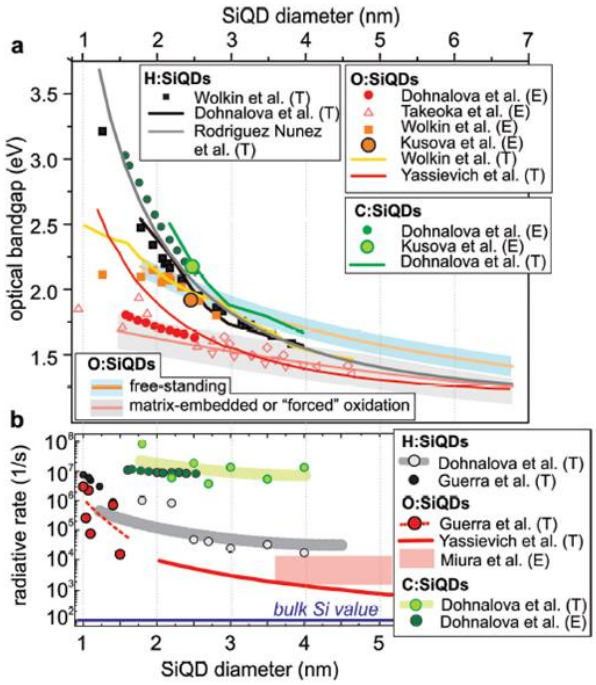


Figure 1.23 (a) Dépendance en taille des énergies du gap optique pour les systèmes NPs Si:H, NPs Si:C et NPs Si:O obtenus à partir de plusieurs sources et (b) la même dépendance que précédemment mais pour les taux de recombinaison radiatifs. Dans la légende, T désigne un travail théorique et E une mesure expérimentale. (Figure 5 de [72]).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

L'influence du recouvrement de la surface sur les propriétés optiques et en particulier le gap effectif Eg* des NPs est relativement complexe.

Nous nous limiterons encore une fois aux grandes tendances générales qui sont résumées sur la figure 1.23 issue du travail de revue très récent de Dohnalova [72].

Concernant la liaison Si:H, une variation de Eg* du proche UV au proche IR a été observée en fonction de la taille suivant le modèle du confinement quantique (figure 1.23. a).

L'émission des NPs Si:O est typiquement moins variable en énergie (figure 1.23. a). Comme nous l'avons déjà souligné dans le modèle de Wolkin [70], cette réduction de Eg* peut être attribuée à la formation d'états d'énergie dans le gap de la NP liés à la formation de liaisons Si=O ou/et Si-O-Si, qui sont radiatifs et peu dépendants de la taille des NPs [70]. On peut noter qu'en utilisant ce type de liaisons, il est pratiquement impossible de disposer d'une émission dans le vert-bleu (figure 1.23).

Ce n'est pas le cas avec la liaison Si:C, qui dans des articles très récents, montre une large variation en énergie d'émission (figure 1.23. a) assez identique au système Si:H [77, 79].

Ces derniers résultats expérimentaux et théoriques montrent que pour des NPs de Si d'environ 2 nm de diamètre émettant dans le vert, le recouvrement par des liaisons carbone est à l'origine d'un gap quasi direct ce qui se traduit par un taux de transition radiative très important et très nettement supérieur à ceux obtenus pour les NPs de Si:O et Si:H (figure 1.23↑. b). Cette modification dans la force d'oscillateur de la transition est attribuée à un changement drastique de la structure des NPs de Si permettant une recombinaison quasi-directe sans phonon, expliquée théoriquement soit par la forte électronégativité du carbone [76] soit par un effet de contrainte des chaines de ligands [80].

Cette partie illustre bien la complexité de l'interprétation des propriétés optoélectroniques des NPs de Si de par le nombre de paramètres en jeu : taille, terminaison de surface et méthodes d'élaboration.

1.4 Propriétés optiques des nanostructures de SiC-3C en suspension

Les études sur les propriétés optiques des nanostructures de SiC-3C sont beaucoup moins nombreuses que pour le Si en raison, en particulier, du nombre de techniques d'élaboration qui est beaucoup plus faible. En effet, pratiquement seule la technique d'anodisation électrochimique a été utilisée [54, 55] pour la réalisation de NPs luminescentes.

1.4.1 Les mécanismes de luminescence dans les NPs de SiC en suspension

Les propriétés luminescentes des nanostructures de carbure de silicium ont fait l'objet d'études théoriques et expérimentales depuis plus de 20 ans. Au début, l'origine de l'émission

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

de lumière observée sur des échantillons poreux n'a pas été clairement identifiée. Selon les conditions de fabrication et de traitement de l'échantillon, il était possible d'obtenir de la photoluminescence variant dans tout le spectre depuis le proche UV jusqu'au visible. Les principaux mécanismes pour les signaux de PL observés en dessous et au-dessus de la bande interdite ont été attribués à des recombinaisons radiatives via des états d'énergie localisés (surface / défauts) et à des effets quantiques de taille.

1.4.1.1 Les états d'énergie localisés

L'énergie de photoluminescence du SiC-3C nanostructuré par gravure électrochimique est inférieure au gap du matériau massif. Ceci a été attribué à des états de surface radiatifs [81-85].

Les études réalisées par Matsumoto et al. [82] sur SiC-6H montrent un déplacement du pic d'émission de PL vers les hautes énergies et une augmentation de l'intensité par rapport au matériau massif (x100) en fonction de la porosité. Cependant l'émission se situe vers 2,6-2,7 eV (~ 460 nm) soit en dessous du gap du matériau massif. Ces auteurs ont proposé une émission des porteurs de charge photogénérés dans les nanocristallites et transférés sur des états de surface radiatifs [82].

Les travaux de Konstantinov et al [83] sur le SiC poreux montrent que l'émission de PL est indépendante du polytype (et donc du gap du matériau de départ) et des conditions d'élaboration (temps d'anodisation, concentration de l'électrolyte, tension appliquée, photo-excitation). Ces auteurs notent une disparition complète de la photoluminescence lorsque le matériau poreux est recuit à 700°C sous oxygène, et une récupération de la PL après gravure HF de la couche oxydée [83]. Ils proposent que la luminescence provienne d'états de surface dont l'origine serait être due à la phase riche en carbone de la surface de SiC produit par anodisation électrochimique dans du HF observée par étude Auger.

On peut citer d'autres travaux attribuant la luminescence dans SiC nanostructuré par anodisation électrochimique à des liaisons de surface C-H [85] et à des états de défauts à l'interface entre SiC et une matrice SiO_2 [86].

Alternativement aux mécanismes PL via les états de surface, les recombinaisons via des niveaux d'impuretés ont été proposées pour la luminescence de SiC-6H poreux. Les travaux de Petrova-Koch et al [87] puis ceux de Botsoa et al [88] illustrent cette hypothèse.

Botsoa et al [88] ont effectué des expériences de PL sur SiC-6H poreux et massif de type n qui contient des impuretés donneuses Azote partiellement compensées par des impuretés acceptrices Aluminium. Le spectre de PL du matériau massif montre principalement à basse température la transition Donneur-Accepteur (N-Al) centrée à 2,65 eV qui s'éteint à 300K par ionisation thermique des donneurs. Les résultats sur SiC-6H poreux montrent la présence du pic à 2,65 eV à basse température avec une augmentation de signal importante par rapport au substrat massif. L'interprétation donnée pour la nature de la bande

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

est identique au massif (recombinaison D-A), l'augmentation d'intensité étant due à un confinement géométrique des porteurs photo-excités dans le poreux ce qui les empêche de se mouvoir et réduit leur probabilité de rencontrer des centres non radiatifs [87, 88].

1.4.1.2 Confinement quantique des niveaux énergétiques

Le principe du confinement quantique des niveaux énergétiques a été présenté précédemment. Nous nous limiterons à discuter les travaux qui ont mis en évidence des effets de confinement quantique dans les nanostructures de SiC. Dans le tableau 1.2 suivant, les valeurs des masses effectives des électrons et des trous sont présentées pour les trois polytypes de SiC les plus courants avec les valeurs de rayon de Bohr calculées [89] :

Polytype	m^*_e	m^*_h	a_e	a_h	a_b
SiC-3C	$0.35m_0$	$1.26m_0$	1.47 nm	0.41 nm	1.88 nm
SiC-4H	$0.37m_0$	$2.65m_0$	1.39 nm	0.19 nm	1.58 nm
SiC-6H	$0.71m_0$	$2.71m_0$	0.72 nm	0.19 nm	0.91 nm

Tableau 1.2: Masses effectives des électrons et trous avec le rayon de Bohr des électrons, trous et excitons calculées pour les trois polytypes de SiC les plus courants [89].

Les valeurs obtenues montrent que les effets de confinement seront, a priori, prépondérants pour de très petites particules, par comparaison aux NPs de Si (rayon de Bohr excitonique <2 nm). Il existe plusieurs études théoriques sur les valeurs de l'énergie du gap dans les nanostructures de SiC [90, 94].

La dépendance de la bande interdite dans le SiC-6H poreux à la taille des NPs a été déterminée pour les boites quantiques, des fils quantiques et des puits quantiques [90]. La figure 1.24 montre l'énergie de la bande interdite de NPs de SiC-6H en fonction de la taille, obtenue à partir de l'équation de Schrödinger pour des confinements 3D, 2D et 1D. On peut voir clairement que les particules de tailles inférieures à 3 nm présentent un changement radical de bande interdite, alors que cet effet est plus faible pour les particules de 4 à 7 nm.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

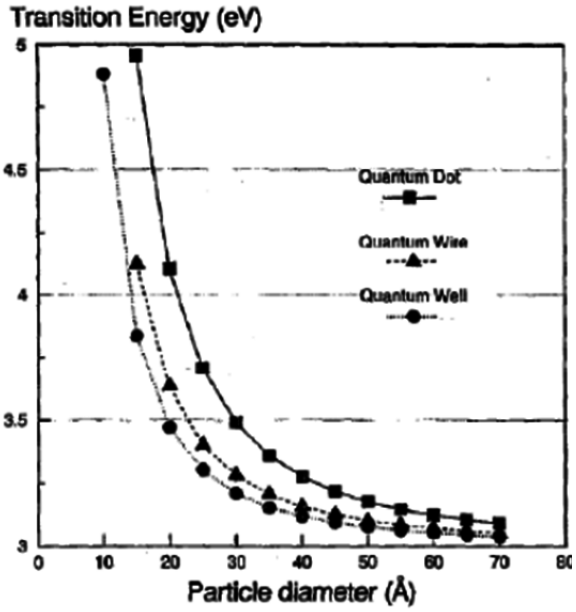


Figure 1.24 Energie de transition en fonction de taille des NPs dans le SiC-6H poreux [90].

La figure 1.25 présente la variation théorique de la largeur de la bande interdite excitonique en fonction du rayon des NPs de SiC-3C [91]. La bande interdite augmente lorsque la taille des NPs diminue, et cette augmentation est évidente lorsque la taille est inférieure à 4 nm. L'existence des états excitoniques stables a été montrée à température ambiante en raison du couplage fort des paires électrons-trous. En revanche, dans les matériaux massifs, les excitons sont observés uniquement aux faibles températures.

Pour être complet on peut citer d'autres travaux théoriques de calcul de "gap" basés sur des calculs ab-initio en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité pour des clusters de plus petites tailles (jusqu'à 2 nm) [91, 92].

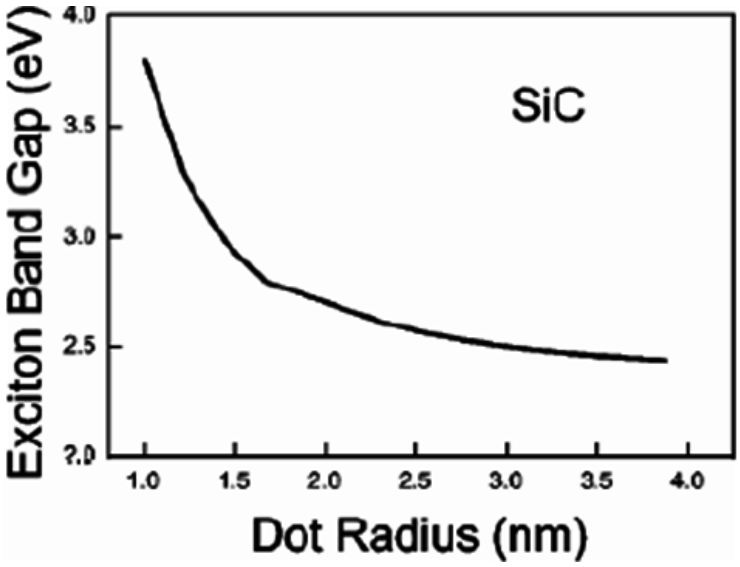


Figure 1.25 Energie du gap de l'exciton en fonction de rayon des NPs de SiC-3C [91].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Une mise en évidence claire d'effets de confinement quantique dans des NPs de SiC-3C a été rapportée la première fois par Wu et al [54]. Les mesures ont été effectuées sur des suspensions colloïdales. Le maximum du spectre d'émission des NPs dans la suspension se décale de 440 nm à 560 nm lorsque la longueur d'onde de l'excitation augmente. Dans le même temps, comme prédit par le modèle du confinement quantique, l'intensité de PL montre une dépendance à la longueur d'onde d'excitation. En d'autres termes, les auteurs ont trouvé une corrélation entre la position du maximum d'intensité de PL et la distribution de la taille des NPs.

Dans une autre étude [95], Fan et al. ont attribué l'absence de luminescence dans le SiC poreux aux limitations suivantes. La gravure électrochimique conduit à une structure qui combine des NPs de SiC de taille quantique interconnectées avec les grandes NPs. Ainsi, les porteurs de charge peuvent être facilement transférés vers ces dernières, ce qui limite l'émission à une énergie supérieure à celle du matériau massif. Toutefois, lorsqu'on disperse le SiC poreux en suspension colloïdale, les NPs de différentes tailles ne sont plus interconnectées et la luminescence forte des plus petites particules peut être observée.

1.5 Applications des NPs de Si et de SiC

1.5.1 Applications des NPs de Si

Les applications des NPs de Si s'étendent dans de nombreux domaines comme les cellules photovoltaïques [97-99], les dispositifs optoélectroniques [100-102] et la nano-biologie comme agents de marquage fluorescents [103, 104]. Il n'est pas question ici de faire le résumé des très nombreux travaux dans ces différents domaines mais de donner les principales lignes directrices. Nous renvoyons le lecteur à quelques travaux de revue très récents traitant de ces questions [105, 106, 72].

Les principaux avantages du Si sont sa grande disponibilité, sa non-toxicité, sa biodégradabilité et sa compatibilité avec la microélectronique utilisant les technologies CMOS.

Les NPs de Si sont d'un grand intérêt pour le photovoltaïque de 3ème génération. L'accordabilité du gap effectif en fonction de la taille par les effets de confinement quantiques a été exploitée pour fabriquer des cellules tandems absorbants différentes parties du spectre solaire en une seule étape à partir uniquement de Si et des composés diélectriques (SiO_2, Si_3N_4, SiC) [97, 98]. Ce concept se heurte toutefois à deux challenges importants: (i) le dopage des NPs pour réaliser les zones n et p et (ii) l'extraction efficace des porteur libres crées au-dessus des barrières de confinement de la matrice diélectrique (3 eV environ pour les électrons dans SiO_2!) [98, 107].

Les NPs de Si sont aussi intéressantes pour la réalisation de cellules solaires à porteurs chauds où l'on exploiterait les effets de multiplication des porteurs par MEG (Multi Exciton

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Generation) et de SSQC (Space Separated Quantum Cutting) [105]. Les NPs de Si peuvent également être utilisées pour réaliser des couches ne nécessitant pas d'extraction de porteurs mais de type "solar shaper" et destinées à agir sur les photons proches UV et proches IR du spectre solaire non absorbé par le Si massif [66, 108].

Toujours dans le domaine du photovoltaïque, citons également la production d'encre colloïdale de NPs de Si qui n'a débouché qu'assez récemment par les travaux du groupe de Kartshagen [109]. En effet, pour ce type d'application, les colloïdes II-VI sont très intéressants grâce à la possibilité de techniques de déposition bas coût et basse température par spin-coating, spray, impression etc...

Dans le domaine de l'optoélectronique, il est clair qu'une source de lumière (DEL, Laser) tout Si révolutionnerait la microélectronique en rendant possible l'intégration complète et facile de la photonique et de la micro-nanoélectronique. Nous ne détaillerons pas les très nombreuses études menées sur ce sujet qui reste en tout état de cause un Graal à atteindre pour les chercheurs! Nous renvoyons le lecteur à des articles de revue récents décrivant les avancées des domaines [101, 102, 105].

En dehors des applications précédentes qui nécessitent une injection de courant, notons l'utilisation récente et originale de NPs de Si (élaborées par anodisation électrochimique) en tant que phosphores passif dans des convertisseurs spectraux. Les NPs de Si sont combinées avec une diode GaN bleu pour obtenir une couleur plus "chaude" de la lumière semblable aux lampes à incandescence classiques mais de bien plus basse consommation [110, 111].

Pour terminer ces aspects applicatifs nous parlerons de l'application qui semble se développer le plus fortement depuis cinq ans, à savoir l'imagerie biologique.

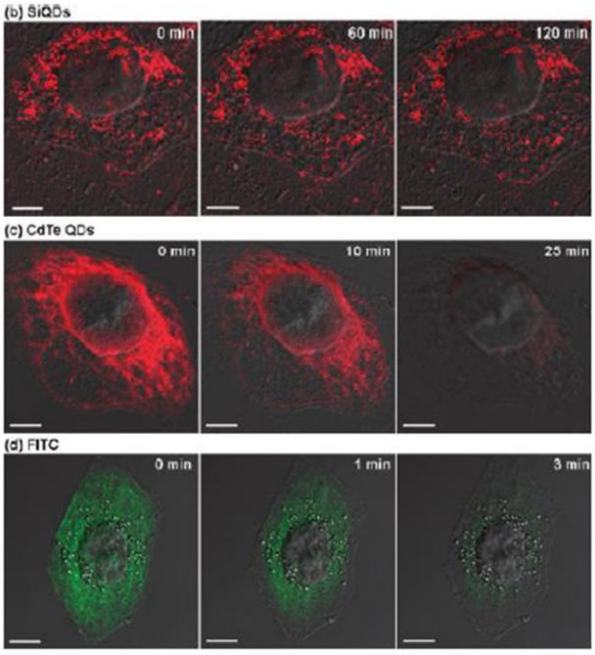


Figure 1.26 Démonstration sur 120 minute d'éclairement de la photostabilité supérieure des NPs de Si en comparaison avec les NPs II-VI et les colorants organiques [72].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les NPs deviennent une excellente alternative aux colorants organiques pour la bioimagerie grâce à plusieurs avantages : (i) leur luminosité et leur photostabilité, ii) un spectre d'excitation large, iii) une large possibilité de varier l'énergie d'émission en utilisant un seul matériau, iv) une fonctionnalisation de surface plus simple que pour les colorants organiques, vi) la possibilité d'exciter à des longueurs d'onde plus importantes ayant des profondeurs de pénétration plus grandes dans les tissus en utilisant les mécanismes d'absorption à deux photons importants dans les NPs. Les NPs II-VI ont trouvé dans ce domaine de la bioimagerie une application très importante. Toutefois, en raison de leur toxicité (Cd, Pb...), de leur rareté (Te, Se,...) et des risques environnementaux encourus par un usage à long terme (Se, Zn...) ces NPs posent des problèmes d'utilisation tout particulièrement pour les applications in vivo.

L'utilisation des NPs de Si s'est donc développée fortement dans ce domaine ces dernières années. Ces NPs présentent des photo-stabilités supérieures aux NPs II-VI et aux colorants (figure 1.26) ainsi qu'une excellente biodégradabilité. Toutefois leur forte réactivité de surface rend leur fonctionnalisation pour leur utilisation dans les milieux biologiques plus délicate. Pour plus de détails nous renvoyons le lecteur aux articles de revue récents dans ce domaine [104, 112].

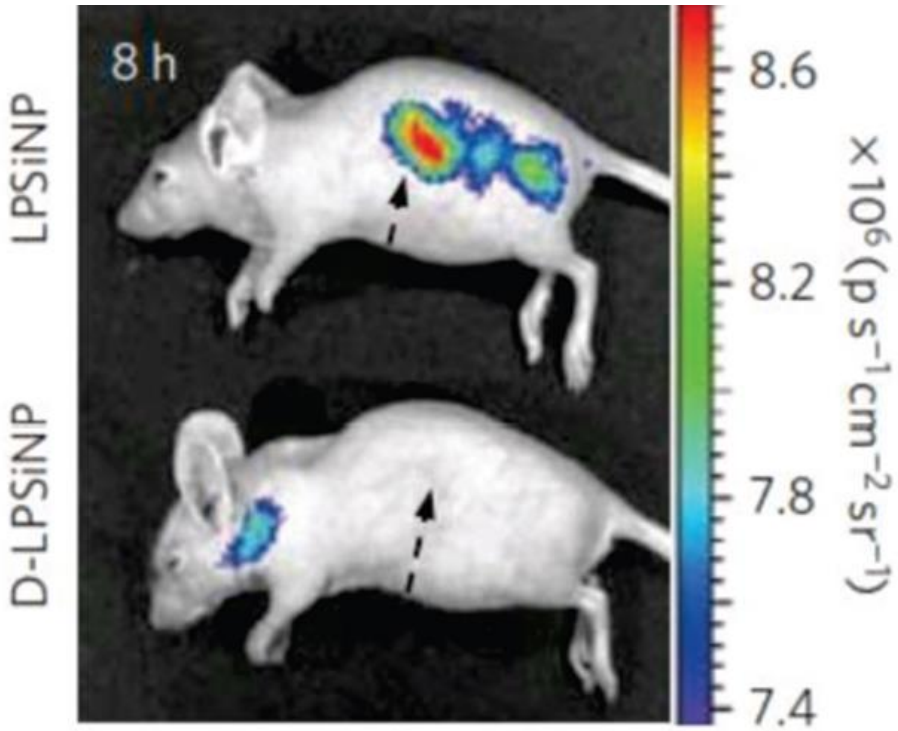


Figure 1.27 Image latérale d'une souris après injection intraveineuse de LPSiNPs et D-LPSiNPs (20 mg kg^{-1}), 8 h après injection du LPSiNPs ou D-LPSiNPs [103].

La figure 1.27 illustre l'utilisation de NPs de Si poreux luminescentes (LPSiNPs) et de LPSiNPs passivées par le dextrane, qui est un polymère de formule chimique

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

$H(C_6H_{10}O_5)xOH$, (D-LPSiNPs) [103]. Ces NPs qui émettent dans le rouge sont appliquées à l'imagerie de tumeurs dans une souris vivante. Le procédé de passivation augmente la taille et le potentiel zeta des nanoparticules. Les LPSiNPs et les D-LPSiNPs ont été injectées et imagées huit heures après l'injection. Une fraction importante des LPSiNPs a été immédiatement retirée par une extraction rénale, probablement en raison de leur dégradation en plus petites NPs (< 5,5 nm). Les NPs restantes se sont accumulées dans le foie et la rate. L'absorption des D-LPSiNPs par les organes est différente par rapport à celle des LPSiNPs, ce qui explique la différence entre l'image en haut et celle d'en bas [103].

1.5.2 Applications des NPs de SiC

Les applications des NPs de SiC sont plus limitées que celles des NPs de Si en raison principalement des techniques d'élaboration qui sont, comme nous l'avons vu, beaucoup plus restreintes et aussi en raison du développement récent de leur étude.

SiC est un matériau semi-conducteur chimiquement inerte, biocompatible et hydrophile [113, 114]. L'existence des différents polytypes permet une variabilité de l'énergie de bande interdite (2.2 eV pour SiC-3C à 3.3 eV pour SiC-4H).

Ces propriétés physico-chimiques font que les champs d'applications actuels sont principalement dans le domaine de la biologie [114] et de la catalyse [115, 116].

Nous ne détaillons ici que l'application des NPs de SiC dans le domaine de la bioimagerie.

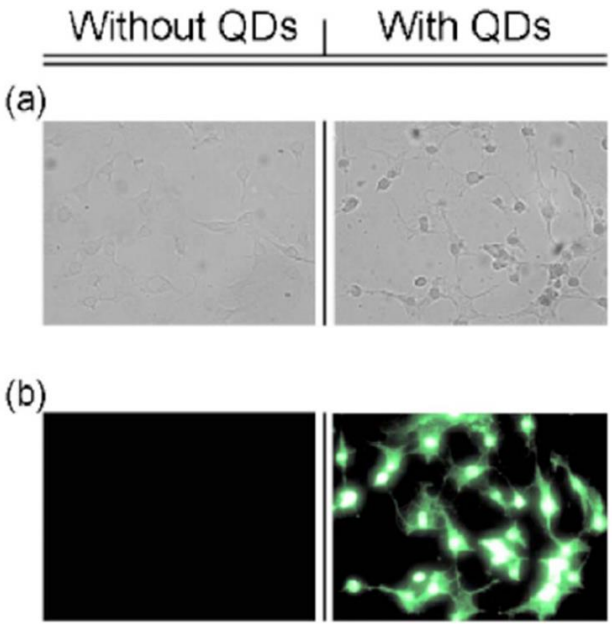


Figure 1.28 (a) Images de microscopie en lumière blanche (grossissement X100) de cellules biologiques n'ayant pas été exposés à des NPs de SiC (à gauche) et ayant été exposées à des NPs (à droite). (b) Photos de fluorescence (grossissement X100) correspondantes obtenus sous excitation UV/violette avec les mêmes temps d'accumulation [55].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Récemment, Botsoa et al. ont rapporté l'application des NPs de SiC pour les applications d'imagerie cellulaire [55]. Ils ont souligné une forte pénétration, une accumulation et une distribution hétérogène des NPs dans le milieu intracellulaire. Le principal avantage des NPs de SiC-3C, en comparaison avec les NPs utilisées classiquement à base de semi-conducteurs II-VI est la non-cytotoxicité pour l'analyse in vitro et leur biocompatibilité potentielle pour les études in vivo. Sous excitation UV/violette, les cellules marquées par les NPs sont très lumineuses tandis que l'auto-fluorescence des cellules non marquées n'est pas visible. La comparaison entre les micrographies de fluorescence et les photos de microscope obtenues sous une lumière blanche démontre que les NPs fluorescentes sont fortement localisées à l'intérieur des cellules (figure 1.28).

En effet, on peut facilement noter une répartition hétérogène de l'intensité de fluorescence à l'intérieur de la cellule. Etant donné que les plus fortes intensités correspondent à la position des noyaux, cela signifie que les NPs ont pénétré dans les cellules, et se concentrent préférentiellement au niveau des noyaux. Cependant, les auteurs ont laissé en suspens la question de savoir si les NPs sont entrées dans le noyau ou ont été tout simplement concentrées sur l'extérieur de la membrane du noyau.

1.6 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons montré que bien que les propriétés du Si et SiC massifs soient très importantes industriellement pour la microélectronique et l'électronique de puissance, la nanostructuration de ces matériaux offre de nouvelles perspectives principalement basées sur l'émission de lumière, énormément facilitée, dans ces matériaux de gap indirect, par la localisation des porteurs due à la réduction de taille. Les méthodes de synthèse de nanostructures de Si et de SiC de différentes tailles et donc avec des propriétés optoélectroniques différentes ont été développées. Ces propriétés sont pour ces matériaux (surtout pour le Si) très sensibles à la chimie de surface à un niveau rarement vu pour les autres NPs de semi-conducteurs ce qui peut changer fortement leur émission. Il est donc très important de minimiser l'influence de la surface, en particulier les défauts et les états de surface susceptibles d'agir sur les canaux radiatifs (luminescence extrinsèque) et non radiatifs (baisse de rendement quantique) pour bénéficier pleinement des potentialités de ces NPs. Dans la décade passée (principalement pour les NPs de Si) des avancées importantes ont été réalisées dans les domaines de la synthèse chimique, de la passivation et de la fonctionnalisation de surface, et finalement de la séparation en taille. Ces améliorations sont cruciales pour effectuer une distinction claire entre les effets reliés à la taille du cœur des NPs et ceux attribués à leur surface. Nous verrons à partir des résultats expérimentaux (chapitres 3 et 4) qu'un des problèmes très importants à résoudre réside dans l'obtention d'une distribution de taille étroite et donc d'une émission de largeur de bande faible.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Bibliographie

[21] NYCHYPORUK. T, Nouvelles Morphologies du Silicium Nanostructuré Issues de l'Anodisation Electrochimiques: Elaboration, Propriétés Physico-Chimiques et Applications. Thèse soutenue à l'INSA de Lyon, n° d'ordre 2006ISAL0122, spécialité physique.

[22] GARRIDO B., LOPEZ M., GARCIA C., Influence of average size and interface passivation on the spectral emission of Si nanocrystals embedded in SiO_2, J. Appl. Phys, 2002, vol. 91, n°2,p. 798.

[23] O Z.M., WANG L., et al. Photoluminescence from β-SiC nanocrystals embedded in SiO_2 films prepared by ion implantation. Optical Materials, 2003, vol. 23, p.65–69.

[24] KÖGLER R., EICHHORN F., KASCHNY J.R., et al. Synthesis of nano-sized SiC precipitates in Si by simultaneous dual-beam implantation of C^+ and Si^+ ions. Applied Physics A, 2003, vol. 76, p.827–835.

[25] PÉREZ R. A., GONZÁLEZ V. O., GARRIDO B., et al. White luminescence from Si^+ and C^+ ion-implanted SiO_2 films. Journal of Applied Physics, 2003, vol. 94, n°1, p.254–262.

[26] OKADA R. and IAJIMA S. Oxidation property of silicon small particles, Appl. Phys. Lett., 1991, vol 58, p.1662.

[27] WERWA E., SERAPHIN A. A., CHIU L. A. et al. Synthesis and processing of silicon nanocrystallites using a pulsed laser ablation supersonic expansion method, Appl. Phys. Lett, 1994, vol. 64, p.1821.

[28] PATRONE L., NELSON D., SAFAROV V. I. et al., Photoluminescence of silicon nanoclusters with reduced size dispersion produced by laser ablation, J. Appl. Phys, 2000, vol. 87, p.3829.

[29] DELERUE C., ALLAN G., LANNOO M., Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon, Phys. Rev. B, 1993, vol. 48, n°15, p. 11024-11036.

[30] WANG L.W. and ZUNGER A., Solving Schrödinger's equation around a desired energy: Application to silicon quantum dots, J. Chem. Phys, 1994, vol. 100, p. 2394.

[31] UMEZU I., MINAMI H., SENOO H. et al., Synthesis of photoluminescent colloidal silicon nanoparticles by pulsed laser ablation in liquids, J. Phys : Conf. Ser., 2007, vol. 59, p. 392.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[32] BRIAN H., JOSEPH R., LAKOWICZ et al., Fluorescence Microscopy Interactive Java Tutorials ,Solvent Effects on Fluorescence Emission [en ligne]. Disponible sur <http://www. micro.magnet.fsu.edu/primer/java/jablonski/solventeffects/> (consltée le 26.06.2014).

[33] SHIRAHATA N., MATTHEW R. L., SEIICHI F. et al. Laser-derived one-pot synthesis of silicon nanocrystals terminated with organic monolayers, Chem. Commun. 2009, vol.31, p. 46844–4686.

[34] SHI W., ZHENG Y., PENG H., et al. Laser Ablation Synthesis and Optical Characterization of Silicon Carbide Nanowires. Journal of the American Ceramic Society, 2000, vol. 83, n°12, p.3228–3230.

[35] ZHANG H., FENG P., MAKAROV V., et al. Synthesis of nanostructured SiC using the pulsed laser deposition technique. Materials Research Bulletin, 2009, vol. 44, p.184–188.

[36] ZAKHAKO Y., RIOUX D., PATSKOVSKY S. et al., Direct synthesis of luminescent SiC quantum dots in water by laser ablation, physica status solidi (RRL), 2011, vol. 5, p.292-294.

[37] YANG S., CAI W., ZENG H., et al. Ultra-fine β-SiC quantum dots fabricated by laser ablation in reactive liquid at room temperature and their violet emission. Journal of Materials Chemistry, 2009, vol. 19, n°38, p.7119–7123.

[38] MURTHY T., MIYAMOTO N., SHIMBO M. et al. Gas-phase nucleation during the thermal decomposition of silane in hydrogen, J. Crystal Growth, 1976, vol. 33, p. 1-7.

[39] BRUS L. Luminescence of Silicon Materials: Chains, Sheets, Nanocrystals, Nanowires, Microcrystals, and Porous Silicon J. Phys. Chem. 1994, vol. 98, p. 3575-3581.

[40] SORARU G. D., MODENA S., BETTOTTI P., et al. Sinanocrystalsobtainedthroughpolymerpyrolysis, Appl. Phys. Lett. 2003, vol. 83, p.749- 751.

[41] LI X., HE Y., TALUKDAR S. S. et al. Preparation of luminescent silicon nanoparticles by photothermal aerosol synthesis followed by acid etching, Phase Transit. 2004, vol. 77, p. 131-134.

[42] HESSEL C. M., HENDERSON E. J. and VEINOT J. G. C. Hydrogen Silsesquioxane: A Molecular Precursor for Nanocrystalline Si-SiO2 Composites and Freestanding Hydride Surface Terminated Silicon Nanoparticles. Chem. Mater, 2006, vol. 18, p. 6139-6146.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[43] CANNON W. R., DANFORTH S. C., FLINT J. H. et al. Sinterable ceramic powders from laser driven reaction:I. process description and modeling. J. Am. Ceram. Soc. 1982, vol. 65. p. 324-330.

[44] LI X. G., HE Y. Q., TALUKDAR S. S. et al. Process for preparing macroscopic quantities of brightly photoluminescent silicon nanoparticles with emission spanning the visible spectrum, Langmuir, 2003, vol.19, p. 8490-8496.

[45] JURBERGS D., ROGOJINA E., MANGOLINI L. et al. Silicon nanocrystals with ensemble quantum yields exceeding 60%, Appl. Phys. Lett. 2006, vol. 88, p. 233116.

[46] Pi X. D., LIPTAK R. W., DENEEN N. J. et al. Nanotechnology, 2008, vol. 19, p. 245603 (5p).

[47] HERLIN-BOIME N., VICENS J., DUFOUR C., et al. Flame temperature effect on the structure of SiC nanoparticles grown by laser pyrolysis. Journal of Nanoparticle Research, 2004, vol. 6, p.63–70.

[48] LECONTE Y., MASKROT H., COMBEMALE L., et al. Application of the laser pyrolysis to the synthesis of SiC, TiC and ZrC pre-ceramics nanopowders. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007, vol. 79, p.465–470.

[49] WANG J. , WU X., LI T. et al. All-silicon solid films with highly efficient and tunable full-color photoluminescence, Scripta Materialia, 2014, vol. 76, p 17-20.

[50] ZHU J., LIU Z., WU L.L. et al, Luminescent small-diameter 3C-SiC nanocrystals fabricated via a simple chemical etching method, Nanotechnology, 2007, vol.18, p. 365603.

[51] BEKE D., SZEKRENYES Z., BALOGH I. et al. Preparation of small silicon carbide quantum dots by wet chemical etching, J. Mater. Res., 2013, vol. 28, p. 44-49.

[52] KANG Z. H., TSANG C. H. A., ZHANG Z. D. et al. A Polyoxometalate-Assisted Electrochemical Method for Silicon Nanostructures Preparation From Quantum Dots to Nanowires. J. Am. Chem. Soc., 2007, vol. 129, p. 5326–5327.

[53] SERDIUK T., LYSENKO V. ALEKSEEV S. et al. Size tuning of luminescent silicon nanoparticles with meso-porous silicon membranes, Journal of Colloid and Interface Science, 2011, vol. 364, p. 65–70.

[54] WU X.L., FAN J.Y., QIU T., et al. Experimental Evidence for the Quantum Confinement Effect in 3C-SiC Nanocrystallites. Physical Review Letters, 2005, vol. 94, p. 026102.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[55] BOTSOA J., LYSENKO V., GÉLOËN A., et al. Application of 3C-SiC quantum dots for living cell imaging. Applied Physics Letters, 2008, vol. 92, p. 173902.

[56] GHOSH B., SHIRAHATA N., Colloidal silicon quantum dots: synthesis and luminescence tuning from the near-UV to the near-IR range, Sci. Technol. Adv. Mater. 2014, vol. 15, p. 014207.

[57] KIM Y. S., SUH K. Y., YOON H. et al. Stable blue photoluminescence from porous silicon, J. Electrochem. Soc. 2002, vol. 149, p. C50-C51.

[58] DASOG M., YANG Z., REGLI S. et al Chemical Insight Into The Origin of Red and Blue Photoluminescence Arising From Freestanding Silicon Nanocrystals, ACS Nano. 2013, vol 7, p. 2676-2685.

[59] KOCH F., PETROVA-KOCH V. , MUSCHIK T. , The luminescence of porous Si: the case for the surface state mechanism, J. Lumin, 1993, vol. 57, p.271.

[60] VEPREK S., WIRSCHEM T., RUCKSCHLOB M. et al. Localization phenomena and photoluminescence in nc-Si and nc-Si/a-SiO_2 composites, ***In*** : BRUS L., HIROSE M., COLLINS R. et al. Microcrystalline and Nanocrystalline Semiconductors, Boston, Masachussetts. MRS Symp. Proc, 1995, vol. 358, p. 99.

[61] IWAYAMA T.S., KURUMADO N., HOLE D.E. et al, Optical properties of silicon nanoclusters fabricated by ion implantation, J. Appl. Phys, 1998, vol. 83, n° 11, p 6018.

[62] KANEMITSU Y., UTO H., MATSUMOTO Y. et al. Microstructure and optical properties of free-standing porous silicon films: Size dependence of absorption spectra in Si nanometer-sized crystallites, Phys. Rev. B, 1993, vol. 48, n° 4, p. 2827.

[63] XIA J.B., Electronic structures of zero-dimensional quantum wells, Phys. Rev. B, 1989, vol. 40, n° 12, p. 8500.

[64] YOFFE A.D. Semiconductor quantum dots and related systems: electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems, Adv. Phys, 2001, vol. 50, n°1, p. 1.

[65] BRUS L. Electronic Wave Functions in Semiconductor Clusters: Experiment and Theory. Journal of Physical Chemistry, 1986, vol. 90, p.2555–2560.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[66] PROOT J. P, DELERUE C., ALLAN G., Electronic structure and optical properties of silicon crystallites : application to porous silicon, Appl. Phys. Lett, 1992, vol. 61, n° 16, 1948-1950.

[67] CANHAM L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, Appl. Phys. Lett, 1990, vol. 57, n°10, p. 1046.

[68] CALCOTT P.D.J., NASH K.J., CANHAM L.T. et al. Identification of radiative transitions in highly porous silicon, J. Phys. Condens. Matter, 1993, vol. 5, n° 7, p. L91.

[69] CULLIS A.G., CANHAM L.T., CALCOTT P.D.J., The structural and luminescence properties of porous silicon, J. Appl. Phys. 1997, vol. 82, p. 909.

[70] WOLKIN M.V., JORNE J., FAUCHET P.M. et al. Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots: The Role of Oxygen, Phys. Rev. Lett, 1999, vol. 82, p. 197.

[71] KANEMITSU Y. Efficient light emission from crystalline and amorphous silicon nanostructures, J. Lumin, 2002, vol. 100, p. 209.

[72] DOHNALOVA K., GREGORKIEWICZ T., KUSOVA K. Silicon quantum dots: surface matters, J. Phys.: Condens. Matter, 2014, vol. 26, p. 173201.

[73] VEINOT J. G. C. Synthesis, surface functionalization, and properties of freestanding silicon nanocrystals, Chem. Commun., 2006, 4160–4168.

[74] MATSUHISA K. , FUJII M., IMAKITA K., et al. Photoluminescence from single silicon quantum dots excited via surface plasmon polaritons, J. Lumin., 2012, vol. 132, n°5, pp.1157-1159.

[75] PI X. D., MANGOLINI L., CAMPBELL S. A. et al. Room-temperature atmospheric oxidation of Si nanocrystals after HF etching, Phys. Rev. B, 2007, vol. 75, p. 085423.

[76] DOHNALOVA K., PODDUBNY A.N., PROKOFIEV A.A. et al. Surface brightens up Si quantum dots : direct band gap like size tunable emission. Light Science and Applications, 2013, vol. 2, p. e47.

[77] DOHNALOVA K., KUSOVA K., PELANT I. Time-resolved photoluminescence spectroscopy of the initial oxidation stage of small silicon nanocrystals, Appl. Phys Letters 2009, vol. 94, p. 211903.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[78] SHIRAHATA N. Colloidal Si nanocrystals: a controlled organic–inorganic interface and its implications of color-tuning and chemical design toward sophisticated architectures, Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, vol. 13, pp. 7284-7294.

[79] DOHNALOVA K., FUCIKOVA A., UMESH C.P. et al. Microscopic origin of the fast blue- green luminescence of chemically synthesized Non oxidized Si quantum dots. Small, 2012, vol. 8, pp. 3185-3192.

[80] KUSOVA K., HAPALA P., VALENTA J. et al. Direct band gap Silicon :Tensile-strained Si Nanocrystals. Adv. Mat. Interfaces, 2014, vol. 1, p. 1300042.

[81] RITTENHOUSE T.L., BOHN P.W., HOSSAIN T.K., et al. Surface-state origin for the blueshifted emission in anodically etched porous silicon carbide. Journal of Applied Physics, 2004, vol. 95, n°2, p.490–496.

[82] MATSUMOTO T., TAKAHASHI J., TAMAKI T., et al. Blue-green luminescence from porous silicon carbide. Applied Physics Letters, 1994, vol. 64, n°2, pp. 226–228.

[83] KONSTANTINOV A.O., HENRY A., HARRIS C.I.I., et al. Photoluminescence studies of porous silicon carbide. Applied Physics Letters, 1995, vol. 66, n°17, pp. 2250–2252.

[84] JESSENSKY O., MÜLLER F., GÖSELE U. Microstructure and photoluminescence of electrochemically etched porous SiC. Thin Solid Films, 1997, vol. 297, pp. 224–228.

[85] HASSEN F., M'GHAIETH R., MAAREF H., et al. Morphological and optical characterization of porous silicon carbide. Materials Science and Engineering: C, 2001, vol. 15, pp.113–115.

[86] GUO Y.P., ZHENG J.C., WEE A.T.S., et al. Photoluminescence studies of SiC nanocrystals embedded in a SiO_2 matrix. Chemical Physics Letters, 2001, vol. 339, pp. 319–322.

[87] PETROVA-KOCH V., SRESELIB O., POLISSKI G., et al. Luminescence enhancement by electrochemical etching of SiC (6H). Thin Solid Films, 1995, vol. 255, n°17, p. 107– 110.

[88] BOTSOA J., BLUET J.-M., LYSENKO V., et al. Photoluminescence of 6H–SiC nanostructures fabricated by electrochemical etching. Journal of Applied Physics, 2007, vol. 102, p. 083526.

[89] BOTSOA J. Synthèse de nanostructures de carbure de silicium et étude de leurs propriétés optiques. Lyon: INSA de Lyon, 2008, 146 p.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[90] SHOR J.S., BEMIS L., KURTZ A. D., et al. Characterization of nanocrystallites in porous p-type 6H-SiC. Journal of Applied Physics, 1994, vol. 76, n°7, pp. 4045–4049.

[91] FENG D.H., XU Z.Z., JIA T.Q., et al. Quantum size effects on exciton states in indirectgap quantum dots. Physical Review B, 2003, vol. 68, p. 035334.

[92] REBOREDO F.A., PIZZAGALLI L., GALLI G. Computational engineering of the stability and optical gaps of SiC quantum dots. Nano Letters, 2004, vol. 4, n°5, pp.801– 804.

[93] PENG X.H., NAYAK S.K., ALIZADEH A., et al. First-principles study of the effects of polytype and size on energy gaps in SiC nanoclusters. Journal of Applied Physics, 2007, vol. 102, p. 024304.

[94] WU X.L., FAN J.Y., QIU T., et al. Experimental Evidence for the Quantum Confinement Effect in 3C-SiC Nanocrystallites. Physical Review Letters, 2005, vol. 94, p. 026102.

[95] FAN J.Y., WU X.L., KONG F., et al. Luminescent silicon carbide nanocrystallites in 3C-SiC polystyrene films. Applied Physics Letters, 2005, vol. 86, p. 171903.

[96] FAN J.Y., WU X.L., LI H.X., et al. Luminescence from colloidal 3C-SiC nanocrystals in different solvents. Applied Physics Letters, 2006, vol. 88, p. 041909.

[97] CONIBEER G., GREEN M. , CHO E.C. et al. Silicon quantum dot nanostructures for tandem photovoltaic cells, Thin Solid Films, 2008, vol. 516, pp. 6748–6756.

[98] CONIBEER G., GREEN M.A. , KONIG D. Silicon quantum dot based solar cells: addressing the issues of doping, voltage and current transport, Prog. in Photovolt. Res-Applications, 2011, vol. 19,pp. 813–824.

[99] GREEN M.A. Third generation photovoltaïcs: Solar cell for 2020 and beyond. Physica E, 2002, vol. 14, pp. 65-70.

[100] PAVESI L., TURAN R. Edts : Silicon Nanocrystals: Fundamental, Synthesis and Applications, Wiley-VCH, 2010, 648 p.

[101] OSSICINI S., PAVESI L., PRIOLO F. Light emitting silicon for Microphotonics, Springer Tracts in Modern Physics, 2003, vol. 194, 284 p.

[102] FANG Z., CHEN Q.Y., ZHAO C.Z., A review of recent progress in laser in Si, Optics and laser Technology, 2013, vol. 46, pp. 103-110.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[103] PARK J.H., GU L., VAN MALTZAHN G. et al. Biodegradable luminescent porous silicon nanoparticles for in vivo applications, Nat. Mat, 2009, vol. 8(4), pp. 331-336.

[104] HE Y., FAN C., LEE S.T. Silicon nanostructures for bioapplications, Nano Today, 2010, vol. 5, pp. 282-295.

[105] PRIOLO F., GREGARKIEWICZ T., GALLI M. et al. Silicon nanostructures for photonics and photovoltaîcs, Nature Nanotechnology, 2014, vol. 9, pp. 19-31.

[106] PANTHANI M. G., KOGEL B.A., Nanocrystals for Electronics. Annu. Rev. Chem. Biomed. Eng. 2012, vol. 3, pp. 287-311.

[107] LUO J.W., STRADIUS P., ZUNGER A., Matrix embedded Si QDs for photovoltaïc applications: a theoretical study of critical factors. Energ. Env. Sci, 2011, vol. 4, pp. 2546-2557.

[108] TEN KATE O.M., DE JONG M., HINTZEN H.T. et al.Efficiency enhancement calculations of state-of-the-art solar cells by luminescent layers with spectral shifting, quantum cutting, and quantum tripling function, J. of Appl. Phys., 2013, vol. 114, p. 8979.

[109] WHEELER L.M., NEALE N.R., CHEN T. Hypervalent surface interactions for colloidal stability and doping of silicon nanocrystals, Nat. commun, 2013, vol. 4, p. 2197.

[110] TU C.C., HOO J.H., BOHRINGER K.F. et al. Red emitting Si QDs phosphors in warm white LEDs with excellent color rendering. Opt Express, 2014, vol. 22, pp. 276-81.

[111] BARILLARS G., SHAMBIRI L.M., Color tunning of LEDs by modulating the concentration of red emitting Si nanocrystal phosphors. Appl-phys Lett, 2014, vol. 104, p. 091102.

[112] PENG F., SU Y., ZHONG Y. et al. Si nanomaterials platform for bioimaging biosensing and cancer therapy. Accounts for chemical research, 2014, vol. 47, pp. 612-623.

[113] SAHU T., GHOSH B., PRADHAN S.K. et al. Diverse Role of Silicon Carbide in the Domain of Nanomaterials, International Journal of Electrochemistry, 2012, 271285

[114] OLIVEROS A., GUISEPPI A.E., SADDOW S.E. Silicon carbide: a versatile material for biosensor applications. Biomed microdevices, 2013, vol. 15, pp. 353-68.

[115] LIU Y., ERSEN O., MENY C. et al. Fischer-Tropsch reaction on a thermally conductive and reusable silicon carbide support. ChemSusChem 2014, vol. 7, pp. 1218-39.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[116] PUQIN Z., QIKHEN Z. , LONG W. X., interaction between water molecules and 3C-SiC nanocristal surface. Sci China-Phys Mech Astron, 2014, vol. 57, pp. 1-6.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

2 METHODES EXPERIMENTALES UTILISEES

2.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons les moyens expérimentaux utilisés pour la synthèse, la fonctionnalisation de surface et la caractérisation des nanostructures de Si et de SiC. Les techniques d'élaboration par anodisation électrochimique et attaque chimique seront décrites. Les mécanismes de fonctionnalisation chimique de la surface des nanostructures seront détaillés. Enfin, nous présenterons les moyens de caractérisations structurales, optiques des nanostructures ainsi que l'outil rhéologique pour mesurer la viscosité dynamique des fluides non polaires utilisés.

2.2 Synthèse et préparation des échantillons

2.2.1 Nanostructures de silicium

2.2.1.1 Fabrication des nanostructures de silicium par anodisation électrochimique

L'anodisation électrochimique est la méthode principalement utilisée dans le cadre de cette thèse pour élaborer les nanostructures de Si. Le montage utilisé pour le procédé d'anodisation se compose principalement d'une source d'alimentation électrique et d'une cellule d'anodisation.

Figure 2.1 Montage d'une réaction d'anodisation électrochimique de Silicium.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

La source de courant utilisée est un générateur MICRONICS SYSTEMS. La densité de courant pulsé de 45 mA/cm^2 est fournie, avec une séquence de commutation ON/OFF d'une seconde. La cellule d'anodisation (figure 2.1) est une cellule en Téflon (inerte chimiquement au HF). L'aire de la surface de contact entre l'électrolyte (HF + EtOH) et le substrat de silicium est de 63 cm² environ; une anode en cuivre sert de contact en face arrière. La cathode, constituée d'un enroulement de fil de platine, est plongée dans le mélange électrolytique. Celui-ci est composé d'acide fluorhydrique HF à 48% et d'éthanol anhydre (EtOH) en proportion 1:1 (volume). Le substrat monocristallin de silicium utilisé est dopé au bore (type p), de résistivité 10 Ω. cm, orienté (100). A la fin de la réaction d'anodisation, une couche poreuse est formée sur la surface du substrat de Si. Les nanoparticules (NPs) de Si sont obtenues après un broyage mécanique de cette couche poreuse suivi d'une centrifugation.

2.2.1.2 Fonctionnalisation de la chimie de surface des nanoparticules de silicium

L'objectif de notre étude est de disperser les NPs de Si dans des liquides non polaires (LNPs). Or les NPs de Si préparées présentent une surface hydrophobe qui ne permet pas d'obtenir une dispersion homogène dans des fluides non polaires. Il est donc nécessaire de fonctionnaliser chimiquement la surface des NPs de Si par greffage de chaines carbonées. Deux méthodes sont utilisées pour réaliser cette tâche: la fonctionnalisation par hydrosililation et la fonctionnalisation par la silanisation.

Fonctionnalisation par hydrosililation

Comme illustré sur la figure 2.2, l'hydrosililation est basée sur la réaction d'un alcène (C_nH_{2n}) avec des NPs de Si recouvertes par des liaisons hydrogène. Si les NPs de Si ne sont pas fabriquées juste avant l'étape de fonctionnalisation, leur surface doit donc être « rafraîchie » dans une solution d'acide fluorhydrique à 5% (~ 1 min) pour enlever l'oxyde natif formé à l'air. La surface des NPs de Si est alors, à nouveau, recouverte entièrement par des liaisons Si-H.

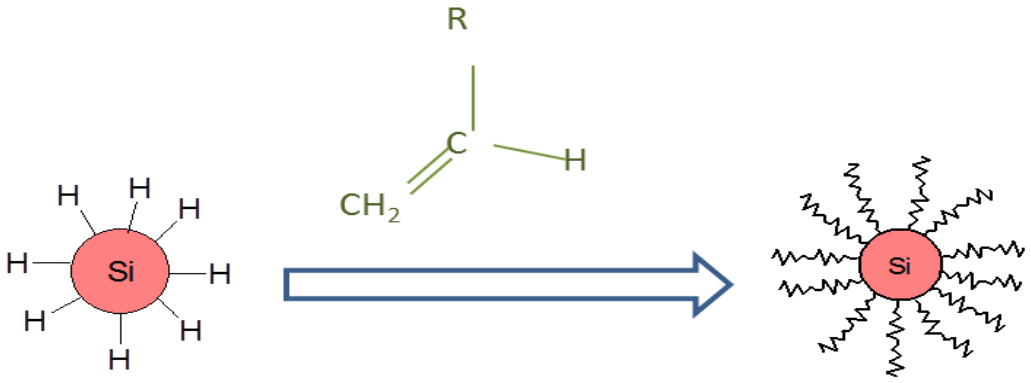


Figure 2.2 Réaction d'hydrosililation sur une surface fraîche de NPs de Si.

Les alcènes peuvent être greffés par hydrosililation activée thermiquement ou par lumière UV ou bien simplement par hydrosililation sous éclairement en lumière blanche.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Selon la méthode utilisée, la réaction d'hydrosililation est attribuée à différents mécanismes physiques [117].

Le greffage d'un alcène se fait via la formation d'un radical libre. En effet, sous activation thermique ou une radiation UV d'énergie supérieure à 3.54 eV, l'homolyse des liaisons Si-H de la surface des NPs de Si donne naissance à deux radicaux libre $Si^{\bullet}$ et $H^{\bullet}$. La molécule d'alcène, qui est nucléophile, vient alors établir une liaison au niveau de ce site et le radical libre se déplace. Le mécanisme de la réaction est décrit par la figure 2.3:

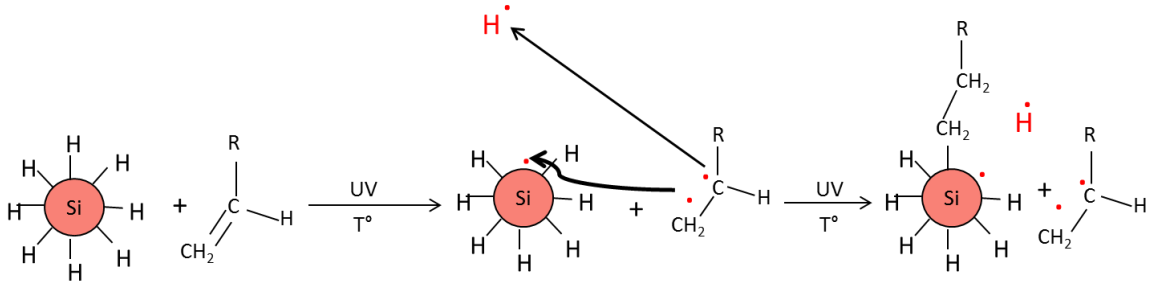


Figure 2.3 Mécanisme d'une réaction d'hydrosililation thermique ou par lumière UV via un radical libre.

Dans le cas de l'hydrosililation activée sous lumière blanche, l'absorption de la lumière par les NPs de Si entraîne la création d'excitons (paires électron / trou).

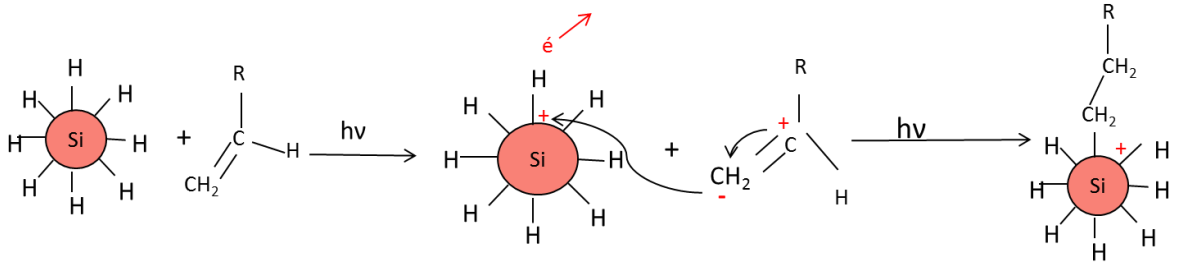


Figure 2.4 Mécanisme d'hydrosililation sous lumière blanche

Comme le montre la Figure 2.4, la réaction d'hydrosililation est favorisée par l'attraction coulombienne entre la charge positive (trou), portée par l'atome de silicium et la molécule d'alcène (nucléophile). Ceci engendre la formation d'une liaison silicium-carbone.

Des travaux précédents [118] ont montré que le greffage des alcènes par hydrosililation thermique est le plus efficace comparé aux deux autres méthodes (sous UV ou lumière blanche), d'où notre choix pour cette technique dans le cadre de cette thèse.

Le montage expérimental de la réaction d'hydrosililation thermique est représenté sur la figure 2.5. Des NPs de Si et une solution pure d'octadecène ($C_{18}H_{36}$) sont mélangées dans un tube à essais plongé dans un bain d'huile thermostaté maintenu à une température d'environ 150°C pendant une nuit. Un ballon d'azote, connecté par l'intermédiaire d'un tube souple et d'une pipette en verre plongeant dans la solution, maintient l'environnement de la réaction à l'abri de l'air.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

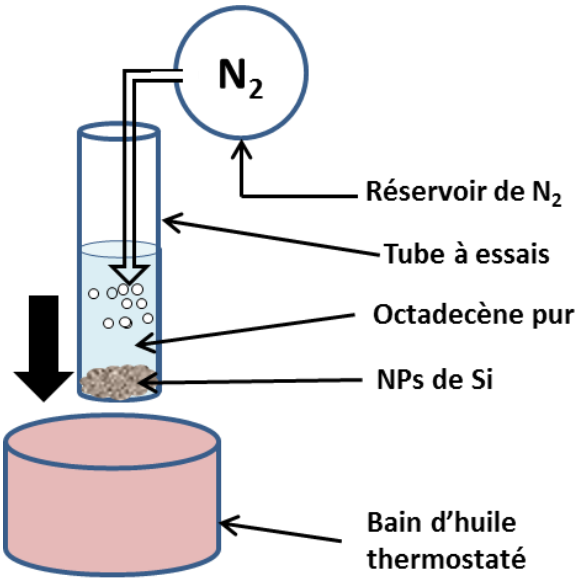


Figure 2.5 Montage expérimental d'une réaction d'hydrosililation thermique

A la fin de la réaction, le mélange réactionnel a été refroidi à la température ambiante et centrifugé pendant 10 minutes à 20000 g. Le précipité des NPs de Si-$C_{18}H_{37}$ a été ensuite mélangé avec 1,5 ml de n-hexane, traité aux ultrasons pendant 10 minutes à 37KHz et centrifugé à nouveau pendant 10 minutes à 20000 g. Cette procédure donne une solution colloïdale stable de NPs Si-$C_{18}H_{37}$.

Fonctionnalisation par silanisation

Contrairement à l'hydrosililation, la silanisation est précédée par une étape d'oxydation de la surface. En effet, la silanisation des NPs de Si est obtenue par réaction d'un agent de couplage silanique, dont la structure générale est représentée par la figure 2.6, avec les groupes silanols (Si-OH) créés pendant l'étape d'oxydation. Une telle molécule comporte, à une extrémité, un groupe d'ancrage hydrolysable (X) qui lui permet de créer une liaison covalente avec la surface et, à l'autre extrémité, un groupement fonctionnel (R) (Figure 2.6). Le "spacer" est alcane linéaire ou cyclique.

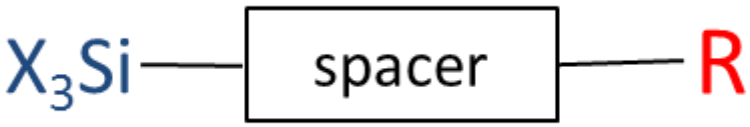


Figure 2.6 Schéma d'un agent de couplage silanique avec X = Cl, OC_xH_{2x-1} et R = COOH, NH_2, CH_3, etc. [118]

Dans notre étude, nous avons utilisé deux types d'agent de couplages silanique différents, l'octadecyltrimethoxysilane (OTMS) et le triethoxy (tridecafluorooctyl)-silane ($C_{14}H_{19}F_{13}O_3Si$). Leurs structures chimiques ainsi que leurs propriétés physico-chimiques sont présentés dans l'annexe 1.

Le mécanisme de la réaction de silanisation est illustré dans la Figure 2.7.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

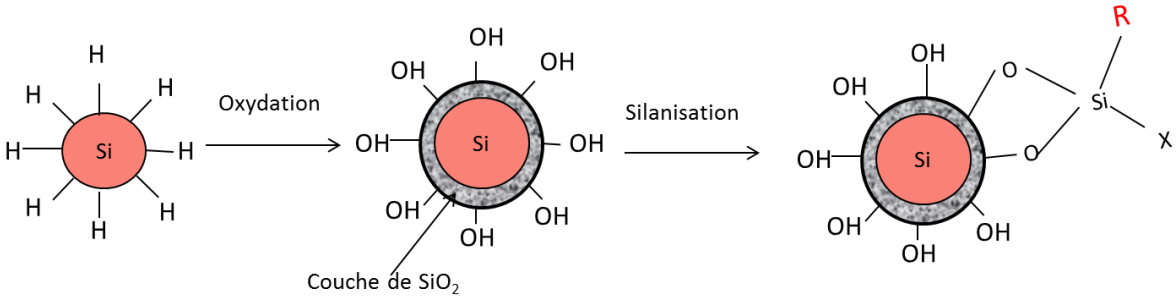


Figure 2.7 Principe de greffage d'un agent de couplage silanique sur une surface d'oxyde de silicium.

Les NPs de Si s'oxydent naturellement au bout de quelques heures de stockage dans des conditions de température et de pression ambiantes [119], mais cette oxydation reste partielle. Pour saturer complètement la surface des NPs par des liaisons Si-OH, il existe dans la littérature de nombreuses études sur l'oxydation des nanostructures de silicium et du Si poreux [120-122]. Ces études permettent d'identifier les différentes méthodes d'oxydation selon les champs d'application :

• Oxydation par voie chimique utilisée dans le domaine de la chimie: gaz bromure [123], solution d'acide nitrique [124]… ;

• Utilisation d'ozone en combinaison avec une lumière UV [125] ;

• Oxydation thermique classique et RTO (Rapid Thermal Oxydation), utilisée dans le domaine des micros et nanotechnologies pour la fabrication des microsystèmes [122, 126].

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé l'oxydation thermique dans un four pendant 30 minutes à 250°C. Ensuite, la poudre a été transférée pour la réaction de silanisation.

La deuxième partie de la réaction décrite par la figure 2.7 est la silanisation [126].

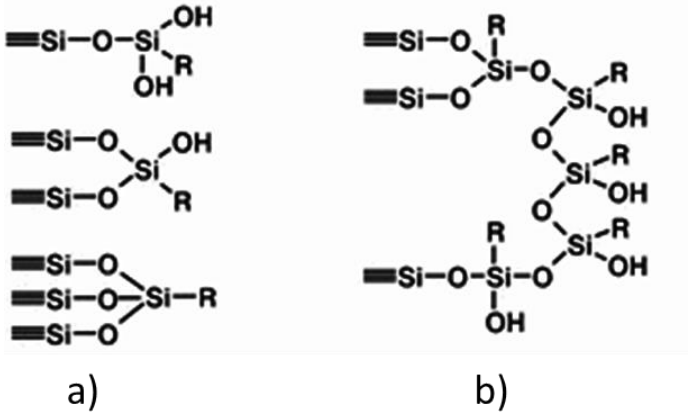


Figure 2.8 Structures de couches réalisées par silanisation [127] : a) dans des conditions anhydres : couche monomérique, b) en présence d'eau dans le mélange réactionnel : couche polymérisée

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Pour obtenir un bon greffage des chaines alkyles par silanisation, l'étape d'oxydation est critique, car il faut créer des liaisons Si-OH sur la surface de silicium et non pas des liaisons Si=O, point qui reste toujours difficile à contrôler. De plus, il est très important de travailler à l'abri de l'eau, car la structure de la couche réalisée par silanisation dépend fortement de la présence d'eau dans le mélange réactionnel [118]. Une couverture monomérique ne sera obtenue que dans des conditions anhydres (Figure 2.8 a)). L'agent de couplage silanique ne se fixe alors sur la surface qu'au niveau des sites silanols. L'addition d'eau dans le mélange réactionnel entraîne la formation d'une couche polymérisée avec la création de ponts siloxanes (Si-O-Si) entre les molécules silaniques. On obtient alors une couche constituée de fragments polymérisés sur la surface (Figure 2.8 b)) [127].

L'efficacité comparée des deux techniques utilisées (hydrosililation et silanisation) pour la dispersion des nanoparticules de Si dans les LNPs sera présentée dans le chapitre 4.

2.2.2 Nanostructures de carbure de silicium 3C-SiC / carbone

2.2.2.1 Synthèse des NPs de 3C-SiC/carbone par anodisation électrochimique

Synthèse et sélection en taille

Le cycle de fabrication des nanostructures de SiC par la méthode d'anodisation électrochimique est décrit par la figure 2.9 suivante:

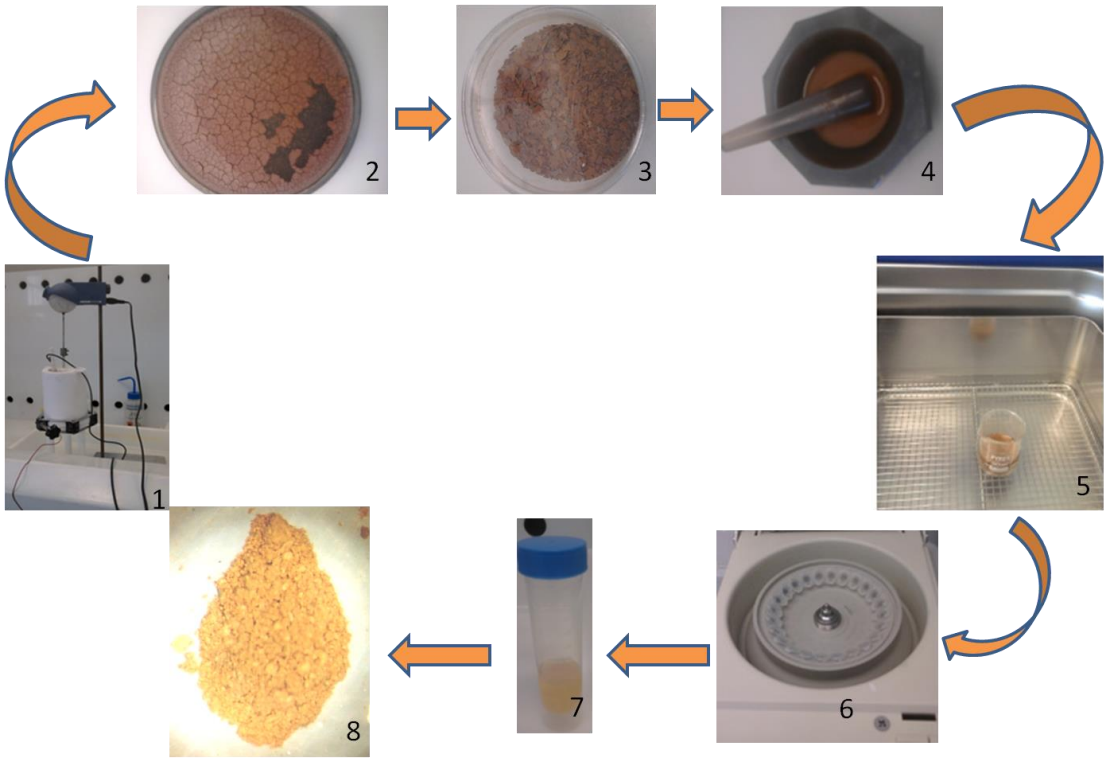


Figure 2.9 Cycle de production des NPs par anodisation électrochimique

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Dans une première étape, la réaction d'anodisation se produit dans une cellule en téflon avec contact sec en face arrière sur un substrat poly-cristallin de SiC-3C de résistivité faible (inférieure à 1 Ω*cm). Le mélange électrolytique utilisé est formé, comme pour le Si, d'acide fluorhydrique HF à 48% et d'éthanol anhydre (EtOH) en proportion 1:1 en volume. La densité du courant d'anodisation est continue et de 25 mA/cm². A la fin de cette étape, une couche poreuse est créée sur la surface de contact entre le substrat de SiC et l'électrolyte. Après un séchage à l'air (étape 2), nous détachons cette couche du substrat à l'aide d'une spatule pour obtenir une poudre de SiC poreux (étape 3). Un broyage mécanique dans l'éthanol permet de recueillir des NPs de différentes tailles en suspension (étape 4). Un traitement aux ultrasons de la suspension obtenue par broyage mécanique à la fréquence de 37 KHz pendant 30 minutes à 100% de puissance est appliqué (étape 5). Ceci permet de séparer les NPs les unes des autres et de faire une première sélection en taille en récupérant le surnageant après précipitation (pendant 10 minutes) des grosses particules dans le fond du bécher. Pour une sélection en taille plus efficace, une centrifugation a été appliquée (étape 6) à 10.000 g pendant 5 minutes, le surnageant obtenu contenant les petites NPs (étape 7) est finalement séché à l'air pour obtenir une poudre sèche de NPs (étape 8).

D'après les caractérisations optiques (FTIR et RAMAN) et structurales (TEM) sur le surnageant obtenu à la fin de la dernière étape de centrifugation (étape 7), il apparaît que la composition chimique correspond majoritairement à du carbone graphitique. Ces résultats seront plus détaillés dans le chapitre 3.

Comme l'objectif principal de notre étude est de produire des NPs 3C-SiC pur et non pas du carbone, nous avons fait appel à une deuxième méthode de synthèse des nanostructures de 3C-SiC qui est l'attaque chimique, méthode déjà utilisée par deux équipes [128, 129].

2.2.2.2 Fabrication des nanostructures de 3C-SiC par attaque chimique

Pour la fabrication des NPs de 3C-SiC par attaque chimique, le produit de départ est constitué par des microparticules (µPs) de SiC-3C et non pas un substrat comme dans le cas de l'anodisation électrochimique. Les µPs utilisées dans le cadre de cette étude sont de phase SiC-3C, elles ont un diamètre moyen de 1µm et ont une pureté égale à 99.8%. Elles sont fournies par Alpha Aesar (Karlsruhe, Germany). Un gramme de cette poudre a été mis en réaction avec un mélange acide de 2.5 ml d'acide fluorhydrique HF (48%) et de 7.5 ml d'acide nitrique HNO_3 (65%) à 100 °C pendant une heure. Au cours de la réaction, HNO_3 agit comme agent oxydant du SiC et le HF décape l'oxyde formé pour engendrer une nanostructure constituée d'un réseau de NPs interconnectées. La réaction globale est la suivante :

$$SiC + 2HNO_3 + 6HF \rightarrow H_2SiF_6 + 2HNO_2 + CO_2 + 2H_2$$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

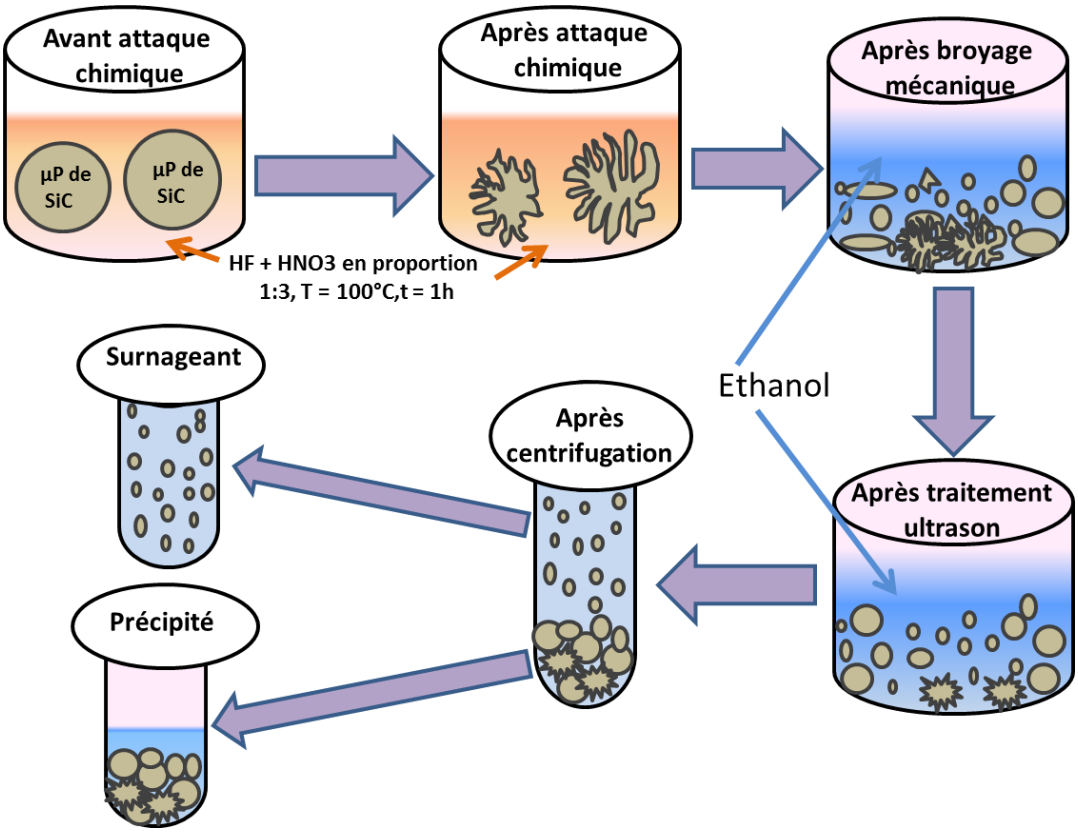


Figure 2.10 Cycle de fabrication des NPs de SiC par attaque chimique

Comme décrit dans la figure 2.10, suite à la réaction d'attaque chimique, une structure poreuse se crée dans le volume de chaque µPs. A la fin de cette réaction, une fois le mélange réactionnel refroidi, la purification des µPs du mélange d'acide commence. Il s'agit d'une série de trois centrifugations en présence d'eau déionisée (EDI) à 4000 g pendant 10 minutes en gardant à chaque fois le précipité. Le précipité de la troisième centrifugation est séché à l'air à 70 °C pour évaporer l'eau et les traces d'acide (nous ne montrons pas cette étape dans la figure). Les µPs obtenues sont broyées mécaniquement dans l'EtOH et traitées aux ultrasons pendant 30 minutes à 37 KHz et 100% de puissance à la température ambiante. Finalement, les NPs de SiC de plus petites tailles sont obtenues dans le surnageant d'une dernière centrifugation de 10 minutes à 4000 g.

Le montage expérimental de la réaction d'attaque chimique (figure 2.11) contient: (i) une colonne à reflux refroidie à l'eau (1) (entrée (5) et sortie (6)) pour condenser la vapeur dégagée par la réaction.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

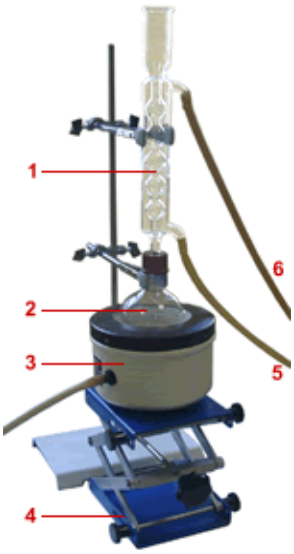


Figure 2.11 Montage expérimental pour la réalisation des NPs de 3C-SiC par attaque chimique

Ceci permet d'une part de minimiser la sortie du vapeur très toxique (mélange HF et HNO_3) et d'autre part, de garder le mélange d'acide sous forme liquide pour que la réaction se poursuive. (ii) un ballon en prefluoroalkoxy PFA (2), pour résister aux conditions extrêmes de l'expérience, connecté à la colonne à reflux. Le ballon est chauffé par l'intermédiaire d'un chauffe-ballon (3) et (4). Cette expérience doit être impérativement réalisée sous hotte.

2.2.2.3 Fonctionnalisation de la chimie de surface des nanostructures de 3C-SiC

Comme dans le cas du Si, la dispersion des NPs de 3C-SiC dans les liquides non polaires nécessite une modification de la chimie de surface par un greffage de chaines alkyl.

La fonctionnalisation du SiC a été réalisée sur la phase SiC poreuse et broyée (avant centrifugation, étape 6, figure 2.9). Les chaines alkyl à greffer sont portées par des fonctions amines comme le nonylamine ($C_9H_{19}NH_2$), l'octadécylamine ($C_{18}H_{37}NH_2$) et le di-nonylamine $(C_9H_{19})_2NH$.

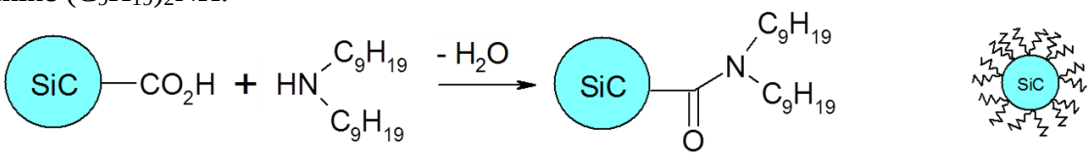


Figure 2.12 Mécanisme de réaction de fonctionnalisation des NPs de SiC par le di-nonylamine

La réaction du di-nonylamine avec le SiC poreux est décrit par la figure 2.12. Sous activation thermique, le greffage des chaines alkyles sur la surface des NPs de SiC va se réaliser par l'intermédiaire d'une fonction amine et le système réactionnel libère une molécule d'eau.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Le montage expérimental est similaire à celui utilisé pour la fonctionnalisation des NPs de Si qui est présenté par la figure 2.5.

Le mélange réactionnel, constitué de 10 mg de SiC poreux, environ 25 mg de di-nonylamine $(C_9H_{19})_2NH$ et environ 2 ml d'ortho-xylène (C_8H_{10}), est chauffé jusqu'à 160 °C pendant une heure dans un bain d'huile thermostaté. A la fin de la réaction et après évaporation de l'excès d'ortho-xylène, le mélange réactionnel contient de nombreux produits: $SiC\text{-}N(C_9H_{19})_2$, traces d'ortho-xylène, excès de $(C_9H_{19})_2NH$ et traces d' H_2O. Nous réalisons donc une série de centrifugations, toutes à 10.000 g pendant 5 minutes et à température ambiante, en prélevant à chaque fois le précipité. Ces étapes sont détaillées ci-dessous:

1. Les trois premières centrifugations se passent dans l'hexane pur: à chaque fois le surnageant contenant l'excès d'ortho-xylène est jeté et nous récupérons le précipité pour la centrifugation suivante ;

2. la quatrième centrifugation a lieu dans un mélange de 0.5 mol d'acide chlorhydrique (HCl) dans du méthanol (CH_4O) pour éliminer l'excès de $(C_9H_{19})_2NH$;

3. la cinquième et la sixième centrifugation sont réalisées dans l'eau déionisée pour éliminer tout produit insoluble dans l'hexane ;

4. finalement, un séchage à l'air à 85 °C permet de recueillir le SiC poreux fonctionnalisé.

Pour obtenir des NPs, il faut ensuite réaliser (i) un traitement aux ultrasons du SiC poreux fonctionnalisé dans l'hexane pendant 30 minutes à 37 KHz à 100% de puissance et (ii) une centrifugation à 10.000 g pendant 5 minutes. Le surnageant final contient des NPs avec des chaines alkyles à la surface, qui se dispersent facilement dans les LNPs. L'efficacité de la fonctionnalisation sera discutée au troisième chapitre, en particulier au moyen de résultats issus de la spectroscopie FTIR.

2.3 Moyens de caractérisation des nanostructures de Si et de SiC

2.3.1 Méthodes d'analyses structurales utilisées

2.3.1.1 La microscopie électronique en transmission

En microscopie électronique, le principe de fonctionnement est le même que dans la microscopie optique, mais est basé sur l'interaction électron matière au lieu de photon matière. Les microscopes électroniques en transmission (MET) ont un pouvoir de résolution bien supérieur aux microscopes optiques, parce que les électrons ont des longueurs d'onde

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

environ 100.000 fois plus courtes que les photons qui composent la lumière visible. Les MET peuvent théoriquement dépasser une résolution de 50 pm, alors que la résolution des microscopes optiques est d'environ de 200 nm au mieux.

Les images en microscopie électronique sont obtenues par interaction avec la surface de l'échantillon d'un faisceau d'électrons focalisé. La focalisation du faisceau d'électrons est assurée par des lentilles électrostatiques ou électromagnétiques, qui agissent comme les lentilles du microscope optique.

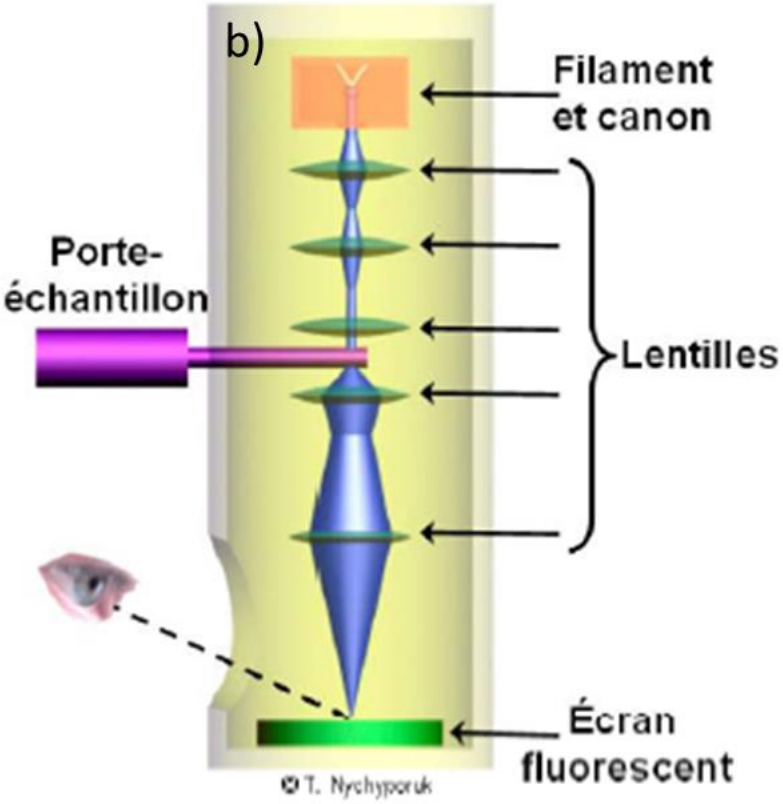


Figure 2.13 Principe de fonctionnement d'un MET [130]

Le principe de la microscopie électronique en transmission est représenté sur la figure 2.13. Le système se compose d'une chambre sous ultravide où les électrons sont émis par un canon à électrons. Ils subissent une accélération en traversant une différence de potentiels élevée, ce qui définit leur longueur d'onde. Lorsque le faisceau d'électrons passe à travers l'échantillon, une très grande proportion est transmise directement (sans déviation et sans perte d'énergie), et cela fournit ainsi une image interprétable de l'échantillon. Un deuxième système de lentilles magnétiques est utilisé pour agrandir l'image obtenue. L'image finale, agrandie à environ 10.000 fois, est formée dans la chambre d'observation sur un écran fluorescent qui peut être observé visuellement par l'opérateur.

Toutes les observations au MET effectuées durant cette thèse ont été réalisées avec le microscope Topcon EM-002B (Topcon Corporation, Tokyo, Japan) à l'Institut Lumière Matière (ILM UMR5306), Université Lyon 1.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les images MET nous ont permis de mesurer la taille et d'identifier la structure cristalline des NPs de Si ou de SiC avant la phase de fonctionnalisation. En effet, une fois les NPs fonctionnalisées et dispersées dans des liquides non polaires et visqueux, la technique du MET devient peu pratique car l'évaporation du liquide n'est plus évidente et l'agrégation des NPs devient importante. L'utilisation d'une deuxième technique de mesure de taille des NPs, la diffusion dynamique de la lumière est alors nécessaire pour les solutions colloïdales.

2.3.1.2 La diffusion dynamique de la lumière

La diffusion dynamique de la lumière (DLS, acronyme anglais pour Dynamic Light Scattering) permet de déterminer le diamètre hydrodynamique des objets en solution grâce à une méthode optique. L'appareil utilisé est un Zetasizer NanoZS (Malvern Instruments, Royaume-Uni) dont le principe est montré dans la figure 2.14. La DLS étudie la lumière diffusée par des particules en suspension, issue d'une illumination laser de longueur d'onde λ = 633 nm. La lumière diffusée présente des fluctuations d'intensité liées au mouvement brownien des particules.

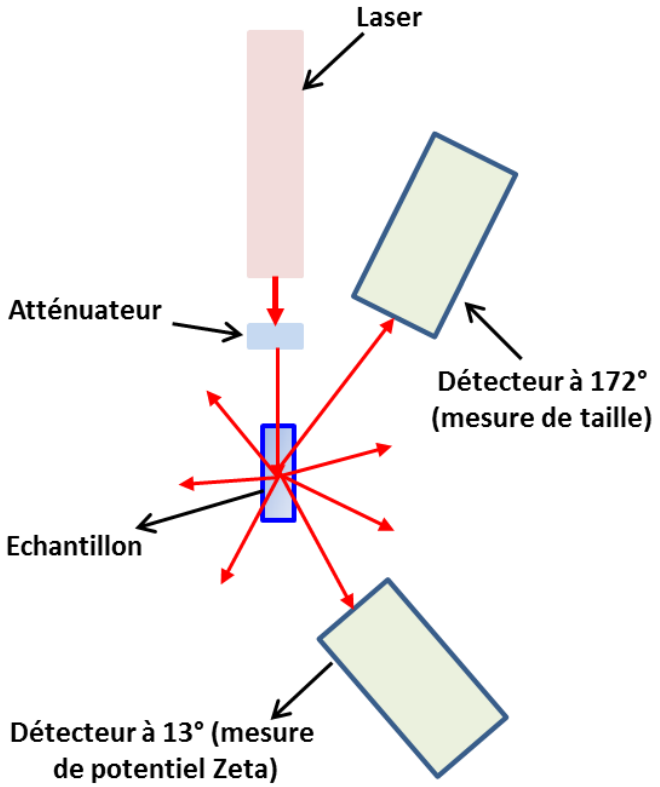


Figure 2.14 Principe de fonctionnement d'un appareillage DLS.

Ce mouvement brownien est régit par l'équation de Stokes-Einstein selon laquelle la vitesse de déplacement dépend de la taille des particules : les petites particules ont un mouvement rapide tandis que les grosses particules ont un mouvement plus lent (figure 2.15). Ainsi, les fluctuations dues à la présence de petites particules sont très rapides et de faible intensité, alors que les fluctuations liées aux grosses particules sont lentes et de plus forte

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

intensité. Ces fluctuations sont caractérisées par la corrélation entre un instant t et un instant t + δt. La corrélation va être d'autant plus élevée que la durée δt sera courte et va ensuite diminuer avec le temps.

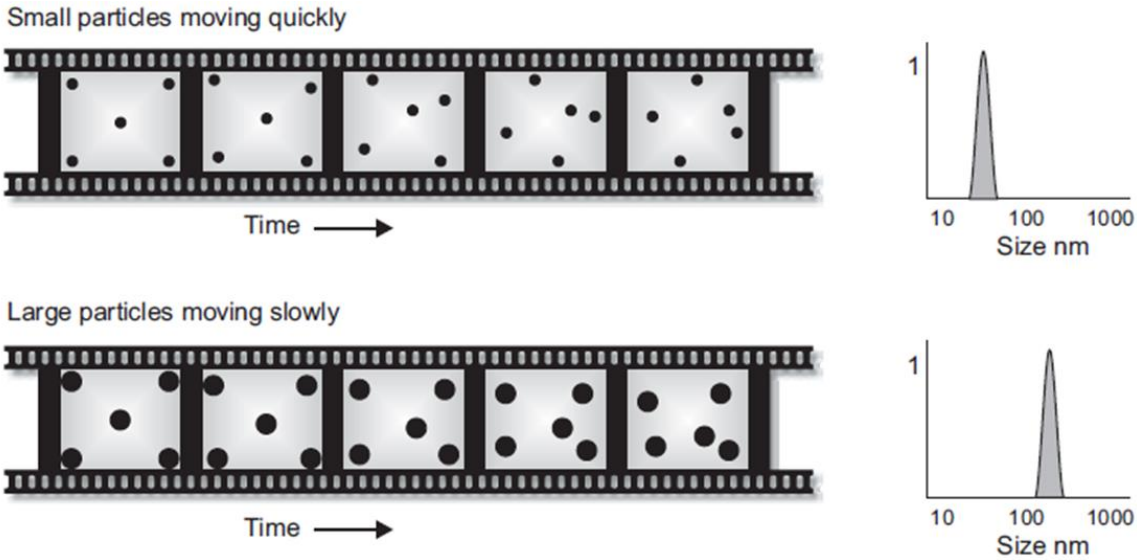


Figure 2.15 Vitesse de mouvement des particules et la taille correspondante [131].

Pour bien comprendre les résultats donnés par la DLS, il est nécessaire de savoir que la distribution en taille est calculée à partir de la corrélation du signal en intensité. Or, pour des objets relativement petits de dimension D (régime Rayleigh), l'intensité diffusée par une particule est proportionnelle à D^6. Le signal diffusé par de grosses particules est ainsi beaucoup plus intense que celui issu de petites particules. Un échantillon de poly-dispersion élevée, contenant des particules de tailles diverses, ne peut donc pas être caractérisé précisément, puisque la présence de petites particules est masquée par les plus grosses.

De plus, cette technique mesure la taille hydrodynamique correspondant à une sphère de motif de diffusion équivalent, prenant en compte sa couche d'hydratation, c'est-à-dire le volume déplacé par la particule lors de son mouvement dans le liquide.

La mesure permet donc de déterminer une distribution en intensité des particules (intensité diffusée en fonction de la taille des particules). La distribution en volume est ensuite calculée en faisant appel à la théorie de Mie, à l'aide de l'indice de réfraction de la particule. A partir de cette distribution, le logiciel calcule enfin la distribution en nombre. Les objets caractérisés étant assimilés à des sphères, cette technique n'est pas vraiment adaptée à des objets de forme anisotrope tels que des bâtonnets ou aiguilles. Par ailleurs, les agrégats de particules sont identifiés comme de grosses particules, puisque leur diamètre hydrodynamique est important. Enfin, si la taille hydrodynamique mesurée permet de définir correctement la taille réelle de la particule pour des diamètres D>10 nm, le volume de liquide déplacé avec la particule n'est plus négligeable pour des objets plus petits. Cela entraîne une surestimation de la taille lorsque les particules sont très petites. La caractérisation par la microscopie électronique, décrite plus haut, reste alors nécessaire en complément de la mesure DLS.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

2.3.2 Méthodes d'analyses optiques utilisées

2.3.2.1 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier

La Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier (FTIR, acronyme anglais pour Fourier Transform InfraRed) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des espèces chimiques, d'effectuer l'analyse chimique d'un matériau.

Le principe physique de la spectroscopie FTIR est le suivant : lorsque l'énergie du faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration d'une liaison chimique, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise à cette longueur d'onde. Le domaine spectral infra-rouge moyen entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} (2,5 – 25 µm) correspond au domaine de l'énergie de vibration de diverses molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une seule bande d'absorption, le signal va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la théorie des groupes. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

Dans le cadre de cette thèse nous avons utilisé le spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier Bruker Vertex 80 (Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Germany), dont le principe de fonctionnement, général à tout spectromètre FTIR, est schématisé ci-dessous (figure 2.16).

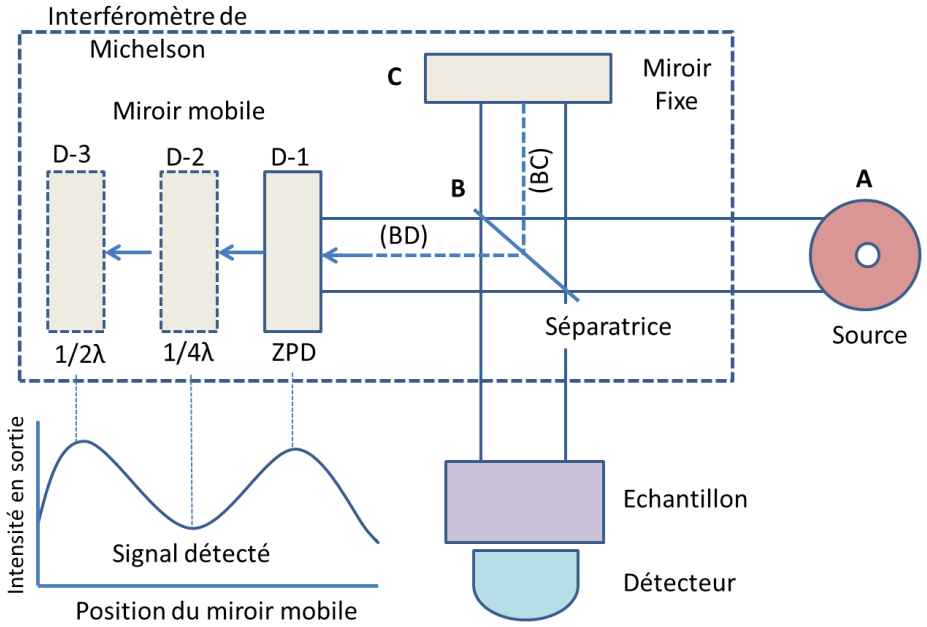


Figure 2.16 Principe d'un FTIR

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

L'élément principal d'un spectromètre FTIR est l'interféromètre de Michelson. Son principe est le suivant: le faisceau IR provenant de la source infrarouge large-bande A arrive sur une séparatrice B. La moitié du faisceau est dirigée sur un miroir fixe C, le reste passant à travers la séparatrice B arrive sur un miroir mobile D. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile D. Le faisceau modulé est alors réfléchi par les deux miroirs vers l'échantillon où des absorptions interviennent et arrive ensuite sur un détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir mobile (D1, D2 ou D3..). Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge (intensité de l'adsorption en fonction de la longueur d'onde) par transformée de Fourrier [132]. L'intensité intégrale d'une bande d'absorption peut être reliée à la concentration des liaisons chimiques responsables de l'absorption. Par exemple, si l'épaisseur de la couche à analyser est connue, on peut comparer la quantité d'un groupement chimique présent dans plusieurs échantillons et remonter à des interprétations quantitatives.

Cette technique a été utilisée dans le cadre de notre étude pour déterminer la chimie de surface des NPs de Si et de SiC, en particulier, pour contrôler la fonctionnalisation de la chimie de surface.

2.3.2.2 La spectroscopie RAMAN

En spectroscopie Raman, l'échantillon à étudier est illuminé par une lumière monochromatique intense de fréquence υ_i issue d'un laser (figure 2.17). Une majeure partie de la lumière est diffusée élastiquement, c'est-à-dire sans changement de fréquence. Cette diffusion est appelée diffusion Rayleigh. Une autre partie va être diffusée inélastiquement avec un changement de longueur d'onde. Cette diffusion inélastique et le changement en fréquence qui en résulte est appelée diffusion Raman. Les changements de fréquence observés sont principalement liés aux vibrations atomiques. Si l'énergie de l'état vibrationnel final est supérieure à celle de l'état initial, le système gagne pendant l'interaction un quantum d'énergie vibrationnelle ($h\upsilon$), autrement dit, il y a création d'un phonon. Cette énergie a été cédée par la lumière incidente, qui est diffusée avec une fréquence inférieure. C'est la diffusion Stokes. Par contre, si l'état vibrationnel final possède une énergie inférieure à celle de l'état initial (figure 2.17), le système perd un phonon ($h\upsilon$). Cette énergie a été gagnée par la lumière qui est diffusée avec une fréquence supérieure. Dans ce cas on parle de la diffusion anti-Stokes.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

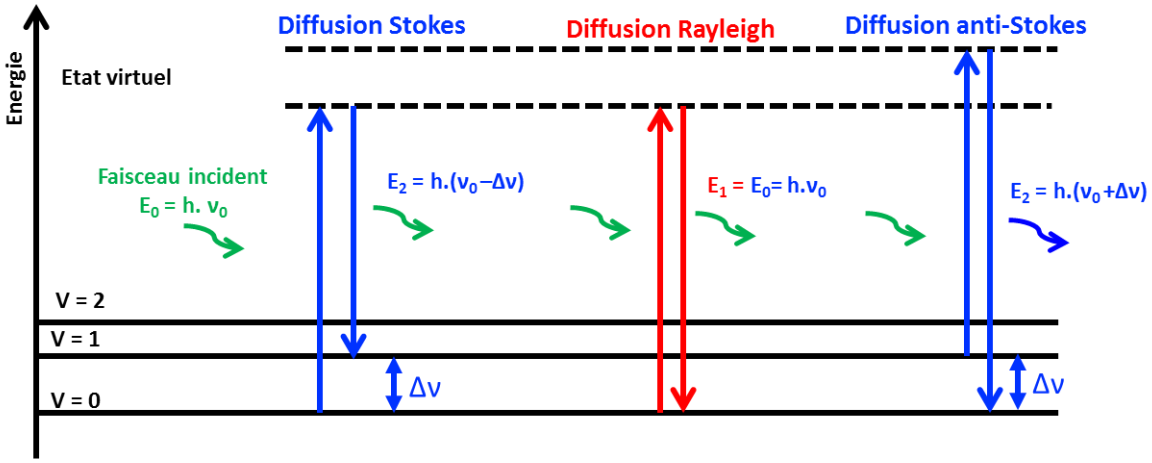


Figure 2.17 Schéma de principe de la diffusion Raman.

Les spectres Raman traduisent l'intensité de la diffusion Raman en fonction de la longueur d'onde. Statistiquement et thermodynamiquement, la population du niveau énergétique le plus bas est la plus grande. Ainsi, les raies Stokes sont celles généralement utilisées dans la détection Raman puisqu'elles sont plus intenses et donc plus faciles à détecter.

La caractérisation des échantillons par spectroscopie Raman, effectuée durant cette thèse, a été réalisée avec les moyens du Centre Commun de Microscopie Optique (CECOMO), Université Lyon 1 [133]. Nous avons utilisé le Microspectromètre Raman Thermo-Fisher DXR, avec une excitation à 532 nm et une puissance inférieure à 10 mW sur l'échantillon. La résolution spectrale est de 3 cm^{-1} (50 -1800 cm^{-1}) et la résolution spatiale (x, y) est de 1µm avec objectif x100.

2.3.2.3 La spectroscopie de photoluminescence

La photoluminescence est une technique de caractérisation qui permet de caractériser les propriétés physiques intrinsèques des matériaux semi-conducteurs et également la qualité de ces derniers par l'étude des défauts et des impuretés pouvant exister dans la bande interdite. La photoluminescence est un processus de désactivation par différentes voies radiatives de paires électron-trou générées par absorption de photons d'énergie supérieure à celle de la bande interdite du matériau. Les processus de désactivation radiatifs sont toutefois en concurrence avec des processus de recombinaisons non-radiatives qui limitent de ce fait le flux de luminescence émise.

Au sein d'un semi-conducteur on peut identifier trois types de transitions radiatives (Figure 2.18): (i) transitions inter-bandes donnant lieu à une émission intrinsèque très proche de l'énergie de la bande interdite. Elles sont associées à la recombinaison d'électrons de la bande de conduction avec des trous de la bande de valence.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

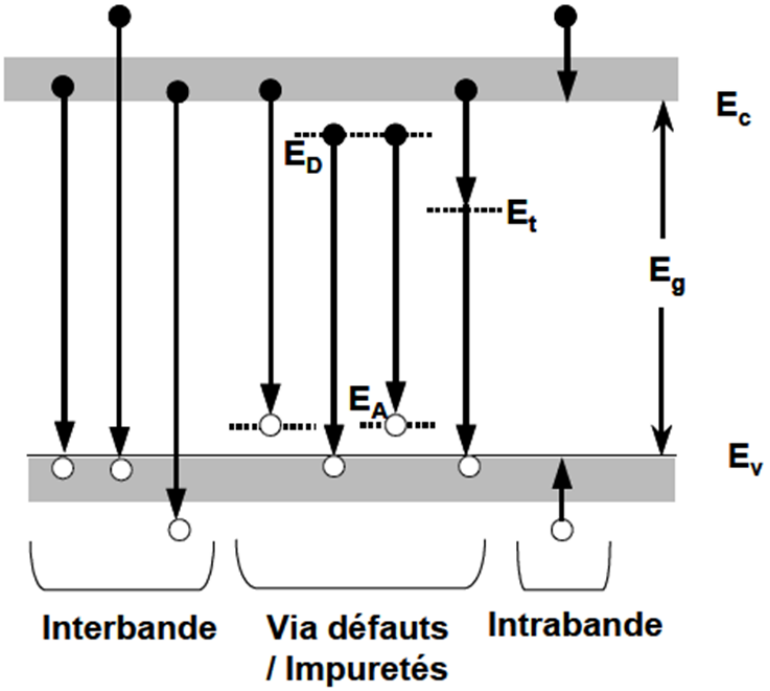


Figure 2.18 Transitions principales au sein d'un semi-conducteur [130]

Elles permettent d'obtenir des informations sur les propriétés du cristal pur. (ii) transitions via les défauts et les impuretés donnant lieu à une émission extrinsèque, d'énergie inférieure au gap. Elles fournissent des informations sur les défauts radiatifs superficiels tels que les impuretés acceptrices ou donneuses. Dans le cas des transitions extrinsèques, l'échange de porteurs avec les centres profonds ne doit pas faire intervenir une relaxation du réseau trop importante qui rendrait les transitions non-radiatives. (iii) transitions intrabande qui peuvent avoir lieu entre les sous-niveaux dans la bande de conduction ou dans la bande de valence donnant lieu à des émissions d'énergies inférieures à celles des transitions interbande ou via des défauts et des impuretés.

Les transitions radiatives sont également classifiées, selon la configuration des bandes du semi-conducteur, en transitions directes et indirectes. Dans le premier type, la recombinaison radiative s'effectue de façon « directe » alors que dans le cas d'une transition de type indirect la recombinaison se fait via l'intervention de phonons (vibration du réseau cristallin), afin de conserver le vecteur d'onde k total de la transition.

La fluorescence est caractérisée par les paramètres suivants : la longueur d'onde d'émission (maximum du spectre) λ_{em}, le rendement quantique de fluorescence Φ_f, l'intensité de fluorescence I_f et la durée de vie de fluorescence τ_f.

Le rendement quantique externe de fluorescence Φ_{fe} désigne l'efficacité de fluorescence d'un système donné. Il est défini dans la relation (2.1) par le rapport entre le nombre de photons émis I_f et le nombre de photons absorbés I_a par ce système.

$$\Phi_f = \frac{If}{Ia} \quad \text{relation (2.1)}$$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

La valeur du rendement quantique est comprise entre 0 et 1. En solution colloïdale, il peut varier en fonction de l'environnement (concentration, polarité, PH…).

La durée de vie de la fluorescence τ_f peut être mesurée lors d'une expérience de fluorescence résolue en temps. La durée de vie de fluorescence observée ne reflète pas seulement les propriétés radiatives du système excité, mais elle reflète aussi tous les processus de désactivation non-radiatifs. Ceci est exprimé dans la relation (2.2) par :

$$\frac{1}{\tau f} = \frac{1}{\tau rad} + \sum \frac{1}{\tau nrad} \qquad \text{relation (2.2)}$$

Où τ_{rad} est la durée de vie radiative (en l'absence de processus non-radiatifs), caractérisée par la nature du matériau et la transition radiative en question. $\sum \frac{1}{\tau nrad}$ prend en compte toutes les voies de désactivation non radiatives. Cette relation est souvent exprimée aussi en utilisant les taux d'émission qui sont inversement proportionnels aux durées de vie (relation (2.3) :

$$k = k_{rad} + \sum k_{Nrad} \qquad \text{relation (2.3)}$$

Ainsi, la durée de vie radiative ne peut pas être mesurée directement, mais peut être évaluée à partir de la durée de vie de fluorescence τ_f et du rendement quantique externe de fluorescence Φ_{fe} dans l'hypothèse où celui-ci est égal au rendement quantique interne Φ_{fi} (relations 2.4 et 2.5) :

$$\Phi_{fe} = \alpha\, \Phi_{fi} = \alpha\, \frac{krad}{k} = \alpha \frac{\tau f}{\tau rad} \qquad \text{relation (2.4)}$$

$$\tau_{rad} = \frac{\tau f}{\Phi fi} = \alpha\, \frac{\tau f}{\Phi fi} \qquad \text{relation (2.5)}$$

Dans une solution colloïdale de nanocristaux, α sera égal à un si tous les nanocristaux luminescent et s'ils ne clignotent pas.

Mesurer le rendement quantique externe de fluorescence Φ_{fe} avec une bonne précision n'est pas trivial, mais pour une discussion plus profonde sur le sujet, le lecteur est invité à consulter la référence [134].

La méthode la plus fiable, que nous avons utilisée pour la détermination du rendement quantique de fluorescence Φ_{fe}, est la méthode comparative de Williams et al. [135], qui implique l'utilisation comme référence d'échantillons standards bien caractérisés avec des valeurs de Φ_{fe} connues. Les solutions de la référence et de l'échantillon d'essai, avec une absorbance identique à la même longueur d'onde d'excitation, peuvent être supposées absorber le même nombre de photons. Par conséquent, un simple rapport des intensités de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

fluorescence intégrées des deux solutions (enregistrées sous conditions identiques) donnera le rapport des valeurs de rendement quantique.

La procédure que nous avons suivie pour déterminer le rendement quantique à l'aide de cette méthode est décrite par les différentes étapes ci-dessous:

1. Mesure de l'absorbance de 5 solutions de concentrations différentes de la référence. Dans notre cas la référence est la fluorescéine dans une solution de (0,1mol/l) de KOH dans l'eau.

2. Mesure de l'absorbance de 5 solutions de concentrations différentes de l'échantillon.

3. Choix d'une longueur d'onde d'excitation pour laquelle les valeurs de l'absorbance de la référence et de l'échantillon soient entre 0,01 et 0,1 pour minimiser les effets non-linéaires due au « filtre interne » dans la cuvette utilisée de trajet optique de 10 mm.

4. Mesure de l'émission de PL sur la référence et sur l'échantillon avec la longueur d'onde d'excitation choisie précédemment.

5. Tracé des courbes de l'intensité intégrée d'émission en fonction de l'absorbance pour chaque concentration pour l'échantillon et pour la référence. Les pentes sont déterminées (pour l'échantillon et pour la référence) par un fit linéaire de ces courbes (devant passer par zéro).

6. Détermination de la valeur du rendement quantique par la relation 2.6 suivante :

$$\Phi_{fe}(\text{échantillon}) = \text{QY (référence)}.\left[\frac{pente de l'échantillon}{pente de la référence}\right].\left[\frac{\eta^2(\text{échantillon})}{\eta^2(\text{référence})}\right] \qquad \text{Relation (2.6)}$$

avec Φ_{fe} (référence) : rendement quantique de la référence = 0,93 pour la fluorescéine [136].

η (échantillon): indice de réfraction du solvant de l'échantillon;$\eta_{(EtOH)}$ = 1,35.

η (référence) : indice de réfraction du solvant de la référence : $\eta_{(H2O + KOH)} \sim \eta_{(H2O)}$ = 1,33.

Les mesures d'absorbance et d'émission de PL ont été effectuées à l'aide du spectrofluorimètre.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

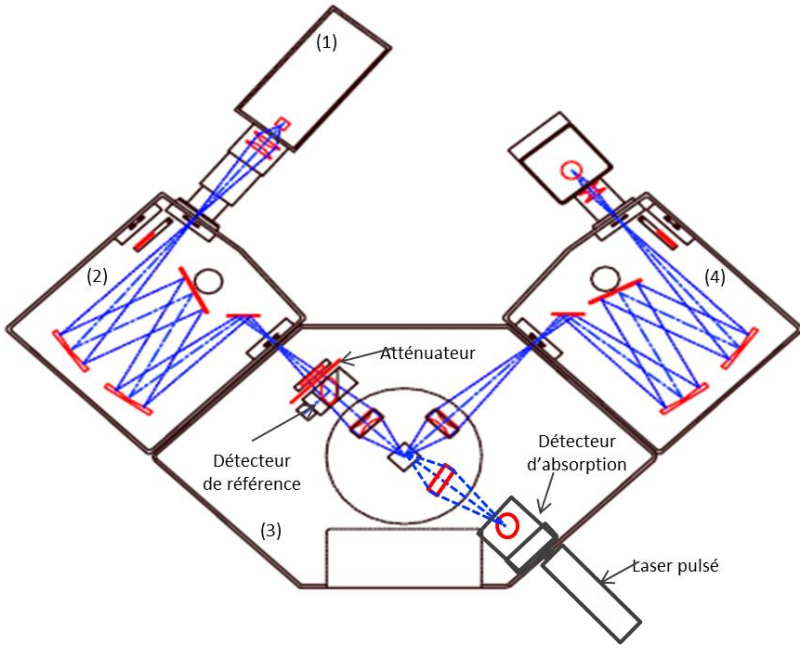


Figure 2.19 Spectrofluoromètre FLS920

Les caractérisations par la spectroscopie de fluorescence, effectuées dans cette thèse, ont été réalisées à l'aide d'un spectrofluoromètre commercial de type FLS920 fabriqué par Edinburgh Instruments (figure 2.19). La source de lumière excitatrice (1) est une lampe Xe continue, d'une puissance électrique de 450W. Cette lampe offre une gamme de longueur d'onde allant de 200 jusqu'à 1000 nm.

La lumière émise par la source est focalisée sur les fentes d'entrées ajustables du monochromateur d'excitation (2). Le faisceau de longueur d'onde sélectionnée est ensuite conduit dans la chambre de l'échantillon (3). Divers composants optiques et mécaniques sont placés dans la chambre de l'échantillon afin de mieux définir les propriétés du faisceau d'excitation. Il s'agit d'un atténuateur constitué d'une fente horizontale de largeur variable pour moduler le diamètre du spot d'excitation, d'une lame séparatrice qui dévie environ ~ 5% du faisceau d'excitation vers un détecteur de référence dont la sortie est utilisée pour corriger les spectres d'excitation en temps réel, d'une première lentille qui focalise le faisceau d'excitation vers l'échantillon et d'une deuxième lentille qui focalise la lumière émise par l'échantillon vers l'ouverture du monochromateur d'émission (4) (figure 2.20. a)).

Le porte échantillon (figure 2.20. a) est connecté à un module Peltier afin de contrôler la température entre -10°C et 130°C. Ce porte échantillon dispose aussi d'un emplacement pour fixer des filtres optiques coté excitation et/ou coté émission.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

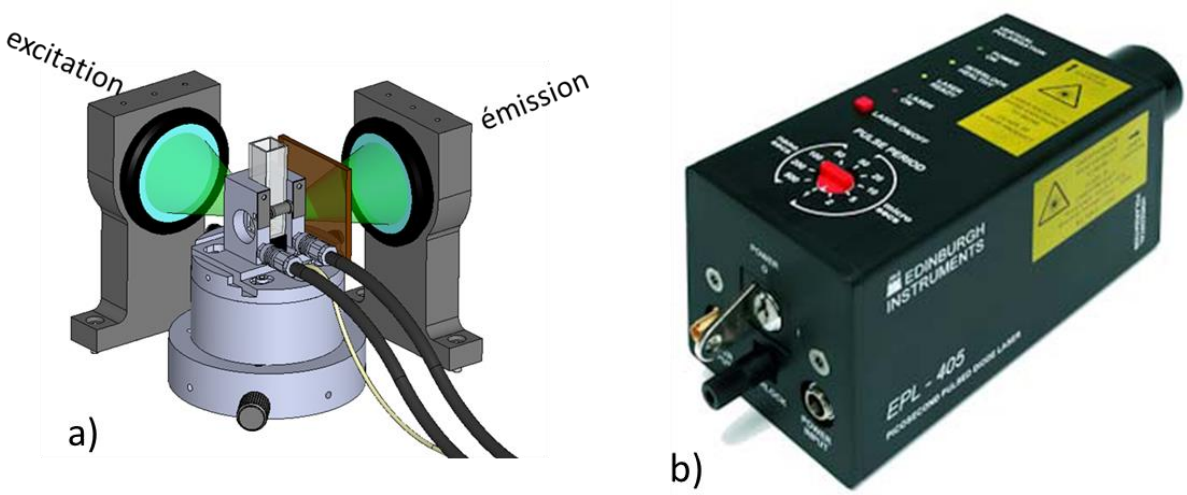


Figure 2.20 a) Porte échantillon connecté à un module Peltier. b) Diode Laser pulsée pour la mesure de temps de déclin.

Une deuxième source d'excitation est installée pour les mesures de la durée de vie de la luminescence des NPs de SiC et de Si émettant dans le bleu. Il s'agit d'une diode laser picoseconde pulsée (figure 2.20. b), de longueur d'onde fixe λ_{ex} = 377 nm, de puissance de pic supérieure à 70 mW, de durée de pulse inférieure à 90 ps, avec la possibilité de changer la période de pulse de 50 ns jusqu'à 50 µs. Pour les mesures de durée de vie, le spectrofluoromètre FLS920 utilise la technique TCSPC (Time Correlated Single Photon Counting) qui est une technique de comptage photon par photon corrélée dans le temps pour enregistrer les données de fluorescence dans un intervalle de temps allant de la picoseconde à la microseconde.

Le spectrofluoromètre dispose de deux détecteurs: (i) un photomultiplicateur (PMT) à haut gain (Hamamatsu, R928P) adapté pour le comptage de photons, (ii) une simple photodiode Si utilisée pour les mesures d'absorption. Le système est connecté à un ordinateur et l'ensemble est contrôlé par l'intermédiaire du logiciel F900, qui permet de choisir le type de mesure (émission, excitation, absorption...), la longueur d'onde d'excitation, la plage de longueurs d'ondes (d'émission ou d'excitation) à mesurer, le pas entre les longueurs d'onde, le temps d'intégration et le nombre de scans.

Les spectres PL d'émission sont corrigés par la fonction de transfert de l'ensemble lampe et monochromateur d'émission. Les spectres d'excitation sont corrigés par la référence détectée par la photodiode de silicium dans la chambre de l'échantillon. Les mesures de durée de vie sont corrigées par la fonction de la réponse temporelle de l'instrument mesurée à l'aide d'une suspension diffusante de silice (Ludox®).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

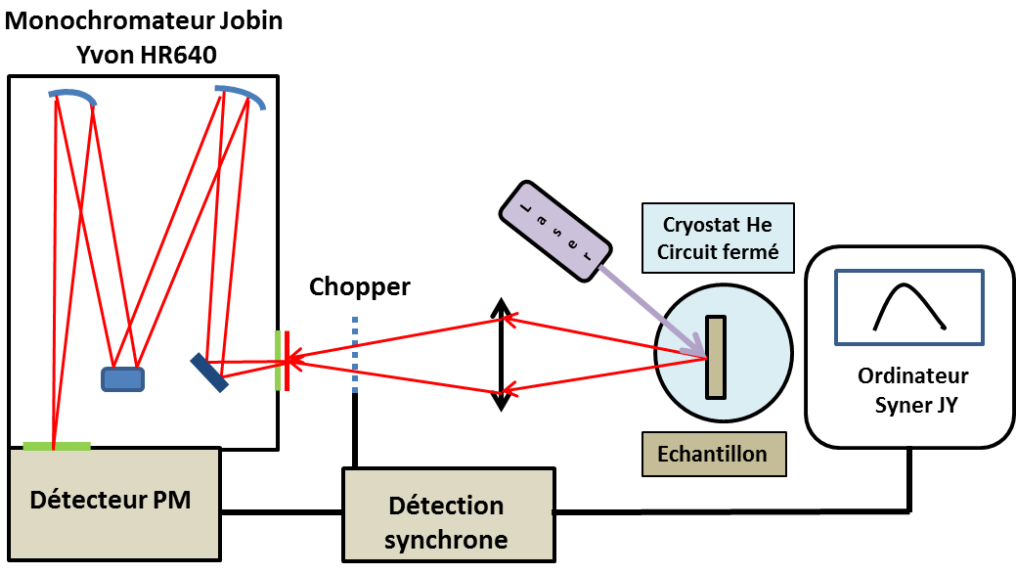


Figure 2.21 Banc optique PL-UV

Pour les mesures de PL à basse température (de 12K à l'ambiante), un autre dispositif expérimental détaillé sur la figure 2.21 a été utilisé. Il est équipé d'une source excitatrice laser continue de longueur d'onde 266 nm fournie par un laser (FQCW solid state laser (CryLas – Berlin)).

Le signal de PL émis est modulé par un hacheur dont la fréquence sert de référence pour la détection synchrone. Une lentille convergente focalise le signal émis par l'échantillon sur la fente d'entrée d'un monochromateur à réseau (Jobin Yvon HR 640). Un photomultiplicateur (Hamamatsu H8567-03) convertit le signal optique en sortie du monochromateur en signal électrique qui est traité par une détection synchrone (Priceton Applied Research, Model 5209, Ireland). Un cryostat He en cycle fermé permet des variations de température de 300K à 12K (CTI - Cryogenics, Model 8200 compressor, USA). Tous les spectres PL sont corrigés par la fonction de réponse spectrale de l'ensemble des composants du banc optique.

Un banc optique similaire a été utilisé pour la mesure de la durée de vie des NPs de Si émettant dans le rouge. L'excitation est fourni par un laser pulsé (Nd-YAG Thales Diva II) d'énergie d'excitation de 4,66 eV (266 nm), de largeur de pulse de 8 ns et de période de pulse de 50 ms. Le signal émis par l'échantillon, arrive au monochromateur et au photomultiplicateur qui est directement connecté à un oscilloscope digital pouvant mesurer jusqu'à 8 Giga échantillons par seconde (LeCroy WavePro 954).

2.3.3 Analyse rhéologique des liquides non polaires

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié le comportement rhéologique des LNPs avec et sans NPs. En particulier, nous nous sommes intéressés à la variation de viscosité dynamique d'un liquide en fonction de la température. Ces mesures ont été faites au

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Laboratoire de Mécanique des Contacts et des Structures à L'INSA de Lyon (LaMCoS) à l'aide du Rhéomètre PHYSICA MCR301 (Anton Paar, Autriche). Cet appareil permet de mesurer le comportement rhéologique des lubrifiants (huiles formulées, graisses, suspensions, émulsions, gels...) à contrainte et/ou à vitesse de déformation imposée (figure 2.22) dans une gamme de température de -40 à 200°C.

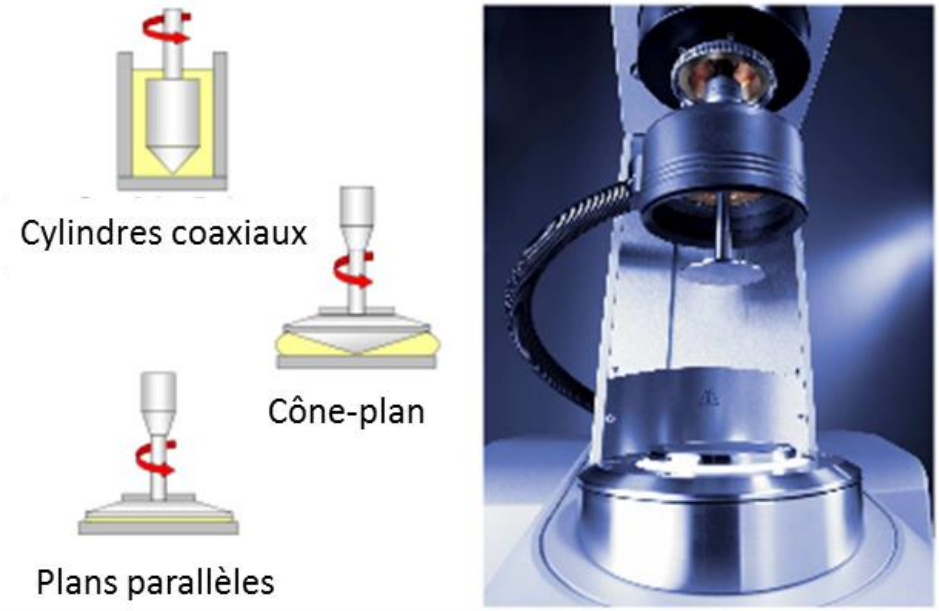


Figure 2.22 Rhéomètre PHYSICA MCR301 et les différentes géométries possibles.

La vitesse de déformation varie 10^{-6} à 18000 s^{-1}. La contrainte peut varier de 0,01 à 16000 Pa, la vitesse de rotation de 10^{-6} à 3000 tr/min, le couple de 0,1µN.m à 200 mN.m et la force normale de 0,01 à 50 N. Plusieurs géométries sont possibles selon le volume de l'échantillon et le type de contact souhaité : géométrie en cylindres coaxiaux, cône-plan ou plan parallèle.

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les méthodes de fabrication des nanoparticules de Si et de SiC et les réactions de fonctionnalisation de la surface des NPs. Nous avons également décrit le principe des techniques de caractérisation structurales MET et DLS utilisées au cours de cette thèse. Nous avons présenté les techniques de caractérisation optiques employées. Le principal outil de caractérisation des propriétés optiques des nanoparticules de Si et de SiC sera la spectroscopie de photoluminescence. Le MET, la DLS et les spectroscopies FTIR et Raman nous apporteront des informations physiques qui complètent celles recueillies en

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

photoluminescence. Nous avons présenté également l'appareillage de mesure de la viscosité dynamique des LNPs.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Bibliographie

[117] STEWART M.P. and BURIAK. J. M. New approaches toward the formation of silicon-carbon bonds on porous silicon. Comments on inorganic chemistry: Journal of Critical Discussion of the Current Literature, 2002, vol. 23:3, pp. 179-203.

[118] MERY E. Intégration du silicium poreux dans des microsystèmes fluidiques: application aux laboratoires sur puce.Thèse soutenue INSA de Lyon, n° d'ordre 2006-ISAL-0086, spécialité dispositifs de l'électronique intégrée.

[119] PETROVA E.A., BOGOSLOVSKAYA K.N., BALAGUROV L.A. et al. Room temperature oxidation of porous silicon in air . Materials science and engineering B, 2000, vol. 69-70, pp. 152-156.

[120] O'KEEFFE P., AOYAGI Y., KOMURO S. et al. Room-temperature backbond oxidation of the porous silicon surface by radical irradiation. Appl. Phys. Lett., 1995, vol 66, pp. 836-838.

[121] IMAI K. A new dielectric isolation method using porous silicon. Solid State Electronics, 1981, vol 24, pp. 159-164.

[122] YON J.J., BARLA K., HERINO R. et al. The kinetics and mechanism of oxide layer formation from porous silicon formed on p-Si substrates. JAP, 1987, vol. 62(3), pp.1042-1048

[123] SAGHATELIAN A., BURIAK J., LIN V.S.Y. et al. Transition metal mediated surface modification of porous silicon. Tetrahedron, 2001, vol. 57, pp. 5131-5136.

[124] XU S., PAN C., HU L. et al. Enzymatic reaction of the immobilized enzyme on porous silicon studied by matrix assisted laser desorption/ionization-time of flight-mass spectrometry. Electrophoresis, 2004, vol. 25, pp. 3669-3676.

[125] KARLSSON L.M., TENGVALL P., LUNDSTRÖM I. et al. Penetration and loading of human serum albumin in porous silicon layers with different pore sizes and thicknesses . Journal of Colloid and Interface Science, 2003, vol. 266, pp. 40-47.

[126] MURALI V., MURARKA P. Kinetics of ultrathin SiO_2 growth. J.A.P., 1986, vol. 60, pp. 2106-2109.

[127] ALEKSEEV S.A., ZAITZEV V.N., FRAISSARD J. Synthesis and structure of grafted layer of silicas modified with alkanesulfonic acid. Russian Chemical Bulletin, International Edition, 2003, vol. 52, pp. 364-369.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[128] ZHU J., LIU Z., WU X.L. et al., Luminescent small-diameter 3C-SiC nanocrystals fabricated via a simple chemical etching method. Nanotechnology, 2007, vol 18, pp. 365603.

[129] BEKE D., SZEKREYES Z., BALOGH I., et al. Characterization of luminescent silicon carbide nanocrystals prepared by reactive bonding and subsequent wet chemical etching, Appl. Phys. Lett. 2011, vol 99,pp. 213108.

[130] NYCHYPORUK. T, Nouvelles Morphologies du Silicium Nanostructuré Issues de l'Anodisation Electrochimiques: Elaboration, Propriétés Physico-Chimiques et Applications. Thèse soutenue à l'INSA de Lyon, n° d'ordre 2006ISAL0122, spécialité physique.

[131] Malvern Instruments Ltd. 2003, 2004, Zeasizer Nano Series User Manual [en ligne], disponible sur <http://www.biophysics.bioc.cam.ac.uk/files/Zetasizer_Nano_user_manual_Man0317-1.1.pdf> (consulté le 15.05.2014).

[132] DALIBART M., SERVANT L., Spectroscopie dans l'infrarouge, Techniques de l'Ingénieur, 2000, p. 2845.

[133] Centre commun de microscopie optique (CECOMO) [en ligne], disponible sur < http://cecomo.univ-lyon1.fr/spip.php?rubrique30> (consulté le 11.03.2014).

[134] J. B. BIRKS, J. Res. Nat. Bureau of Standart, 1976, 80A, 389.

[135] WILLIAMS A. T. R., WINFIELD S. A. and MILLER J. N. Relative fluorescence quantum yields using a computer controlled luminescence spectrometer, Analyst, 1983, vol. 108, p. 1067.

[136] BROUWER A. M. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report), Pure Appl. Chem., 2011, vol. 83, N°12, pp. 2213–2228.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

3 PROPRIETEES PHYSICO-CHIMIQUES DES NANOSTRUCTURES A BASE DE CARBURE DE SILICIUM

3.1 Introduction

L'élaboration et les propriétés des nanostructures à base de SiC-3C obtenues par anodisation électrochimique seront exposées dans la première partie de ce chapitre. La réaction utilisée pour leur fonctionnalisation ainsi que la validation du greffage des chaines alkyles par la spectroscopie FTIR seront détaillées. Ensuite, une étude approfondie (FTIR, RAMAN et MET) sur le surnageant et le précipité de la dernière centrifugation montrera la nature chimique exacte des NPs finales. L'effet de la fonctionnalisation de la chimie de surface, de la concentration des suspensions colloïdales et de la température du milieu sur la photoluminescence de ces NPs sera exposé à la fin de cette première partie.

En deuxième partie de ce chapitre, la méthode de synthèse des NPs de SiC-3C par attaque chimique sera détaillée ainsi que l'étude de leurs propriétés par analyse MET, DLS et PL à la température ambiante. L'étude de la dépendance de la photoluminescence de ces nanostructures en fonction de la température sera également exposée.

3.2 Les nanostructures à base de 3C-SiC obtenues par anodisation électrochimique

Avant d'exposer les résultats sur la fonctionnalisation nous présentons sur la figure 3.1 une image MET de la nanopoudre SiC de départ obtenue par le procédé décrit au deuxième chapitre. L'image a été réalisée après la cinquième étape, c'est à dire après le traitement aux ultrasons.

La figure 3.1 (a) montre une image MET des NPs. Elles sont de forme sphérique et ont des dimensions inférieures à 10 nm. L'image MET haute résolution d'une seule NP présentée dans la figure 3.1 (b) montre des franges de réseau interatomique correspondant à la direction (111) du SiC-3C. La distribution typique de la taille des NPs SiC-3C obtenue à partir de l'analyse des images MET est présentée dans la figure 3.1 (c).

Comme nous pouvons le constater, les dimensions des NPs varient de 1 à 9 nm et la plupart ont des dimensions comprises entre 1 et 3 nm. Il est donc notable que ces NPS possèdent des dimensions plus petites que le diamètre de Bohr de l'exciton de SiC (~ 5,4 nm).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

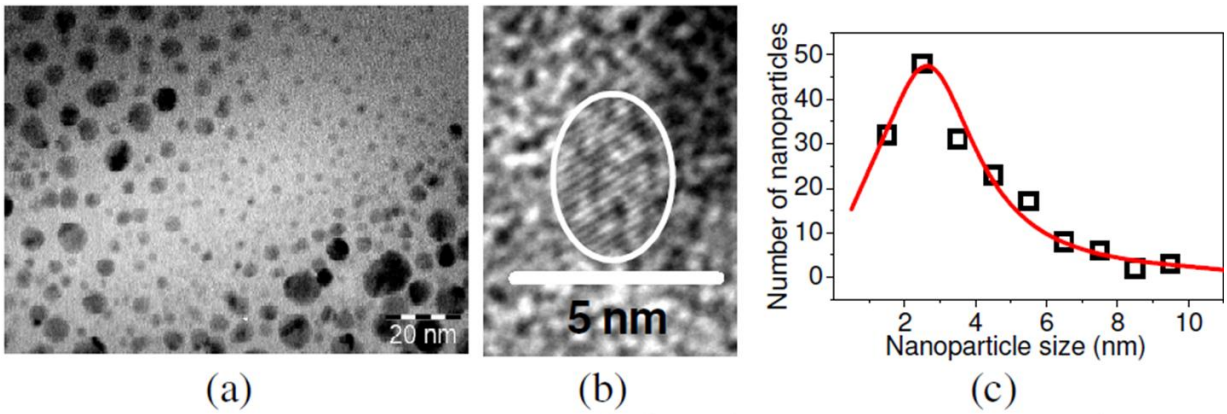


Figure 3.1 (a) Image MET des NPs de SiC obtenues par anodisation électrochimique, (b) image MET haute résolution d'une NPs de SiC et (c) diagramme typique de la distribution en taille des NPs de SiC [137].

Elles présenteront donc potentiellement une luminescence très efficace au-dessus de la valeur de la bande interdite de SiC-3C massif en raison de l'effet de confinement quantique des porteurs de charge photogénérés [138].

3.2.1 Fonctionnalisation de la surface du SiC poreux et caractérisation

Nous rappelons que le but de notre étude est de développer des nanoparticules sensibles à la température et à la pression dans des liquides non polaire (LNPs) pour une application en tribologie.

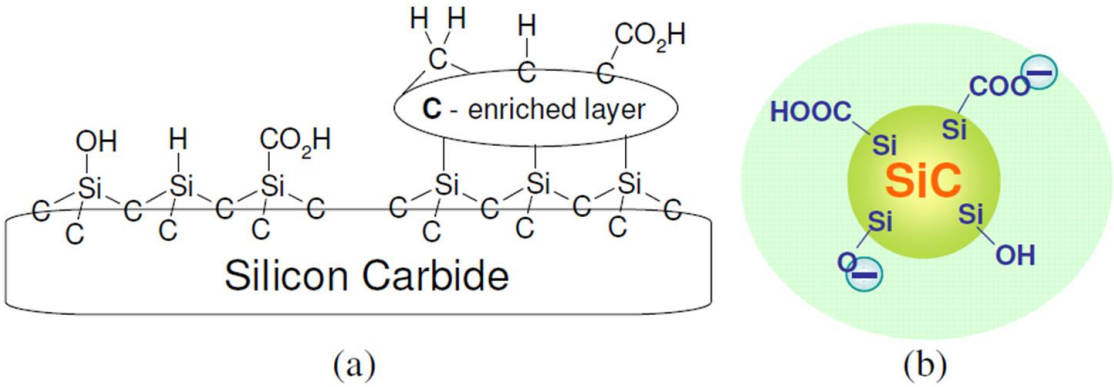


Figure 3.2 Représentation schématique de (a) la chimie de surface des NPs de SiC et (b) la charge de surface des NPs dispersées dans des liquides polaires [137].

Les NPs de SiC obtenues par anodisation électrochimique possèdent une chimie de surface qui contient une couche riche en carbone, des groupes d'acide carboxylique (Si-COOH) et des groupes silanol (Si-OH) (figure 3.2 (a)) [137]. La dissociation des groupes d'acide carboxylique et/ou des groupes silanol dans des solvants polaires conduit à l'apparition de charges électriques négatives à la surface des NPs comme il est illustré par le schéma de la figure 3.2 (b). La présence de ces charges a été confirmée par des mesures de potentiel zêta (-29,8 mV). Ces charges sont en particulier responsables de la forte stabilité des

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

suspensions colloïdales optiquement homogènes, obtenues à partir de la dispersion des NPs de SiC-3C dans les solvants polaires [137].

Pour atteindre notre objectif (dispersion dans les LNPs), une fonctionnalisation de la surface sera donc indispensable.

3.2.1.1 Fonctionnalisation de la chimie de surface du SiC poreux

Afin d'obtenir une dispersion homogène des NPs de SiC dans les LNPs, nous avons donc réalisé une modification de la chimie de surface par greffage de chaines alkyles à l'aide des fonctions amines. La fonctionnalisation est faite sur la poudre obtenue après la troisième étape (c'est à dire le SiC poreux) du procédé de synthèse décrit au deuxième chapitre. Les réactifs utilisés dans notre étude (le nonylamine, l'octadécylamine et le di-nonylamine) ainsi que leurs propriétés physico-chimiques sont présentés dans l'annexe 1.

Nous rappelons que les fonctions amines sont identifiées par leurs types : amines primaires qui possèdent deux atomes d'hydrogène en liaison avec l'atome d'azote (nonylamine ou octadécylamine), amines secondaires qui possèdent un seul atome d'hydrogène liés à l'atome d'azote (le di-nonylamine) et amines tertiaires qui ne possèdent pas d'atome d'hydrogène en liaison avec l'atome d'azote.

Les détails expérimentaux de l'expérience de fonctionnalisation (mécanisme réactionnel, température et temps de la réaction...) ont été présentés dans le deuxième chapitre.

3.2.1.2 Caractérisation FTIR

Pour voir l'effet du type d'amine sur le greffage des chaines alkyles à la surface du SiC poreux, nous avons fait deux réactions de fonctionnalisation dans les mêmes conditions expérimentales (même température, même temps de réaction...) avec deux amines différentes, une amine primaire (octadécylamine) et une amine secondaire (di-nonylamine).

La caractérisation FTIR de la chimie de surface est présentée par la figure 3.3. Les NPs ont été placées entre deux disques KBr transparents à l'excitation infrarouge. Le spectre des NPs finales (après broyage, traitement US et centrifugation) sans fonctionnalisation est représenté par la courbe bleue. Les spectres des NPs finales fonctionnalisées par le di-nonylamine et l'octadécylamine sont représentés par la courbe rouge et la courbe verte respectivement.

Le spectre FTIR des NPs de SiC-3C non fonctionnalisées montre la présence des groupes d'acide carboxylique d'où l'appellation de cet échantillon SiC-CO_2H. Ce spectre révèle également la présence (i) d'une bande intense ν(C=O) à 1735 cm^{-1}, (ii) d'une bande ν(Si-H) à 625 cm^{-1} de très faible intensité reflétant le fait que les groupes silane ne sont que

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

très peu présents sur la surface des NPs, (iii) d'une bande ν(OH) centrée à environ 3500 cm^{-1} qui correspond à des groupes Si-OH.

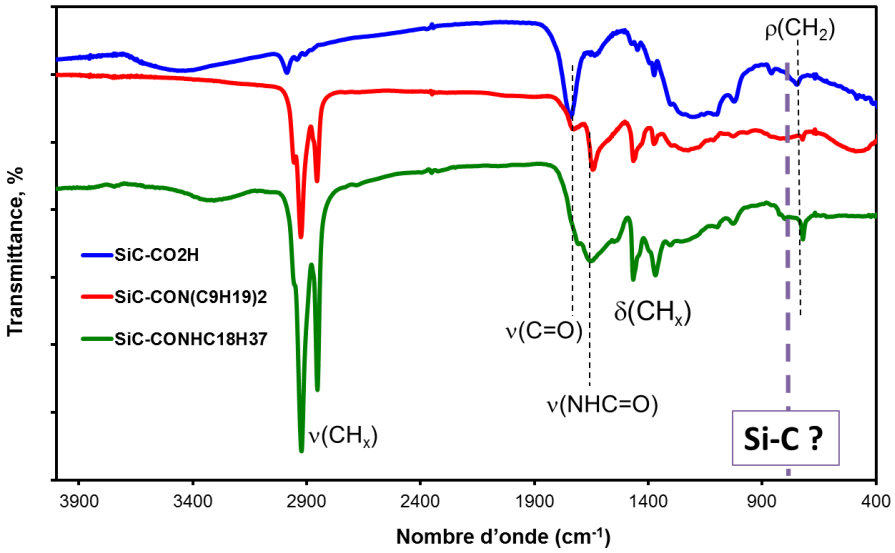


Figure 3.3 Caractérisation FTIR de la chimie de surface du SiC poreux et des NPs finales après la fonctionnalisation

Les spectres FTIR des NPs de SiC fonctionnalisées (par l'octadécylamine et le di-nonylamine) montrent la présence de la vibration υ(NH=O) vers 1650 cm^{-1}. Ceci indique que les fragments alkyles ont été greffés par l'intermédiaire des liaisons amines. La majorité des groupes de $-CO_2H$ et $-CO_2C_2H_5$ initialement présents dans les NPs non fonctionnalisées ont été consommés après la réaction. La présence des bandes $\rho(CH_2)$ vers 720 cm^{-1}, $\delta(CH)_x$ vers 1400 - 1500 cm^{-1} et $\upsilon(CH)_x$ vers 2900 - 3000 cm^{-1} signale un bon greffage des groupes alkyles par les deux types d'amine sans différences notables entre les deux.

Il est, en outre, important de noter l'absence du pic SiC-3C vers 796 cm^{-1} dans les spectres FTIR des NPs finales (les NPs fonctionnalisées et non fonctionnalisées) ce qui semblerait montrer l'absence de SiC. Ceci nous a poussés à faire une étude plus approfondie sur la nature chimique des NPs produites par anodisation électrochimique et de voir à quelle étape le SiC a apparemment disparu.

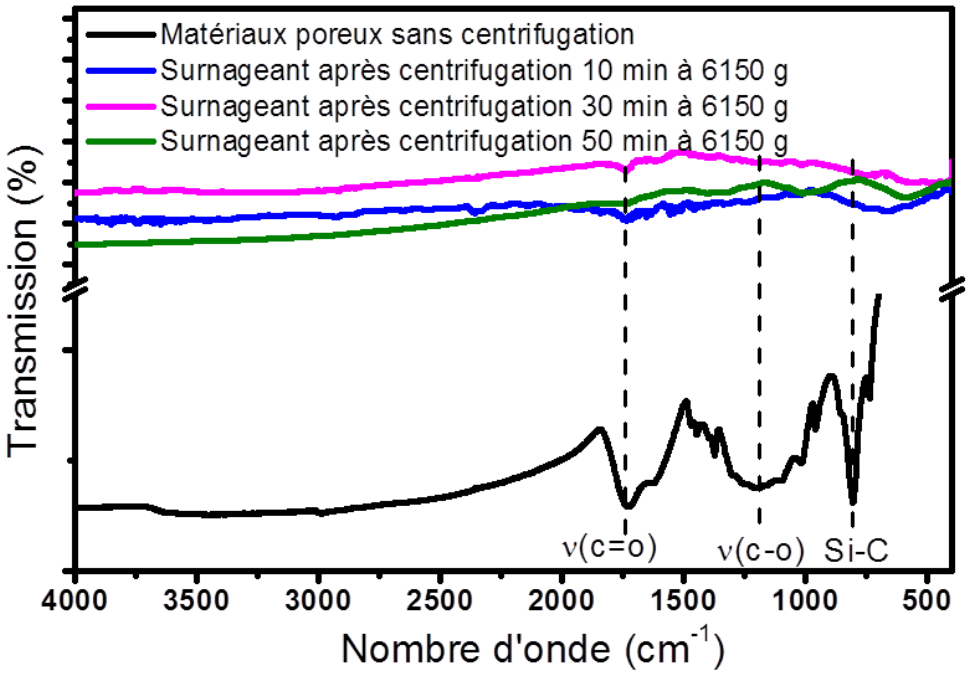
3.2.2 Analyses par spectroscopie FTIR et RAMAN de la nature chimique du surnageant et du précipité après centrifugation.

Des analyses FTIR et Raman ont été réalisées sur le matériau poreux et les NPs finales sans fonctionnalisation.

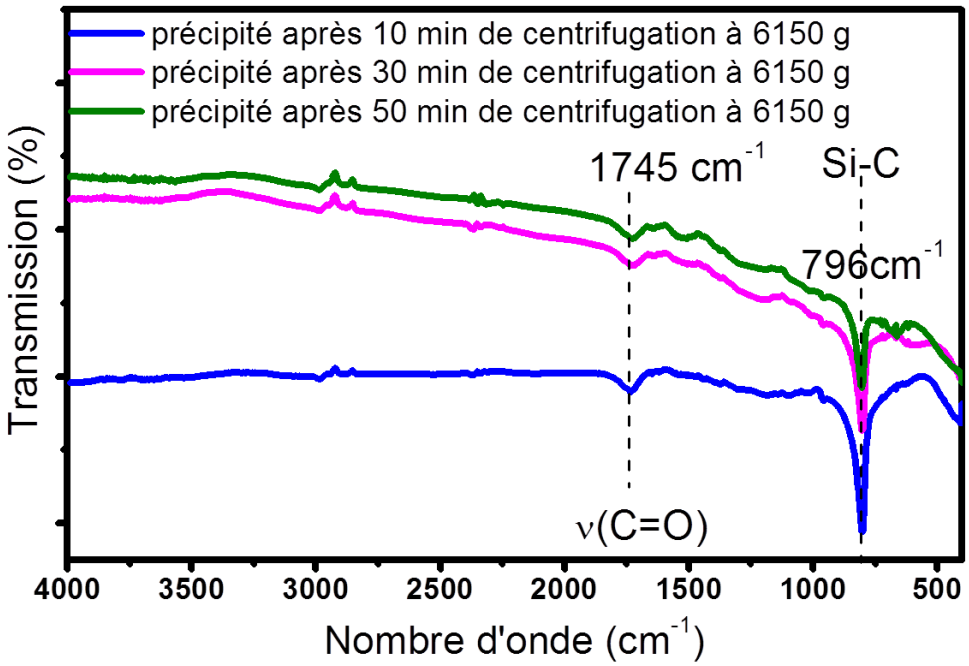
La présence du pic SiC-3C à 796 cm-1 dans le spectre FTIR du matériau poreux (figure 3.4. a)) montre que le SiC-3C est présent à cette étape du processus de synthèse. Nous nous

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

sommes donc intéressés par la suite à caractériser le précipité et le surnageant de l'étape de centrifugation.



(a)



(b)

Figure 3.4 Spectres FTIR des surnageants (a) et des précipités (b) après des temps de centrifugation différents.

En plus du spectre du matériau poreux, la figure 3.4 (a) regroupe les spectres FTIR des surnageants des centrifugations à la même accélération de 6150 g et à différents temps de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

centrifugation. On constate que le pic significatif du SiC-3C vers 796 cm^{-1} est présent seulement dans le spectre du matériau poreux et que cette bande est absente dans tous les surnageants. Par contre, les spectres FTIR des précipités correspondants (figure 3.4(b)) montrent bien la présence du pic SiC-3C vers 796 cm^{-1}. Ces résultats montrent que le SiC-3C est présent dans le précipité et absent dans le surnageant. Des analyses Raman complémentaires sont indispensables pour confirmer ces résultats FTIR et pour nous fournir plus d'informations sur la nature chimique des NPs qui restent dans le surnageant.

Les spectres Raman sont présentés dans la figure 3.5↓. La courbe bleue est une référence de 3C-SiC orienté (111), la courbe noire est celle du précipité et la courbe rouge celle du surnageant.

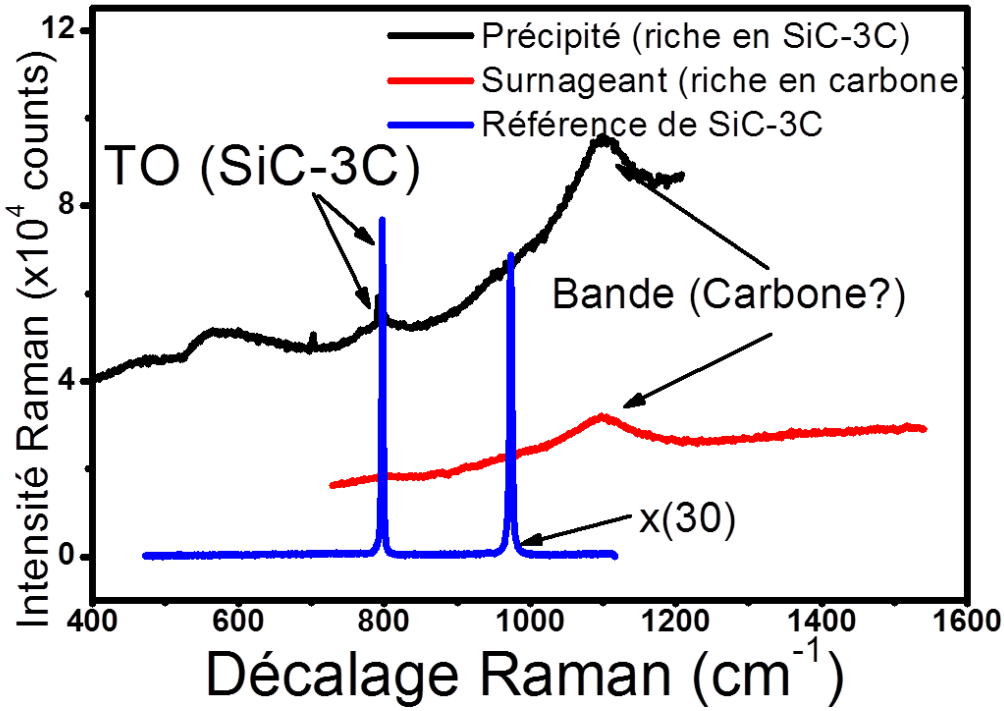


Figure 3.5 Spectres Raman du surnageant et du précipité après centrifugation

Le pic du phonon transverse optique (TO) du SiC-3C vers 796 cm^{-1} [139] est présent dans le spectre de la référence et dans celui du précipité seulement. La présence d'une bande vers 1100 cm^{-1} dans le surnageant et le précipité peut indiquer la présence dans le matériau de base de carbone de type taC (tétrahedric amorphous carbon) [140]. Le matériau qui forme les NPs finales serait donc du carbone. Ces résultats confirment les analyses FTIR précédentes (absence de SiC dans le surnageant) et nous ont permis d'avoir une idée sur la nature chimique du matériau qui forme les NPs dans le surnageant, qui est le plus probablement du carbone. Des analyses au MET sont décisives pour confirmer cette nature chimique et pour nous renseigner sur la morphologie de ces NPs.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

3.2.3 Analyse structurale par la microscopie électronique en transmission

L'analyse par la microscopie électronique en transmission (MET) a été réalisée sur le surnageant. Une goutte du surnageant a été posée sur une grille de cuivre couverte par une couche ultrafine de carbone amorphe. Les images ont été obtenues après évaporation de l'éthanol sous une tension d'excitation de 200 kV.

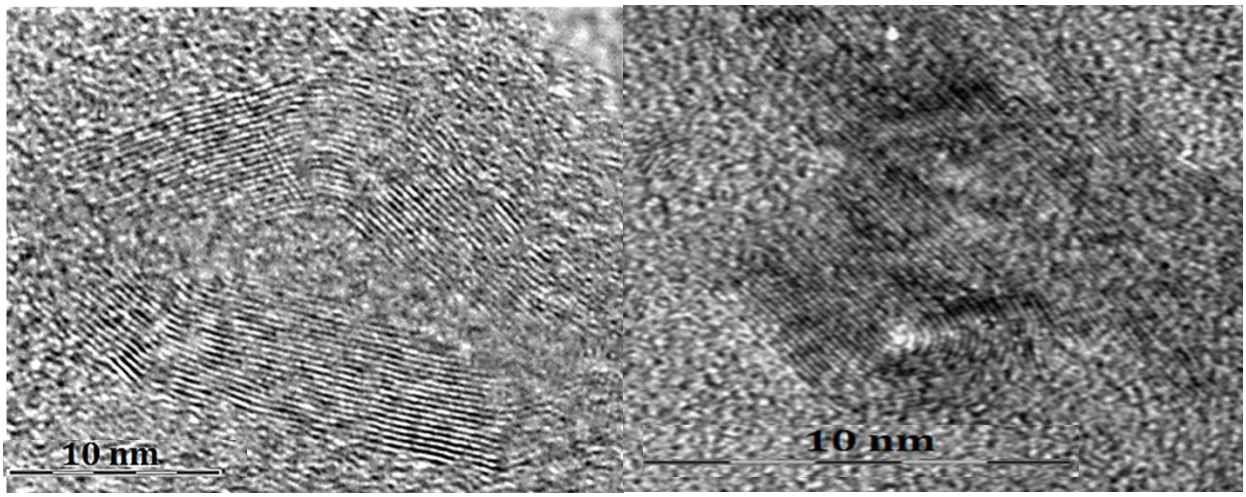


Figure 3.6 Images MET des nanoparticules du surnageant

Les images de la figure 3.6 montrent une forme typique dite « nano-oignon » d'arrangement des plans atomiques qui correspond au carbone graphitique. Ces images confirment bien les résultats de spectroscopie Raman précédents.

Nous déduisons donc que c'est pendant la dernière étape de la procédure de synthèse des NPs (la centrifugation) que le SiC-3C est précipité et disparait donc du matériau qui constitue les NPs finales.

Les méthodes classiques de synthèse des nano-oignons de carbone nécessitent des conditions extrêmes de température et de pression, citons par exemple la technique de transformation des nanodiamants à haute température [141] et la technique de bombardement électronique [142]. Notre méthode d'obtention peut présenter un avantage technologique devant ces méthodes de synthèse des nano-oignons de carbone, car elle se produit dans des conditions de température et de pression ambiantes.

Dans ce qui va suivre jusqu'à la fin de la première partie de ce chapitre, on parlera donc de NPs de carbone (C) et non pas de SiC car toutes les NPs testées en photoluminescence proviennent du surnageant de l'étape de la centrifugation. Nous pouvons donc être sûrs à partir de nos résultats qu'il s'agit de NPs de C.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

3.2.4 Effet de la fonctionnalisation sur la photoluminescence des NPs de C

Pour les études de photoluminescence, nous avons choisi les NPs de C obtenues après fonctionnalisation du SiC poreux par l'octadécylamine ($C_{18}H_{37}NH_2$). L'échantillon aura par conséquent le nom C-$C_{18}H_{37}$.

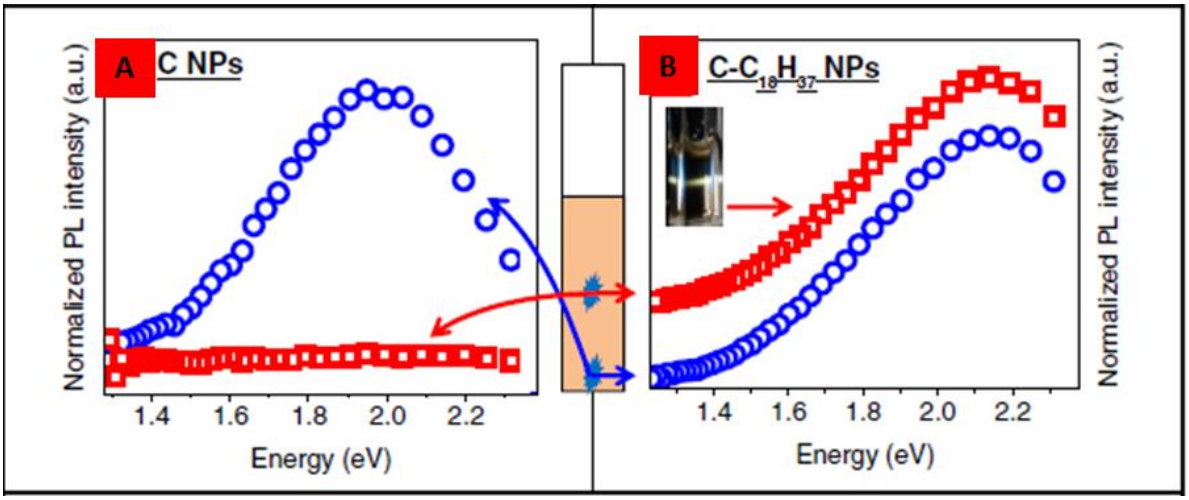


Figure 3.7 Influence de la chimie de surface sur la dispersion des NPs de C dans l'hexane (énergie d'excitation de 3,62 eV) [143].

La figure 3.7 montre l'effet de la fonctionnalisation sur les propriétés de PL des NPs et sur la qualité de leur dispersion dans l'hexane. L'intensité d'émission de PL des NPs sans fonctionnalisation est négligeable quand l'excitation est appliquée au centre du volume de la solution (spectre en rouge de la figure 3.7. A), tandis que des spectres typiques de PL des NPs de C ont été détectés dans le cas de l'excitation en bas de la solution (spectre bleu de la figure 3.7. A). La largeur à mi-hauteur de ces spectres assez large (~ 360 meV) correspond à une distribution en taille importante des NPs. La dispersion très faible des NPs de C sans fonctionnalisation dans l'hexane peut être expliquée par leur chimie de surface hydrophile conduisant à leur précipitation au fond de la cuvette.

En revanche, la chimie de surface hydrophobe des NPs fonctionnalisées permet d'avoir une dispersion efficace dans l'hexane. En effet, comme nous le voyons sur figure 3.7. B), les spectres typiques de PL sont présents indépendamment de la position d'excitation dans le volume de la solution. La dispersion homogène des NPs fonctionnalisées dans l'hexane vue en PL est en accord avec les résultats de FTIR précédents et montre l'efficacité de la fonctionnalisation de la chimie de surface des NPs.

Il est important de noter que la modification de la chimie de surface effectuée par les groupes alkyles a un effet sur les états électroniques de surfaces des NPs de C. En effet, les spectres bleus de la figure 3.7 (A) et (B) (par excitation du bas des solutions), montrent un

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

décalage de ~ 160 meV du maximum du pic PL vers les fortes énergies (blue-shift) après la fonctionnalisation. Ce fait peut s'expliquer par (i) l'influence des groupes greffés ($C_{18}H_{37}$) sur la densité des états électroniques (états de surface) impliqués dans les transitions radiatives des porteurs de charge photogénérés dans les NPs de C, en particulier, la modification chimique de la surface des NPs de C par les groupes alkyles conduit à une diminution de cette densité d'état. (ii) Dans le cas des NPs de C non fonctionnalisées, les NPs tombent dans le fond de la solution (pas de dispersion dans l'hexane), ce qui augmente l'efficacité du transfert d'énergie par résonnance de type transfert Förster (FRET) entre les particules de différentes tailles [145].

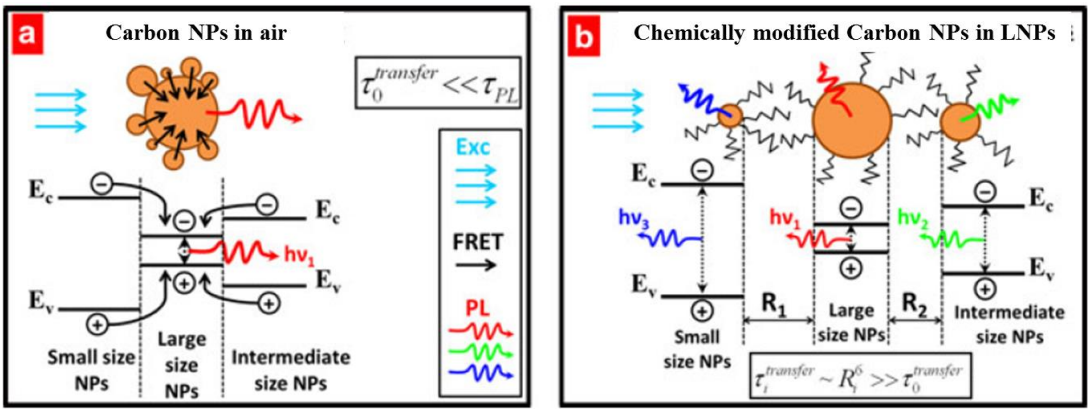


Figure 3.8 Processus de transfert d'énergie de résonance de Förster (FRET) [144]

En effet, l'interaction optoélectronique (émission-absorption) entre les NPs non fonctionnalisées et agglomérées dans le fond de la solution est très forte parce qu'elles sont très proches les unes des autres, voire elles se touchent (figure 3.8 (a)). Cela conduit à une probabilité très élevée de FRET des petites NPs (donneur) avec des largeurs de bande interdite plus grandes vers les grosses NPs (accepteur) ayant de plus petites bandes interdites. Il y a donc recouvrement des bandes d'émissions des petites NPs avec celles d'absorption des grosses NPs. Dans cet agglomérat de NPs très compact, le temps de transfert $\tau^{transfert}$ est beaucoup plus petit que celui de la durée de vie de PL. En conséquence, dans une telle configuration les petites NPs émettant du côté bleu deviennent inactives du point de vue de la PL.

Les NPs de C-$C_{18}H_{37}$ ont une dispersion homogène dans l'hexane et la situation est différente et représentée sur la figure 3.8 (b). Leur distance moyenne est alors certainement plus élevée qu'à l'état non fonctionnalisé. Etant donné que la probabilité de FRET dépend fortement de la distance D entre deux particule (D^6), le processus de transfert d'énergie est donc assez fortement réduit dans la solution des NPs de C-$C_{18}H_{37}$. En conséquence ceci renforce l'émission des petites NPs sous photo-excitation et les spectres d'émission sont déplacés coté haute énergie et deviennent plus larges.

Les spectres PL des NPs de C-$C_{18}H_{37}$ dans l'air et dans deux LNPs différents (hexane et squalane) sont présentés dans la figure 3.9. Une différence significative entre les positions du

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

maximum du pic PL des NPs dans l'air et dans les LNPs peut être constatée, avec un décalage vers les hautes énergies d'environ 120 meV pour ces dernières. En outre, un élargissement remarquable de 60 meV des spectres PL des NPs de C-$C_{18}H_{37}$ a eu lieu après leur dispersion dans les LNPs.

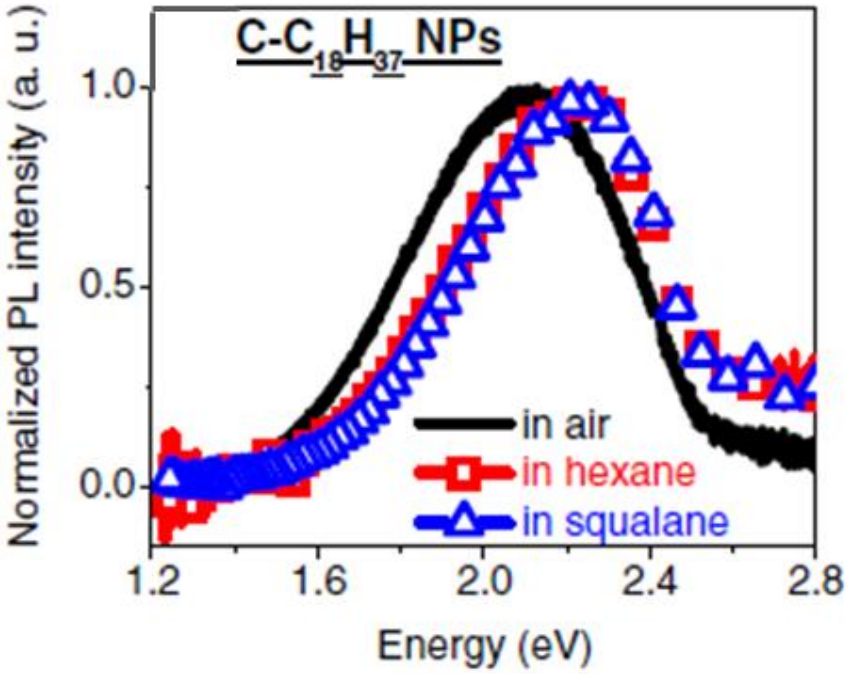


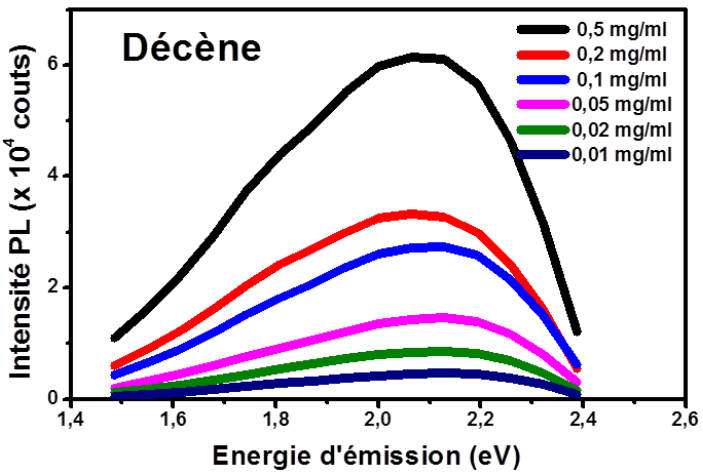
Figure 3.9 Spectres de photoluminescence des NPs de C-$C_{18}H_{37}$ à l'air et dans deux différents LNPs (énergie d'excitation de 3,62 eV) [143].

Les changements observés peuvent s'expliquer par la réduction du FRET entre les particules de différentes tailles [145] lors de leur dispersion dans les LNPs. L'état des NPs dans l'air et très similaire à celle des NPs non fonctionnalisées qui tombent dans le fond de la solution d'hexane (figure 3.7 A). Ceci ramène vers une même explication du blue-shift et de l'élargissement de spectre dans le cas de la dispersion des NPs de C-$C_{18}H_{37}$ dans les LNPs.

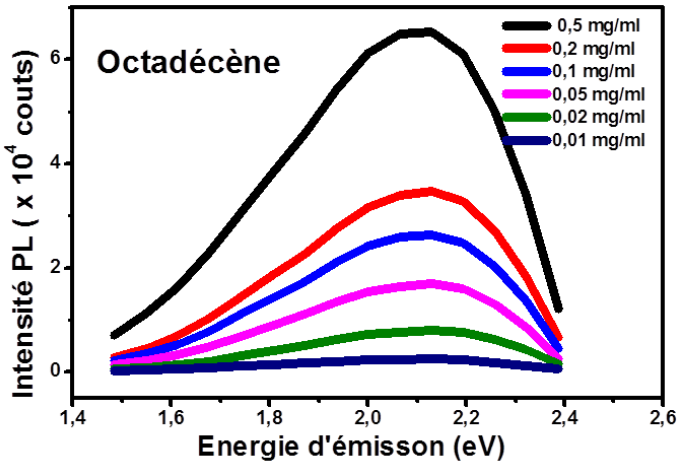
3.2.5 Effet de la concentration sur la photoluminescence des NPs de C

L'étude de l'effet de la concentration des NPs de C a été réalisée dans trois LNPs différents; le décène 3.10 (a), l'octadécène 3.10↓ (b) et le squalane 3.10 (c). Pour chaque liquide, six solutions de concentrations différentes allant de 0.01 mg/ml jusqu'à 0.5 mg/ml ont été caractérisées. Une excitation continue de 2.54 eV (488 nm) a été appliquée.

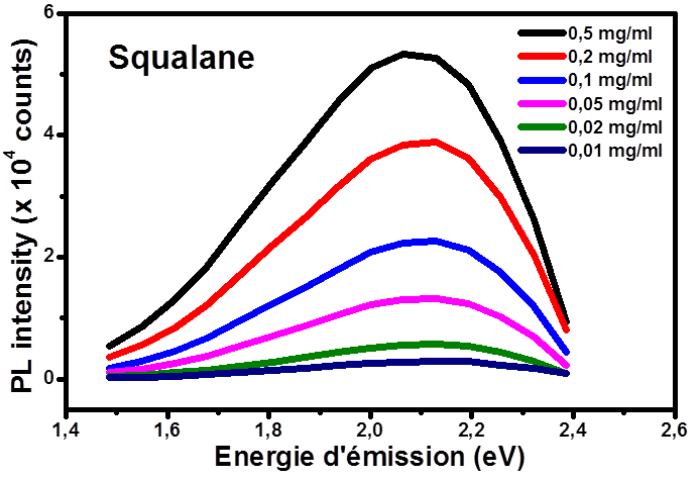
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés



(a)



(b)



(c)

Figure 3.10 Dépendance de la PL à la concentration des NPs de C, (a) dans le décène, (b) dans l'octadécène et (c) dans le squalane (énergie d'excitation: 2.54 eV).

Nous observons une tendance similaire dans les trois liquides: une décroissance de l'intensité de PL avec la diminution de la concentration des NPs en solution. Si ce phénomène est très logiquement attendu, ce qui est plus étonnant est le décalage des positions du pic d'émission PL avec la concentration illustré sur la figure 3.11.

En effet, on remarque que, indépendamment du liquide, l'augmentation de la concentration en solution est accompagnée par un décalage de la position du pic de PL vers les faibles énergies d'émission (red-shift).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

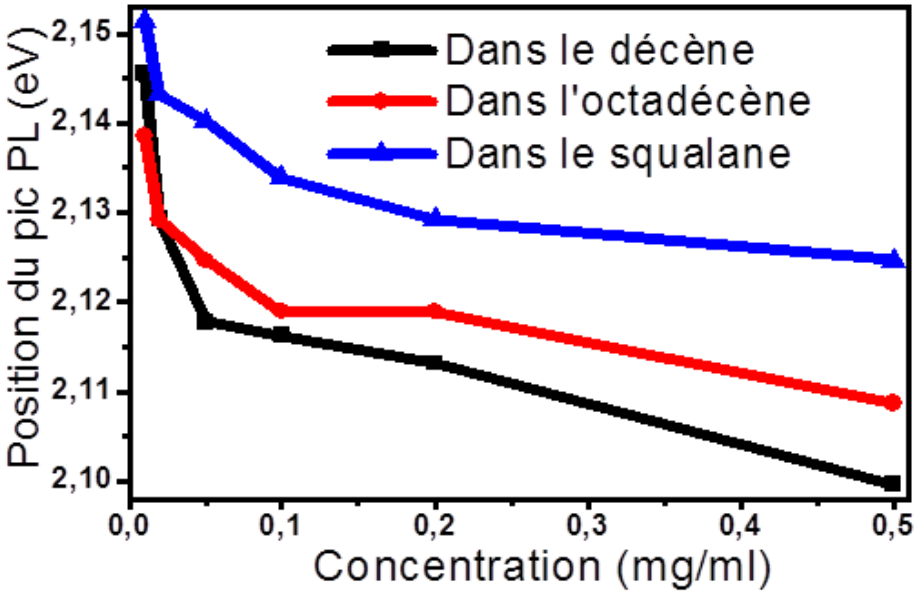


Figure 3.11 Dépendance de la position du pic d'émission de PL avec la concentration des NPs de carbone dans les LNPs.

Ce red-shift peut s'expliquer par un effet d'auto-absorption aussi appelé effet de filtre interne. Pour une concentration importante une partie de la fluorescence la plus énergétique des particules les plus petites est absorbée par les particules de plus grande taille. On observe donc un red-shift. Une autre explication est l'augmentation des interactions entre les nanoparticules photo-excitées lorsque leur concentration augmente. En effet, l'augmentation de la concentration entraîne une diminution de la distance entre les NPs, ce qui conduit à une probabilité de FRET plus importante entre les NPs de différentes tailles dans les suspensions les plus concentrées. Ainsi, les petites NPs deviennent optiquement inactives du point de vue de l'émission.

Pour mieux comprendre ce phénomène nous pouvons considérer trois paramètres: la durée de vie des porteurs dans les petites nanoparticules ($\tau^{por}{}_i$), la durée de transfert des porteurs des petites nanoparticules vers les grosses ($\tau^{transfert}{}_i$) et la durée de vie de luminescence dans les grosses NPs ($\tau^{lum}{}_i$). Nous pouvons considérer que$\tau^{lum}{}_i$ est inférieur à $\tau^{por}{}_i$. Si $\tau^{por}{}_i$ est supérieur à $\tau^{transfert}{}_i$ (dans les solutions de forte concentration), il est possible que, sous excitation, des porteurs photogénérés dans les petites NPs puissent être injectés dans les grosses et se recombiner. $\tau^{transfert}{}_i$ sera d'autant plus petit que la suspension de NPs est dense. La dilution des suspensions mène à une augmentation de $\tau^{transfert}{}_i$ et donc à une diminution du nombre de porteurs transférés des petites NPs vers les grosses, permettant donc d'avoir une luminescence venant des porteurs confinés dans les petites NPs, comme l'explique la référence [146].

Cependant, le décalage de la position du maximum du pic de PL entre les concentrations 0.05 mg/mL et 5 mg/mL est de ~ 46 meV dans le decène, de ~ 30 meV dans l'octadecène et de ~ 27 meV dans le squalane. Ceci montre que la sensibilité à la

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

concentration n'est pas la même dans les trois liquides. Elle est la plus importante dans le décène et la plus faible dans le squalane. Ceci permet de rejeter l'hypothèse d'un simple effet de filtre interne pour lequel la sensibilité à la concentration devrait être la même quel que soit le LNP. Le paramètre physique le plus important, qui peut être à l'origine de cette différence de sensibilité à la concentration, est la viscosité dynamique des liquides. Ainsi, à la température ambiante (25°C), les viscosités dynamiques sont 0.754, 4 et 31 mPa.s dans le décène, l'octadécène et le squalane respectivement (voir le paragraphe 4.2.2 du quatrième chapitre). La forte viscosité dynamique du squalane réduit le mouvement brownien des NPs dans la suspension, et par conséquence réduit les contacts entre elles. Dans les liquides les moins visqueux (décène), les NPs sont plus libres de se déplacer dans la suspension ce qui augmente le nombre de contacts et augmente donc la probabilité du FRET. La sensibilité à la concentration de la position du pic de PL sera donc plus forte dans les liquides les moins visqueux où les particules ont une mobilité plus grande.

3.2.6 Effet de la température sur le comportement de la PL des NPs de C

La figure 3.12 montre l'effet de la température sur les propriétés de PL des NPs de C-$C_{18}H_{37}$ dispersée dans le squalane. L'énergie d'excitation est de 2.54 eV (488 nm).

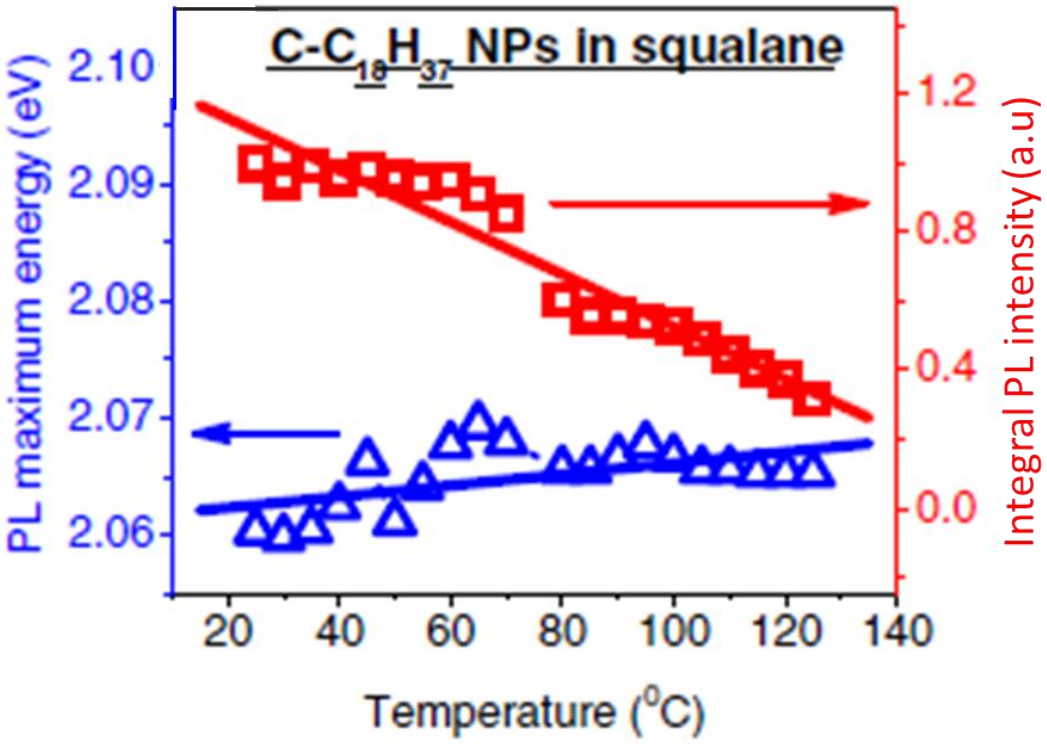


Figure 3.12 Effet de la température sur la position du pic de PL (échelle de gauche) et sur son intensité intégrée (échelle de droite) [143].

Comme présenté dans la figure 3.12, le chauffage de la solution colloïdale entre 20 °C et 100°C conduit à une diminution d'intensité. Cette diminution est due à l'augmentation de la

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

probabilité de recombinaisons non radiatives des porteurs de charge. L'effet thermique sur le décalage spectral du maximum du pic PL est quant à lui plus surprenant, puisqu'un décalage vers les hautes énergies (blue-shift) de 0,05 meV/°C est observé. La sensibilité à la température de ces NPs est très faible. En général, les signes et les valeurs de la sensibilité thermique observées sont conditionnées par l'influence de la température sur (i) la position en énergie des états électroniques impliqués dans les transitions radiatives et (ii) la population des porteurs de charge photogénérés. De toute évidence, nous ignorons l'origine du décalage spectral du maximum de pic PL des NPs de C-$C_{18}H_{37}$ vers le bleu [143].

La nature chimique des nanoparticules obtenues par la méthode d'anodisation électrochimique (carbone) nous a poussés à explorer une deuxième procédure pour la synthèse de NPs de SiC et non de carbone. Cette méthode repose sur un procédé d'attaque chimique qui a permis, d'après la littérature, l'obtention de NPs de SiC [147, 148].

3.2.7 Effet de la température sur la durée de vie de fluorescence des NPs de C-C18H37

Nous avons étudié la durée de vie de fluorescence (τ) des NPs C-$C_{18}H_{37}$ dispersée dans le squalane en fonction de la température à des énergies de détections différentes.

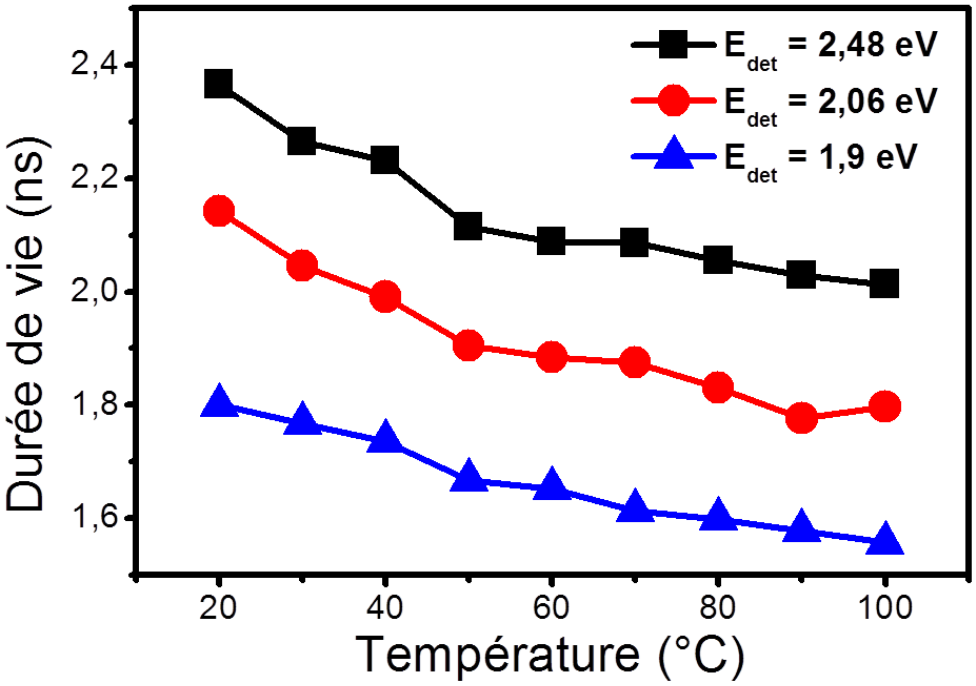


Figure 3.13 Variation en fonction de la température de la durée de vie de fluorescence des NPs de C dans le squalane entre 20 et 100°C.

La variation de la durée de vie en fonction de la température τ(T) est présentée dans la figure 3.13. Le comportement de τ(T) pour les trois énergies de détection est similaire : plus la température augmente, plus la valeur de la durée de vie est réduite. Le maximum de la

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

sensibilité thermique S de 0.2%/°C est obtenu à l'énergie de détection de 2.06 eV. Cette valeur de S présente une sensibilité thermique presque trois fois supérieure à celle des NPs de CdSe de 4 nm qui est égale à 0.8%/°C [149]. Dans la suite, nous allons comparer la sensibilité thermique trouvée de nos NPs avec celle trouvée dans la littérature des NPs de même taille et en gardant le même critère de mesure (soit la position spectrale ou la durée de vie).

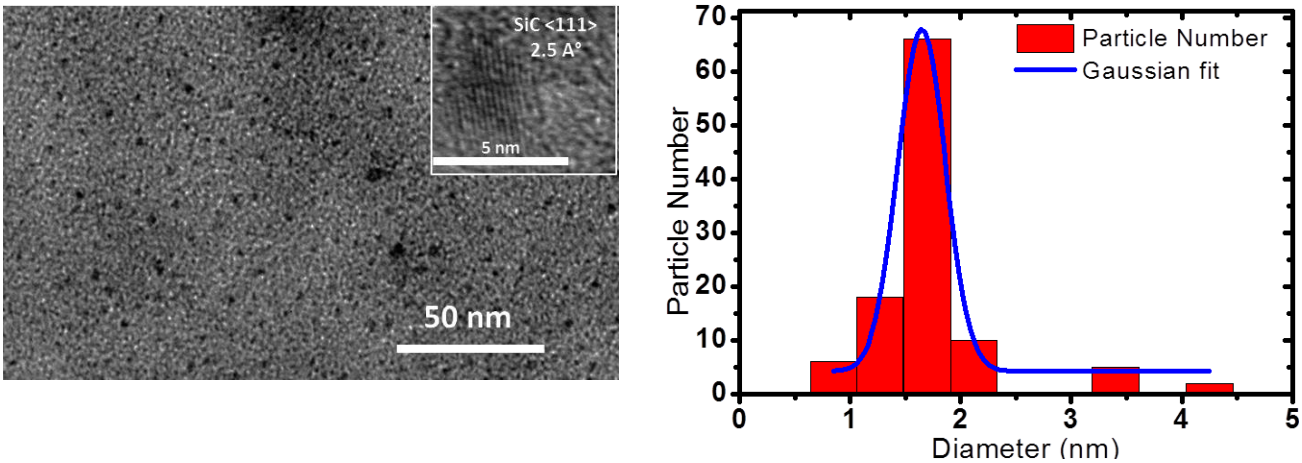
3.3 Les nanostructures de 3C-SiC obtenues par attaque chimique

Les NPs de SiC-3C obtenues par attaque chimique sont analysées par la microscopie MET, par la DLS et optiquement par la photoluminescence. Dans les analyses qui suivent, les NPs de SiC sont celles qui sont issues du surnageant de la dernière centrifugation et les µPs poreuses sont celles qui sont tombées dans le précipité de cette dernière centrifugation.

3.3.1 Analyses structurales par microscopie MET et DLS

3.3.1.1 Analyse par MET

On a utilisé la technique de la microscopie électronique à transmission pour déterminer la morphologie et la dispersion en taille des NPs de SiC finales obtenues par attaque chimique.



(a) (b)

Figure 3.14 Image MET des NPs de SiC obtenues par attaque chimique (a) et (b) histogramme de la dispersion en taille déterminée sur 100 NPs.

L'image MET de la figure 3.14 (a) montre une dispersion très homogène des NPs sur la surface de la grille. Une image haute résolution (à droite en haut) montre que les plans atomiques sont distants de 2.5 Å, ce qui correspond au SiC-3C <111>. L'histogramme de la figure 3.14 (b) montre la distribution en taille déterminée à partir des images MET. Nous

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

obtenons une distribution gaussienne centrée vers 1.8 nm et 85 % des NPs ont une taille inférieure à 2 nm. La largeur à mi-hauteur est de 0.5 nm.

3.3.1.2 Analyse DLS

Les NPs de SiC dispersées dans l'éthanol ont été caractérisées par DLS pour déterminer leur distribution en taille.

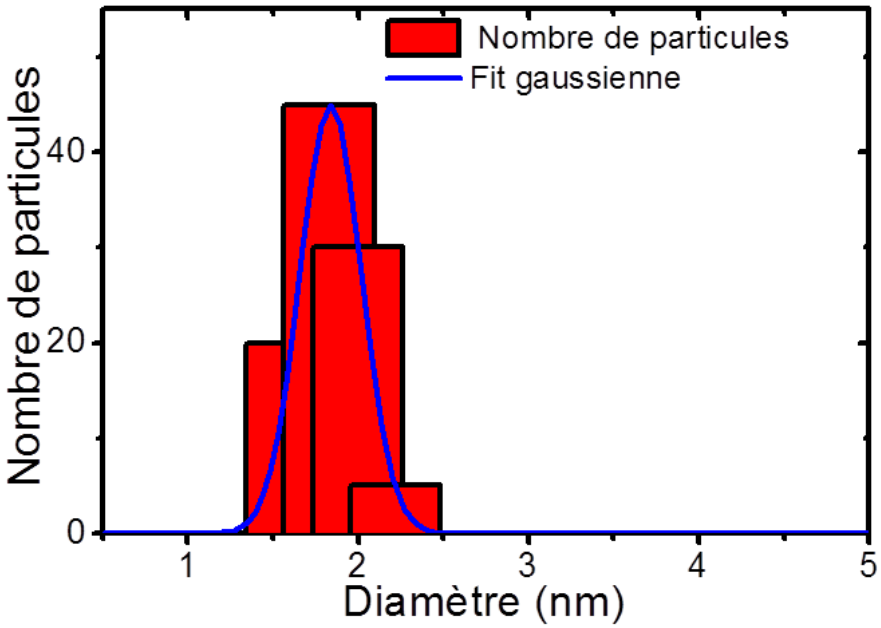


Figure 3.15 Distribution des NPs de SiC dans l'éthanol par la technique de la diffusion dynamique de lumière

La dispersion en taille des NPs de SiC dans l'éthanol est tout à fait cohérente avec le résultat obtenu en MET précédent. Nous trouvons une distribution des NPs autour de 1.8 nm (figure 3.15). La largeur à mi-hauteur est de 0.42 nm. Cela présente un bon résultat principalement au niveau du diamètre moyen car dans les travaux précédents de synthèse de SiC-3C par attaque chimique, la taille moyenne des NPs finales se situait autour de 3.8 et 3 nm respectivement [147, 148].

3.3.2 Analyse optique par photoluminescence

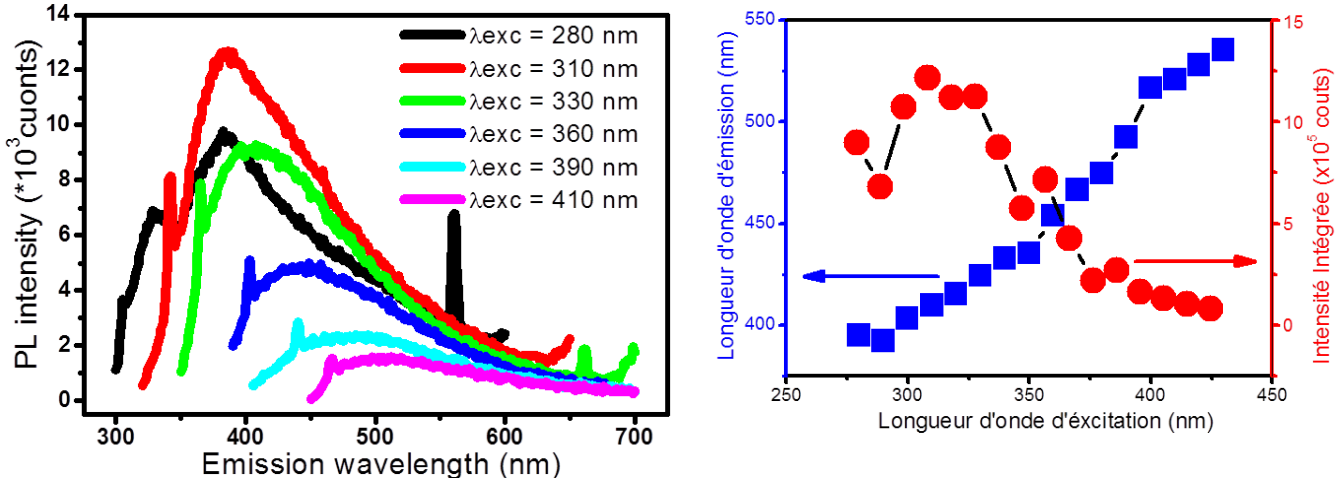
3.3.2.1 Analyses spectrales

La figure 3.16 (a) montre les spectres d'émission de la suspension de NPs de SiC-3C dispersées dans l'EtOH obtenus au spectrofluoromètre en utilisant différentes excitations. Nous remarquons que les spectres de PL portent un léger sommet qui précède la position du pic d'émission de PL. Ces sommets peuvent être attribués à des signaux de diffusion Raman

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

d'éthanol. A partir des longueurs d'onde d'excitation supérieures à 360 nm, ces sommets se chevauchent sur les bandes de PL.

L'augmentation progressive de la longueur d'onde d'excitation de 280 nm à 410 nm entraîne plusieurs effets: un décalage du maximum du pic d'émission de PL vers les grandes longueurs d'onde (red-shift), un affinement du spectre ainsi que l'intensité du spectre d'émission PL atteint un maximum centrée à environ 385 nm sous la longueur d'onde d'excitation de 310 nm.



(a) (b)

Figure 3.16 (a) Spectres PL des NPs de SiC dans l'éthanol à différentes énergies d'excitation

Ainsi, aux plus petites longueurs d'onde (aux plus grandes énergies) d'excitation, les nanoparticules de presque toutes les dimensions peuvent être photo-excitées et on a une largeur spectrale élevée (courbe noire de la figure 3.16 (a). L'augmentation progressive de la longueur d'onde d'excitation conduit au fait que de moins en moins de petites NPs sont excitées et qu'en conséquence un déplacement vers le rouge est observé sur les spectres, ceci est traduit par une augmentation monotone de la position du pic d'émission PL avec la longueur d'onde d'excitation (figure 3.16 (b)). Parce que les rayons de la plupart des NPs sont plus petits que le rayon de Bohr de SiC-3C, d'environ 2,7 nm, ce décalage vers le rouge de la bande d'émission de PL lors de l'augmentation des longueurs d'ondes d'excitation peut contribuer à l'effet de confinement quantique des nanocristaux SiC-3C [138, 150, 151].

Le maximum de l'intensité de PL présente une distribution centrée, ce qui est très compatible avec la distribution en taille des NPs de SiC-3C comme présentée précédemment par les résultats MET et DLS. L'intensité intégrée d'émission passe par un maximum puis décroît en fonction de la longueur d'onde d'excitation (figure 3.16 (b)). De 280 nm à 310 nm l'intensité croit: les NPs avec la taille moyenne la plus probable peuvent toujours être excitées. A partir de 310 nm l'intensité décroit: la taille des plus petites NPs excitables croit et le nombre de NPs luminescentes décroit fortement. Il s'ensuit que l'intensité intégrée présente un pic pour une longueur d'onde d'excitation de 310 nm (~ 4 eV). Cette valeur est donc celle

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

de l'énergie du gap optique correspondant à la taille moyenne des NPs prépondérantes dans la solution. Dans des travaux théoriques récents, par méthode ab initio, de Gali et al. [152], cette valeur de gap optique (4 eV) correspond à un diamètre d'environ 1.65 nm, ce qui est en bon accord avec les analyses MET et DLS présentés précédemment.

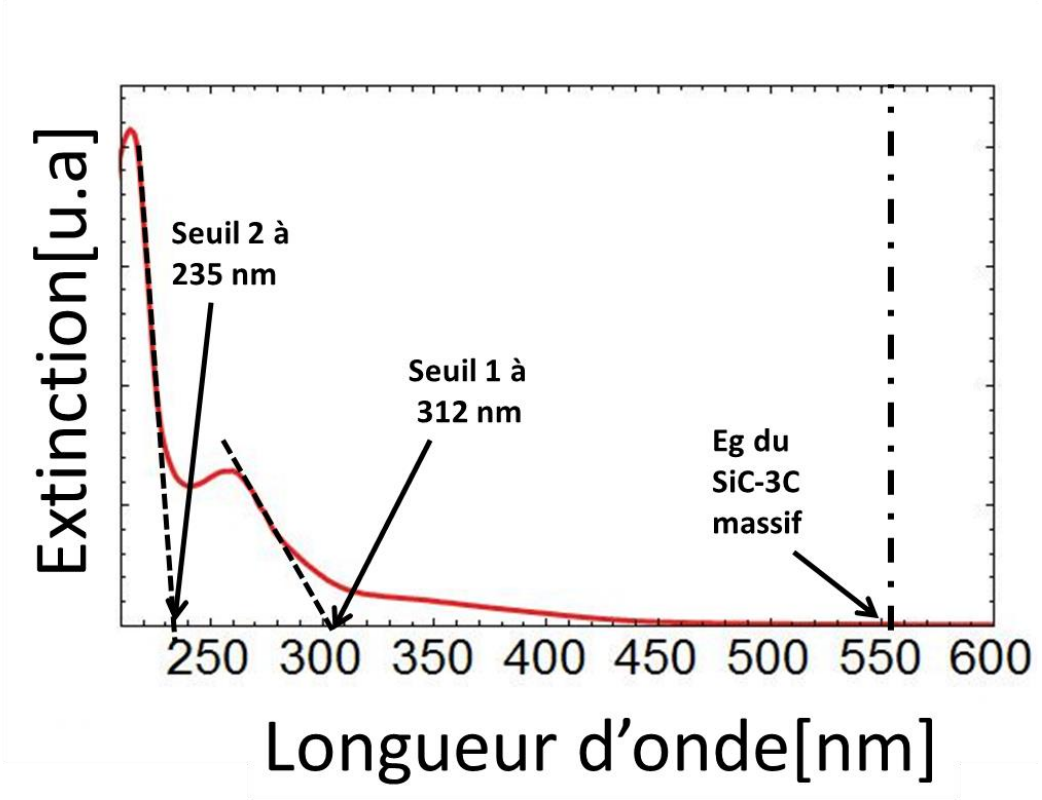


Figure 3.17 Spectre d'extinction des NPs de SiC dans l'éthanol

Nous avons entrepris des mesures d'absorbance dans cette suspension finale. La figure 3.17 présente le spectre d'extinction (absorbance + diffusion) dans la gamme spectrale de 200 à 600 nm.

La spectroscopie d'absorption est plus riche que la spectroscopie d'émission car elle permet d'accéder à toutes les transitions depuis l'état fondamental vers les divers états excités possibles. Les informations recueillies par cette technique renseignent donc directement sur "le gap" du matériau et les divers états excités.

Dans le spectre présenté sur la figure 3.17, les contributions à l'absorption du contenant en quartz et de l'éthanol ont été retranchées. Donc, nous pouvons considérer que le spectre présenté correspond uniquement à la réponse optique des nanoparticules en suspension. Nous constatons une croissance lente et monotone de l'absorbance de 450 nm à 315 nm. Ce signal est essentiellement dû à la diffusion Rayleigh des NPs. Nous notons un premier seuil d'absorption marqué vers 312 nm, une croissance de l'absorption à partir de ce seuil, et enfin un second seuil d'absorption vers 235 nm.

Nous déduisons que le seuil d'absorption à 312 nm (3.974 eV) correspond à l'absorption des nanoparticules prépondérantes dans la suspension, et donc à leur gap optique.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Ce résultat est en accord avec les spectres d'émission présentés précédemment (maximum d'intensité correspond à l'excitation de 310 nm).

La figure 3.18 montre une variation théorique du gap excitonique E^*_q en fonction du rayon des NPs [153]. Nous y avons ajouté quelques valeurs trouvées dans la littérature du gap excitonique en fonction du rayon du NPs des SiC-3C :

- Li et al. [154] qui trouvent E^*_q = 2.51 eV pour r = 2.2 nm.
- Chu et al. [147] qui trouvent E^*_q = 2.82 eV pour r = 2.82 nm.
- Wu et al. [138] qui trouvent E^*_q = 2.7 eV et 2.3 eV pour r = 1.95 nm et 4.4 nm respectivement.
- Zhu et al. [155] qui trouvent E^*_q = 3.68 eV et 3.14 eV pour r = 1.07 nm et 1.32 nm respectivement.
- Yang et al. [156] qui trouvent E^*_q = 2.75 eV pour r = 1.75 nm.

- Valeurs calculés à partir du modèle du Brus [157] :

$$E^*_g = E_g + \frac{h^2}{8\mu r^2} - \frac{1.8e^2}{4\pi\varepsilon 0\varepsilon r.r}$$

avec $E_g(SiC-3C) = 2.2eV$; h = 6.625 $10^{-34}SI$; ε_r = 10 ; e = 1.6 10^{-19} C ; $\frac{1}{4\pi\varepsilon 0}$ = 8, 98109Nm^2/C^2 ; μ = 0.195 m_o; m_o = 9.110^{-31} Kg.

Cela donne E^*_q = 3.87 eV, 2.55 eV et 2.255 eV pour r = 1, 2 et 4 nm respectivement.

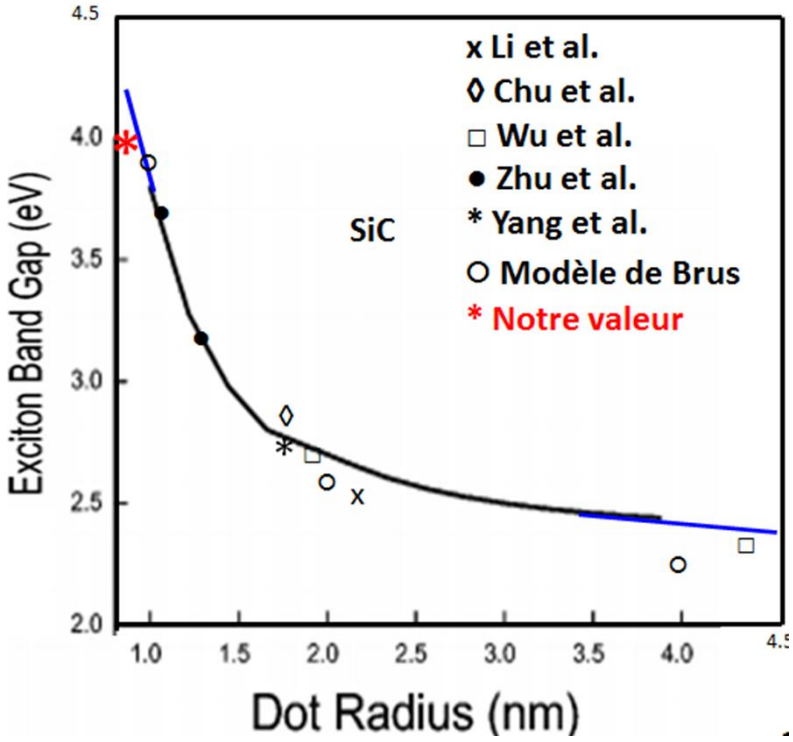


Figure 3.18 Variation de l'énergie du gap excitonique en fonction du rayon des NPs de SiC dans la littérature.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Ces valeurs montrent que le modèle développé par Feng et al. [153] rend assez bien compte de l'ensemble des données expérimentales.

Nous avons donc extrapolé la courbe vers les petits diamètres afin positionner notre valeur expérimentale du gap des particules de 4 eV et du rayon de 0.9 nm (1.8 nm de diamètre) (figure 3.18). Ce point expérimental est aussi proche de la courbe théorique de Feng.

Nous obtenons ainsi un gap excitonique à environ 304 nm (4.08 eV). Cette valeur est proche de celle trouvée à partir des spectres d'extinction et d'émission.

Le deuxième seuil d'absorption à 235 nm (5.28 eV) correspond probablement à la transition directe E_L. En effet sa valeur dans le SiC-3C massif est égale à 4.6 eV [158] et en tenant compte de l'effet de confinement quantique qui augmente cette valeur, la valeur de 5.28 eV est plausible avec cette hypothèse.

3.3.2.2 Rendement quantique externe des NPs de SiC-3C

La méthode de mesure du rendement externe a été présentée dans le chapitre précédent. La longueur d'onde d'excitation choisie pour les mesures d'émission de PL est de 318 nm. A cette longueur d'onde, les valeurs d'absorbance de la référence et de l'échantillon (pour toutes les concentrations) ne dépassent pas 0.1.

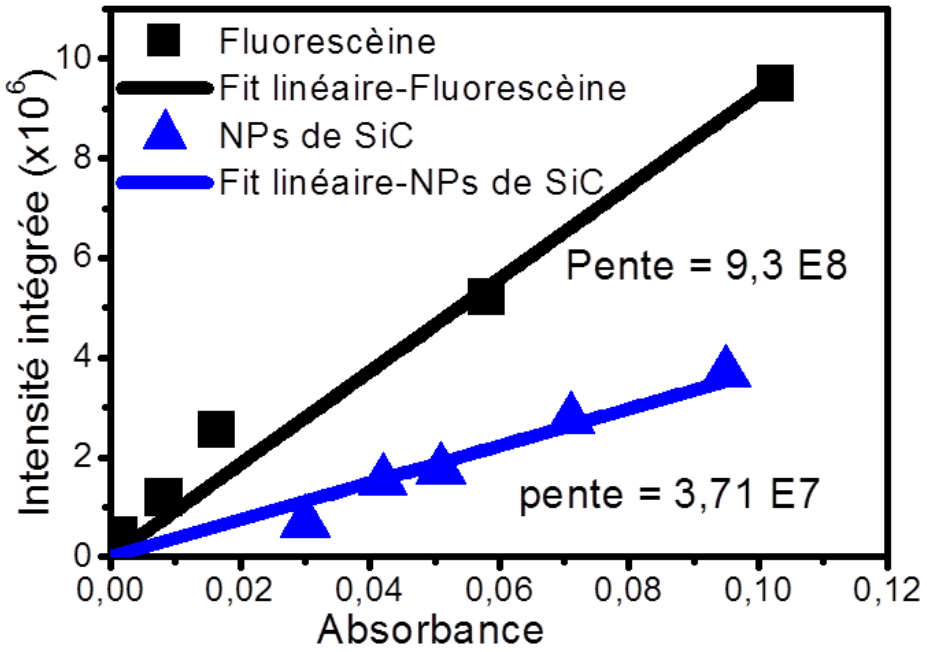


Figure 3.19 Intensité intégrée en fonction de l'absorbance de la référence (courbe noire) et des NPs de SiC (courbe bleu).

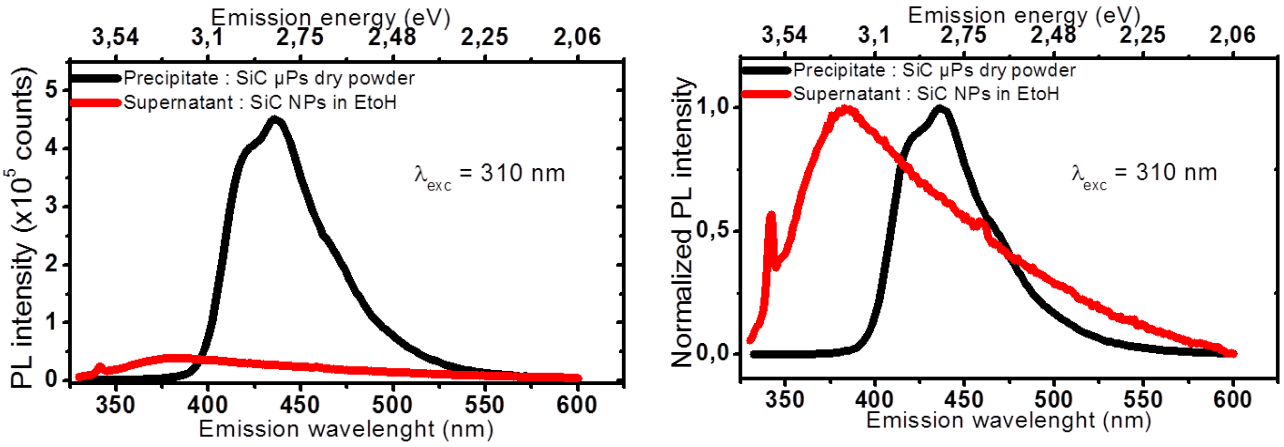
A l'aide de la relation (2.6) et des valeurs des pentes déterminées (figure 3.19), le rendement quantique trouvé est d'environ 4 %. Cette valeur du rendement quantique est 8 fois

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

plus importante que celui trouvé sur les NPs de C par la méthode d'anodisation électrochimique (~ 0.5 %) [136].

3.3.2.3 Photoluminescence du surnageant et du précipité de la dernière centrifugation

Les NPs finales de SiC obtenues par la méthode d'attaque chimique se trouvent dans le surnageant de la dernière centrifugation. Quant au précipité, il contient des NPs de taille plus grandes que celle restées dans le surnageant ainsi que des µPs initiales attaquées chimiquement qui peuvent porter encore une couche poreuse formée par un réseau de NPs interconnectées. Une étude des NPs de SiC dispersées dans l'EtOH et du précipité séché à l'air est présentée à la figure 3.20.



(a) (b)

Figure 3.20 Emission de PL de (a) µPs sèches de SiC (courbe noire) et des NPs de SiC dispersées dans l'EtOH (courbe rouge) et (b) les mêmes spectres normalisés (énergie d'excitation de 4 eV).

Le précipité est séché à l'air puis posé sur une feuille d'indium. Le surnageant (NPs de SiC-3C dans l'éthanol) est placé dans une cuvette en quartz transparente aux UV. Les spectres de PL sont obtenus à l'aide du spectrofluoromètre, sous une excitation de 310 nm.

Premièrement, l'émission de PL des µPs à l'air est presque 10 fois supérieure à celle des NPs dans l'EtOH. Cette différence importante en intensité est logiquement attendue car la concentration des particules dans le précipité est beaucoup plus importante que celle des NPs dans le surnageant. Deuxièmement, le spectre d'émission du surnageant centré vers 380 nm est plus large que celui du précipité, cette différence en largeur spectrale revient à la réduction du FRET (distance importante entre NPs de différentes tailles dans le surnageant). Troisièmement, l'émission PL du précipité, centrée vers 435 nm, est décalée de ~ 55 nm vers les grandes longueurs d'ondes (red-shift). Nous pouvons expliquer ce décalage par les considérations suivantes : (i) les particules tombées dans le précipité contiennent des NPs de taille plus grande que celle des NPs restées dans le surnageant et donc possèdent une énergie

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

gap plus petite, (ii) à l'air, les particules sont les unes à côté des aux autres et la distance moyenne entre ces particules est très réduite, ce qui augmente la probabilité du FRET et (iii) la dispersion dans un solvant polaire comme l'EtOH entraine un effet d'alignement des dipôles du solvant avec le moment dipolaire de l'état excité du fluorophore (ici la NP de SiC) qui réduit l'énergie de cet état excité (effet connu sous le nom de relaxation du solvant).

3.3.3 Effet de la température sur l'émission de photoluminescence des nanostructures de SiC

L'étude de la dépendance en température de la photoluminescence a été réalisée dans deux domaines de température différents: i) un premier domaine entre 13 K et 300 K où nous avons étudié les particules du précipité, ii) un deuxième domaine entre 263 K et 343 K où nous avons étudié les NPs du surnageant. Dans le premier cas il s'agit d'analyser les origines physiques de la luminescence, dans le second avec les nanoparticules les plus petites nous nous intéressons à l'application comme nanosonde dans la gamme de température imposée par l'application en tribologie.

3.3.3.1 Dépendance en fonction de la température de la PL des particules du précipité entre 13 K et 300 K

Pour cette expérience, nous avons utilisé le banc optique PL UV décrit dans le deuxième chapitre. La longueur d'onde d'excitation est de 266 nm. L'échantillon à l'état de poudre est déposé sur une feuille d'indium maintenue dans un cryostat.

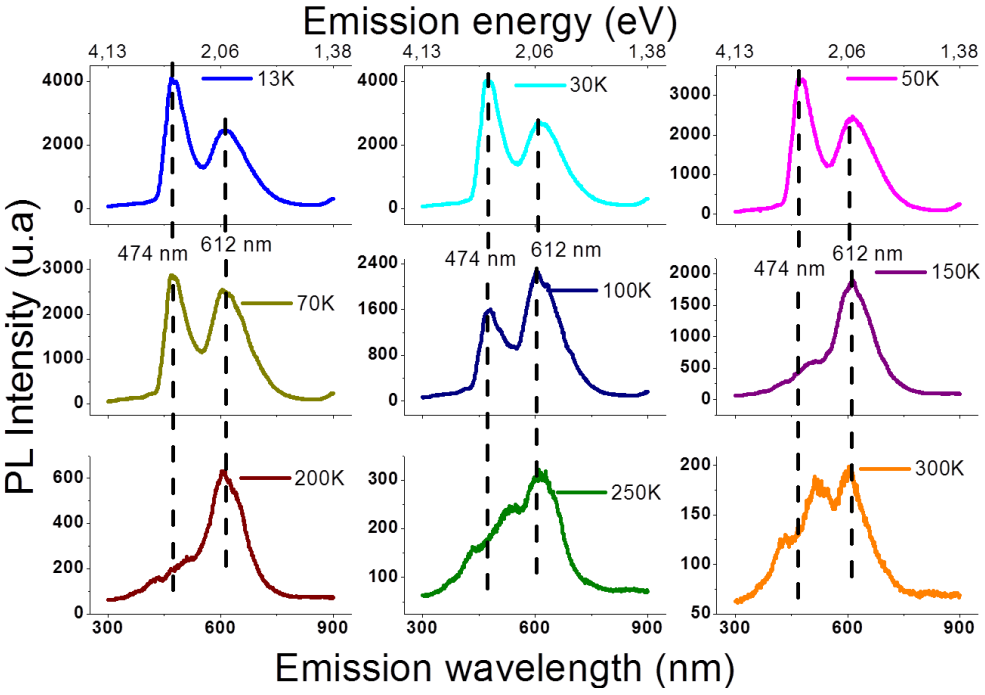


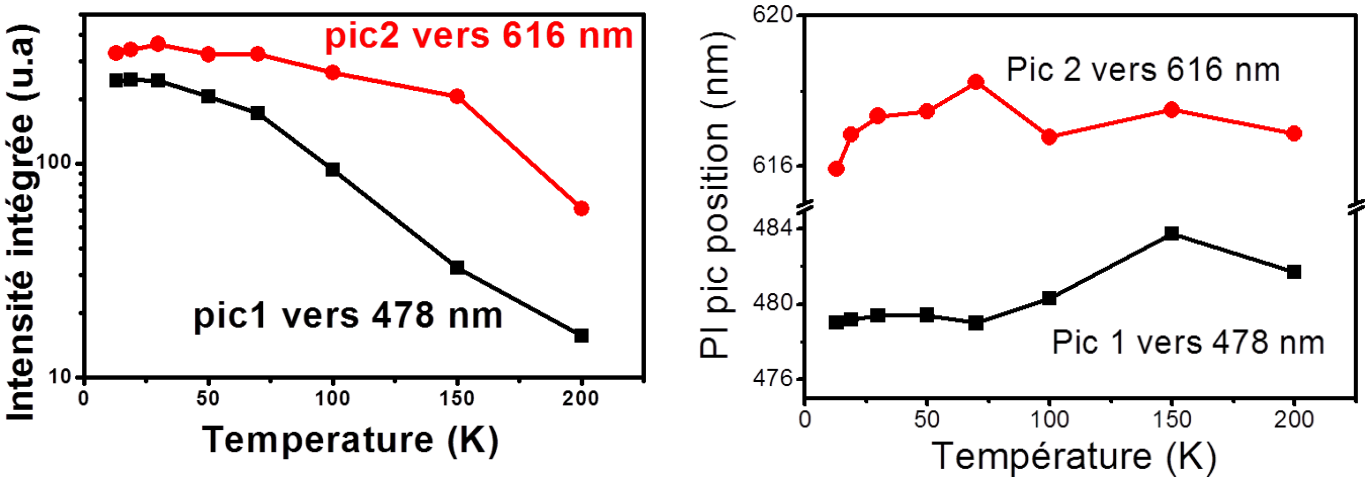
Figure 3.21 Dépendance de la PL des particules du précipité en fonction de la température entre 13K et 300K, l'énergie d'excitation est 4.66 eV.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

La figure 3.21 montre les spectres d'émission des particules du précipité en fonction de la température entre 13 K et 300 K. Le changement radical de la forme des spectres d'émission en fonction de la température nous a conduits à choisir deux domaines de température pour analyser l'ensemble de ces données.

Domaine 1 : entre 13 K et 150 K

Les spectres présentent principalement deux pics: i) un premier pic vers 472 nm (2,59 eV) qui dépasse largement le gap du SiC-3C massif (2,26 eV) [159] et qui peut être attribué aux effets de confinement quantique dans les NPs, ii) un deuxième pic vers 616 nm (2,02 eV) au-dessous du gap de SiC-3C massif, qui peut être associé aux transitions via des défauts profonds et/ou des impuretés présents dans le gap. L'intensité du premier pic domine le spectre PL jusqu'à 100 K environ, où le deuxième pic devient plus intense.



(a) (b)

Figure 3.22 Dépendance de l'intensité intégrée (a) et de la position des émissions de PL (b) avec la température entre 13 K et 150 K.

En utilisant un ajustement à deux composantes gaussiennes, la dépendance de l'intensité intégrale des deux pics avec la température est déterminée (figure 3.22 (a)). L'intensité intégrée des deux pics décroit avec la montée en température principalement à partir de 50K par suite des transitions non radiatives dues à la relaxation du réseau cristallin (contribution des phonons) qui commencent à avoir lieu dans le processus de PL.

Soit Δ_i la variation de l'intensité intégrale relative entre 13 et 150K pour chaque pic:

$$\Delta_1(\text{pic1 à 472 nm}) = \frac{(I13K - I150K)}{I13K} = 86\%$$

$$\Delta_2(\text{pic2 à 616 nm}) = \frac{(I13K - I150K)}{I13K} = 36\%$$

La variation de l'intensité intégrée du premier pic est beaucoup plus forte que celle du deuxième pic. Ceci indique que les transitions inter-bandes sont plus affectées par l'apparition des phonons que les transitions internes entre les électrons de la bande de conduction et des

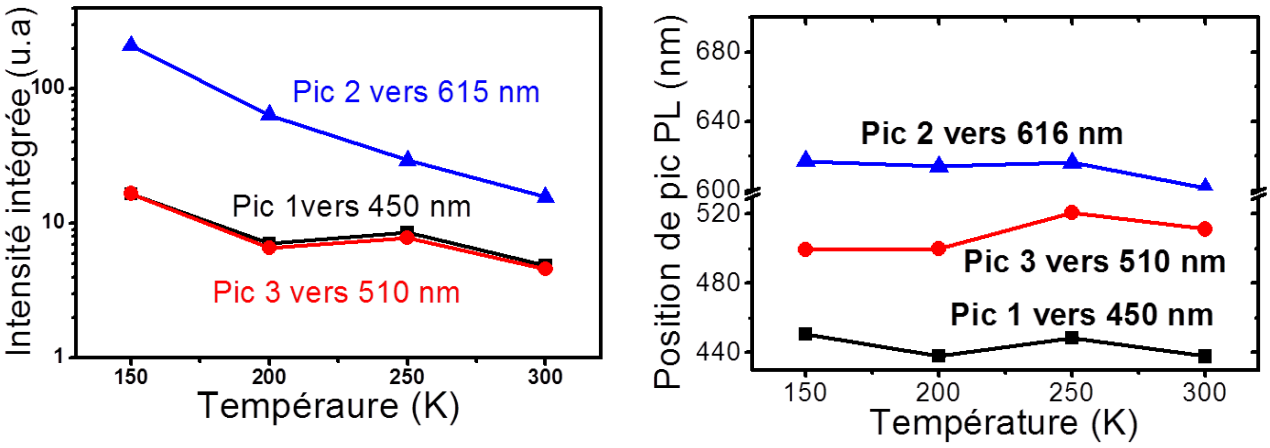
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

niveaux profonds. Par contre, la faible décroissance de l'intensité du deuxième pic vers 616 nm peut être due au fait que ce niveau (616 nm) présente des sous niveaux accepteurs qui vont être peuplés par des porteurs libérés par des niveaux d'énergie plus haut (transitions activées par la température).

La dépendance de la position des pics de PL est montrée sur la figure 3.22 (b). Pour les deux pics, il n'y a pas une dépendance marquée avec la température, sauf un léger décalage vers les grandes longueurs d'onde (red-shift) de la position du premier pic entre 70 K et 150 K. Comme l'origine de ce pic a été attribuée aux effets de confinement quantique, la présence des phonons à cause de l'augmentation de la température peut entrainer ce red-shift, conjointement à un effet de dilatation du réseau et donc d'augmentation de taille.

Domaine 2 : entre 150 K et 300 K

Dans ce deuxième domaine de température, l'intensité PL est dominée par le pic vers 616 nm. La chute importante de l'intensité de ce pic entre 150 K et 250 K (l'intensité est divisée par un facteur 7) fait apparaitre deux nouveaux pics dans le spectre d'émission PL, un premier pic vers 450 nm (2.75 eV) et un deuxième vers 510 nm (2.43 eV). Ces deux pics, au-dessus du gap du SiC-3C massif, sont visibles sur les spectres à partir du moment où le pic à 478 nm attribué au confinement dans les NPs diminue en intensité.



(a) (b)

Figure 3.23 Dépendance de l'intensité intégrée (a) et de la position des pics d'émission (b) avec la température entre 150 K et 300 K

Dans ce domaine de température (entre 150 K et 300 K), ces deux pics à 450 et 510 nm ont une intensité intégrale qui varie peu avec la température (figure 3.23 (a)) tandis que l'intensité intégrale du pic vers 616 nm continue à diminuer. Nous pouvons donc supposer que les deux niveaux à 450 et 510 nm correspondent à des défauts plus profonds que celui à 616 nm qui est presque totalement activé thermiquement à 300 K. La faible intensité de ces deux pics témoigne d'une faible densité des défauts correspondants.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

La dépendance des positions des pics de PL à la température, présentée dans la figure 3.23 (b), ne montre pas une variation significative et claire car les raies d'émission sont assez larges ce qui correspond à des énergies de défaut mal définies (mini bandes).

3.3.3.2 Dépendance de l'émission des NPs de SiC (surnageant) en fonction de la température entre 263 K et 343 K

L'étude en fonction de la température a été réalisée avec une excitation à 310 nm permettant d'obtenir le maximum d'intensité de fluorescence (cf figure 3.16).

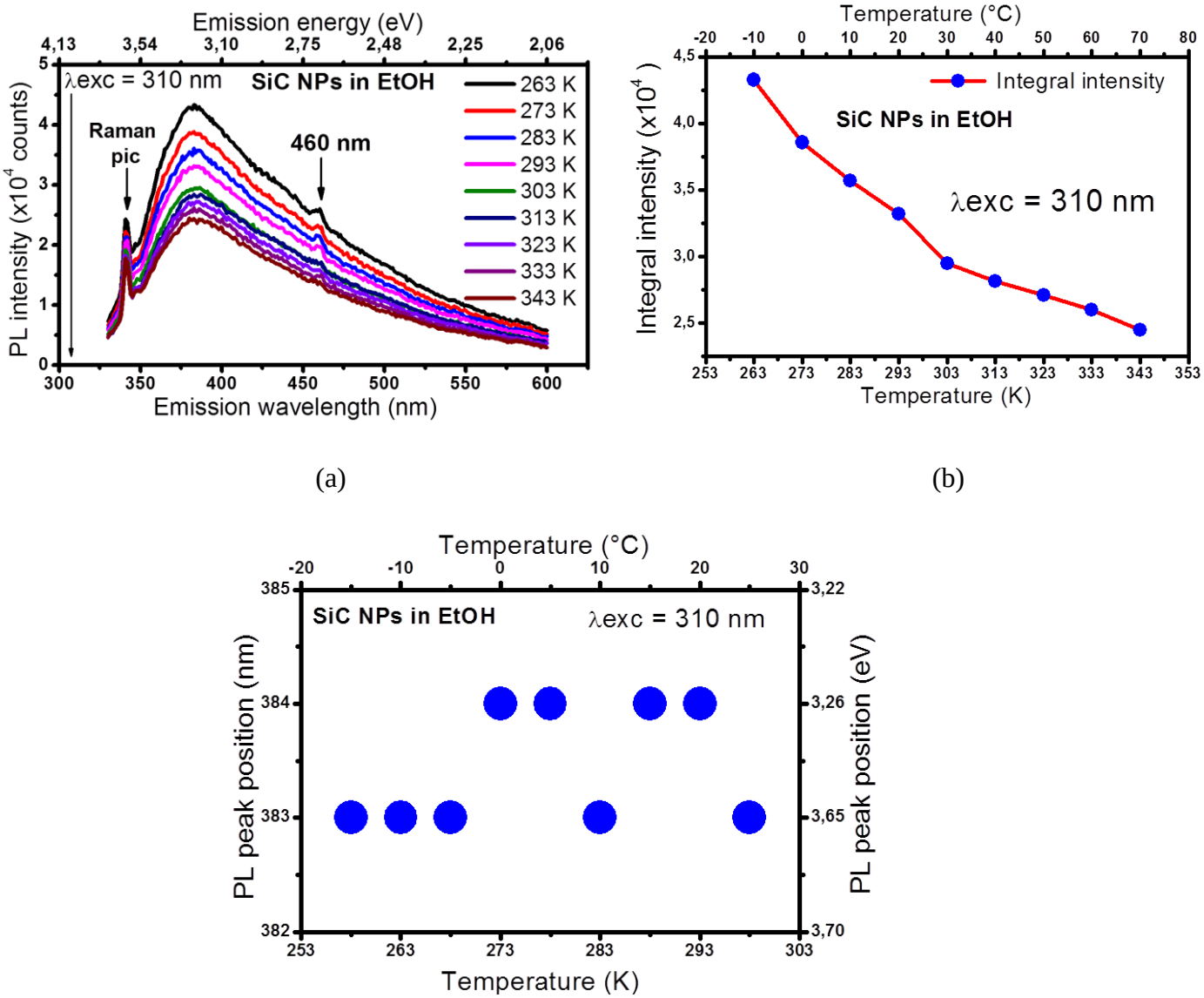


Figure 3.24 Variation en fonction de la température (a) du spectre d'émission des NPs de SiC, (b) de l'intensité intégrée de PL et (c) de la position du pic d'émission.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les spectres de PL des NPs de SiC acquis entre 263 K et 343 K sont présentés dans la figure 3.24 (a). En plus du pic Raman de l'éthanol vers 341 nm et du pic d'émission principal vers 382 nm, nous identifions un pic vers 460 nm. Ce dernier disparait au-delà de 293 K. L'intensité du pic principal à 382 nm diminue de façon quasi-linéaire en fonction de la température (figure 3.24 (b)). La disparition du pic vers 460 nm et la diminution de l'intensité du pic vers 382 nm sont peut-être dues à l'intervention des phonons dans le processus de photoluminescence, à cause de l'augmentation de la température. Nous ne distinguons pas une dépendance claire de la position du pic d'émission en fonction de la température (figure 3.24↑ (c)). Ceci, à nouveau, peut être imputé à la largeur importante de la raie d'émission centrée vers 382 nm mais s'étendant de façon importante vers les basses énergies.

3.3.3.3 Dépendance de la durée de vie de fluorescence des NPs de SiC (surnageant) en fonction de la température

Un deuxième paramètre que nous avons étudié est la durée de vie de fluorescence (τ) pour les NPs de SiC dans l'éthanol en fonction de la température à des énergies de détections différentes.

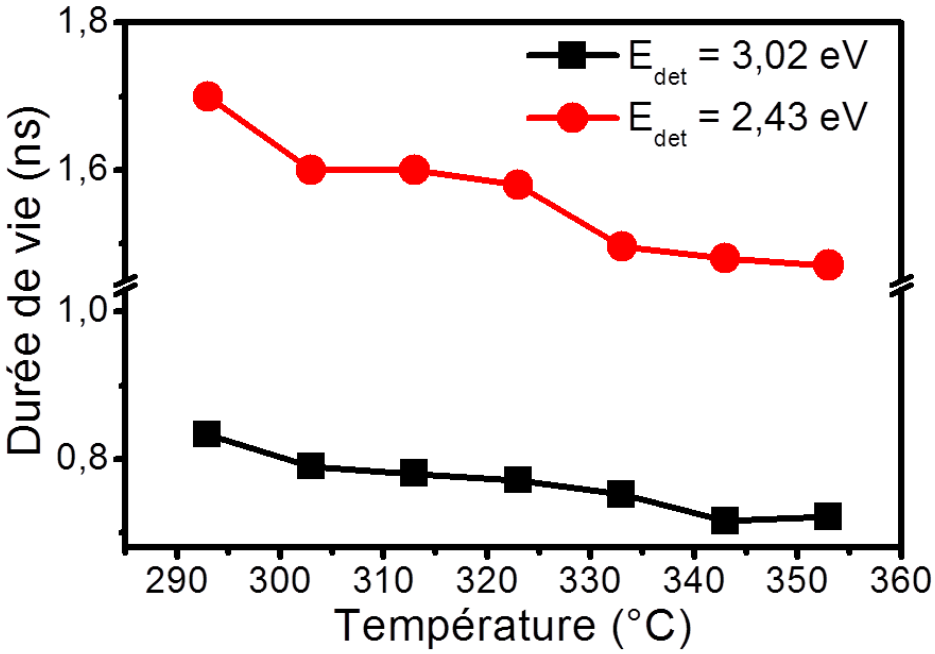


Figure 3.25 Variation en fonction de la température de la durée de vie de fluorescence des NPs de SiC dans l'EtOH entre 293 et 353 K.

La variation de la durée de vie en fonction de la température τ(T) est présentée dans la figure 3.25. Le comportement de τ(T) pour les deux énergies de détection est le suivant : plus la température augmente, plus la valeur de la durée de vie diminue. Le maximum de la sensibilité thermique S de 0.28%/K est obtenu à l'énergie de détection de 2.43 eV. Cette

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

valeur de S présente une sensibilité thermique inférieure à celle des NPs de CdTe de 1 nm qui est égale à 1.7%/K [149].

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons élaboré des nanostructures à base de SiC-3C par la méthode d'anodisation électrochimique. La variation du type d'amine n'a pas montré d'effet sur le greffage des chaines alkyles sur la surface des NPs. Les analyses FTIR, RAMAN et MET des NPs finales ont montré que la nature chimique de ces NPs est majoritairement du carbone graphitique. L'étude détaillée de la photoluminescence de ces NPs a montré que le processus d'émission dépend de différents paramètres: la chimie de surface des NPs (homogénéité de dispersion dans les LNPs), le milieu de dispersion (à l'air ou dans un liquide) et sa viscosité, la concentration des suspensions et de la température du milieu.

Des NPs de SiC-3C obtenues par la méthode d'attaque chimique ont été produites avec succès. Les analyses MET et DLS ont montré une taille moyenne de 1.8 nm de diamètre avec une dispersion de ±0.5nm. Les résultats de caractérisation en photoluminescence sont cohérents avec les analyses DLS et MET. Le rendement quantique externe de ces NPs est de l'ordre de 4%. Le processus d'émission PL dans les µPs poreuses (précipité de la centrifugation) a montré une forte dépendance à la température entre 13K et 300K. Les NPs dispersées dans l'éthanol n'ont pas montré une dépendance à la température exploitable pour notre application. Par contre, les NPs de SiC produites par cette voie, étant donné la distribution en taille resserrée et le rendement quantique « honorable » pour un matériau à gap indirect, sont prometteuses pour des applications comme luminophores en particulier pour la biologie grâce à la non cytotoxicité de SiC.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Bibliographie

[137] ZAKHARKO Y. Initial and Plasmon-Enhanced Optical Properties of Nanostructured Silicon Carbide. Thèse soutenue à l'INSA de Lyon, n° d'ordre 2012-ISAL-0105, spécialité physique.

[138] WU X. L. , FAN J. Y. , QIU T. et al. Experimental evidence for the quantum confinement effect in 3C-SiC nanocrystallites, Physical Review Letters, 2005, vol. 94, pp. 1-4.

[139] NAKASHIMA S. , HARIMA H. Raman investigation of SiC polytypes, Physica Status Solidi (a), 1997, vol. 162, n°1, pp. 39-64.

[140] FERRARI A.C. and ROBERTSON J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond like carbon, and nanodiamond, Phil. Trans. R. Soc. Lond. 2004, vol. 362, n° 1824, pp. 2477-2512.

[141] BANHART F. et AJAYAN P.M. Carbon onions as nanoscopic pressure cells for diamond formation, Nature, 1996, vol. 382 , pp. 433-435.

[142] URGATE D. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation, Nature, 1992, vol. 359 , pp. 707-709.

[143] RYABCHIKOV Y., ALEKSEEV S., LYSENKO V. A. et al. Luminescence behavior of silicon and carbon nanoparticles dispersed in low-polar liquids. Nanoscale Research Letters, 2012, vol. 7, p.365.

[144] RYABCHIKOV Y., ALEKSEEV S., LYSENKO V. A. et al., Photoluminescence of silicon nanoparticles chemically modified by alkyl groups and dispersed in low-polar liquids, J Nanopart Res, 2013, vol. 15, pp.1535-1538.

[145] SWATHI R.S., SEBASTIAN K.L., Distance dependence of fluorescence resonance energy transfer J. Chem. Sci. 2009, vol.121, pp. 777-787.

[146] BOTSOA J. Synthèse de nanostructures de carbure de silicium et étude de leurs propriétés optiques. Thèse soutenue à l'INSA de Lyon, n° d'ordre 03-ISAL-0098, spécialité physique des matériaux.

[147] ZHU J., LIU Z., WU L.L. et al, Luminescent small-diameter 3C-SiC nanocrystals fabricated via a simple chemical etching method, Nanotechnology, 2007, vol.18, p. 365603.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[148] BEKE D., SZEKRENYES Z., BALOGH I. et al. Preparation of small silicon carbide quantum dots by wet chemical etching, J. Mater. Res., 2013, vol. 28, p. 44-49.

[149] GONZALEZ P.H., Martínez M.L., MARTIN I. R. et al., High sensitivity Fluorescence Lifetime Thermal sensing based on CdTe Quantum Dots, Small, 2012, vol. 8, p. 2652.

[150] WOLFE J.P. Thermodynamics of Excitons in Semiconductors, Physics Today, 1982, vol. 35,p. 46.

[151] Reisfeld R. Nanosized semiconductor particles in glasses prepared by the sol–gel method: their optical properties and potential uses, Journal of Alloys and Compounds, 2002, vol. 341, pp. 56-61.

[152] SOMOGYI B., ZOLYOMI V., GALI A. Near-infrared luminescent cubic silicon carbide nanocrys- tals for in vivo biomarker applications: an ab initio study, Nanoscale, 2012, vol. 4,pp. 7720-7726.

[153] FENG D. H., XU Z. Z., JIA T. Q., Quantum size effects on exciton states in indirect-gap quantum dots, Physical Review B, 2003, vol. 68, p. 035334.

[154] LI Y., CHEN C., LI JT et al., Surface charges and optical characteristic of colloidal cubic SiC nanocrystals, Nanoscale Research Letters 2011, vol. 6, p. 454.

[155] ZHU J., HU S., XIA W.W. et al. Photoluminescence of ~ 2 nm 3C–SiC quantum dots fabricated from polycrystalline 6H–SiC target by pulsed laser ablationn, Materials Letters , 2014,vol. 132, pp. 210–213.

[156] YANG S., CAI W., ZENG H. et al. Ultra-fine β-SiC quantum dots fabricated by laser ablation in reactive liquid at room temperature and their violet emission. Journal of Materials Chemistry, 2009, vol.19 (38), pp. 7119-7123.

[157] BRUS L. Electronic Wave Functions in Semiconductor Clusters: Experiment and Theory. Journal of Physical Chemistry, 1986, vol. 90, p.2555–2560.

[158] Ioffe Institute, Band structure of SiC [en ligne]. Disponible sur <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/SiC/bandstr.html#Band> (consulté le 22.05.2014).

[159] BOTSOA J., LYSENKO V.A., GELOEN A. Application of 3C-SiC quantum dots for living cell imaging, Appl. Phys. Lett., 2008, vol. 92, p. 173902.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

4 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES NANOSTRUCTURES A BASE DE SILICIUM

4.1 Introduction

En première partie de ce chapitre, nous présenterons les NPs de Si obtenues par anodisation électrochimique et la modification de leur chimie de surface par différentes méthodes. L'étude de la répartition en taille par MET (avant fonctionnalisation) et par DLS (après fonctionnalisation) sera présentée. Ensuite, nous exposons l'effet de la concentration des solutions colloïdales, de la viscosité du liquide non polaire et de la température sur les propriétés photophysiques des NPs de Si.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous présentons les résultats sur les NPs de Si obtenues par voie humide. L'influence de la nature du liquide de la suspension colloïdale et de la température sur les propriétés photophysiques de ces NPs sera détaillée.

4.2 Les nanostructures de Si obtenues par anodisation électrochimique

Le cycle de synthèse des NPs de Si obtenues par anodisation électrochimique est détaillé dans le deuxième chapitre.

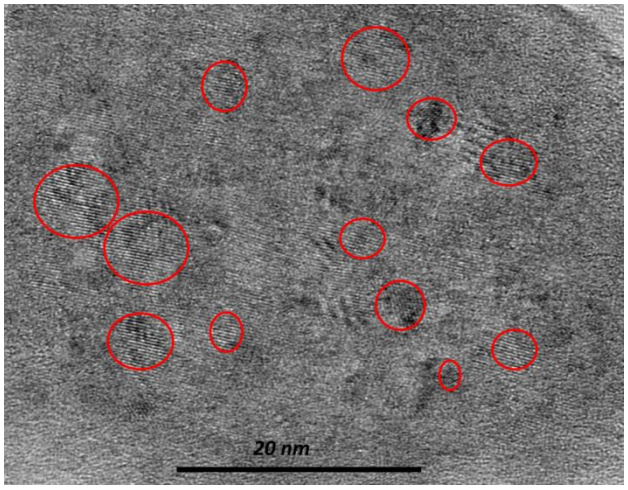


Figure 4.1 Image MET des NPs de Si dispersées dans l'éthanol et déposées sur une grille de graphite [170].

La figure 4.1 présente une image obtenue par MET d'une goutte de suspension de NPs de Si dans l'éthanol provenant du surnageant de la dernière centrifugation. Après évaporation

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

de l'éthanol, l'analyse est menée sous une tension d'excitation de 200 kV. Des NPs monocristallines sont observées, dont les plans atomiques sont distants de 0,31 nm ce qui correspond à la direction (111) du Si. Le diamètre des NPs varie principalement de 4 à 8 nm, avec la présence de quelques NPs plus petites et plus grandes. Néanmoins nous n'avons pas réalisé d'histogramme de taille des NPs en raison des difficultés à en observer un nombre important avec la technique d'évaporation d'une goutte de colloïde.

4.2.1 Fonctionnalisation des NPs de Si obtenues par anodisation électrochimique

Les NPs de Si immédiatement obtenues après anodisation électrochimique possèdent des liaisons de type hydrogène (Si-H) à la surface [160]. Cette surface est très réactive à l'oxygène et s'oxyde par simple exposition à l'air [161-163]. Quel que soit le type de liaison (Si-H ou Si-O) à la surface, ces NPs ne se dispersent que dans les solvants polaires (eau, éthanol).

Comme nous visons une application de ces NPs comme sonde de température et de pression dans le domaine de la tribologie, elles doivent être dispersées dans des hydrocarbures non polaires. Leur fonctionnalisation de surface devient indispensable. Nous avons utilisé deux approches pour le greffage des chaines alkyles sur leur surface : l'hydrosililation thermique et la silanisation.

4.2.1.1 Fonctionnalisation par hydrosililation thermique

Le mécanisme de la réaction d'hydrosililation thermique utilisé pour le greffage des groupes alkyles (décyle et octadécyle) sur la surface des NPs de Si est présenté dans la figure 4.2. Nous renvoyons le lecteur vers le deuxième chapitre pour les détails de cette expérience.

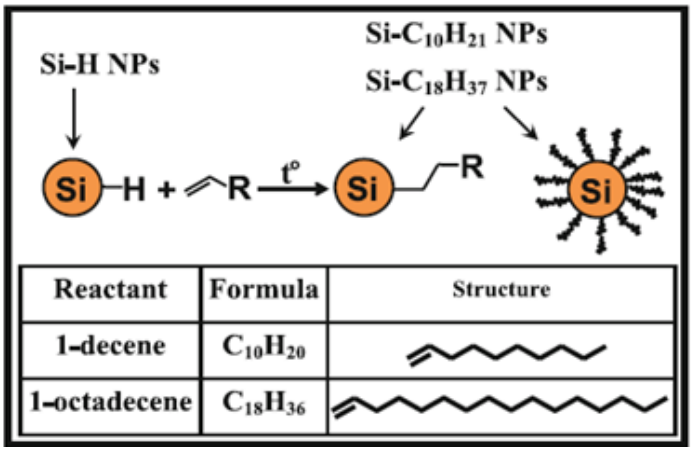
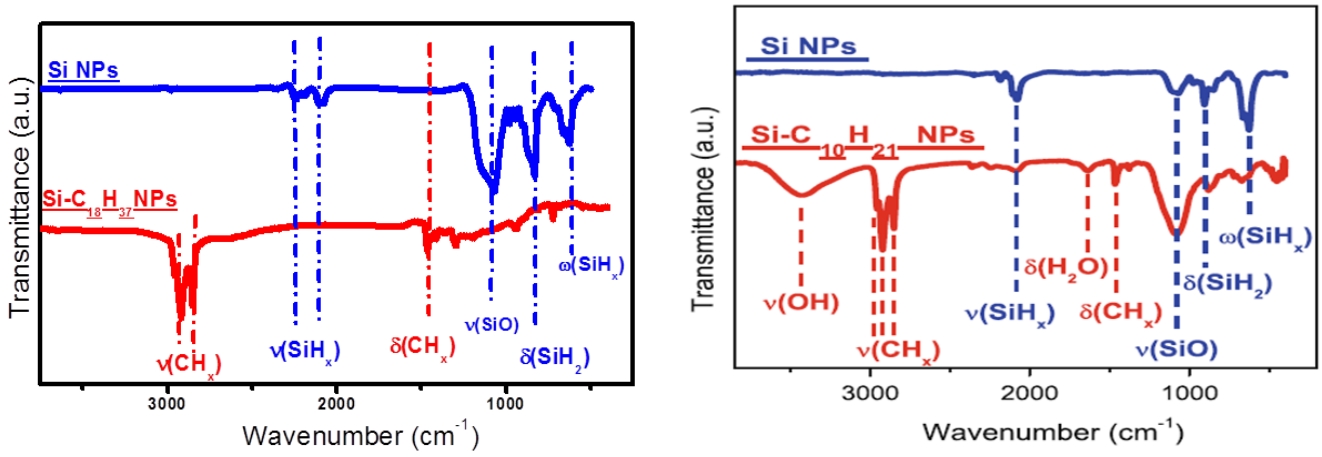


Figure 4.2 Schéma de la réaction d'hydrosililation thermique et les réactifs utilisés.

La caractérisation de la chimie de surface des NPs de Si avant et après la fonctionnalisation a été réalisée par FTIR, dont le principe a été présenté dans le chapitre 2.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les spectres en transmission des NPs $Si - C_{18}H_{37}$ et $Si - C_{10}H_{21}$ sont présentés dans la figure 4.3 (a) et (b) respectivement.



(a) (b)

Figure 4.3 Spectres FTIR des NPs de Si, (a) fonctionnalisées par l'octadecène et (b) fonctionnalisées par le décène. Les spectres bleus correspondent aux NPs de Si non fonctionnalisées.

A partir des spectres FTIR des NPs de Si initiales (sans la modification), il apparaît que la surface est couverte majoritairement par les groupes silane (SiH_x avec x = 1, 2 ou 3) ayant des bandes caractéristiques d'absorption ($\nu(SiH_3)$ à 2137 cm^{-1}; $\nu(SiH_2)$ à 2107 cm^{-1}; $\nu(SiH)$ à 2085 cm^{-1}; $\delta(SiH_2)$ à 906 cm^{-1}; $\omega(SiH_2)$ à 660 cm^{-1}et $\omega(SiH)$ à 625 cm^{-1}). La présence des bandes $\nu(Si - O)$ à 1100 cm^{-1}et 1065 cm^{-1} indique une oxydation partielle de la surface des NPs de Si et la bande à 2190 cm^{-1} peut être liée aux vibrations $\nu(SiH)$ des groupes O_2SiH_2. Cette présence d'oxygène résiduel en surface peut provenir d'une légère oxydation à l'air.

La fonctionnalisation des NPs de Si est confirmée par la présence de bandes caractéristiques dans les spectres ($\nu_{as}(CH_3)$ à 2962 cm^{-1}, $\nu_{as}(CH_2)$ à 2925 cm^{-1}, $\nu_s(CH_2)$ à 2853 cm^{-1}; et $\delta(CH_2)$ à 1467 cm^{-1}) indiquant clairement la présence des fonctions d'alkyle sur la surface de deux échantillons (spectres rouge des figures 4.3 (a) et (b) respectivement). Il apparait clairement encore des bandes liées à l'oxygène $\nu(OH)$ à 3500 cm^{-1} et $\delta(H_2O)$ à 1625 cm^{-1} dans les spectres des NPs fonctionnalisées pour $Si - C_{10}H_{21}$ alors que pour $Si - C_{18}H_{37}$ il n'y a pratiquement pas de trace d'oxygène. Cela pourrait provenir d'un encombrement stérique plus important dans le cas de $Si - C_{18}H_{37}$.

L'absence de la bande $\nu(C = C)$ à 1645 cm^{-1} dans les spectres des deux échantillons signifie une absence totale d'absorption de molécules des réactifs organiques. La diminution significative des intensités des bandes de SiH_x dans les spectres des échantillons traitées par rapport au spectre des NPs non traités indique la consommation partielle des groupes SiH_x dans le déroulement de la réaction.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

En conclusion, cette procédure conduit à une bonne fonctionnalisation par les groupes alkyles de la surface des NPs de Si. Néanmoins, la présence de toute trace d'oxygène est dans notre procédure difficile à exclure complètement.

4.2.1.2 Fonctionnalisation par silanisation

Après l'oxydation thermique de la surface des NPs de Si, nous avons utilisé deux types d'agent de couplage silanique différents qui sont l'octadecyltrimethoxysilane (OTMS) et le triethoxy(tridecafluorooctyl)-silane ($C_{14}H_{19}F_{13}O_3Si$). Les détails expérimentaux de cette réaction sont présentés au deuxième chapitre.

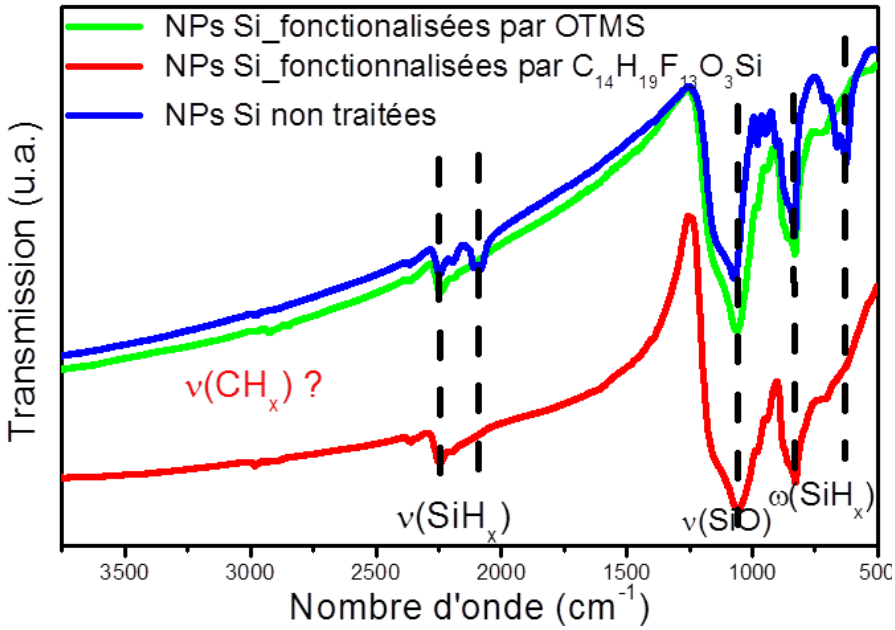


Figure 4.4 Spectres FTIR des NPs de Si après la fonctionnalisation par silanisation.

Les spectres FTIR des NPs de Si initiales non traitées, des NPs de Si fonctionnalisées par l'OTMS et des NPs fonctionnalisées par le $C_{14}H_{19}F_{13}O_3Si$ sont présentés dans la figure 4.4. Les résultats sur les NPs non traitées ont été détaillés dans le paragraphe précédent.

Pour les NPs modifiées par la silanisation, les spectres FTIR des deux échantillons sont très similaires. La présence des bandes $\nu(Si-O)$ à 1100 cm^{-1} et 1065 cm^{-1} indique une forte oxydation de la surface des NPs de Si et la bande à 2190 cm^{-1} liée à la vibration $\nu(SiH)$ des groupes O_2SiH_2 indique la présence des groupes SiH même après la réaction. La présence des groupement $(SiH)_x$ est confirmée par les bandes de vibration $\delta(SiH_2)$ à 906 cm^{-1}; $\omega(SiH_2)$ à 660 cm^{-1}et $\omega(SiH)$ à 625 cm^{-1}. Les spectres FTIR ne montrent donc pas la présence des bandes caractéristiques des chaines alkyles $(CH)_x$ vers 2900-3000 cm^{-1}. Nous pouvons donc conclure que le traitement de silanisation effectué ne conduit pas à un greffage des chaines alkyles à la surface des NPs de Si.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

La fonctionnalisation par hydrosililation est donc plus efficace que par silanisation. Dans les prochains paragraphes, nous allons utiliser les NPs fonctionnalisées par hydrosililation thermique par l'octadecène (NPs $Si - C_{18}H_{37}$).

4.2.1.3 Répartition en taille des NPs de Si-$C_{18}H_{37}$ par DLS

Nous avons utilisé la technique de la diffusion dynamique de lumière (DLS) pour déterminer la distribution en taille des NPs de $Si - C_{18}H_{37}$. Le principe et l'appareillage ont été présentés dans le deuxième chapitre.

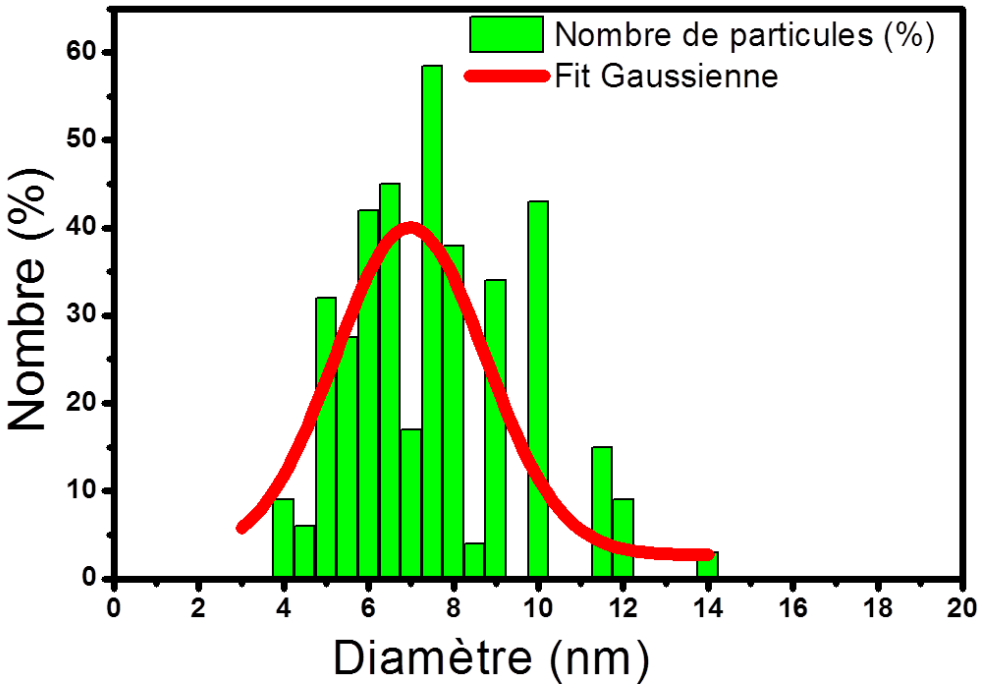


Figure 4.5 DLS des NPs de Si fonctionnalisées par l'octadecène et dispersées dans le squalane

La suspension étudiée est formée de NPs de $Si - C_{18}H_{37}$ dispersées dans le squalane. La concentration est d'environ 1 mg/ml. La figure 4.5 montre la distribution en taille fournie par la DLS. Cette distribution a un profil gaussien. Elle est centrée vers 7 nm avec une largeur à mi-hauteur d'environ 4 nm ce qui est en accord avec les tailles observées au MET (figure 4.1).

4.2.2 Etude de la viscosité dynamique des LNPs utilisés en fonction de la température

Pour étudier l'effet de la viscosité dynamique des LNPs et l'effet de la température sur les propriétés photophysiques des NPs de $Si - C_{18}H_{37}$, nous avons préparé cinq échantillons de même concentration (1 mg/ml) dans des LNPs différents allant du décène pur au squalane pur en utilisant deux mélanges d'octadecène et de squalane. La nomenclature des échantillons, la

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

composition du LNP et la viscosité dynamique de chaque échantillon à 25°C sont présentées dans le tableau 4.1 suivant:

Echantillon	**Liquide**	**Viscosité dynamique du liquide non polaire à 25°C (mPa*s)**
NPS de $Si - C_{18}H_{37}$ dans décène	Décène pur	0,75
NPS de $Si - C_{18}H_{37}$ dans l'octadécène	Octadécène pur	4
NPS de $Si - C_{18}H_{37}$ dans S2	S2 : Mélange d'octadécène et de squalane avec x_{oc}= 0,45	12.3
NPS de $Si - C_{18}H_{37}$ dans S3	S3 : Mélange d'octadécène et de squalane avec x_{oc}= 0,27	17.5
NPS de $Si - C_{18}H_{37}$ dans squalane	Squalane pur	31.2

Tableau 4.1 Echantillons de NPs de $Si - C_{18}H_{37}$ dans les LNPs de différentes viscosités. La concentration de tous les échantillons est égale à 1 mg/ml.

Pour un écoulement laminaire (deux particules fluides voisines à un instant donné restent voisines aux instants suivants) d'un fluide, la viscosité dynamique η est le rapport de la contrainte de cisaillement τ au gradient de vitesse perpendiculaire au plan de cisaillement [164]. L'unité de la viscosité dynamique est le Pa.s.

Comme nous allons étudier l'effet de la viscosité dynamique (η) sur les propriétés photophysiques des NPs de Si, la méthodologie a été de mesurer η des LNPs utilisés sans et avec les NPs pour voir si la présence des NPs a un effet sur le comportement rhéologique des LNPs. L'appareillage utilisé est décrit dans le deuxième chapitre. La géométrie utilisée est plan-plan. La vitesse de cisaillement varie entre 1 et 10000 s^{-1} et la force normale appliquée est nulle. Le volume analysé est de 400 µl, la gamme de température est entre 293 et 393 K. Les résultats en fonction de la température sont présentés dans la figure 4.6. Nous observons un comportement identique pour les quatre liquides à savoir une décroissance de la viscosité dynamique avec la température. L'addition de NPs ne montre aucun effet sur les valeurs de la viscosité dynamique des liquides à forte viscosité (squalane et S3). Par contre, pour les liquides les moins visqueux (S2 et octadécène), les valeurs de la viscosité dynamique sont légèrement plus grandes en présence des NPs, l'écart étant plus important à basse température qu'aux températures élevées. La décroissance de la viscosité dynamique en fonction de la

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

température est différente selon le liquide. Le pourcentage de décroissance de la viscosité entre 293 et 393 K, défini par $\frac{(\eta 393K - \eta 293K)}{\eta 293K} * 100$, est égal à 67%, 76%, 83% et 89% dans l'octadécène, S2, S3 et le squalane respectivement. Il apparait que les liquides initialement les plus visqueux montrent le pourcentage de décroissance de leur viscosité dynamique le plus élevé.

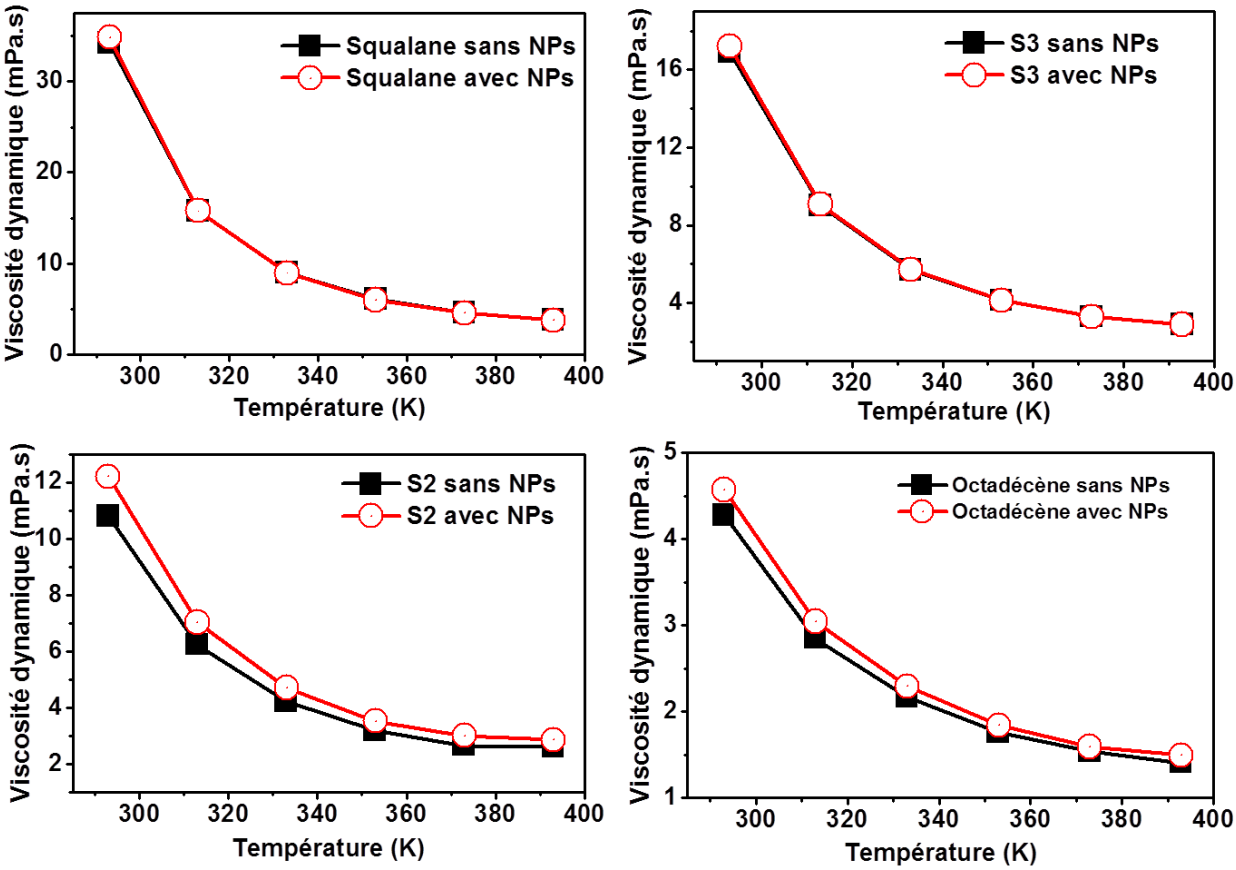


Figure 4.6 Viscosité dynamique des LNPs avec et sans NPs de $Si - C_{18}H_{37}$ en fonction de la température (concentration = 1 mg/ml).

Les relations de dépendance exponentielle de la viscosité dynamique en fonction de la température en kelvin sont les suivantes:

Octadécène avec NPs: $\eta_{OC}(T) = 1.38 + 68696\ e^{-(T/29)}$ relation 4.1.a

S2 avec NPs: $\eta_{S2}(T) = 2.6 + 764593\ e^{-(T/26)}$ relation 4.1.b

S3 avec NPs: $\eta_{S3}(T) = 2.55 + 906361\ e^{-(T/26)}$ relation 4.1.c

Squalane avec NPs: $\eta_{SQ}(T) = 3.17 + 3399710\ e^{-(T/25)}$ relation 4.1.d

4.2.3 Etude de mouvement brownien des NPs de Si dans les LNPs en fonction de la température

Les propriétés photophysiques de NP de Si dans les suspensions colloïdales sont susceptibles de par les mécanismes d'émission-réabsorption et/ou de transfert par FRET de dépendre de l'interaction entre NPs [165-167]. On s'attend donc à ce que la probabilité de transfert, durant

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

le temps de vie τ de la NP à l'état excité soit fonction de la distance moyenne entre NP (d_m) et du libre parcours moyen (lpm) lié au mouvement brownien des NPs.

Nous allons présenter le calcul de ces deux quantités et puis étudier leur variation en fonction de la température:

4.2.3.1 Calcul de la distance moyenne entre nanoparticules

Le paramètre d_m est calculé en utilisant la relation 4.2 suivante:

$$d_m = \rho(c, r)^{-1/3} \quad \text{relation 4.2}$$

où ρ est la densité de particules dans la suspension, r est le rayon des NPs et c la concentration.

Les hypothèses sont les suivantes:

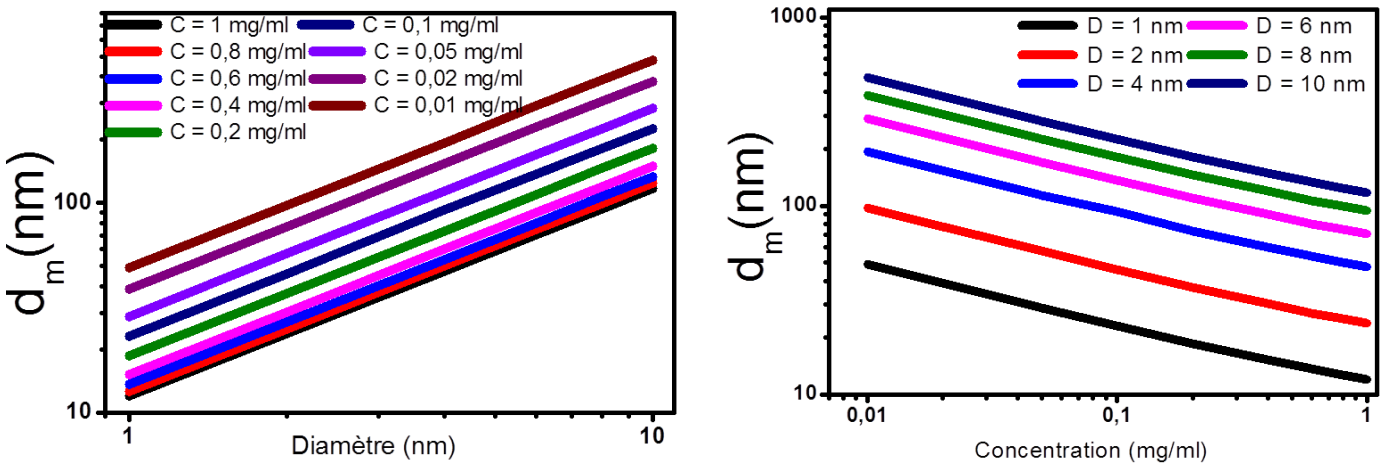
1. On suppose une seule taille de NPs dans la suspension (monodispersion en taille) et on répétera le calcul pour chaque taille.

2. La forme des NPs est supposée sphérique.

3. Leur dispersion est homogène en solution.

Dans le calcul du d_m, on ne tient pas compte de la présence des ligands sur la surface des NPs, ni de leur poids ni de l'encombrement stérique qui peut avoir lieu.

Les courbes de variation de la distance moyenne entre deux NPs de Si en fonction de la taille et de la concentration sont données sur la figure 4.7.



(a) (b)

Figure 4.7 Distance moyenne entre deux NPs (a) pour différentes concentrations et (b) pour différents diamètres.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

4.2.3.2 Calcul du libre parcours moyen des NPs dans les LNPs en fonction de la température

Le mouvement des NPs peut être décrit par le mouvement brownien [168]. Leur libre parcours moyen est donné par:

$$lpm(m) = \langle x^2 \rangle = (6.D.t)^{1/2} \qquad \text{relation 4.3}$$

où t est le temps pendant lequel la NP parcourt une distance égale à la valeur du libre parcours moyen et D le coefficient de diffusion des NPs dans la suspension (relation 4.4):

$$D(m^2.s^{-1}) = \frac{kT}{6\pi\eta r} \qquad \text{relation 4.4}$$

où k est la constante de Boltzmann (1.38 10^{-23} SI), T la température en kelvin, r le rayon de NP et η la viscosité dynamique en Pa.s (cf partie 4.2.2).

Pour mener le calcul nous avons utilisé les variations en température de la viscosité dynamique relatives à chaque liquide en présence des NPs (relation 4.1.a à d). Nous avons fait le calcul du lpm pour un temps t égal à la durée de vie de luminescence τ dans les NPs en utilisant les résultats expérimentaux donnant τ en fonction de la température (cf paragraphe 4.2.6.2) [169] pour les NPs de $Si - C_{18}H_{37}$:

$$\tau(T) = -0.187.T + 34 \qquad \text{relation 4.5}$$

avec τ en µs et T en °C.

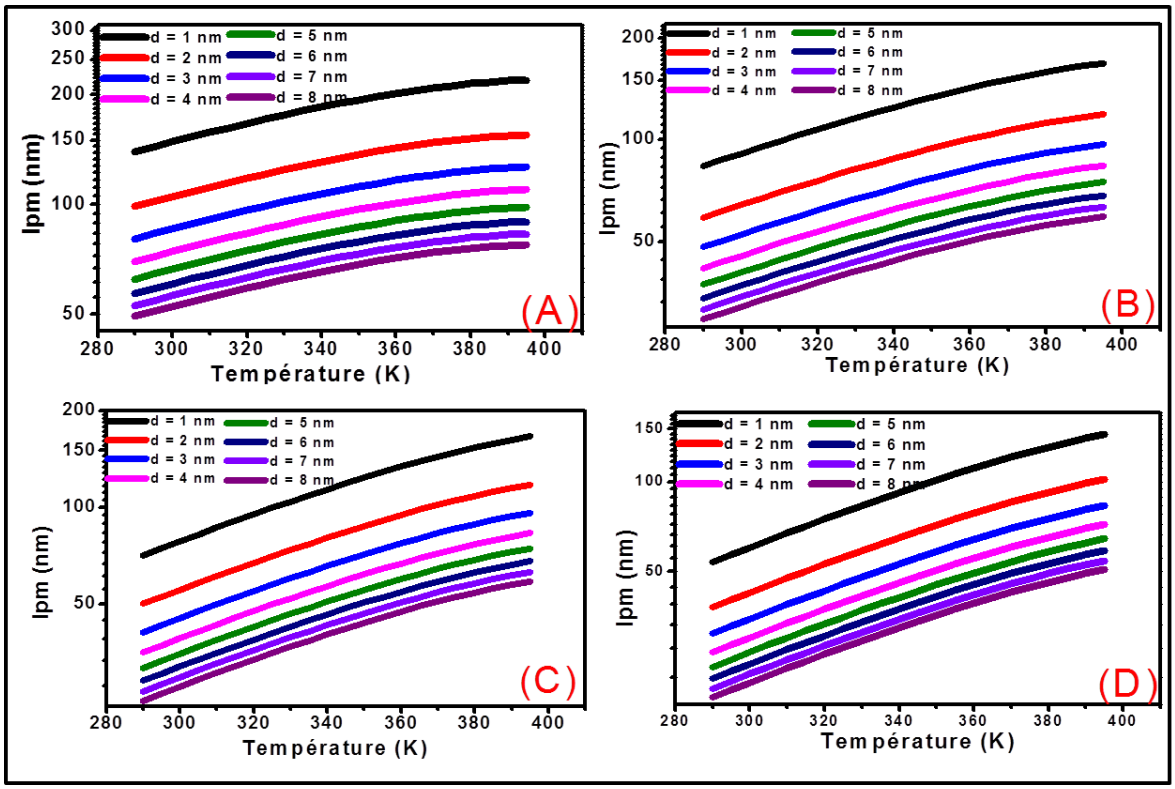
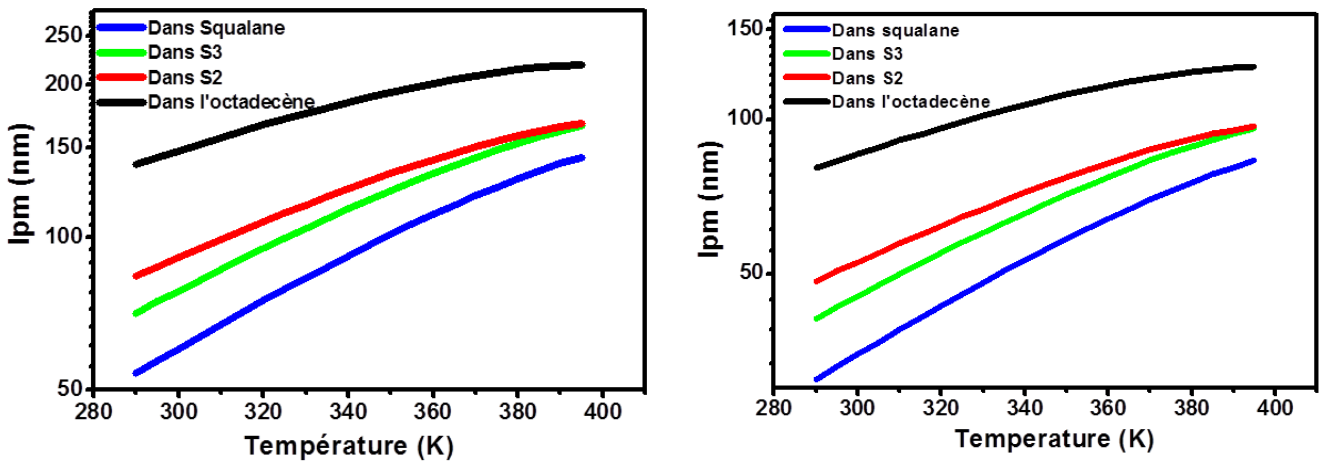


Figure 4.8 Libre parcours moyen des NPs de Si de différentes tailles et dans différentes suspensions colloïdales: (A) octadécène, (B) S2, (C) S3 et (D) squalane entre 293 et 393 K.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

La figure 4.8 présente la variation du libre parcours moyen des NPs de Si pour des tailles allant de 1 à 8 nm et des LNPs différents. Dans les quatre suspensions, le lpm augmente avec la température, par exemple dans le squalane, le lpm des NPs de 3 nm de diamètre est augmenté de 31 nm jusqu'à 83 nm entre 293 et 393K. Dans toute la gamme de température (entre 293 et 393K) le lpm des petites NPs est plus important que celui des grosses NPs.

Pour une même taille de NPs (figure 4.9 a et b), le lpm dans les liquides les moins visqueux est plus important que celui dans les liquides plus visqueux. Par exemple, les valeurs du lpm dans l'octadécène à 293 K sont respectivement de 140 et 80 nm environ pour des tailles de NPs de 1 et 3 nm et restent toujours plus importantes que celles dans les autres LNPs même aux températures élevées.



(a) (b)

Figure 4.9 Le libre parcours moyen dans les suspensions colloïdales en fonction de la température, (a) NPs de diamètre = 1 nm et (b) NPs de diamètre = 3 nm dans le squalane, concentration de 1 mg/ml.

Pour une concentration c = 1 mg/ml ces valeurs de lpm sont largement plus grandes que les distances moyennes entre NPs qui sont respectivement de 12 nm et 36 nm pour les tailles considérées. Dans ce cas même à 293K, le mouvement brownien des NPs dans l'octadécène est tel que les NPs sont pratiquement toujours "en contact". Dans les suspensions colloïdales envisagées le lpm dépend donc de la taille des NPs, de la viscosité dynamique du liquide et de la température (figure 4.9). La figure 4.10 représente deux exemples de configuration possibles pour deux NPs de tailles différents (4 et 8 nm) à deux températures différentes dans le squalane.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

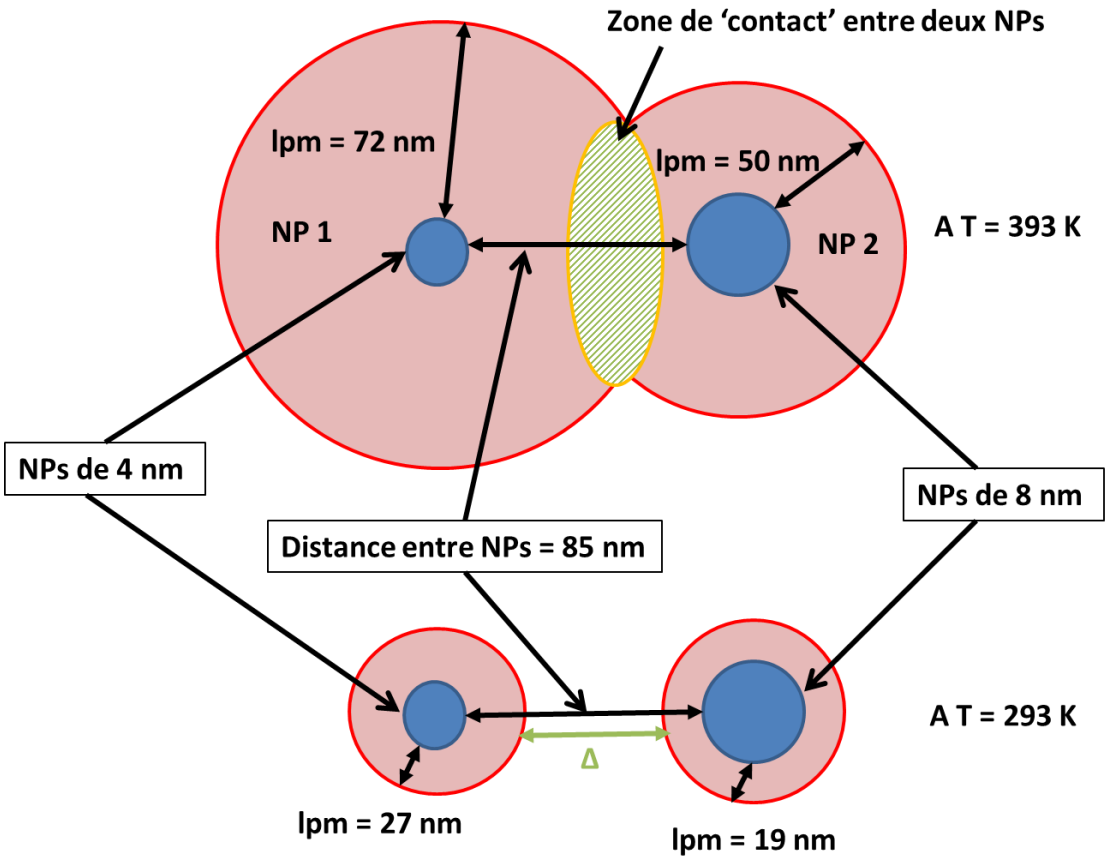


Figure 4.10 Libre parcours moyen de deux NPs de 4 et 8 nm et à deux température différentes, T= 293K et T=393K dans le squalane, concentration de 1 mg/ml.

Le paramètre important pour l'interaction entre les deux NPs est la distance Δ(en nm) :

$\Delta = d_m - (lmp_1 + lpm_2)$ relation 4.6

où d_m est la distance moyenne entre les deux NPs, lpm_1et lpm_2 sont les libres parcours moyens de la NP1 et la NP2.

Cette distance doit être comparée à la distance minimale de transfert d'énergie.

Dans l'exemple illustré dans la figure 4.10 il est clair qu'à T = 293K il n'y aura que de très rares interactions alors qu'à T = 393K la probabilité de transfert d'énergie sera beaucoup plus forte puisque les deux NPs auront une probabilité de contact importante.

4.2.4 Etude de l'effet de la concentration sur les propriétés photophysiques des NPs de Si

La figure 4.11 montre un zoom sur les maximums des spectres d'émission des NPs de $Si - C_{18}H_{37}$ dans le décène à différentes concentration (0.2mg/ml, 0.6 mg/ml et 1 mg/ml). L'augmentation de la concentration est accompagnée par un léger red-shift de la position du pic d'émission des NPs de $Si - C_{18}H_{37}$.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

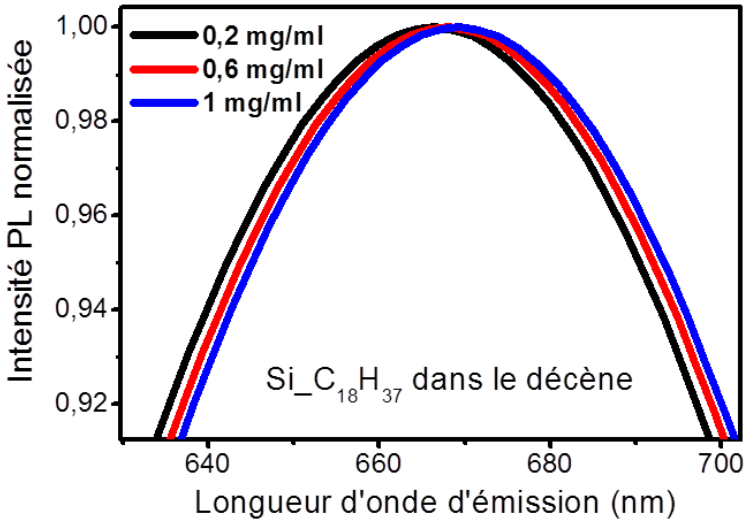


Figure 4.11 Zoom sur les maximums des spectres d'émission des NPs de Si à T = 293K dans le décène à différentes concentrations.

Ce comportement nous a conduits à étudier l'étude de l'effet de ce paramètre sur l'émission des NPs. Dans ce but, nous avons préparé cinq suspensions des NPs de $Si-C_{18}H_{37}$ de différentes concentrations (de 0.2 à 1 mg/ml) dans trois liquides différentes; le décène, l'octadécène et le squalane.

Une excitation continue de 2.54 eV (488 nm) a été utilisée. Dans les trois liquides, la position du pic PL se décale vers les longueurs d'ondes d'émission les plus grandes (red-shift) quand la concentration augmente (figure 4.12). Ce red-shift s'explique par une augmentation des interactions entre les nanoparticules photo-excitées de différentes tailles. En effet, l'augmentation de la concentration entraîne une diminution de la distance moyenne entre les NPs comme vu précédemment au paragraphe 4.2.3.1, ce qui conduit à une probabilité d'avoir un échange d'énergie de type FRET plus important entre les NPs de différentes tailles dans les suspensions les plus concentrées. Ainsi, les petites NPs deviennent moins actives du point de vue de l'émission de photon leur énergie étant transférée aux plus grosses NPs.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

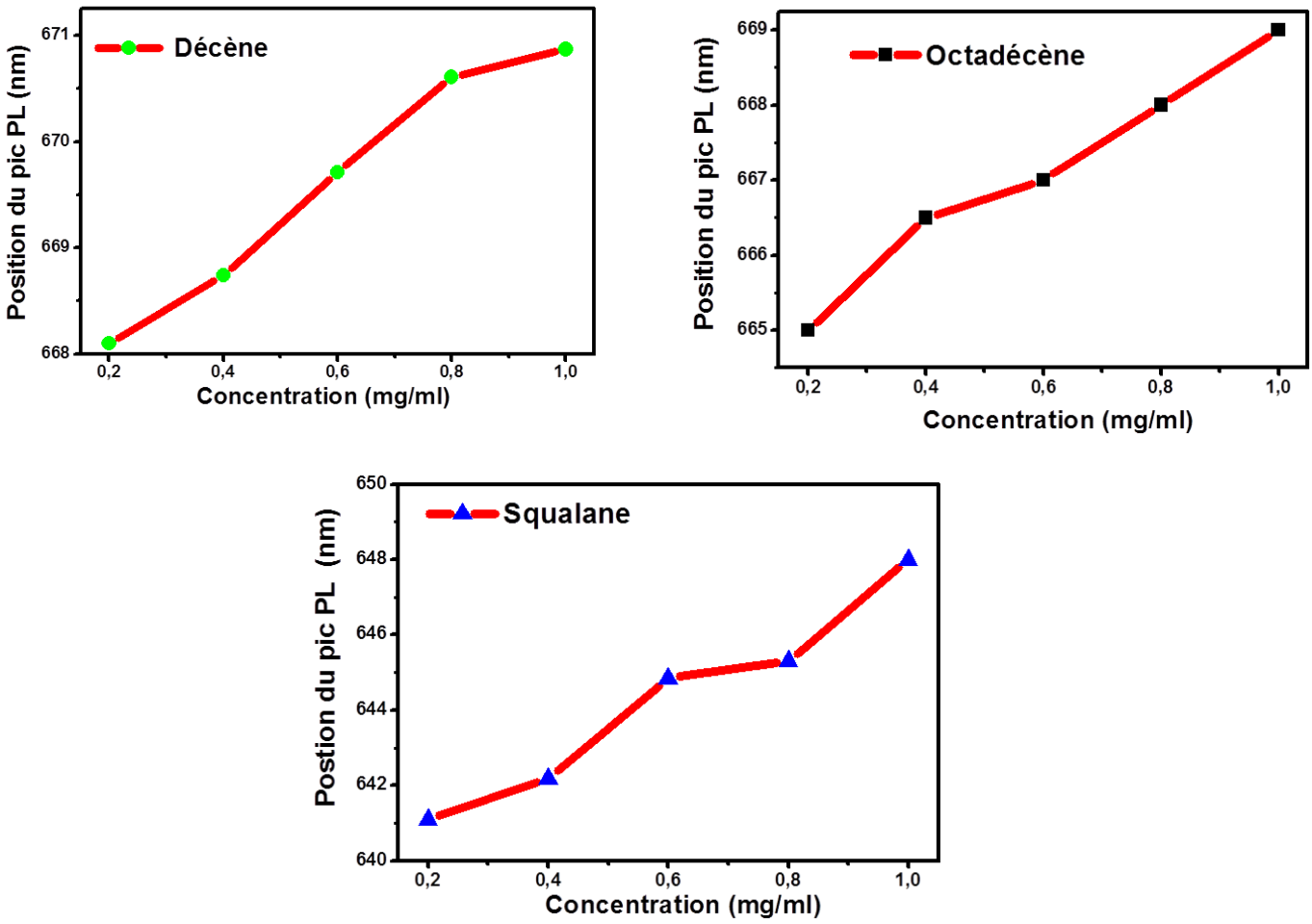


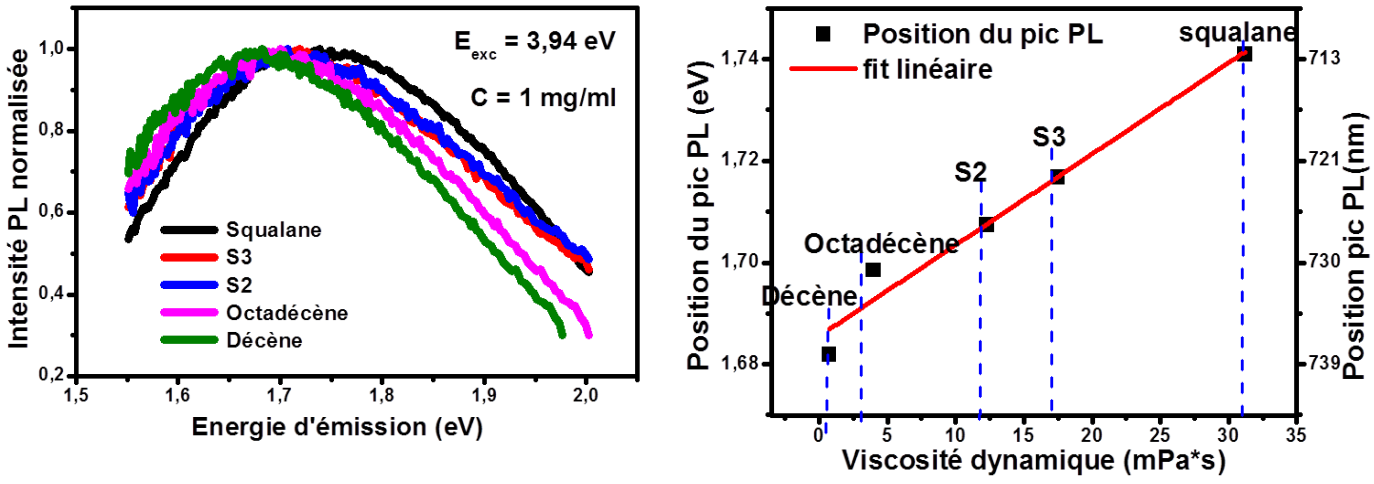
Figure 4.12 Variation de la position du pic de PL en fonction de la concentration des suspensions dans trois liquides différents.

Nous renvoyons le lecteur au paragraphe 3.2.5 du chapitre 3 où nous avons détaillé le mécanisme de FRET dans le cas des NPs de SiC.

4.2.5 Etude de l'effet de la viscosité dynamique sur les propriétés photophysiques des NPs de Si

Pour l'étude de l'effet de la viscosité dynamique des LNPs sur l'émission de PL des NPs de $Si - C_{18}H_{37}$, nous allons utiliser les échantillons présentés dans le tableau 4.1.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés



(a) (b)

Figure 4.13 Evolution de la PL des NPs de Si à T = 293K dans des suspensions de même concentration (1 mg/ml) et de viscosités dynamiques différentes, (a) spectres d'émission PL, (b) positions du pic de PL en fonction de la viscosité dynamique des LNPs. L'énergie d'excitation est de 3.94 eV (315 nm) [170].

Les positions du pic de PL se décalent vers les énergies d'émission les plus élevées (blue-shift) quand la viscosité dynamique du liquide devient plus importante (figure 4.13 (a) et (b)). En effet, du décène au squalane (augmentation de la viscosité dynamique de 0.74 à 31.2 mPa.s), la position du pic PL se décale d'une valeur de 60 meV vers les grandes énergies. Pour expliquer ce décalage, nous rappelons que le lpm des NPs dans une suspension est inversement proportionnel à la racine carré de la viscosité dynamique du liquide (relation 4.3). Nous avons vu encore que le lpm des NPs est environ trois fois moins important dans le squalane que dans l'octadécène. Donc la réduction du lpm dans les liquides les plus visqueux réduit la probabilité de "contact" entre les NPs de différentes tailles dans la suspension et les petites NPs d'énergie de gap élevées deviennent plus actives dans le processus d'émission.

4.2.6 Etude de l'effet de la température sur les propriétés photophysiques des NPs de Si obtenues par anodisation électrochimique

4.2.6.1 Effet de la température sur l'émission de PL des NPs de Si obtenues par anodisation électrochimique

Nous avons analysé le comportement en température des propriétés d'émission des NPs de $Si-C_{18}H_{37}$ dans les différents LNPs décrits dans le tableau 4.1 (à l'exception du décène). Rappelons que la concentration est fixée pour les quatre échantillons à 1 mg/ml pour écarter les effets dus à la concentration (paragraphe 4.2.4). Nous avons utilisé plusieurs liquides non polaires de viscosités assez différentes pour essayer de séparer l'effet de la température pur de l'effet de la variation en T de la viscosité dynamique (paragraphe 4.2.5).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

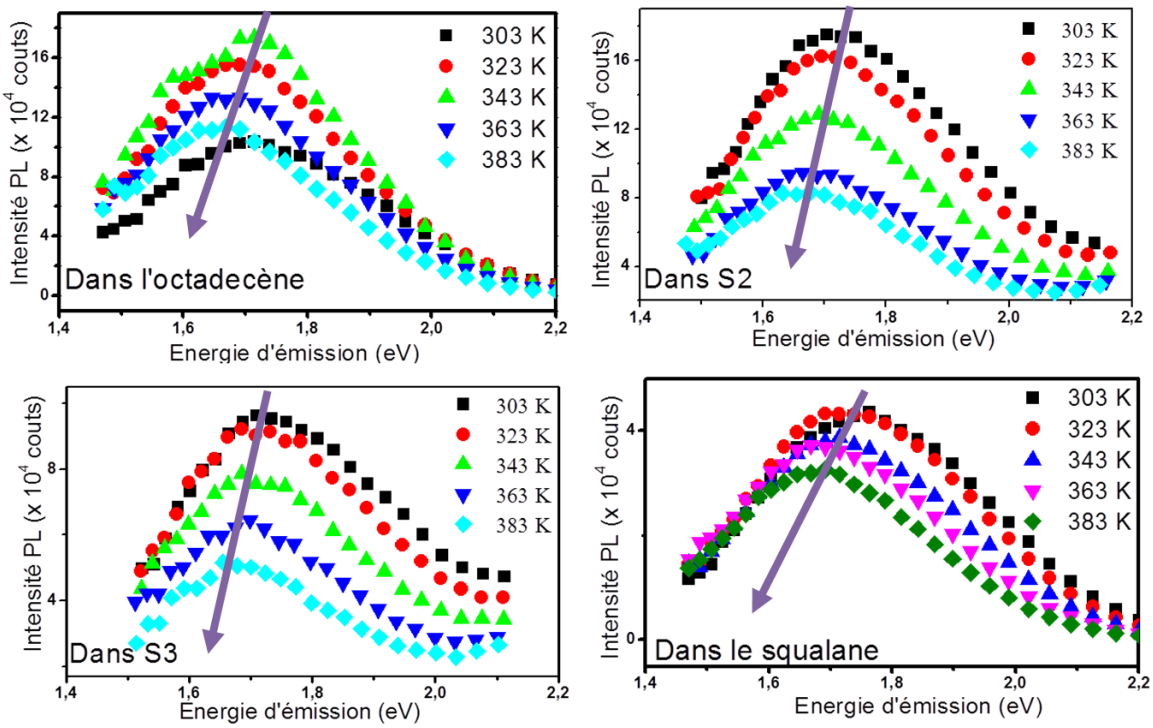


Figure 4.14 Spectres d'émission de PL des NPs de $Si-C_{18}H_{37}$ en fonction de la température dans l'octadécène, S2, S3 et le squalane (c = 1mg/ml). L'énergie d'excitation est de 3.94 eV (315 nm).

La figure 4.14 montre les spectres d'émission PL dans l'octadécène, le S2, le S3 et le squalane en fonction de la température entre 303K et 383K. Dans les quatre liquides, l'intensité intégrée du pic diminue avec l'augmentation de la température. Cette diminution est due à une augmentation des transitions non radiatives dans le processus de fluorescence à cause de l'activation des phonons par la température. Dans des conditions statiques, l'intensité du pic peut être utilisée pour la conception d'un capteur sensible à la température mais beaucoup d'autres grandeurs peuvent influencer ce paramètre dans des conditions dynamiques (variation de la viscosité dynamique avec T, gradient de concentration dans la suspension, variation de la pression, débits des nanoparticules, etc...).

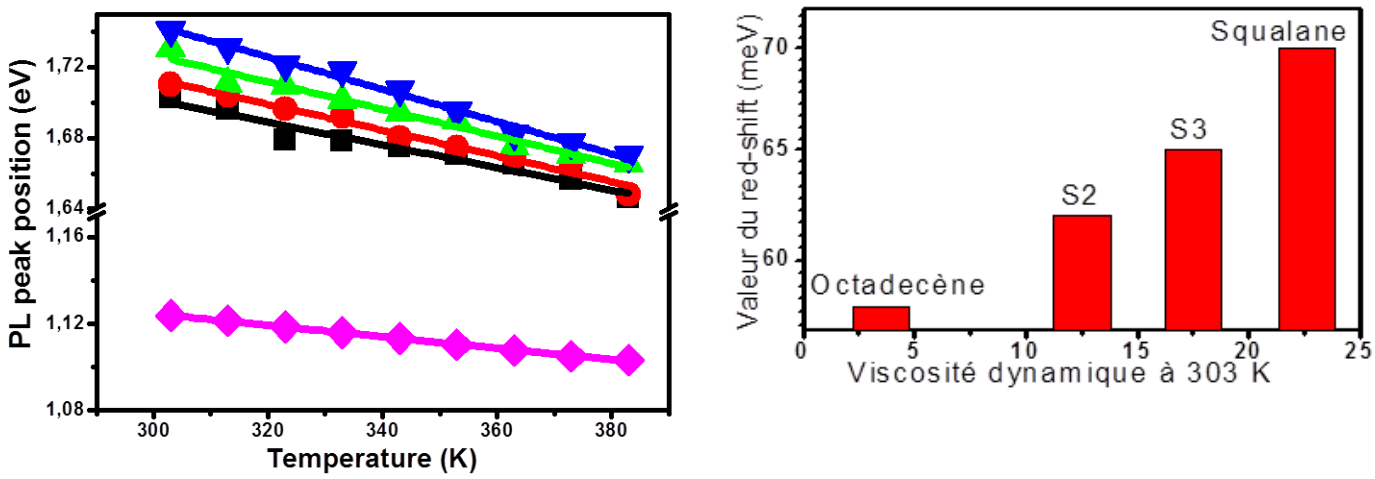
De toute évidence, dans les quatre LNPs, nous pouvons voir que suite à l'augmentation de la température, la position du pic d'émission se décale vers les faibles énergies d'émission (red-shift).

La variation de la position du pic de PL du gap du Si massif selon le modèle de Varshni [171] est :

$$E_g(T) = E_{g,0} - \frac{\alpha . T^2}{T+\beta} \qquad \text{relation 4.7}$$

où α = 4.73 10^{-4}eV.K^{-1} et β = 636 K sont deux constantes, $E_{g,0}$= 1.17 eV est le gap de Si massif à 0K.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés



(a) (b)

Figure 4.15 (a) Dépendance en température de la position du pic de PL des NPs de $Si-C_{18}H_{37}$ dans l'octadécène (courbe noire), S2 (courbe rouge), S3 (courbe verte), squalane (courbe bleue) et du gap du Si massif calculé selon le modèle de Varshni [171] (courbe rose) dans la gamme de température de 303 à 383K. (b) Valeur du red-shift dans les quatre LNPs.

La figure 4.15 (a) décrit la dépendance de la position du pic de PL dans les LNPs avec la température et compare avec celle du Si massif calculée à partir du modèle de Varshni [171]. Un red-shift linéaire significatif est extrait de cette figure avec des pentes de -0.64 meV/K (0.28 nm/K), -0.72 meV/K (0.31 nm/K), -0.76 meV/K (0.33 nm/K) et -0.91 meV/K (0.39 nm/K) dans l'octadécène, S2, S3 et dans le squalane respectivement. Ces variations donnent une sensibilité thermique maximale dans le squalane égale à 0.052%/°C. Bien qu'assez faible, cette valeur est plus importante que celle trouvée pour les NPs II-VI égale à 0.03%/°C [172] à partir d'une variation de position du pic d'émission. A partir du modèle de Varshni [171], la pente de la variation de l'énergie gap du Si massif dans la même gamme de température est de -0.26 meV/K (0.26 nm/K). La dépendance en température du gap effectif des NPs est donc, de façon générale, quel que soit le LNP, beaucoup plus importante que celle du gap du Si massif.

Le red-shift que nous observons dépend du LNP utilisé donc très certainement de la viscosité dynamique.

Il existe trois facteurs principaux qui peuvent influencer la variation de l'énergie du gap effectif des NPs en fonction de la température $\frac{\partial Eg}{\partial T}$ [173, 174] (relation 4. 8) :

$$\frac{\partial Eg}{\partial T} = \frac{\partial E°g}{\partial T} + \frac{\partial Econf}{\partial T} + \frac{\partial Ee-ph}{\partial T} \qquad \text{relation 4.8}$$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Le premier terme $\frac{\partial E°g}{\partial T}$ représente la dépendance de l'énergie de bande interdite du matériau massif à la température induite par la dilatation thermique de la constante de réseau a (relation 4.9).

$$\frac{\partial E°g}{\partial T} = \frac{\partial E°g}{\partial a}\frac{\partial a}{\partial T} = \frac{\partial E°g}{\partial a}.a^{T}a \qquad \text{relation 4.9}$$

Avec : a = paramètre cristallin (pour le Si = 5.431Å).

a^T = coefficient de dilatation thermique du matériau massif. Ce terme est fortement dépendant du matériau : des valeurs importantes de $\frac{\partial E°g}{\partial a}$ et de $a^T a$ conduiront à des NPs ayant une forte sensibilité spectrale thermique.

Calculons ce terme pour le Si massif. Nous avons successivement :

$$\frac{\partial E°g}{\partial a} = \frac{\partial E°g}{\partial P}\frac{\partial P}{\partial a}$$

Soit en introduisant le module de compressibilité B :

$$B = -V\frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{a}{3}\frac{\partial P}{\partial a}$$

Compte tenu des valeurs numériques suivantes :

$\frac{\partial E°g}{\partial P}$ = $15 à\ 20 meV/GPa$. [175, 176]

B = $98 GPa$ [177]

a^T = $2.610^{-6} K^{-1}$.

Nous arrivons à la valeur approximative suivante :

$\frac{\partial E°g}{\partial a}$ ~ $15.610^{-3} mev/K$.

Il est à noter que le coefficient de pression du Si (~ 20 meV/GPa) est plus élevé que les coefficients de pression des matériaux II-VI assez fréquemment utilisés comme NPs pour la nanothermomètrie (7.5 meV/GPa et 4.1 meV/GPa respectivement pour CdTe et CdSe).

Le deuxième terme $\frac{\partial Econf}{\partial T}$ est la variation de l'énergie de confinement dans les NPs avec T. Ce terme dépend à la fois du coefficient d'expansion thermique de la NP a^{NP} et de son rayon R (relation 4.10) :

$$\frac{\partial Econf}{\partial T} = \frac{\partial Econf}{\partial R}\frac{\partial R}{\partial T} \qquad \text{relation 4.10}$$

En supposant une variation maximale du confinement correspondant au modèle du puits infini $E^{conf}\ \alpha\ \frac{1}{R^2}$ et avec $\frac{\partial R}{\partial T} = a^{NP}R$ on obtient:

$$\frac{\partial Econf}{\partial T} = -2a^{NP}E^{conf}\ \alpha - \frac{aNP}{R^2} \qquad r\text{elation 4.10}$$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

La contribution relative de ce terme à $\frac{\partial Eg}{\partial T}$ croit donc, en valeur absolue, lorsque la taille des NPs diminue. En prenant par exemple une énergie de confinement de 2 eV et une valeur de a^{NP} égale à celle du Si massif a^{T}, on obtient une contribution assez faible à la variation du gap de l'ordre de 10 µeV/K.

Le troisième terme $\frac{\partial Ee-ph}{\partial T}$ représente la variation avec la température de l'énergie de couplage électron-phonon due à la dépendance en température de l'énergie des phonons et à leur densité d'état, mais également de la taille des NPs et de leur température [173].

Il est évident que la première contribution est dominante dans les NPs de taille importante se rapprochant des propriétés du matériau massif. Néanmoins cette contribution devient plus faible lorsque la taille décroit car le gap effectif entre niveau confinés croit et devient principalement fonction de la taille de la NP et non de son paramètre cristallin.

Plusieurs travaux ont étudié la dépendance en température de l'émission de PL des NPs de Si enrobées dans une matrice (ME) [178, 179]. Le red-shift observé de la position du pic de PL lorsque la température croit est similaire à celui du silicium massif avec un décalage d'environ 50 meV lorsque la température augmente de 3K à 300 K. Dans les travaux de Chao et al. [180], des NCs de Si passivés par des alkyles soumis à une excitation UV très profonde montrent un décalage vers le rouge de 30 nm pour une augmentation de température de 8K à 300K ce qui correspond à une pente de -0.28 meV/K (0.1 nm/K). Les auteurs interprètent ce comportement par des queues de bandes d'état localisés en surface [180, 181]. Une étude récente de Kusova et al. [182] sur les NCs de Si libres obtenus par anodisation électrochimique en comparaison avec des NCs de Si dans une matrice montre une différence importante de comportement de l'intensité émise en fonction de la température entre 4 et 300K entre les deux types de matériaux. L'émission se décale vers le rouge de :

*180 meV de 4K à 300K avec une variation à 300K de l'ordre de -1 meV/K proche de nos résultats pour les NPs libres.

*d'environ 40 à 80 meV de 4K à 300K avec une variation à 300K de l'ordre de -0,25 m eV/K pour les NPs en matrice en compilant de nombreux résultats de la littérature.

Kusova et al. [182] expliquent la différence entre NPs libres et en matrice par le fait d'une contrainte en compression liée à la différence de dilatation thermique entre les NPs de Si et SiO_2 qui est absente dans le cas des NPs libres. Leur interprétation qualitative est basée sur l'hypothèse d'un coefficient de dilatation thermique des NPs de Si trois fois plus important que celui du matériau massif ($9.10^{-6}K^{-1}$ = 3*$3.10^{-6}K^{-1}$). Dans une publication récente de Van Sickle et al [183], des NPs de Si ont été synthétisées par plasma et fonctionnalisées avec du 1-dodécène. Leur comportement en température a été étudié sous la forme de couche de NPs libres et sous forme de nanocomposite de NPs dans le polydiméthlsiloxane (PDMS). Dans ce cas la forte contrainte de compression ne peut pas être considérée. Ce travail met en évidence un décalage vers le rouge de l'émission pour des températures variant de 80 à 300K qui dépend légèrement de la taille des NPs avec une

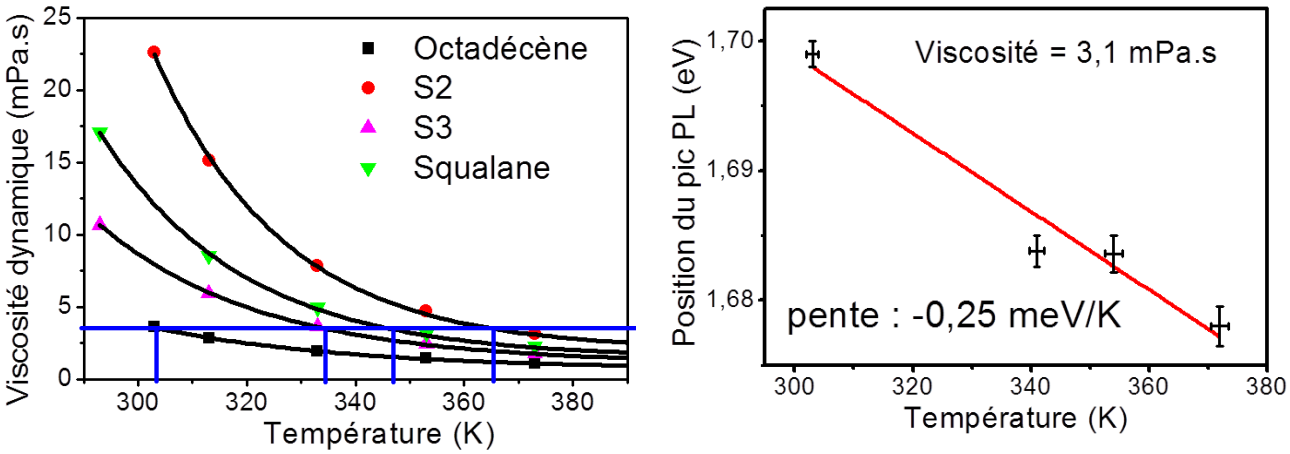
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

variation maximale à 300K de -0.4 meV/K pour les plus petites NPs (diamètre 3.2 nm) et de -0.2 meV/K pour les plus grosses (diamètre de 4 nm). Le red-shift de -0,9 meV/K que nous avons obtenu dans le squalane est environ deux fois plus élevé que dans ce travail [183] et proche de celui obtenu par Kusova et al [182] (-1 meV/K).

Le fait que dans notre cas $\frac{\partial Eg}{\partial T}$ devient de plus en plus important lorsque la viscosité du liquide croit (figure 4.15 (a) et (b)) nous laisse supposer qu'une part de ce red-shift pourrait avoir son origine dans l'augmentation des échanges entre NPs de différentes tailles quand la température augmente c'est à dire une augmentation de la probabilité du FRET [170]. Ce phénomène pourrait également jouer dans les résultats de Kusova et al [182].

Nous avons vu précédemment que le lpm dans les liquides les moins visqueux (comme l'octadecène) est suffisant pour donner "un contact physique" entre les NPs de différentes tailles même à 300K. Les transferts d'énergie de type FRET sont donc déjà assez fortement présents dans les liquides de faible viscosité (octadécène) même à 300K. L'augmentation de la température augmentera le mécanisme mais faiblement d'où un red-shift relativement faible (-0.64 meV/K dans l'octadecène).

Par contre, dans les suspensions les plus visqueuses (squalane), l'influence de l'augmentation en température sera relativement plus importante sur le red-shift et celui-ci sera plus important (-0.91 meV/K dans le squalane).



(a) (b)

Figure 4.16 (a) Viscosité dynamique du squalane et de l'octadecène en fonction de la température, (b) Position du pic PL des NPs de Si dans l'octadecène et le squalane en fonction de la température

Dans les solutions colloïdales de LNPs, la viscosité dynamique a un effet important sur la valeur de $\frac{\partial Eg}{\partial T}$ et du red-shift observé. On peut se poser alors la question sur la part prise par ce paramètre?

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Pour répondre à cette question, nous nous appuyons sur la figure 4.16 (a) qui montre la variation de la viscosité dynamique de l'octadecène, S2, S3 et du squalane en fonction de la température. Nous traçons une droite d'isoviscosité égale à 3.1 mPa.s, cette droite intercepte la courbe d'octadécène, S2, S3 et squalane à 303K, 341K, 354K et 372K respectivement. Si le red shift de la position du pic PL est due uniquement à un effet de viscosité, nous devons trouver une même position du pic PL des NPs de Si dans les quatre liquides aux températures correspondantes.

La figure 4.16 (b) montre que la position du pic PL n'est pas la même dans les quatre liquides, il existe une pente d'environ ~ -0.25 meV/K qui est assez proche du décalage donné par le modèle de Varshni sur le Si massif dans le même domaine de température (303 à 368K).

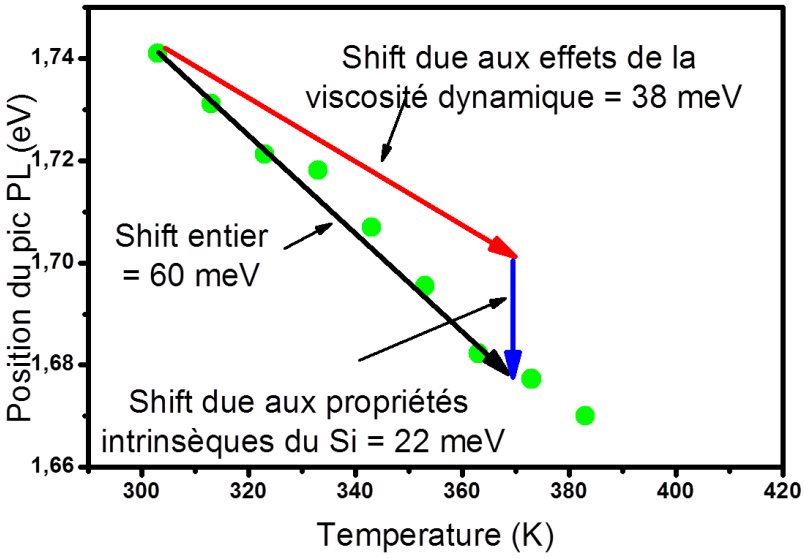


Figure 4.17 Effets de la température et de la viscosité sur la position du pic de PL.

La figure 4.17 illustre le fait que le red-shift du gap effectif est due principalement à deux effets : un effet de la viscosité dynamique à l'origine d'environ 2/3 du déplacement (38 meV) et un effet dû aux propriétés intrinsèques du Si pour 1/3 du shift.

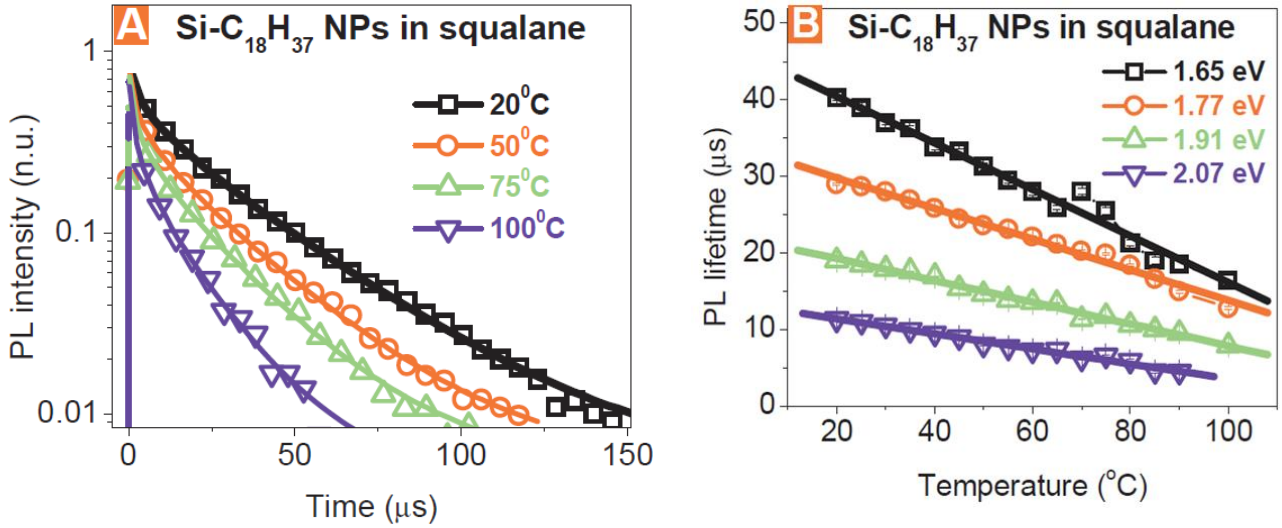
En tenant compte de la correction de l'effet de viscosité, le red shift mesuré (environ -0.3 meV/K) est proche des valeurs reportées par différents groupes et légèrement au-dessus de la valeur du matériaux massif [178, 183, 184] en raison du terme $\frac{\partial Econf}{\partial T}$.

En conclusion, nous avons évalué les potentialités d'application des NPs de Si comme nanocapteurs fluorescents pour des mesures de température dans des contacts lubrifiés. L'importante sensibilité en température obtenue (-0.9 meV/K pour le squalane) est pour une bonne part due à l'échange d'énergie entre NPs accéléré par la réduction de viscosité si la température augmente.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

4.2.6.2 Effet de la température sur la durée de vie de fluorescence des NPs de Si obtenues par anodisation électrochimique

Un deuxième paramètre que nous avons étudié dans le cas des NPs de $Si - C_{18}H_{37}$ est la durée de vie de fluorescence en fonction de la température. L'énergie d'excitation de 4.66 eV (266 nm) avec un taux de répétition de 20 Hz a été utilisée.



(a) (b)

Figure 4.18 (a) Décroissance temporelle de l'émission des NPs de $Si - C_{18}H_{37}$ dans le squalane en fonction de la température, (b) Valeurs de la durée de vie dans les NPs de Si en fonction de la température à des énergies d'émission différentes [169].

La dépendance des déclins de luminescence des NPs de $Si - C_{18}H_{37}$ dans le squalane avec la température est présentée dans la figure 4.18 (a). Une réduction significative de la durée de vie de PL à des températures élevées est vue. Le calcul de la durée de vie de PL a été réalisée par un fit des courbes de déclin par la fonction de décroissance exponentielle tendue dont la formule est donnée par la relation 4.11 suivante [185]:

$$y = A_0.\exp^{(-(-t/\tau)\beta)} \qquad \text{relation 4.11}$$

où A_0 est le maximum du spectre de déclin, τ la valeur de la durée de vie, β un paramètre compris entre 0 et 1.

Dans le cas le plus simple lorsqu'un système excité à deux états est caractérisé par une seule durée de vie τ:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau R} + \frac{1}{\tau NR} \qquad \text{relation 4.12}$$

$\Gamma = \Gamma_R + \Gamma_{NR}$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Avec Γ_R et Γ_{NR} respectivement les taux de transition radiative et non radiative et τ_R et τ_{NR} les durées de vie radiative et non radiative. La courbe de déclin est décrite par une fonction exponentielle:

$$I = I_0.\exp^{(-t/\tau)}$$

Dans de nombreux cas toutefois et en particulier dans les solutions colloïdales de NPs, la décroissance est plus complexe car elle est caractérisée par une distribution de Γ_R du fait de la distribution en taille des NPs. Chaque taille est caractérisée par une durée de vie propre du fait que suivant la règle d'or de Fermi nous avons :

$$\Gamma_R = \tau^{-1}{}_R = \Gamma_R = \tau^{-1}{}_R = \frac{q^2 n\omega i,f}{3\pi\varepsilon 0 m^2 \hbar c\text{^}3} \; |<\Psi_i|P|\Psi_f>|^2 \quad \text{relation 4.13.}$$

Où $\omega_{if} = (E_f - E_i)/\hbar$ avec $E_{f,i}$ énergie d'état final et initial; n = indice de réfraction du milieu; $\Psi_{i,f}$ = fonction d'onde de l'état initial et final et **P** = opérateur impulsion.

La dépendance en taille dépend du dernier terme au carré dans l'expression 4.13. Dans le cas d'une distribution en taille, le modèle de l'exponentielle tendue (stretched exponential) est très fréquemment appliqué et la décroissance suit alors la relation 4.11.

Il faut noter que les valeurs de τ mesurées sont cohérentes avec les valeurs trouvées dans la littérature pour des NPs de taille moyenne de 7 nm [186].

La figure 4.18 (b) illustre la dépendance en température de la durée de vie de fluorescence (τ) des NPs de $Si - C_{18}H_{37}$ mesurée à différentes énergies de détection. Après un fit linéaire de ces courbes, nous obtenons les valeurs des coefficients thermiques (α_τ) de la durée de vie normalisée défini par la relation 4.14 :

$$\alpha_\tau = \frac{\tau nor(T)}{dT} \qquad \text{relation 4.14}$$

où $\tau^{nor}(T)$ est la durée de vie de fluorescence à la température T normalisée obtenue en divisant par la valeur de la durée de vie à la température ambiante $\tau^{nor}(T) = \frac{\tau(T)}{\tau(25\,°C)}$ [187].

La valeur maximale de la sensibilité thermique trouvée est de 0.75%/°C [169]. Cette valeur est d'un ordre de grandeur plus élevée que celle des NPs CdSe de 4 nm et 2 fois inférieure à celle des NPs de CdTe de 1 nm [187]. Nous remarquons également que les coefficients thermiques détectés à des énergies d'émission plus faibles sont plus importants que ceux détectés à des énergies élevées (les "grosses" NPs sont les plus sensibles thermiquement). En effet, le chauffage de la suspension colloïdale des NPs de $Si - C_{18}H_{37}$ conduit à une probabilité plus importante de recombinaisons non radiatives. Il est connu que la durée de vie de fluorescence des NPs de Si est définie principalement par le temps des recombinaisons non radiatives ($\tau_{PL} \approx \tau_{nr}$) pour des températures supérieures à 200 K [188]. Par conséquent, la diminution observée de la durée de vie de fluorescence des NPs de Si peut être principalement due à l'augmentation des processus de recombinaisons non radiatives. En

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

outre, l'énergie de liaison excitonique dans les grosses NPs est inférieure à celle dans les petites [189]. Par conséquent, les recombinaisons non radiatives des charges photogénérées activées thermiquement sont plus importantes pour les grosses NPs [169]. Il s'ensuit une sensibilité thermique plus importante aux énergies de détection faibles (ie pour les grosses NPs).

En conclusion, les NPs de Si obtenues par anodisation électrochimique, fonctionnalisées par hydrosililation thermique et dispersées dans les LNPs présentent une dépendance de la position du pic PL et de la durée de vie de fluorescence à la température dans la zone 300K-400K. La sensibilité thermique de la position du PL atteint dans le squalane les 0.052%/°C et celle de la durée de vie est environ 0,75%/°C. Ces NPs se positionnent tout à fait correctement pour les applications de nanothermomètrie par NPs par les aspects de durée de vie.

4.3 Les NPs de Si obtenues chimiquement par voie humide

Les NPs de Si passivées par des chaines alkyles (Si-n-R) sont préparées chimiquement par voie humide [190], par la réaction de $SiCl_4$ avec Mg_2Si dans l'éther diméthylique d'éthylène-glycol (glyme). Cette réaction chimique produit des nanoparticules cristallines avec des surfaces qui peuvent être modifiées chimiquement. Selon le groupe alkyle utilisé (R), plusieurs terminaisons de la surface sont possibles, R-n-Si (R = méthyle, éthyle, n-butyle, et n-octyle) [190]. Les nanoparticules cristallines résultantes peuvent être isolées sous forme de poudre ou dispersées en suspension dans des solvants organiques ou inorganiques.

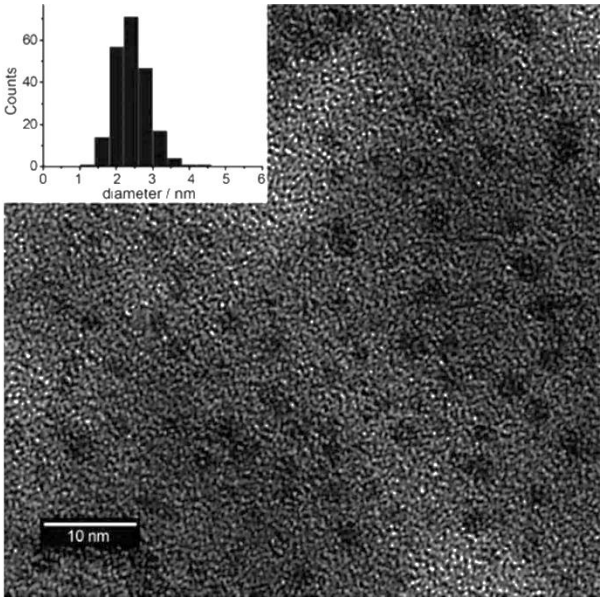


Figure 4.19 Image MET de NPs de Si passivées par des chaines alkyles. En haut à gauche histogramme de la distribution en taille correspondante [191].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Une image MET typique (figure 4.19) montre le cœur des NPs de Si passivées par des alkyles. La taille des particules est de 2.4±0.5nm. Des images TEM similaires ont été obtenues indépendamment du type de chaines alkyles utilisées.

Nous avons étudié des NPs de Si élaborées par cette méthode et fonctionnalisées par du butyl (NPs de Si-butyl) [190] en suspensions colloïdales qui nous ont été gracieusement fournies par K. Dohnalova de l'institut Van der Waals-Ziman de l'université d'Amesterdam qui a récemment publié un certain nombre de travaux sur ces NPs [192, 193].

4.3.1 Etude DLS de la répartition en taille des NPs de Si-butyl

Nous avons fait une étude DLS pour avoir la distribution en taille des NPs Si-butyl en suspension, le solvant étant l'éthanol.

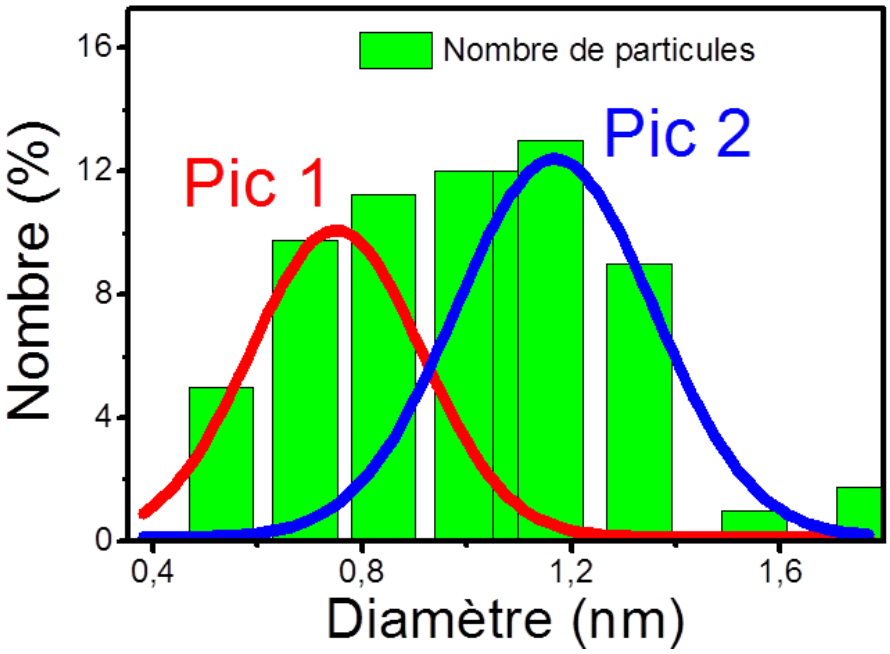


Figure 4.20 DLS de la suspension des NPs de Si-butyl dans l'EtOH.

La distribution en taille obtenue par la DLS (figure 4.20) montre une taille très petite des NPs inférieure à 1.7 nm. Cette distribution est formée principalement par deux populations de NPs, la première centrée vers 0.75 nm et la seconde centrée vers 1.15 nm.

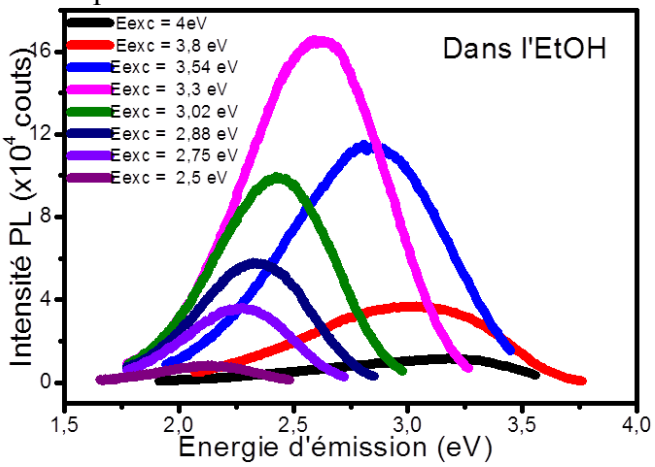
4.3.2 Etude de l'effet de nature du solvant sur les propriétés photophysiques des NPs de Si

4.3.2.1 Etude spectrale

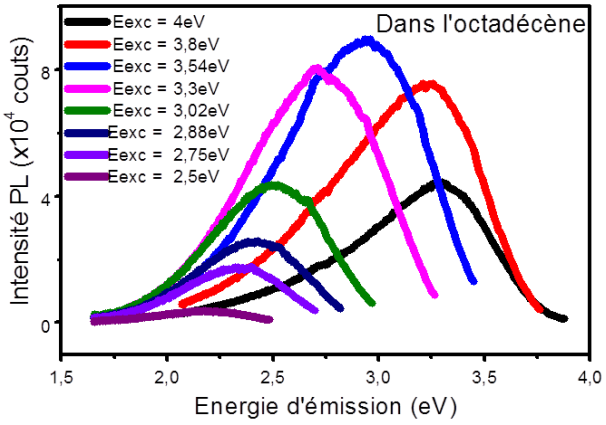
Du fait de leur très petite taille, les NPs Si-butyl se dispersent de manière très homogène dans les liquides polaires et non polaires. Nous avons préparé une suspension dans l'EtOH (liquide

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

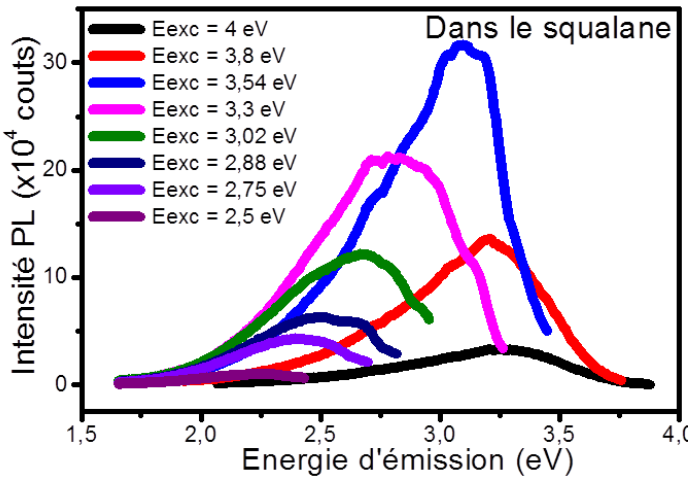
polaire), une deuxième dans l'octadecène et une troisième suspension dans le squalane. Les concentrations des suspensions dans l'EtOH et celle dans le squalane sont identiques, alors que celle dans l'octadécène est plus faible en raison d'évaporation des NPs avec l'éthanol dans le processus de transfert des NPs de l'éthanol vers l'octadécène.



(a)



(b)



(c)

Figure 4.21 Spectres d'émission PL des NPs de Si-butyl à différentes énergies d'excitation (a) dans l'EtOH, (b) dans l'octadecène et (c) dans le squalane.

Les acquisitions de PL ont été réalisées à différentes valeurs d'énergies d'excitation (figure 4.21). La gamme des énergies d'émission des NPs de Si est très nettement vers l'UV-bleu, contrairement aux NPs obtenues par anodisation qui émettent vers le rouge. La méthode d'élaboration, qui conduit à des tailles beaucoup plus petites et la fonctionnalisation utilisée changent radicalement les propriétés photophysiques de ces NPs comparativement à celles obtenues par anodisation électrochimique.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Dans les trois liquides, nous observons le même comportement des spectres d'émission PL en fonction de l'énergie d'excitation. Quand l'énergie d'excitation augmente, l'intensité d'émission augmente, passe par un maximum puis décroit (figure 4.22).

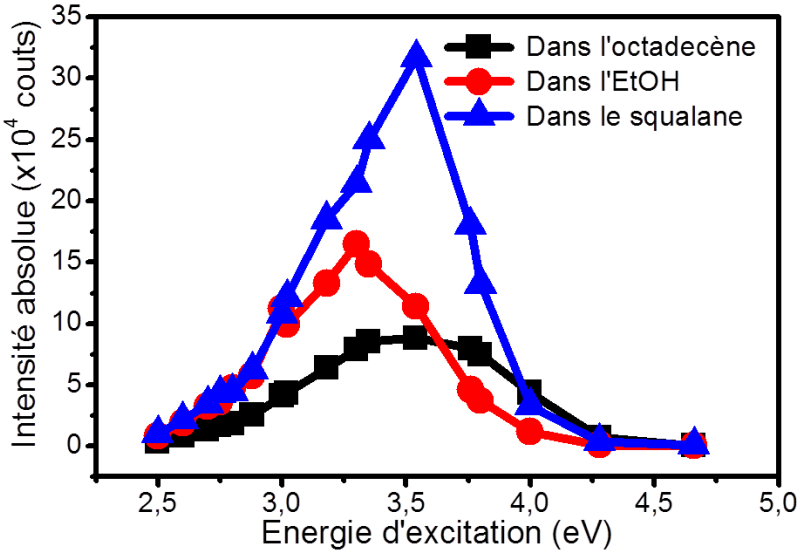


Figure 4.22 Variation de l'intensité d'émission de PL des NPs Si-butyl en fonction de l'énergie d'excitation

Dans l'EtOH, ce maximum d'intensité est obtenu avec l'excitation de 3.3 eV alors que dans les deux LNPs il est décalé vers le bleu et positionné à 3.54 eV (figure 4.22). Au premier ordre, l'excitation donnant un maximum d'intensité est une indication de la valeur du gap effectif des NPs prépondérantes dans chaque suspension. Ceci signifierait une différence de taille entre les NPs présentent dans l'EtOH et les deux LNPs ce qui est difficilement compréhensible car la solution initiale est identique. Une deuxième hypothèse serait que la polarité différente entre l'EtOH et les deux LNPs peut affecter l'énergie d'émission des NPs par un effet de relaxation du solvant.

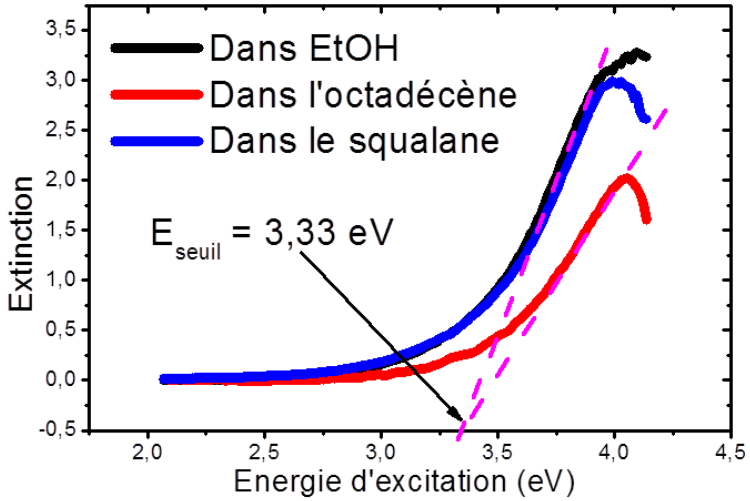


Figure 4.23 Spectres d'extinction des NPs de Si-butyl dans l'EtOH, dans l'octadecène et dans le squalane.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Nous avons donc réalisé des mesures d'extinction (diffusion + absorption) (figure 4.23). Ce paramètre intrinsèque qui ne dépend pas de la nature du liquide indique de façon directe l'énergie du gap (énergie seuil) des NPs présentes dans les suspensions. A partir de ces spectres, nous déduisons un gap identique dans les trois liquides de 3.33 eV, valeur très proche de celle de l'excitation qui a donné le maximum d'intensité des NPs de Si dans l'EtOH (3.3 eV). Ceci tendrait à prouver que la deuxième hypothèse (relaxation du solvant) est à l'origine de la différence de l'énergie d'excitation qui donne le maximum d'intensité.

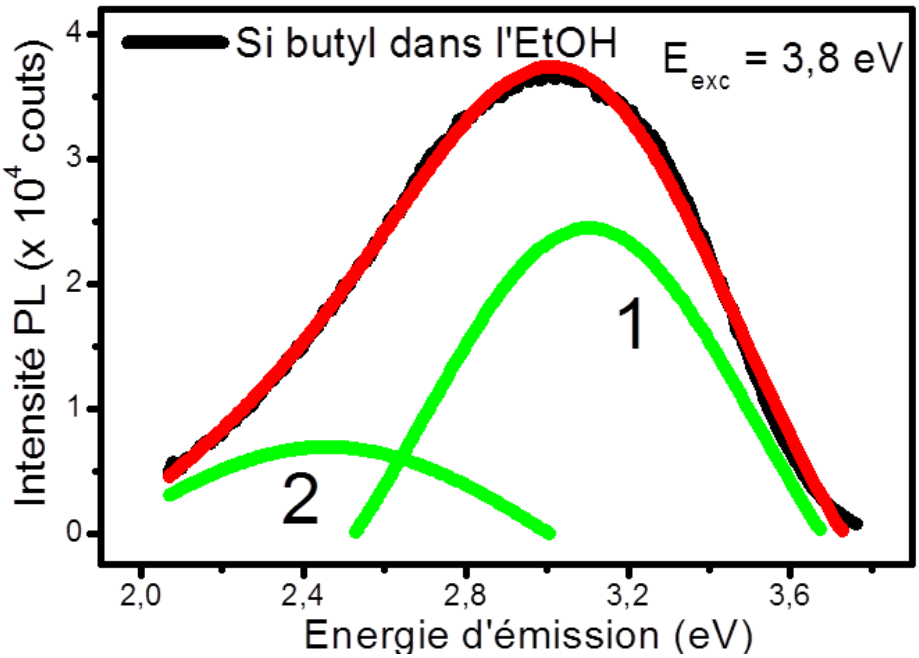


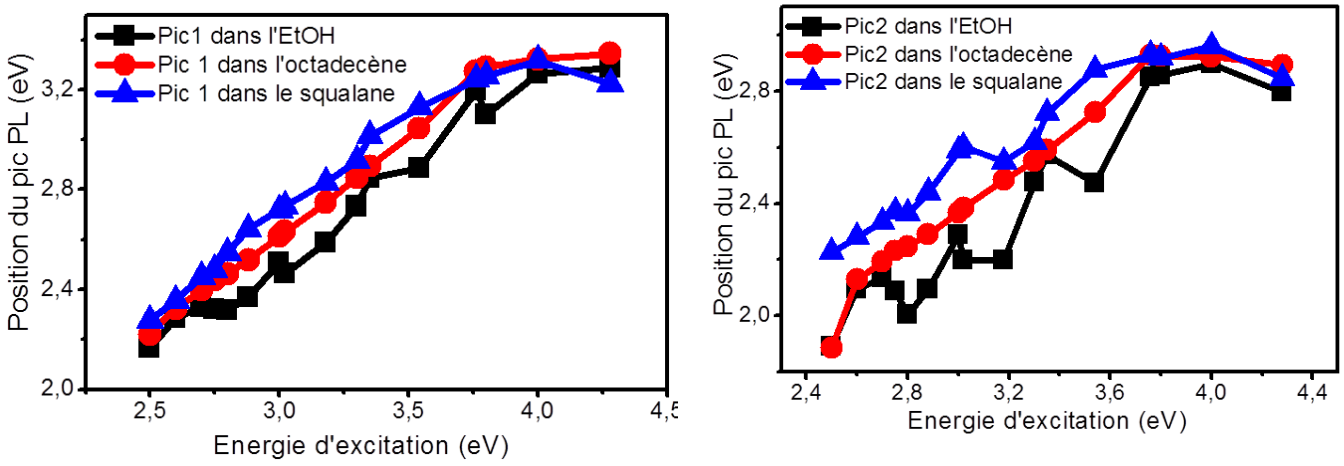
Figure 4.24 Fit gaussien à deux composantes (1 et 2) utilisé pour l'analyse des spectres d'émission PL des NPs Si-butyl.

A cause de la dissymétrie des spectres d'émission PL, nous avons été amenés à utiliser un fit gaussien à deux composantes pour analyser les résultats. Dans la suite nous appellerons pic 1 celui correspondant aux énergies d'émission élevées et pic 2 celui correspondant aux énergies d'émission plus faibles (figure 4.24).

La figure 4.25 montre l'évolution des positions des pics de PL en fonction de l'énergie d'excitation des NPs de Si-butyl dans les trois liquides. Les positions du pic 1 (4.25 (a)) et du pic 2 (4.25 (b)) se décalent vers les énergies d'émission les plus élevées (blue-shift) quand l'énergie d'excitation augmente de 2.5 à 3.8 eV. Après 3.8 eV, les positions des pics restent pratiquement constantes même quand l'énergie d'excitation augmente. Ce comportement est en accord avec le modèle du confinement quantique qui explique les transitions radiatives des porteurs photogénérés à l'intérieur des NPs de Si. L'augmentation progressive de l'énergie d'excitation mène à l'excitation de NPs possédant des énergies de gaps effectifs supérieures (les plus petites NPs dans les suspensions). Ainsi, aux énergies d'excitation supérieures à l'énergie du gap effectif des plus petites nanoparticules présentes, les nanoparticules de toutes

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

les dimensions sont photo-excitées et l'augmentation de l'énergie d'excitation n'a plus d' influence sur la position de l'émission de PL.



(a) (b)

Figure 4.25 Positions des pics PL dans l'EtOH, l'octadecène et dans le squalane en fonction des énergies d'excitation, (a) pic 1 et (b) pic 2.

Pour les énergies d'excitation inférieures à 3.8 eV correspondant à la saturation, à une même énergie d'excitation, nous avons :

$E^{i}_{em}(squalane) > E^{i}_{em}(octadécène) > E^{i}_{em}(EtOH)$

avec E^{i}_{em} est l'énergie de la position du pic i (i = 1 ou 2).

Le fait que $E^{i}_{em}(squalane) > E^{i}_{em}(octadecène)$ est peut-être dû à un effet de viscosité : dans le squalane (forte viscosité dynamique), nous n'avons pas de contact entre les petites et les grosses NPs et donc pas de transfert d'énergie (FRET) des petites NPs (ayant un gap important) vers les grosses NPs (ayant un gap plus petit). Donc l'émission des petites NPs sera plus visible dans le spectre PL et se traduit par une émission vers les énergies élevées. Alors que dans l'octadécène (faible viscosité dynamique), les NPs sont plus libres de se déplacer dans le volume de la suspension et donc le "contact" entre les petites et les grosses NPs devient plus probable, ce qui favorise un transfert de type FRET des petites NPs vers les grosses NPs. Les petites NPs deviennent un peu plus inactives du point de vue de l'émission.

Le fait que $E^{i}_{em}(octadecène) > E^{i}_{em}(EtOH)$ est peut être dû à un effet de relaxation du solvant puisque l'éthanol est polaire.

4.3.2.2 Etude de la durée de vie

La figure 4.26 montre la décroissance de l'émission des NPs de Si-butyl dans l'octadécène à l'énergie de détection de 2.95 eV.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

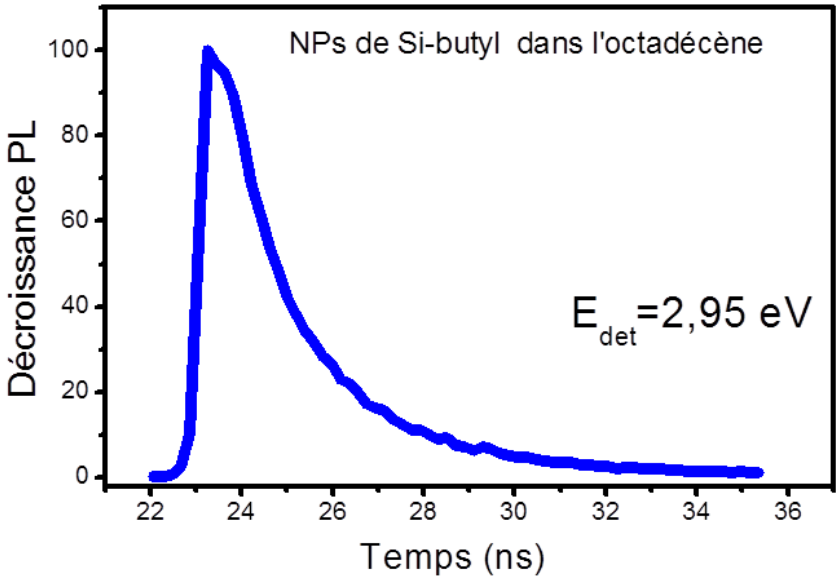


Figure 4.26 Décroissance de l'émission des NPs de Si-butyl dans l'octadecène, énergie de détection = 2.95 eV, T = 293K

La valeur de la durée de vie est de 2.3 ns, très rapide par rapport à celles obtenues pour les NPs synthétisées par anodisation électrochimique (de l'ordre de 20 µs cf paragraphe 4.2.6.2). L'ordre de grandeur de la durée de vie (ns) est en accord avec d'autres travaux antérieurs sur des NPs de Si totalement recouvertes par des chaines alkyles [192, 194]. Sachant que cette décroissance rapide ne peut pas être expliquée par les modèles existants d'émission des NPs de Si, il a été suggéré dans le passé que l'émission bleu-vert rapide peut se produire à la suite d'une recombinaison directe au centre de la zone de Brillouin (Γ) [195]. Cependant, en raison de la concurrence efficace des porteurs à basse température, cette recombinaison devrait être accompagnée par une émission rouge due aux recombinaisons indirectes Γ-X et de durée de vie de l'ordre de quelques dizaines de microsecondes [196],ce qui n'est pas le cas [192]. Une bande d'émission assez similaire dans le bleu et de durée de vie très rapide (ns) a été observée sur les NPs de Si oxydées et a été attribuée à des défauts reliés à l'oxygène [197] ou à des petits agglomérats [198]. Cette autre possibilité a été exclue par comparaison entre la chimie de surface des NPs de Si-butyl et les NPs de Si oxydées. De plus, une PL similaire avec décroissance rapide a été observée indépendamment de la technique de préparation et du type de ligands carbone utilisées [199, 200], ce qui suggère un origine intrinsèque à cette émission rapide. Ceci est confirmé par les simulations ab initio pour de très petites NPs de Si à terminaison alkyle émettant dans le proche UV, qui prévoit une origine excitonique intrinsèque de l'émission et une influence négligeable des ligands de surface sur le gap optique des NPs [201]. Cependant, cette modélisation théorique n'explique pas le taux de recombinaison radiatif rapide et ne donne aucune information sur l'accordabilité spectrale de l'émission pour des NPs de Si plus grosses émettant dans le bleu-vert.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Leur interprétation est que la terminaison C de la surface modifie fortement par effet d'électronégativité les fonctions d'onde des électrons et des trous confinés dans l'espace des réel et réciproque conduisant à un matériau à gap quasi direct ce qui explique les durée de vie radiatives rapides [193].

Pour des NPs identiques aux notres, Dohnalova et al [192] ont mené une série de mesures de PL sur une seule NP et établi sa durée de vie. Ils obtiennent une durée de vie de PL identique soit pour un ensemble des NPs de Si soit pour une NP unique. En outre, les propriétés d'ensemble sont reproduites en additionnant les contributions des NPs individuelles. Ils trouvent aussi que lors de l'oxydation, les caractéristiques de PL changent et deviennent compatibles à celles rapportés pour les NPs de Si à terminaison oxygène préparées par exemple par la co-pulvérisation [202]. Compte tenu de ces éléments, ils concluent que l'origine de la PL bleu-vert rapide est vraiment intrinsèque aux NPs de Si et excluent les voies extrinsèques (défauts structuraux ou impuretés) [192].

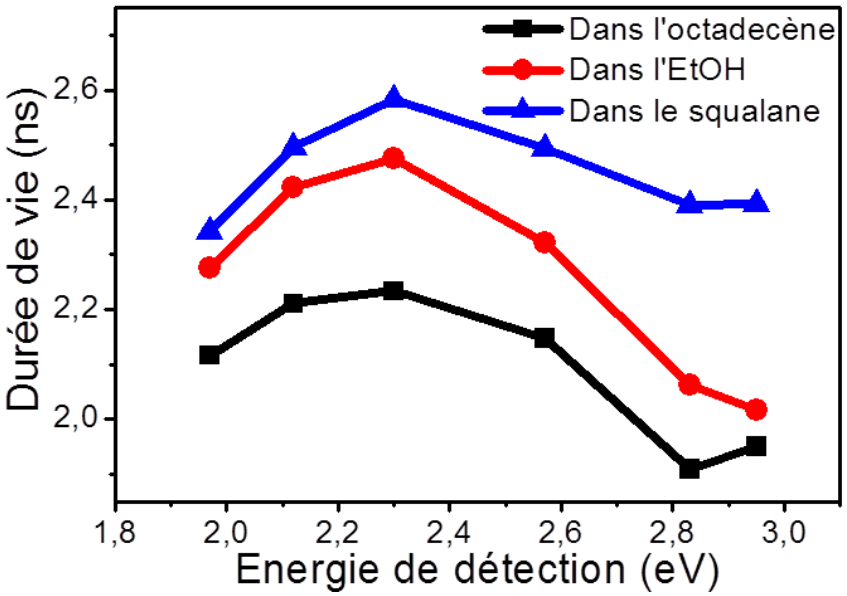


Figure 4.27 Durée de vie des excitons dans les NPs de Si-butyl dans l'EtOH, l'octadécène et le squalane en fonction de l'énergie de détection (T = 293 K).

Nous avons mené une étude de la durée de vie (τ) des NPs de Si-butyl. L'expérience a été réalisée avec une excitation pulsée de 3.29 eV. La gamme des énergies de détection varie entre 1.97 et 2.95 eV. Cette gamme inclue l'énergie d'émission maximale donnée par l'excitation de 3.29 eV qui est vers 2.75 eV.

Dans les trois liquides, les valeur de la durée de vie des excitons dans les NPs de Si-butyl sont de l'ordre de quelques ns (4.27), une caractéristique des NPs de Si synthétisées par voie humide qui émettent dans la région UV-bleu [192]. Nous observons un comportement identique de la durée de vie (τ) dans les trois liquides, elle augmente d'abord légèrement avec l'énergie de détection, atteint un maximum vers 2.3 eV, puis décroit quand l'énergie de détection continue à augmenter jusqu'à 2,95 eV. Pour un processus d'émission intrinsèque

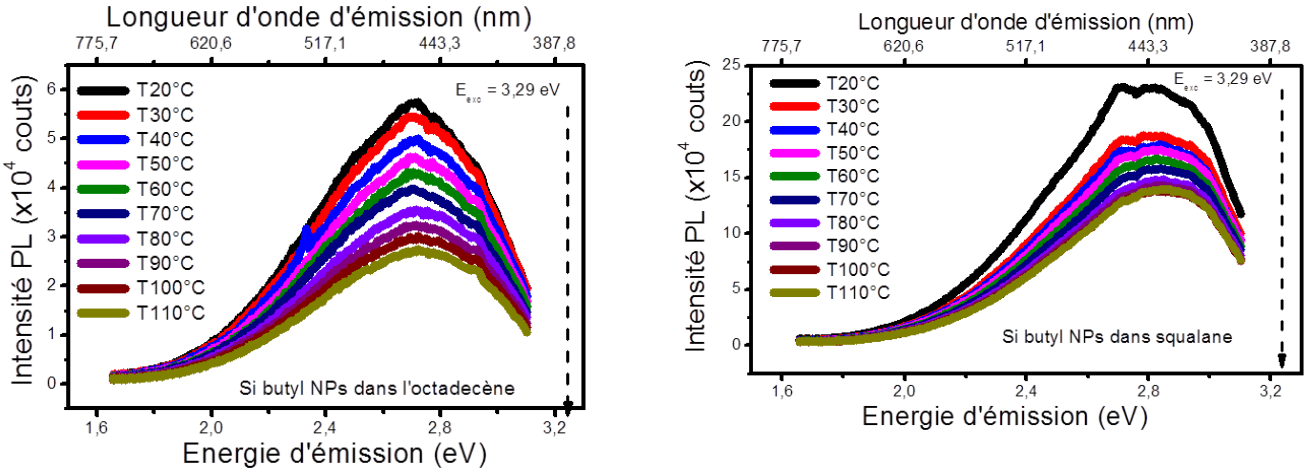
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

gouverné par les phénomènes radiatifs, l'augmentation de la durée de vie avec la diminution de l'énergie de détection, i.e. avec l'augmentation de la taille des NPs est conforme à la règle d'or de Fermi donnée plus haut (relation 4.13). Le fait d'avoir une baisse de la durée de vie en dessous de 2.3 eV, i.e. pour des diamètres supérieurs à 2 nm environ, pourrait signifier que pour cette taille de nanoparticule des phénomènes non radiatifs entrent significativement en compétition.

4.3.3 Etude de l'effet de la température sur les propriétés photophysiques des NPs de Si-butyl

4.3.3.1 Effet de la température sur l'émission PL des NPs de Si-butyl

Nous avons étudié l'effet de la température sur l'émission PL des NPs de Si-butyl dans l'octadecène et dans le squalane, sous une excitation de 3.29 eV, entre 20 et 110°C (figures 4.28 (a) et (b)).



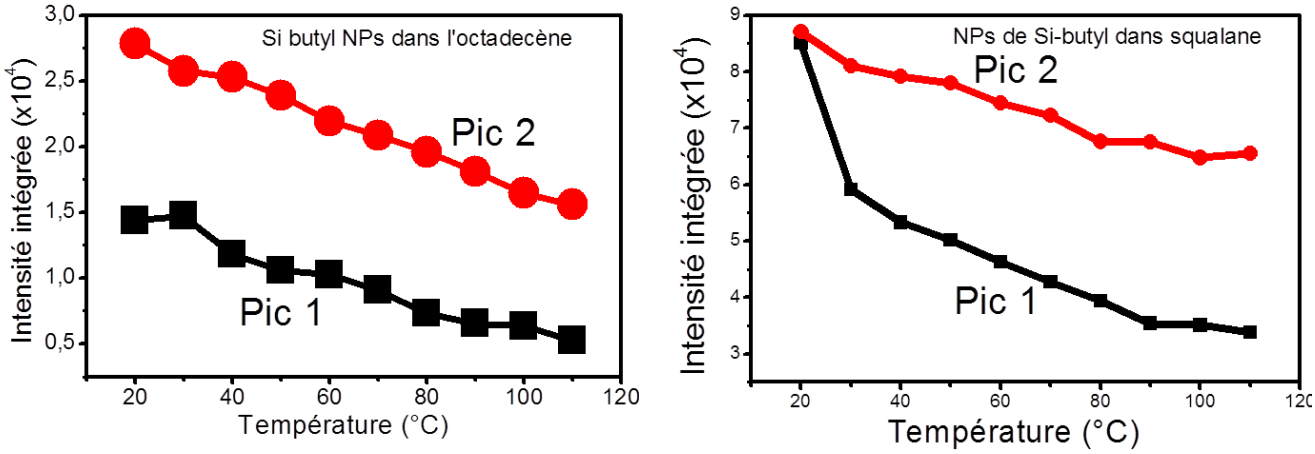
(a) (b)

Figure 4.28 Spectres d'émission des NPs de Si-butyl dispersées (a) dans l'octadécène et (b) dans le squalane à des températures différentes.

Les spectres d'émission de PL dans le squalane sont plus étroits, ceci peut être dû à la concentration plus élevée qui favorise la réabsorption des photons entre les NPs dans le cas de cette suspension (effet de filtre interne).

Les figures 4.29 (a) et (b) montrent que la variation d'intensité intégrée des pics d'émission 1 et 2 (définis précédemment par la décomposition en deux gaussiennes) décroit avec l'augmentation de la température. Cette diminution peut être expliquée par la présence de transitions non radiatives suite à l'activation des phonons par l'augmentation de la température.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés



(a) (b)

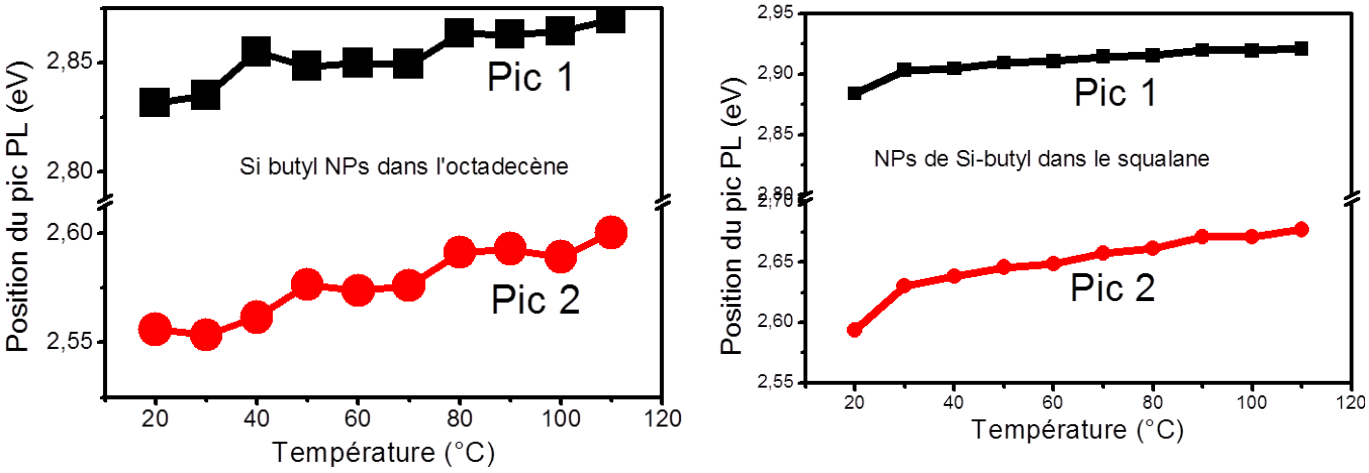
Figure 4.29 Variation de l'intensité intégrée des pics 1 et 2 en fonction de la température dans l'octadecène (a) et le squalane (b).

Comme vu par DLS, il existe dans les suspensions des tailles de particules différentes, ce qui peut justifier la dissymétrie des spectres d'émission PL. Donc nous pouvons définir la présence de deux populations de NPs: petites NPs qui émettent au pic 1 (énergies les plus élevées) et NPs plus grosses qui émettent au pic 2 (énergies plus faibles).

Dans l'octadecène, l'intensité intégrée du pic 1 décroit de la même façon que celle du pic 2. En effet, même à température ambiante il existe des échanges de type FRET entre les deux populations de NPs. Donc par augmentation de la température, la variation de la viscosité n'aura pas d'effet remarquable sur le transfert entre les NPs, d'où une diminution très similaire de l'intensité intégrée des deux populations. Dans le squalane, l'intensité intégrée du pic 1 (petites NPs) décroit d'une manière plus importante que celle du pic 2. En effet, il n'y a pas de transfert FRET entre les deux populations à la température ambiante. Suite à l'augmentation de la température, la décroissance exponentielle de la viscosité dynamique du squalane va favoriser un transfert entre les deux populations (du pic 1 vers le pic 2), d'où une décroissance plus importante de l'intensité du pic 1 par rapport à celle de pic 2.

La variation des positions des pics 1 et 2 avec la température dans l'octadécène et le squalane est représentée par la figure 4.30 (a) et (b) respectivement. Dans les deux liquides, l'augmentation de la température engendre un décalage des positions des pics vers les énergies d'émission les plus élevées (blue-shift). Ce comportement est en sens inverse de celui observé avec les NPs de Si synthétisées par anodisation électrochimique (red-shift). De façon générale, ce comportement (blue-shift) est assez curieux car un red-shift est observé pour la grande majorité des semi-conducteurs massifs et des NPs semiconductrices.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés



(a) (b)

Figure 4.30 Position des pics d'émission de PL des NPs de Si-butyl en fonction de la température (a) dans l'octadécène et (b) dans le squalane.

Dans la littérature, des travaux antérieurs ont montré un changement radical de la nature du décalage des spectres d'absorbance (Eg) en fonction de la température (red/blue-shift) sur les NCs IV-VI (PbSe entre 298 et 393K [173], PbS entre 12 et 300K [174]). Ces études montrent que la variation de la largeur de la bande interdite (Eg) induite par la température de nanocristaux de IV-VI est fortement dépendante de la taille. Dai et al [173] reprennent alors les trois facteurs principaux influençant la variation de l'énergie de gap des NCs de PbSe en fonction de la température $\frac{\partial Eg}{\partial T}$, détaillés dans la relation 4.8 à la lumière du travail d'Olkhovets et al. [174]. Ces derniers ont trouvé expérimentalement et théoriquement le même comportement à savoir un $\frac{\partial Eg}{\partial T}$ négatif (blue-shift) pour les petites tailles (<1nm de diamètre) de NPs de PbS. Le signe effectif de $\frac{\partial Eg}{\partial T}$ dépend du signe des trois termes de la relation 4.11 et de leur valeurs respectives qui sont assez difficiles à calculer très précisément en particulier le troisième terme lié à l'interaction électron-phonon $\frac{\partial Ee-ph}{\partial T}$. Contrairement aux autres matériaux II-VI et IV-IV, PbSe et PbS ont un coefficient $\frac{\partial E°g}{\partial T}$ positif pour les matériaux massif. Ces matériaux de structure Rock Salt ne possèdent pas d'hybridation sp^3 contrairement aux autres matériaux de structure diamant zinc-blend ou wurtzite et ont la particularité de présenter un $\frac{\partial Eg}{\partial T}$ positif, comme $\frac{\partial a}{\partial T}$ est toujours positif on a donc pour le massif un blue-shift avec l'augmentation de la température. Lorsque la taille des NPs décroit, les termes négatifs de confinement et de couplage électron-phonon deviennent de plus en plus grands (en valeur absolue) par rapport à $\frac{\partial E°g}{\partial T}$ On peut donc passer par zéro et inverser le signe de $\frac{\partial Eg}{\partial T}$ qui passe de positif à négatif en fonction de la taille des NPs. Il faut noter que les travaux d'Olkhovets et al [174] et de Dai et al. [173] ont été complétés récemment par une étude théorique et expérimentale sur les propriétés optiques des NPs de PbSe en fonction de la température et de la pression hydrostatique [203]. Ces auteurs retrouvent le même

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

comportement pour $\frac{\partial Eg}{\partial T}$ et un passage à zéro pour une taille de 3 nm environ. Ils montrent que dans ce matériau l'introduction d'une variation linéaire des masses effectives des électrons et des trous (à savoir l'introduction d'un effet de non parabolicité) avec la température peut expliquer non seulement les résultats expérimentaux de $\frac{\partial Eg}{\partial T}$ mais également ceux observés pour $\frac{\partial E^{\circ}g}{\partial P}$ [203].

Concernant nos résultats sur les NPs de Si-butyl de taille moyenne de 1 nm, nous observons les blue-shifts suivants:

1. Dans l'octadécène (faible effet de viscosité): 38 meV pour le pic 1 et 44 meV pour le pic 2 entre 20 et 110°C.

2. dans le squalane (fort effet de viscosité) : 36 meV pour le pic1 et 83 meV pour le pic 2.

Ainsi, nous obtenons une valeur maximale de sensibilité thermique égale à 0.03%/°C dans le squalane.

Rappelons que pour les NPs de $Si - C_{18}H_{37}$ étudiées précédemment et de taille moyenne plus élevées (d_m = 7nm), nous avons obtenu un comportement totalement différent avec un red shift (paragraphe 4.2.5.1). Les deux systèmes diffèrent par la taille mais également par la fonctionnalisation de surface. Pour expliquer ce changement de signe de $\frac{\partial Eg}{\partial T}$ pour les NPs de Si qui n'a jamais été observé expérimentalement, nous pouvons imaginer le scénario suivant:

Comme pour PbSe, les NPs de Si de très petites tailles (1 à 2 nm) ne sont plus de symétrie cubique (hybridation sp^3) et donc $\frac{\partial Eg}{\partial T}$ devient positif. La transition de phase (figure 4.31) du Si de la structure diamant (cfc) à la phase $\beta - étain$ (tc :tétragonal centrée) a lieu à 300K vers 12,5 GPa.

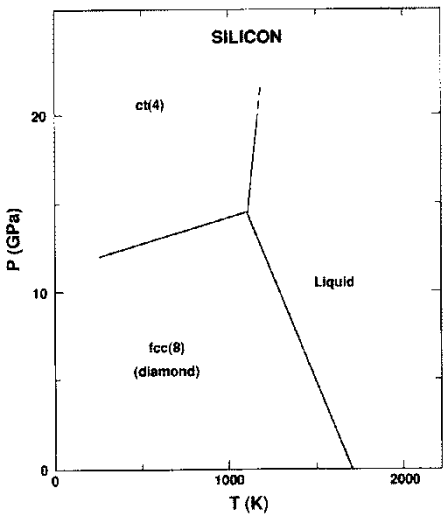


Figure 4.31 Les phases de silicium en fonction de la température et de la pression

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

A partir de la loi de Laplace-Young [204], la différence des pressions entre les deux phases (tc) et (cfc) est donnée par la relation 4.15 :

$$\Delta P = P_{ct} - P_{fcc} = \frac{2\gamma}{R} \qquad \text{relation 4.15}$$

avec γ la tension de surface dans le Si (de l'ordre de 2 J.m^{-2} [205]) et R et le rayon des NPs.

Si nous reportons le rayon moyen fourni par la distribution en taille mesurée par DLS nous trouvons une valeur ΔP de 8 GPa. Cette valeur estimée est assez proche de la pression de transition à 12,5 GPa dans le matériau massif. Il se pourrait donc que la phase des NPs de Si-butyl soit la phase tc, sans hybridation sp^3. Le premier terme de la relation 4.11 serait donc positif comme pour PbSe, ce qui pourrait expliquer le blue-shift observé des émissions de ces NPs.

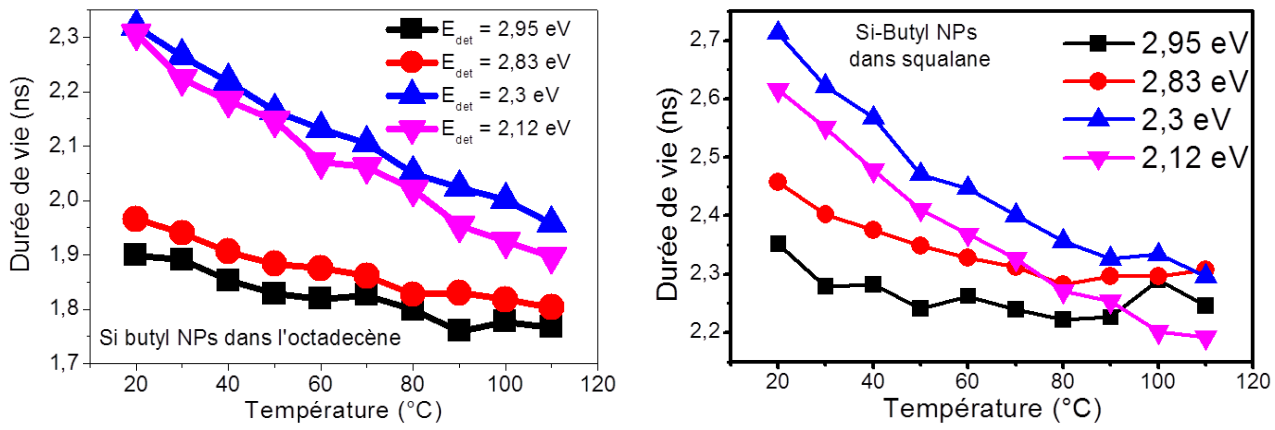
Néanmoins cette hypothèse n'est pas confirmée dans la littérature par des mesure MET à très haute résolution qui montreraient un éventuel changement de phase. Dohnalova et al [193, 192] ainsi que Kusova et al [206] n'ont pas réalisé de telles expériences sur des NPs identiques à celles que nous avons étudiées. Les seules données que nous avons trouvées sont celle de Shirahata [207] qui montrent des images HRTEM de NPs de Si de diamètre < 2,5 nm. Cet auteur montre que pour des diamètres supérieurs à 1,5 nm, les NPs ont une structure cfc mais qu'en dessous de cette taille (1,1 nm) les NPs ne peuvent pas avoir une structure cfc et que la taille minimum permettant une structure cfc se trouve entre 1,5 et 1,2 nm. Dans ce travail la fonctionnalisation de surface n'est pas précisée. C'est exactement le domaine de taille dans lequel nous nous trouvons pour les NPs de Si-butyl. Donc notre hypothèse de changement de phase pourrait se trouver vérifiée.

4.3.3.2 Effet de la température sur la durée de vie de PL des NPs de Si-butyl

Nous avons mené une étude de la durée de vie (τ) en fonction de la température à des énergies de détection différentes.

La variation de la durée de vie en fonction de la température τ(T) est présentée dans la figure 4.32 (a) et (b) pour les NPs de Si-butyl dans l'octadécène et le squalane respectivement.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés



(a) (b)

Figure 4.32 Variation de la durée de vie des NPs de Si-butyl en fonction de la température (a) dans l'octadécène et (b) dans le squalane.

Le comportement de τ(T) est similaire dans les deux liquides, plus la température augmente, plus la valeur de la durée de vie est réduite.

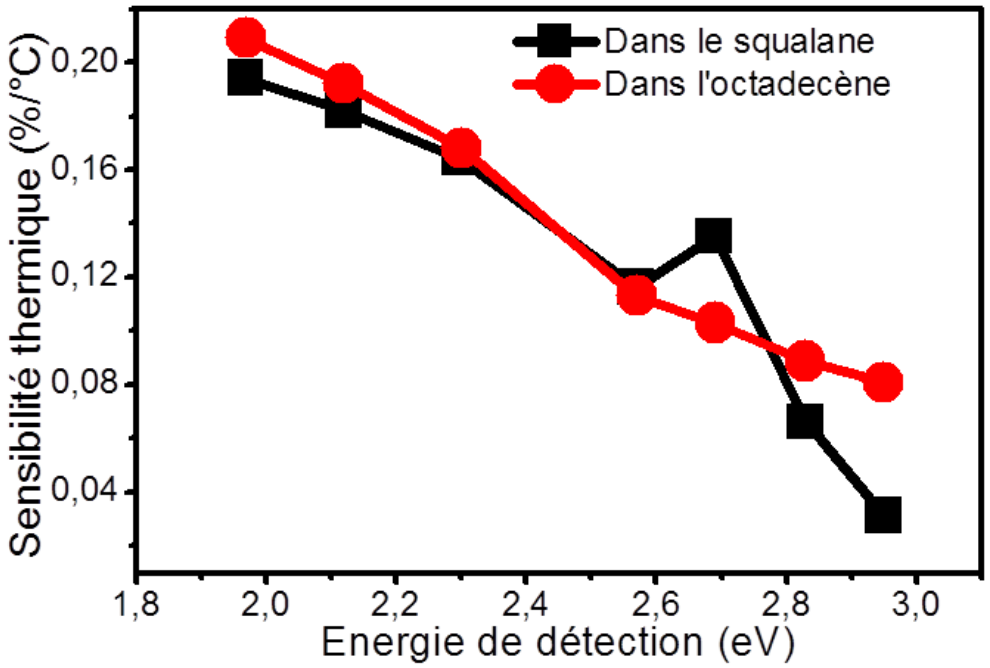


Figure 4.33 Sensibilité thermique de la durée de vie des NPs de Si-butyl dans l'octadécène et le squalane

Ceci est illustré par la sensibilité thermique (S) comme définie au paragraphe 4.2.5.2 de la durée de vie des NPs de Si-butyl dans l'octadécène et le squalane présentée en figure 4.33. Dans les deux liquides, S diminue quand l'énergie de détection est élevée. Le maximum de la sensibilité thermique S de 0.2%/°C est obtenu à l'énergie de détection de 1.97 eV. Cette valeur de S présente une sensibilité thermique inférieure de plus de trois fois à celle des NPs de Si obtenues par anodisation électrochimique (cf paragraphe 4.2.5.2). Néanmoins cette

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

sensibilité est largement plus élevée que celle présentée par les NPs de CdSe de 4 nm de diamètre (S = 0.08%/°C) [187].

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié deux types différents de NPs de Si dans le but d'évaluer leurs propriétés pour les utiliser comme nanosondes de température dans les lubrifiants de contacts mécaniques. Il s'agit de :

1) NPs de Si obtenues à partir de Si poreux, fonctionnalisées en surface par hydrosililation thermique par des groupements alkyls (décène, 1-octadécène).

2) NPs de Si obtenue par voie humide et fonctionnalisées par des groupes alkyls n-butyl.

Nous avons essayé d'éviter au maximum la présence d'oxygène en surface dans les processus d'élaboration des NPs.

Les propriétés photophysiques de ces NPs (émission, absorption, durée de vie) sont foncièrement différentes.

Les NPs de Si de type 1 émettent dans la gamme d'énergie du rouge vers 650-700 nm. Elles présentent une durée de vie de fluorescence de l'ordre de quelques dizaines de microsecondes. Nous avons mis en évidence une très importante variation de l'énergie d'émission $\frac{\partial Eg}{\partial T}$ avec la température de type red-shift entre 300 et 400K. Les valeurs de $\frac{\partial Eg}{\partial T}$ dépendent du LNP utilisé et sont d'autant plus importante que sa viscosité est élevée passant de -0.64 meV/K pour l'octadécène à -0.91 meV/K pour le squalane. Nous avons mis en évidence pour la première fois que ces variations importantes étaient pour une part importante liées à la viscosité du LNP et à ses variations avec T. Elles sont principalement dues à l'échange d'énergie entre NPs de type FRET qui croit lorsque la température augmente par réduction de la viscosité. Les mesures de τ(T) conduisent à une variation importante en fonction de T et à une sensibilité thermique de 0.75%/°C tout à fait intéressante par rapport aux NPs II-VI (de l'ordre de 0.08%/°C pour les NPs de CdSe de 4 nm). De plus il a été montré que la durée de vie mesurée n'est pas fonction de la concentration C lorsqu'on fait varier C d'un facteur 20 [169]. L'aspect mesures de durée de vie caractérisé par une sensibilité thermique importante apparaît donc bien approprié pour l'application nanosonde de température.

Les NPs de type 2 émettent dans la gamme d'énergie du bleu vert et possèdent une durée de vie de fluorescence de 2 ns d'environ. Ces propriétés sont tout à fait en accord avec les résultats très récents montrant que les NPs de Si de petites tailles peuvent être transformées en un matériau de gap quasi direct. Les deux hypothèses sont (i) l'action simultanée du confinement quantique et d'une contrainte en tension (due aux ligands) [206]; (ii) l'ingénierie de la surface des NPs par des ligands à liaison électronégative covalente comme les groupes alkyls [208]. Les deux groupes expliquent de façon différente les valeurs

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

de durée de vie de quelques ns observées typiques de matériaux à gap direct. Pour ce type 2 de NPs nous avons mis pour la première fois en évidence un comportement de type blue-shift pour $\frac{\partial Eg}{\partial T}$ qui pourrait s'expliquer par un changement de phase des NPs de Si avec un passage de la phase cfc à la phase tc cohérent avec les ordres de grandeur de ΔP calculés.

Toutefois cette hypothèse nécessite confirmation soit par des mesures de HRTEM sur ces NPs, soit par un calcul théorique précis de la valeur de $\frac{\partial Eg}{\partial T}$. Pour ces NPs 2 nous observons donc un blue-shift de l'ordre de -0.75 meV/K dans le squalane donnant une valeur maximum de sensibilité thermique pour la position du pic égale à 0.03%/°C. Pour la durée de vie, cette valeur maximum de sensibilité thermique est de 0.2%/°C qui est inférieure à celle des NPs de type 1.

Les propriétés physiques de ces deux types de NPs ont montré une sensibilité à la nature du milieu de dispersion par la viscosité dynamique des liquides et à la température. La quantification de cette sensibilité à la température par la position du pic d'émission $\frac{\partial Eg}{\partial T}$ et de la durée de vie $\frac{\partial \tau}{\partial T}$ nous permet d'envisager la conception de nanosondes de température basée sur ces NPs de Si avec comme recommandation plutôt l'utilisation de NPs de type 1 et de la durée de vie comme indicateur des variations en température.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Bibliographie

[160] WOLKIN M.V., JORNE J., FAUCHET P.M. et al. Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots: The Role of Oxygen, Phys. Rev. Lett, 1999, vol. 82, p. 197.

[161] CULLIS A.G., CANHAM L.T., CALCOTT P.D.J., The structural and luminescence properties of porous silicon, J. Appl. Phys. 1997, vol. 82, p. 909.

[162] DOHNALOVA K., KUSOVA K., PELANT I. Time-resolved photoluminescence spectroscopy of the initial oxidation stage of small silicon nanocrystals, Appl. Phys Letters 2009, vol. 94, p. 211903.

[163] GUPTA A., SWIHART M.T., PELANT I. Luminescent Colloidal Dispersion of Silicon Quantum Dots from Microwave Plasma Synthesis: Exploring the Photoluminescence Behavior Across the Visible Spectrum Adv. Funct. Mat. 2009, vol. 19(5), pp. 696-703.

[164] MCNAUGHT A. D. et WILKINSON A. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"), Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). doi:10.1351/goldbook.

[165] FORSTER T., Intermolecular energy migration and fluorescence., Annalen der Physik (Leipzig), 1948, vol. 2, pp. 55-75.

[166] ALLAN G., DELERUE C. Energy transfer between semiconductor nanocrystals: Validity of Förster's theory, Phys. Rev. B, 2007, vol. 75, p. 195311.

[167] SWATHI R.S., SEBASTIAN K.L. Distance dependence of fluorescence resonance energy transfer J. Chem. Sci. 2009, vol. 121 (5), pp. 777-787.

[168] KAMIYA H., MITSU M., TAKANO H. et al. Influence of Particle Diameter on Surface Silanol Structure, Hydration Forces, and Aggregation Behavior of Alkoxide-Derived Silica Particles. J. Am. Cer. Soc., 2000, vol. 83, pp. 287.

[169] RYABCHIKOV Y., ALEKSEEV S., LYSENKO V. et al. Photoluminescence thermometry with alkyl-terminated silicon nanoparticles dispersed in low-polar liquids, Phys. Stat. Sol. RRL, 2013, vol. 7, pp. 414-417.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[170] HAJJAJI H., ALEKSEEV S., GUILLOT G. et al. Luminescence nanothermometry with alkyl-capped silicon nanoparticles dispersed in nonpolar liquids, Nanoscale Research Letters 2014, vol. 9, p.94.

[171] VARSHNI Y.P., Temperature dependence of the energy gap in semiconductors, Physica, 1967, vol.34, pp. 149-154.

[172] MAESTRO L.M., JACINTO C., SILVA U.R. et al. CdTe Quantum Dots as Nanothermometers: Towards Highly Sensitive Thermal Imaging, Small, 2011, vol. 7, pp. 1774-1778.

[173] DAI Q., ZHANG Y., WANG Y. et al. Size-Dependent Temperature Effects on PbSe Nanocrystals, Langmuir 2010, vol. 26, pp. 11435–11440.

[174] OLKHOVETS A., HSU R.C., LIPOVSKII A. et al. Size-Dependent Temperature Variation of the Energy Gap in Lead-Salt Quantum Dots, PHYSICAL REVIEW LETTERS, 1998, vol. 81, pp. 3539-3542.

[175] PAUL W., PEARSON G.L. Pressure Dependence of the Resistivity of Silicon, Phys. Rev. 1955, vol. 98,p. 1755.

[176] WELBER B., KIM C.K., CARDONA M. et al. Dependence of the indirect energy gap of silicon on hydrostatic pressure, Solid State Communications, 1975, vol. 17, pp. 1021-1024.

[177] HANNAH D.C., YANG J., PODSIADLO P., et al. On the Origin of Photoluminescence in Silicon Nanocrystals: Pressure-Dependent Structural and Optical Studies, Nano Letters, 2012, vol. 12, pp. 4200-4205.

[178] HARTEL A.M., GUTSCH S., HILLER D.et al. Fundamental temperaturedependent properties of the Si nanocrystal band gap. Phys Rev B 2012, vol. 85, p. 165306.

[179] ROLVER R., WINKLER O., FORST M. et al. Light emission from Si/SiO_2 superlattices fabricated by RPECVD. Microelectron Reliab 2005, vol. 45, pp. 915–918.

[180] CHAO Y., HOULTON A., HORROCKS B.R. et al. Optical luminescence from alkyl-passivated Si nanocrystals under vacuum ultraviolet excitation: origin and temperature dependence of the blue and orange emissions. Appl Phys Lett 2006, vol. 88, p. 263119.

[181] KANEMITSU Y. Photoluminescence spectrum and dynamics in oxidized silicon nanocrystals: a nanoscopic disorder system. Phys Rec B 1996, vol. 53, pp. 13515–13520.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[182] KUSOVA K, ONDIC L., KLIMESOVA E. et al. Luminescence of free-standing versus matrix-embedded oxide-passivated silicon nanocrystals: the role of matrix-induced strain. App Phys Lett 2012, vol. 101, p.143101.

[183] VAN SICKLE A.R., MILLER J.B., MOORE C. et al. Temperature dependent photoluminescence of size-purified silicon nanocrystals. ACS Appl Mater Interfaces 2013, vol. 5, pp. 4233–4238.

[184] DERR J., DUNN K., RIABININA D. et al. Quantum confinement regime in silicon nanocrystals , Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2009, vol. 41,pp. 668-670.

[185] KANEMITSU Y., OKAMOTO S., OTOBE M. et al., Photoluminescence mechanism in surface-oxidized silicon nanocrystals, Phys. Rev. B, vol. 55, pp. R7375-R7378.

[186] GU L., HALL D.J., QIN Z., et al. In vivo time-gated fluorescence imaging with biodegradable luminescent porous silicon nanoparticles, Nature Communications, 2013, vol. 4, p. 2326.

[187] GONZALEZ P.H., Martínez M.L., MARTIN I. R. et al., High sensitivity Fluorescence Lifetime Thermal sensing based on CdTe Quantum Dots, Small, 2012, vol. 8, p. 2652.

[188] DOHNALOVA K., GREGOKIEWICZ T., KUSOVA K. Silicon quantum dots: surface matters. J Phys Condens Matter. 2014. vol. 26 (17): p.173201.

[189] SANDERS G. D., CHANG Y.C. Theory of optical properties of quantum wires in porous silicon, Phys. Rev. B, 1992, vol. 45, p. 9202.

[190] YANG C.S., BLEY R.A., KAUZLARICH S.M. et al. Synthesis of alkyl-terminated silicon nanoclusters by a solution route. J Am Chem Soc 1999, vol. 121, pp. 5191–5195.

[191] RUIZENDAAL L., PUJARI S.P., GEVAERTS V. et al. Biofunctional Silicon Nanoparticles by Means of Thiol-Ene Click Chemistry, Chem. Asian J. 2011, vol. 6, pp. 2776–2786.

[192] DOHNALOVA K., FUCIKOVA A., UMESH C.P. et al. Microscopic origin of the fast blue- green luminescence of chemically synthesized Non oxidized Si quantum dots. Small, 2012, vol. 8, pp. 3185-3192.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[193] DOHNALOVA K., PODDUBNY A.N., PROKOFIEV A.A. et al. Surface brightens up Si quantum dots : direct band gap like size tunable emission. Light Science and Applications, 2013, vol. 2, p. e47.

[194] VASIC M.R., SPRUIJT E., VAN LAGEN B. et al Alkyl-Functionalized Oxide-Free Silicon Nanoparticles: Synthesis and Optical Properties, Small, 2008, vol. 4, pp.1835-1841.

[195] WILCOXON T. P., SAMARA G. A., Tailorable, visible light emission from silicon nanocrystals, Phys. Lett. 1999 , vol. 74 , pp. 3164–3166.

[196] BOER W.D.A.M., TIMMEMAN D., DOHNALOVA K. et al., Red spectral shift and enhanced quantum efficiency in phonon-free photoluminescence from silicon nanocrystals, Nat. Nanotechnol. 2010 , vol. 5, pp. 878–884.

[197] TSYBESKOV L., VANDYSHEV J.V., FAUCHET P.M. Blue emission in porous silicon: Oxygen-related photoluminescence. Phys. Rev. B, 1994, vol. 49, pp.7821–7824.

[198] VALENTA J., FUCIKOVA A. PELANT I. et al, On the origin of the fast photoluminescence band in small silicon nanoparticles, New J. Phys. 2008, vol. 10,p. 073022.

[199] ZOU J., KAUZLARICH S.M. Functionalization of silicon nanoparticles via silanization: Alkyl, halide and ester, J. Clust. Sci. 2008 ,vol.19,pp. 341–355.

[200] SHIOHARA A., HANADA S., PRABAKAR S., et al. Chemical Reactions on Surface Molecules Attached to Silicon Quantum Dots, J. Am. Chem. Soc. 2009, vol. 132,pp. 248–253.

[201] REBOREDO F.A., GALLI G., Theory of Alkyl-Terminated Silicon Quantum Dots, J. Phys. Chem. B 2005 ,vol. 109,pp.1072–1078.

[202] TAKEOKA S., FUJII M., HAYASHI S. Size deêndent photoluminescence from surface-oxidized Si nanocrystals in a weak confinement regime. Phys. Rev. B 2000, vol. 62, pp.16820–16825.

[203] PEDRUEZA E., SEGURA A., ABARGUES R., et al. The effect of quantum size confinement on the optical properties of PbSe nanocrystals as a function of temperature and hydrostatic pressure, Nanotechnology, 2013, vol. 24, p.205701.

[204] MOUETTE J. Physique des Surfaces et des Interfaces [en ligne]. Disponible sur <http://malsain.org/static/surfaces.pdf> (consultée le 08.07.2014).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[205] STEKOLNIKOV A. A.,FURTHMU¨LLER J. AND BECHSTEDT F. Absolute surface energies of group-IV semiconductors: Dependence on orientation and reconstruction, Phys Rev. B. 2002, vol. 65, p. 115318.

[206] KUSOVA K., HAPALA P., VALENTA J. et al. Direct Bandgap Silicon: Tensile-Strained Silicon Nanocrystals, Advanced Materials Interfaces, 2014, vol.1, 1300042.

[207] SHIRAHATA N. Colloidal Si nanocrystals: a controlled organic–inorganic interface and its implications of color-tuning and chemical design toward sophisticated architectures, Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, vol. 13, pp. 7284-7294.

[208] PODDUBNY A.N., DIHNALOVA K., Direct bandgap silicon quantum dots achieved via electronegative capping, cond-mat. mes-hall, 2014, arXiv:1405.6259v1.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

CONCLUSION GENERALE

Les propriétés du Si et du SiC massifs sont très importantes industriellement pour la microélectronique et l'électronique de puissance La nanostructuration de ces matériaux offre de nouvelles perspectives principalement basées sur l'émission de lumière énormément facilitée, dans ces matériaux de gap indirect, par la localisation des porteurs due à la réduction de taille. Ceci ouvre la voie à tout un champ d'applications comme par exemple l'imagerie médicale ou la nanothermomètrie.

Dans ce contexte, nous avons présenté un projet vaste consistant à mesurer localement la température dans les films lubrifiants à partir de la luminescence des NPs de semi-conducteurs IV-IV, plus précisément le silicium (Si) et le carbure de silicium (SiC). Cette technique (la nanothermomètrie par luminescence LNth) devrait permettre à l'avenir d'accéder avec une bonne résolution aux conditions thermodynamiques locales de ces films.

Pour atteindre cet objectif, nous avons fabriqué des NPs de Si et SiC dont la taille maximale (un diamètre inférieur à 10 nm) est bien inférieure à l'épaisseur du film lubrifiant (1µm) afin de ne pas en perturber les propriétés d'écoulement. Nous avons réalisé une fonctionnalisation de la surface des NPs de Si et de SiC par une couche de ligands organiques afin d'obtenir une bonne dispersion et des solutions colloïdales stables dans les fluides porteurs de type hydrocarbure qui sont des liquides non polaires (LNPs). Aucun résultat n'avait été publié jusqu'alors sur les propriétés d'émission des NPs dans les milieux à base d'hydrocarbures tels que les lubrifiants. Nous avons exploré l'influence de cette couche de ligands sur les propriétés intrinsèques de luminescence des NPs. Enfin, l'évaluation de la sensibilité thermique de ces NPs par mesures du décalage en énergie et/ou de la durée de vie en fonction de la température et la comparaison par rapport aux résultats des NPs II-VI a été présenté.

Globalement, il ressort de notre étude que les méthodes de synthèse des nanostructures de Si et de SiC de différentes tailles donnent des propriétés optoélectroniques très différentes. Ces propriétés sont pour ces matériaux (surtout pour le Si) très sensibles à la chimie de surface à un niveau rarement vu pour les autres NPs de semi-conducteurs. L'émission des NPs peut en effet être très fortement modifiée selon la nature des terminaisons (H, O ou C).

Pour chaque famille de nanoparticules, nous avons envisagé deux procédés d'élaborations différents : des procédés top-down par gravure chimique ou electrochimique pour le SiC ; un procédé chimique bottom-up pour les NPs de Si en plus de l'élaboration par électrochimie.

En ce qui concerne les nanostructures à base de SiC-3C les principaux résultats sont reportés ci-dessous :

1) Elaboration par anodisation électrochimique. La fonctionnalisation de surface par greffage de chaines alkyles s'est révélée efficace quel que soit le type d'amine utilisé. Par

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

contre, les étapes de centrifugations nécessaires à la séparation en tailles des NPs et à l'élimination des réactifs ont conduit à des solutions finales contenant essentiellement des NPs formée de carbone graphitique. L'étude détaillée de la photoluminescence de ces NPs a montré que le processus d'émission dépend de différents paramètres: la chimie de surface des NPs (homogénéité de dispersion dans les LNPs), le milieu de dispersion (à l'air ou dans un liquide) et sa viscosité, la concentration des suspensions et de la température du milieu. La sensibilité en température des caractéristiques spectrales de ces NPs carbone est malheureusement trop faible pour envisager leur emploi comme nano-sondes thermiques.

2) Elaboration par attaque chimique. Cette technique permet d'obtenir des NPs de très petite taille. En effet, les analyses cohérentes MET, DLS et PL ont montré une taille moyenne de 1.8 nm de diamètre avec une dispersion de ±0.5nm. Grâce au fort confinement des porteurs dans ces NPs, le rendement quantique externe atteint 4% ce qui est appréciable pour des nanostructures à base de semi-conducteur à gap indirect. Toutefois, les NPs dispersées dans l'éthanol, n'ont pas montré une dépendance à la température exploitable pour notre application. Il n'en reste pas moins que les NPs de SiC produites par cette voie, étant donné la distribution en taille resserrée et le rendement quantique « honorable » sont prometteuse pour des applications comme luminophores en particulier pour la biologie grâce à la non toxicité de SiC.

Dans le cas des NPs de Si, nous avons également étudié deux types différents de NPs :

1) Elaboration par anodisation électrochimique. La fonctionnalisation de surface avec des groupements alkyls (décène, 1-octadécène) par hydrosililation thermique a également donné des résultats satisfaisant. Ces NPs, de taille relativement importante en comparaison avec des procédés d'élaboration bottom-up (distribution centrée sur 7 nm) émettent dans la gamme d'énergie du rouge vers 650-700 nm. Elles présentent une durée de vie de fluorescence (τ) de l'ordre de quelques dizaines de microsecondes. Nous avons mis en évidence une variation importante, au regard des résultats de la littérature, de l'énergie d'émission $\frac{\partial Eg}{\partial T}$ entre 300 et 400K. Les valeurs de $\frac{\partial Eg}{\partial T}$ dépendent du LNP utilisé et sont d'autant plus importantes que sa viscosité est élevée passant de -0.64 meV/K pour l'octadécène à -0.91 meV/K (0.39 nm/K) pour le squalane. Ces effets de la viscosité ainsi que de la concentration sur l'émission des NPs ont été interprétés en termes de transferts d'énergies entre particules de différentes tailles.

Du point de vue applicatif, bien que la variation obtenue de -0.91 meV/K soit environ 4 fois plus importante que celle du matériau massif, la sensibilité relative est égale à 0.052%/°C. Cette variation est plus importante que celle obtenue (0.03 %/°C) pour les matériaux II-VI avec le même critère de mesure sur la position de la raie de luminescence [209, 210]. Pour ces NPs de Si nous avons également observé une forte variation d'intensité intégrée qui se traduit par une sensibilité thermique de 0.75%/°C sur la durée de vie tout à fait intéressante par rapport aux NPs II-VI (de l'ordre de 0.08%/°C pour les NPs de CdSe de 4

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

nm) [211]. De plus il a été montré que ce paramètre n'est pas sensible à la concentration. La mesure de durée de vie, caractérisée par une sensibilité thermique importante, apparaît donc bien appropriée pour l'application en tant que nanosonde de température.

2) Elaboration par voie humide avec une fonctionnalisation par des groupes n-butyl. Ces NPs, de très petite taille (environ 1 nm de diamètre), ont des propriétés de fluorescence totalement différentes des précédentes: elles émettent dans la gamme d'énergie du bleu vert et possèdent une durée de vie de fluorescence de 2 ns soit trois ordres de grandeur en-dessous des précédentes. Pour ce type 2 de NPs nous avons mis pour la première fois en évidence un comportement atypique de type blue-shift pour $\frac{\partial Eg}{\partial T}$ qui pourrait s'expliquer par un changement de phase des NPs de Si avec un passage de la phase cfc à la phase tc, du à la très forte tension de surface.

Toutefois cette hypothèse nécessite confirmation soit par des mesures de HRTEM sur ces NPs soit par un calcul précis théorique de la valeur de $\frac{\partial Eg}{\partial T}$ pour ces NPs.

Du point de vue applicatif, pour ce type de NPs de Si nous observons donc une valeur maximum de sensibilité thermique pour la position du pic d'émission de l'ordre de 0.03 %/°C et pour la durée de vie de 0.2%/°C, ces valeurs sont inférieures à celles des NPs de type 1.

Les propriétés physiques de ces deux types de NPs ont montré une sensibilité à la nature du milieu de dispersion par la viscosité dynamique des liquides et à la température. La quantification de cette sensibilité à la température par la position du pic d'émission $\frac{\partial Eg}{\partial T}$ et de la durée de vie $\frac{\partial Eg}{\partial T}$ nous permet d'envisager la conception de nanosondes de température basée sur ces NPs de Si avec comme recommandations plutôt l'utilisation de NPs de type 1 et de la durée de vie comme indicateur des variations en température.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Bibliographie

[209] MAESTRO L.M., JACINTO C., SILVA U.R. et al. CdTe Quantum Dots as Nanothermometers: Towards Highly Sensitive Thermal Imaging, Small, 2011, vol. 7, pp. 1774-1778.

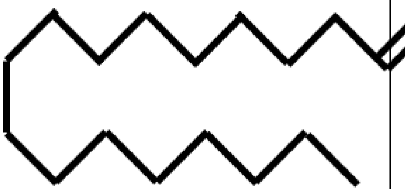
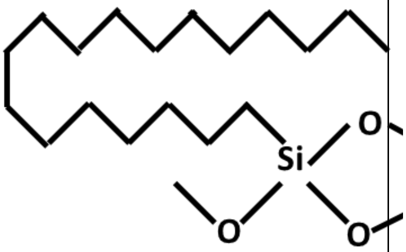
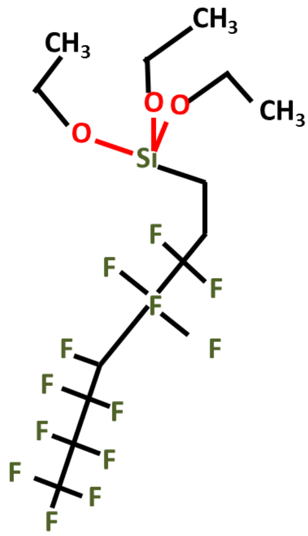
[210] MAESTRO L.M, RODRIGUEZ E. M., RODRIGUEZ F.S. et al. CdSe Quantum Dots for Two-Photon Fluorescence Thermal Imaging, Nano Lett., 2010, vol.10, pp. 5109–5115.

[211] GONZALEZ P.H., Martínez M.L., MARTIN I. R. et al., High sensitivity Fluorescence Lifetime Thermal sensing based on CdTe Quantum Dots, Small, 2012, vol. 8, p. 2652.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Annexe 1 : Propriétés physico-chimiques des ligands organiques et des liquides non polaires Ligands organiques utilisés pour la fonctionnalisation

Le tableau A.1 montre les propriétés physico-chimiques des réactifs utilisés pour la fonctionnalisation des NPs de Si et du SiC poreux.

Matériau à fonctionnaliser	Réactif	Formule chimique	Structure	Masse molaire (g.mol^{-1})	Longueur de chaine (nm)
	Décène [213]	$C_{10}H_{20}$		140.27	1.26 [215]
	Octadécène [214]	$C_{18}H_{36}$		252.48	2.27 [215]
NPs de Si	octadecyltri-methoxysilane (OTMS) [216]	$C_{21}H_{46}O_3Si$		374.67	2.27
	triethoxy(tri-decafluoro-octyl)silane [217]	$C_{14}H_{19}F_{13}O_3Si$		510.3636	1.75

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

	Butyl [218]	C_4H_9		57	0.62
	Nonylamine [219]	$C_9H_{19}NH_2$	NH_2	143.27	1.33 [212]
SiC poreux	Octadé-cylamine [220]	$C_{18}H_{37}NH_2$	NH_2	269.51	2.68 [212]
	Di-nonylamine [221]	$(C_9H_{19})_2NH$	NH	269.52	1.33 [212]

Tableau A.1 Les réactifs utilisés pour la fonctionnalisation de surface des NPs de Si et de SiC poreux

Les longueurs de chaines ont été calculées à partir des données suivantes:

1. les longueurs des liaisons C-C, C-O, C-N qui sont égales à 0.154 nm, 0.215 nm et 0.210 nm respectivement [212]. Les longueurs des liaisons Si-C et C-H ne sont pas incluses dans le calcul des longueurs des chaines alkyles.

2. l'angle des liaisons C-C-C, C-N-C sont respectivement égaux à 109°28', 121°9'.

Ainsi, un exemple du calcul, pour le décène : $L = 10*0.154*sin(109\ °28'/2) = 1.26nm$

Liquides non polaires (LNPs) utilisés:

Les propriétés physico-chimiques des LNPs utilisés dans le cadre du ce travail sont regroupé dans le tableau A.2:

Liquide	Formule chimique	Structure	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Indice de réfraction
Hexane [222]	C_6H_{14}		86.18	1.388
Décène [213]	$C_{10}H_{20}$		140.27	1.421

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

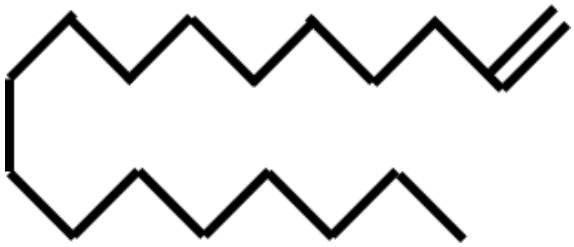
Octadécène [214]	$C_{18}H_{36}$		252.48	1.449
Squalane [223]	$C_{30}H_{62}$		422.81	1.452

Tableau A.2 Liquides non polaires utilisés.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Bibliographie

[212] Longueur de liaison, Wikipédia, [en ligne]. Disponible sur <http://fr.wikipedia.org/wiki/Longueur_de_liaison> (consulté le 11.07.2014).

[213] Chemical Book, [en ligne]. Disponible sur <http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB2768102.html> (consulté le 03.07.2014).

[214] CHEMICALLAND21, [en ligne]. Disponible sur <http://www.chemicalland21.com/industrialchem/organic/1-OCTADECENE.htm> (consulté le 11.07.2014).

[215] RYABCHIKOV Y.V., ALEKSEEV S.A., LYSENKO V. et al. Photoluminescence of silicon nanoparticles chemically modified by alkyl groups and dispersed in low-polar liquids, J Nanopart Res,2013, vol. 15, p. 1535.

[216] MARTIN C. Développement, par une approche mixte Top-down / Bottom-up, de dispositifs planaires pour la nanoélectronique, Nanophysique, Nanocomposant, Nanomesure, Toulouse, INSA de Toulouse, 2005, 199 p.

[217] Look for Chemicals [en ligne] disponible sur <http://www.lookchem.com/NewSell/memberproductdetail.aspx?spid=9547387#.U5HOefl_vqU> (consulté le 06.06.2014).

[218] Butyl, Wikipédia, [en ligne]. Disponible sur <http://fr.wikipedia.org/wiki/Butyle> (consulté le 11.07.2014).

[219] Alfa Aesar, [en ligne]. Disponible sur <http://www.alfa.com/fr/catalog/A18209> (consulté le 11.07.2014).

[220] TOXNET, [en ligne]. Disponible sur <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+1194> (consulté le 11.07.2014).

[221] CHEM-INFO, [en ligne]. Disponible sur <http://www.chem-info.com/trade/sell/Dinonylamine-270032.html> (consulté le 11.07.2014).

[222] Chemical Book, [en ligne]. Disponible sur <http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB1852811_EN.htm> (consulté le 03.07.2014).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[223] Chemical Book, [en ligne]. Disponible sur <http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB8469063_EN.htm> (consulté le 03.07.2014).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : HAJJAJI DATE de SOUTENANCE : 14/10/2014

Prénoms : HAMZA

TITRE : Nanosondes Fluorescentes pour l'Exploration des Pressions et des Températures dans les Films Lubrifiants.

Nature : Doctorat Numéro d'ordre : …2014ISAL0076

Spécialité : Sciences de l'ingénieur

RESUME : L'objectif de ce travail est d'utiliser les nanoparticules (NPs) de nanosondes fluorescentes de température en particulier dans les films lubrifiants. Le développement de ces nanosondes nécessite la détermination de leurs sensibilités thermiques afin de pouvoir sélectionner les NPs les plus prometteuses.

Pour atteindre cet objectif, nous avons présenté deux méthodes d'élaboration utilisées pour la synthèse des nanostructures à base de SiC-3C, la méthode d'anodisation électrochimique et la méthode d'attaque chimique. Dans le premier cas, les analyses FTIR, RAMAN et MET des NPs finales ont montré que la nature chimique de ces NPs est majoritairement formée de carbone graphitique. L'étude détaillée de la photoluminescence de ces NPs a montré que le processus d'émission dépend de la chimie de surface des NPs, du milieu de dispersion et de sa viscosité, de la concentration des suspensions et de la température du milieu. Pour la deuxième famille de NP de SiC, les analyses cohérentes MET, DLS et PL ont montrées une taille moyenne de 1.8 nm de diamètre avec une dispersion de ±0.5nm. Le rendement quantique externe de ces NPs est de l'ordre de 4%. Les NPs dispersées dans l'éthanol, n'ont pas montré une dépendance à la température exploitable pour notre application. Par contre, les NPs de SiC produites par cette voie, étant donné la distribution en taille resserrée et le rendement quantique « honorable » pour un matériau à gap indirect, sont prometteuses pour des applications comme luminophores en particulier pour la biologie grâce à la non toxicité du SiC.

Dans le cas des NPs de Si, nous avons également étudié deux types différents de NPs. Il s'agit de: (i) NPs obtenues par anodisation électrochimique et fonctionnalisées par des groupements alkyls (décène, 1-octadécène). Nous avons mis en évidence pour la première fois une très importante variation de l'énergie d'émission $\frac{\partial Eg}{\partial T}$ avec la température de type red-shift entre 300 et 400K. Les mesures de τ(T) conduisent à une sensibilité thermique de 0.75%/°C tout à fait intéressante par rapport aux NPs II-VI. De plus il a été montré que la durée de vie mesurée n'est pas fonction de la concentration. (ii) NPs obtenue par voie humide et fonctionnalisées par le n-butyl. Pour ce type de NPs nous avons mis pour la première fois en évidence un comportement de type blue-shift pour $\frac{\partial Eg}{\partial T}$ de l'ordre de -0.75 meV/K dans le squalane. Pour ces NPs, la sensibilité thermique pour la durée de vie de 0.2%°C est inférieure à celle des NPs de type (i) mais largement supérieure à celle des NPs de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

CdSe de 4 nm (0.08%/°C). La quantification de cette la sensibilité à la température par la position du pic d'émission $\frac{\partial Eg}{\partial T}$ et de la durée de vie $\frac{\partial \tau}{\partial T}$ nous permet d'envisager la conception de nanosondes de température basée sur les NPs de Si avec comme recommandations l'utilisation de NPs obtenues par anodisation électrochimique et de la durée de vie comme indicateur des variations en température.

MOTS-CLÉS : NPs de Si et de SiC, nanothermomètrie, photoluminescence, fonctionnalisation, liquides non polaire.

Laboratoire (s) de recherche : Institut des nanotechnologies de Lyon.

Directeurs de thèse : Jean-Marie Bluet et Philippe Vergne

Président de Jury : Gérard Guillot.

Composition du jury : KHIROUNI Kamel, PAILLARD Vincent, REISS Peter, Maillard Mathieu, BLUET Jean-Marie et VERGNE Philippe.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0076/these.pdf
© [H. Hajjaji], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés