

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

**UNIVERSITE MENTOURI – CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre : .....

Série :.....

**MEMOIRE  
PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE**

**OPTION  
CRISTALLOGRAPHIE**

**THEME**

**Caractérisation structurale et optique des nanocristaux des  
semiconducteurs GaAs et TiO<sub>2</sub> inclus dans les monocristaux de KCl et de  
KBr.**

**PAR  
BERROUAL NADIA**

**SOUTENU LE / / /2005**

**Devant le jury :**

<b>Président :</b>	<b>Z.OUILI</b>	<b>M.C</b>	<b>UNIV. MENTOURI</b>
<b>Rapporteur :</b>	<b>M.SEBAIS</b>	<b>Prof</b>	<b>UNIV. MENTOURI</b>
<b>Examineurs :</b>	<b>A.BOULTIF</b>	<b>Prof</b>	<b>UNIV. MENTOURI</b>
	<b>N.BOUKHEIT</b>	<b>M.C</b>	<b>UNIV. MENTOURI</b>
	<b>M.S.FARAH</b>	<b>M.C</b>	<b>UNIV. MENTOURI</b>

## ***Remerciements:***

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de cristallographie, du département de physique, faculté des sciences, université Mentouri - Constantine, sous la direction de Monsieur **M. Sebais** professeur à l'université Mentouri - Constantine. Ses compétences, critiques et son grand sens physique m'ont largement aidé à réaliser ce travail et je lui exprime ici ma sincère reconnaissance.

Je remercie vivement Monsieur **Z. Ouili**, maître de conférence à l'université de Mentouri - Constantine pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de soutenance de ce mémoire.

Je suis très reconnaissante à Monsieur **N. Boukhait**, maître de conférence à l'université Mentouri - Constantine, d'avoir accepté de participer au jury de ce mémoire.

Mes sincères remerciements sont adressés à Monsieur **A. Boultif** professeur à l'université Mentouri - Constantine, pour avoir accepté de juger mon travail.

Je tiens également à remercier Monsieur **M. S. Farah**, maître de conférence à l'université Mentouri - Constantine, pour avoir accepté d'évaluer mon travail.

Par ailleurs je veux exprimer mes remerciements à tous les membres de l'équipe « propriétés optiques des cristaux du laboratoire de cristallographie à savoir **B. Boudine, O. Halimi, A. Chelouche, F. Zehani** » qui m'ont accepté parmi eux et m'ont apporté aide et soutien pendant toute la durée de réalisation de ce travail.

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
------------------------------------	---

### CHAPITRE I

#### PROPRIETES PHYSIQUES DES NANOMATERIAUX

I- 1- INTRODUCTION .....	4
I- 2- PROPRIETES PHYSIQUES DES NANOCRISTAUX .....	6
I- 2- 1- Propriété thermique.....	6
I- 2- 2- Propriétés mécaniques.....	7
I- 2- 3- Propriétés magnétiques .....	8
I- 2- 4- Propriétés morphologiques et cristallographiques.....	8
I- 2- 5- Propriétés électroniques .....	10
I- 2- 5- a- Le confinement quantique.....	10
I- 2- 5- b- L'exciton dans le semi-conducteur massif.....	10
I- 2- 5- c- L'exciton dans le semi-conducteur nanocristallin.....	12
<i>c- 1- Le confinement fort</i> .....	12
<i>c- 2- Le confinement faible</i> .....	12
<i>c- 3- Le confinement intermédiaire</i> .....	13
I- 2- 6- Propriétés optiques.....	13
I- 2- 6- a- L'optique non linéaire.....	14
<i>a-1- L'indice de réfraction complexe</i> .....	14
<i>a- 2- Non linéarité : effet Kerr optique</i> .....	14
I- 2- 6- b- L'optique linéaire .....	15
<i>b- 1- L'absorption optique</i> .....	15
<i>b- 2- La photoluminescence</i> .....	17

### CHAPITRE II

#### METHODES D'ELABORATION DES NANOMATERIAUX

II- 1- INTRODUCTION .....	21
II- 2- METHODES D'ELABORATION DES NANOMATERIAUX .....	21
II- 2- 1- Les méthodes physiques.....	21
II- 2- 1- a- Méthode de formation des nanocristaux par condensation de défauts .....	21
II- 2- 1- b- Le dépôt des nanoparticules par évaporation thermique.....	21

II- 2- 1- c- Le dépôt des nanomatériaux par ablation laser.....	21
II- 2- 1- d- Formation des nanomatériaux par la méthode d'évaporation par étincelle électrique.....	22
II- 2- 1- e- Formation des nanomatériaux par la méthode d'évaporation par rayons lasers.....	23
II- 2- 1- f- Obtention des nanomatériaux par la méthode d'évaporation par rayons solaires .....	24
II- 2- 1- g- Méthode de formation des nanoparticules à l'aide de l'évaporation par pulvérisation cathodique .....	24
II- 2- 2- Les méthodes mécaniques.....	25
II- 2- 2-a- Obtention des nanomatériaux par le broyage mécanique .....	25
II-2-2-b- La formation des nanoparticules par la mécano synthèse.....	25
II- 2- 3- Les méthodes chimiques .....	26
II- 2- 3- a- La méthode sol gel .....	26
II- 3- ELABORATION DES ECHANTILLONS ETUDIÉS .....	27
II- 3- 1- Introduction .....	27
II- 3- 2- Méthode de Czochralski .....	28
II- 3-2 -a- Principe de la méthode.....	28
II- 3-2 - b - Elaboration des monocristaux de KBr (KCl) purs .....	29
II- 3- 2- c- Elaboration des monocristaux de KBr (KCl) dopés par les cristallites de GaAs (TiO <sub>2</sub> ).....	32
II- 3- 2- d- Préparation des pastilles pour la caractérisation .....	32

### **CHAPITRE III**

#### **CARACTERISATION STRUCTURALE DES MATRICES CRISTALLINES KBr et KCl PURES ET DOPEES PAR LES NANOCRISTALLITES DES SEMI-CONDUCTEURS GaAs ET TiO<sub>2</sub>**

III – 1 – INTRODUCTION.....	34
III – 2 – STRUCTURE CRISTALLINE DES MATERIAUX ETUDIES .....	34
III – 2 – 1 –Structure cristalline de KBr et de KCl .....	34
III – 2 – 2 –Structure cristalline du semiconducteur GaAs .....	34
III– 2– 3– Structure cristalline du semiconducteur TiO <sub>2</sub> .....	36
III – 3 – SPECTRE DE DIFFRACTION DES RAYONS X D’UNE PASTILLE MONOCRISTALLINE DE KBr PURE .....	37
III – 4 – SPECTRE DE DIFFRACTION DES RAYONS X D’UNE PASTILLE MONOCRISTALLINE DE KCl PURE .....	38
III- 5 - SPECTRE DE DIFFRACTION DES RAYONS X DE LA POUDRE DES CRISTALLITES DE GaAs .....	38
III – 6- SPECTRE DE DIFFRACTION DES RAYONS X DE LA POUDRE DES CRISTALLITES DE TiO <sub>2</sub> .....	41
III – 7 - SPECTRE DE DIFFRACTION DES RAYONS X D’UNE PASTILLE MONOCRISTALLINE DE KBr DOPEE PAR LES CRISTALLITES DE GaAs.....	43
III – 8 - SPECTRE DE DIFFRACTION DES RAYONS X D’UNE PASTILLE MONOCRISTALLINE DE KCl DOPEE PAR LES CRISTALLITES DE GaAs .....	45
III-9- SPECTRE DE DIFFRACTION DES RAYONS X D’UNE PASTILLE MONOCRISTALLINE DE KBr DOPEE PAR LES CRISTALLITES DE TIO2 .....	46
III- 10- SPECTRE DE DIFFRACTION DES RAYONS X D’UNE PASTILLE MONOCRISTALLINE DE KCl DOPEES PAR LES CRISTALLITES DE TIO2 .....	47
III- 11- CONCLUSION .....	49

## **CHAPITRE IV**

### **CARACTERISATION OPTIQUE DES MATRICES CRISTALLINES**

#### **KBr ET KCl DOPEES PAR LES NANOCRISTAUX DES SEMI-CONDUCTEURS**

#### **GaAs ET TiO<sub>2</sub>**

IV - 1- CARACTERISATION PAR ABSORPTION OPTIQUE	50
IV – 1 – 1 –Introduction	50
IV -2 - CARACTERISATION PAR ABSORPTION OPTIQUE DE LA	
MATRICE CRISTALLINE DE KBr PURE ET DOPEE	51
IV -2 - 1 - Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr pure	51
IV- 2 - 2- Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites GaAs	53
IV-2 -3-Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites TiO <sub>2</sub>	54
IV -3 - CARACTERISATION PAR ABSORPTION OPTIQUE DE LA	
MATRICE CRISTALLINE DE KCl PURE ET DOPEE	56
IV -3 – 1 -Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl pure	56
IV- 3- 2- Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl dopée par les cristallites de GaAs	59
IV- 3- 3- Spectre d'absorption d'une pastille monocristalline de KCl dopée par les cristallites de TiO <sub>2</sub>	61
IV - 4 - ESTIMATION DE LA TAILLE DES CRISTALLITES DE	
DOPAGE DANS LES MATRICES CRISTALLINES DE KBR ET	
DE KCL	63
IV - 4 - 1 - Cas des cristallites de GaAs	63
IV - 4 - 2- Cas des cristallites de TiO <sub>2</sub>	64

IV- 5- CARACTERISATION PAR LA PHOTO- LUMINESCENCE .....	64
IV-5-1- Montage expérimental .....	64
IV- 5-2: Spectres de photoluminescence des pastilles monocristallines de KCl et de KBr dopées par les cristallites de GaAs et de TiO <sub>2</sub> .....	65
IV- 6- CONCLUSION .....	69
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	70
<b>REFERENCES</b> .....	72

# **INTRODUCTION GENERALE**

La découverte de nouveaux matériaux avec des propriétés plus performants est l'objet d'une course sans relâche, qui mène l'ensemble des laboratoires de recherches depuis plusieurs décennies.

Le domaine des semi-conducteurs constitue un champ de bataille où la compétition est très vive. Ces matériaux sont très utilisés pour leurs différentes propriétés, et particulièrement pour leurs propriétés optiques, car ils présentent des résonances électroniques intenses au voisinage desquelles, des non-linéarités ont été observées.

Cependant, dans ces conditions de résonances, l'absorption de ces matériaux s'est avérée en générale trop importante, ce qui permet leur utilisation dans les systèmes optoélectroniques [1].

Depuis 25ans, l'optique et l'optoélectronique ont été révolutionnées avec l'apparition de structures artificielles dont les propriétés ne peuvent être comprises qu'en tenant compte de leurs caractères quantiques, et de la nature ondulatoire de l'électron, ces structures sont à la base de puits quantiques.

Les puits quantiques possèdent de multiples avantages tel que [2] :

- La différence d'énergie entre deux niveaux quantiques peut être choisie en ajustant la dimension du puits.
- La largeur spectrale de la raie de luminescence est plus faible que celle qui résulte d'une émission bande à bande dans une structure semi-conductrice classique.

Les semi-conducteurs qui permettent de réaliser un puits quantique sont sous formes nanocristallines ; Car ces mêmes matériaux en cette taille ont des propriétés électroniques et optiques qui diffèrent de celle du cristal massif, par le fait du confinement quantique des excitations électroniques dans un volume réduit.

Désormais, le préfixe « nano » est devenu très à la mode; l'étude des propriétés optiques linéaires et non-linéaires des cristaux semi-conducteurs de dimensions nanométriques est devenue depuis quelques années un important domaine de recherche, qui se justifie pour des raisons aussi bien fondamentales que technologiques.

Les technologies qui permettent de réaliser un puits quantique sont complexes ; en cite par exemple [3, 4] :

- EJM : épitaxie par jets moléculaire.
- MOCVD : dépôt en phase vapeur à partir d'organométalliques.

Mais le principe est simple : Il faut déposer un matériau X sur un substrat Y, la croissance doit être monoatomique, puis de refaire croître Y sur X. Ces deux matériaux possèdent la même structure et des paramètres de maille quasi identiques [4, 6]. En revanche, ils ont des gaps très différents, et depuis, plusieurs méthodes et techniques se sont développées pour la fabrication des nanocristaux, d'où la recherche à la compréhension des processus de formation, et de la croissance de ces matériaux.

L'introduction des cristallites dans des matrices de verres [5] a permis de disposer de matériau dont il était possible de contrôler l'absorption par la concentration et la taille des cristallites introduites, tout en les utilisant près de leurs résonances, ces matériaux ont par exemple été utilisés comme absorbants saturables, bistables, guides d'ondes, lasers.

Les applications potentielles de ces matériaux concernent les domaines de l'optique non – linéaire, les lasers, la fabrication de luminophores, .....

Les applications prometteuses d'obtention de dispositifs optoélectroniques plus performants nous ont conduit à élaborer des nanocristaux de  $\text{TiO}_2$  et de GaAs dispersés dans des matrices cristallines d'halogénures alcalins, et d'étudier leurs propriétés optiques linéaires et non linéaires. Ces systèmes possèdent l'avantage d'un faible coût de production par apport aux puits quantiques élaborés par MBE ou MOCVD.

Les principaux résultats que nous avons obtenus sont présentés dans ce mémoire dans quatre chapitres.

Le premier chapitre concerne la structure des bandes d'énergie des semi conducteurs, après quelques définitions concernant la structure des bandes d'énergies et de la théorie des groupes, nous avons présenté deux méthodes différentes de calcul de la structure des bandes dans le cas des nanocristaux de semi conducteurs.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons quelques méthodes d'élaboration des matériaux nanocristallins et de leur évolution dans une première partie ; Dans une autre partie, la préparation de nos échantillons sera exposée.

Puis que les propriétés physiques des nanocristaux sont spécifiques, cela fait l'objet d'un troisième chapitre, d'où la définition de quelques propriétés manométriques.

La caractérisation structurale et optique des échantillons élaborés avec interprétation des résultats expérimentaux sera présentée dans le quatrième chapitre, et éventuellement, nous achèverons avec une conclusion générale du mémoire.

Chapitre I

Propriétés physiques des nanomatériaux

## I- 1- INTRODUCTION

Les physiciens se sont passionnés pour les propriétés physiques des nanomatériaux, liées à leur très faible taille ; cette particularité faite que ces nanomatériaux représentent un état de la matière intermédiaire entre la molécule et le cristal massif.

Les propriétés physiques d'un matériau peuvent changer considérablement lorsqu'on passe de l'état massif à l'état nanométrique ; on peut distinguer l'influence de deux paramètres : La réduction du volume  $V$  et l'augmentation du rapport surface / volume ( $S/V$ ) [7,8].

L'effet de la réduction du volume  $V$  est illustré de manière spectaculaire par l'évolution des propriétés optiques des nanomatériaux semi conducteurs en fonction de la taille des nanocristallites. Le confinement quantique induit par la réduction de la taille a pour conséquence la discrétisation des bandes d'énergie et l'augmentation de la largeur de la bande interdite [9,10]. Lors de l'absorption d'un photon, l'exciton créé est équivalent à une pseudo particule qui serait dans un puits délimité. Un exemple expérimental de l'effet de confinement quantique est donné par l'évolution de l'absorption et de la fluorescence des nanoparticules de CdSe, [8] la fluorescence se décale du rouge vers le bleu quand la taille des particules diminue de 80Å à 12Å (Fig. I-1-a et I-1-b).



Fig. I-1-a: Série de nanocristaux de CdSe de différentes tailles [11].



Fig. I-1-b : Fluorescence de solutions de nanocristaux de tailles croissantes excitées par une même source UV à 365nm [12]

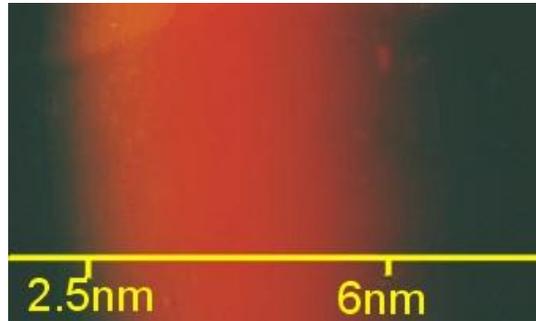


Fig. I-1-c: Luminescence des nanocristaux Si de différentes tailles sous lumière UV [11]

L'effet de la réduction du volume modifie aussi les propriétés magnétiques des matériaux [10]. L'effet de l'augmentation du rapport surface/volume (S/V) peut être expliqué par un modèle dit de la goutte [10]. Pour une particule sphérique contenant  $N$  atomes, la fraction  $A$  d'atomes en surface a été estimée à :

$$A = \frac{4}{N^{1/3}}$$

Ainsi pour une particule contenant 1000 atomes dont 40% en surface cela correspond par exemple dans le cas du fer à une particule de 2,8nm de diamètre.

Cet effet peut être particulièrement avantageux en catalyse, mais aussi il peut être gênant, par exemple dans le cas de pollution de surface, déformation et oxydation.

Les propriétés risquent d'être masquées (propriétés magnétiques) par les effets de surface. Pour y remédier, des précautions ou des traitements thermiques s'avèrent nécessaires tel que l'enrobage des particules métalliques magnétiques (exemple : enrobage des particules de cobalt par du graphite) [10].

## I- 2- PROPRIETES PHYSIQUES DES NANOCRISTAUX

### I- 2- 1- Propriétés thermiques

La température de fusion d'un matériau peut considérablement diminuer lorsqu'on passe de l'état massif à l'état nanométrique. Dans le cas du CdS dont la température de fusion est d'environ 1600° C, la température de fusion des nanocristaux du même matériau varient entre 1400° et 400° lorsque la taille des cristallites de CdS décroît de 5 à 1 nm [13,14].

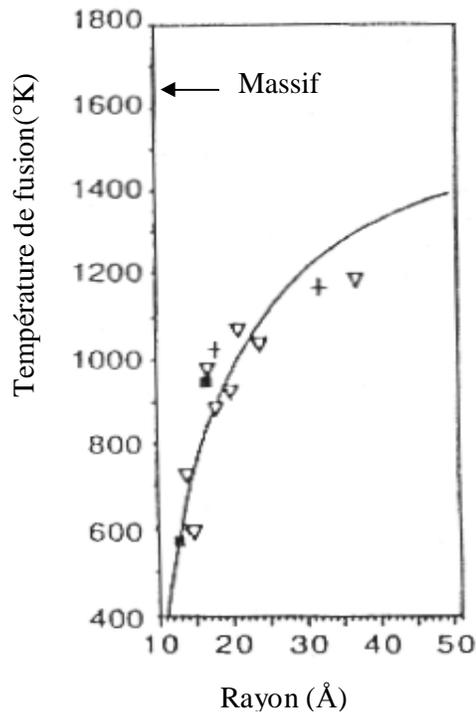


Fig. I-2 : Diminution de la température de fusion des nanocristaux de CdS par rapport au cristal massif [13].

### I- 2- 2- Propriétés mécaniques

Pour mieux apprécier les variations des propriétés mécaniques des nanomatériaux, il faut comprendre le comportement de plusieurs de leurs défauts ; car ce sont eux qui déterminent le comportement mécanique des nanomatériaux.

Dans les matières nanométriques, les propriétés élastiques des défauts sont fortement modifiées par l'interaction avec les surfaces. Par exemple les métaux nanophases présentent une dureté qui augmente lorsque la taille des grains diminue (la dureté du cuivre nanophase dont les grains sont de très faible taille (70 nm), est 5 fois supérieure à celle des échantillons à grains plus grossiers (50 $\mu$ ) ;(Fig. I-3.).

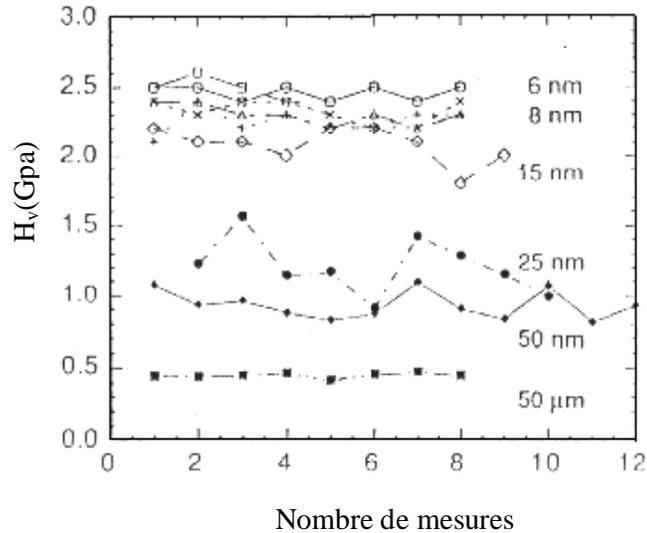


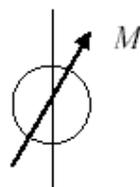
Fig. I.3. Variation de la dureté du cuivre en fonction de la taille des nanocrystallites (pour différentes plages de mesure) [15].

La limite élastique du palladium nanophasé (taille des grains  $\approx 70$  nm) est égale à 5 fois celle du même métal massif (100  $\mu$ ) [16,17].

De même pour les céramiques ZnO et TiO<sub>2</sub>, la ductilité augmente avec la diminution de la taille des grains.

### I- 2- 3- Propriétés magnétiques

A l'échelle nanométrique, l'énergie d'anisotropie magnéto cristalline étant proportionnelle au volume peut ne plus être largement prépondérante devant l'énergie thermique  $kT$ ; la fréquence  $f$  de relaxation du moment magnétique le long de son axe de facile aimantation peut alors devenir très élevée, ce qui entraîne une perte d'information magnétique (Fig. I-4).

$$f = A \exp(-KV/kT)$$


Axe de facile aimantation

Fig. I-4: Fréquence de relaxation du moment magnétique au long de l'axe de facile aimantation [10].

Une magnéto-résistance importante a été observée dans des multicouches de Fe de 10nm de diamètre environ, séparées par des couches non-magnétiques de Cr. Cette propriété est très sensible à la nature du couplage magnétique et à l'interface Fe – Cr , il est donc préférable de chercher à obtenir des systèmes de petites dimensions donc de petites particules dispersées dans des matrices non-magnétiques[10].

#### **I- 2- 4- Propriétés morphologiques et cristallographiques**

Les nanocristaux apparaissent au début de leur formation sphérique par les effets du confinement [18], ils ont tendance à présenter un aspect à facettes [19] ou avoir une forme ellipsoïdale et ce après avoir atteint un rayon critique.

L'étude des propriétés structurales et morphologiques nécessite des techniques de caractérisation appropriées à la taille nanométrique. La mesure de la dimension des cristallites s'effectue par plusieurs procédés tel que la diffusion aux petits angles des rayons X[8], la diffusion Raman à basse fréquence[20,21] et la microscopie électronique à transmission haute résolution qui peuvent fournir des informations sur la structure, les défauts du réseau, la distribution des tailles et la dimension des nanocristaux[7,9,22] ; la figure (I-5) représente l'image d'une nanoparticule de silicium dans la silice obtenue par microscopie électronique haute résolution.

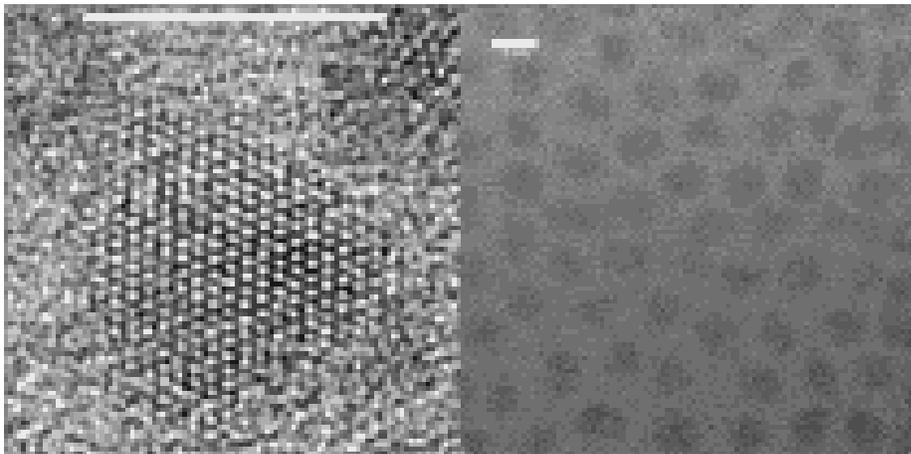


Fig.1-5: Vue en microscopie électronique à transmission haute résolution d'un nanocristal unique (gauche) et d'un ensemble de nanocristaux (droite) [23].

Sur chaque image, la barre blanche correspond à une longueur de 5nm.

La diffraction X est aussi une technique puissante qui renseigne sur les propriétés structurales des nanocristaux.

Scherrer a formulé une équation qui permet de calculer le rayon  $R$  d'une cristallite à partir d'un spectre de diffraction  $X$  et ce dans le cas de l'approximation de la forme sphérique [24] :

$$R = \frac{k\lambda}{d \cos 2\theta}$$

$\lambda$  : La longueur d'onde de la radiation  $X$  incidente.

$2\theta$  : l'angle de Bragg.

$d$  : la largeur du pic intrinsèque de la cristallite à mi-hauteur

$k$  est une constante calculée et démontrée par Bragg et elle vaut  $k=0.9$  [48], donc la relation ci dessus s'écrit :

$$R = \frac{0.9\lambda}{d \cos 2\theta}$$

On déduit que la taille des cristallites et la largeur des pics de diffraction sont inversement proportionnelles.

### **I- 2- 5- Propriétés électroniques**

On change fortement les propriétés électroniques d'un matériau en « comprimant » le nuage des électrons et des trous par la réduction d'une ou de plusieurs de ses dimensions à l'échelle nanométrique. En renforçant par confinement l'énergie de liaison et la force d'oscillateur de résonance de type exciton, on renforce les propriétés optiques non linéaires d'un matériau [25,26].

#### **I- 2- 5- a- Le confinement quantique**

Les propriétés électroniques que possèdent les nanocristaux des semi-conducteurs sont dues à leur très faible taille qui induit un effet de confinement des excitations optiques.

Les porteurs de charges générés lors de l'absorption d'un faisceau lumineux excitateur sont libres de se déplacer dans tout le cristal semi-conducteur massif, par contre dans un nanocristal, ils se trouvent limités par les parois de la particule. Le confinement des excitations, en particulier de l'exciton, se traduit par deux effets [27] :

- L'apparition de transitions électroniques d'énergies discrètes au lieu de la structure de bande habituelle.

- Un déplacement du seuil d'absorption vers les hautes énergies, traduisant ainsi un élargissement du gap, de plus en plus important au fur et à mesure que la taille des cristallites diminue [19,27].

### I- 2- 5- b- L'exciton dans le semi-conducteur massif

Le gap dans un semi-conducteur correspond à l'énergie minimale nécessaire à la création d'une paire électron-trou. Ces deux porteurs peuvent se déplacer indépendamment dans le cristal et contribuent ainsi à la conductivité électrique. Aussi ces deux porteurs peuvent être liés par l'interaction coulombienne et dans ce cas la paire électron-trou ainsi formée est appelée exciton. Elle représente une excitation élémentaire du cristal.

L'état lié se forme par l'attraction électrostatique d'un électron et d'un trou, la force de cette attraction dépend essentiellement de deux paramètres :

\* La constante diélectrique du milieu (plus elle est élevée plus l'attraction est faible).

\* Les masses effectives de l'électron et le trou (plus elles sont faibles moins l'exciton est stable).

Pour les semiconducteurs à larges bandes et petits gaps, la constante diélectrique est élevée et les masses effectives sont faibles, nous avons donc des excitons faiblement liés avec une distance moyenne électron- trou grande devant le pas du réseau, ils sont dits excitons de Wannier (fig.I-6-a).

Dans le cas d'un exciton fortement lié, l'excitation est localisée sur un seul atome ou dans un voisinage, on parle alors d'un exciton de Frenkel (fig.I-6-b), il s'agit essentiellement d'un état excité d'un atome mais l'excitation peut sauter d'un atome à l'autre suivant la force de la liaison entre voisins. [28]

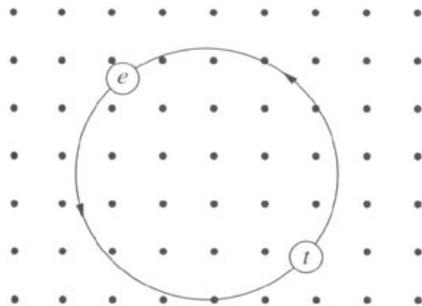


Fig. 1-6-a: Excitons de Wannier[28]

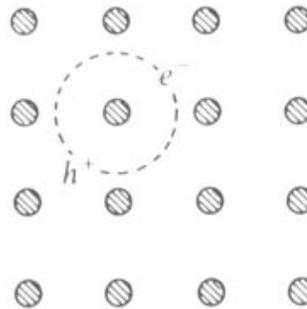


Fig.1-6-b: Exciton de Frenckel [28]

L' exciton (dit de Wannier) est considéré comme un système hydrogénoïde décrit par le modèle de Bohr et possède donc des niveaux d'énergie quantifiés [29]

L'énergie de liaison du niveau  $n=1$  ( $n$  est le nombre quantique principale) permet de définir le rayon de Bohr, le rayon de Bohr de l'exciton  $a_B$  (elle est donnée dans le modèle de Bohr par  $-e^2/2re$ ), il vaut donc:

$$a_B = \frac{(\hbar/2p) e^2}{m e^2}$$

et correspond à l'extension spatiale de l'exciton. Il est d'autant plus petit que l'interaction coulombienne est plus grande.

Où :

$\mu$  : La masse réduite de l'exciton

$$1/\mu = 1/m_{e^*} + 1/m_{h^*}$$

$m_{e^*}$  et  $m_{h^*}$  sont respectivement les masses effectives de l'électron et du trou.

$\epsilon$  : Est la constante diélectrique du semiconducteur aux fréquences optique.

$h$  : la constante de Planck

### I- 2- 5- c- L'exciton dans le semi-conducteur nanocristallin

La réduction de la taille du semi conducteur conduit l'exciton à un état de confinement. Les effets seront plus ou moins importants suivant la taille du nanocristal considéré, le rayon de Bohr étant « la longueur » de référence.

L'exciton confiné subit deux potentiels [29] :

-l'interaction coulombienne, qui lie les deux particules qui le forment, elle est caractérisée par l'énergie de liaison.

-le puits de potentiel qui quantifie son énergie critique ( $\propto \frac{1}{R^2}$ )

Où R est le rayon de la particule.

Différents régimes de confinement existent alors selon l'importance de ces potentiels qui dépendent de la taille du nanocristal, de la constante diélectrique et des masses effectives que l'on trouve dans l'expression du rayon de Bohr de l'exciton.

#### c- 1- Le confinement fort ( $R < a_B$ )

c'est le cas où le confinement du puits est prépondérant ; le puits dissocie la paire électron-trou et quantifie les mouvements des deux particules séparément. Les énergies des premières transitions sont données par la relation :

$$E_n = E_g + \frac{(\hbar/2p)^2}{2R^2} \left( \frac{1}{m_{e^*}} + \frac{1}{m_{h^*}} \right) \quad [30]$$

#### c- 2- Le confinement faible ( $R > a_B$ )

C'est un cas proche de celui du cristal massif, les effets dus au puits sont faibles. L'énergie de l'exciton s'écrit :

$$E = E_g - E_x \left( \frac{(h/2p)^2}{2mR^2} \right)$$

$E_x$  : l'énergie de liaison de l'exciton.

**c- 3- Le confinement intermédiaire ( $a_{Be} > R > a_{Bh}$ )**

$a_{Be}$ ,  $a_{Bh}$  sont les rayons de Bohr de l'électron et du trou et représentent leur extension spatiale. Les deux porteurs ne sont pas confinés de la même façon. L'énergie cinétique de l'électron est plus grande que celle du trou, il se déplace donc plus rapidement. Le trou se localise plutôt au centre du nanocristal [29,30].

L'énergie de la première transition s'écrit :

$$E = E_g + \frac{(h/2p)^2}{2R^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \left( \frac{1.8e^2}{eR} \right)$$

**I- 2- 6- Propriétés optiques**

A une échelle de taille de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, ce ne sont plus les électrons que l'on cherche à confiner mais les photons [31].

Les propriétés non linéaires des matériaux nanocristallins sont très étudiées vu leur intérêt dans le domaine de l'optique. Ces propriétés sont dues à la résonance des électrons de surface (bande de conduction) dits plasmons [7] induits par une lumière qui augmente fortement le champ local.

Ces résonances en fonction des longueurs d'ondes se présentent sous forme de bandes d'absorption sélectives [7].

Les spectres d'absorption et de luminescence des nanocristaux présentent des bandes d'énergie de façon inhomogène même à basse température. La largeur des bandes provient principalement de l'existence d'une distribution des tailles des cristallites autour de la valeur moyenne et est intimement liée à la méthode de fabrication des cristallites. L'excitation sélective dans la bande de luminescence permet d'extraire des nanocristaux d'une taille choisie dans la distribution.

**I- 2- 6- a- L'optique non linéaire**

On parle de phénomène optique non linéaire lorsque la réponse d'un matériau à une excitation électromagnétique dépend de l'intensité de cette excitation.

Tous les matériaux sont susceptibles de présenter des non linéarités, mais cet effet est souvent très faible, et il n'a lieu que pour des intensités d'excitations importantes telles que celles des lasers.

### ***a-1- L'indice de réfraction complexe [8]***

Sous l'effet du champ électromagnétique incident  $E$ , chaque molécule du milieu se comporte comme un dipôle et acquiert un moment dipolaire induit :  $\vec{m} = -e \vec{r}$

$e$  : charge électrique élémentaire

$r$ : le déplacement de l'électron.

Le matériau présente alors une polarisation totale induite  $\vec{p} = -N \vec{m}$

Où  $N$  est la densité électronique, qui s'oppose au champ extérieur appliqué, réduisant ainsi, le champ à l'intérieur du matériau.

Le champ électromagnétique oscillant, induit une dépendance en espace et en temps ou en fréquence et vecteur d'onde, de la polarisation et par suite de la susceptibilité (tenseur noté en général  $c$ ).

La polarisation linéaire en fonction de la susceptibilité

$$c^{(1)} \text{ est : } \vec{P} = \epsilon_0 c^{(1)} \vec{E}$$

Où:  $c^{(1)}$  est reliée à la permittivité diélectrique du milieu  $\epsilon$  par :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_0 (1 + c^{(1)}(\omega))$$

$\epsilon_0$  : la constante diélectrique du vide.

### ***a - 2- Non linéarité : effet Kerr optique***

Lorsque le matériau est soumis à une excitation de très forte intensité, la polarisation n'est plus linéaire, elle s'écrit en série de puissance du champ

L'effet Kerr optique correspond à la dépendance linéaire de l'indice de réfraction avec l'intensité du champ incident, et se traduit par le lien entre l'indice de réfraction qui varie en fonction de l'intensité et le coefficient non linéaire  $c^{(3)}$ .

## **I- 2- 6- b- L'optique linéaire**

### ***b- 1- L'absorption optique***

L'absorption optique est une méthode simple et rapide pour caractériser les nanocristaux des semi-conducteurs. Elle renseigne sur la taille et sur la dispersion de taille des nanoparticules.

Lorsque la taille diminue jusqu'à atteindre quelques nanomètres, il y a élargissement de la bande interdite : c'est l'effet quantique de taille, qui peut être vu sous deux aspects [8, 22,32] :

-Soit par la diminution du nombre d'atomes dans un semi-conducteur qui induit une discrétisation des niveaux électroniques ce qui se traduit par une augmentation de la bande interdite.

-Soit par un effet de confinement de l'exciton caractérisé par un rayon électrostatique qui dépend du matériau,(pour le CdS, il est de 3nm), lorsque la taille du semiconducteur est supérieure au rayon de Bohr de l'exciton, il n'y a pas d'effet de confinement, en revanche, lorsque la taille de l'exciton est du même ordre que celle de la nanoparticule, voir plus grande, il y a un effet de confinement qui se traduit par une augmentation de la bande interdite[29].La figure [I-7] montre le spectre d'absorption optique des nanocristaux de CdSe pour différentes tailles.

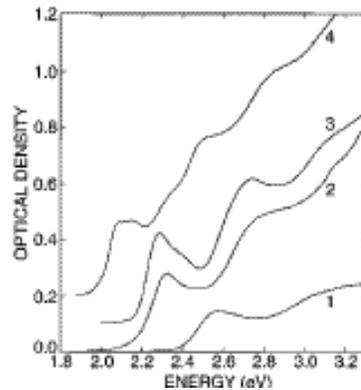


Fig. I-7: Spectres d'absorption optique des nanocristaux de CdSe inclus dans la matrices de SiO<sub>2</sub> pour différentes tailles [33] : 1)-15Å, 2)-17Å, 3)-18Å, 4)-27Å

Pour un cristal massif la densité optique  $d$  est donnée par la relation suivante [34] :

$$o = \log (I_0/I)$$

Où  $I_0$  et  $I$  sont respectivement les intensités incidente et transmise.

Le coefficient d'absorption  $a$  est donné en fonction de la densité optique  $o$  par la relation [8] :

$$a = \frac{2.3}{l} o$$

Où  $l$  est l'épaisseur de l'échantillon sondé.

La figure [I-8] schématise la variation du coefficient d'absorption optique en fonction de l'énergie.

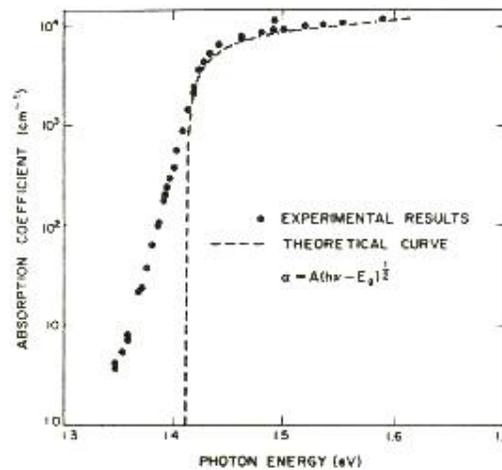


Fig. I-8 : Variation du coefficient d'absorption optique en fonction de l'énergie [34]

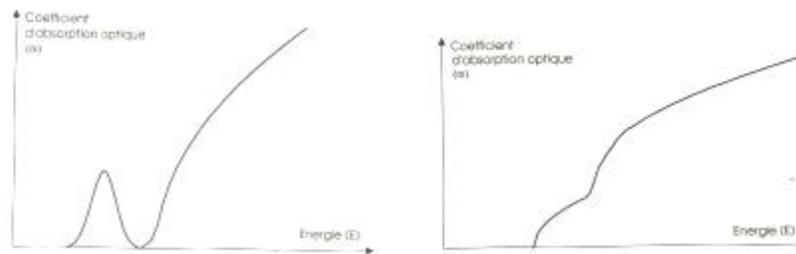


Fig. I-9-a

Fig. I-9-b

Spectres d'absorption optique montrant une transition bande de valence- état localisé (fig. I-9-a) et une transition état localisé- bande de conduction (fig. I-9-b)[34]

### ***b- 2- La photoluminescence***

La photoluminescence est une puissante technique optique permettant de caractériser les matériaux semi-conducteurs et les isolants. Son principe de fonctionnement repose sur l'excitation des électrons de la matière étudiée à l'aide d'un rayonnement (généralement monochromatique) et la détection de la lumière émise par cette dernière.

En général, l'énergie de la lumière est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation, ce qui implique qu'il est nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation et un système de détection performant et ce pour les solides. La figure suivante (fig. I-10) montre le spectre de photoluminescence du semi-conducteur GaAs :

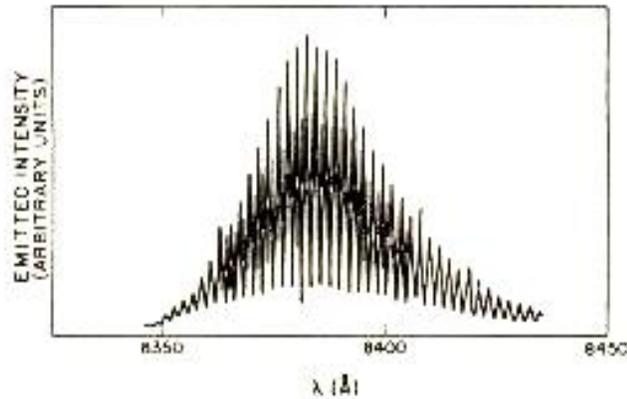


Fig. I-10: Spectre d'émission laser GaAs obtenu à 2°K [34]

La photoluminescence peut servir à étudier la configuration des bandes d'énergie des solides de même que leurs niveaux d'impuretés

La transition bande à bande en photoluminescence apparaît progressivement lorsque la température de l'échantillon dépasse celle associée à l'énergie d'activation des impuretés. A haute température (300°C) cette transition, lorsque elle est visible, domine généralement le spectre de luminescence.

La figure (I-11) schématise le processus de photoluminescence.

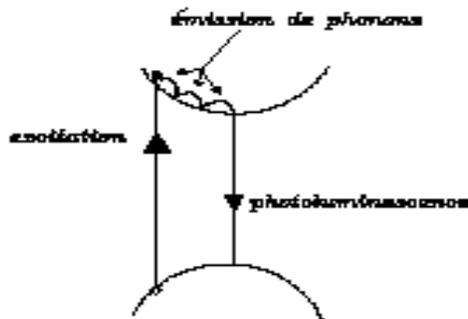


Fig. I-11: Schéma démontrant le principe de la photoluminescence [35].

Lors de l'excitation, un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, il redescend rapidement au bas de celle-ci en émettant des phonons (chaleur), puis il émet un photon en retournant à la bande de valence. L'émission d'un phonon est un processus extrêmement rapide de l'ordre de la picoseconde, par contre, l'émission d'un photon peut

prendre de  $10^{-9}$  seconde à plusieurs secondes, (sauf pour les matériaux phosphorescents, le temps d'émission est de quelques milliseconde).

Le coefficient d'émission  $L$  s'écrit :

$$L(h\nu) = B(h\nu - E_g)^{1/2}$$

Où  $B$  est une constante.

On voit que la transition bande à bande possède un seuil situé à  $h\nu = E_g$ .

Au fur et à mesure que l'on augmente la température, les états situés plus haut dans les bandes d'énergie commencent à être occupés et contribuent à l'émission de radiation, il s'en suit donc que la transition possède une queue, du côté des hautes énergies qui varie rapidement avec la température (fig. I-12).

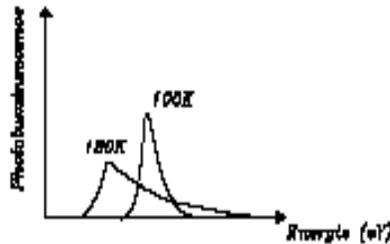


Fig. I-12: Variation de photoluminescence en fonction de l'énergie [35].

Les spectres de photoluminescence des nanocristaux présentent des pics ou des bandes qui sont dus essentiellement aux transitions des excitons libres [36,37], certains auteurs attribuent ces pics aux excitons liés dans les cristallites.

La bande située dans le domaine énergétique bas est due à la recombinaison des porteurs piégés dans des niveaux situés dans la bande interdite du semiconducteur.

La bande située dans le domaine des grandes énergies est due à la recombinaison directe des porteurs libres (excitons) [38].

Les pièges peuvent être des lacunes ou des interstices.

Le schéma ci-dessous (fig. I-13) représente les transitions donneur-bande de valence et bande de conduction-accepteur successivement.

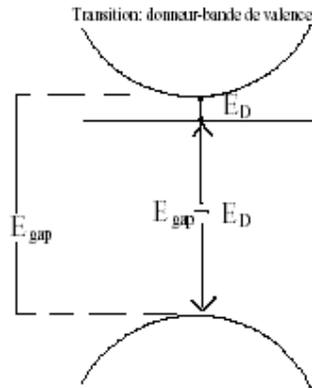


Fig. I-13-a

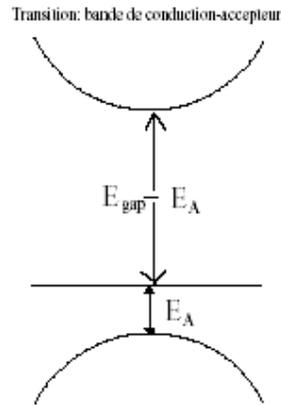


Fig. I-13-b

Fig. I-13: Schémas représentant les transitions donneurs-bande de valence (I-13-a) et bande de conduction- accepteurs (I-13-b) [35].

$E_D$  et  $E_A$  sont les énergies des niveaux donneur et accepteur respectivement ; elles diffèrent, selon la nature chimique de l'impureté, c'est ce qui permet aux expériences de photoluminescence de confirmer la présence d'un type spécifique d'impureté dans un matériau.

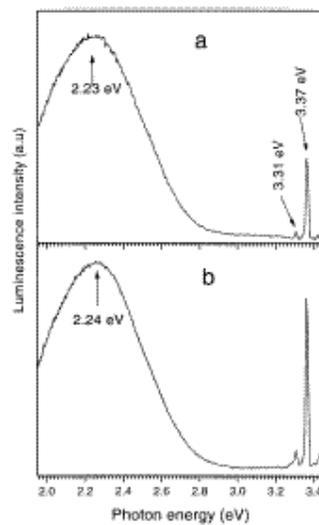


Fig. I-14: Spectre de photoluminescence des couches minces de  $\text{TiO}_2$  (anatase) 50nm [39]

Les échantillons sont excités par un laser à Argon (353nm à 6°K)

(a): avant irradiations X      (b): après irradiation X.

L'ensemble de ces propriétés qui se modifient considérablement avec la miniaturisation de la taille, fait que les nanomatériaux présentent de multiples intérêts, liés à l'effet de taille et de confinement électronique d'où l'origine de notre objectif : exploiter les différentes propriétés liées à l'effet de taille (confinement électronique, décalage vers le bleu,...) par essai de préparer des nanocristaux de semiconducteurs et de les caractériser optiquement et structuralement.

**CHAPITRE II**

**METHODES D'ELABORATION DES  
NANOMATERIAUX**

## II- 1- INTRODUCTION

Les nanomatériaux, comme l'indique leur nom, sont constitués par des particules ou agrégats dont la taille peut être comprise entre quelques nanomètres et 100 nm. Pour obtenir des matériaux de taille nanométriques, plusieurs méthodes ont déjà été développées. Selon la nature et la forme du matériau recherché, on a recours à des méthodes physiques, chimiques ou même biologiques. L'élaboration, l'étude et la manipulation de ce type de matériaux s'inscrit dans un domaine tout à fait nouveau appelé : Les nanotechnologies [40].

Les nanotechnologies étant à la croisée de toutes les disciplines scientifiques, trouvent déjà des applications dans de nombreux domaines technologiques.

En réduisant la taille des systèmes, les propriétés changent car les attractions entre les atomes sont très supérieures à la gravité. Il apparaît donc des nouvelles propriétés chimiques, physiques et biologiques. Ces propriétés spécifiques justifient l'intérêt accordé à ce type de matériaux.

Les nanomatériaux sont généralement utilisés sous quatre formes principales [40] :

- Compacte comme dans les céramiques et métaux structurés.
- Couche mince comme le dépôt des agrégats sur substrats.
- Nanoporeuse, comme dans les architectures générées par réplique d'assemblées moléculaires Organisées.
- Dispersée, aléatoire ou organisée comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques.

Les diverses méthodes d'élaboration des nanomatériaux sont répertoriées selon le moyen de contrôle de la dimension des cristallites.

## II- 2- METHODES D'ELABORATION DES NANOMATERIAUX

### II- 2- 1- Les méthodes physiques

Dans cette catégorie la formation des nanocristaux est principalement basée sur la nucléation et la condensation de la matière évaporée.

#### II- 2- 1- a- Méthode de formation des nanocristaux par condensation de défauts

Dans cette méthode, une matrice cristalline ou amorphe, chauffée près de sa température de fusion est déposée dans la vapeur de la substance à étudier, ainsi il se forme des défauts ponctuels à la surface qui se condensent et se coagulent entraînant la coalescence de la substance dans la matrice. Les agrégats obtenus sont de taille nanométrique [41].

### II- 2- 1- b- Le dépôt des nanoparticules par évaporation thermique

La figure II-1 montre le principe de cette méthode. La technique de l'évaporation thermique est simple et consiste à chauffer par effet joule un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur des substrats prévus pour cet effet. Le matériau à déposer est placé dans un creuset adéquat.

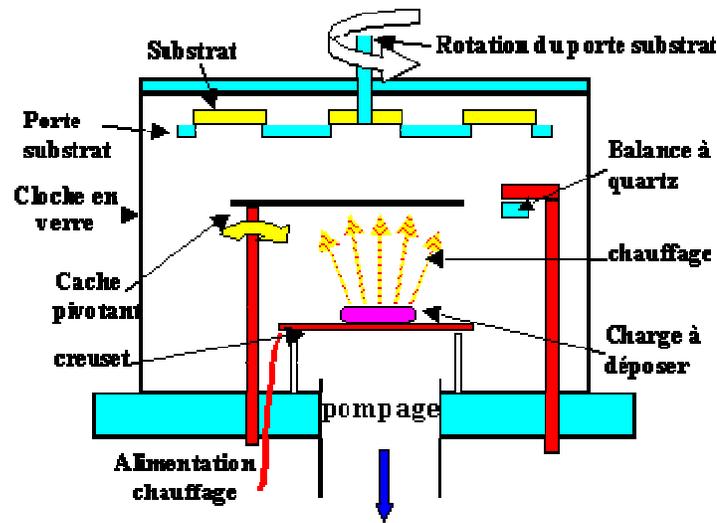


Fig. II-1 : Schéma du principe de dépôt de couches minces de nanoparticules par évaporation thermique [42].

### II- 2- 1- c- Le dépôt des nanomatériaux par ablation laser

Le dépôt de couches minces par ablation laser (PLD) a été réalisé en 1965 par Smith et Turner [43]. Le principe de PLD consiste à focaliser un faisceau laser pulsé de forte puissance ( $50$  à  $500\text{MW/cm}^2$ ) sur la surface d'un solide (cible) afin de l'évaporer. Au-dessus du seuil d'ablation des électrons, des agglomérats et des amas sont éjectés de la surface et il apparaît un plasma qui a une très forte densité de particules et une température d'excitation élevée. La croissance de nanocristaux par condensation des espèces émises par la cible se produit alors dans cette phase gazeuse dans une gamme de pression bien définie ( $0.5$  à  $100$  mbar). La taille de ces nanoparticules dépend alors de la nature du gaz porteur, de sa pression et de l'intensité des impulsions laser. Il est ainsi possible de former par cette méthode, des nanocristaux (de taille relativement bien définie, inférieure à  $10$  nm) de composés divers tel que par exemple le GaAs, le InP ou bien des oxydes de compositions complexes difficilement synthétisables par les techniques classiques de la chimie des solutions.

### II- 2- 1- d- Formation des nanomatériaux par la méthode d'évaporation par étincelle électrique

C'est une méthode adoptée habituellement pour produire des alliages amorphes ainsi que des matériaux nanocristallins comme  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{Cr}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [44,45].

Dans cette méthode, une tension électrique est appliquée entre deux électrodes du matériau submergé dans un fluide diélectrique. Il y a alors apparition d'une étincelle électrique par réaction entre le fluide et les électrodes (le matériau dont ils sont constituées) ; un plasma se produit ainsi dans une colonne entre les électrodes, d'un diamètre de 50  $\mu\text{m}$  environ et d'une longueur de quelques dizaines de microns.

Le plasma fournit une basse décharge de résistance dont cette dernière est chauffée par un courant de 100 à 2000  $\text{A}$  et sa température peut arriver à  $10^4$  K. La colonne du plasma fond une fois que l'impulsion du voltage est terminée. Le matériau s'évapore et se condense, en se refroidissant, il y a une formation d'une poudre de grains fins de taille nanométrique (10 à 100 nm) (fig. II-2).

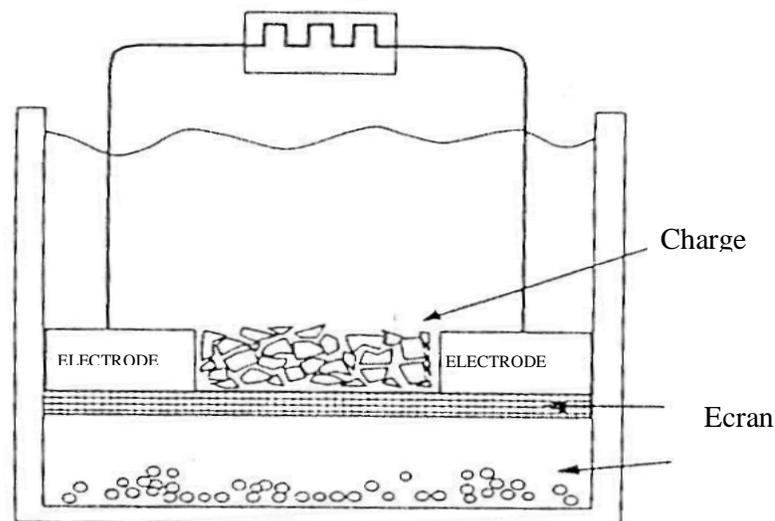


Fig. II-2: Schéma des composants de l'appareil utilisé dans la méthode de L'évaporation par étincelle électrique [44].

### II- 2- 1- e- Formation des nanomatériaux par la méthode d'évaporation par rayons lasers

Dans cette méthode, la formation du nanomatériau a lieu dans une enceinte constituée de deux plaques horizontales circulaires, en acier inoxydable, séparées d'un cylindre en verre où

règne un gaz inerte ou actif (l'oxygène dans le cas des oxydes). Le matériau à étudier et la plaque inférieure sont maintenus à une température plus élevée que la température de la plaque supérieure. Cette dernière est refroidie par un gaz liquide. Les atomes du matériau sont arrachés (évaporation) par impulsion laser. Avec l'utilisation du laser NdYag (532 nm), on peut arracher jusqu'à  $10^{14}$  atomes par impulsion de  $10^{-8}$  s.

Dans le cas des oxydes des métaux, les atomes chauds arrachés vont réagir avec le gaz actif (oxygène) et forment les molécules du métal oxyde. Vu que la plaque supérieure est à basse température, le mécanisme de germination se déclenche et il y a formation de poudres nanométriques et d'agrégats [46].

### II- 2- 1- f- Obtention des nanomatériaux par la méthode d'évaporation par rayons solaires

En général, l'évaporation solaire est un procédé lent et encombrant. Dans le cas de la fabrication des nanocristaux, les rayons solaires sont utilisés dans un milieu inerte. La poudre est déposée sur un substrat en cuivre de forme plane, relié à un système de refroidissement afin d'éviter la contamination de la matière par le cuivre [47,48], un miroir parabolique réfractaire est placé au dessus du support.

Après l'évaporation de la matière désirée, il y a une condensation sur les parois d'un ballon en verre ; par un simple grattage, la poudre des nanocristaux est collectée. La figure (II-3) schématise cette technique.

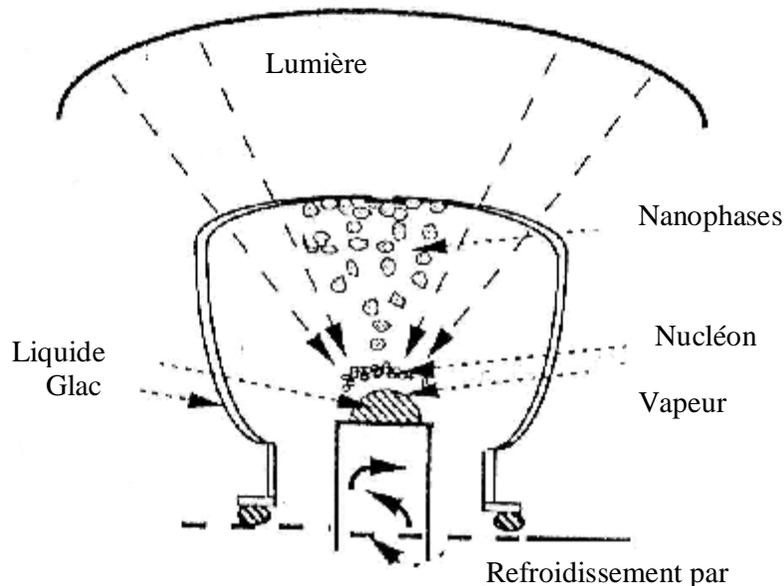


Fig. II-3: Présentation schématique du processus de fabrication des nanomatériaux par évaporation solaires [47].

### II- 2- 1- g- Méthode de formation des nanoparticules à l'aide de l'évaporation par pulvérisation cathodique

La pulvérisation ionique est l'arrachement des ions ou des atomes qui constituent un matériau en le bombardant par des ions. Cette méthode permet d'obtenir des couches très minces de nanocristaux avec une bonne qualité cristalline. La figure (II-4) schématise le principe de la pulvérisation cathodique.

Dans le cas des oxydes ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) il est nécessaire d'introduire de l'oxygène vu que le matériau à pulvériser est un métal.

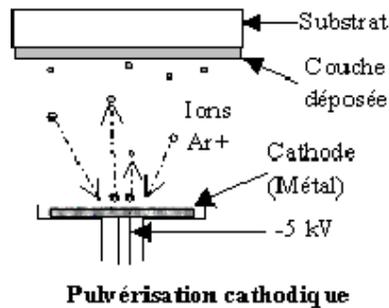


Fig. II-4: Principe de la méthode de dépôt de couches minces cristallisées obtenues par pulvérisation cathodique [49].

### II- 2- 2- Les méthodes mécaniques

#### II- 2- 2- a- Obtention des nanomatériaux par le broyage mécanique [50]

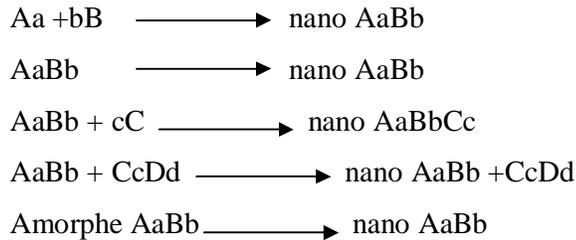
Cette méthode est utilisée pour la préparation des nanomatériaux avec une grande quantité ; elle est souvent utilisée par les métallurgistes. Dans cette méthode une déformation mécanique est appliquée sur la poudre, en utilisant des boucles de carbides de tungstène ou de céramique pour créer des collisions avec les grains formant la poudre. Il se produit alors une diminution de la taille des grains de la poudre à cause de l'augmentation des joints de grains dus aux collisions. Plus le temps de broyage est long, plus la poudre est plus fine.

L'inconvénient de cette méthode réside dans la facilité de la contamination par l'atmosphère (humidité, azote) d'une part, et d'autre part par les outils de broyage utilisés. Pour minimiser cette contamination, il faut diminuer le temps de broyage et travailler dans un milieu inerte et éviter les endroits humides.

### II- 2- 2-b- La formation des nanoparticules par la mécano synthèse

La mécano-synthèse directe est un procédé mécanique permettant l'obtention de poudres constituées du matériau souhaité dont la caractéristique essentielle est l'aspect nano structural [51].

Différentes voies de mécano synthèse peuvent être considérées à savoir :



### II- 2- 3- Les méthodes chimiques

Le principe des méthodes chimiques repose sur les techniques de précipitation. On peut citer à titre d'exemple le procédé sol-gel, la synthèse à partir d'une micro émulsion et les différentes techniques dont le principe repose sur l'implantation ionique.

#### II- 2- 3- a- La méthode sol gel

La voie sol-gel consiste à évaporer le solvant jusqu'à obtention d'un gel. La difficulté est d'éviter la précipitation prématurée d'un des cations lorsque le solvant s'évapore, ce qui ferait perdre tout l'avantage de l'homogénéité obtenue par la mise en solution. Le gel sera décomposé thermiquement.

Cette voie de synthèse est très séduisante, d'une part par sa simplicité et d'autre part par les bons résultats qu'elle permet d'obtenir avec les nanocristaux de CdS inclus dans des matrices de verre[8].

Le procédé sol-gel permet d'obtenir des verres sans passer par la fusion, par une simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution.

La première synthèse sol-gel d'un verre de silice été réalisée par le français J.J.Eblemen en 1845 [52].

Le principe de la méthode d'élaboration sol-gel est à priori très simple, il s'apparente à celui utilisé pour fabriquer un matériau polymère.

Un verre de silice est formé de l'enchaînement de tétraèdres de  $[\text{SiO}_4]$  liés entre eux par leurs sommets.

Les précurseurs moléculaires utilisés dans les procédés sol-gel sont en général des alcoxydes de silicium  $\text{Si}(\text{OR})_4$  où R est un groupement alkyle.

Les réactions chimiques qui conduisent à la silice font intervenir deux étapes :

- L'hydrolyse qui consiste à ajouter de l'eau ; elle conduit à la formation de fonctions réactives



- Une étape de propagation au cours de laquelle les groupements Si-OH se transforment en oxygène pontants :



Ces réactions de polymérisation entraînent la formation d'espèces de plus en plus condensées qui conduisent à des particules de silice cycloïdales qui forment les « gels », le séchage et la densification de ces gels à quelques degrés, conduit à un verre.

Seulement, il est difficile de réaliser un verre massif par ce procédé à cause des tensions internes apparaissant lors de séchage.

Des dépôts sont réalisés sur des substrats de verres, céramiques, métal, polymères ; sont dits : le dip coating et le spin coating.

Le plus utilisés est le trempage (dip coating), il consiste à plonger la pièce à revêtir directement dans un bain d'alcoxyde. La principale application de revêtement sol-gel est la modification des propriétés optiques de vitrage.

La figure suivante (fig.II-5) schématise les deux techniques de dopage.

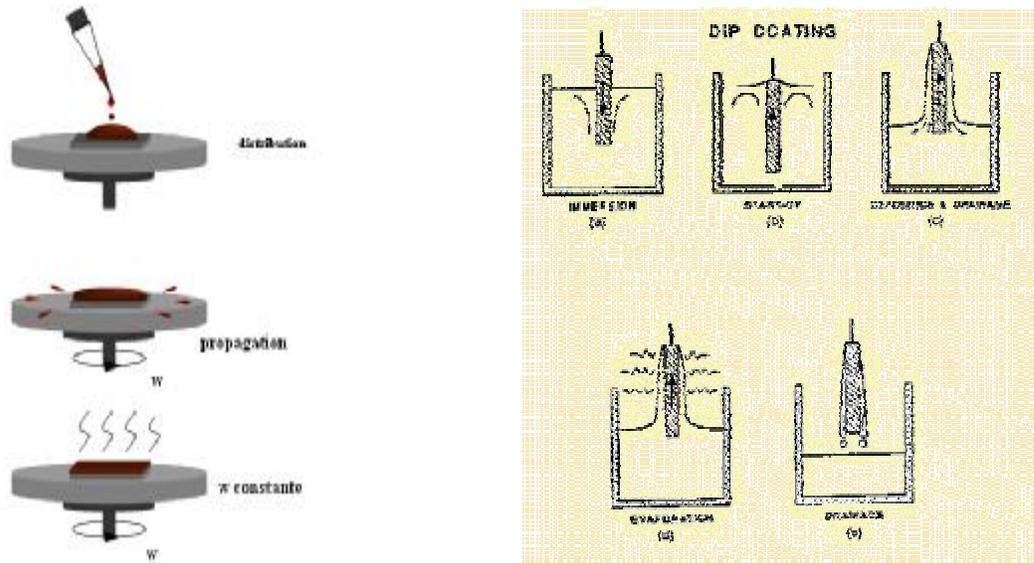


Fig. II-5 : schéma représentant le procédé sol-gel

## II- 3- ELABORATION DES ECHANTILLONS ETUDIÉS

### II- 3- 1- Introduction

Pour caractériser optiquement des structures microscopiques, il faut disposer d'un support qui soit transparent dans le domaine de caractérisation. Différentes matrices amorphes ou cristallines ont déjà été utilisées par plusieurs équipes de recherche. Parmi ces matrices, on peut citer les verres, les colloïdes, les solutions aqueuses et les films minces [8 ,53].

Le choix des matrices se fait selon les objectifs visés, et les moyens disponibles, permettant le développement de caractéristiques bien définies.

Notre choix porté sur les halogénures alcalins est basé sur le fait qu'ils vérifient les critères définis ci-dessus. Ils sont dotés d'un domaine d'énergie de bande interdite situé entre 6 et 13 eV [54] ; donc ils sont transparents dans le visible et le proche ultraviolet (fig.II-6). Pour le cas du KBr et KCl ils sont transparents jusqu'à 200 nm, ce qui signifie qu'on peut étudier les propriétés optiques des dopants pour les longueurs d'onde supérieures à 200 nm.

Cette caractéristique rend les halogénures alcalins très intéressants pour le dopage avec des semi-conducteurs absorbant dans ce domaine des longueurs d'onde correspondant à l'intervalle du visible et proche ultraviolet. Du point de vue réalisation pratique, leur température de fusion peu élevée ( $T_f(\text{KBr})=773^\circ\text{C}$ ,  $T_f(\text{KCl}) = 750^\circ\text{C}$ ) fait qu'on peut les faire fondre avec un four à fil résistible.

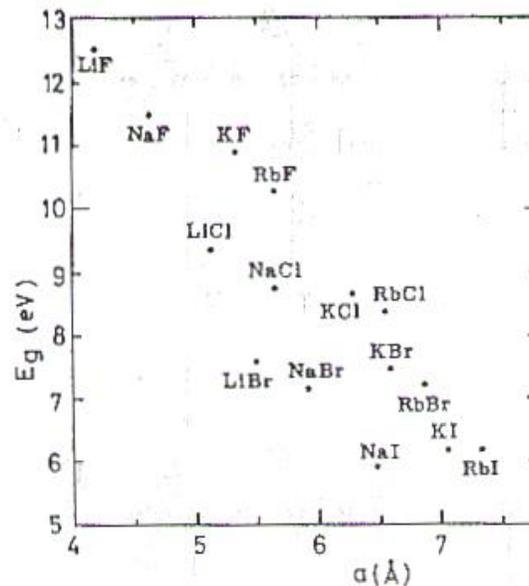


Fig. II-6 : Le domaine d'énergie de la bande interdite des halogénures alcalins [54]

Le choix d'une méthode de croissance se fait selon les propriétés physico-chimiques du matériau à cristalliser. Le fait que les halogénures alcalins sont peu solubles même à températures élevées (faible sursaturation), empêche l'utilisation des méthodes basées sur la croissance en milieu aqueux ; d'où l'orientation vers la méthode de Czochralski qui utilise une fusion du matériau.

## II- 3- 2- Methode de Czochralski

### II- 3-2 -a- Principe de la méthode

Le principe de cette méthode est relativement simple, il consiste à faire fondre le matériau à cristalliser dans un creuset adéquat et de maintenir sa température juste au-dessus de l'équilibre thermique. Puis un germe est plongé partiellement dans le bain.

Pour l'homogénéisation de la température, le germe est animé d'un mouvement de rotation dont la vitesse est très faible (1tour/min), pour éviter les vibrations mécaniques.

Dès qu'un ménisque se forme autour du germe, un système mécanique entame l'ascension du germe avec une vitesse faible (pour minimiser les défauts). La matière en fusion est adsorbée par le germe avec une vitesse appropriée et ainsi croit le cristal (fig.II-7).

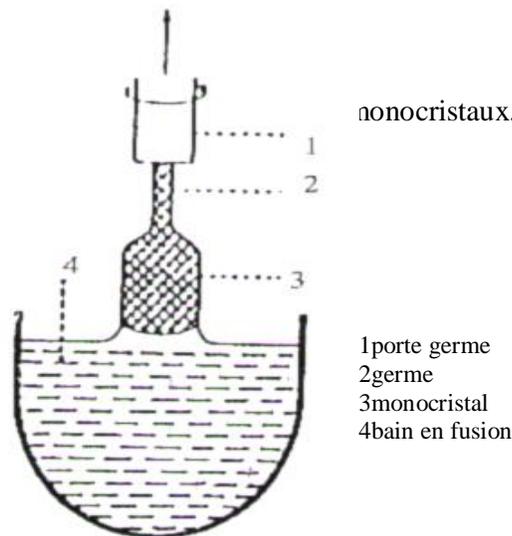


Fig. II-7: Schéma du principe de la méthode de Czochralski

**I- 3-2 - b - Elaboration des monocristaux de KBr (KCl) purs**

L'élaboration des monocristaux de KBr (KCl) a été effectuée à l'aide d'un montage de Czochralski réalisé au sein de notre laboratoire (fig. II-8), en suivant les étapes ci-dessous :

- \* Le creuset, dans lequel est versée la poudre de KBr (KCl) est préalablement nettoyé avec de l'eau distillée et de l'alcool, pour éviter la contamination de KBr (KCl) pur.
- \* Le creuset est ensuite placé dans le four dont la température est contrôlée par un régulateur de température.
- \* Après la fusion de la poudre, on fait diminuer la température jusqu'à une valeur juste au-dessus de l'équilibre thermique.
- \* On introduit ensuite un germe de KBr (KCl) dans le creuset jusqu'à ce qu'il touche la surface du bain. Pour obtenir une croissance orientée, le germe obtenu préalablement est usiné sous forme de bâtonnet et est orienté de manière à avoir son axe cristallographique [100] confondu avec l'axe de tirage de l'appareil.
- \* Le germe est animé d'un mouvement de rotation (~ 1 tour / minute) pour homogénéiser la température de la fusion.
- \* Dès qu'un ménisque (matière cristallisée) est formé autour du germe, on enclenche le système de tirage. La vitesse de tirage est très faible (~ 1 mm / heure).
- \* La matière s'agglomère autour du germe et la croissance se fait par gradient de température.
- \* Le diamètre du monocristal de forme cylindrique (10 à 15 mm) est contrôlé en ajustant la température à l'aide du régulateur et d'un système de refroidissement à eau.
- \* Lorsque la taille voulue du monocristal est atteinte, on arrête le tirage en faisant décoller le monocristal de la surface du liquide.
- \* Pour éviter le choc thermique, le refroidissement se fait par un abaissement progressif de la température.
- \* Toute l'opération de tirage est effectuée à l'air libre et à la pression atmosphérique.

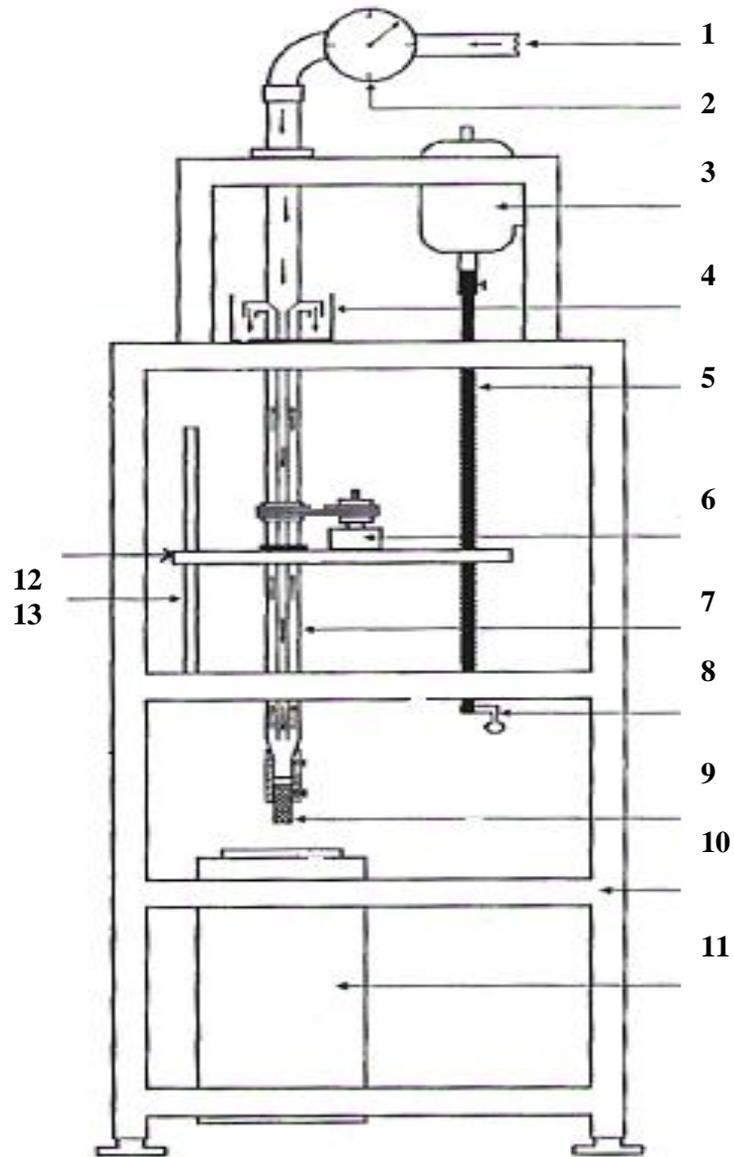


Fig. II-8: Schéma de l'appareil de croissance de Czochralski utilisé pour l'élaboration des monocristaux de KBr (KCl) purs et dopés  
 1-Vers le réservoir ; 2-Débit-mètre ; 3-Moteur (A) ; 4-Cuve à récupération d'eau chaude ; 5-Vis sans fin ; 6- Moteur (B) ; 7-Porte germe ; 8-Petite manivelle ; 9-Tube germe ; 10-Charpente métallique ; 11-Four ; 12-Plate-forme ; 13-Guide

### **II- 3- 2- c- Elaboration des monocristaux de KBr (KCl) dopés par les cristallites de GaAs (TiO<sub>2</sub>)**

Lors de la croissance des monocristaux de KBr (KCl), onensemence le liquide en fusion par de faibles quantités d'une poudre très fine constituée par les cristallites du semi-conducteur de dopage (GaAs, TiO<sub>2</sub>)

Cette opération est faite d'une manière régulière pendant des intervalles de temps égaux et durant toute l'opération de croissance.

La poudre des cristallites de chacun des semi-conducteurs de dopage est obtenue par un long broyage mécanique (plus de 10 heures).

Les grains, de la poudre ajoutée, dont la taille est 'nanométrique' sont absorbés à l'intérieur de la matrice cristalline de KBr (KCl). Par contre les gros grains (plus lourds) précipitent vers le bas du creuset.

On obtient ainsi un monocristal de KBr (KCl) dopé avec des nanocristaux de GaAs ou TiO<sub>2</sub> (Fig. II-9-a).

### **II- 3- 2- d- Préparation des pastilles pour la caractérisation**

Les pastilles destinées à la caractérisation structurale et optique sont obtenues par le clivage du monocristal cylindrique de KBr (KCl). Le clivage se fait à l'aide d'une lame tranchante, en exerçant une certaine pression perpendiculairement à l'axe [100] du monocristal.

On obtient des pastilles à faces perpendiculaires à l'axe cristallographique [100] et d'épaisseurs allant de 1 à 3 mm. Le clivage s'effectue facilement suivant les plans denses (100) de la structure cubique du KBr (KCl).

Après le clivage, les pastilles subissent un polissage à l'aide d'un tissu de soie doux et de l'eau distillée pour ne pas abîmer la surface. Les faces rigoureusement planes sont ensuite nettoyées avec de l'éthanol (Fig. II-9- b).



Fig. II-9- a : Photo d'un monocristal de KBr dopé par les cristallites de GaAs



Fig. II-9-b : Photo d'une pastille de KBr dopé par les cristallites de GaAs

## **CHAPITRE III**

**CARACTERISATION STRUCTURALE DES  
MATRICES CRISTALLINES KBr et KCl PURES  
ET DOPEES PAR LES NANOCRISTALLITES DES  
SEMI-CONDUCTEURS GaAs ET TiO<sub>2</sub>**

### III – 1 - INTRODUCTION

Parmi les méthodes expérimentales utilisées pour la caractérisation structurale des matériaux, la diffraction des rayons X est une technique incontournable et elle offre des résultats très fiables. Elle permet d'étudier les particularités structurales des monocristaux massifs ainsi que celles des matériaux très fins. Entre autre elle permet de mettre en évidence le caractère cristallin des matériaux, d'évaluer la qualité cristalline, d'identifier les phases cristallines et dans certains cas de déterminer la structure cristalline.

La caractérisation des échantillons élaborés a été faite à l'aide d'un diffractomètre du type SIEMENS D8 advanced du département de physique à l'Université Mentouri-Constantine. Le faisceau des rayons X utilisés correspond à la longueur d'onde  $\lambda(K\alpha)$  du cuivre obtenue par filtrage en utilisant un monochromateur en graphite.

### III – 2 – STRUCTURE CRISTALLINE DES MATERIAUX ETUDIES

#### III – 2 – 1 – Structure cristalline de KBr et de KCl

Les matrices cristallines des halogénures alcalins KBr et KCl cristallisent dans le système cubique avec la symétrie du groupe d'espace  $I \bar{4} 3m$ . Comme le montre la figure [III-1-a] les atomes de l'halogénure ( Br, Cl ) sont situés aux sommets du cube et aux centres des faces du cube et les atomes de l'alcalin K sont disposés aux milieux des arêtes et au centre du cube.

#### III – 2 – 2 – Structure cristalline du semiconducteur GaAs

Le semi-conducteur GaAs possède la même structure que la blende ; il cristallise dans le système cubique. La maille élémentaire comporte quatre molécules du composé GaAs, réparties selon la symétrie cubique du groupe d'espace  $F 43m$ .

Les atomes occupent les sites cristallographiques suivants (Fig.III-1-b):

Les atomes du type III en :  $(0, 0, 0)$  ;  $(0, 1/2, 1/2)$  ;  $(1/2, 0, 1/2)$  ;  $(1/2, 1/2, 0)$ . et les atomes du type V en :  $(1/4, 1/4, 1/4)$  ;  $(1/4, 3/4, 1/4)$  ;  $(3/4, 1/4, 1/4)$  ;  $(1/4, 3/4, 3/4)$ .

Chaque atome est entouré de quatre atomes de l'autre espèce, placés aux sommets d'un tétraèdre.

Cette structure est dite du type zinc blende en référence à la cristallisation du composé ZnS dans cette configuration cubique.

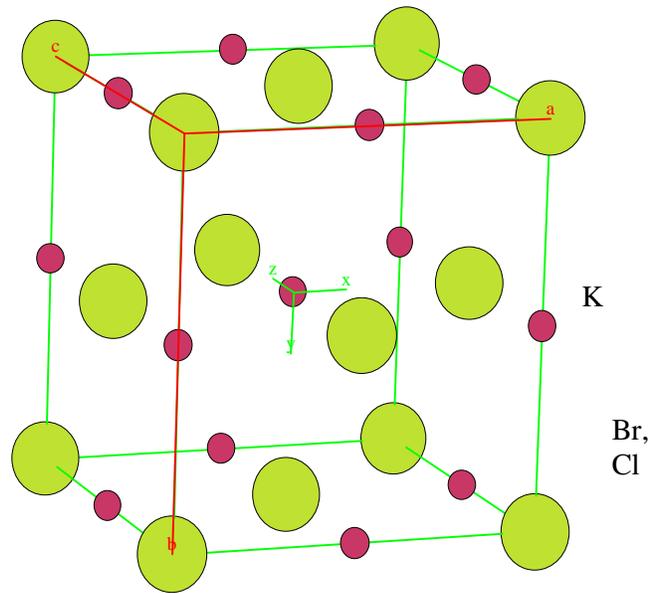


Fig. III-1-a: Structure cristalline des halogénures alcalins

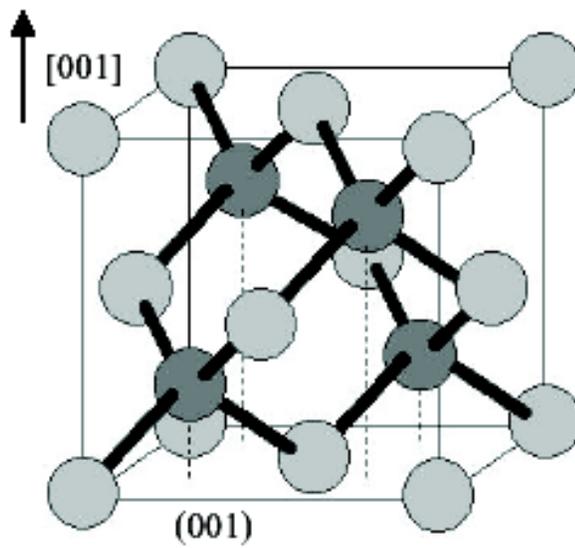


Fig.III-1-b : Structure cristalline du semi- conducteur GaAs

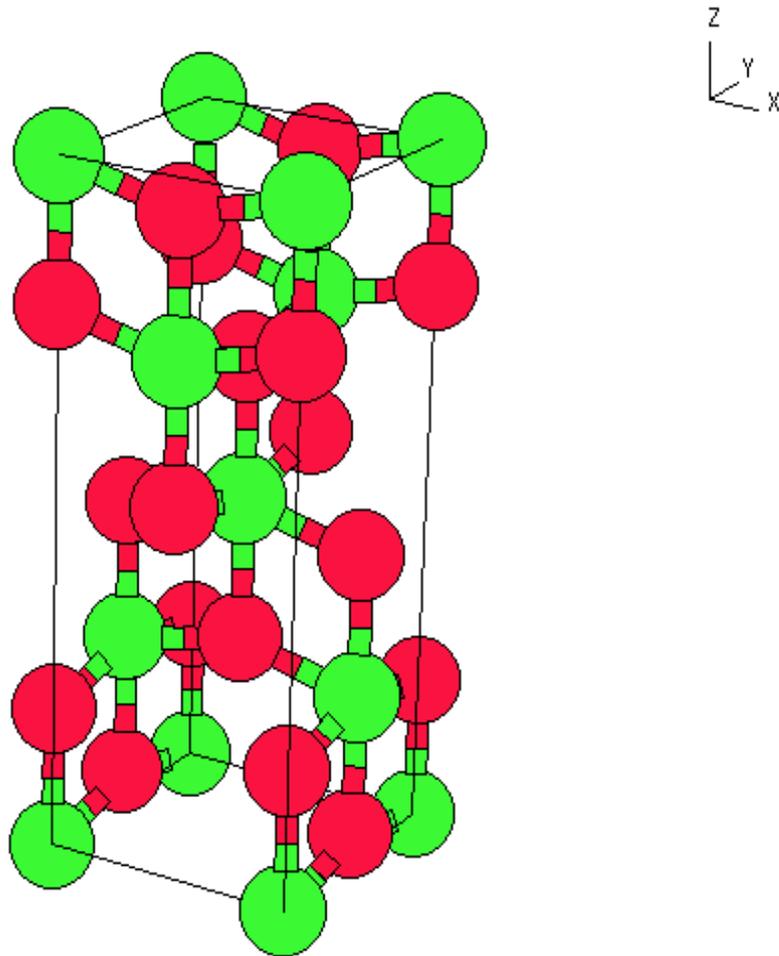


Fig. III-1-c: Structure cristalline du semiconducteur  $\text{TiO}_2$  (anatase) [55]

### III- 2- 3- Structure cristalline du semiconducteur $\text{TiO}_2$ :

Le semiconducteur  $\text{TiO}_2$  cristallise dans plusieurs structures, la poudre utilisée pour le dopage possède la structure de l'anatase qui est tétragonale, avec le groupe d'espace  $I4_1/amd$ , les atomes de Ti occupent le centre d'octaèdres dont les sommets sont occupés par les atomes d'oxygènes. (Figure III-1-c)

### III – 3 – SPECTRE DE DIFFRACTION DES RAYONS X D'UNE PASTILLE MONOCRISTALLINE DE KBr PURE

Le spectre présenté par la figure [III-2-a] a été réalisé à l'aide d'une pastille obtenue par clivage d'un monocristal de KBr pur.

Sur ce spectre on peut distinguer des pics intenses dont les angles de diffraction correspondent à  $2\theta = 26.95^\circ$ ,  $2\theta = 55.65^\circ$ , et  $2\theta = 88.96^\circ$ .

En comparant ce résultat avec les données rapportées sur la fiche ASTM relative au KBr (Tab.III-1) nous avons pu attribuer ces pics de diffraction à la réflexion (200) et ses harmoniques (400) et (600) du KBr cubique. Cette constatation permet de souligner le caractère monocristallin de la pastille de KBr étudiée.

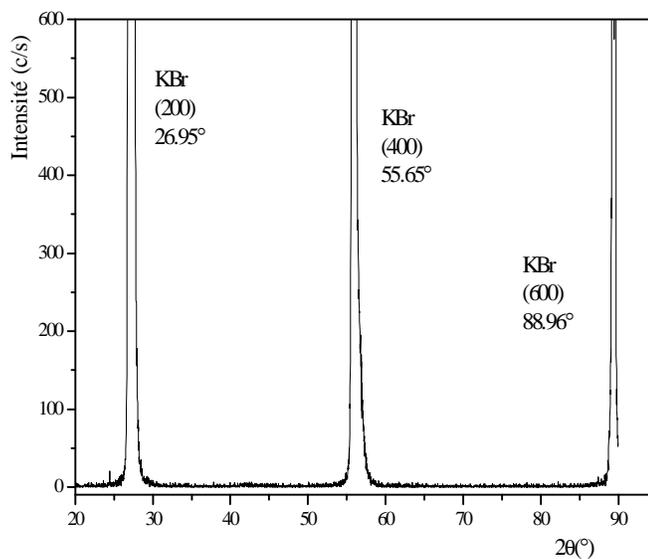


Fig III-2-a: Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KBr pure.

Tab.III-1: Fiche ASTM de KBr

36-1471		Wavelength= 1.54056			
KBr	$2\theta$	Int	h	k	l
Potassium Bromide	23.330	13	1	1	1
	26.983	100	2	0	0
	38.527	60	2	2	0
	45.522	8	3	1	1
Rad.: CuK $\alpha$ $\lambda$ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	47.682	21	2	2	2
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/cor.:	55.663	10	4	0	0
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 95 (1986)	61.135	2	3	3	1
	62.921	20	4	2	0
	69.735	12	4	2	2
	74.636	2	5	1	1
	82.621	2	4	4	0
Sys.: Cubic 3.G.: Fm3m (225)	87.336	1	5	3	1
a: 6.6005(2) b: c: A: C:	88.905	5	6	0	0
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: 4 mp:	95.144	4	6	2	0
Ref: Ibid.	99.971	<1	5	3	3
	101.428	3	6	2	2
	107.898	1	4	4	4
	112.899	1	7	1	1
	114.593	2	6	4	0
	121.693	3	6	4	2
	127.374	<1	7	3	1
	138.028	<1	8	0	0
	148.457	2	8	2	0
Color: Colorless					
Peak height intensity. The mean temperature of data collection was 25 C. The sample was obtained from Harshaw Chemical Co., Solon, OH, USA. CAS #: 7758-02-3. See 4-351, Swanson, Tolge (3). $\alpha(l_{phs}) = \pm 0.02$ . There is a high pressure form at about 22 kbar. [Weir, Piermarini (2)]. The structure was determined by Oit (1). Tungsten used as an internal stand. PSC: cFB. Mwt: 119.00. Volume[CD]: 287.56.					

### III – 4 – SPECTRE DE DIFFRACTION DES RAYONS X D'UNE PASTILLE MONOCRISTALLINE DE KCl PURE

La figure III-2-b donne le spectre de diffraction des rayons X obtenu à partir d'une pastille monocristalline de KCl pure. Ce spectre permet de constater la présence de pics intenses situés à  $2\theta = 28.32^\circ$  et à  $2\theta = 58.69^\circ$ . Ces pics correspondent d'après les données de la fiche ASTM du KCl cubique (Tab.III-2) à la réflexion (200) et son harmonique (400)

Ce résultat montre bien qu'on ait réussi l'élaboration des monocristaux de KBr et KCl. par la voie du tirage selon le principe de la méthode de Czochralski.

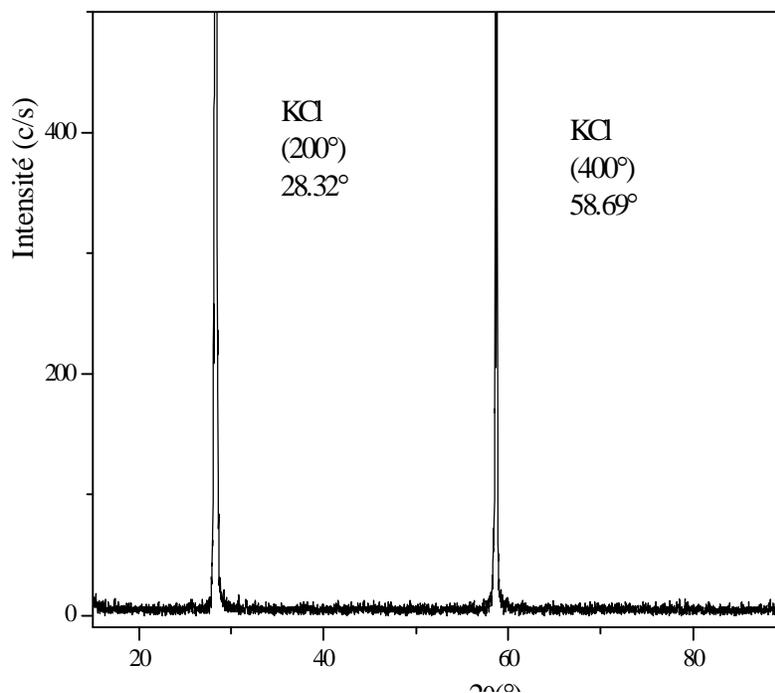


Fig. III-2-b: Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KCl pure

Tab. III-2 : Fiche ASTM de KCl

41-1476		Wavelength= 1.54056				
<b>KCl</b>		2θ	Int	h	k	l
<b>Potassium Chloride</b>		24.482	1	1	1	1
		28.345	100	2	0	0
		40.507	37	2	2	0
Sylvite, syn		47.909	<1	3	1	1
		50.169	10	2	2	2
Rad: CuKα1 λ: 1.54056 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.		58.640	5	4	0	0
Cut off: 15.0 Int: Diffract. I/leor:		66.381	9	4	2	0
Ref: Welton, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid. (1989)		73.733	5	4	2	2
		87.678	1	4	4	0
		94.555	2	6	0	0
		101.484	2	6	2	0
Sys: Cubic S.G: Fm3m (225)		108.604	1	6	2	2
a: 6.2917(3) b: c: A: C:		116.040	<1	4	4	4
α: β: γ: Z: 4 mp: 790		123.974	1	6	4	0
Ref: Copper, M., Rouse, K., Acta Crystallogr., Sec. A, 29, 514 (1973)		132.733	1	6	4	2
Dx: 1.986 Dm: 1.990 SS/FOM: $\Gamma_{15} = 88(.0086, .20)$						
α: mp: 1.4904 γ: Sign: 2V:						
Ref: Winchell, A., Winchell, H., Microscopic Character of Artificial Inorg. Solid Sub., 15 (1964)						
Color: White						
Peak height intensity. Sample from Mallinckrodt. Lot analysis showed sample as 99.9+% pure. Sample recrystallized from 50/50 ethanol water solvent system and heated at 600 C for 72 hours. α(1 obs) = ±0.07. Halite group, halite subgroup.						
Silicon used as an internal stand. PSC: cfb. To replace 4-587 and validated by calculated patterns 28-920 and 36-921.						
Mwt: 74.55. Volume[CD]: 249.06.						

### III- 5 - SPECTRE DE DIFFRACTION DES RAYONS X DE LA POUDRE DES CRISTALLITES DE GaAs

Le spectre de diffraction des rayons X de la poudre des cristallites de GaAs utilisée pour le dopage des matrices cristallines de KBr et KCl. ( Fig. III-3-a ) met en évidence des pics dont l'intensité et les angles de diffraction permettent de déduire que la poudre utilisée possède une maille cubique de paramètre  $a=5.653\text{\AA}$  et une symétrie du groupe d'espace F4-3m (Tab. III-3)

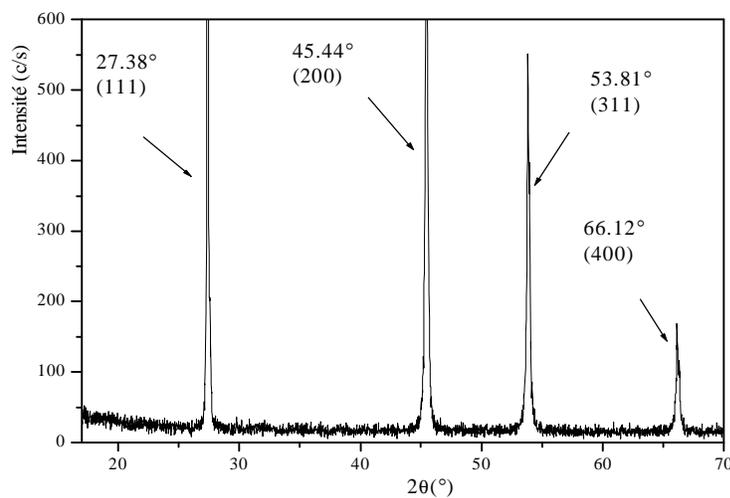


Fig. III- 3-a: Spectre de diffraction des rayons X de la poudre des cristallites de GaAs

Tab. III-3: Fiche ASTM de GaAs

32-0389					Wavelength = 1.54056				
GaAs					2 $\theta$	Int	h	k	l
Gallium Arsenide					27.309	100	1	1	1
					31.646	1	2	0	0
					45.348	50	2	2	0
					53.729	38	3	1	1
Rad: CuK $\alpha$ $\lambda$ : 1.54056 Filter: Ni Beta d-sp:					56.330	<1	2	2	2
Cut off: Int.: Diffract. I/Cor:					66.037	8	4	0	0
Ref: Gong, P., Polytechnic Inst. of Brooklyn, NY, USA, ICDD					72.855	10	3	3	1
Grant-in-Aid. (1981)					75.071	<1	4	2	0
					83.747	9	4	2	2
					90.131	6	5	1	1
Sys: Cubic S.G.: F $\bar{4}3m$ (216)					100.841	5	4	4	0
a: 5.6538 b: c: A: C:					107.444	5	5	3	1
$\alpha$ $\beta$ $\gamma$ Z: 4 mp:					119.018	3	6	2	0
Ref: Ibid.					126.605	2	5	3	3
					141.419	1	4	4	4
Dx: 5.316 Dm: 5.310 SS/POM: F $_{15}$ = 85(.0103, 17)									
Color: Dark gray									
Validated by calculated pattern. S Zn type. Silicon used as an internal stand. PSC: cFB. To replace 14-450 and 29-615. Mwt: 144.64. Volume[CD]: 180.73.									

### III – 6- SPECTRE DE DIFFRACTION DES RAYONS X DE LA POUDRE DES CRISTALLITES DE TiO<sub>2</sub>

La figure III-3-b représente le spectre de diffraction des rayons X de la poudre des cristallites de TiO<sub>2</sub> utilisée pour le dopage des matrices cristallines de KBr et de KCl. L'analyse de ce spectre nous révèle que les cristallites de TiO<sub>2</sub> possède la structure du composé Anatase dont la symétrie est celle groupe spatial tetragonal 4<sub>1</sub>/amd vu les données rapportées sur la fiche ASTM du composé Anatase (tab III-4)

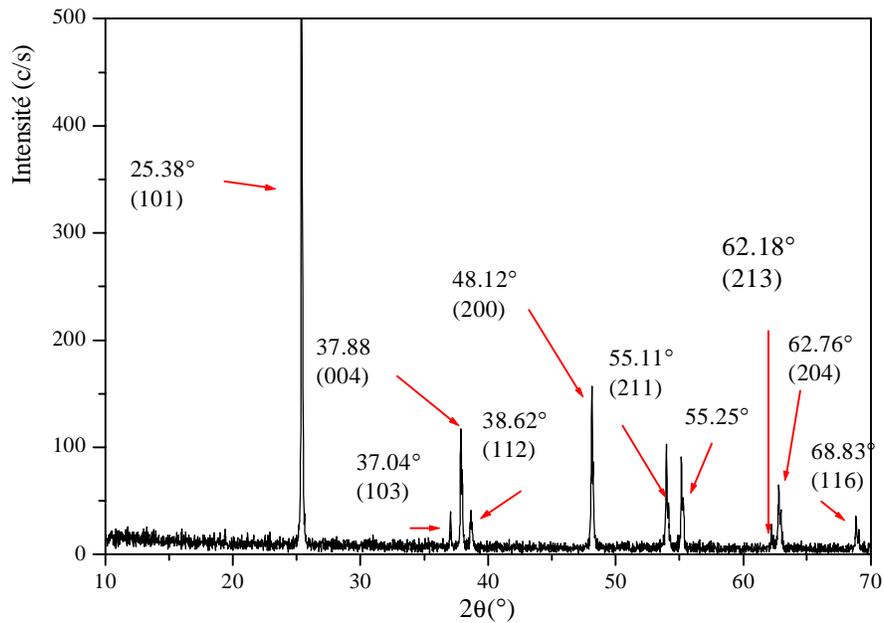


Fig. III-3-b: Spectre de diffraction des rayons X de la poudre des cristallites de TiO<sub>2</sub>

Tab. III-4 : Fiche ASTM de TiO<sub>2</sub> (anatase)

21-1272		Wavelength= 1.54056									
TiO <sub>2</sub>		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Titanium Oxide		25.281	100	1	0	1	118.434	4	2	1	9
		36.946	10	1	0	3	120.099	2	2	2	8
		37.80	20	0	0	4	121.720	<2	4	1	3
Anatase, syn		38.575	10	1	1	2	122.331	2	4	0	4
Rad.: α		48.049	35	2	0	0	131.029	2	4	2	0
Filter:		53.890	20	1	0	5	135.991	<2	3	2	7
d-sp:		55.060	20	2	1	1	137.384	4	4	1	5
Cut off: Int.: 1/leor.: 3.3		62.119	4	2	1	3	143.879	2	3	0	9
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 92 (1969)		62.688	14	2	0	4	150.028	4	4	2	4
		68.760	6	1	1	6	152.622	2	0	0	12
		70.309	6	2	2	0					
Sys: Tetragonal		74.029	<2	1	0	7					
S.G: I4 <sub>1</sub> /amd (141)		75.029	10	2	1	5					
a: 3.7852	b:	76.017	4	3	0	1					
c: 9.5139	A:	80.725	<2	0	0	8					
α:	β:	82.138	2	3	0	3					
γ:	Z: 4	82.659	6	2	2	4					
mp:		83.147	4	3	1	2					
Ref: Ibid.		93.217	2	2	1	7					
		94.178	4	3	0	5					
Dx: 3.893	Dm:	95.139	4	3	2	1					
	SS/FOM: F <sub>30</sub> = 74(.0116 . 35)	98.315	2	1	0	9					
Color: Colorless		99.501	2	2	0	8					
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, NJ, USA. Anatase and another polymorph, brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ. Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. 02 Ti type. PSC: U12. Validated by calculated pattern. Mwt: 79.90. Volume[CD]: 136.31.		101.218	2	3	2	3					
		107.444	4	3	1	6					
		108.959	4	4	0	0					
		112.836	<2	3	0	7					
		113.857	2	3	2	5					
		114.904	2	4	1	1					

### **III – 7 - SPECTRE DE DIFFRACTION DES RAYONS X D'UNE PASTILLE MONOCRISTALLINE DE KBr DOPEE PAR LES CRISTALLITES DE GaAs**

La figure (III-4-a<sub>1</sub>) représente le spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites du semiconducteur GaAs.

Sur ce spectre on remarque la présence des pics situés à ( $26.93^\circ$  et à  $55.64^\circ$ ) relatifs à la réflexion (200) et son harmonique (400) de KBr cubique, ces pics assez intenses soulignent le caractère monocristallin de la matrice KBr.

On remarque aussi la présence d'un pic additif à  $2\theta = 27.34^\circ$  de faible intensité, ce dernier est attribué à la réflexion (111) des cristallites du semiconducteur de dopage GaAs (fig. III-4-a<sub>2</sub>).

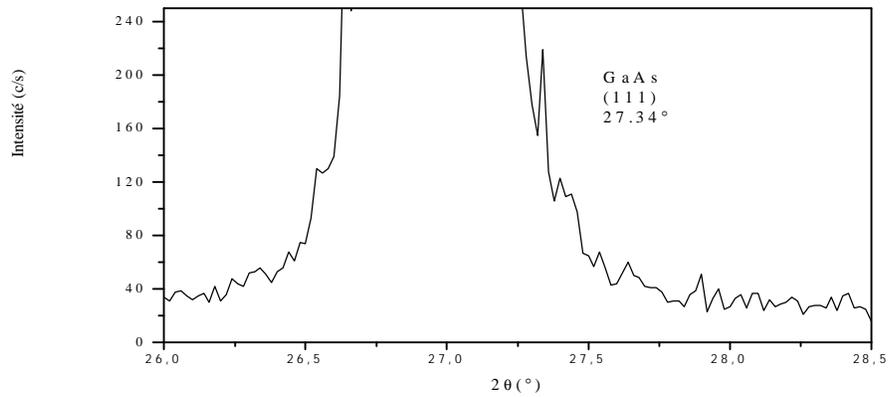
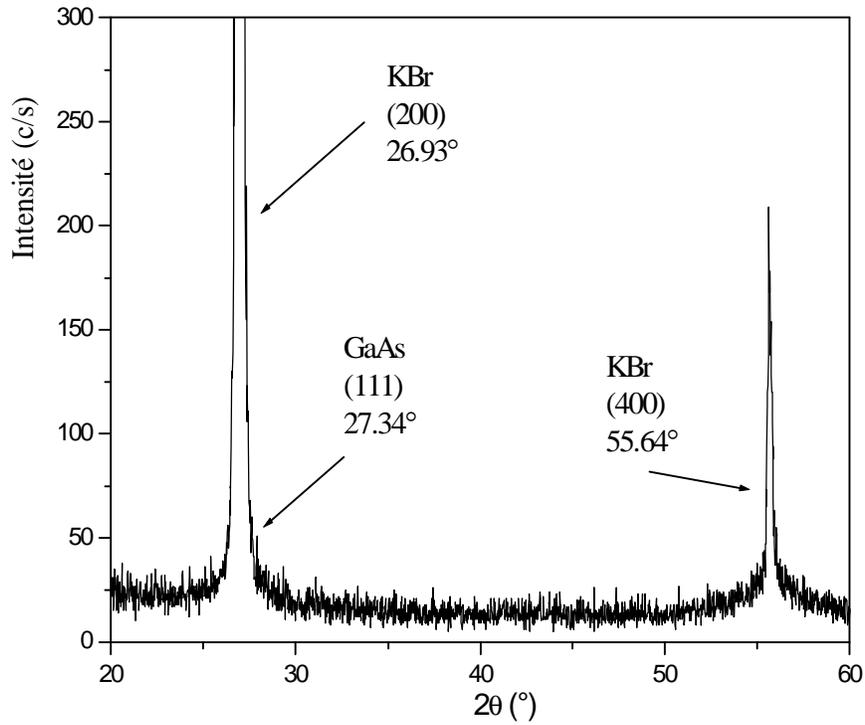


Fig. III-4-a<sub>1</sub> et III-4-a<sub>2</sub>: Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline

de KBr dopée par les cristallites du semi-conducteur GaAs

a<sub>1</sub>- domaine angulaire 20 - 60 °

a<sub>2</sub>.domaine angulaire 26 – 28.5 °

### III – 8 - SPECTRE DE DIFFRACTION DES RAYONS X D'UNE PASTILLE MONOCRISTALLINE DE KCl DOPEE PAR LES CRISTALLITES DE GaAs

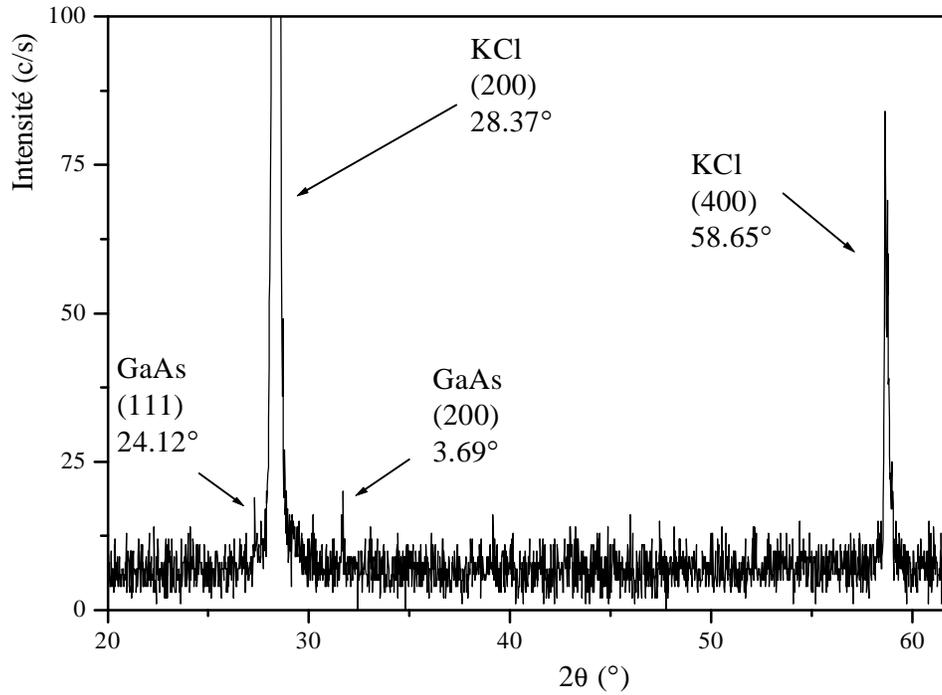


Fig. III- 4- b: Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KCl dopée par les cristallites du semi-conducteur GaAs

La figure (III-4-b) représente le spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KCl dopée par les cristallites du semiconducteur GaAs.

Sur ce spectre on remarque la présence des pics situés à ( $28.37^\circ$  et à  $58.65^\circ$ ) relatifs aux réflexions (200) et son harmonique (400) de KCl cubique, ces pics assez intenses soulignent le caractère monocristallin de la matrice KCl.

On remarque aussi la présence de pics additifs à  $2\theta = 27.11^\circ$  et  $2\theta = 31.69^\circ$  de faibles intensités, ces derniers sont attribués aux réflexions (111) et (200) des cristallites du semiconducteur de dopage GaAs.

### III-9- SPECTRE DE DIFFRACTION DES RAYONS X D'UNE PASTILLE MONOCRISTALLINE DE KBR DOPEE PAR LES CRISTALLITES DE $TiO_2$

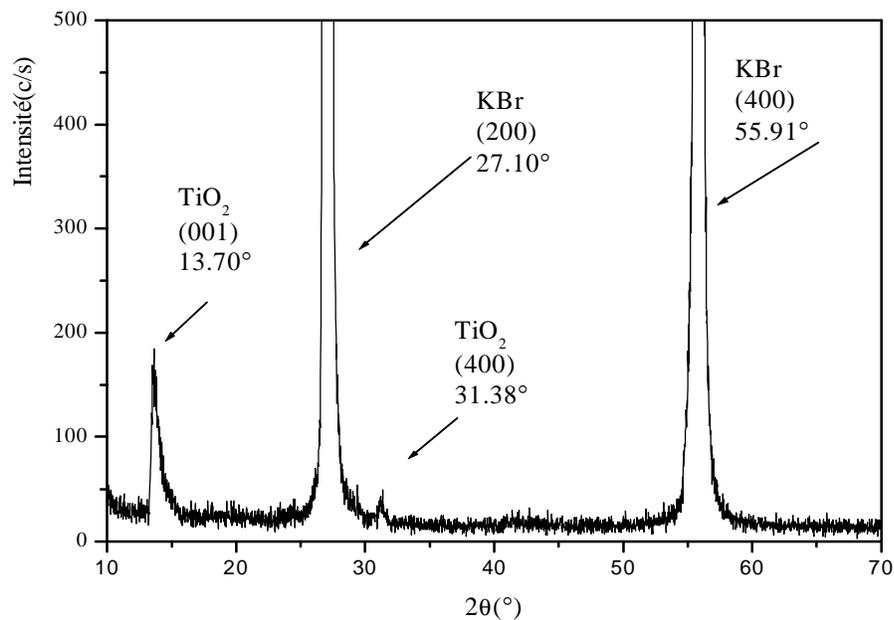


Fig. III- 5- a : Spectre de diffraction X d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de  $TiO_2$

La figure [III-5-a] représente le spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KBr dopées par les cristallites du semiconducteur  $TiO_2$ .

Sur ce spectre, il a apparition des pics situés à  $2\theta = 27.10^\circ$  et à  $2\theta = 55.91^\circ$ , spécifiques aux réflexions (200) et son harmonique (400) du KBr.

On remarque aussi la présence de deux autres pics d'intensité relativement faible situés à  $13.70^\circ$  et  $31.38^\circ$  qui sont le signe de présence du semiconducteur  $\text{TiO}_2$  dans sa phase *b*, d'après la fiche ASTM représentée par le tableau (III-5).

La présence des pics spécifiques au KBr avec leurs intensités confirme son caractère monocristallin, et l'inclusion du semiconducteur s'est présentée par des pics spécifiques au  $\text{TiO}_2$ .

Ce changement de phase de structure entre les cristallites dispersées dans la matrice de KBr et les cristallites de dopage est dû probablement à la haute température d'élaboration des cristaux.

### III- 10- SPECTRE DE DIFFRACTION DES RAYONS X D'UNE PASTILLE MONOCRISTALLINE DE KCL DOPEES PAR LES CRISTALLITES DE $\text{TiO}_2$

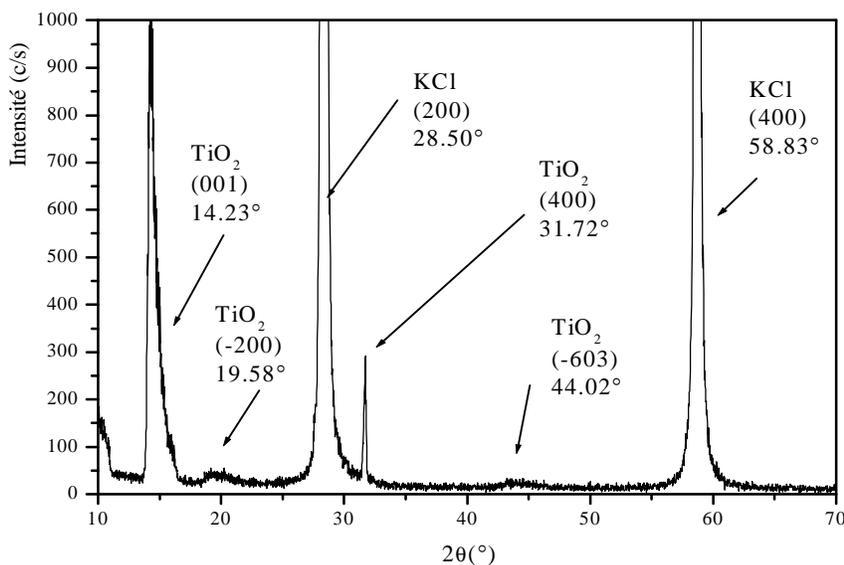


Fig. III-5-b : Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KCl dopée par le semiconducteur  $\text{TiO}_2$

Le spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KCl dopée par des cristallites de tio2 est représenté sur la figure [III- 5- b]

On remarque l'apparition de deux pics très intenses situés à 28.50, et à 58.83 °qui sont des harmoniques, spécifiques aux familles de plans (200) et (400) du KCl. Et d'autres pics situés à 14.23°, 19.53°, 31.72°, 44.02°. Ces derniers caractérisent les familles de plans (001), (-2.0.1), (4.0.0) et (-6.0.1) de la phase *b*-TiO<sub>2</sub> (tab. III- 5)

Tab III- 5: Fiche ASTM de la phase *b*-TiO<sub>2</sub>

46-1238					Wavelength= 1.54060					R				
<b><i>b</i>-TiO<sub>2</sub></b>					2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
<b>Titanium Oxide</b>					14.188	661	0	0	1	48.687	175	4	0	2
Ref: Cukal, k: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated					15.108	561	2	0	0	49.455	5	3	1	3
Cut off: 17.7 Int.: Calculated 1/Cor.: 1.650					17.442	98	2	0	1	50.799	48	2	0	3
Ref: Kaduk, J., Chen, Y.-M., Amoco Corporation, Naperville, IL, USA, Private Communication, (1995)					23.788	155	2	0	1	50.799	48	0	2	1
Syn: Monoclinic S.G.: C2/m (12)					24.931	999*	1	1	0	51.152	25	2	2	0
a: 12.2077(7) b: 3.7400(5) c: 6.5356(3) A: 3.2564 C: 1.7432					27.618	10	1	1	1	51.957	6	2	2	1
alpha: 107.360(70) gamma: 2.8 mp					28.116	49	2	0	2	52.912	117	1	1	3
Ref: Marchand, R., Brohan, L., Tournoux, M., Mater. Res. Bull., 15, 1129 (1980)					28.500	499	0	0	2	53.392	27	6	0	1
Dx: 3.718 Dm: 3.720 SS/FOM: F30 - 1000 (0000 - 34)					29.702	303	4	0	1	54.114	97	6	0	3
Color: White					29.938	217	1	1	1	54.741	16	2	2	1
Peak height intensity: Rietveld method. Synthetic analog of the unnamed mineral Ti O2. 30-88. R-factor: 0.101					30.668	67	4	0	0	55.344	10	5	1	3
Coordinates reported by Rietveld yield unreasonable distances and angles. Structure derived from that of Al Nb O4.					33.187	213	3	1	0	56.294	6	2	0	4
C.D. Cell: a=12.005, b=3.749, c=6.535, beta=103.84					33.320	253	3	1	1	57.038	33	2	2	2
a/b=3.2024, c/b=1.7432, S.G.=C2/m(12). Unit cell data determined by Rietveld or profile fit analysis. PSC, mC24.					35.306	50	4	0	2	57.302	72	0	2	2
Mwt: 79.90 Volume[CD]: 285.45					36.458	45	1	1	2	57.938	62	4	2	1
					36.458	45	2	0	2	58.130	101	4	0	4
					37.753	27	4	0	1	58.336	165	7	1	1
					39.000	118	3	1	1	58.509	96	4	2	0
					39.346	58	1	1	2	59.207	8	0	0	4
					40.065	27	1	1	2	59.602	4	7	1	2
					41.499	2	2	0	3	60.841	49	7	1	0
					43.492	191	0	0	3	61.426	25	4	2	2
					44.198	223	6	0	1	61.683	168	3	1	3
					45.369	16	4	0	3	62.052	34	4	0	3
					45.811	4	5	1	0	62.241	89	3	1	4
					46.740	22	5	0	0	62.759	8	1	1	4
					47.138	12	6	0	2	63.071	15	4	2	1
					47.743	6	5	1	2	63.490	16	6	0	2
					48.530	262	0	2	0	63.861	11	8	0	0

2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
44.162	26	6	0	4	83.973	10	2	0	5	101.419	5	5	3	2	118.651	9	9	3	3
45.334	36	7	1	3	84.168	13	3	3	1	101.589	21	3	3	3	118.848	9	4	4	1
45.720	21	2	2	3	84.388	15	3	3	2	102.110	16	5	3	4	119.162	15	10	2	5
46.181	1	5	1	4	84.644	24	1	1	5	102.110	16	10	2	0	119.649	10	0	0	7
47.189	64	0	2	3	84.644	24	6	2	4	102.581	7	1	3	4	120.670	1	12	2	1
47.945	69	6	2	1	84.850	12	1	3	2	103.461	2	2	2	5	121.389	3	1	1	7
48.607	6	4	2	3	85.972	2	8	1	4	104.465	3	1	1	6	121.925	7	10	2	2
49.663	8	6	2	0	86.233	7	7	1	5	104.964	9	7	3	3	122.345	5	4	4	2
49.974	5	6	2	2	86.489	4	2	2	4	105.883	8	7	1	4	122.893	12	13	1	4
50.604	1	8	0	1	86.420	2	10	0	4	106.205	6	12	0	4	124.086	5	4	4	1
51.192	1	4	2	2	88.769	1	5	3	0	106.205	6	11	1	1	124.086	5	14	0	2
52.867	10	2	2	3	90.236	6	4	0	6	106.680	3	7	3	1	125.454	3	1	3	5
73.959	2	5	1	3	90.804	2	1	3	3	107.204	1	1	3	4	126.002	2	2	2	6
74.216	11	7	1	4	91.097	1	3	3	2	108.071	3	10	2	4	126.621	2	12	2	0
74.651	5	9	1	1	92.098	3	6	0	4	109.276	4	9	1	3	126.621	2	11	1	6
74.677	9	9	1	2	92.853	6	11	1	2	109.993	7	4	2	5	127.40	3	14	0	1
75.015	14	6	2	1	93.311	4	5	3	1	110.554	10	0	4	0					
75.617	27	6	2	3	93.556	6	6	0	6	111.059	5	8	0	4					
76.267	11	0	0	5	93.800	4	8	0	3	111.205	4	1	0	7					
76.626	31	3	1	4	94.157	15	1	3	3	111.641	5	11	1	5					
76.638	31	1	3	0	94.925	8	3	1	6	111.986	3	6	2	4					
76.774	56	7	1	2	95.158	11	9	1	2	112.433	4	0	4	1					
77.264	8	3	1	5	95.596	6	11	1	3	112.709	2	2	4	0					
77.458	9	2	2	4	95.586	6	4	0	5	113.155	2	2	0	7					
77.658	9	6	0	5	95.780	10	6	2	5	113.565	0	6	2	6					
77.848	5	1	3	1	96.245	5	5	1	6	113.799	4	7	3	4					
78.021	15	9	1	0	96.695	5	9	1	5	113.966	5	12	0	1					
78.536	10	10	0	2	96.985	6	4	2	4	114.258	3	9	3	1					
78.692	10	9	1	3	96.985	6	6	2	5	114.497	2	9	3	2					
79.035	37	4	2	4	97.992	9	10	2	2	115.492	12	13	1	2					
79.745	2	5	1	5	98.172	4	11	1	0	115.890	21	3	1	6					
79.970	4	0	2	4	98.336	7	10	2	1	116.168	8	10	0	3					
80.789	11	3	3	0	98.663	22	10	0	5	116.337	15	3	3	4					
80.789	11	3	3	1	98.663	22	7	3	1	116.535	16	7	3	2					
81.359	1	8	2	1	99.923	1	12	0	1	116.947	19	3	1	7					
81.740	4	10	0	3	100.086	2	8	2	2	117.746	10	13	1	1					
82.145	1	8	2	2	100.515	1	12	0	3	117.907	8	9	3	0					
82.478	13	4	2	3	100.854	8	7	3	0	118.236	14	4	0	6					
82.769	12	10	0	0	101.013	6	10	0	2	118.236	14	0	4	2					
83.264	19	4	0	2	101.192	9	16	0	1	118.551	9	11	1	2					

### III- 11- CONCLUSION

Cette caractérisation par diffraction des rayons X nous permet de déduire l'incorporation des cristallites des semiconducteurs de dopage GaAs et TiO<sub>2</sub> dans les matrices cristallines de KBr et KCl.

Malgré le dopage, les matrices cristallines KBr et KCl n'ont pas été détériorées et ont conservé leur caractère monocristallin.

La faible intensité des pics de diffraction relative aux cristallites des semiconducteurs de dopage GaAs et TiO<sub>2</sub> nous renseigne sur leur faible concentration dans les matrices KBr et KCl.

Le décalage observé pour les angles de diffraction des réflexions relatives aux matrices cristallines KBr et KCl, est probablement dû aux déformations causées par l'inclusion des cristallites du dopage.

Le décalage observé pour les pics de diffraction relatif aux cristallites de GaAs et TiO<sub>2</sub> est dû à la contraction des paramètres de mailles induite par leur très faible taille.

Pour les cristallites de semiconducteur de dopage TiO<sub>2</sub> un changement de structure a été observé vue les hautes températures dans lesquelles sont élaborés les échantillons.

## **CHAPITRE IV**

**CARACTERISATION OPTIQUE  
DES MATRICES CRISTALLINES  
KBr ET KCl DOPEES PAR LES NANOCRISTAUX  
DES SEMI-CONDUCTEURS GaAs ET TiO<sub>2</sub>**

## IV - 1- CARACTERISATION PAR ABSORPTION OPTIQUE

### IV – 1 – 1 -Introduction

Plusieurs techniques permettent d'effectuer une étude des propriétés optiques des matériaux sous forme de cristaux massifs, de couches minces ou de cristallites nanométriques. Le principe général consiste à exciter le matériau soit optiquement soit électriquement et par la suite enregistrer la réponse à cette excitation.

Le principe de l'absorption optique est de comparer l'intensité lumineuse de deux faisceaux qui traversent l'échantillon à analyser pour le premier et l'échantillon de référence pour le deuxième. Cette technique permet de déterminer les bandes d'absorption optique et met en évidence les zones de résonances excitoniques dues aux transitions excitoniques. Dans le cas des matériaux nanocristallins, elle permet aussi d'estimer la taille des cristallites.

Les mesures d'absorption optique effectuées sur les échantillons étudiés ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre du type Shimadzu UV 3101 PC dont le principe est illustré sur la figure IV-1 et dont la gamme spectrale s'étend de 190 à 3200 nm

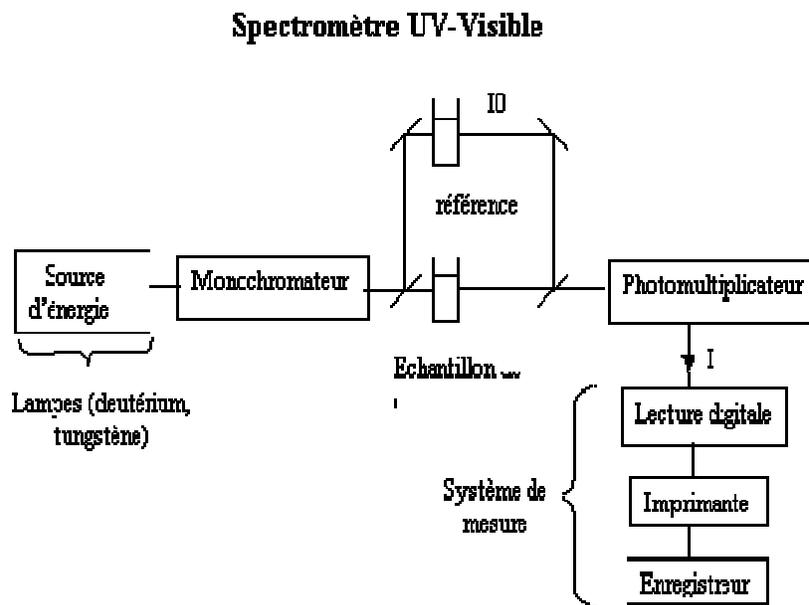


Fig. IV-1: Schéma du principe du spectrophotomètre UV-visible [56]

## IV -2 - CARACTERISATION PAR ABSORPTION OPTIQUE DE LA MATRICE CRISTALLINE DE KBr PURE ET DOPEE

### IV -2 - 1 - Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr pure

Le spectre de la figure. IV-2 montre qu'une pastille monocristalline de KBr ne présente pratiquement aucune absorption dans le domaine spectral 600 nm à 250 nm. Néanmoins, on constate une légère absorption constante et monotone due aux défauts de structure comme les dislocations et les lacunes. Ces défauts peuvent être formés lors de la croissance des monocristaux de KBr. Au-dessous de 210nm (domaine ultraviolet), on constate une absorption très importante qui fait apparaître un bord d'absorption abrupte.

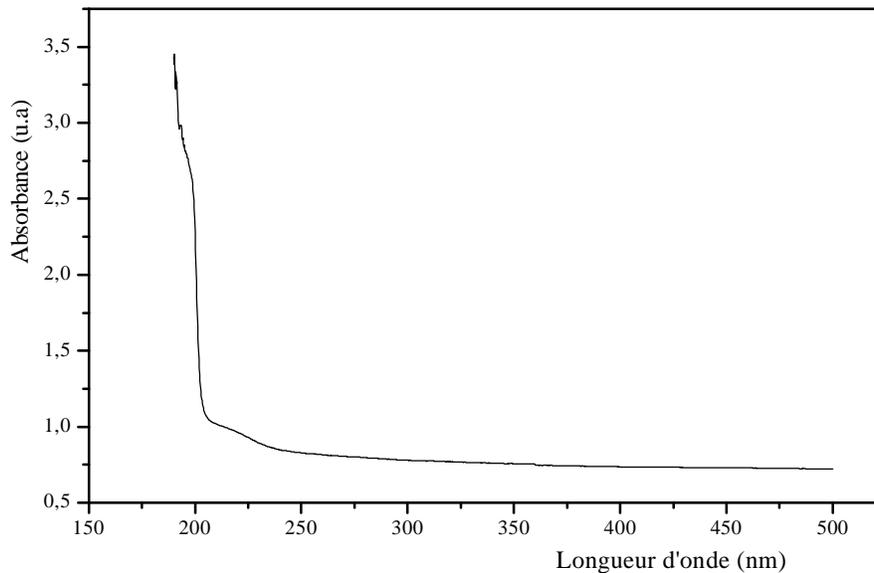


Fig. IV- 2: Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr pure

Pour comparer le gap de notre échantillon à celui donné dans la littérature pour le KBr nous avons utilisé la méthode de la seconde dérivée de l'absorption optique (Fig. IV- 3). Il est de 6.20 eV et est en accord avec les données de la littérature [54] si on tient compte des défauts de structure.

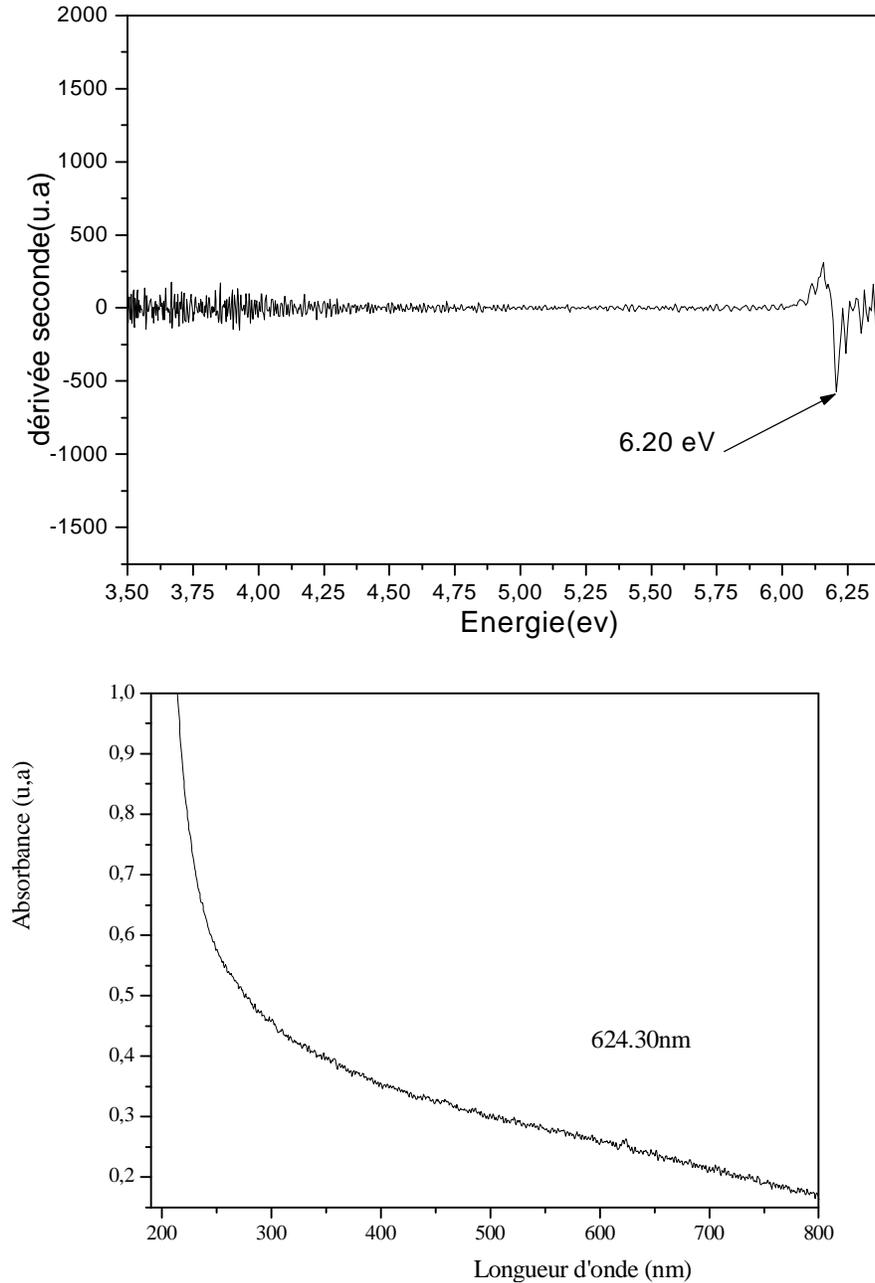


Fig. IV- 3-a: Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de GaAs

## IV- 2 - 2- Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites GaAs

Le spectre d'absorption d'une pastille monocristalline de KBr dans laquelle sont dispersées les cristallites de GaAs est présenté sur la figure IV. 3-a.

On peut remarquer le décalage du bord d'absorption vers les grandes longueurs d'onde par rapport à celui de KBr ainsi que l'apparition d'un pic d'absorption situé à 624.30 nm. Ce dernier correspond à une transition excitonique. Ces différences dans le spectre d'absorption de KBr dopé par rapport à celui du KBr pur nous informent sur la présence des cristallites de GaAs dans la matrice cristalline de KBr et confirment les résultats de la diffraction des rayons X.

La nouvelle position du bord d'absorption est due aux cristallites du semi-conducteur de dopage GaAs, mais elle diffère de celle de GaAs massif vu la faible taille des cristallites.

La détermination du gap optique des cristallites de GaAs par la méthode de la seconde dérivé (Fig. IV-3-c) a donnée une valeur de 1.98 eV qui est supérieure à celle du cristal massif de GaAs ( $E_g=1.43$  eV) [57]. Cette augmentation de l'énergie du gap ( $\Delta E_g(\text{GaAs}) = 0.50$  eV ) est due à la très faible taille des cristallites qui a induit un phénomène de confinement quantique et augmente le gap du semi-conducteur..

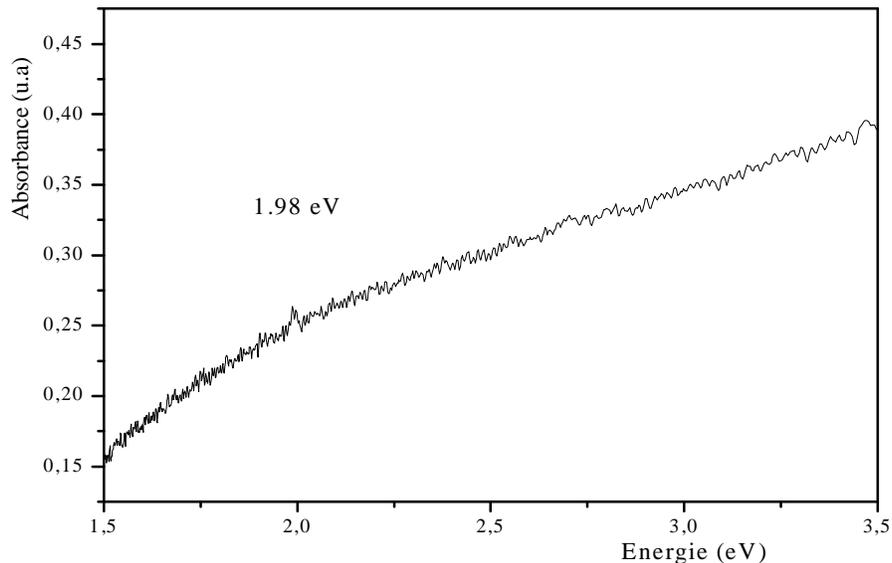


Fig. IV-3- b: Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de GaAs en fonction de l'énergie

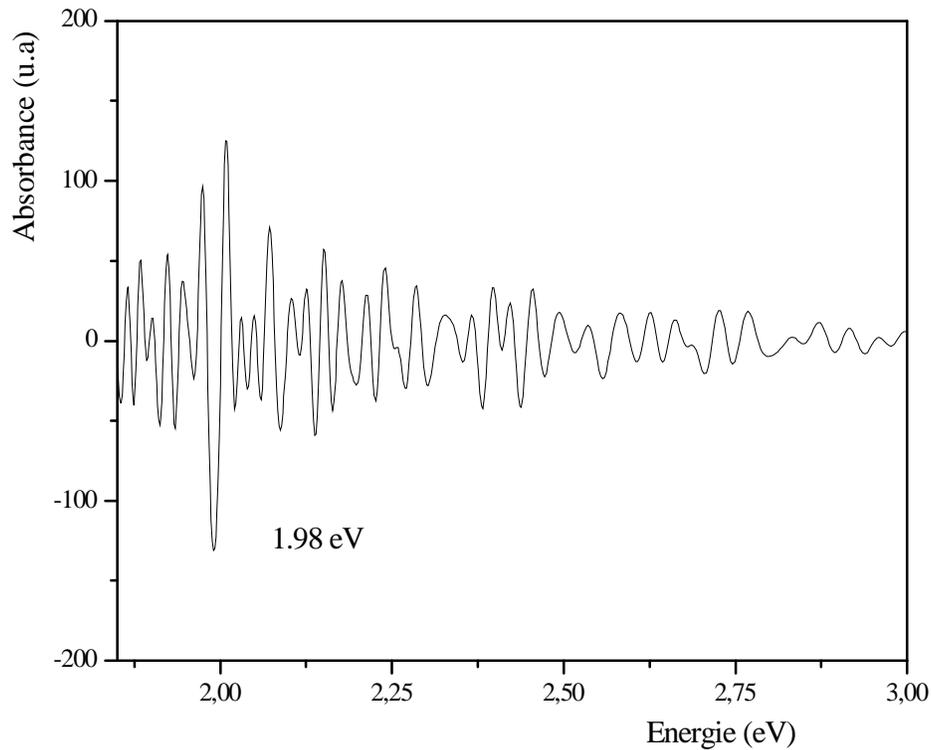


Fig. IV-3- c: Le gap optique des cristallites de GaAs (dans KBr) déterminé par la méthode de la seconde dérivée.

### IV-2 -3-Spectre d'absorption optique d'une pastille

#### monocristalline de KBr dopée par les cristallites $\text{TiO}_2$

Le spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de  $\text{TiO}_2$ , enregistré à température ambiante est donné par la figure IV-4-a. Sur ce spectre on peut constater la présence d'un pic situé à 311 nm, soit 3,98 eV. Ce pic est probablement le résultat d'une zone de résonance excitonique. Un deuxième pic à 255 nm de moindre intensité est probablement dû à la présence des centres colorés rencontrés souvent dans les halogénures alcalins [58]. La détermination du gap optique des cristallites du semi-conducteur  $\text{TiO}_2$ , dispersées dans la matrice cristalline de KBr, par la méthode de la dérivée seconde (fig. IV-4-c) à donne une valeur de 3,78 eV, ce dernier est décalé vers les petites énergies par rapport à celui de la matrice KBr et vers les grandes énergies par rapport au gap

du  $\text{TiO}_2$  massif ( $\Delta E_g(\text{TiO}_2) = 0.58 \text{ eV}$ ). Cette augmentation de l'énergie du gap du semi-conducteur est due au confinement quantique induit par la très faible taille des cristallites. L'allure du spectre d'absorption confirme les résultats de la diffraction des rayons concernant l'incorporation des cristallites du semiconducteur de dopage  $\text{TiO}_2$  lors de la croissance du monocristal de KBr.

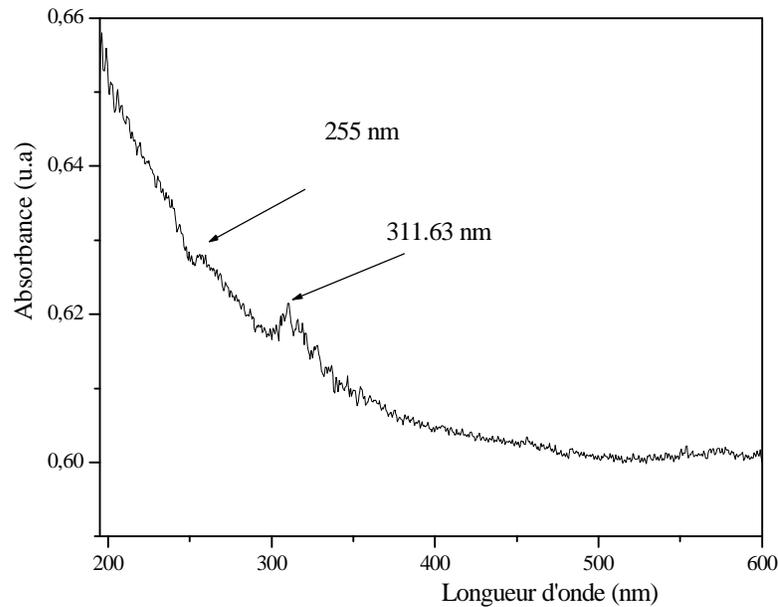


Fig. IV-4- a: Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de  $\text{TiO}_2$

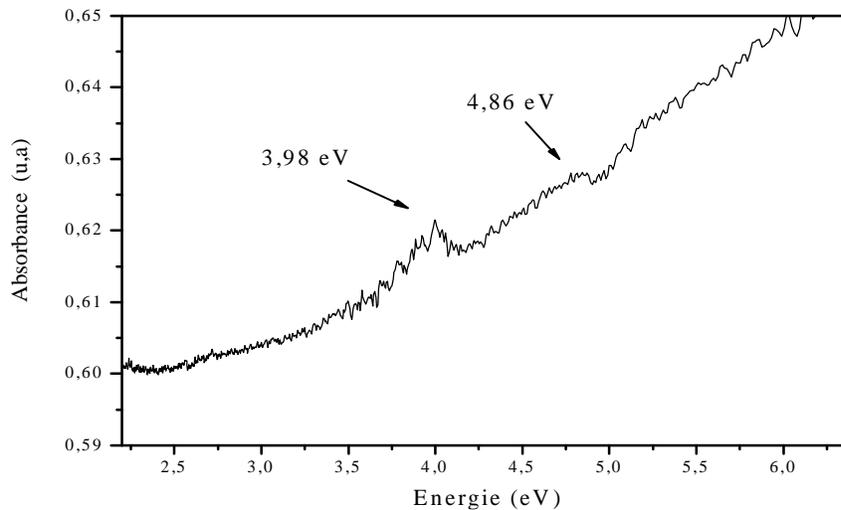


Fig. IV- 4- b: Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de  $\text{TiO}_2$  (en fonction de l'énergie)

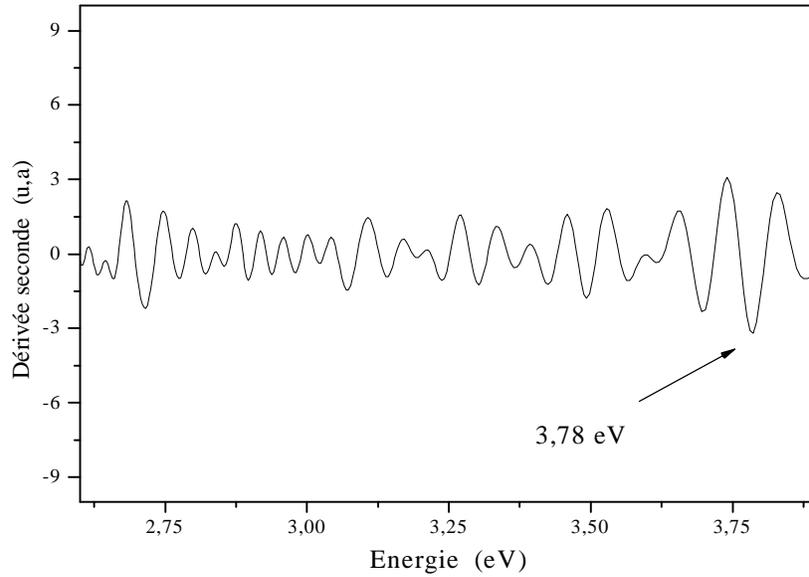


Fig. IV- 4- c: Le gap optique des cristallites de  $\text{TiO}_2$  (dans KBr) déterminé par la méthode de la seconde dérivée .

### IV -3 - CARACTERISATION PAR ABSORPTION OPTIQUE DE LA MATRICE CRISTALLINE DE KCl PURE ET DOPEE

#### IV -3 – 1 --Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl pure

La figure IV- 5- a représente le spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl pure.

On remarque une légère absorption constante entre 600 nm et 220 nm due à la présence de quelques défauts de structures et d'impuretés, puis l'absorption augmente de manière importante pour les longueurs d'onde inférieures à 220nm et donc on observe un bord d'absorption abrupte.

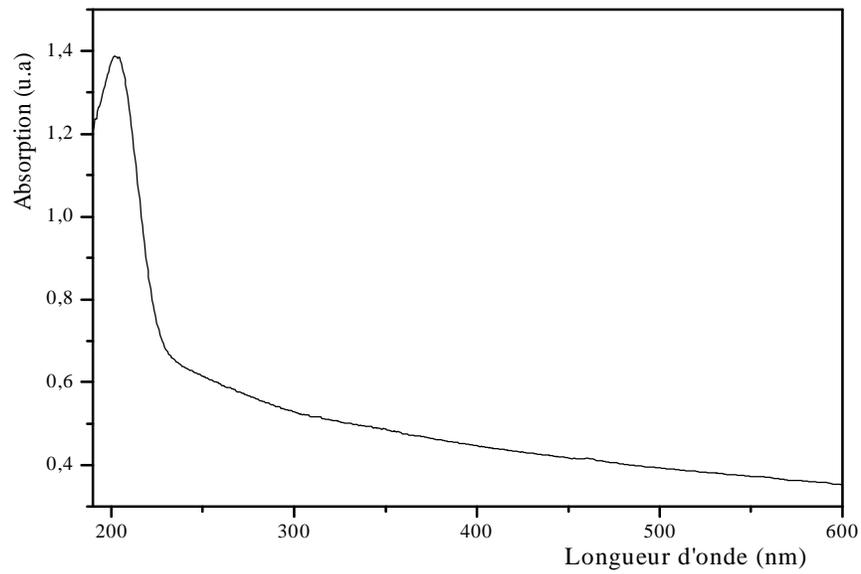


Fig. IV- 5- a: Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl pure en fonction de la longueur d'onde.

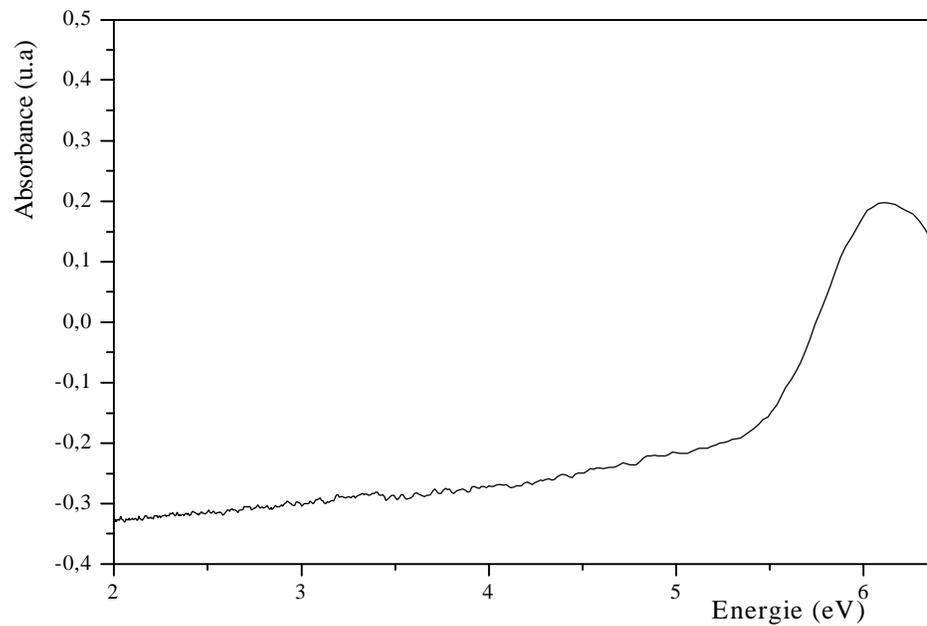


Fig. IV- 5- b : Spectre d'absorption optique d'une pastille de KCl pure en fonction de l'énergie.

La détermination du gap optique (Fig. IV- 5- c) de la pastille monocristalline de KCl pur est de l'ordre de 6.52 eV. C'est une valeur proche de celle donnée par la littérature [54] si on prend en considération les défauts créés lors de la croissance.

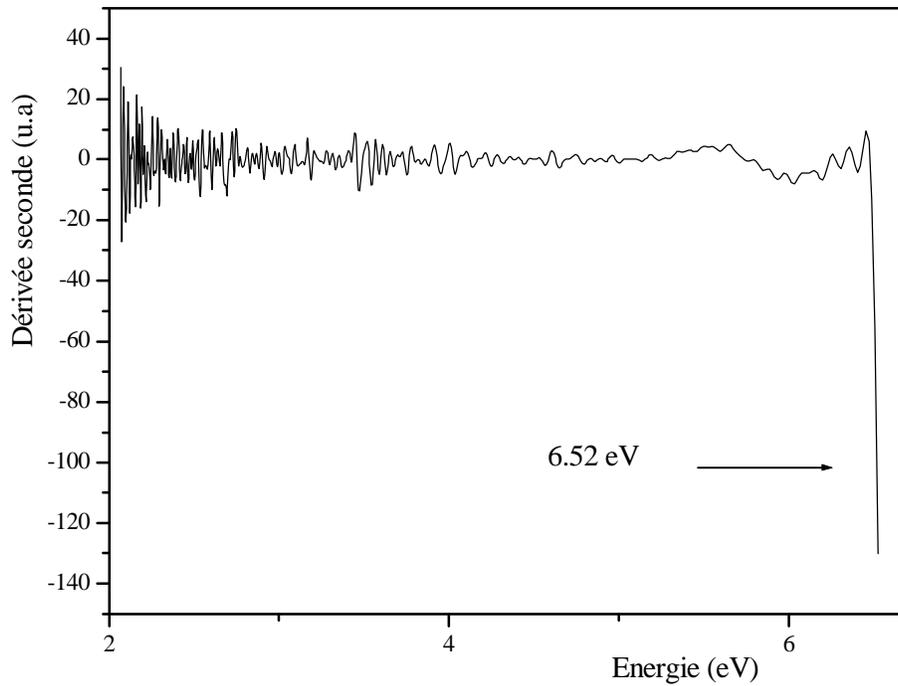


Fig. IV- 5- c: Détermination du gap optique du KCl massif par la méthode de la dérivée seconde.

### IV- 3- 2- Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl dopée par les cristallites de GaAs :

La figure IV-6-a illustre le spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl dopée par les cristallites du semiconducteur GaAs

On constate, en observant ce spectre, la présence d'un pic d'intensité faible situé à 625.42 nm qui est probablement dû à une transition excitonique. Il a également un déplacement du bord d'absorption vers les faibles énergies par rapport au cristal massif de KCl et vers les hautes énergies par rapport au cristal de GaAs. Ce déplacement vers les grandes énergies est de l'ordre de  $\Delta E_g(\text{GaAs}) = 0.50 \text{ eV}$ , car le gap optique des cristallites de GaAs inclus dans la matrice de KCl est égal à 1.98 eV Cette augmentation est due à la très faible taille des cristallites de GaAs qui a induit un effet de confinement quantique. Le changement observé dans l'allure du spectre d'absorption confirme la présence des cristallites de GaAs dans la matrice de KCl.

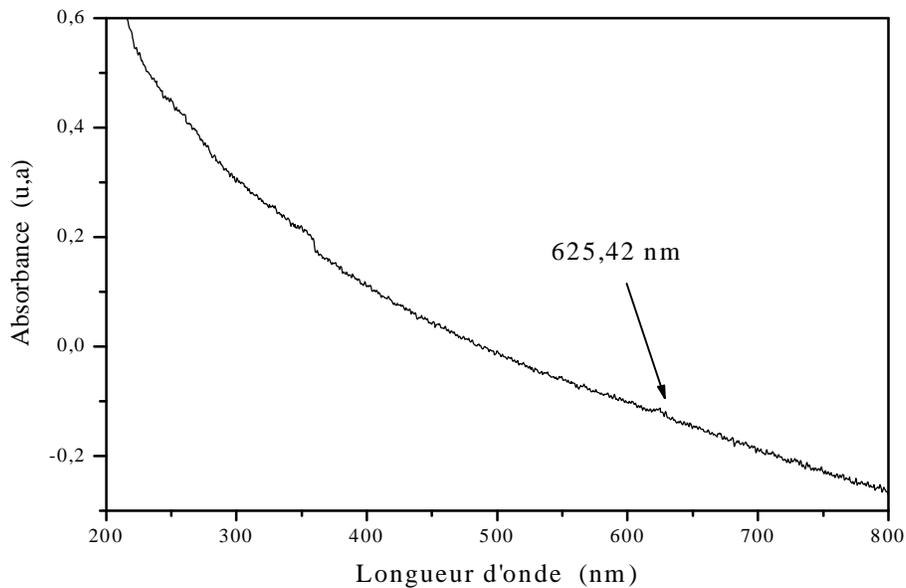


Fig. IV- 6-a: Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl dopée par les cristallites du semi-conducteur GaAs.

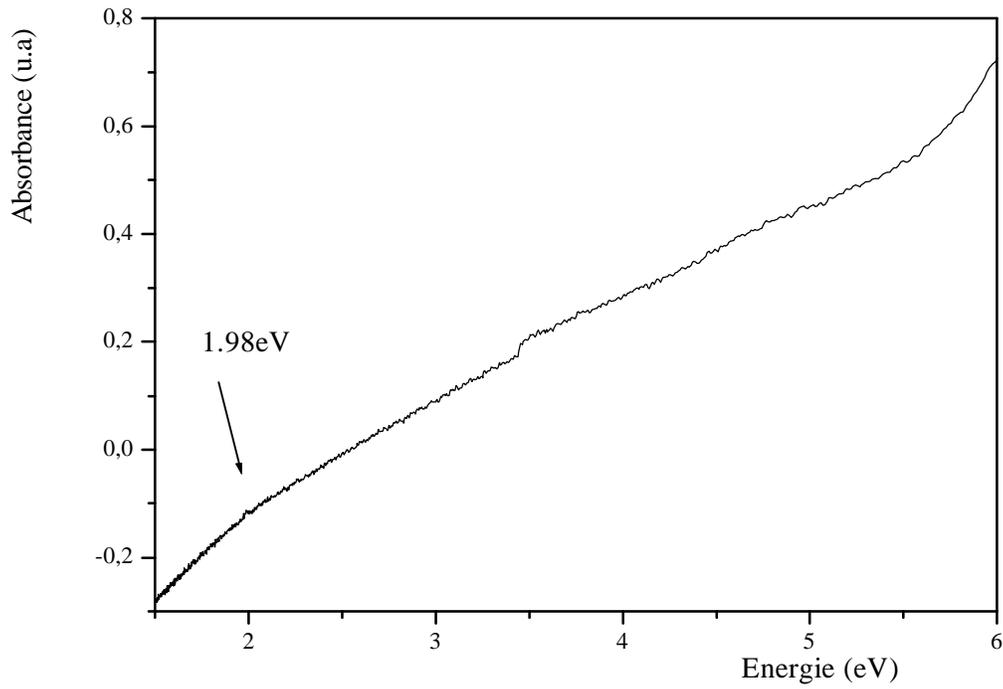


Fig. IV- 6- b: Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl dopée par les cristallites semi-conducteur GaAs (en fonction de l'énergie).

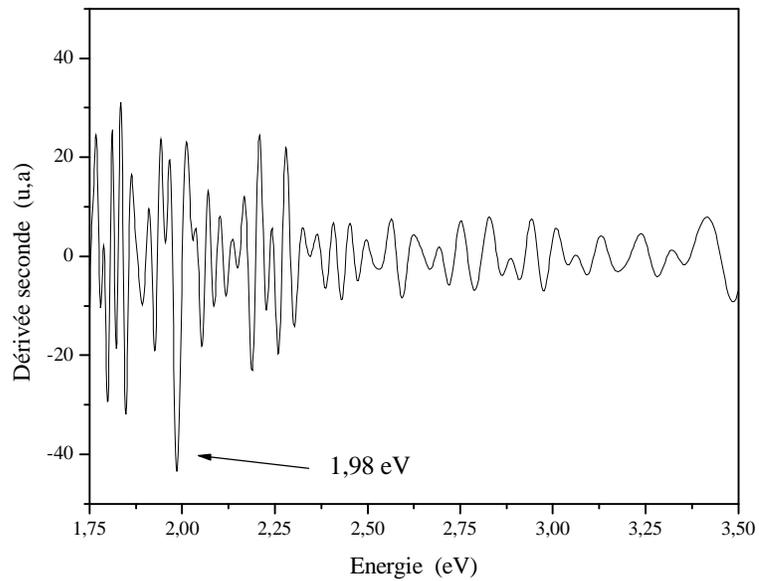


Fig. IV- 6- c : Le gap optique des cristallites de GaAs (dans KCl) déterminé par la méthode de la seconde dérivée.

### IV- 3- 3- Spectre d'absorption d'une pastille monocristalline de KCl dopée par les cristallites de TiO<sub>2</sub>

La figure IV-7-a représente le spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl dopée par les cristallites du semi-conducteur TiO<sub>2</sub>. Il laisse apparaître deux pics situés respectivement à 460.9 nm et 272 nm soient 2.68eV et 4.56 eV. Le premier pic est probablement le résultat d'une absorption excitonique par contre le deuxième pic situé dans le domaine de l'ultraviolet peut être dû à l'absorption par un centre coloré comme il a été rapporté dans la littérature pour les cristaux d'halogénures alcalins tel que KBr et KCl. Le gap déterminé par la méthode de la dérivée seconde (Fig. IV-7-c) pour les cristallites du semi-conducteur TiO<sub>2</sub> dispersés dans la matrice cristalline de KCl est égal à 3.59 eV, il y a donc augmentation du gap des cristallites par rapport au cristal massif  $\Delta E_g(\text{TiO}_2) = 0.39 \text{ eV}$

Le décalage du bord d'absorption vers les faibles énergies par rapport au cristal massif de KCl et vers les grandes énergies par rapport au cristal massif de TiO<sub>2</sub> est dû à la présence des cristallites de TiO<sub>2</sub> dans la matrice KCl et cette constatation confirme les résultats de la diffraction des rayons X.

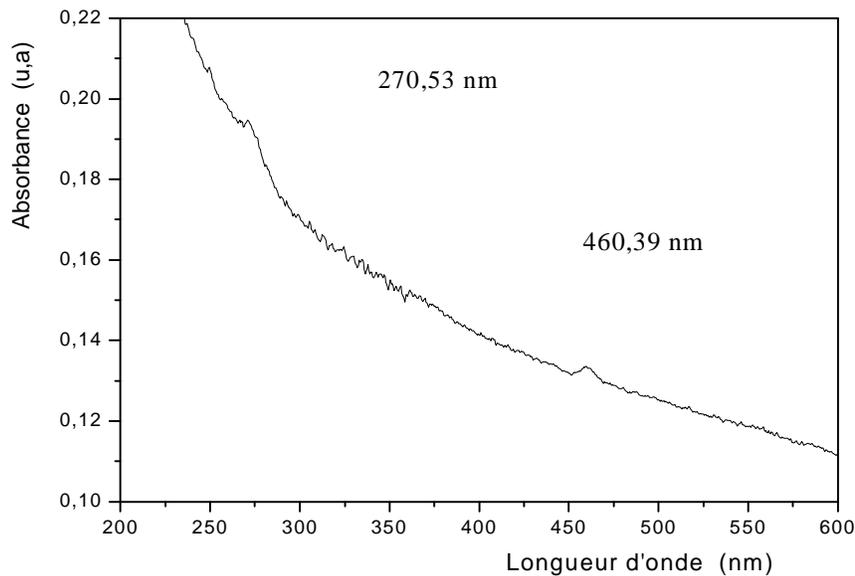


Fig. IV- 7- a: spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl dopée par les cristallites de TiO<sub>2</sub>

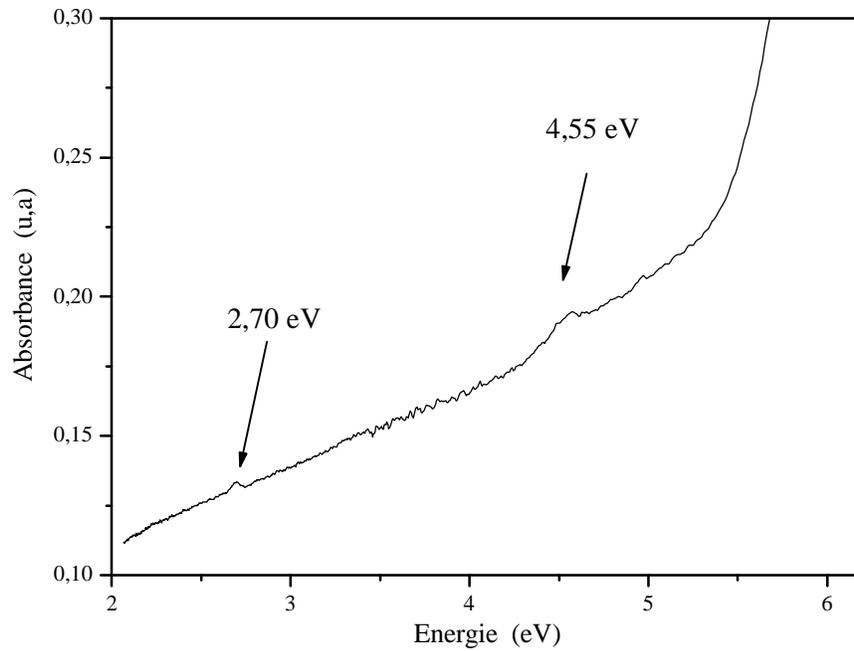


Fig. IV- 7- b: Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl dopée par les cristallites de semiconducteur  $\text{TiO}_2$  en fonction de l'énergie

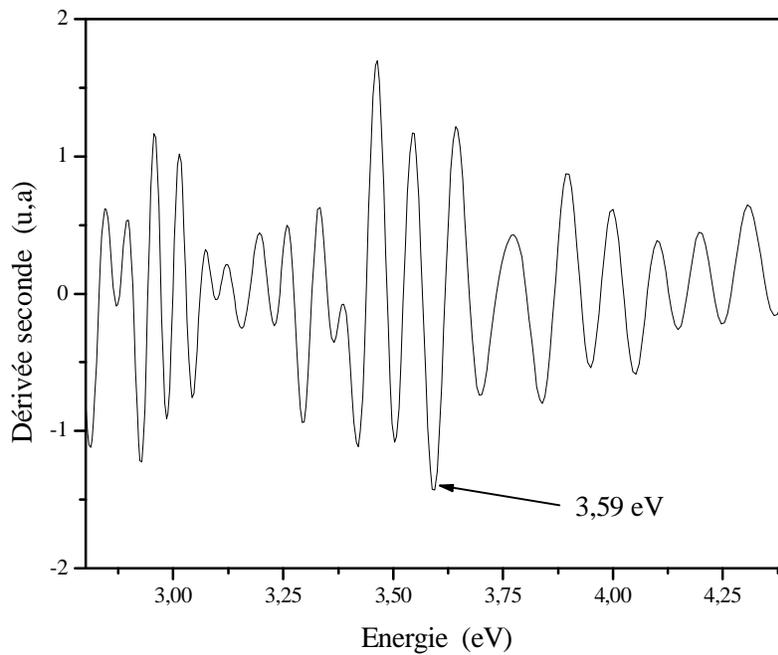


Fig. IV- 7- c: Calcul du gap d'énergie des cristallites de  $\text{TiO}_2$  inclus dans la matrice cristalline de KCl par la méthode de la dérivée seconde

## IV - 4 - ESTIMATION DE LA TAILLE DES CRISTALLITES DE DOPAGE DANS LES MATRICES CRISTALLINES DE KBR ET DE KCL

Pour les tailles réduites, on observe un confinement qui se traduit par l'apparition de pics d'absorption dus à des transitions excitoniques discrètes à partir desquelles il est possible de déterminer la taille des cristallites en utilisant la relation suivante (chapitre 1) :

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 p^2}{2mR^2} - \frac{1.8e^2}{eR}$$

qui est déduite en utilisant les données des travaux de Dijken et son équipe [57].

### IV - 4 - 1 - Cas des cristallites de GaAs

La relation précédente s'écrit  $E_x = 1.48 + \frac{8.784}{R^2} - \frac{0.165}{R}$

#### ✓ Dans la matrice KBr

La première transition est à  $E_x = 1.98$  eV En remplaçant  $E_x$  par cette valeur, On trouve un rayon de 4.03 nm pour les nanocristaux de GaAs.

#### ✓ Dans la matrice KCL

La première transition est à  $E_x = 1.98$  eV En remplaçant  $E_x$  par cette valeur, on trouve un rayon de 4.03 nm pour les nanocristaux de GaAs.

#### ✓ Remarque

Le rayon de Bohr de GaAs étant de 18.2 nm, les nanocristaux de GaAs dans les matrices cristallines de KBr et de KCl se trouvent dans un état de confinement intermédiaire.

### IV - 4 - 2- Cas des cristallites de TiO<sub>2</sub>

✓ La relation s'écrit  $E_x = 3.20 + \frac{5.85}{R^2} - \frac{0.56}{R}$

#### ✓ Dans la matrice KBr

La première transition est à  $E_x = 3.78$  eV En remplaçant  $E_x$  par cette valeur, on trouve un rayon de 2.73 nm pour les nanocristaux de  $TiO_2$

✓ Dans la matrice KCl

La première transition est à  $E_x = 3.59$  eV En remplaçant  $E_x$  par cette valeur, on trouve un rayon de 3.22 nm pour les nanocristaux de  $TiO_2$ .

✓ Remarque

Le rayon de Bohr de  $TiO_2$  étant de 3.8 nm , les nanocristaux de  $TiO_2$  dans les matrices cristallines de KBr et de KCl se trouvent dans un état de confinement intermédiaire.

## IV- 5- CARACTERISATION PAR LA PHOTOLUMINESCENCE

### IV-5-1- Montage expérimental

Le montage expérimental est représenté sur la figure IV- 8. Nous avons utilisé un laser (argon) pour exciter les échantillons, la lumière émise par ces derniers est récoltée par un système de lentilles et est focalisée sur l'entrée d'un spectromètre possédant un filtre qui élimine toute radiation ayant une longueur d'onde inférieure à 472.7nm muni d'un photomultiplicateur. Le courant produit par le photomultiplicateur est converti en tension (par une boîte de résistance) qui elle est mesurée à l'aide d'un amplificateur synchrone lui-même relié à un ordinateur.

[L'expérience s'est déroulée à température ambiante au laboratoire M.O.S de Metz.]

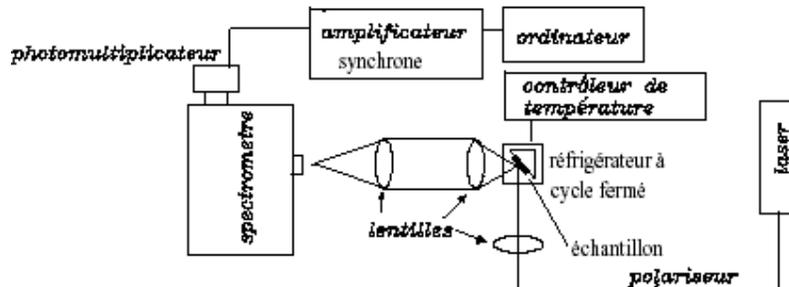


Fig. IV- 8: Schéma du dispositif utilisé pour les mesures de la photoluminescence [60].

#### **IV- 5-2: Spectres de photoluminescence des pastilles monocristallines de KCl et de KBr dopées par les cristallites de GaAs et de TiO<sub>2</sub>**

Les spectres de photoluminescence à température ambiante des pastilles monocristallines de KCl et de KBr dopées avec des cristallites de GaAs et de TiO<sub>2</sub> sont représentés sur les figures IV. 9-a, IV. 10-a et IV. 11-a.

On constate la présence d'une bande relativement intense centrée à 515.70 nm soit 2.40 eV pour GaAs dans KCl et à 469.4 nm soit 2.48 eV pour TiO<sub>2</sub> dans KCl et à 534.35 nm soit 2.32 eV pour TiO<sub>2</sub> dans KBr. Toutes ces bandes de luminescence sont situées à des énergies inférieures à celles obtenues pour les gaps optiques respectifs. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Harada et son équipe [61] et de V. Albé [7]. Ils ont attribué cette dernière à la transition radiative des excitons liés à la surface des cristallites. La matrice joue donc un rôle important dans l'émission de luminescence de part son couplage plus au moins important avec la cristallite.

De plus, étant donné la taille des particules, le rapport surface / volume est très grand, la contribution de la surface est donc majoritaire, ce qui a permis d'expliquer, en partie, la bande relativement large due aux excitons liés [62, 63, 64] Notons que la largeur de cette bande dépend de la qualité des cristallites, de leur interface avec la matrice. Plus le couplage matrice cristallites est faible, plus la recombinaison excitonique est importante, car on diminue le nombre de pièges accessibles à la surface. En examinant le profil des raies obtenues, on peut déduire que les nanocristaux de GaAs et TiO<sub>2</sub> ont une bonne qualité cristalline. Donc les matrices cristallines de KBr et de KCl constituent des milieux convenables à la croissance des nanocristaux de GaAs et TiO<sub>2</sub>.

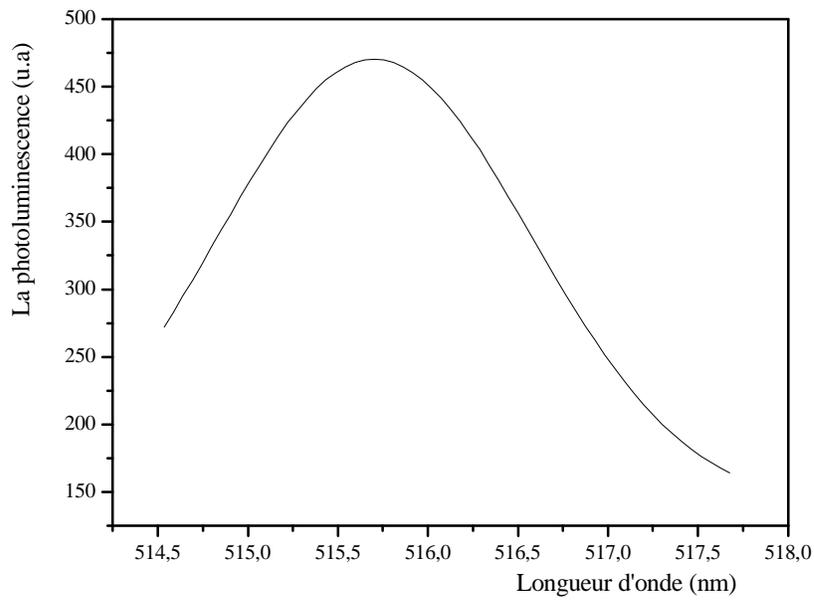


Fig. IV- 9-a: Spectre de photoluminescence d'une pastille de KCl dopée par le semiconducteur GaAs à la température ambiante en fonction de la longueur d'onde.

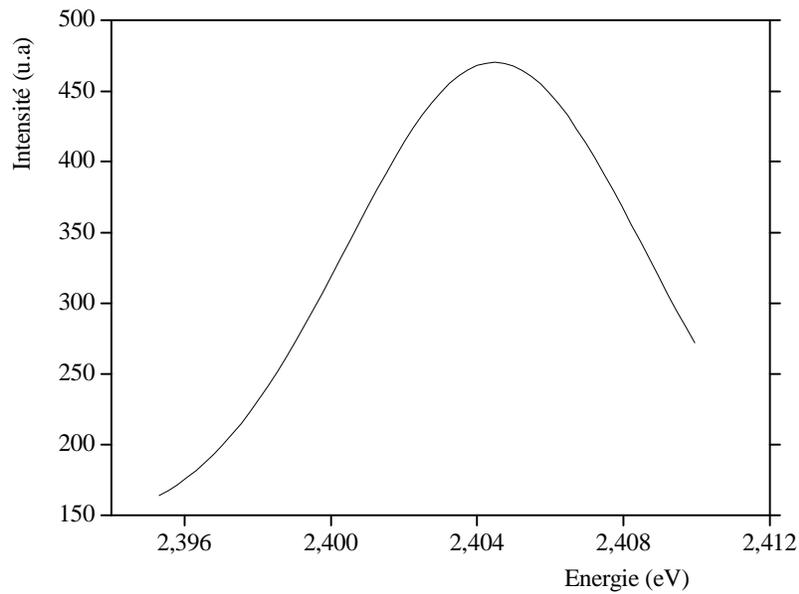


Fig. IV- 9- b: spectre de photoluminescence d'une pastille de KCl dopée par le semiconducteur GaAs en fonction de l'énergie.

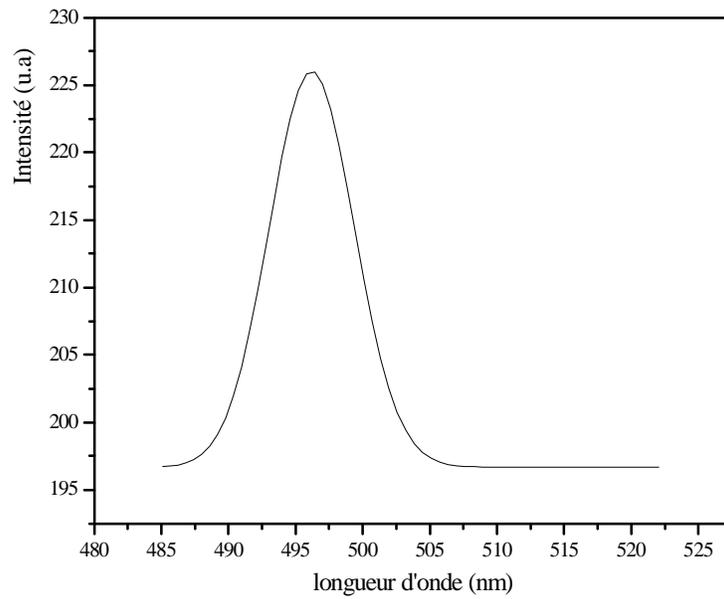


Fig. IV- 10- a: Spectre de la photoluminescence d'une pastille de KCl dopée par le semiconducteur  $\text{TiO}_2$

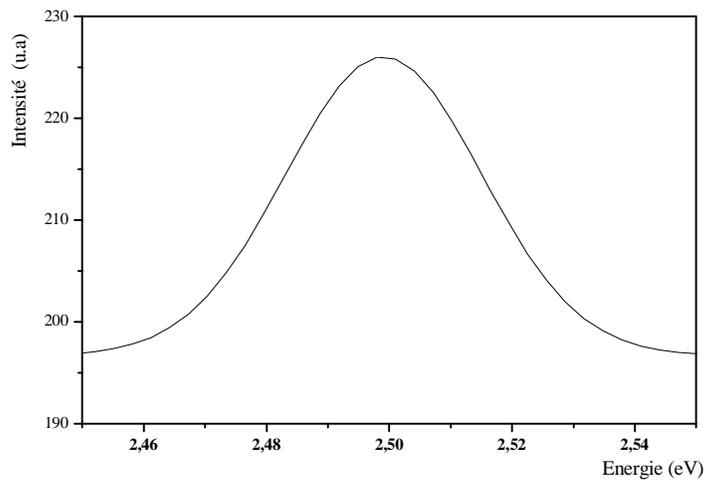


Fig. IV- 10- b : Spectre de photoluminescence d'une pastille de KCl dopée par le semiconducteur  $\text{TiO}_2$  en fonction de l'énergie

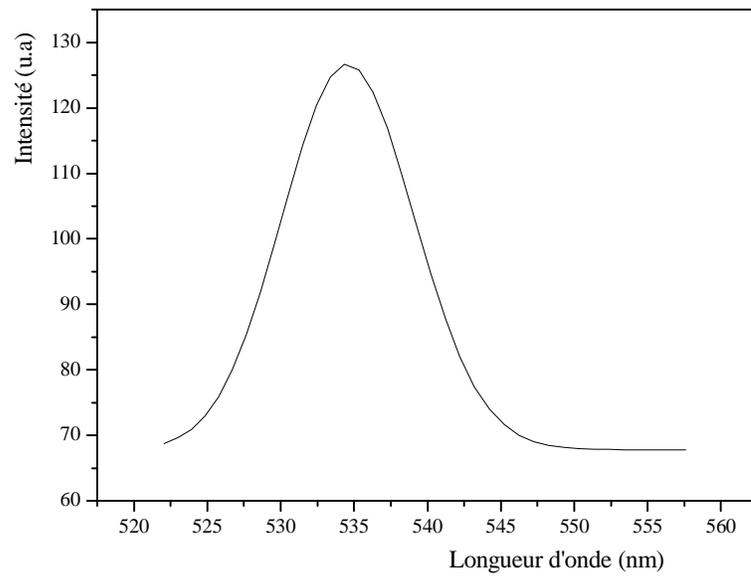


Fig. IV- 11- a: Spectre de photoluminescence d'une pastille de KBr dopée par le semiconducteur TiO<sub>2</sub> température ambiante en fonction de la longueur d'onde.

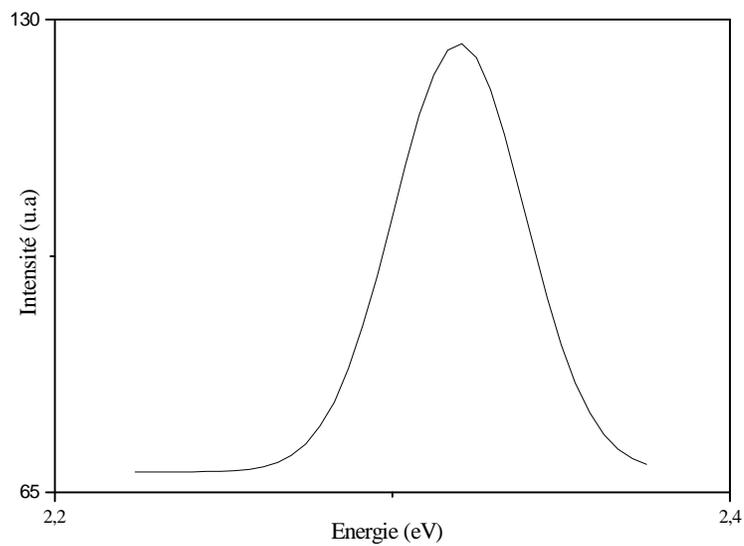


Fig. IV- 11- b: Spectre de photoluminescence d'une pastille de KBr dopée par le semiconducteur TiO<sub>2</sub> en fonction d'énergie

## IV- 6- CONCLUSION

La caractérisation optique des matériaux élaborés a permis de constater une différence importante dans les spectres des matrices pures (transparentes) et des matrices dopées. Elle est caractérisée par l'apparition d'un bord d'absorption abrupte accompagné par des bandes d'absorption dans le domaine du visible et du proche ultraviolet.

Cette absorption est due à la présence des cristallites des semi-conducteurs de dopage. L'intensité et la position des bandes et du bord d'absorption dépendent de la nature chimique et de la taille des cristallites du semi-conducteur de dopage.

La taille moyenne des cristallites de dopage a été déterminée, en se basant sur le modèle théorique de la masse effective, et elle est de l'ordre de quelques nanomètres.

Pour les spectre de photoluminescence des matrices cristallines de KBr et de KCl dopées par les nanocristallites de GaAs et de TiO<sub>2</sub>, les bandes observés ont été attribuées à la création des excitons dans ces cristallites . La position des bandes de luminescence est décalée vers les hautes énergies à cause du confinement quantique induit par la faible taille des nanocristallites

## CONCLUSION GENERALE

L'élaboration et la caractérisation des nanomatériaux font ces derniers temps l'objet d'un grand nombre de travaux scientifiques vu les propriétés physico-chimiques inhabituelles de ces derniers. Le domaine d'application des nanomatériaux est en pleine expansion et touche tous les secteurs technologiques. Parmi ces matériaux, les nanocristaux des semi-conducteurs suscitent une attention particulière vu les propriétés optiques intéressantes qu'ils présentent. Le grand gap des semi-conducteurs étudiés dans ce mémoire (GaAs, TiO<sub>2</sub>) fait d'eux des matériaux pouvant avoir des réponses optiques dans le domaine spectral du visible. Ces semi-conducteurs sont fabriqués sous formes de nanocristaux, car la très faible taille des cristallites induit un confinement quantique de l'énergie qui augmente le gap des semi-conducteurs. La nature chimique et l'état physique du nanomatériau recherché oriente souvent le choix de la méthode d'élaboration utilisée. Une des nouveautés du travail de ce mémoire est que les nanocristallites des semi-conducteurs étudiés (GaAs, TiO<sub>2</sub>) ont été dispersés dans des **monocristaux** (matrices cristallines) de KBr et de KCl pour la première fois.

Les halogénures alcalins KBr et KCl sont aussi transparents dans l'intervalle UV-Visible et permettent de faire dans ce domaine une caractérisation optique des semi-conducteurs étudiés. Les monocristaux de KBr (KCl) purs et dopés par les cristallites des semi-conducteurs ont été obtenus par voie de tirage selon le principe de la méthode de croissance de Czochralski. Car le KBr et le KCl sont très peu solubles dans un solvant même à température assez élevée. Le dopage par les cristallites des semi-conducteurs a été effectué par addition de ces dernières pendant l'opération de croissance des monocristaux de KBr et de KCl. Les cristallites des semi-conducteurs de dopage ont été obtenues préalablement par broyage mécanique. Les monocristaux élaborés ont une taille de l'ordre de 4 à 5 cm<sup>3</sup>. Ils ont été découpés en pastilles de 2 à 3mm d'épaisseur pour les besoins de la caractérisation optique et structurale.

Différentes techniques ont été utilisées pour la caractérisation des matériaux élaborés telle que la diffraction des rayons X, l'absorption optique et la photoluminescence.

La diffraction des rayons X a montré l'incorporation de cristallites des semi-conducteurs (GaAs, TiO<sub>2</sub>) dans les monocristaux de KBr et de KCl par l'apparition sur les spectres des pics de diffraction propres aux cristallites de dopages et des pics propres aux matrices cristallines hôtes. L'allure des spectres permet de déduire la non déformation de la matrice hôte et la conservation de son caractère monocristallin malgré l'incorporation des cristallites des semi-conducteurs de dopage.

Les spectres de l'absorption optique ont mis en évidence l'apparition d'un bord d'absorption décalé vers les courtes longueurs d'onde par rapport à celui du semi-conducteur de

dopage à l'état massif et vers les grandes longueurs d'onde par rapport à celui des matrices cristallines hôtes. Sur le bord d'absorption on peut aussi observer des pics qui peuvent être considérés comme des pics excitoniques. D'autres bandes d'absorption sont aussi visibles pour le semi-conducteur  $\text{TiO}_2$  et ont été attribués aux centres colorés créés pendant l'élaboration des échantillons. Ces résultats confirment l'hypothèse de l'incorporation des cristallites de dopage dans les matrices cristallines hôtes et mettent en évidence les propriétés de l'absorption optique des échantillons élaborés.

L'estimation de la taille des cristallites des semi-conducteurs de dopage, en utilisant le modèle de la masse effective, a donné les valeurs des rayons moyens des cristallites suivantes :

Dans KBr :  $R(\text{GaAs}) = 4.03 \text{ nm}$ ,  $R(\text{TiO}_2) = 2.76 \text{ nm}$

Dans KCl :  $R(\text{GaAs}) = 4.03 \text{ nm}$ ,  $R(\text{TiO}_2) = 3.22 \text{ nm}$

Les spectres de photoluminescence, à température de l'hélium, des pastilles monocristallines de KBr et KCl dopées par les nanocristallites des semi-conducteurs GaAs et  $\text{TiO}_2$  ont permis d'observer des bandes de luminescence assez intenses qui sont dues à des excitons créés dans les nanocristallites de dopage.

La luminescence observée permet d'espérer une éventuelle application pratique pour nos échantillons.

## **REFERENCES**

- [1]: LT.Canham,Appl.Phys.lett.57, 1046(1990).
- [2]: C.Kittel. Introduction to solid state physics,6<sup>th</sup> ed, Wiley,Ney,1986.
- [3]: G.Amato, C.Delerue and H-J.Bardelben,vol5,Optoelectronic properties of semiconductors and supperlattices series, Gordon and Breach Science Publishers,(1997).
- [4]: J.C.Vial, A.Bsiesy, F.Gaspard, R.Herino, L.Ligeon, F.Muller, R.M.Macfarlau, Phys. Rev.B45, 1417, (1992).
- [5]: Bernard Sapoval, Claudine Herman, Physique des semiconducteurs, copyright,(1990).
- [6]: O.Lublinskaya, S.Gurevich, A.Ekimov,I.Kurdyavtsev,Journal of crystal growth, p360-364.(1998).
- [7]: Virginie Albe, thèse de doctorat d'état, Montpellier II , (1997).
- [8] : Françoise Paille, thèse de doctorat, Xérogels de silice dopés par des nanocristaux de CdS :caractérisation structurale et propriétés optiques, université Lyon1(1997)
- [9] : Y.Kayaunuma, Solid state comm.,59, 405 (1985).
- [10]: Jean François Hochepped, introduction aux nanomatériaux, résumé de l'exposé du 20 octobre(2000)
- [11] : <http://pcml.univ-lyon1.fr/raman/petites.html>
- [12] : S.A. Empedocles , D.J. norris, M.G. Bawendi , Phys. Rev. Lett. 77, 3873, (1996).
- [13] : Alexei E.Ramanov , Properties of defects in nanostructured materials, A.F.ioffe physico-technicalinstitute, Russian Academy of sciences, Polytechniches kaja26, St.Petersbourg, Russia
- [14]: Soraya, Zerroual, Thèse de Magister, Univ.Mentouri, Algérie, 2000.
- [15] : A. Rouanet, G. Pichlin , C.Roucan, E. Snoech, C.Monty. Academic Publshers, Dordrecht, Netherlands Series E: Applied science 260, p 85 (1994)
- [16]: A. Ekimov, growth and optical properties of semiconductor nanocrystals in a glass matrix, Journal of luminescne 70 1-20, (1996)
- [17]: A.Ejiri, A.Hatano, Inst phys.conf.ser,193, p77,(1992).
- [18]: G.D.Watkins, journal off crystal growth 159p338-344.
- [19]: V.Albe, C.jouanin, D.Bertho, influence of II-VI- nanocrystals shapes on optical properties, journal of crystal growth 184-185, 388-392 (1998).
- [20]: M.Hermes, G.Irmor, E.Bedel, A.Claverie, precipitations in low temperature grow GaAs, Materials science and engenering B91-92: 466-469.N.H (2002).

- [21]: M.D.Efremov, V.A.Volodin, V.V.Preobrazhenski, B.R Semyyagin, N.N.Lederetssov, Raman study of GaAs quantum wires grown with partial filling of corrugated (311) AlAs surfaces, *Microelectronics journal* 00 Russia,(2002).
- [22]: Nicola pinna, thèse de doctorat d'état, Univ Lyon I , (2002)
- [23]: P. Reiss, J. Bleuse et A. Pron, *Nano lett.*2.781 (2002)
- [24] :Abdeljalil Lachtar, thèse de doctorat d'état, Univ Bordeaux I, (1980)
- [25] : Y.Kayaunuma, *Solid state comm.*,59, 405 (1985).
- [26]: Richard W .Siegel, Kluwer academic publishers, Dordrecht, Netherlands series E, *Applied science*233, p 509(1994)
- [27]: H.Wweller. Colloidal semiconductor q-particles: chemistry in the transition between solid state and molecules,*Angew.chem..int,Engl.*32.41.(1993).
- [28]: <http://www.cax.free.fr/defaults/defaults.html>
- [29]: U.Woggon bo, Excitons in quantum dots. *Phys.stat.sol(b)*, 189-285, (1995).
- [30] :A. Chellouche, thèse de Magister, Université Mentouri , Algérie, (2001)
- [31] : A.Mesli, étude des propriétés de transport dans les boites quantiques Ge / Si, Strasbourg, France,(2002).
- [32] : M.A.Chamarro, V.Volitis, R..Grousson, P.Lavallard, T.Gacoin, G.Gounio, J.P.Baillet, R.Cases.*J. Crystal growth* 159, 853 (1996).
- [33] : M.Chamarro, C.Gourdon, P.Lavallard: Enhancement of electron – hole exchange interaction in CdSe nanocrystals : a quantum confinement effect, *V53, n°3, Physical Rev.*(996)
- [34] : J. Pankov, *Optical processes in semiconductors.*
- [35]: Travaux avancés de physique : Photoluminescence.
- [36] : K.Chahzad, *Phys.Rev .B*38, N12, 8309(1988).
- [37]: O.Wind, F.Gindele, , U.Woggon; C.Klingshin, *Jcrystal growth*(1998).
- [38]: S.Yano, T.Goto, T.Itoh, A.Kasuga, *Phys.Rev. B*(55).N.3, 1667(1997).
- [39]: A.Suisalu, J.Arik, Mandar, I.Sildas, Spectroscopic study of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> thin films grown by atomic layer deposition, *thin solid films*.336 (295-298), (1998).
- [40]: [WWW.nanocites.com](http://WWW.nanocites.com).
- [41]: F.Zehani, thèse de Magister, Univ Mentouri ,Algérie, (1996)
- [42] : H. Aln, R.S. Averback, *J. Appl. Phys.* 67 (2), P. 1113, (1990)
- [43] : Eric.Million, croissance de nanocristaux par ablation laser, Gps. Jussieu, France(2001)..
- [44] : R.H.Kodoma, A.E.Nash, F.E.Spada, A.E.Berkowitz, clumen academic Publishers, Dordrecht, Netterlands Series E, *Applied science* 260, p101(1994).

- [45] : E.Todd Voiles, I.Scott, chumbley, yong Han, Mufit, Akanc, J. am.ceram.soc 77(12), p3273-76 (1994)
- [46] : D.Rsnider, R.S.Sorbelleo, phys.Rev, B 28 (1983).
- [47] : B.yarovsky et A.Detlaf, aide mémoire de physique, E.Moscou(1986).
- [48] : Richard W .Siegel, Kluwer academic publishers, Dovercht, Netherlands series E, applieed science233, p 509(1994).
- [49] : M. Chamaro, C.Gourdon,, P. Lavallard : Enhacement of electron- hole exchange interaction in CdSe nanocrystals : A quantum confinement effect, V 53, n° 3 , phys rev, (1996)
- [50] : Cristian de Boeck, thèse de doctorat, synthèse et caractérisation physico- chimique du supraconducteur  $\text{Bi}_{2.05}\text{Sr}_{1.9}$ ,  $\text{Ca}_{1.05}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , ULB ,( 1997)
- [51] : N.W.Achroft and N.D.Mermin, solid state physic, Ed. Holt, Renehart and Winston, Philadelfphia.(1976)
- [52] : J. Livage, the sol-gel process, revue verre- vol 6, n° 5 , Univ Pierre et Marie Curie , Paris, (2000)
- [53] : Cécile Urlacher-Lecuyer, thèse de doctorat, corrélation entre microstructure et propriétés de guidage optique de couches minces élaborées par le procédé sol-gel : application au  $\text{ZrO}_2$  etau titanate de plomb, Lyon1,(1996)
- [54] : A.Ejiri, A.Hatano, Inst phys.conf.ser,193, p77,(1992).
- [55] : [http:// Cst-www.nrl.navy.mil/](http://Cst-www.nrl.navy.mil/) / lattice (struck.X mol )
- [56]:[http:// www. iut- lannion. fr / MPDOC/ PROJETS/ SPECTRO/ pres 2. htm.](http://www.iut-lannion.fr/MPDOC/PROJETS/SPECTRO/pres2.htm)
- [57]: Van Notstrand's (VNR), Scientific Encyclopedia, Fifth edition , ed Douglas M. Considine.
- [58]: A. Elakrmi, thèse de doctorat, ununiversité se Annaba, (1994)
- [59]: V.Dijken, E.A.Meulenkamp, D.Vanmekelbergh, A.Meijrink, J.Lumin, 87-89, 454 (2000).
- [60]: Mécanique quantique 1 ( complément  $H_I$ ) P.760.© IBM J.Res.développement (USA) Vol.14.no1.P.65-5 (1990)
- [61]: Y. Harada, H. Condo, N. Ichimura, S. Archimoto, J. Lumin, 87- 89, 405 (2000)
- [62]: B.Ulrich, D.M.Bagnall, H. Sakai, J.Lumin, Y. Segawa 87- 89, 1162 (2000)
- [63]: R-R patil, S. V .Moharil, J.Lumin 63.339 (1995)
- [64]:M.Aven, J.S.prenel, physics and chemistry of II-VI compounds, ED. N.Y (1996)

## ملخص

دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية لنانوبلورات GaAs و TiO<sub>2</sub> موزعة داخل

### البلورات الأحادية لKBr و KCl

- هذا العمل يضم عدة نتائج خاصة بتحضير و دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية لنانوبلورات و موزعة داخل بلورتين مختلفتين من الهالوجينات القلوية KBr و KCl .

- تم تحضير البلورات الأحادية لKBr و KCl بطريقة السحب حسب مبدأ النمو لشوخرالسكي بتطعيم هذه البلورات الأحادية ثم عن طريق الزرع أثناء عملية السحب

- دراسة الخصائص البنيوية باستعمال انعراج الأشعة السينية بينت اندماج الحبيبات البلورية لأنصاف النواقل GaAs و TiO<sub>2</sub> داخل البلورتين الأحاديتين KBr و KCl.

- دراسة الخصائص الضوئية بقياس الإمتصاص الضوئي في المجال فوق البنفسجي- مرئي حيث يكون فيه KBr و KCl شفافين بينت انحراف حافة الإمتصاص الضوئي لأنصاف النواقل GaAs و TiO<sub>2</sub> نحو أطوال الموجات الصغيرة (طاقة أعلى) مقارنة مع حافة الإمتصاص لبلورات نفس أنصاف النواقل.

هذا الإنحراف راجع للحصر الكوانتي الناتج عن تقليص الحجم زيادة عن هذا نلاحظ ظهور قمم امتصاص على أطراف الإمتصاص الضوئي التي اعتبرت قمم اكستونية.

حجم الحبيبات البلورية لأنصاف النواقل GaAs و TiO<sub>2</sub> الموزعة داخل البلورات الأحادية KBr و KCl قدرت باستعمال نموذج الكتلة الصحيحة قدر ب

$$R(\text{GaAs})= 4.03 \text{ nm} \quad R(\text{TiO}_2)= 2.73 \text{ nm} \quad \text{KBr داخل}$$

$$R(\text{GaAs})= 4.03 \text{ nm} \quad R(\text{TiO}_2)= 3.22 \text{ nm} \quad \text{KCl داخل}$$

دراسة ضوئية ثانية بقياس الانبعاث الضوئي بينت أن العينات المحضرة تظهر عصابات اضاءة في المجال المرئي حيث يمكن اعتبار هذه العينات كأوساط ذات نشاط ضوئي.

**الكلمات المفتاحية** نانوبلورات، أنصاف النواقل GaAs و TiO<sub>2</sub>، نمو بلوري، انعراج X، امتصاص ضوئي، انبعاث ضوئي.

## SUMMARY

### STRUCTURAL AND OPTICAL CHARACTERISATION OF NANOCRYSTALS OF SEMICONDUCTORS GaAs AND TiO<sub>2</sub> EMBEDDED IN SINGLE CRYSTALS OF KCl AND KBr

This work contains many and different results which concern elaboration and structural and optical characterisation of nanocrystals of GaAs and TiO<sub>2</sub> embedded in two different matrices of alkali halides of KCl and KBr.

The elaboration of the single crystals KCl and KBr was made by pooling with Czochralski technique. The doping of these single crystals was realised during the growth of single crystals. Structural characterisation with X-ray diffraction, revealed the incorporation of nanocrystallites of semiconductors GaAs and TiO<sub>2</sub> in crystal matrices.

A characterisation by measurement of optical absorption in the range of UV-Visible (where KBr and KCl are transparent) shows a shift of the absorption edge of semiconductors GaAs and TiO<sub>2</sub> to short long-waves (so high energies) relatively to the absorption edge of large crystals of the same semiconductors. This shift is caused by the size reduction effect, also of the edge shift, we can see on the absorption spectra, pictures that was considered as excitonic pictures.

Nanocrystals size of GaAs and TiO<sub>2</sub> semiconductors embedded in single crystals of KBr and KCl was estimated using the mass effective model as:

In KBr	R (GaAs) = 4.03 nm	R(TiO <sub>2</sub> ) = 2.73 nm
In KCl	R (GaAs) = 4.03 nm	R(TiO <sub>2</sub> ) = 3.22 nm

A second optical characterisation by photoluminescence measurement shows that the elaborated samples present luminescence bands in the visible range, which can give the possibility to consider them as optical active mediums.

---

Key words: Nanocrystals, Semiconductors GaAs and TiO<sub>2</sub>, Crystal Growth, X Ray Diffraction, Optical Absorption, Photoluminescence.

## RESUME

### **CARACTERISATION STRUCTURALE ET OPTIQUE DES NANOCRISTAUX DES SEMICONDUCTEURS GaAs ET TiO<sub>2</sub> INCLUS DANS LES MONOCRISTAUX DE KCl ET DE KBr**

Le présent travail rassemble plusieurs et différents résultats concernant l'élaboration ainsi que la caractérisation structurale et optique des nanocristaux de GaAs et TiO<sub>2</sub> inclus dans deux matrices différentes, d'halogénures alcalins KCl et KBr.

L'élaboration des monocristaux de KCl et KBr a été réalisée par la méthode de tirage selon le principe de croissance de Czochralski. Le dopage de ces monocristaux a été effectué par voie d'ensemencement lors du tirage.

Une caractérisation structurale à l'aide des rayons X a révélé l'incorporation des cristallites des semi-conducteurs GaAs et TiO<sub>2</sub> dans les matrices cristallines.

Une caractérisation par mesure d'absorption optique dans le domaine UV- visible (KBr et KCl transparent dans ce domaine) a montré un déplacement du bord d'absorption des semi-conducteurs GaAs et TiO<sub>2</sub> vers les courtes longueurs d'ondes (hautes énergies) par rapport à celui des cristaux massifs de ces semi-conducteurs . ce décalage est dû au confinement quantique induit par l'effet de réduction de taille. En plus du déplacement du bord on peut observer sur les spectres d'absorption des pics que l'on peut considérer comme des pics excitoniques.

La taille des cristallites des semi-conducteurs GaAs et TiO<sub>2</sub> inclus dans les monocristaux de KBr et KCl a été estimée selon le modèle de la masse effective qui a donné les valeurs suivantes :

Dans KBr	R (GaAs) = 4.03 nm	R (TiO <sub>2</sub> ) = 2.73 nm
Dans KCl	R (GaAs) = 4.03 nm	R (TiO <sub>2</sub> ) = 3.22 nm

Une deuxième caractérisation optique par mesure de la photoluminescence a montré que les échantillons élaborés présentent des bandes de luminescence dans le domaine Visible d'où la possibilité de considérer ces échantillons comme des milieux actifs optiquement.

---

**Mots clés:** Nanocristaux, Semi-conducteurs GaAs et TiO<sub>2</sub>, Croissance Cristalline, Diffraction X, Absorption Optique, Photoluminescence.