

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

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

**N° d'ordre :
Série :**

MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE

OPTION

CRISTALLOGRAPHIE

THEME

**ELABORATION ET CARACTERISATION DE MATERIAUX
COMPOSITES KBr/CdSe et KCl/CdSe POUR LA PHOTONIQUE**

Par

Mr BOUHDJER Lazhar

Soutenu le / / 2007

Devant le jury :

Président: O. HALIMI M.C. Univ. Mentouri-Constantine

Rapporteur: M. SEBAIS Prof. Univ. Mentouri-Constantine

Examineurs: B. BOUDINE M.C. Univ. Mentouri-Constantine

N. ATTAF M.C. Univ. Mentouri-Constantine

M.T. SOLTANI M.C. Univ. Med Khider-Biskra

REMERSIMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Cristallographie du Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri - Constantine.

Que le Professeur M. SEBAIS de l'Université Mentouri – Constantine veuille bien trouver ici, le témoignage de mon extrême reconnaissance pour m'avoir accueillie au sein de son équipe. Il a bien veillé à ma formation grâce à ses qualités scientifiques et humaines. Je le remercie de m'avoir confié et dirigé ce travail avec aptitude.

J'adresse mes remerciements les plus respectueux à Madame O. HALIMI Maître de conférence à l'Université Mentouri - Constantine pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Je remercie vivement Monsieur B. BOUDINE Maître conférence à l'Université Mentouri - Constantine pour son aide. Aussi il me fait l'honneur de juger ce travail, j'en suis profondément honoré.

Qu'il me soit permis de remercier chaleureusement Monsieur N. ATTAF Maître de conférence à l'Université Mentouri - Constantine pour avoir si aimablement accepté de juger ce travail.

Mes sincères remerciements sont aussi adressés à Monsieur M.T. SALTANI Maître conférence à l'Université de Biskra pour avoir si aimablement, accepté de juger ce travail.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur A. CHAIB Maître Assistant chargé de cours à l'Université Mentouei-Constantine, Avec son savoir-faire il m'a aidé à réaliser ce travail. Ses conseils précieux m'ont toujours éclairé aux moments opportuns.

Je suis également reconnaissant à mes nombreux collègues pour l'aide morale qu'ils m'ont accordé.

Enfin, merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES MATERIAUX COMPOSITES

I-1. Introduction.....	3
I-2. Morphologie des nanomatériaux.....	4
I-2-1. Amas d'atomes ou nanoparticules de dimensionnalité nulle.....	5
I-2-2. Les couches multiples et les couches simples nanostructurées de une ou deux dimensions.....	5
I-2-3. Les matériaux nanostructurés ou nanocristallins tridimensionnels.....	5
I-3. Les propriétés optiques des semi-conducteurs.....	7
I-3-1. Le phénomène d'absorption.....	7
I-3-2. Indice de réfraction.....	9
I-3-3. Recombinaison des porteurs et transitions radiatives.....	10
I-3-4. Bilan des phénomènes lors de l'excitation lumineuse d'un semi-conducteur	10
I-4. Les propriétés optiques des nanocristaux semi-conducteurs	11
I-4-1. Confinement quantique.....	13
I-4-2. Confinement spatial.....	14
I-4-3. Changement de résonance plasmon.....	15
I-5. Les nanocristaux du semi-conducteur CdSe.....	16
I-5-1. Structure électronique globale.....	16
I-5-1-a. Etats très excités.....	16
I-5-1-b. Etats quantifiés.....	17
I-5-2. Spectroscopie du semi-conducteur CdSe.....	18
I-5-2-1. Structure de bandes du CdSe massif.....	18
I-5-2-2. Confinement des électrons.....	19
I-5-2-3. Confinement des trous.....	20
I-5-3. Transitions optiques.....	21
I-6. Variation de la bande gap des nanocristaux de CdSe en fonction de la température.....	23

CHAPITRE II: ELABORATION DES COMPOSITES KBr/CdSe ET KCl/CdSe

II-1. Introduction.....	25
II-1 Les procédés de fabrication des nanomatériaux.....	26
II-1-1 Elaboration par voie physique.....	27
II-1-2 Elaboration par voie chimique.....	27
Les réactions en phase vapeur.....	27
Les réactions en milieu liquide.....	28
Les techniques sol-gel.....	28
II-1-3 Elaboration par méthode mécanique.....	29
Mécanosynthèse.....	29
Consolidation et densification.....	29
Forte déformation.....	29
II-2 Principes techniques de croissance de monocristaux à partir de phase fondue.....	30
II-2-1 Méthode de Bridgman.....	30
II-2-2 Croissance d'un cristal en fusion de zone.....	31
II-2-3 Méthode de Verneuil.....	33
II-2-4 La méthode de Czochralski.....	34
II-2-4-1 Historique.....	34
II-2-4-2 Principe de la technique.....	34
II-2-4-3 Importance de la régulation thermique.....	35
II-2-5 Paramètres de croissance.....	36
II-2-5-1 Les paramètres liés au matériau.....	36
II-2-5-2 Les paramètres de triage.....	36
II-2-5-3 Paramètres géométriques.....	37
II-2-5-4 paramètres de regulation.....	38
II-2-5-5 La vitesse de rotation.....	38
II-3 Elaboration des échantillons étudiés.....	39
II-3-1 Introduction.....	39
II-3-2Elaboration des monocristaux de KBr (KCl) purs et dopées.....	39
II-3-3 Clivage et polissage des échantillons.....	42

CHAPITRE III

CARACTERISATION STRUCTURALE DES ECHANTILLONS

III-1.introduction	43
III-2.Caractérisation par diffraction des rayons X	43
III-2.1. Principe de la diffraction des rayons X	43
III-2.1.1 Structure cristalline de KBr,KCl et de CdSe	44
III-2-2. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille de KBr pure	46
III-2-3. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille de KCl pure	47
III-2-4.Spectre de diffraction des rayons X de la poudre de CdSe	47
III-2-5. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille de KBr dopée par des cristallites de CdSe	48
III-2-6. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille de KCl dopée par des cristallites de CdSe	49
III-2-7. Calcul des tailles des cristallites de CdSe dans les deux matrices KBr et KCl	50
III-2-8.Conclusion	51
III-3. Généralités sur la spectroscopie vibrationnelle	52
III-3-1. La spectroscopie Raman	52
III-3-1-1. Spectre micro-Raman du composite KBr/CdSe	53
III-3-1-2. Spectrométrie micro-Raman du composite KCl/CdSe	54
III-3-2. La spectroscopie infrarouge	55
III-3-2.1 Instrumentation	55
III-3-2-2. Spectroscopie infrarouge des pastilles de KBr pure et dopée	56
III-3-2-3. Spectroscopie infrarouge de la pastille KCl pure et dopée	59
III-4. Microscopie électronique à balayage et microanalyse électronique par rayons X	60
III-4-1. La microscopie électronique	60
III-4-2.Microanalyse électronique par rayons X (MEB + microsonde)	60
III-4-3.Caractérisation par MEB du composite KBr/CdSe, KCl/CdSe	61

CHAPITRE IV

CARACTERISATION OPTIQUE

IV-1.Introduction	65
IV-2.Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible.....	65
IV-2-1. Principes d'absorption dans l'ultraviolet et le visible.....	65
IV -2-2.Caractérisation par absorption optique de la matrice cristalline de KBr pure et dopée.....	67
IV-2-2-1 Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr pure.....	67
IV-2-2-2 Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites CdSe.....	69
IV-2-3. Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl pure et dopée.....	70
IV-2-3-1. Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl pure	70
IV-2-3-2. Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl dopée par les cristallites de CdSe	72
IV-2-4. Estimation de la taille des cristallites de CdSe dispersées dans les matrices KBr et KCl.....	73
IV-3. Caractérisation par photoluminescence.....	74
IV-3-1. Principe de la technique.....	74
IV-3-2. Spectre de photoluminescence d'une pastille de KBr dopée par CdSe.....	75
IV-3-3. Spectre de photoluminescence d'une pastille de KCl dopée par CdSe.....	77
IV-4. Effet du recuit thermique sur l'absorption optique des nanocristallites de CdSe dispersés dans les matrices cristallines KBr et KCl.....	78
CONCLUSION GENERALE.....	80
REFERENCES.....	82

I- Introduction

Les matériaux composites disposent d'atouts importants par rapport aux matériaux traditionnels. Ils apportent de nombreux avantages fonctionnels : légèreté, résistance mécanique et chimique, liberté de forme, coloration des matériaux. Ils permettent d'augmenter la durée de vie de certains équipements grâce à leurs propriétés mécaniques et chimiques. Ils contribuent au renforcement de la sécurité grâce à une meilleure tenue aux chocs mécaniques et thermiques. Ils offrent une meilleure isolation thermique ou phonique et, pour certains d'entre eux, une bonne isolation électrique. Les matériaux composites sont des mixtures formées par plusieurs substances de nature chimique différente. Ces substances peuvent être organiques ou minérales et peuvent être dans un état amorphe ou cristallin. Les composites à base de nanoparticules constituent une classe de matériaux très sollicités en raison des propriétés physiques dont ils disposent et qui sont dues non seulement à l'effet de taille des particules mais aussi à l'effet de l'interaction entre les différents constituants du composite.

Récemment les composites à base de nanocristaux de semi-conducteurs attirent d'avantage l'attention des chercheurs par leurs propriétés photoélectriques et optiques qui font d'eux des matériaux susceptibles de trouver des applications pratiques dans le domaine de la photovoltaïque et des systèmes optiques [1].

La physique du solide décrit habituellement bien les matériaux qui ont dans les trois dimensions de l'espace un très grand nombre d'atomes (par exemple sur 1 mm, en moyenne plusieurs millions d'atomes). Pour la description de ces matériaux on peut alors considérer qu'il y a une infinité d'atomes dans toutes les directions, ce qui simplifie considérablement les modèles théoriques. Ainsi on arrive assez facilement à comprendre le comportement des matériaux et en particulier de ceux cristallisés, puis à prédire leurs propriétés optiques, mécaniques, thermiques, électriques ou magnétiques.

Dans le cas des nanomatériaux, les surfaces contiennent souvent plus d'atomes que l'intérieur des nanoparticules et deviennent prépondérantes sur le volume. Les propriétés de ces nanomatériaux sont alors fondamentalement changées. Ces effets de surface sont surtout très étudiés dans le cas des nanoparticules semi-conductrices [2].

A cette échelle de taille, intermédiaire entre le monde atomique et le monde macroscopique, les charges électroniques sont confinées à l'intérieur du nanocristal de manière analogue aux particules dans une boîte (fréquemment décrites dans les cours d'introduction à la mécanique quantique). Cet effet de confinement quantique entraîne une modification fondamentale de la structure électronique par rapport à celle du matériau massif.

Au lieu d'un continuum d'états tel qu'on l'observe dans un matériau massif, les niveaux d'énergie sont discrétisés. Leur position dépend de la taille du nanocrystal et l'écart entre niveaux augmente à mesure que l'on réduit la dimension de la particule. A température ambiante, la séparation entre les premiers niveaux électroniques dépasse l'énergie thermique ce qui permet de les peupler sélectivement [3].

Les propriétés de fluorescence des nanocristaux ont ouvert de nouvelles voies dans le domaine de l'optoélectronique. Le développement de dispositifs émetteurs tire partie des méthodes de fonctionnalisation de la surface des nanocristaux et de la possibilité de les incorporer dans des matrices pour réaliser des structures mixtes organique/inorganique. [3], ou inorganique/inorganique. Les technologies récentes de la croissance cristalline ont rendu possible l'élaboration des nanocristaux de composés semi-conducteurs dispersés dans des matrices amorphes ou cristallines. Les propriétés optiques des nanocristaux des semi-conducteurs II-VI dispersés dans des matrices transparentes dans le domaine du visible font l'objet d'un intérêt scientifique croissance[4].

Nous avons entrepris le présent travail dans le but de maîtriser l'élaboration et d'établir les conditions expérimentales optimales pour obtenir des matériaux composites constitués par les matrices cristallines (KBr, KCl) et les nanocristallites du semi-conducteur CdSe.

Le travail réalisé est présenté dans ce mémoire qui comporte quatre chapitres, une introduction et une conclusion générale.

Dans le premier chapitre est donné un aperçu sur les propriétés physiques des composites et mise en évidence des différences par rapport aux matrices initiales. Et sont rapportées quelques propriétés optiques des matériaux composites et des nanomatériaux.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des méthodes d'élaboration des matériaux composites étudiés. Les monocristaux KBr (KCl) sont obtenus par la méthode de tirage de Czochralski et les nanocristaux (CdSe) de dopage sont obtenus par broyage mécanique..

La caractérisation structurale des composites élaborée fait l'objet du troisième chapitre. L'introduction des nanocristaux de semi-conducteur CdSe dans les deux matrices utilisées (KBr et KCl) pour obtenir des composites est montrée par la diffraction des rayons X. Elle est confirmée par la spectrométrie micro-Raman, la spectroscopie IR et l'analyse par MEB.

Les propriétés optiques des composites KBr/CdSe et KCl/CdSe sont étudiées dans le quatrième chapitre à l'aide de la caractérisation par absorption optique dans le domaine ultraviolet-visible et par photoluminescence.

CHAPITRE I

***GENERALITES SUR LES MATERIAUX
COMPOSITES***

I-1. Introduction

La recherche permanente de nouvelles performances techniques jointes au besoin d'optimisation, d'allégement et de miniaturisation de certaines structures, a motivé l'utilisation puis le développement de matériaux spécifiques dont la composition et les caractéristiques sont adaptées à la solution technologique des problèmes à résoudre.

Les matériaux composites ont été développés dans cet état d'esprit. L'idée de base est d'associer dans une même masse des matériaux différents par leurs natures chimiques et géométriques afin d'améliorer les performances globales du composite. Mais l'association des matériaux ne peut être quelconque et dépend de la compatibilité chimique des matériaux en contact, du procédé d'élaboration et de la résistance aux éventuelles contraintes internes et externes. Le comportement du composite résulte de celui des composants par l'intermédiaire de différents types d'interactions, d'où l'importance de l'interface entre les composants [5].

Les matériaux composites sont des matériaux qui associent deux ou plusieurs matières différentes pour obtenir une combinaison de propriétés qui tire avantage de chacune des matières. Les plus fréquemment utilisés sont les composites à matrice polymère et à renfort fibreux qui présentent des propriétés spécifiques exceptionnelles qui peuvent être directionnelles ou non suivant le tissage. Les composites céramique/céramique qui sont moins fragiles que les céramiques massives sont très intéressantes pour leur tenue en température. Les composites à matrice métallique et renfort céramique ont pour vocation de tirer partie à la fois de la ductilité des métaux et de la raideur du renfort céramique. Enfin il convient de citer pour mémoire les matériaux tels que le bois, les ciments et bétons, les mousses polymères, céramiques ou métalliques qui sont également des matériaux composites.

L'incorporation de "dopants" (nanoparticules métalliques, semi-conductrices, ou des ions de terres rares) à une matrice diélectrique est une voie porteuse pour élaborer des nanomatériaux aux propriétés optiques présentant un grand intérêt technologique. En effet lorsqu'un matériau constitué de nanoparticules métalliques dispersées dans une matrice diélectrique est excité par un rayonnement lumineux de longueur d'onde appropriée, les particules sont le siège du phénomène de résonance plasmon, qui se traduit par une absorption lumineuse intense et une exaltation du champ électrique autour d'elles. Le milieu composite peut alors présenter une susceptibilité élevée non linéaire du 3^e ordre. Les propriétés linéaires et non linéaires du matériau sont toutefois fortement liées à sa composition chimique ainsi qu'à sa nanostructure, c'est-à-dire notamment à la forme, la taille et l'organisation des nanoparticules dans la matrice. Les nanoparticules semi-conductrices ainsi que les ions de terres rares sont connus pour leurs propriétés de luminescence, sensiblement influencées elles

aussi par la composition chimique de l'environnement des dopants, leur distribution dans la matrice et la taille des nanoparticules semi-conductrices. La fabrication de matériaux aux propriétés optiques optimisées en vue d'application (filtrage, guidage, commutation, amplification...) passe donc par le contrôle de leur composition et de leur nanostructure. [6]

I-2. Morphologie des nanomatériaux

Un nanomatériau est composé ou constitué de nano-objets (dont la taille est comprise entre 1 et 100nm) qui présentent des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique [7]. L'unité de référence du monde des nanomatériaux est donc le nanomètre (nm). Un nanomètre est une unité de mesure qui équivaut à un milliardième du mètre ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$). Un nanomètre correspond environ à la taille de 4 atomes de silicium mis côte à côte, à 1/100 de la largeur d'une molécule d'ADN, à 1/50000 de l'épaisseur d'un cheveu humain. Les nano-objets peuvent se présenter sous la forme de particules, fibres, tubes, couches minces ou de constituants structurels. Les nano-objets sont utilisés soit en tant que tels (comme catalyseur, pour le polissage très fin des disques durs en microélectronique..) soit en temps que particules dispersés dans des matrices de nature et de formes différentes. Ces matériaux peuvent être regroupés selon 4 types (Fig.I.1):

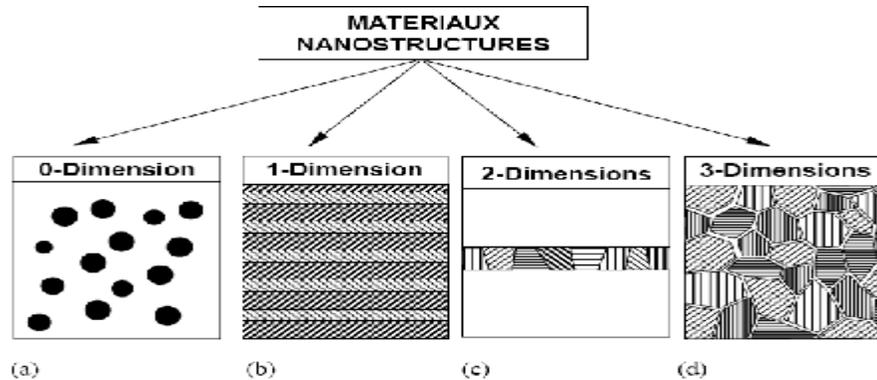


Figure I-1 : Représentation des quatre types de matériaux à nanostructure [8].

- (a) Nanoparticules ou amas d'atomes. (c) Couches simples nanostructurées.
 (b) Multicouches constituées de couches (d) Matériaux nanocristallins ou d'épaisseur nanométrique.

I-2-1. Amas d'atomes ou nanoparticules de dimensionnalité nulle

Les amas ou clusters d'atomes sont de petites particules isolées contenant moins de 10^4 atomes ou molécules dilués dans une matrice solide ou en suspension dans un liquide. L'un des intérêts de ces clusters est l'importance scientifique de leurs propriétés physiques et chimiques mais également dans la réalisation de matériaux selon le concept de « Bottom-up » (construction atome par atome). Leur étude permet ainsi d'explorer la transition progressive des systèmes atomiques ou moléculaires vers la matière condensée. En effet, les clusters sont stables thermodynamiquement et fournissent un système unique pour la compréhension des mécanismes telles que la nucléation, l'adsorption ou les transitions de phases.

Par ailleurs, les nanoparticules sont des systèmes plus importants, composés d'environ 10^6 atomes. Enfin, il faut mentionner que leur composition et leur état de surface sont étroitement liés aux conditions d'élaboration.

I-2-2. Les couches multiples et les couches simples nanostructurées de une ou deux dimensions

Un matériau nanostructuré à une dimension (1 D) est constitué d'empilements de couches monocristallines tandis qu'une nanostructure à deux dimensions (2 D) est constituée d'une monocouche polycristalline d'épaisseur nanométrique. Il est important de noter qu'une couche nanométrique aura un comportement quasi bidimensionnel et ses propriétés seront étroitement liées à la nature du substrat et à l'interface (phénomène de mismatch). Pour des matériaux multicouches composés de couches successives présentant aux interfaces un arrangement parfait de couches successives, on parle de super-réseaux. Généralement les multicouches possèdent des interfaces dont la structure et la composition chimique peuvent différer de celles des couches individuelles. De plus, la faible distance entre deux interfaces successives entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. Ce type de matériaux présente une grande densité d'interface (10^{25} m^{-3} pour des grains de 10 nm de diamètre).

I-2-3. Les matériaux nanostructurés ou nanocristallins tridimensionnels

Les matériaux nanostructurés sont constitués de grains mono ou polyphasés dont la taille est inférieure à ~ 50 nm. Ces matériaux sont composés essentiellement de deux grandes parties, une phase cristallisée et une phase interfaciale avec un

arrangement désordonné communément appelée joint de grain. A cause de la taille des grains une large fraction d'atomes dans ces matériaux est localisée à l'interface. Cette fraction volumique d'atomes influençables est de l'ordre de $V_g = 3e / \langle d \rangle$, où e est l'épaisseur moyenne effective de la zone d'influence du joint de grain et $\langle d \rangle$ est la taille moyenne des grains. Pour une épaisseur $e \sim 1$ nm et une taille de 10nm, V_g est ainsi d'environ 30%. On distingue généralement une épaisseur de zone intergranulaire variable.

Les propriétés et la structure des nanograins ne dépendent pas seulement de la composition chimique, de la taille et de la forme des grains. Elles dépendent également du mode d'élaboration. Par exemple, l'utilisation de la mécanosynthèse (broyage) ou irradiation à très haute énergie entraîne l'introduction par des déformations d'une très grande densité de défauts (dislocations, impuretés ou lacunes) dans les grains microcristallins, conduisant à des nanograins cristallins séparés par des joints de grains.

La caractéristique commune de ces systèmes est la forte influence des zones interfaciales et superficielles sur les propriétés macroscopiques. L'effet de surface ou interface confère alors au matériau un caractère biphasé. Il devient nécessaire de comprendre la composition chimique et la structure de la surface ou du joint de grain : nombre de proches voisins et densité. Par ailleurs l'orientation cristallographique varie d'un grain à un autre. Sur la figure I.2 est schématisé un modèle de nanostructure à trois dimensions (3 D) composé de grains cristallins séparés par des joints de grains.

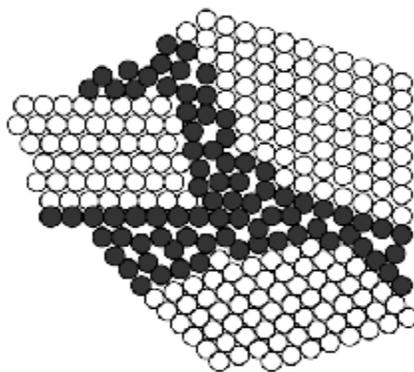


Figure I-2 : Représentation schématique d'une nanostructure à 3D, où les grains cristallisés (en blanc) sont liés par des joints de grains (en gris) possédant un ordre topologique et /ou chimique différent [9].

La réduction de la taille d'un objet à l'échelle de quelques nanomètres se traduit par de fortes modifications de ses propriétés qui dépendent alors de sa taille, de sa forme et de sa structure, et la figure I-3 représente un exemple de l'influence de la forme du nanomatériau sur les propriétés optiques.

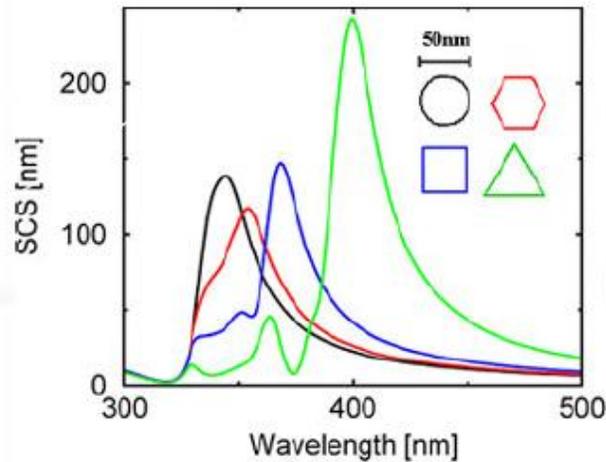


Figure I-3: Représentation de l'effet de forme sur les propriétés optiques des nanomatériaux [10].

Outre les simples effets de réduction de taille, ces dépendances ouvrent de nombreuses perspectives pour le contrôle et la manipulation des propriétés des nanomatériaux, et sont à la base du développement très rapide des nanosciences [11].

I-3. Les propriétés optiques des semi-conducteurs

Depuis la découverte du transistor, il y a plus de 46 ans, les semi-conducteurs ont une importance primordiale en électronique [19.12] L'interaction d'un électron avec un photon se fait, comme toute interaction, avec conservation de l'énergie et du vecteur d'onde. Le vecteur d'onde du photon étant très inférieur à celui des électrons, les transitions optiques directes entre la bande de valence et la bande de conduction apparaissent verticales dans le diagramme de bande des électrons.

I-3-1. Le phénomène d'absorption

Lorsqu'un photon d'énergie $h\nu$ supérieure à la largeur de bande interdite E_g est envoyé sur le semi-conducteur, il est absorbé en induisant la transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, c'est-à-dire en créant une paire électron-trou. Le coefficient d'absorption α est proportionnel à la densité

d'électrons dans l'état initial n_1 , et à la densité de places disponibles dans l'état final n_2 :

$$a = A \sum p_{12} n_1 n_2 \dots \dots \dots (I-1).$$

Où p_{12} est la probabilité de transition.

La transition associe un état de la bande de valence à un état de la bande de conduction de même vecteur d'onde K . En supposant les bandes paraboliques, on aura :

$$h\nu = E_g + \frac{\hbar^2 p^2}{2 R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \dots \dots \dots (I-2)$$

Cette relation définit l'ensemble des états des vecteurs d'onde K qui interviennent sous l'excitation par un rayonnement de fréquence ν , à partir du seuil d'absorption donné par l'énergie E_g .

Sous fort éclaircissement à une longueur d'onde λ donnée, les états du bas de la bande de conduction se remplissent, la probabilité de transition à cette fréquence chute, et le matériau devient transparent: c'est le phénomène de saturation d'absorption, qui s'accompagne d'une augmentation de la largeur de bande interdite apparente. Plus l'énergie des photons incidents est supérieure au gap, plus il faut une densité d'énergie lumineuse élevée pour observer ce phénomène.

Pour des fréquences plus importantes, d'autres bandes peuvent intervenir, en particulier la bande de trous légers dite "split-off", se traduisant par des épaulements sur la courbe d'absorption en fonction de l'énergie des photons.

Lorsque la bande de conduction contient des électrons, un photon incident peut être absorbé en leur communiquant de l'énergie. Cette absorption par les porteurs libres correspond à une transition intra-bande, qui nécessite donc une interaction avec un phonon pour la conservation du vecteur d'onde. Le coefficient d'absorption est proportionnel au carré de la longueur d'onde du rayonnement incident, et ce phénomène est donc plus important aux grandes longueurs d'onde (IR). Par ailleurs, dans le domaine de l'infrarouge lointain, il apparaît des bandes d'absorption associées aux modes de vibration du réseau cristallin.

La largeur de la bande interdite étant fonction de la température, le seuil d'absorption en dépend également (fig. I-4) On voit par ailleurs apparaître à basse température un pic au voisinage du seuil, qui correspond à l'absorption excitonique (les excitons sont des paires électron-trou non encore dissociées, l'énergie de liaison

entre les deux particules introduisant un niveau légèrement inférieur au bas de la bande de conduction).

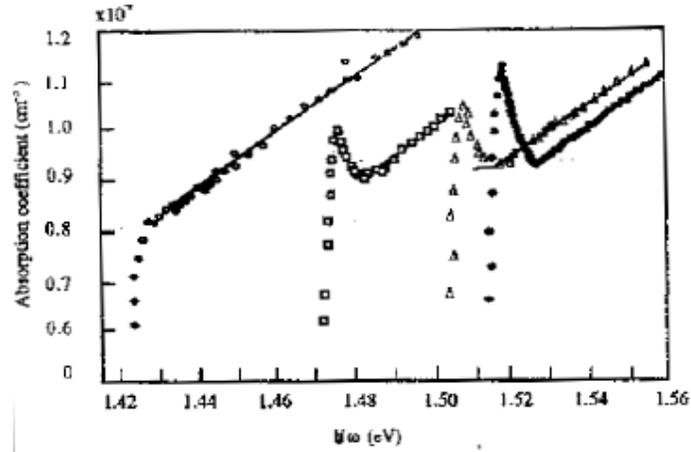


Figure I-4: Spectre d'absorption de GaAs pour différentes températures 294.186.90. et 21°K.[13]

I-3-2. Indice de réfraction

Dans un semi-conducteur, la constante diélectrique s'écrit en fonction de la fréquence sous la forme une grandeur complexe:

$$\epsilon = 1 + \frac{4pN_e^2}{m^*(\omega^2 - j\Gamma\omega)} \dots\dots\dots I-(3).$$

Avec $\omega = 2\pi\nu$ et où Γ caractérise l'absorption du milieu.

De la même façon, l'indice de réfraction est complexe :

$$\bar{n} = n - j\chi \dots\dots\dots I-(4).$$

Où χ est le coefficient d'extinction, relié au coefficient d'absorption α par l'expression:

$$a = 4\pi\chi/c \dots\dots\dots I-(5).$$

$$n(\omega) - 1 = \frac{2}{P} \int_0^\infty \frac{\omega' C(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \dots\dots\dots I-(6).$$

(P = partie principale).

En haute fréquence, l'indice de réfraction est lié à la constante diélectrique par la relation:

$$n = \sqrt{\epsilon} \dots\dots\dots I-(7).$$

Le coefficient de réflexion du matériau s'écrit :

$$R = \frac{(n-1)^2 + c^2}{(n+1)^2 + c^2} \dots\dots\dots (I-8).$$

Il faut remarquer que dans les alliages ternaires du type GaAlAs, l'indice de réfraction dépend de la composition, c'est-à-dire de la concentration en aluminium, et ceci est utilisé dans la réalisation des diodes laser en particulier.

I-3-3. Recombinaison des porteurs et transitions radiatives

La recombinaison directe bande à bande se fait entre un électron du bas de la bande de conduction et un trou du sommet de la bande de valence, les porteurs étant thermalisés dans chaque bande. Si l'énergie correspondante est emportée par un photon ($h\nu = E_g$), la transition est radiative, et son spectre est étroit. Le taux de recombinaison est proportionnel à la densité de porteurs dans l'état haut n_2 et à la densité de places libres dans l'état bas n_1 :

$$R_{21} = p_{21} n_2 n_1 \dots\dots\dots (I-9).$$

p_{21} étant la probabilité de transition par porteur libre.

Le processus de recombinaison suppose que le système est initialement hors d'équilibre, ce qui peut être obtenu soit par excitation par un courant électrique conduisant à un phénomène de claquage pour l'électroluminescence, soit par excitation optique par des photons d'énergie supérieure au gap pour la photoluminescence, soit par un faisceau d'électrons pour la cathodoluminescence.

I-3-4. Bilan des phénomènes lors de l'excitation lumineuse d'un semi-conducteur

Les différents processus mis en jeu sont résumés sur la figure (I-5). L'absorption optique de photons d'énergie $h\nu$ crée une population d'électrons dans la bande de conduction, avec une énergie moyenne dans cette bande définie à partir de la relation (I-3). Les électrons se thermalisent très vite entre eux ($= 10^{-13}$ s), et on peut donc définir une température électronique supérieure à celle du réseau cristallin : il s'agit d'électrons "chauds". Ces électrons relaxent vers le bas de la bande de conduction, en émettant des phonons optiques polaires, en des temps qui sont de l'ordre de quelques picosecondes. De la même façon, les trous relaxent vers le sommet de la bande de valence. Il y a ensuite recombinaison des électrons et des trous, par les processus décrits plus haut. Dans le semi-conducteur GaAs de bonne

qualité, dans lequel les transitions radiatives sont prédominantes, le temps caractéristique de recombinaison est de l'ordre de quelques nanosecondes. [14]

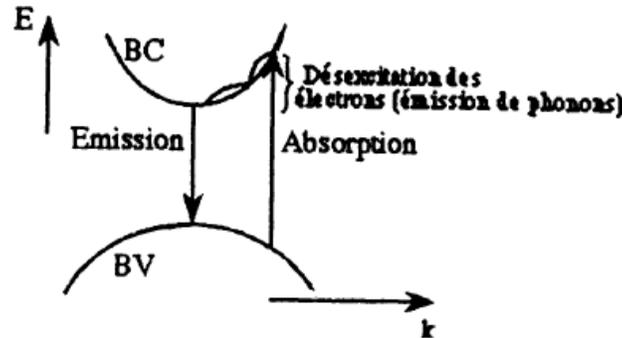


Figure I-11 : Transitions optiques entre la bande de valence et la bande de conduction.

Simultanément, il y a diffusion spatiale des porteurs. En l'absence de champ électrique appliqué, les deux types de porteurs diffusent simultanément, puisque le champ coulombien retient leur séparation dans l'espace. La diffusion est donc caractérisée par le coefficient ambipolaire :

$$D_a = 2D_e D_t / (D_e + D_t) \dots \dots \dots (I-10).$$

Où D_e et D_t sont respectivement les coefficients de diffusion pour les électrons et les trous, liés à la mobilité des porteurs par la relation d'Einstein :

$$D = \mu kT/e \dots \dots \dots (I-11).$$

I-4. Les propriétés optiques des nanocristaux semi-conducteurs

A cette échelle de taille peut apparaître une modification fondamentale de la structure électronique par rapport à celle du matériau massif. Au lieu d'un continuum d'états tel qu'on l'observe dans un matériau massif, les niveaux d'énergie sont discrétisés. Leur position dépend de la taille du nanocristal et l'écart entre niveaux augmente à mesure que l'on réduit la dimension de l'objet et la figure I-6 représente la variation de la densité électronique des états avec la réduction de la taille, et la figure I-7 représente la variation du gap optique avec la variation de la taille.

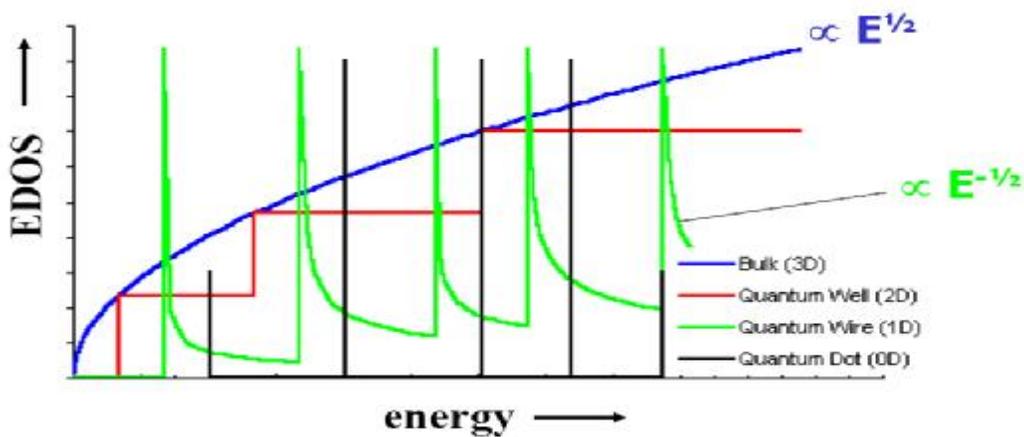


Figure I-6 : Variation de la densité électronique avec les différentes tailles du cristal.

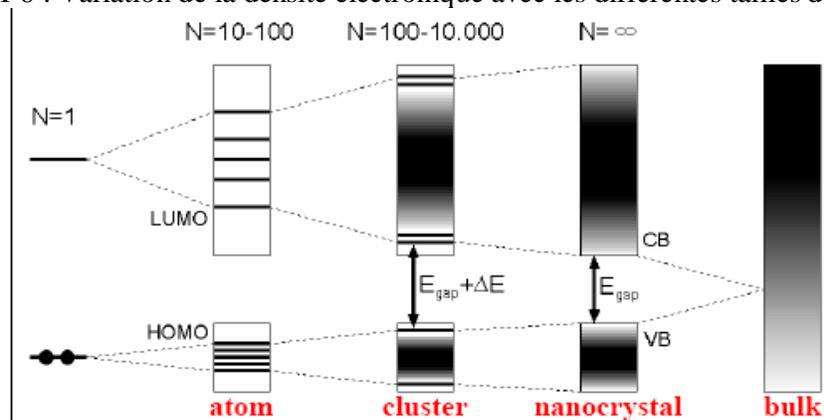


Figure I-7 : Variation du gap optique avec la variation de la taille.

Lorsque les matériaux sont amenés à des tailles nanométriques, le nombre d'atomes composant une nanoparticule devient très faible. Ainsi une particule de 3nm de diamètre contient typiquement quelques centaines d'atomes (la valeur exacte va dépendre de la composition de la nanoparticule). A ces tailles deux grands types d'effets sont susceptibles de se manifester :

- Des effets de confinement.
- Des effets de surface.

En physique du solide on considère en général que l'on a en première approximation un cristal infini et en faisant cette hypothèse on est capable de prévoir assez bien les propriétés optiques du matériau. Dans le cas des nanocristaux l'hypothèse n'est plus tenable et les dimensions réelles du cristal doivent être prises en compte ainsi que la composition de la surface. Il s'ensuit que toutes les excitations élémentaires d'un solide (électrons, trous, phonons, plasmons...) sont confinés dans le

nanocristal. D'autre part ces mêmes excitations vont plus facilement être sensibles à la surface de la particule. Un certain nombre d'effets de confinement ont déjà été observés, en particulier dans les semi-conducteurs :

I-4-1. Confinement quantique

Cet effet est illustré de manière spectaculaire par l'évolution des propriétés optiques des nanoparticules des semi-conducteurs en fonction de la taille des nanocristaux. Le "confinement quantique" a pour conséquence de discrétiser les bandes et d'augmenter la largeur de la bande interdite. On peut aussi considérer que lors de l'absorption d'un photon, l'exciton créé est équivalent à une pseudoparticule (dont on peut définir une masse effective m) qui serait dans un puits délimité par le rayon a de la particule. La résolution générale dans un modèle 1D de la particule dans sa boîte donne pour une barrière infinie des niveaux d'énergie E_n quantifiés de la manière suivante:

$$E_n = n^2 [h^2 \pi^2 / 8ma^2] \dots \dots \dots (I-12).$$

Le niveau E_1 donne la valeur de la transition excitonique. La loi en $1/a^2$ donne une idée de la forte augmentation de cette énergie quand la taille de l'objet diminue (figure I-8) [15].

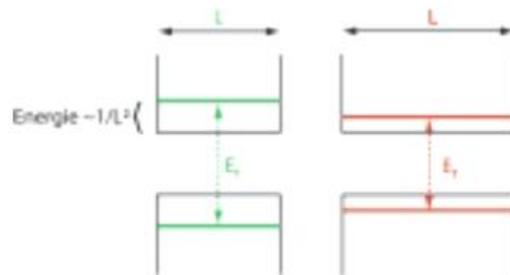


Figure I-8 : Ecart d'énergie entre les états fondamentaux de l'électron et du trou piégés dans une boîte de longueur L est proportionnel à $1/L^2$. L'énergie de recombinaison E_r entre l'électron et le trou (en pointillé) dépend donc de la taille. Cet effet est représenté ici pour deux particules (verte et rouge) de tailles croissantes [3].

D'un point de vue pratique ceci se traduit par un décalage aussi bien de l'absorption que de l'émission vers les hautes énergies lorsque la taille des particules diminue, et la figure I-9 représente la variation du gap d'absorption pour différents semi-conducteurs en fonction la taille des nanocristaux.

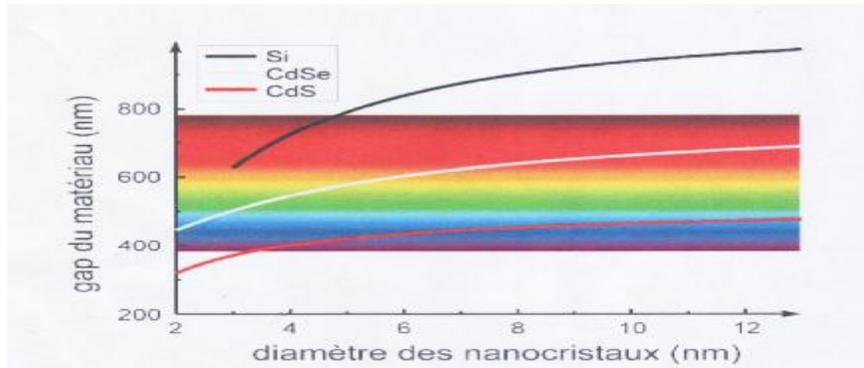


Figure I-9 : Variation du gap d'absorption pour différents semi-conducteurs en fonction de la taille des nanocristaux. [16]

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

La relation entre ces grandeurs nous permet de distinguer trois régimes de confinement (illustrés sur la figure I-10): Le régime de faible confinement qui apparaît lorsque $R \gg a_e, a_h$; le régime de confinement modéré qui se présente lorsque $a_h < R < a_e$ et finalement le régime de fort confinement qui apparaît lorsque $R < a_e, a_h$.

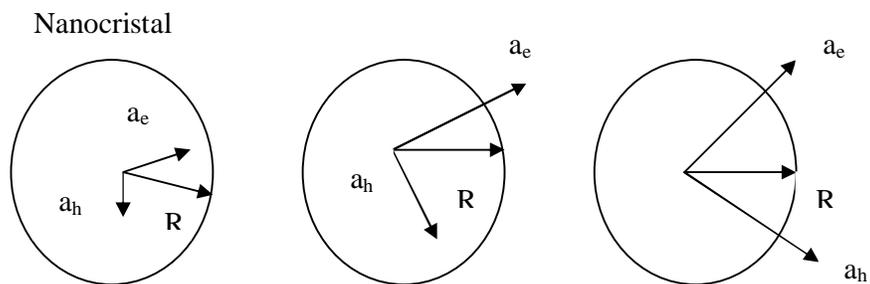


Figure I-10 : Les trois régimes de confinement

I-4-2. Confinement spatial

Le confinement spatial est un simple effet statistique. Il traduit le fait que la probabilité d'avoir un défaut à l'intérieur d'une particule diminue fortement lorsque la taille devient inférieure à la distance moyenne entre deux défauts dans le matériau massif. De ce fait lorsque dans un matériau il y a une compétition entre un processus

faisant intervenir les défauts de volume et un processus intrinsèque au matériau, c'est ce deuxième qui devient prépondérant aux très petites tailles.

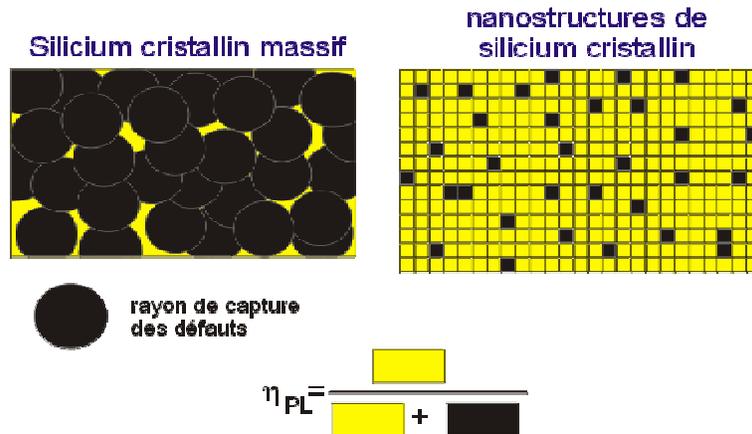


Figure I-11: Schéma représentant le confinement spatial.

La figure (I-11) explique la très forte luminescence observée dans le silicium nanocristallin. Dans le silicium une paire électron-trou peut se désexciter de deux façons soit radiativement en émettant un photon d'énergie correspondant au gap du matériau soit non radiativement sur un défaut du cristal. Même pour du silicium extrêmement pur c'est ce deuxième processus qui domine très largement car le rayon de capture des défauts est énorme (μm^3). Dans des nanostructures dont la taille devient inférieure à la distance moyenne entre deux défauts. La probabilité d'avoir une particule sans défauts augmente et ce d'autant plus que la taille est petite. Le processus radiatif n'a alors plus de concurrence et devient prépondérant.

I-4-3. Changement de résonance plasmon

Un plasmon est une excitation collective du gaz des électrons de conduction. C'est donc un phénomène qui n'apparaît que dans les métaux. Lorsqu'une nanoparticule métallique est soumise à un champ, celui-ci génère une polarisation de la particule. Pour certaine fréquence de résonance on a une oscillation collective des électrons par rapport au réseau ionique.



Figure I-12: L'image montre une solution de sel d'or (1) et une solution de nanocristaux d'or (2)

D'un point de vue expérimental on observe des bandes d'absorption de la lumière correspondant aux fréquences de résonance. La figure (I-12) montre une solution de sel d'or (1) et une solution de nanocristaux d'or (2). La couleur violacée de la deuxième solution vient de la résonance plasmon dans les nanocristaux. [16].

I-5. Les nanocristaux du semi-conducteur CdSe

I-5 -1. Structure électronique globale

Pour déterminer les propriétés optiques des nanocristaux, il faut comprendre leur structure électronique. On peut distinguer principalement trois domaines spectraux, classés selon l'énergie au-dessus du gap des niveaux électroniques correspondants : les états très excités (1 eV), les états d'énergie quantifiée (< 1 eV) et enfin la structure fine du premier état d'énergie quantifiée (< 100 meV).

I-5-1-a. Etats très excités

Aux énergies d'excitation élevées (typiquement à plus d'un eV au-dessus du gap), l'effet du confinement est faible : l'expérience montre que les nanocristaux se comportent comme des sphères absorbantes avec un spectre d'absorption continu bien modélisée par la théorie de l'interaction de la lumière avec de petites particules. C'est dans ce domaine d'énergie que les nanocristaux sont habituellement excités, y compris dans ce mémoire. La théorie s'accorde avec l'expérience pour des sections efficaces d'absorption à 400 nm de l'ordre de 10 \AA^2 , significativement supérieures aux sections efficaces non-résonnantes des atomes et des molécules (4 \AA^2 à 532 nm), ce qui facilite d'autant leur excitation optique au moyen de sources peu intenses.

I-5-1-b. Etats quantifiés

Aux énergies d'excitation entre le premier état excité et jusqu'à environ 1 eV au-dessus du gap, il n'est plus possible de négliger les effets du confinement quantique sur la structure spectrale des nanocristaux. On a alors recours à la théorie de la structure électronique des systèmes confinés qui prend en compte les effets de l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou et les effets du confinement quantique. L'intensité de ces deux effets n'évolue pas de la même façon avec la taille a du système : l'énergie d'interaction coulombienne varie typiquement en $1/a$, alors que l'énergie de confinement quantique varie en $1/a^2$. Pour un système quantique macroscopique, l'interaction coulombienne est donc dominante, et lie l'électron et le trou pour former un système hydrogénoïde bien connu : l'exciton, dont le rayon de Bohr a_0 est de 56 \AA pour le CdSe. Les effets de confinement quantique sont alors perturbatifs, c'est le régime de **confinement faible** ($a > a_0$), observé par exemple sur la plupart des boîtes quantiques épitaxiées.

Les nanocristaux de CdSe obtenus par synthèse colloïdale ont un rayon a compris entre 10 et 30 \AA . L'électron et le trou sont donc confinés en-deçà de l'orbite de Bohr de l'exciton : c'est le régime de **confinement fort** ($a < a_0$), où les effets de confinement quantique sont prépondérants sur les effets de l'interaction coulombienne, perturbatifs.

Du fait de leur structure électronique discrète, les boîtes quantiques sont souvent qualifiées d'atomes artificiels. Le caractère "atome artificiel" des nanocristaux de CdSe est renforcé par la similitude de certaines de leurs propriétés avec celles des systèmes atomiques (fluorescence quasi-monochromatique, recombinaison totalement radiative), même si la physique mise à l'oeuvre dans les systèmes solides et atomiques est généralement fondamentalement différente.

I-5-2. Spectroscopie du semi-conducteur CdSe

I-5-2-1. Structure de bandes du CdSe massif

CdSe est un cristal semi-conducteur à gap direct et d'énergie de gap $E_g = 1.7$ eV ($\lambda_0 = 729,42$ nm). La bande de valence de CdSe est essentiellement constituée de la couche p du Sélénium (de configuration $([Ar] 3d^{10}4s^24p^4)$) que complète les deux électrons de la couche s du Cadmium (configuration $[Kr] 4d^{10}5s^2$). La bande de conduction provient de l'orbitale s du Cadmium vidée de ses électrons. Mais dans le cas de nanocristallites de CdSe les niveaux électroniques sont discrets (figure I-13).

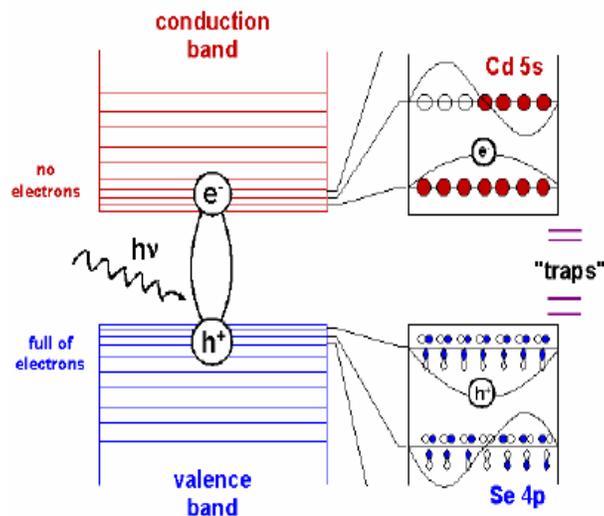


Figure I-13: discrétisation des niveaux électroniques.

La bande de conduction est donc unique (de masse effective m_e^*), et peut être considérée comme parfaitement parabolique pour calculer les niveaux d'énergie électroniques alors que la bande de valence est dégénérée six fois. Cette dégénérescence est partiellement levée par l'importante interaction spin-orbite dans le Sélénium (Figure I-14). C'est alors le moment angulaire total J du trou, somme de son moment orbital $l_h = 1$ et de son moment de spin $s_h = 1/2$ qui est un bon nombre quantique. J peut prendre les valeurs $1/2$ ou $3/2$ auxquelles correspondent deux bandes séparées à $k = 0$ par la constante de couplage spin-orbite Δ_{SO} et dégénérées deux et quatre fois respectivement (pour CdSe, $\Delta_{SO} = 420$ meV). La bande $J = 3/2$ se dédouble pour $k \neq 0$, donnant naissance à deux bandes de courbures différentes se distinguant par leur projection du moment angulaire total sur l'axe cristallin : $J_z = \pm 1/2$

pour celle de plus forte courbure (et donc appelée bande des trous légers) et $J_z = \pm 3/2$ pour l'autre, de courbure moindre (dite bande des trous lourds).

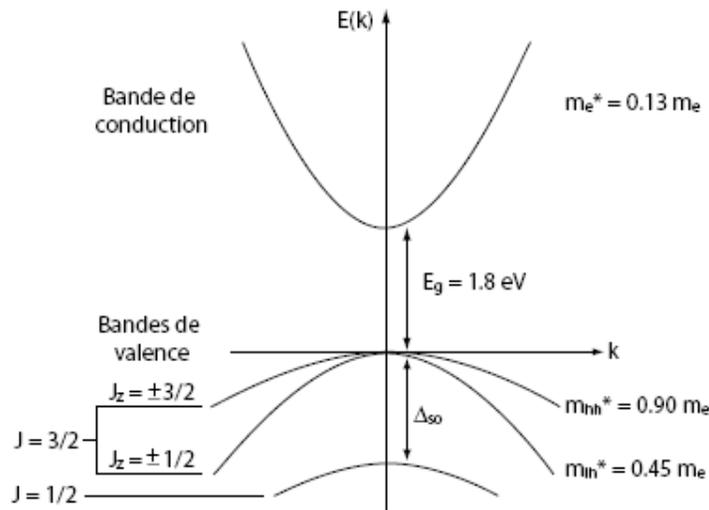


Figure I-14: Structure de bande du CdSe massif. Les masses effectives des différentes bandes sont indiquées à la droite de la figure.

I-5-2-2. Confinement des électrons

L'électron appartenant à une bande parabolique unique, ses niveaux d'énergie sont donnés par les niveaux d'énergie d'une particule de masse m_e^* enfermée dans un puits de potentiel. Le cas d'un puits de profondeur finie a été traité théoriquement et montre qu'il en résulte un abaissement de l'énergie de confinement des niveaux d'énergie de l'électron par rapport au cas du potentiel infini sans conséquence physique notable. On suppose donc en général le puits de potentiel électronique de profondeur infinie. La fonction d'onde d'un électron dans la bande de conduction s'écrit alors :

$$y_e(r_e) = u_0(r_e)\Phi_e(r_e) \dots \dots \dots (I-13).$$

La fonction enveloppe $Q(r_e)$ vérifiant l'équation de Schrödinger:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 + V_e(r_e)\right]\Phi_e(r_e) = E_e\Phi_e(r_e) \dots \dots \dots (I-14).$$

Le potentiel étant donné par:

$$V_e(r_e) = \begin{cases} 0 & \text{si } r_e < a \\ \infty & \text{si } r_e > a \dots \dots \dots (I-15). \end{cases}$$

La solution de l'équation (I-24) pour une boîte sphérique est :

$$\Phi_e(r_e) \propto \frac{j_l(k_{ln} r_e)}{r_e} Y_l^m \dots \dots \dots (I-16).$$

Les énergies de l'électron sont alors données par:

$$E_e^{nlm} = \frac{\hbar^2 k_{ln}^2}{2m_e^*} \dots \dots \dots (I-17).$$

Les valeurs de k sont quantifiées par la taille finie du système, le potentiel infini en $r_e = a$ imposant que k soit donné par les zéros de $j_l(k_{ln}a)$. Les solutions sont de type fonctions hydrogénoïdes, avec n le nombre quantique radial et l et m les nombres quantiques angulaires usuels. La première valeur possible de k est π/a , qui correspond à un état à symétrie sphérique sans noeud (état 1s) d'énergie (comme nous avons vu à l'éq. I-1):

$$E_e^{nlm} = \frac{\hbar^2 p^2}{2m_e^* a^2} \dots \dots \dots (I-18).$$

Cet état est noté 1Se. De manière générale, l'état électronique est noté nLe, où L est le symbole atomique usuel (S, P, D, ...) correspondant à une valeur donnée de l (l = 0, 1, 2, ...).

Chaque état électronique est dégénéré $2(2l + 1)$ fois en tenant compte du spin de l'électron.

I-5-2-3. Confinement des trous

La présence de trois bandes distinctes pour les trous ne permet pas de traiter leurs niveaux confinés avec la même simplicité que pour les électrons. Un modèle de confinement à trois bandes basé sur l'Hamiltonien de Luttinger a donc été développé, dont la complexité dépasse le cadre de cette introduction. On en a donc résumé les caractéristiques nécessaires pour comprendre la notation spectroscopique désignant les états du trou.

Dans le cadre de ce modèle, les seuls bons nombres quantiques sont F, somme du moment angulaire de la fonction d'onde enveloppe du trou L_h et du moment cinétique $J = 3/2$ de la partie locale de la fonction de Bloch, et F_z , sa projection sur l'axe cristallin. L'Hamiltonien du trou commute avec l'opérateur parité, et donc les solutions se séparent en états pairs et impairs. Pour un F donné, les états pairs (resp. impairs) contiennent donc les contributions de L_h pair (resp. impair) et $L_h + 2$. Les niveaux de trous sont alors notés $n_h L_{hF}$ où L_h est le symbole atomique (S, P, D, ...) correspondant

au plus petit L_h qui intervient. Le niveau le plus bas du trou est $1S_{3/2}$, et son énergie est donnée par :

$$E_{3/2}(b) = \frac{\hbar^2 j^2(b)}{2m_h a^2} \dots\dots\dots(I-19).$$

Cette énergie ne dépend que du rapport des masses des trous lourds et trous légers $\beta = m_{lh}/m_{hh}$ et du rayon a du nanocristal,

φ étant la première racine de l'équation

$$j_0(\Phi)j_2(\sqrt{b}j) + j_2(j)j_0(\sqrt{b}j) = 0 \dots\dots\dots(I-20).$$

I-5-3. Transitions optiques

Les énergies E des transitions optiques interbandes (recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence) sont données par

$E = E_g + E_e + E_h$, ou E_e et E_h sont les énergies des états d'électron et de trou, déterminées au paragraphe précédent. La force de chacune de ces transitions est proportionnelle à l'élément de matrice dipolaire électrique P entre les fonctions d'onde d'électron et de trou qui lui correspondent :

$$P = |\langle y_e(r) | V | y_h(r) \rangle| \dots\dots\dots(I-21).$$

Où $V = \hat{e} \cdot \hat{p}$ est le terme dipolaire électrique, \hat{e} l'opérateur champ électrique et \hat{p} l'opérateur moment dipolaire de la transition. Comme la fonction enveloppe varie beaucoup plus lentement que la partie locale des fonctions de Bloch, l'élément de matrice P peut se factoriser sous la forme du produit de l'intégrale de recouvrement des parties locales des fonctions de Bloch et de l'intégrale de recouvrement P_e des fonctions enveloppes d'électron et de trou :

$$P = |p_{cv}|^2 \left| \int \Phi_e(r) \Phi_h(r) d^3r \right|^2 = |p_{cv}|^2 P_e \dots\dots\dots(I-22).$$

où p_{cv} est l'élément de matrice dipolaire interbande dans le matériau massif. Le recouvrement P_e des fonctions enveloppes d'électron et de trou détermine donc les forces d'oscillateur des transitions par rapport à leur valeur $|p_{cv}|^2$ dans le massif. La première transition autorisée est la $1Se1S_{3/2}$ que l'on appellera dans la suite "transition fondamentale" (une partie entière lui est consacrée plus bas), les autres transitions étant appelées "transitions excitées" (Figure I-15). Les transitions prédites

par cette théorie sont en bon accord avec l'expérience, même si la connaissance du spectre d'absorption des nanocristaux est encore limitée à des mesures d'ensemble affectées par les effets d'inhomogénéité de taille au sein d'un échantillon.

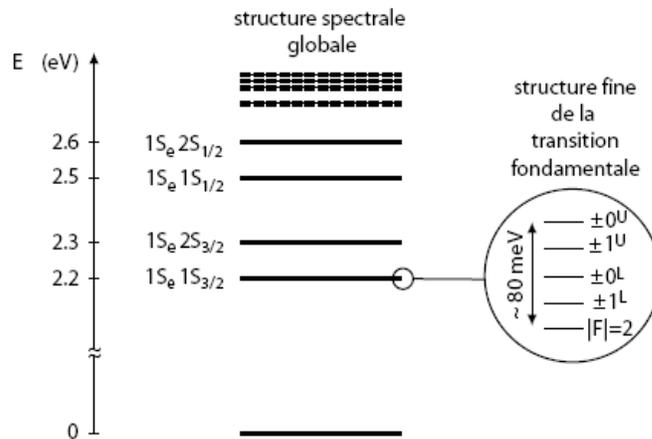


Figure I-15: Quantification des niveaux d'énergie excitoniques dans un nanocristal de CdSe

$$a = 1,7 \text{ nm.}$$

Enfin, l'expérience montre que la fluorescence d'un nanocristal individuel dépend peu de l'énergie E des photons de pompe et de leur polarisation lorsque $E - E_g \geq 500$ meV, suggérant que les niveaux discrets mis en évidence par absorption sont suffisamment élargis par leur couplage aux phonons du réseau cristallin pour se chevaucher, jusqu'à former un quasicontinuum d'absorption (figure I-16).

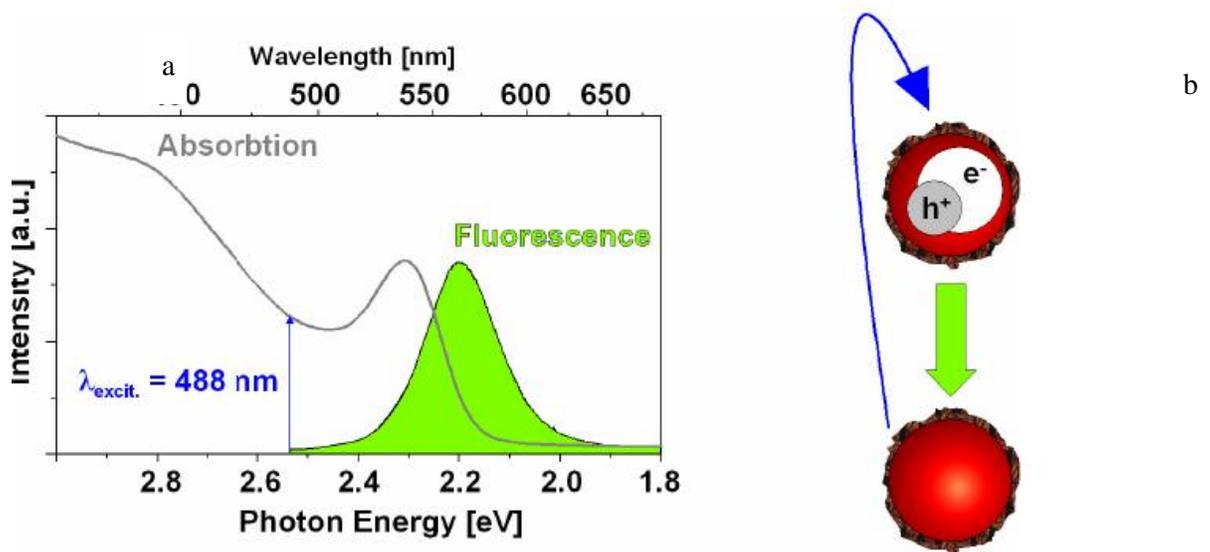


Figure I-16 : Absorption et émission de CdSe

- a) les propriétés d'absorption et d'émission des nanocristallites de CdSe
- b) mécanisme de la photoluminescence des cristallites de CdSe.

Ceci implique par exemple que des nanocristaux de tailles différentes sont tous excités efficacement sur une grande gamme de longueur d'onde d'excitation, ce qui joue un rôle déterminant dans le développement de l'utilisation des nanocristaux en tant que marqueurs biologiques multicolores [3]. Ceci facilite également leur excitation par toute une variété de sources, réalisées avec des sources à spectre large (lampe à vapeur de mercure dans le domaine 460-490 nm) ou étroit (raies laser à 514, 488, 440 et 400 nm). [17]

I-6. Variation de la bande gap des nanocristaux de CdSe en fonction de la température

La bande gap des semi-conducteurs massifs est en relation avec la température. Par exemple, la bande gap du CdSe massif est 1,85 eV à 0 K et 1,75 eV à 300 K; et dans une certaine gamme de la température, la bande gap a une relation linéaire avec la température. En outre le rapport entre la bande gap des nanocristaux et la température de semi-conducteur est important. L'effet de la température sur la bande gap des nanocristaux de CdSe est montré dans la figure I-17. Quand la température augmente, les spectres d'absorption des échantillons nanocristaux du CdSe (4,0 nm et 2,5 nm) montrent un déplacement vers le rouge. La température induit la variation de gap de la bande qui peut être exprimés comme :

$$\lambda_1 = 0,1T + 553,5 \dots \dots \dots (I - 23).$$

Pour les nanocristaux de 4,0nm (Figure I-17c).

$$\lambda_2 = 0,1T + 487,7 \dots \dots \dots (I - 24).$$

Pour les nanocristaux de 2,5nm (Figure I-17d). Pour les nanocristaux de 2,5 nm (fig. 2 d). Dans ces équations, λ_1 (nm) et λ_2 (nm) sont les positions de limite d'absorption de bande gap des échantillons nanocristaux (4,0 nm et de 2,5nm) de CdSe à une température donnée (T en °K).

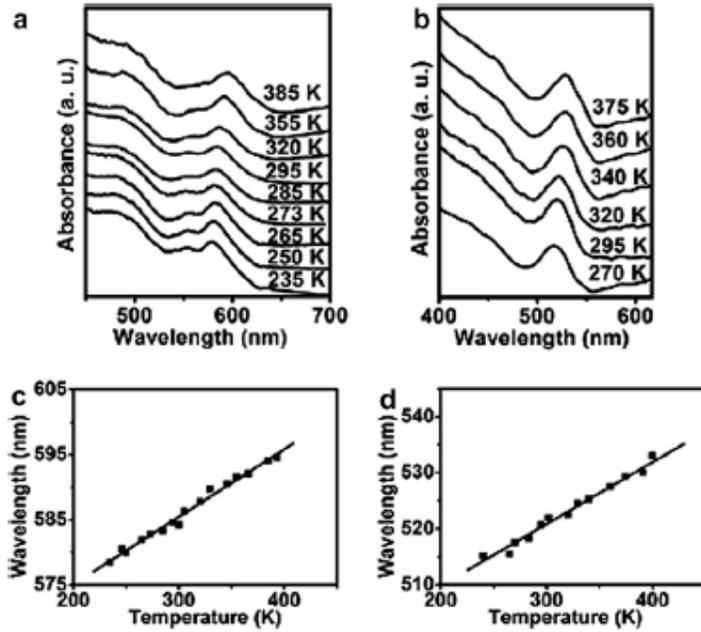


Fig I-17 : La dépendance des spectres d'absorption avec la température pour les nanocristaux CdSe .

(a) Taille de 4,0 nm

(b) Taille de 2.5 nm

(c) variation de la bande gap avec la température (positions limites)

[18].

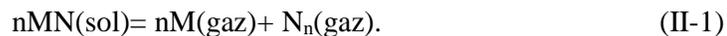
CHAPITRE II
ELABORATION DES COMPOSITES
KBr/CdSe ET KCl/CdSe

II-1. Introduction:

Les cristaux halogénures alcalins sont constitués par des ions métalliques chargés positivement et des ions électronégatifs chargés négativement leurs interactions obéissent aux lois simples des forces centrales. L'interaction principale, est la force électrostatique ordinaire, ou de Coulomb, entre les ions qui rend compte des énergies cohésives importantes des cristaux. Les forces électrostatiques, qui tendent à diminuer les dimensions du cristal [19], sont opposées aux forces de répulsion (principe d'exclusion de Pauli) [20] qui varient beaucoup plus rapidement avec la distance que les forces de Coulomb entre les charges. [19] Cette liaison n'a pas de direction privilégiée [21]. Alors les halogénures alcalins présentent de hautes températures de fusion ($T_f(\text{KBr}) \approx 773^\circ\text{C}$; $T_f(\text{KCl}) \approx 750^\circ\text{C}$); en conséquence, ils offrent un large domaine de température dans lequel une variété de phénomènes peuvent être étudiés. [4].

Les cristaux purs d'halogénures alcalins sont transparents dans la partie visible et proche ultraviolet du spectre (notre domaine d'étude), une structure en doublet apparaît dans le bromure de Sodium. Cette structure est semblable à la structure en doublet des niveaux excités les plus bas de l'atome de Krypton, qui possède le même nombre d'électrons que l'ion Br^- . La ressemblance des deux structures justifie l'hypothèse que les niveaux de l'énergie minimale dans les bromures alcalins proviennent de la création d'excitons localisés sur les ions Br^- . Le dédoublement est dû à l'interaction spin-orbite [20].

A la différence de leurs constituants, les composés II-VI se caractérisent par des points de fusion relativement élevés et des pressions de vapeur plus petites. Ces matériaux se dissocient par élévation de température selon l'équation d'équilibre générale:



Des recherches [23,22] ont permis d'établir que la phase gazeuse est composée d'atomes et de molécules des éléments constituants et que la vapeur des éléments du groupe VI est essentiellement composée de molécules diatomiques ($n=2$). Les pressions de vapeur partielles des constituants M (II) et N (VI) sont reliées entre elles par l'équation $K_p = P_M^n P_N$ ou K_p est la constante d'équilibre de la réaction. Certaines propriétés physico-chimiques des composés II-VI sont répertoriées dans le tableau II-1 [23].

Table II-1: Propriétés physico-chimiques des composés II-VI

Composé	Poids moléculaire	Densité (g/cm ³)	Température de fusion
ZnS- α	97,45	4,102	Transformation allotropique 1800-1900
ZnS- β	97,43	4,087	
ZnSe	144,34	5,420	1400
ZnTe	192,99	6,34	1239
CdS- α	144,46	4,82	1750
CdSe- α	191,36	5,81	1350
CdTe	240	6,20	1040

On remarque que la température de CdSe est supérieur à la température de fusion de la matrice ($T_f(\text{KBr}) = 773^\circ\text{C}$ et $T_f(\text{KCl}) = 750^\circ\text{C}$.)

II-1 Les procédés de fabrication des nanomatériaux:

Depuis un demi-siècle environ, sont apparues des techniques nouvelles de refroidissement rapide, de chimie douce et les techniques sol-gel qui permettent d'accéder à des tailles de grain très faibles. D'autres méthodes de production sous arc électrique, laser, plasma ou micro-ondes ont permis d'accéder à des matériaux particuliers de très petite taille. Il a été ainsi possible d'obtenir des tailles de grain de dimensions de l'ordre des tailles caractéristiques des défauts qui gouvernent certaines propriétés comme :

- Les dislocations (propriétés mécaniques),
- Les parois de Bloch (propriétés ferromagnétiques),
- Les phénomènes qui n'interviennent qu'à l'échelle du nanomètre ou en

dessous

(effet tunnel, effets de « confinement » lorsque la taille des particules est inférieure à la longueur des quasiparticules – électrons, photons – qui interviennent dans le phénomène étudié).

Ces dimensions, selon les cas, varient entre quelques nanomètres et 100 nanomètres. En parallèle à cette démarche de miniaturisation, dite "top-down", s'est développée une autre démarche, dite "bottom-up", qui consiste à construire de façon contrôlée à

partir d'atomes et de molécules de nouveaux édifices et structures. Les procédés d'élaboration de ces matériaux constituent un champ d'investigation nouveau qui reste à développer.

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

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

Compte tenu de la complexité des applications et de l'évolution rapide des techniques, il paraît difficile de donner une liste exhaustive des procédés utilisés ou en développement.

Quelques exemples parmi les procédés les plus couramment utilisés pour la fabrication de nano-objets sont présentés ci-après. [24]

II-1-1 Elaboration par voie physique

Les procédés physiques font intervenir le changement d'état vapeur/liquide en phase saturée (en atomes ou en ions métalliques), suivi d'une trempe rapide à partir de ces états. La condensation brutale de la vapeur métastable dans un gaz inerte (généralement l'argon) favorise la germination de très petits agrégats dont la croissance est à l'origine de la production de poudres ultrafines. La vitesse de refroidissement et la densité de la sursaturation locale influencent la finesse des poudres obtenues. [25,24]

II-1-2 Elaboration par voie chimique

L'élaboration de nanopoudres par les procédés physiques met en jeu des étapes de germination et de croissance d'agrégats. Il en est de même pour la synthèse de nanopoudres par les procédés chimiques. Mais dans ce dernier cas, une réaction utilisant des réactifs appropriés favorise la germination, limite au maximum la croissance des grains et peut modifier la nature des produits formés ainsi que leur morphologie. Pour qu'une telle réaction ait lieu, il faut se placer dans des conditions thermodynamiques favorables en agissant sur des facteurs tel que l'enthalpie (H) et

l'énergie libre de Gibbs (G). La cinétique de la réaction chimique est également un paramètre important. [25]

Sont listées ci-dessous quelques techniques de fabrication par voie chimique couramment utilisées.

Les réactions en phase vapeur

Les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition) dans lequel les molécules de précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée. Les molécules adsorbées sont soit décomposées thermiquement, soit elles réagissent avec d'autres gaz ou vapeurs pour former un film solide sur le substrat. Cette technique est utilisée pour l'élaboration de certains nanomatériaux tels que les quantum dots de semi-conducteur, les matériaux nanostructurés céramiques, les nanotubes de carbone, le diamant.....

Les réactions en milieu liquide

La synthèse en milieu liquide est le plus souvent effectuée à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants. La précipitation des nanoparticules est obtenue par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique. Sont distinguées :

- la co-précipitation chimique, technique facile à mettre en oeuvre et est la plus utilisée pour des productions industrielles à fort volume de matériaux de base bon marché,
- l'hydrolyse permettant de produire des particules fines, sphériques avec une pureté chimique améliorée, une meilleure homogénéité chimique et un contrôle de la taille des particules.

Les techniques sol-gel

Les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à partir de solutions d'alkoxydes ou de solutions colloïdales. Elles sont basées sur des réactions de polymérisation inorganiques. L'intérêt du procédé sol-gel réside dans la possibilité de contrôler l'homogénéité et la nanostructure au cours des premières étapes de fabrication. Cette technique permet la production de pièces massives mais aussi de dépôts superficiels sur des plaques ou des fibres. Elle est également utilisée pour la production de composites fibreux. Les matériaux issus du procédé sol-gel couvrent

presque tous les domaines des matériaux fonctionnels : optique, magnétique, électronique, super conducteur à haute température, catalyseur, énergie, capteurs...

Cette technique permet de contrôler efficacement la taille des particules et l'homogénéité de la distribution des particules. Ce procédé sol-gel est réalisé à des températures plus basses que pour les autres procédés. Les inconvénients de cette technique sont :

- coût élevé des matériaux de base,
- faible rendement et produits de faible densité,
- résidus de carbone et autres composés

Les matériaux élaborés sont du type : céramiques inorganiques et matériaux en verre, matériaux amorphes et nanostructurés, oxydes multicomposés. [24]

II-1-3 Elaboration par méthode mécanique **Mécanosynthèse**

La technique dite de mécanosynthèse consiste généralement à broyer des poudres micrométriques (1 à 30 μm) de plusieurs alliages pour les incorporer. La caractéristique essentielle de cette technique est de permettre l'obtention de nanoprecipités ou nano-objets dispersés de façon homogène au sein de la matrice. Elle est par ailleurs adaptée à la production de matériaux en quantité qui s'expriment en kilogrammes, voire en tonnes, contrairement aux autres techniques.

Consolidation et densification

Lors d'un travail mécanique intense (métaux et intermétalliques uniquement), le processus qui permet de convertir un matériau pulvérulent en une pièce massive comporte deux étapes : une opération de compactage mécanique et une opération de frittage (libre ou sous charge).

- compactage à froid : Opération qui peut s'effectuer soit par pressage à sec, soit, dans les cas difficiles, par addition d'un lubrifiant ou par pressage humide. Le compactage humide est bien adapté aux céramiques et surtout aux oxydes. Le compactage humide permet gain considérable sur la température ou le temps de frittage.
- frittage : opération qui permet, par diffusion atomique à chaud, d'établir des ponts de matière entre les grains et ensuite de réduire la porosité.
- croissance des grains pendant la densification : l'enjeu le plus important pour les procédés de frittage des nanomatériaux est d'éviter la croissance des grains pendant la densification.

Forte déformation

La forte déformation d'un matériau cristallin (métal, céramique) provoque un raffinement de sa structure jusqu'à obtenir une taille de grains de quelques dizaines de nm.

Différentes techniques peuvent être utilisées (par torsion, extrusion...). Ce raffinement permet généralement d'améliorer les propriétés de ténacité et de ductilité du matériau. [5,6]. Le tableau II-1 présente les trois procédés d'élaboration des nanomatériaux.

Tableau II-1 : Les trois principaux procédés d'élaboration des nanomatériaux [24]

Type des procédés	Définitions
La voie physique	L'élaboration de nano-particules peut être réalisée par l'action de micro-onde ou à partir d'une phase vapeur extraite d'un matériau source (fusion en creuset ou sans creuset, pyrolyse laser) ou par bombardement. L'ablation laser, la décharge plasma ou la décomposition catalytique sont des techniques plus spécifiquement utilisées dans la fabrication de nanotubes de carbone. Enfin, des couches minces d'épaisseur nanométrique peuvent être réalisées par PVD (Physical Vapor Diposition).
La voie chimique	Les techniques de fabrication par voie chimique les plus couramment utilisées sont: . les réactions en phase vapeur : Réaction dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition). . les réactions en milieu liquide. . les techniques sol-gel.
Les méthodes mécaniques	Les techniques mécaniques d'élaboration des nanomatériaux sont : . <u>la mécano-synthèse</u> : technique de broyage qui permet en particulier l'obtention de nano-précipités ou nano-objets dispersés de façon homogène.. . <u>les opérations de compactage et de frittage</u> . . <u>les techniques de forte déformation</u> (torsion, extrusion...) développées pour l'obtention de nano-cristaux.

II-2 Principes des techniques de croissance des monocristaux à partir d'une phase fondue

II-2-1 Méthode de Bridgman

Il existe plusieurs configurations de la méthode de Bridgman (Fig. II.1). On place le creuset dans un gradient thermique, on porte le matériau contenu dans ce creuset à la fusion, puis l'abaissement progressif de la température du four permet la cristallisation du matériau. Dans ce cas, la vitesse de cristallisation dépend du gradient de température. On a

Vitesse de croissance = vitesse de refroidissement / gradient de température.

Dans le cas de matériaux volatils on opère dans une enceinte fermée (en général des ampoules de silice). Le point le plus froid de l'ampoule détermine la tension de vapeur de l'élément volatil. Pour obtenir des résultats convenables avec cette méthode, il est nécessaire d'avoir dans le four des surfaces isotherme les plus planes possibles ou encore légèrement convexes (afin que la surface du solide soit convexe par rapport au liquide). Il est aussi important que la vitesse de cristallisation soit suffisamment lente pour éviter les phénomènes de surfusion constitutionnelle. Les vitesses utilisées sont en général inférieures à 0.5 cm/h. Si la seconde des conditions est assez facile à réaliser, il n'en est pas de même de la première. On ne peut pas obtenir un gradient très abrupt (condition essentielle pour avoir des surfaces isothermes planes) sans élever la température du liquide. Pour diverses raisons comme la réaction avec le creuset, la décomposition ou l'évaporation du liquide, il est quelque fois impossible d'utiliser cette méthode. Cependant, c'est une technique simple à réaliser. [26]

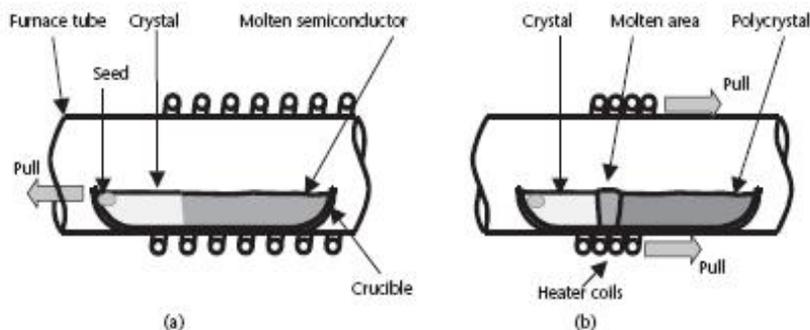


Figure II.1 la méthode de croissance de Bridgman dans un creuset [27].

II-2-2 Croissance d'un cristal en fusion de zone

C'est une variante de la méthode générale de cristallisation avec germe immobile qui permet de n'avoir qu'une partie du matériau en fusion. La (figure II.2) montre le schéma de la méthode. Il existe diverses variantes de cette méthode mise en œuvre soit horizontalement, soit verticalement, en présence d'un germe ou non, sous pression de vapeur contrôlée ou non.

Les avantages de la méthode horizontale résident dans la possibilité d'obtenir des fronts de cristallisation mieux contrôlés. Elle facilite l'utilisation d'un germe et le liquide se trouve moins longtemps en contact avec le creuset, ce qui diminue les risques de pollution.

Cependant, les avantages de cette technique sont plus importants encore dans sa variante verticale. En effet, pour certains matériaux (Si, Be, Zr, Fe, Nb, W, GaAs, certains ferrites etc...) elle permet de pratiquer ce que l'on appelle la méthode de la « zone flottante », qui donne une cristallisation sans creuset, particulièrement intéressante dans le cas des matériaux à haut point de fusion et de réactivité élevée. Cette méthode a été appliquée avec succès dans un four à image et a permis l'obtention de composés à température de fusion élevée (jusqu'à 2500°C) avec un risque de pollution réduit. L'opération de cristallogenèse s'effectue sur des quantités minimales de matériaux de départ (de l'ordre de 1 gramme) et permet l'élaboration de cristaux de composés nouveaux de matériaux ultra purs ou dopés. Les monocristaux suivants ont été ainsi élaborés :

Composé	FeO	Ga ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃
T° c	1370	1740	1850	2050

Cependant cette technique n'est applicable que dans le cas de matériaux ayant une tension superficielle assez élevée.

Cette technique permet de faire des cristaux nettement plus parfaits mais seulement pour des diamètres de cristaux assez faibles (10 à 15 mm pour Si). Cette qualité cristalline est due à l'absence de contraintes mécaniques qui, dans les autres techniques, sont provoquées par les parois des creusets ou les mouvements mécaniques (rotation) [26].

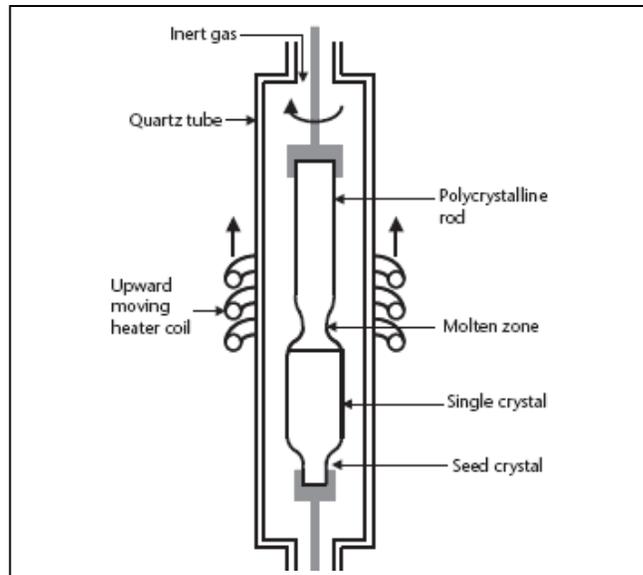


Figure II.2 : Section transversale du four de croissance d'un cristal de zone fondue.

[27]

II-2-3 Méthode de Verneuil:

C'est une autre technique sans creuset, mise au point par Verneuil (figureII-3). Le principe de cette méthode repose sur le dépôt d'une poudre fondue par passage dans une flamme sur le sommet d'un cristal. L'équipement se compose essentiellement d'un distributeur de poudre, d'une source de chaleur et d'un calorifugeage au niveau du cristal germe. Avec l'apparition du laser qui exige de gros cristaux, cette technique a reçu d'importants perfectionnements, consistant en particulier à réduire ses deux principaux inconvénients importants : gradients thermiques sur le cristal et contrôle de l'atmosphère. Les divers procédés proposés se différencient surtout par la nature de la source de chaleur et le mode de distribution de la poudre.

Les premiers cristaux préparés utilisaient des flammes de combustion : la flamme oxygène-hydrogène a été la plus utilisée et divers brûleurs ont été proposés. Il existe à présent des installations entièrement automatiques. En raison de l'atmosphère non contrôlable des flammes à gaz, d'autres sources de chaleur ont été expérimentées avec succès : chauffage par rayonnement, four et torche à plasma, chauffage par haute fréquence, four à image et four solaire. La poudre doit être de haute pureté, à granulométrie définie et à basse densité. Elle est obtenue par mélange mécanique, décomposition de sels ou par gels. [26]

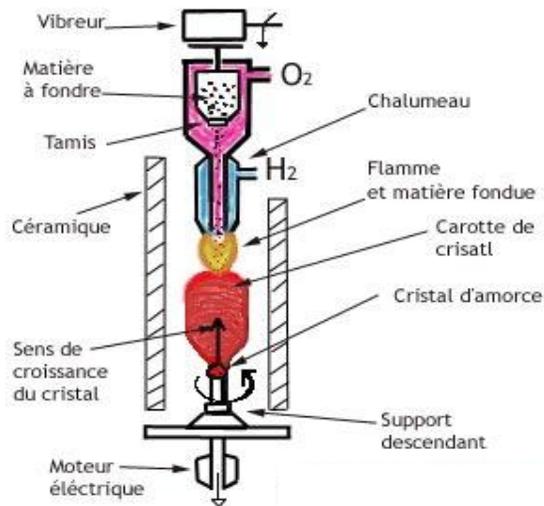


Figure II-3 : schéma du procédé de croissance méthode de Verneuil [28]

II-2-4 La méthode de Czochralski

II-2-4-1 Historique

Cette méthode d'élaboration des monocristaux doit son nom à son inventeur, Jan Czochralski qui a découvert, en 1916, cette technique de façon accidentelle en faisant tomber sa plume à écrire dans un creuset d'étain fondu. Il a immédiatement tiré sa plume pour découvrir qu'un fil mince de métal solidifié pendait au bout. L'analyse par diffraction des rayons X révèle une très bonne qualité cristalline de ce fil d'étain, dont certaines parties sont monocristallines. Fort de cette expérience, il conçoit un appareillage rudimentaire qui est l'ancêtre des machines de tirages actuelles: la plume y est remplacée par un capillaire accroché à un fil. Par la suite, plusieurs améliorations seront apportées, comme l'utilisation d'un bain thermostaté ou celle d'une enceinte de confinement pour élaborer des cristaux de métaux très oxydables tels que le sodium. Une autre avancée sera l'utilisation de germes monocristallins en remplacement du capillaire.

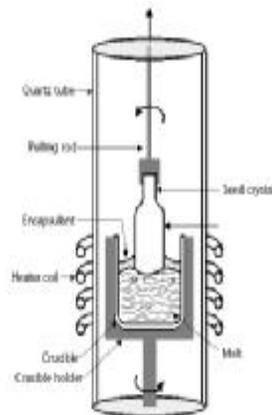
La technique de Czochralski (Cz) est une des méthodes les plus communes pour accroître les monocristaux des semi-conducteurs [29]. En 1950, l'industrie des semi-conducteurs connaît une avancée importante et il devient indispensable de disposer de germanium et silicium ultra purs. C'est au sein des laboratoires Bell que la technique

de Czochralski est adaptée au tirage de semi-conducteurs à haute température et sous atmosphère d'argon.

Après la découverte du laser, en 1960, la méthode se révèle très efficace pour élaborer des monocristaux d'oxydes transparents tels que le rubis ou YAG. Cette technique, utilisable dès que le matériau présente une fusion congruente, permet en effet d'obtenir des cristaux d'excellente qualité optique, condition indispensable pour obtenir de bons rendements laser. [30,31].

II-2-4-2 Principe de la technique

Cette méthode consiste à amener un germe monocristallin, ou à défaut, une tige de platine, animé d'un mouvement de rotation à la surface du matériau fondu dans un creuset dont la température est proche de sa température de fusion. Par capillarité, le liquide monte de quelques millimètres et reste accroché, créant ainsi une interface triple : solide-liquide-vapeur. Le germe, toujours en rotation, est ensuite tiré lentement vers le haut. L'interface triple est maintenue à proximité de la surface du bain, de sorte que le liquide extrait se solidifie et cristallise sur le germe. Dans de bonnes conditions, la totalité de la masse ainsi extraite du bain forme un monocristal. Le germe induit une direction de croissance cristallographique, mais la création de nouveaux germes lors de la solidification, et donc de nouvelles directions de croissance, est possible. L'apport de matière en cours de tirage se fait à la fois par diffusion et par convection. En régime purement diffusif, le cristal serait déformé, alors que la convection génère une symétrie pseudo cylindrique. La convection influence également l'homogénéité du cristal comme nous le verrons par la suite. [30, 26,29]



Le schéma II.4. Section transversale d'un four utilisé pour la croissance des monocristaux selon le processus de Czochralski. [27].

Les principaux avantages de cette méthode sont :

- sa grande adaptabilité à la diversité des matériaux
- une vision directe de l'interface solide-liquide et la possibilité de suivre en directe la croissance.
- un dopage relativement aisé des cristaux
- une vitesse de croissance relativement élevée
- l'absence de contact entre le cristal et le creuset pendant la nucléation permet une meilleure qualité cristalline par rapport à d'autres méthodes telle que la technique Bridgman
- la direction de croissance peut être contrôlée en utilisant un germe orienté à la place de la tige
- la possibilité d'obtenir des monocristaux de grande taille.

Si le principe d'élaboration est simple, la mise en oeuvre de cette méthode requiert en fait un appareillage sophistiqué et un contrôle précis de la thermique. [30,32]

II-2-4-3 Importance de la régulation thermique

La position de l'interface solide-liquide-vapeur est dépendante de la température, si bien qu'une petite variation de température dans le bain induit aussitôt une migration de l'interface triple.

En migrant, celle-ci modifie le diamètre du cristal extrait et provoque l'apparition de défauts et de contraintes dans la masse cristalline. La qualité du monocristal est donc intimement liée à la finesse de la régulation thermique. Celle-ci peut être mise en oeuvre en mesurant la température du ménisque par pyrométrie optique ou bien en appréciant la taille du dit ménisque par vision directe. La solution qui donne les meilleurs résultats à ce jour consiste à peser le cristal en cours de croissance. L'accroissement de poids doit être régulier et conforme à ce qui est attendu connaissant la densité du matériau en modifiant éventuellement la puissance calorifique délivrée au bain en cours de manipulation. [30]

II-2-5 Paramètres de croissance

Ce sont les paramètres intervenant dans la régulation thermique de la machine de tirage de Czochralski. Parmi ces grandeurs susceptibles d'influencer la régulation thermique, certaines sont imposées par le matériau, d'autres peuvent être ajustées par l'expérimentateur en fonction de son objectif et de la faisabilité du cristal.

II-2-5-1 Les paramètres liés au matériau

La densité du liquide et du solide ainsi que l'intensité de la force de capillarité sont les principaux paramètres liés au matériau qui interviennent lors de la croissance. Les densités du liquide et du solide permettent de calculer à tout instant le niveau du bain liquide et d'en déduire la longueur du cristal extrait. La force de capillarité intervient dans la pesée du cristal. En effet, la valeur lue sur la balance est la somme du poids total de l'ensemble en rotation et de la force de capillarité qu'exerce le bain sur la partie du cristal située à l'interface triple. D.T.J. Hurle a démontré que cette force est proportionnelle à la circonférence de l'interface et par conséquent change avec le diamètre du cristal. Elle demeure constante durant l'affinage et le corps mais varie au cours de la croissance de la tête et du pied. Il faut en tenir compte sous peine de sous-estimer la prise de poids de la tête et de surestimer celle du pied. La force de capillarité dépend également du coefficient de mouillabilité du matériau considéré. Une bonne évaluation de cette force consiste à la mesurer lors de la mise en contact du germe avec le bain, connaissant la circonférence du germe.

II-2-5-2 Les paramètres de tirage

Les paramètres de tirage sont le diamètre du creuset et la vitesse de tirage. Ils permettent de calculer la vitesse de cristallisation à tout instant. Certains cristaux doivent croître très rapidement pour éviter la présence de défauts, d'autres au contraire exigent une croissance très lente pour être de bonne qualité. Dans l'hypothèse de raccordement plan liquide-solide et en négligeant l'effet de capillarité, la vitesse de cristallisation par tirage Czochralski peut être reliée aux vitesses de tirage de la broche et de la baisse du niveau du bain liquide par la relation suivante :

$$v_c = \frac{v_r}{1 - \frac{\rho_s r^2}{\rho_l R_c^2}} \dots\dots\dots (II - 1).$$

Où V_r et V_c sont respectivement les vitesses de tirage et de cristallisation, ρ_s et ρ_l sont les densités du matériau à l'état solide et liquide respectivement, r est le rayon du cristal en cours de croissance et R_c est le rayon du creuset. L'accroissement théorique en poids pendant une période Δt peut donc être évalué à partir de la vitesse de cristallisation, du diamètre du cristal et de la densité du matériau à l'état solide. [30]

II-2-5-3 Paramètres géométriques

Ces paramètres sont toutes les dimensions géométriques qui permettent de définir la forme du cristal généré. L'expérimentateur les fixe en fonction du volume du cristal utile dont il souhaite disposer, mais également en fonction de ce qu'il connaît du matériau. En effet, si le risque de générer différentes directions de croissance est grand pour un matériau, il faut alors imposer un diamètre d'affinage petit. Au contraire, s'il existe des plans de clivage, en particulier si ceux-ci sont normaux à la direction de croissance, il convient d'augmenter le diamètre d'affinage et de limiter le poids total du cristal en fin de croissance de façon à ce qu'aucune fracture n'occasionne la chute du cristal dans le bain. Les paramètres géométriques sont donc :

- diamètre d'affinage
- demi-angle conique de la tête
- diamètre du corps
- demi-angle conique du pied

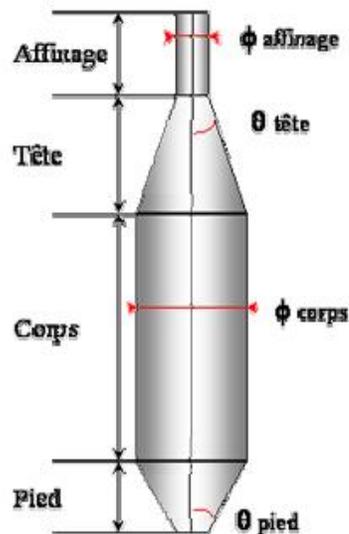


Figure II-5: paramètres géométriques définissant la forme du cristal

Pour définir complètement la forme visée du cristal (Figure II-5), il reste à imposer les longueurs de l'affinage et du corps. En fonction des diamètres des parties cristallines considérées et de la vitesse de cristallisation, les grandeurs imposées dans la pratique sont les durées des phases d'affinage et de corps.

II-2-5-4 Paramètres de régulation

La régulation consiste à faire coïncider la prise de poids ΔP pendant un intervalle de temps Δt et une consigne ΔP_c en agissant sur la puissance de chauffe du générateur. Le régulateur est de type proportionnel – intégral (PI), c'est-à-dire qu'il comporte une partie proportionnelle à l'écart entre consigne et valeur réelle de prise de poids et une partie intégrale. La variation de puissance à imposer au générateur est la résultante de ces deux contributions. Les paramètres de la régulation sont les valeurs des grandeurs P et I pour chaque phase de croissance.

II-2-5-5 La vitesse de rotation

Un dernier paramètre n'intervient pas dans la régulation thermique mais influence fortement la qualité du cristal à venir : il s'agit de la vitesse de rotation du cristal. Imposer une vitesse de rotation permet de générer une symétrie cylindrique ou pseudocylindrique. Par ailleurs, une bonne distribution des éléments constitutifs du cristal nécessite un apport de matière constant sur toute l'interface triple. Ceci est particulièrement important quand on souhaite élaborer un cristal dopé avec un profil de concentration constant. La situation idéale à cet égard serait de former une interface plane. Or, un régime permanent diffusif entraîne une surface inférieure concave. Au contraire un régime convectif (laminaire ou turbulent) suscité par la rotation du cristal favorise une interface convexe. En jouant sur la vitesse de rotation, il est donc possible de générer la forme d'interface qu'on désire. En pratique, il apparaît que lorsque l'interface triple est plane, elle est souvent instable. La vitesse de rotation est donc imposée de façon à former une interface convexe. Dans ce cas, des bulles de vapeur sont susceptibles d'être piégées au centre du cristal alors qu'elles sont éjectées à la périphérie du cristal dans le cas d'une interface concave. [30].

II-3 Elaboration des échantillons étudiés

II-3-1 Introduction:

Avant l'élaboration des monocristaux dopés par le semi-conducteur CdSe et pour que la croissance soit homogène et orientée nous avons d'abord besoin de fabriquer un monocristal de KBr ou bien KCl pur, pour l'utiliser comme un germe.

II-3-2 Elaboration des monocristaux de KBr (KCl) purs et dopés:

L'élaboration des monocristaux de KBr (KCl) a été effectuée à l'aide d'un montage de Czochralski réalisé au sien de notre laboratoire figure (II-6) en suivant les étapes principales suivantes:

- Le nettoyage du creuset, de la tige porte germe et du germe avec l'eau distillée et l'éthanol; puis séchage.
- Le remplissage (par la poudre de KBr (KCl)) du creuset qui est ensuite placé dans le four. Le creuset et le four sont centrés par rapport à la tige port germe pour éviter le contact entre le cristal et les parois du creuset. La poudre utilisée est de pureté 99 % pour KBr (fabriquée par LABOSI/ produits chimiques et réactifs de laboratoire) et pour KCl la pureté est 99 % (fabriquée en Espagne).
- Le réglage de la température du four par le système de contrôle : régulateur [REX-C100SEPIES] et le thermocouple platine/platine Radium à une valeur supérieure à la température de fusion du KBr (KCl).
- Une fois la poudre de KBr (KCl) est totalement fondue on règle la température à une valeur juste au dessus de la température d'équilibre pour se placer dans la zone de surfusion favorable à la croissance.
- L'introduction du germe légèrement dans le liquide en fusion (2 à 3 mm).
- La matière s'agglomère autour du germe et la croissance se fait par gradient thermique.
- Le tirage automatique commence dès qu'un ménisque (anneau brillant) apparaît autour du germe.
- La vitesse de tirage est fixée à $V_t = 9.33\text{mm/h}$ et la vitesse de rotation est $V_r = 1\text{tour/minute}$ pour homogénéiser la température de la fusion.
- Pendant le tirage le liquide en fusion de KBr (KCl) estensemencé par une poudre très fine de CdSe obtenue préalablement par broyage mécanique.
- Durant la croissance, on modifie le gradient thermique pour obtenir le diamètre et donc la forme pseudo-cylindrique du cristal
- Le diamètre du monocristal de forme cylindrique (10à15mm) et de longueur (75à80mm) et la figure (II-7-a-b) présentée deux échantillons de KCl et KBr dopée par des cristallites de CdSe.

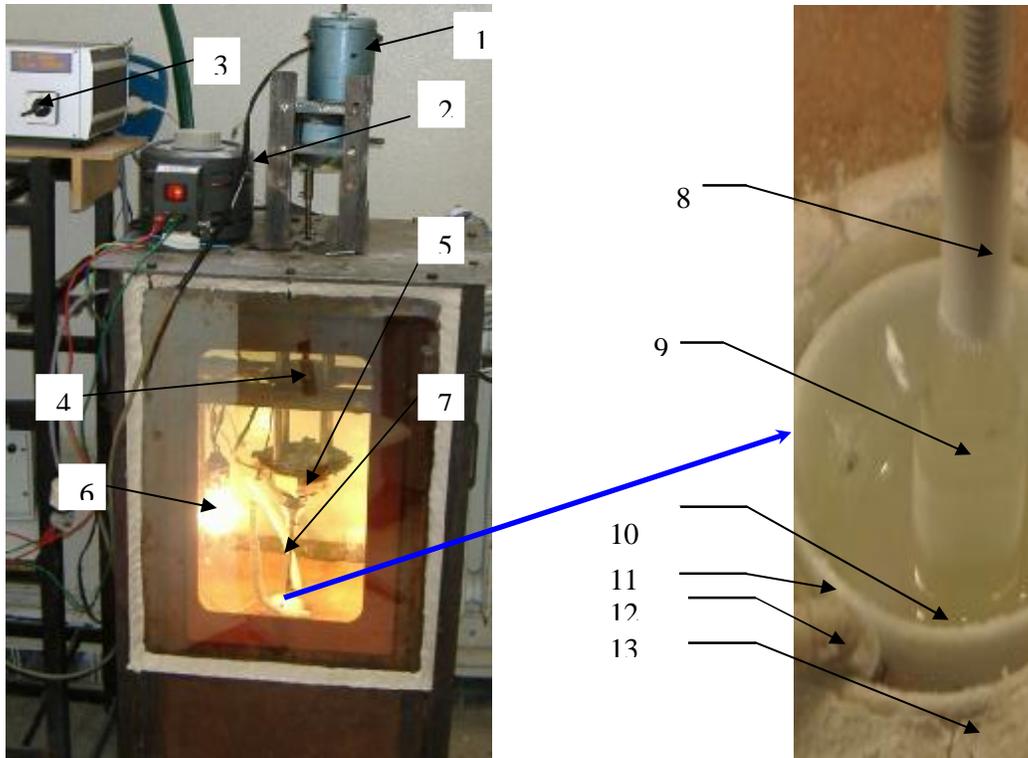


Figure II-6: L'appareil de croissance de Czochralski utilisé pour l'élaboration des monocristaux de

KBr (KCl) purs et dopés

[1]: moteur du mouvement de translation.

[2]: transformateur.

[3]: régulateur de température.

[4]: système mécanique.

[5]: moteur du mouvement de rotation.

[6]: une lampe.

[7]: la tige .

[8]: le port germe.

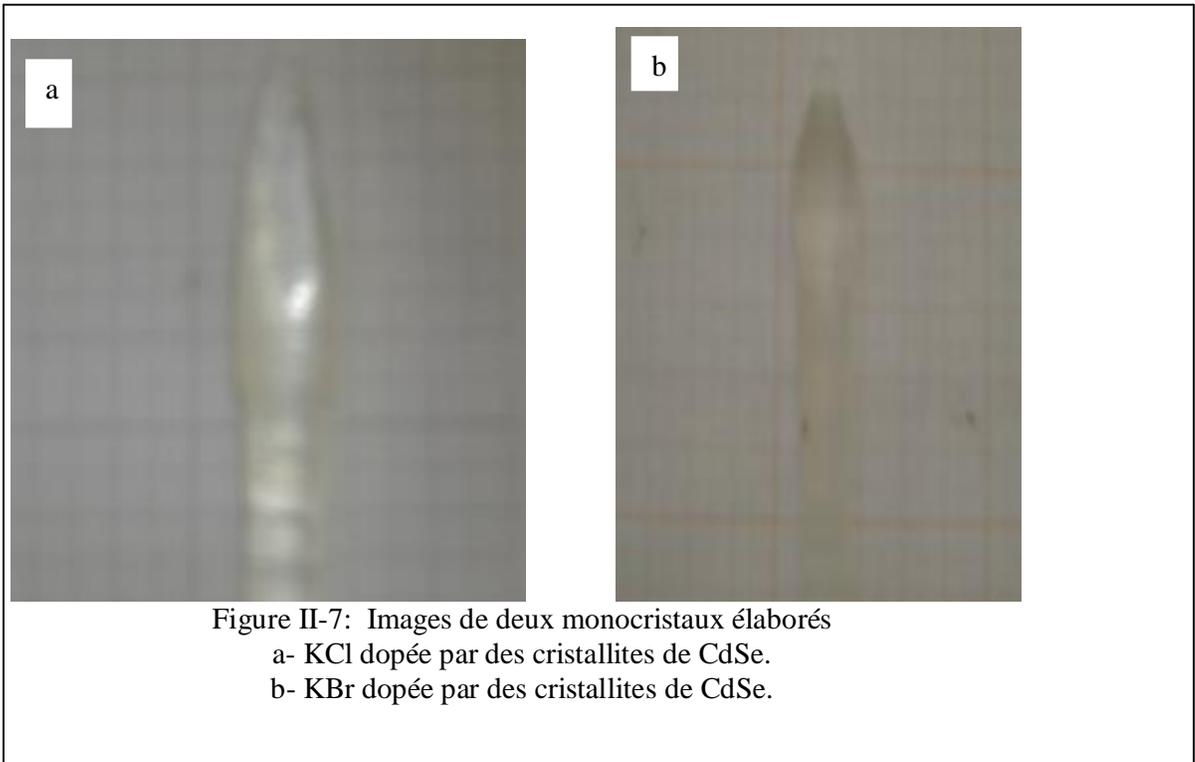
[9]: le monocristal en cours de croissance.

[10]: KBr (KCl) fondu.

[11]: creuset [$D_{\max}=4,5$ cm, $D_{\min}=2,8$ cm, $h= 5$ cm.].

[12]: thermocouple: platine/platine Radium 10%.

[13]: four.



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 CdSe. Cette opération est faite d'une manière régulière pendant des intervalles de temps égaux et durant toute l'opération de croissance. Les grains; de la poudre ajoutée; dont la taille est 'nanométrique' sont absorbés par le réseau de la matrice, par contre les gros grains (plus lourds) précipitent vers le bas du creuset. [33]

II-3-3 Clivage et polissage des échantillons

Les monocristaux de KBr (KCl) obtenus sont sous forme de carottes cylindriques. Pour pouvoir réaliser des mesures optiques sur ces monocristaux, il faut les cliver sous forme de pastilles et les polir. Les monocristaux de KBr (KCl) cristallisent dans le système cubique (type NaCl), et le clivage se fait à l'aide d'une lame tranchante, en exerçant une certaine pression perpendiculairement à la direction [100]. Car le germe utilisé pour la croissance des monocristaux est usiné sous forme cylindrique et orientée de telle manière à avoir sa direction cristallographique [100] parallèle et confondue avec l'axe de tirage. L'épaisseur des pastilles obtenue est de l'ordre de 1 à 3 mm. Le clivage s'effectue facilement suivant les plans denses (100).

Parce que un des facteurs qui sert à déterminer si un plan cristallographique est ou non un plan de clivage est l'énergie de surface, c'est-à-dire, l'énergie σ par unité d'aire nécessaire pour partager le cristal suivant ce plan. Cette énergie est habituellement définie de telle manière que les aires des deux moitiés du cristal sont comptées séparément. Les énergies de surface des cristaux ayant le réseau de chlorure de sodium ont été calculées sur la base de la théorie ionique par Madelung, Born et Stern et Yamada. Madelung n'a tenu compte que des forces électrostatiques et a trouvé que la surface (100) a une énergie de $0,520 e^2/a^2$ par unité d'aire, où a est le côté du cube formant la maille élémentaire. Born et Stern ont repris ce calcul en ajoutant les forces répulsives et ont trouvé les valeurs suivantes pour les plans (100) et (110)

$$\sigma_{100} = 0,116 e^2/a^2.$$

$$\sigma_{110} = 0,315 e^2/a^2.$$

Comme la deuxième valeur est 2,7 fois plus grande que la première, il s'ensuit que le chlorure de sodium devrait se séparer plus facilement suivant un plan (100) que suivant un plan (110). Ce résultat est en accord avec l'expérience, car les plans (100) seulement peuvent se cliver [19].

CHAPITRE III
CARACTERISATION STRUCTURALE DES
ECHANTILLONS

III-1.introduction:

La caractérisation structurale des matériaux permet d'identifier les phases qui y sont présentes, de déterminer leur degré de cristallinité, de mettre en évidence leur morphologie et d'établir leur composition chimique. La diffraction des rayons X nous a permis de faire une analyse structurale des matériaux composites élaborés (KBr/CdSe et KCl/CdSe). Cette technique permet de confirmer l'incorporation des cristallites du semi-conducteur de dopage CdSe dans les matrices KBr et KCl, et donne la possibilité d'estimer les dimensions des cristallites. Par ailleurs, la spectrométrie micro-Raman permet de mettre en évidence l'incorporation des cristallites du semi-conducteur dans les matrices hôtes, et les différentes phases coexistantes au sein du matériau composite, d'identifier les modes vibrationnels des phonons dans chacune des phases. D'autres part, la spectroscopie IR nous renseigne sur les liaisons entre les éléments des groupements chimiques des phases et l'analyse par microscopie électronique (MEB) permet de faire une analyse chimique quantitative des éléments présents dans le matériau.

III-2.Caractérisation par diffraction des rayons X

III-2.1. Principe de la diffraction des rayons X:

La figure III-1 représente le schéma du principe du diffractomètre automatique. L'échantillon est placée sur un support plan en rotation autour d'un axe vertical ou horizontal selon la configuration de l'appareil. Un compteur proportionnel est mobile autour du même axe de rotation. Si le support de l'échantillon tourne d'un angle $\theta(^{\circ})$, le bras support du détecteur tourne grâce à un système d'engrenages d'un angle double $2\theta(^{\circ})$. Quand la condition de Bragg est satisfaite pour une position donnée du porte-échantillon, le détecteur est placé correctement pour recevoir les photons diffractés. Avec une rotation continue de l'échantillon, il faut faire suivre le compteur d'un intégrateur dont la constante de temps lisse l'effet des fluctuations du signal enregistré, mais déforme les raies. Si la rotation est réalisée pas par pas, l'intégrateur n'est pas nécessaire et il est possible d'enregistrer correctement le profil des raies. Dans les deux cas la vitesse de rotation doit être assez faible pour que les fluctuations aléatoires du taux de comptage soient négligeables, même pour les raies de faibles intensités. A la vitesse la plus faible, l'enregistrement complet d'un spectre demande habituellement une dizaine d'heures [34].

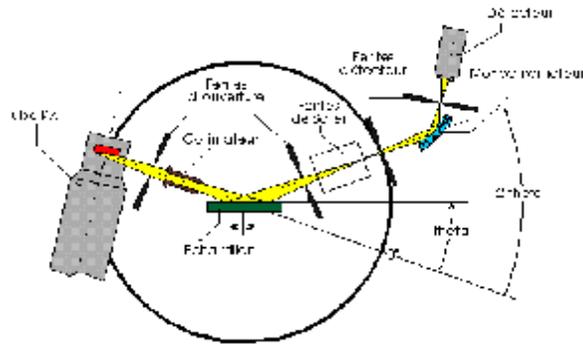


Figure III-1 : Schéma du principe de fonctionnement d'un diffractomètre

III-2.1.1 Structure cristalline de KBr, KCl et de CdSe :

Les cristaux ioniques parfaits cristallisent en général dans diverses structures simples. La structure du chlorure de sodium représentée sur la figure (III-2) où on peut remplacer Na^+ par K^+ et Cl^- par Br^- , la structure de NaCl est caractéristique de tous les halogénures alcalins sauf les modifications à basse température du chlorure, du bromure et de l'iodure de césium qui ont la structure cubique simple.[19]. Le groupe d'espace de la structure NaCl est $Fm\bar{3}m$ avec le paramètre de maille $a = 0,66005\text{nm}$ pour KBr et $a = 0,62917\text{nm}$ pour KCl.

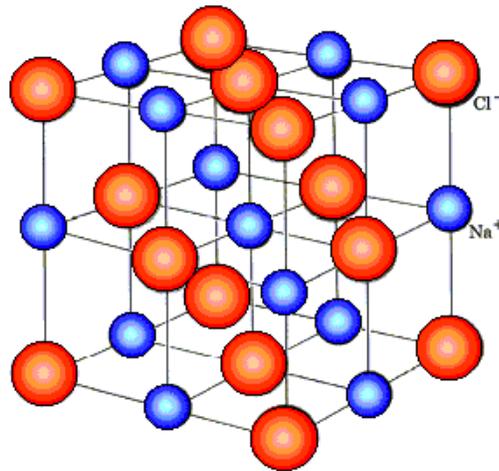


Figure III-2 : structure cristalline des halogénures alcalins KBr et KCl.

La figure (III-3) donne la structure de CdSe qui cristallise dans le système (hexagonal) type wurtzite avec le groupe d'espace $P6_3mc$ et les constantes de maille $a=0,4299$ nm, $c=0,701$ nm. Le tableau III-1 représente la fiche ASTM de CdSe structure de type wurtzite.

Tableau III-1 la fiche ASTM de CdSe structure de type wurtzite.

08-0439		Wavelength= 1.51036									
CdSe		2 θ	Tot	h	k	l	2 θ	Tot	h	k	l
Cadmium Selenide		23.901	100	1	0	0	102.061	8	3	1	2
		25.354	70	0	0	2	109.265	6	3	1	3
		27.080	75	1	0	1	111.713	<1	<1	0	0
Cadmioselenite, syn		29.107	35	1	0	2	113.211	<1	4	0	1
Rad = CuK α 1; 1.54056; Filter: Ni; H α = 1.0; λ = 0.15406 nm		31.968	85	1	1	0	117.880	3	3	1	6
Cut-off: 1.0; Diffraction: 1.0; λ = 0.15406 nm		45.788	70	1	0	3	121.697	<1	2	0	7
Ref: J. Appl. Phys. 42, 10, 3532 (1975)		48.845	15	2	0	0	123.096	<1	0	0	8
Ref: Natl. Bur. Stand. (US) Circ. 539, 7, 12 (1957)		49.669	50	1	1	2	123.923	4	4	0	3
		50.672	12	2	0	1	128.780	2	2	2	0
		55.812	8	2	0	2	129.741	2	3	0	6
		63.991	20	2	0	3	135.757	6	2	1	5
Sys: Hexagonal		66.586	8	3	1	0					
a = 0.4299 nm		67.859	8	2	1	1					
b = 0.4299 nm		71.904	11	1	0	3					
c = 0.701 nm		72.292	6	2	1	2					
Ref: Ibid.		76.726	10	3	0	0					
		78.165	<1	3	0	1					
		79.430	13	2	1	3					
D α : 8.66 μ m		82.530	8	1	0	2					
D β : 8.66 μ m		86.893	8	2	0	5					
Color: Black		87.451	7	1	0	8					
Pattern taken at 25 C. Sample from the Mallinckrodt Chemical Works, New York, USA. Pattern was indexed at 200 C in a vacuum atmosphere. Spectrographic analysis showed <0.01% Ca, Cu, Fe, Mn, <0.001% Al, Mg, Ni, Pb, Si, Sn, S, Zn type: Wurtzite group, wurtzite subgroup, P6 $_3$ mc, hP4, M α : 191.37. Volume [CDE]: 113.26		91.581	6	2	2	0					
		96.471	4	3	1	0					
		97.186	6	2	2	2					
		97.224	4	1	1	6					
		97.838	7	1	1	1					
		101.711	10	2	1	5					

Chaque maille élémentaire comporte deux molécules de CdSe, les deux atomes de Cd occupent les positions (0, 0,0) et (1/2, 2/3, 1/2) et les deux atomes de Se occupent les positions (0, 0, u) et (1/2, 2/3, 1/2+u) avec $u \approx 3/8$. Chaque atome Cd est lié à quatre atomes Se disposés aux sommets d'un tétraèdre. Autour de chaque atome on trouve 12 voisins de la 2^{ème} sphère de coordination. Il existe une corrélation étroite entre les structures de la blende (cubique) et de la wurtzite qui permet d'établir une relation précise entre les paramètres de la maille élémentaire du réseau hexagonal et de la variété cubique du même composé :

$$a \text{ (hexagonale)} = a/2^{1/2} \text{ (cubique).}$$

$$c \text{ (hexagonale)} = 2a/3^{1/2} \text{ (cubique). [4]}$$

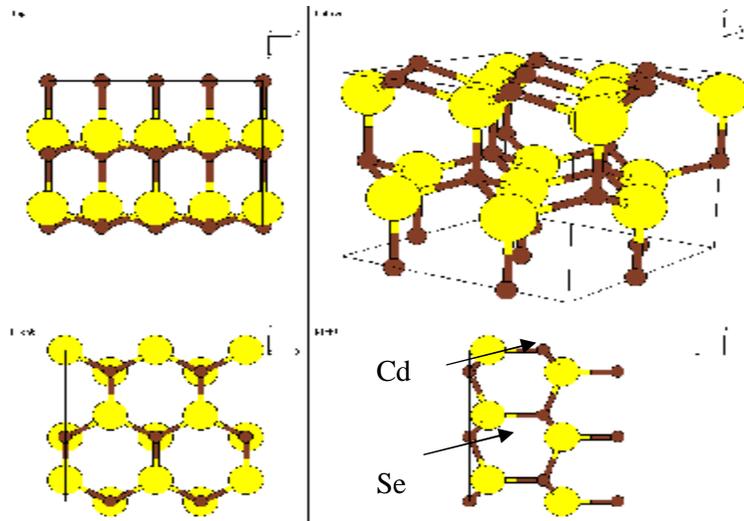


Figure III-3 : Structure wurtzite du semi-conducteur CdSe.

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

La figure (III-4) montre un spectre de diffraction X obtenu à partir d'une pastille monocristalline de KBr pure dont les faces sont parallèles au plan (100). Ce spectre présente trois pics à : $2\theta=27,12^\circ$, $2\theta=55,86^\circ$ et à $2\theta=88,96^\circ$ qui correspondent respectivement aux plans (200), (400) et (600) du KBr. Ces pics sont des harmoniques et confirment le caractère monocristallin de la pastille de KBr.

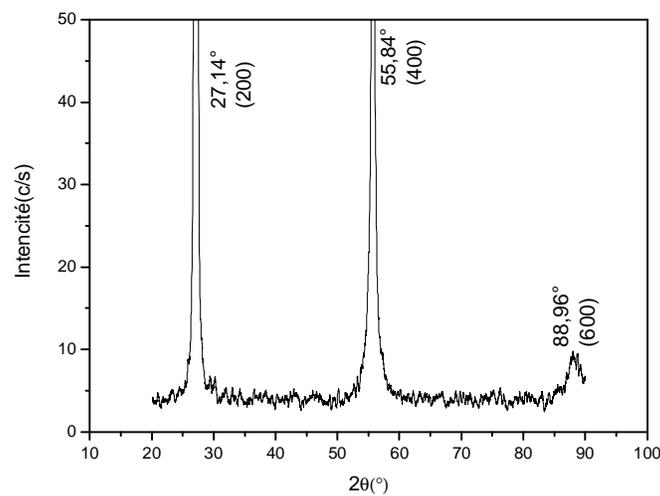


Figure III-4 : Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KBr pure.

III-2-3. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille de KCl pure

La figure (III-5) montre un spectre de diffraction X obtenu à partir d'une pastille monocristalline de KCl pure dont les faces sont parallèles au plan (100). Ce spectre présente trois pics à : $2\theta=28,46^\circ$, $2\theta=58,78^\circ$ et à $2\theta=95^\circ$ qui correspondent respectivement aux plans (200), (400) et (600) du KCl. Ces pics sont des harmoniques et confirment le caractère monocristallin de la pastille de KCl.

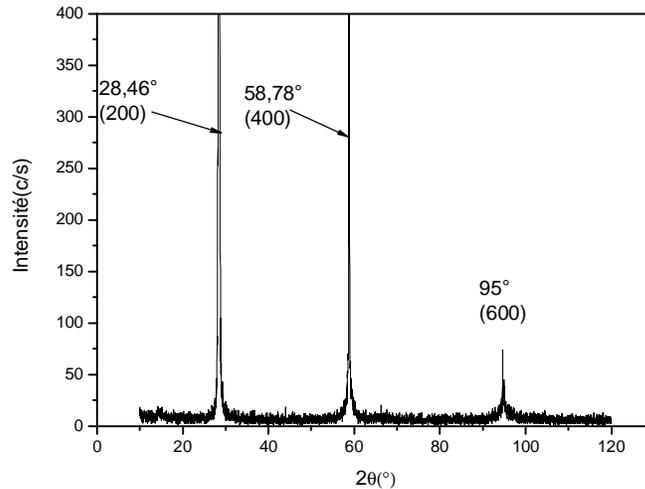


Figure III-5 : Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KCl pure.

III-2-4.Spectre de diffraction des rayons X de la poudre de CdSe de dopage

Le spectre de diffraction des rayons X de la poudre des cristallites de CdSe utilisée pour le dopage des matrices cristallines de KBr et KCl (fig. III-6) met en évidence des pics dont l'intensité et les angles de diffraction permettent de déduire que la poudre du semi-conducteur utilisé possède une maille hexagonale et une symétrie du groupe d'espace ($P6_3mc$) et ce par comparaison avec les données de la fiche ASTM de CdSe de structure hexagonale. Les pics plus intenses à $2\theta=24^\circ$, $2\theta=25,54^\circ$, $2\theta=27,18^\circ$, $2\theta=42,08^\circ$, $2\theta=45,98^\circ$ et $2\theta=49,8^\circ$ correspondent respectivement aux plans : (100), (002), (101), (110), (103), (112).

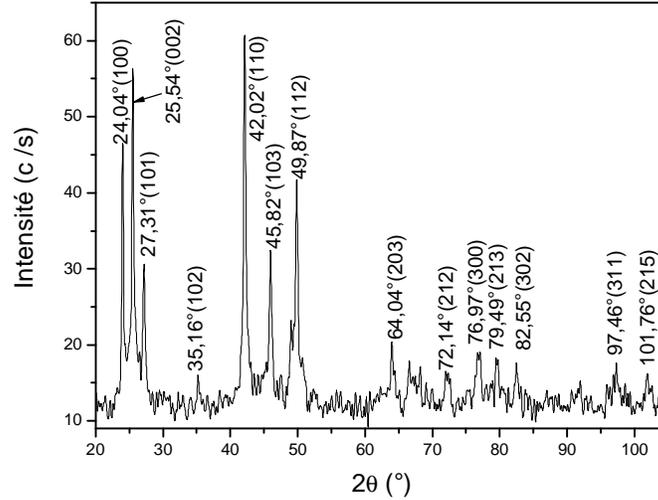


Figure III-6 : Spectre de diffraction des rayons X de la poudre des cristallites de CdSe.

III-2-5. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KBr dopée par des cristallites de CdSe

Le spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KBr dopée par des cristallites de CdSe et clivée suivant le plan (100) est donné par la figure II-7. Sur ce spectre on remarque la présence d'un pic plus intense situé à $2\theta=26,75^\circ$ spécifique à la famille des plans (200) du KBr et trois autre pics relativement faibles à $2\theta=23,42^\circ$, $2\theta=25,52^\circ$ et $2\theta=27,46^\circ$ spécifiques respectivement aux familles des plans du CdSe : (100), (002) et (101).

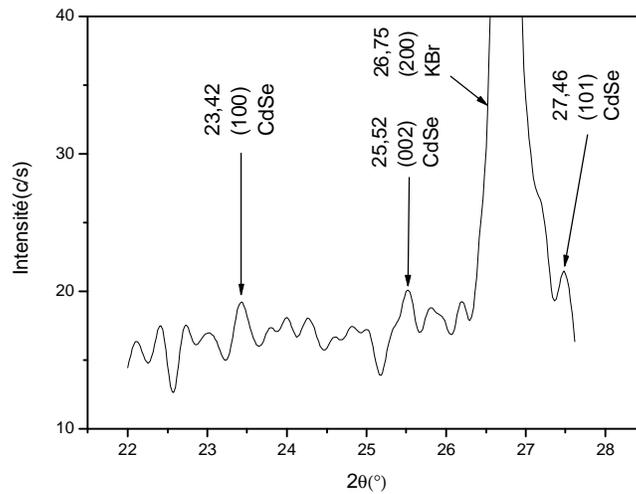


Figure III-7 : Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristallines de KBr dopée par les cristallites du CdSe.

III-2-6. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KCl dopée par des cristallites de CdSe

La figure III-8 représente le spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KCl dopée par les cristallites du semi-conducteur CdSe. Sur ce spectre on remarque la présence des pics situés à ($2\theta=28,7^\circ$ et $2\theta=59^\circ$) relatifs aux réflexions (200) et son harmonique (400) de KCl cubique. On remarque aussi la présence de pics additifs à $2\theta=23,3^\circ$, $2\theta=25,34^\circ$, $2\theta=27,17^\circ$ et $2\theta=40,80^\circ$ de faibles intensités, ces derniers sont attribués aux réflexions (100), (002), (101) et (110) des cristallites du semi-conducteur de dopage CdSe.

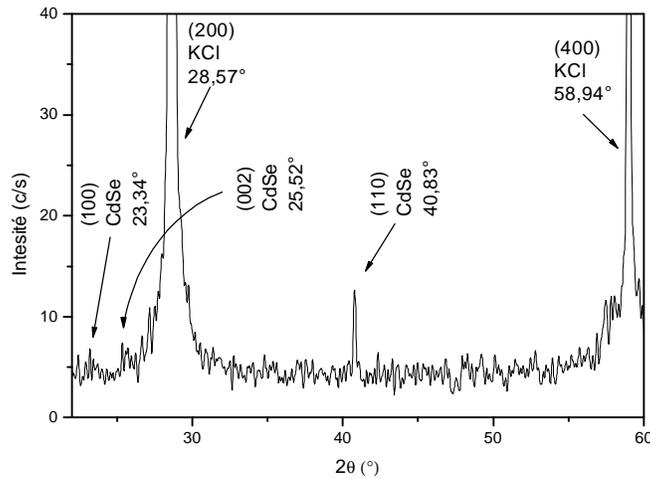


Figure III-8 : spectre de diffraction X d'une pastille monocristalline de KCl dopée par des cristallites du CdSe.

III-2-7. Calcul des tailles des cristallites de CdSe dans les deux matrices KBr et KCl

Pour la matrice KBr

Les différentes tailles des cristallites de CdSe sont déterminées en utilisant la formule de Scherrer [35.36] :

$$d = \frac{0,9\lambda}{\Delta(q) \cos(q)} \quad \dots\dots\dots \text{III.2}$$

où :

d –diamètre moyen des cristallites.

λ –longueur d'onde des rayons X utilisés.

$\Delta(\theta)$ –largeur à mi-hauteur mesurée en radian pour chaque pic de diffraction.

θ –angle de diffraction de Bragg de chaque pic de diffraction.

Les valeurs des tailles trouvées sont données dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Taille des cristallites de CdSe dans KBr

Plans	(100)	(002)	(101)
2θ(°)	23,4200	25,5200	27,4600
Δ(θ) (rad)	00,0180	00,027	00,025
d (nm)	64,4000	52,4600	57,0780

d moyen (nm) = 57,98 nm.

Pour la matrice KCl

Les valeurs des tailles trouvées sont données dans le tableau III.2

Tableau III.2 : Taille des cristallites de CdSe dans KCl.

Plans	(100)	(002)	(101)	(110)
(°)2θ	23,3000	25,3400	27,1700	40,8000
Δ(θ)(rad)	00,022	00,020	00,035	00,037
d (nm)	64,3333	71,0388	40,7450	39,9712

$$d \text{ moyen (nm)} = 54,0220 \text{ nm.}$$

III-2-8.Conclusion

Cette caractérisation par diffraction des rayons X nous permet de déduire les résultats suivants :

* les pics harmoniques des spectres de diffraction RX des pastilles KBr et KCl pures confirment le caractère monocristallin de ces pastilles.

* malgré le dopage, les matrices cristallines ont conservé leur caractère monocristallin.

* le décalage observé pour les pics de diffraction relatifs aux matrices cristallines KBr et KCl est probablement dû aux déformations du réseau causées par l'inclusion des cristallites CdSe du dopage.

* le décalage remarqué pour les pics de diffraction relatifs aux cristallites de CdSe peut s'expliquer par la présence de défauts natifs de structure dans le semi-conducteur CdSe qui apparaissent après le broyage ainsi que par la contraction des paramètres de maille induite par la très faible taille des cristallites du semi-conducteur [30 A].

* le diamètre moyen des cristallites CdSe, calculé par la formule de Scherrer, est d'environ 57,98nm dans la matrices KBr et d'environ 54,02nm pour KCl (tableaux III.1, III.2).

III-3. Génialités sur la spectroscopie vibrationnelle :

Les mouvements des atomes d'une molécule peuvent être classés en trois catégories :

- les translations
- les rotations
- les vibrations

Les deux spectroscopies IR et Raman mesurent les vibrations des molécules ; ou plus exactement les variations vibrationnelles des molécules lorsqu'elles sont irradiées par une onde électromagnétique de fréquence adéquate.

Lors du changement de niveau vibrationnel ($v' \leftarrow v$), une onde électromagnétique ne peut être absorbée (ou émise) que si on a simultanément une variation du moment dipolaire permanent (IR) ou induit (Raman). La spectroscopie vibrationnelle s'appuie sur les propriétés de polarité et/ou polarisabilité d'une molécule. Si l'oscillation du champ électrique de la lumière est en phase avec un des modes de vibration de la molécule, cette molécule peut absorber la lumière. Absorption infrarouge. Sous l'oscillation du champ électrique, le noyau est attiré vers le pôle négatif du champ \mathbf{E} tandis que les électrons sont attirés vers le pôle positif de \mathbf{E} . La polarisabilité d'une molécule est une mesure de l'efficacité de l'interaction entre \mathbf{E} et le nuage électronique (Absorption Raman).

III-3-1. La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une spectroscopie de vibration qui met en jeu des phénomènes faisant intervenir des grandeurs supérieures à l'échelle atomique. Elle consiste à analyser les modes de vibration d'édifices polyatomiques. La diffusion Raman correspond à un processus de diffusion inélastique d'un rayonnement visible par un matériau.

D'une manière générale, lorsqu'une molécule est irradiée par un rayonnement monochromatique de fréquence ν (laser), une polarisation électronique est induit dans la molécule. La lumière de fréquence $\nu \pm \nu_i$ (diffusion Stokes, diffusion anti-Stokes) est alors diffusée, où ν_i représente la fréquence vibrationnelle de la molécule en plus de la radiation incidente de fréquence ν (diffusion Rayleigh).

Le processus de la diffusion Raman qui peut avoir lieu dans différents systèmes (cristaux...) est représenté schématiquement sur la figure III-9.

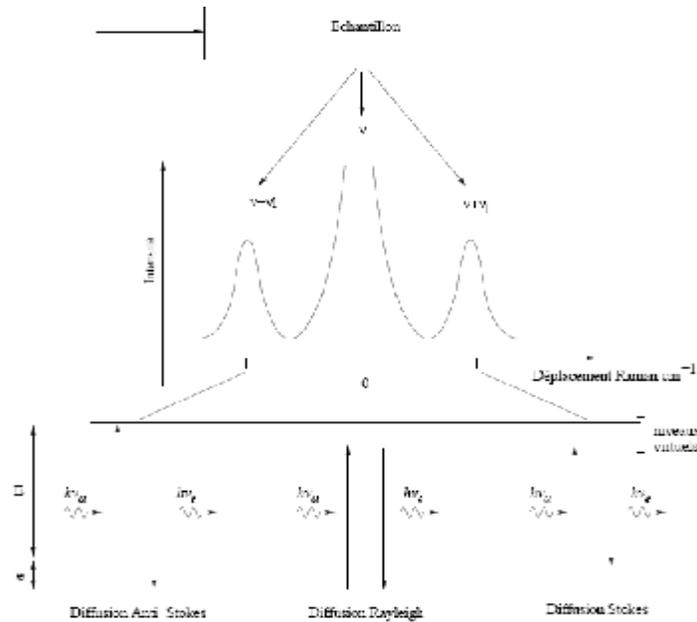


Figure III-9 : Schéma de principe de la diffusion Raman.

La diffusion Raman peut avoir lieu dans différents systèmes tels que : les solides cristallins, amorphes ou contenant des nanostructures. [37]. Une des utilisations principales est la caractérisation de la composition chimique d'un matériau. En effet, les énergies de vibration sont caractéristiques non seulement de la nature chimique du matériau, mais aussi de la structure cristalline dans le cas solide [38]. La décroissance de la taille des cristallites entraîne l'apparition de nouvelles raies dans le spectre et on peut remarquer l'élargissement des raies avec la décroissance de la taille des nanocristaux de CdSe et un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. [39].

La caractérisation par micro Raman des échantillons étudiés a été réalisée à l'aide d'un spectromètre en utilisant un laser de longueur d'onde 632nm et de puissance 6mW.

III-3-1-1. Spectre micro-Raman du composite KBr/CdSe

La figure III-10 montre les spectres micro-Raman à température ambiante d'une pastille KBr pure et d'une pastille dopée par des cristallites de CdSe (Fig. III-10a et b) (Cette dernière pastille a été soumise à un recuit : $T = 500^{\circ}\text{C}$ pendant un temps $t = 5\text{h}$.) On remarque la présence de pics centrés à : $92,85\text{cm}^{-1}$, $136,98\text{cm}^{-1}$ et $181,11\text{cm}^{-1}$ sur les deux spectres. Les pics du spectre de la pastille dopée sont plus

intenses que les pics du spectre de la pastille pure. On peut donc déduire que des pics communs sont caractéristiques de la matrice KBr. De plus on observe un pic à $204,55 \text{ cm}^{-1}$ qui est caractéristique du mode de vibration LO de Cd-Se, déjà mis en évidence par plusieurs auteurs chercheurs [38,39,40,41,42,43].

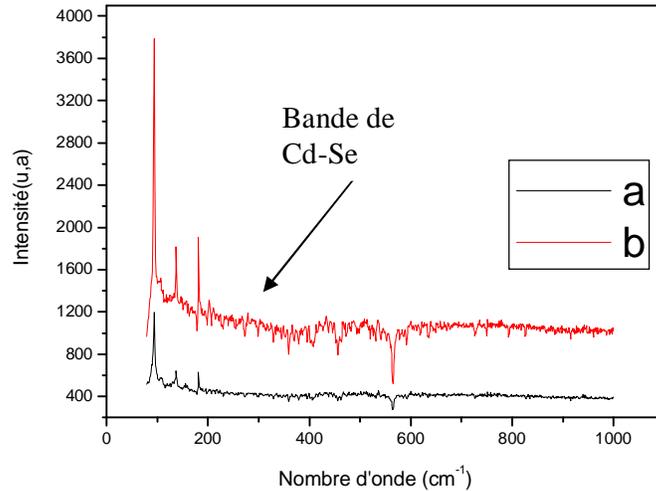


Figure (III-10) : Spectres micro-Raman

(a) pastille de KBr pure. (b) pastille de KBr dopée par les cristallites de CdSe.

III-3-1-2. Spectre micro-Raman du composite KCl/CdSe

La figure III-10 montre les spectres micro-Raman à température ambiante d'une pastille KCl pure et d'autre pastille dopée par des cristallites de CdSe. (Fig.III-10-a et b) (Cette pastille a été soumise à un recuit : $T= 500^{\circ}\text{c}$ et $t= 5\text{h}$). On remarque la présence des pics centrés à $93,31 \text{ cm}^{-1}$, $141,12 \text{ cm}^{-1}$, $183,87 \text{ cm}^{-1}$. Ces derniers sont présents dans les deux spectres, on peut donc déduire qu'ils sont caractéristiques de la matrice KCl. De plus on observe un pic à $202,44\text{cm}^{-1}$ qui est caractéristique des nanoparticules de CdSe déjà mis en évidence par les même auteurs [38, 39, 40, 41, 42,43].

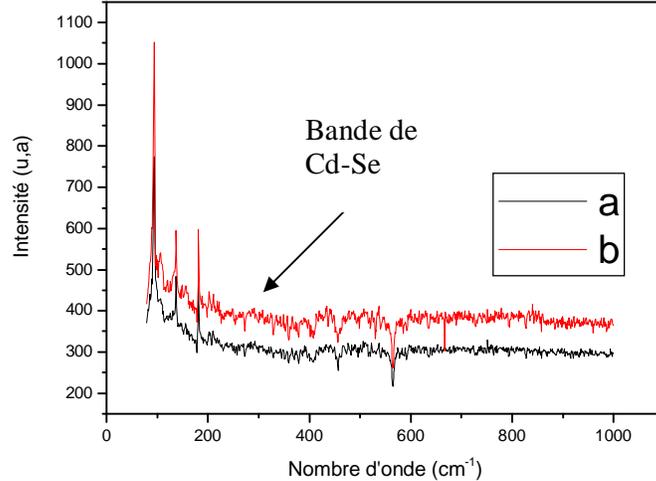


Figure (III-11): Spectres micro-Raman

(a) pastille de KCl pure. (b) pastille de KCl dopée par les cristallites de CdSe.

III-3-2. La spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est la plus rapide et la plus simple des techniques spectroscopiques utilisées pour la caractérisation des molécules à partir de la variation de l'état vibrationnel après l'interaction de ces molécules avec des photons de la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique. La lumière infrarouge est absorbée quand le moment dipolaire oscillant (par suite d'une vibration moléculaire) interagit avec le vecteur oscillant d'un rayon infrarouge.

III-3-2.1 Instrumentation

Un spectromètre infrarouge moderne à double faisceau comporte cinq parties (Fig.III-12):

a- Une source de rayonnement infrarouge:

Des radiations sont obtenues en chauffant électriquement à 1000-1800°C, un filament de Nerst ou une baguette dite de Globar, son inventeur.

b- Un compartiment à échantillon:

C'est un compartiment dans lequel sont placées les cellules contenant l'échantillon de référence et le composé peut être examiné en phase vapeur, en solution (dans un solvant) ou à l'état solide (dans KBr).

c- Un photomètre:

Celui-ci est muni d'un atténuateur et d'un système de miroirs dont l'un d'eux est tournant.

d- Un monochromateur:

Le faisceau résultant de la combinaison des faisceaux de références et d'analyse de l'échantillon passe au travers d'une fente pour atteindre un miroir qui le réfléchit au travers d'un prisme vers un autre miroir dit de Littrow.

e- Un récepteur:

C'est un dispositif fournissant une mesure de l'énergie du faisceau infrarouge en utilisant son effet calorifique. Toute modification de l'intensité du faisceau de l'échantillon résultant d'une absorption se traduit donc par un signal électrique [44].

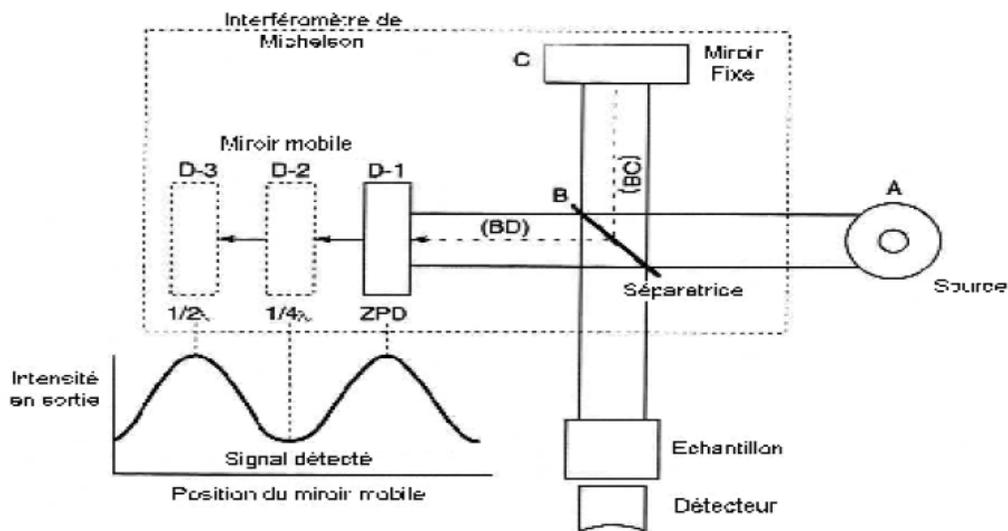


Figure III-12: Schéma d'un spectromètre d'absorption infrarouge [45].

L'introduction des cristallites de dopage a été confirmée par la spectroscopie infrarouge. Cette caractérisation a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à double faisceau de type: NICLET_AVATAR 360 FT_IR dont la gamme spectrale s'étend de 4500cm^{-1} à 399cm^{-1} .

III-3-2-2. Spectroscopie infrarouge des pastilles de KBr pure et dopée

La figure (III-13-a) montre le spectre d'absorption infrarouge d'une pastille de KBr pure utilisée comme référence. Il présente un pic à : $3756,5\text{ cm}^{-1}$, à cause de la

présence des ions OH^- qui est dû à l'humidité de l'air [46], et deux pics dont l'un est à environ 2924.6 cm^{-1} dû à la molécule C-H stretch [47]. Probablement la présence du carbone est due à la contamination ou il participe par un pourcentage faible dans la composition de CdSe initial. Le second pic à environ 1500 cm^{-1} est dû à la présence de la molécule H_2O . Un autre pic à 878.54 cm^{-1} indique la présence de la liaison Se-O. [48].

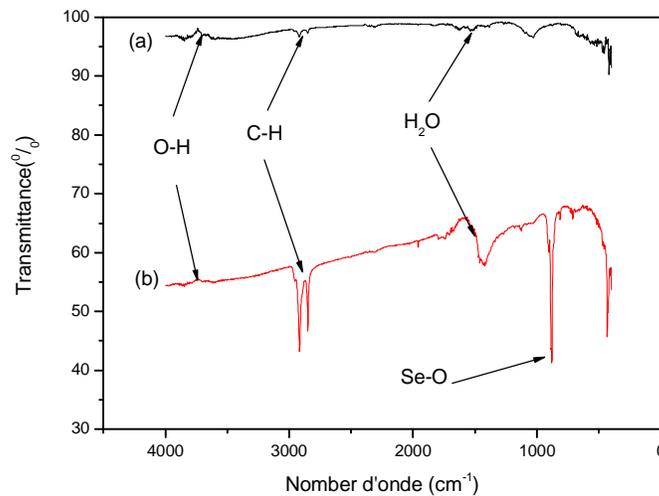


Figure III-13: Spectre d'absorption IR

(a): Pastille de KBr pure (b): Pastille de KBr dopée par les cristallites de CdSe.

La figure (III-13-b) montre le spectre d'absorption IR d'une pastille KBr dopée avec des cristallites de CdSe. Si nous comparons les deux courbes on peut observer un pic à $884,34 \text{ cm}^{-1}$ relatif à la liaison de Se-O.[48]

A partir des résultats du travail de référence [49] on prend la gamme IR où les modes vibrationnels de CdSe sont effectifs, pour ce la on a concentré l'étude sur l'intervalle

$[100 \text{ cm}^{-1} \text{ - } 400 \text{ cm}^{-1}]$, et la figure III-14 représente le spectre de TFIR de la poudre de CdSe et on peut observer les deux modes de vibration TO ($181,3 \text{ cm}^{-1}$) avec un décalage de $11,3 \text{ cm}^{-1}$ par rapport au mode TO de CdSe massif ($\text{TO}_{\text{CdSe}} = 170 \text{ cm}^{-1}$ [49]), et le mode LO ($233,37 \text{ cm}^{-1}$) avec un décalage de $23,37 \text{ cm}^{-1}$ par rapport au mode LO de CdSe massif ($\text{LO}_{\text{CdSe}} = 210 \text{ cm}^{-1}$ [49]). Ce décalage est dû à la réduction de la taille des cristallites CdSe.

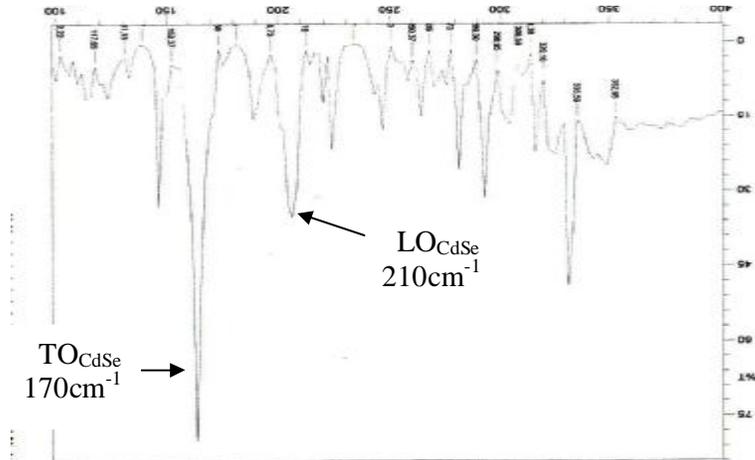


Figure III-14 représentée le spectre de TFIR de la poudre de CdSe.

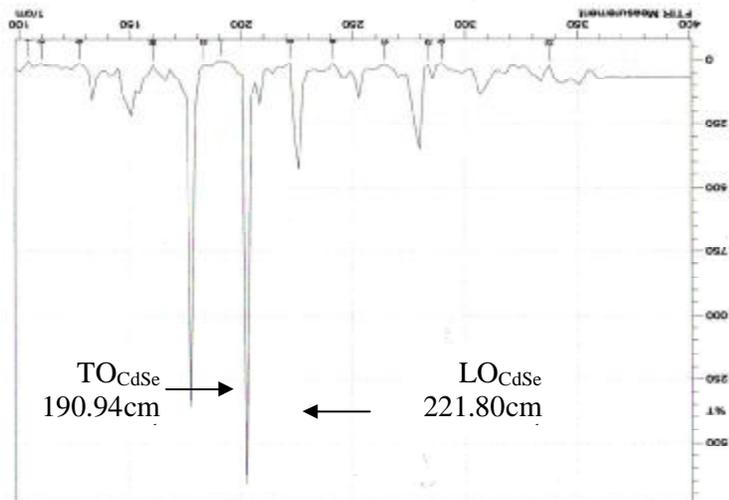


Figure III-15 Spectre TFIR d'une pastille de KBr dopée par des cristallites de CdSe

La figure III-15 représente le spectre TFIR d'une pastille de KBr dopée par des cristallites de CdSe. On peut observer facilement les deux modes de vibration des cristallites de CdSe mais avec une petite modification dans la position et l'intensité. Le mode TO prend la position $190,94 \text{ cm}^{-1}$ avec un décalage de $20,94 \text{ cm}^{-1}$ et le mode LO prend la position $221,80 \text{ cm}^{-1}$ avec un décalage de $11,8 \text{ cm}^{-1}$. Cette modification est probablement due aux contraintes qui exercées par la matrice sur les cristallites, et ce résultat confirme l'incorporation des cristallites de CdSe dans la matrice KBr.

III-3-2-3. Spectroscopie infrarouge des la pastilles de KCl pures et dopées

La figure (III-16-a et b) montre les spectres d'absorption infrarouge d'une pastille de KCl pure utilisée comme référence et d'une pastille dopée par les cristallites de CdSe. Le spectre (a) présente un pic à : $3756,5 \text{ cm}^{-1}$, à cause de la présence des ions OH^- dus à l'humidité de l'air [46], et deux pics dont le premier situé à $2924,6 \text{ cm}^{-1}$ est dû à la molécule C-H stretch [47] (le carbone est probablement dû à une contamination lors de l'élaboration) et le second situé vers 1500 cm^{-1} est dû à la présence de la molécule H_2O . Pour le spectre (b) Le pic situé à $878,54 \text{ cm}^{-1}$ indique la présence de la liaison Se-O. [48].

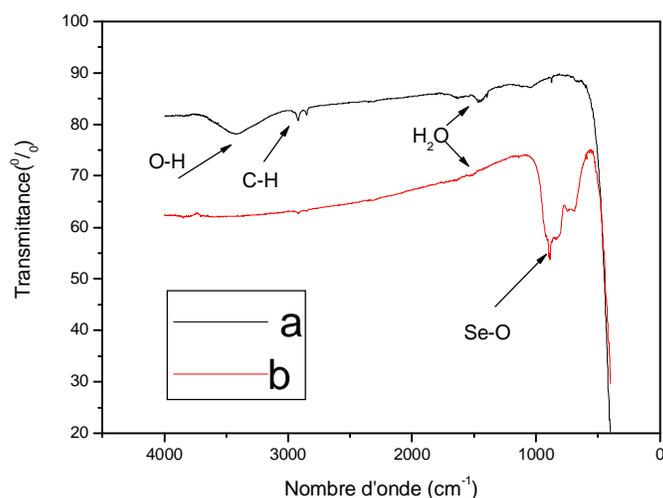


Figure III-16: Spectre d'absorption IR

(a): Pastille de KCl pure (b): Pastille de KCl dopée par les cristallites de CdSe.

En conclusion toutes les méthodes complémentaires utilisées pour la caractérisation structurale confirment l'incorporation des cristallites de CdSe dans les matrices cristallines de KBr et de KCl.

III-4. Microscopie électronique à balayage et microanalyse électronique par rayons X

III-4-1. La microscopie électronique

La microscopie électronique repose sur le même principe que la microscopie optique, à la différence près que le rayon incident est constitué par un faisceau d'électrons au lieu d'un rayon de lumière visible. La microscopie électronique à balayage (MEB) (fig III-17) permet d'obtenir une image réfléchie (agrandie jusqu'à 100 000 fois ou plus) de l'échantillon, mettant en évidence des détails (comme " l'effet profondeur ") impossibles à déceler autrement et dont les dimensions sont excessivement réduites. La technique par réflexion est devenue essentielle pour l'étude des matériaux.

La technique d'analyse MEB est employée pour l'étude des métaux, des pierres, et autres matériaux. La préparation de l'échantillon consiste essentiellement à rendre celui-ci conducteur (s'il ne l'est pas déjà) en employant une matrice à base de carbone et de couches d'or-palladium et comprend des variantes selon les matériaux et la finalité de l'analyse.

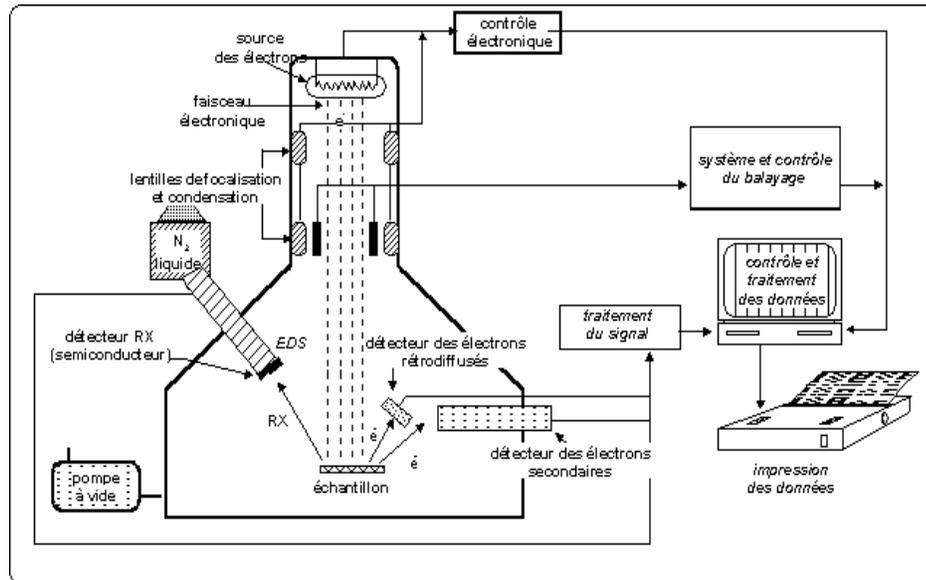


Figure III-17 : Schéma de principe de fonction de MEB.

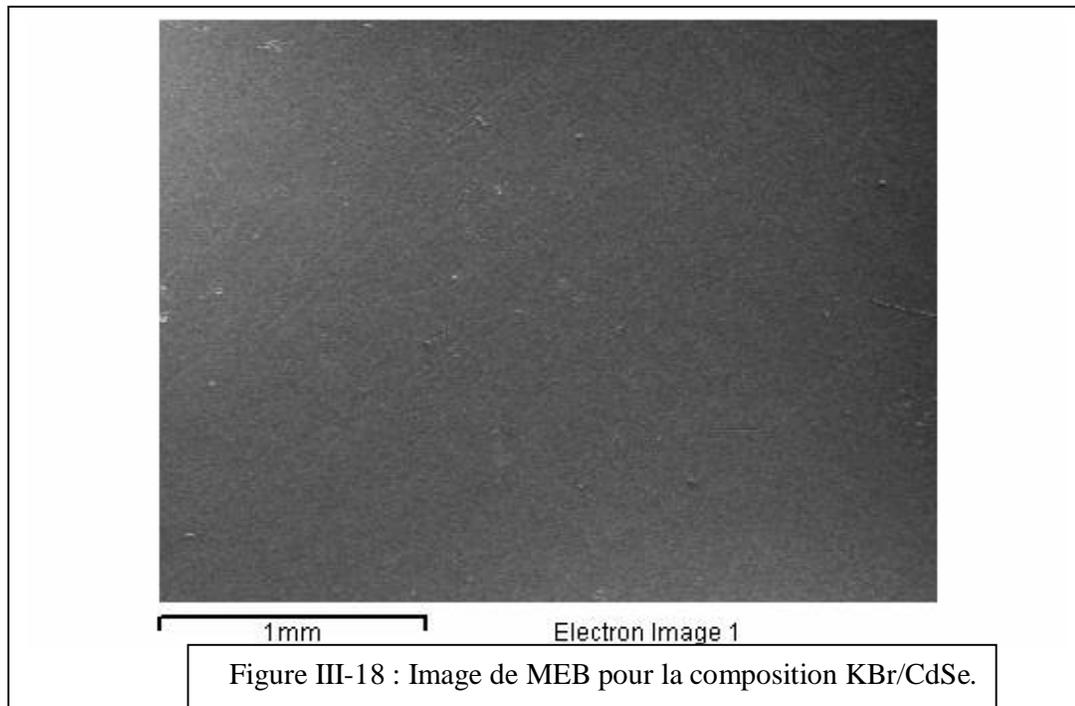
III-4-2. Microanalyse électronique par rayons X (MEB + microsonde)

Cet outil est d'une grande utilité pour l'étude des surfaces ; il s'agit de la " microsonde à rayons X " installée sur le MEB (fig III-17). Elle consiste en un système EDXRF ou XDXRF installé sur un microscope électronique, où le faisceau ponctuel d'électrons envoyé sur

l'échantillon génère des rayons X de fluorescence. Ce dispositif permet la microanalyse chimique du matériau avec une sensibilité qui varie notablement selon qu'il s'agit d'analyse d'éléments légers, moyens, ou lourds, par ex. 1% pour le bore, 0,1 % pour le carbone et 0,01 % pour l'uranium. La surface de l'échantillon concernée est de quelques μm^2 et l'on peut effectuer des balayages pour chaque μm . On peut également, entre autres, établir des cartes de distribution séparées de chaque élément qui seront caractéristiques des différents matériaux. Ces analyses trouvent des applications particulières dans l'étude des matériaux métalliques, des céramiques, des fibres, des verres, des pierres...En général, la détermination se fait en observant au microscope la zone intéressée et en dirigeant le faisceau électronique de mesure sur la zone retenue comme la plus intéressante pour l'analyse élémentaire.

III-4-3. Caractérisation par MEB du composites KBr/CdSe, KCl/CdSe

La figure III-18 représente l'image MEB de la surface (100) d'une pastilles du composite KBr/CdSe. On remarque un état de surface sans défauts macroscopique, ce qui témoigne de la bonne qualité des échantillons élaborés. Les résultats de l'analyse par microsonde sont donnés par de diagramme de la figure III-19.



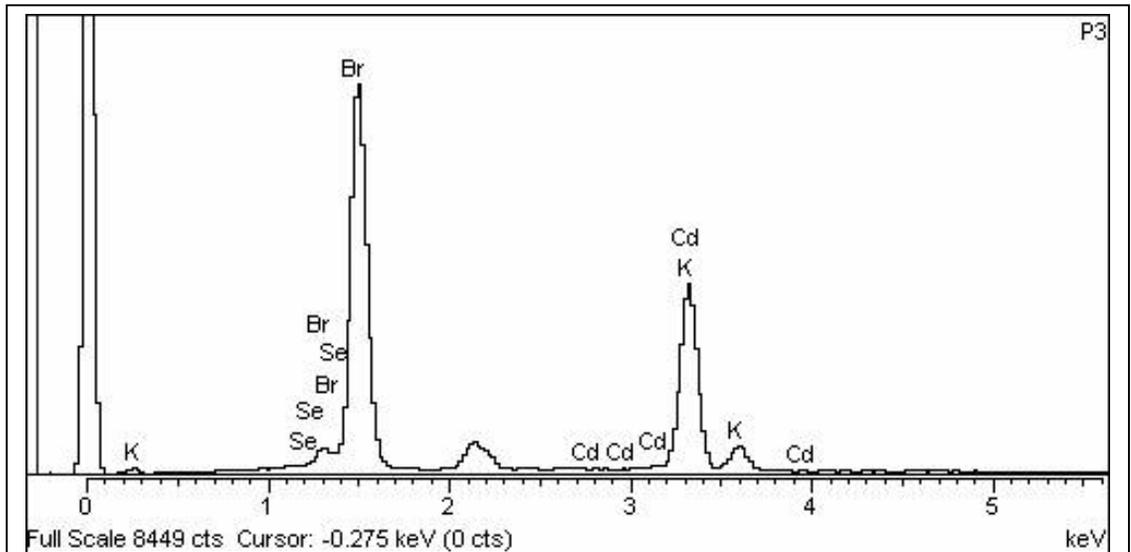


Figure III-19 : Les pics de microsonde de la composition KBr/CdSe.

Le tableau III-3 donne la concentration des éléments K, Br, Cd et Se. Dans la composition de KBr/CdSe. On remarque que la concentration de Cd est différente de la concentration de Se et on peut expliquer cette différence par le fait qu'une partie de la composition de CdSe est décomposée et que le Se a réagi avec l'oxygène Se-O comme retrouvé par la caractérisation IR.

Tableau III-3 : Concentrations des éléments K, Br, Cd, Se.

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corn.		Sigma	
K K	15.10	0.9458	31.61	0.42	48.67
Se L	0.11	0.7351	0.30	0.52	0.23
Br L	29.79	0.8781	67.19	0.59	50.62
Cd L	0.32	0.6928	0.91	0.43	0.49
Totals			100.00		

Le même résultat a été trouvé pour les échantillons du composé KCl/CdSe comme le montrent la figure 20, la figure 21 et le tableau III-4.

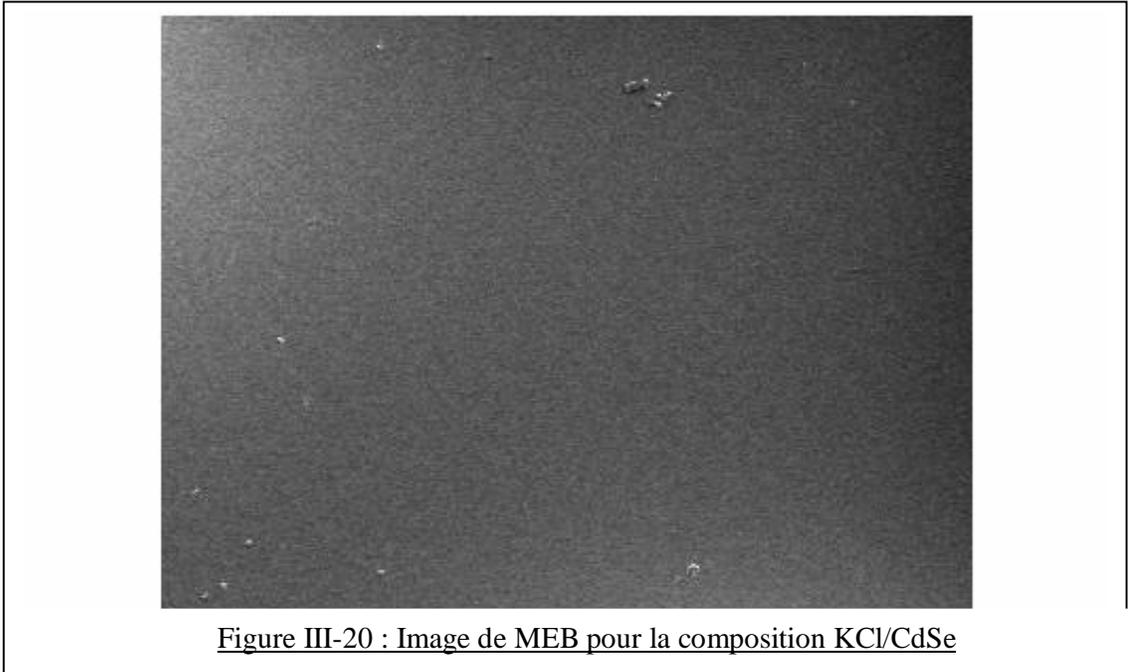


Figure III-20 : Image de MEB pour la composition KCl/CdSe

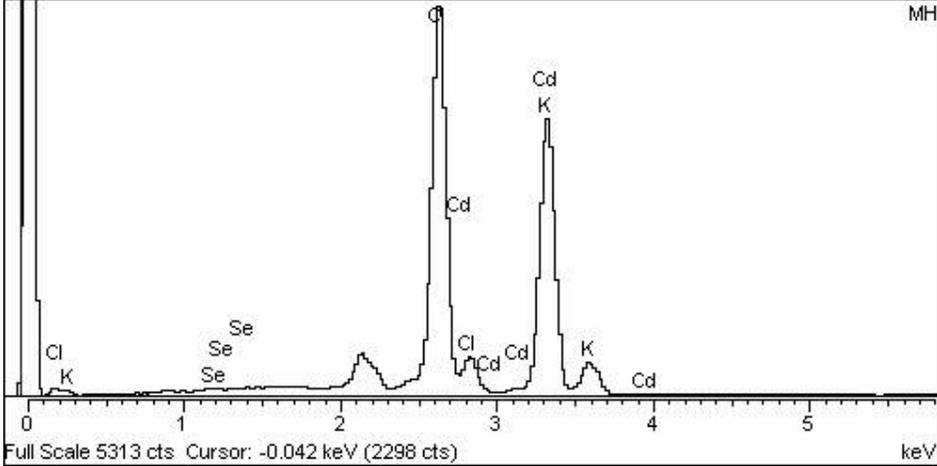


Figure III-21 : Les pics de microsonde de la composition KCl/CdSe.

Tableau III-3 : représente la concentration des éléments K, Cl, Cd, Se.

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corn.		Sigma	
Cl K	15.27	0.8802	47.63	0.46	50.70
K K	16.20	0.8827	50.36	0.47	48.61
Se L	0.04	0.6227	0.18	0.23	0.09
Cd L	0.43	0.6500	1.83	0.54	0.61
Totals			100.00		

CHAPITRE IV
CARACTERISTION OPTIQUE

IV-1.Introduction

La caractérisation optique permet d'établir les paramètres optiques des matériaux, de définir les phénomènes responsables de l'activité optique, d'étudier et optimiser les facteurs influant sur les propriétés optiques et enfin d'évaluer les qualités optiques des matériaux élaborés.

Il existe actuellement plusieurs méthodes de caractérisation optiques qui sont plus ou moins faciles à mettre en œuvre, qui sont d'une grande précision et qui donnent souvent des résultats complémentaires aidant à la fabrication des composants pour les systèmes optiques.

IV-2. Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible

La spectrométrie d'absorption sonde les niveaux d'énergie excités des objets présents dans les matériaux. Cette technique permet, tout d'abord, de vérifier la formation de nanocristaux dans le mélange réactionnel puisque ces objets possèdent des niveaux d'énergie discrets [50], ce qui se traduit par la présence de pics d'absorption sur le spectre. La position des pics d'absorption donne ensuite l'énergie des niveaux excités. La forme et la largeur à mi-hauteur de ces pics nous renseignent essentiellement sur la dispersion en taille des particules. Le premier pic d'absorption qui correspond au premier niveau excité possède généralement un caractère excitonique. La position de son maximum donne la valeur moyenne du gap sur l'ensemble des nanocristaux, ce qui permet de calculer, grâce à une courbe expérimentale liant les deux paramètres, la valeur moyenne de la taille des particules.[51]

IV-2-1. Principes d'absorption dans l'ultraviolet et le visible

Le principe de la spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 190 à 800 nm, ce qui correspond à l'ultraviolet (190-400 nm) et au visible (400-800 nm). Certains spectrophotomètres couvrent aussi le proche infrarouge jusqu'à 2500nm par exemple. Ce domaine est illustré par la figure IV-1.

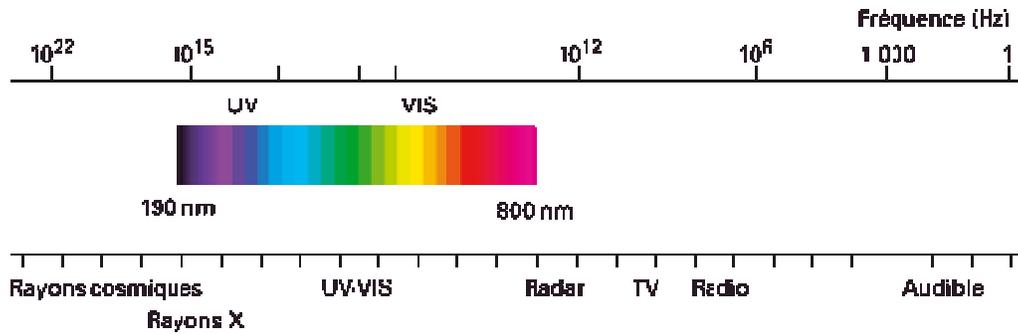


Figure IV-1: Domaine spectral du rayonnement électromagnétique.

On remarque que le domaine UV-VIS n'occupe qu'une faible partie du domaine d'existence des rayonnements, allant des rayons cosmiques aux ondes radios. Dans l'UV-VIS, le domaine de 190-800 nm correspond à des fréquences allant de $1,6 \cdot 10^{15}$ Hz à $3,8 \cdot 10^{14}$ Hz, et des énergies de l'ordre de quelques électrons-volts (1 eV correspond à une longueur d'onde de 1 230 nm environ, donc l'UV-VIS de 200 à 800 nm correspond à des énergies de 6,5 à 1,5 eV environ.) Ces énergies correspondent aux énergies de transition électronique des molécules : à température ambiante, la plupart des molécules sont dans leur état électronique et leur état de vibration fondamental. Ces molécules vont donc pouvoir absorber des photons UV-VIS et changer leurs états énergétiques électroniques, de vibration et de rotation ce qui explique la complexité des spectres d'absorption [52].

Lorsqu'un photon rencontre un semi-conducteur, il peut transférer un électron de la bande de valence (niveau énergétique bas) vers la bande de conduction (niveau énergétique haut) en créant une paire électron-trou. Le nombre de paires électron-trou est fonction de la quantité de lumière reçue par le semi-conducteur qui peut donc être utilisé en tant que détecteur optique. Elle nous renseigne sur la taille et la polydispersité des nanoparticules. En effet, lorsque la taille de la nanoparticule atteint la taille de quelques nanomètres, il y a un élargissement de la bande interdite. C'est l'effet quantique de taille qui peut être vu sous deux aspects différents :

- 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 (celui-ci est une paire électron-trou en interaction électrostatique) caractérisé par un rayon électrostatique qui dépend du matériau, pour CdSe, il est de 5,6 nm. Lorsque la taille du

semi-conducteur est supérieure à celle 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, voire plus grande, il y a un effet de confinement qui se traduit par une augmentation de la bande interdite. [51]

Pour les échantillons que nous avons élaborés, les mesures d'absorption optique ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre du type Shimadzu UV 3101 PC dont la gamme spectrale s'étend de 190 à 3200 nm. La figure I-2 représente le principe d'un spectrophotomètre à doubles faisceaux. La mesure de l'absorption optique est indispensable pour la caractérisation des matériaux à propriétés optiques ; car elle permet la détermination de la zone de résonance excitonique ainsi que la détermination de la bande interdite des échantillons et le calcul du rayon des cristallites dans le cas des nanocristaux.

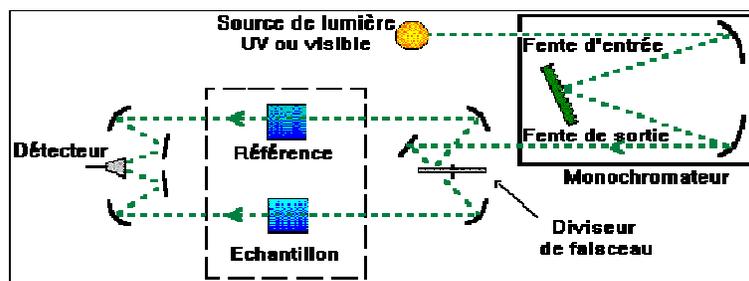


Figure I-2 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceaux.

IV -2-2.Caractérisation par absorption optique de la matrice cristalline de KBr pure et dopée

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

Sur la figure IV-2, est représenté le spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr pure qui permet de remarquer :

- Ce spectre ne présente pratiquement aucune absorption dans le domaine 800nm à 400nm.
- Une légère d'absorption entre 400nm et 210nm, due à la présence de quelques défauts de structure et d'impuretés.
- Au-dessous de 210nm (domaine ultraviolet), on constate une absorption très importante qui fait apparaître un bord d'absorption abrupte.

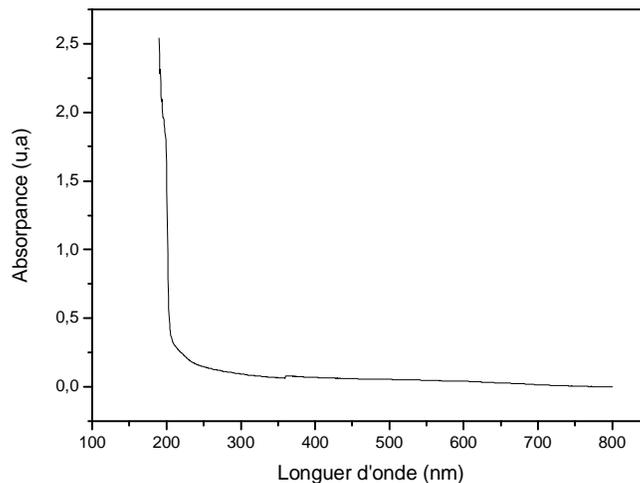


Figure IV-2: Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr pure.

De cette observation, on peut déduire que la matrice KBr est transparente dans la gamme visible et proche ultraviolet, et 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 pour le calcul du gap (Fig. IV. 3). Le gap trouvé est de 6.20 eV il est en accord avec les données de la littérature [19] si on tient compte des défauts.

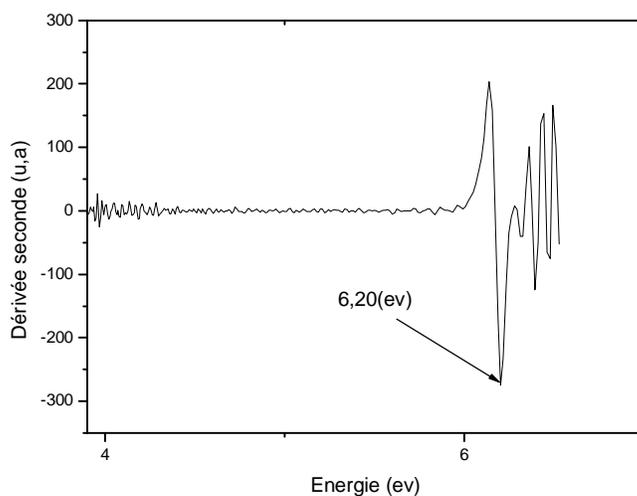


Figure IV-3: Gap optique de la matrice KBr pure.

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

Le spectre d'absorption optique des cristallites de CdSe dispersées dans une pastille monocristalline de KBr est représenté sur la figure IV-4. La présence de deux pics dans le spectre d'absorption est remarquable : le premier d'intensité relativement faible à 461nm (2,7ev) est dû probablement à une transition excitonique et le second, plus intense, se situe à 623,5nm (1,989ev); ce dernier correspond à la transition fondamentale $1S_e1S_{3/2}$ des cristallites de CdSe [53], cette valeur est proche des résultats de la littérature [54, 55,56]. La nouvelle position du bord d'absorption pour cette pastille dopée est due aux cristallites du semi-conducteur de dopage CdSe, mais elle diffère de celle de CdSe massif vu la faible taille des cristallites. La détermination du gap optique des cristallites de CdSe par la méthode de la seconde dérivée (figure IV-5) a donnée une valeur de 1,989eV qui est supérieure à celle du cristal massif de CdSe ($E_g= 1,7\text{ev}$) [57]. Cette augmentation de l'énergie du gap (ΔE_g (CdSe)= 0,289ev) est due à la très faible taille des cristallites qui induit un phénomène de confinement quantique et augmente le gap du semi-conducteur.

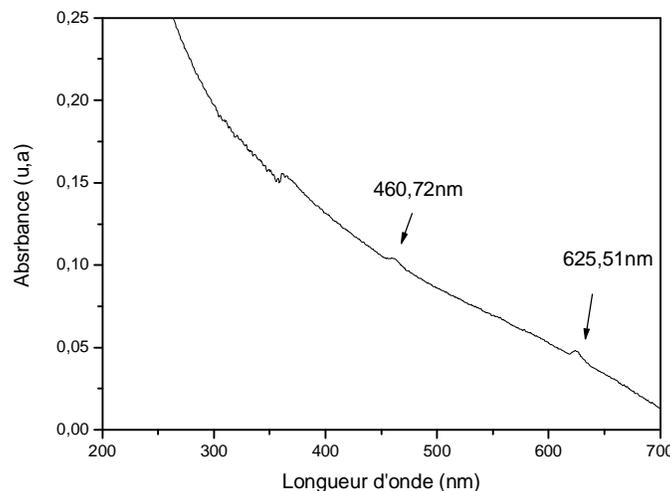


Figure IV-4 : Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de CdSe.

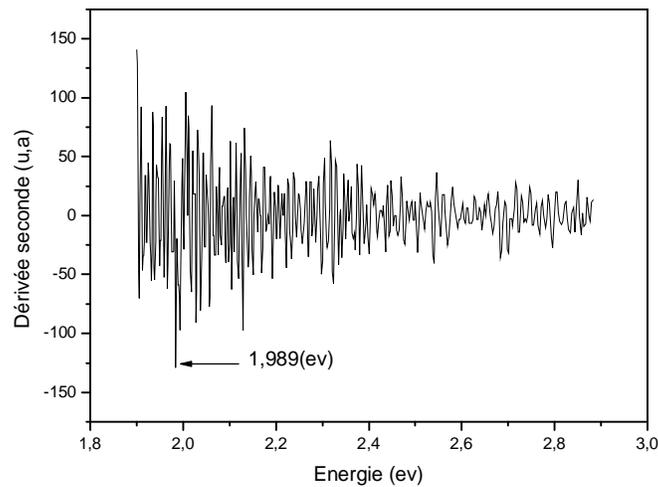


Figure IV-5: Gap optique d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de CdSe.

IV-2-3. Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl pure et dopée

IV-2-3-1. Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl pure

Sur la figure IV-2 est représenté le spectre d'absorption optique d'une pastille de KCl pure qui permet de constater :

- Ce spectre ne présente pratiquement aucune absorption dans le domaine 800nm à 400nm.
- Une légère d'absorption entre 400nm et 210nm, due à la présence de certains défauts de structure et d'impuretés dans la matrice KCl.
- Au-dessous de 210nm (domaine ultraviolet), on constate une absorption très importante qui fait apparaître un seuil d'absorption abrupte.

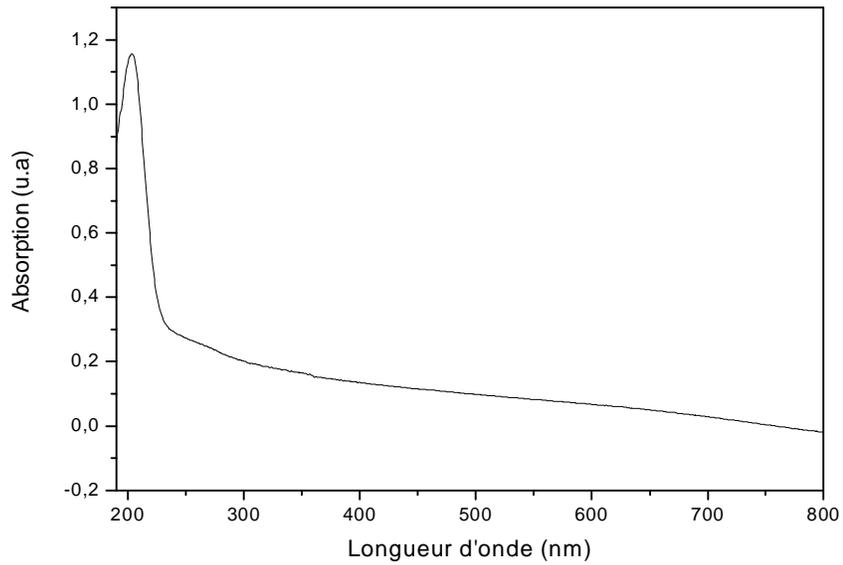


Figure IV-6: Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl pure

De cette observation, on peut déduire que la matrice KCl est transparente dans la gamme visible et proche ultraviolet, et pour comparer le gap de notre échantillon à celui donné dans la littérature pour le KCl nous avons utilisé la méthode de la seconde dérivée de l'absorption optique pour le calcul du gap (Fig. IV. 7). Le gap trouvé est de 6,43 eV ; c'est une valeur proche de celle donnée par la littérature [53,58]

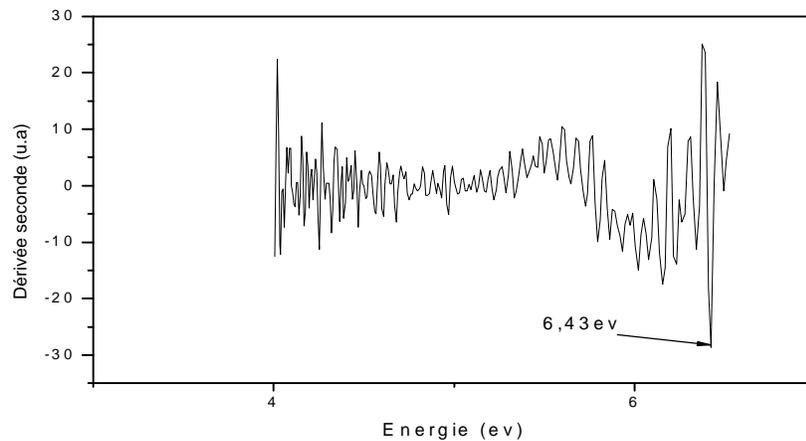


Figure IV-7: Gap optique du KCl massif par la méthode de la dérivée seconde.

IV-2-3-2. Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl dopée par les cristallites de CdSe

Le spectre d'absorption optique des cristallites de CdSe dispersées dans une pastille de KCl est représenté sur la figure IV-8. La présence de deux pics dans le spectre d'absorption est remarquable : le premier d'intensité relativement faible à 462,74nm (2,680eV) est probablement dû à une transition excitonique et le second, plus intense, se situe à 622,50nm (1,992eV); ce dernier correspond à la transition fondamentale $1S_e1S_{3/2}$ des cristallites de CdSe [53], cette valeur est proche des résultats de la littérature [54, 55, 56]. La nouvelle position du seuil d'absorption est due aux cristallites du semi-conducteur de dopage CdSe, mais elle diffère de celle de CdSe massif vu la faible taille des cristallites. La détermination du gap optique des cristallites de CdSe par la méthode de la seconde dérivée (figure IV-9) a donné une valeur de 1,992eV qui est supérieure à celle du cristal massif de CdSe ($E_g = 1,7eV$) [58]. Cette augmentation de l'énergie du gap ($\Delta E_g(\text{CdSe}) = 0,292eV$) est due à la très faible taille des cristallites qui induit un phénomène de confinement quantique et augmente le gap du semi-conducteur.

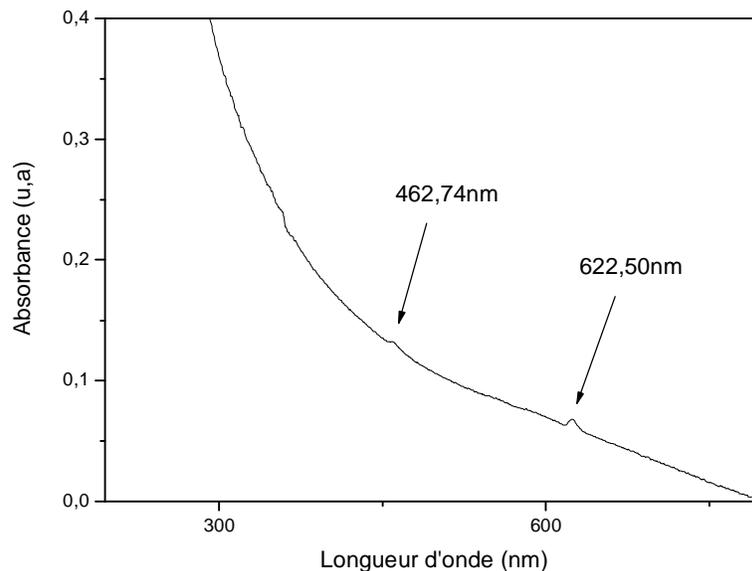


Figure IV-8: Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl dopée par les cristallites de CdSe.

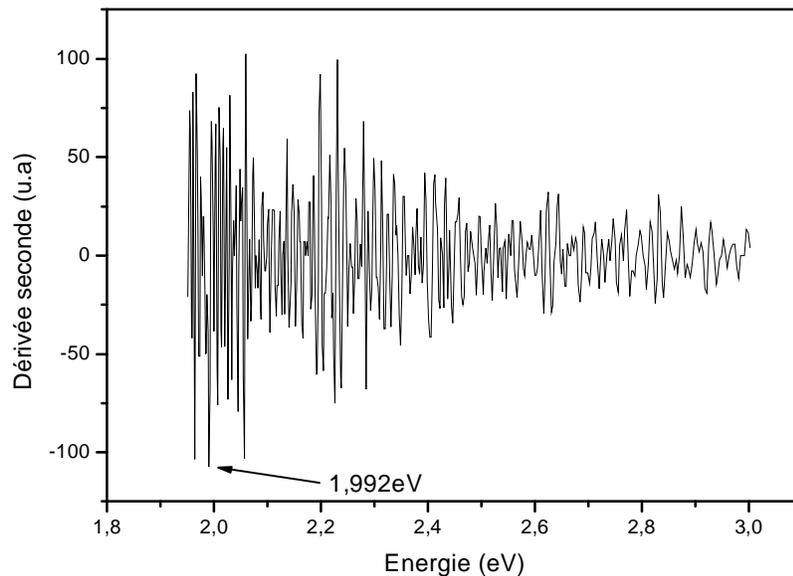


Figure IV-9: Gap optique des cristallites de CdSe dans la matrice KCl.

IV-2-4. Estimation de la taille des cristallites de CdSe dispersées dans les matrices KBr et 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 du modèle du Kayanuma (ou de la masse effective) suivante :

$$E^* = E_g + \frac{\hbar^2 p^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8e^2}{eR} \dots\dots\dots(IV -1).$$

qui donne, en utilisant les données des travaux de Dijken et son équipe.[57] on aura : $m_e^* = 0,13 m_0$, $m_h^* = 0,45 m_0$ [6]. $\epsilon = 10$ [53] la relation suivante:

$$E^* = 1,7 + \frac{23.36}{R^2} - \frac{0.18}{R} \dots (IV-2)$$

◆ Dans la matrice KBr:

La première transition est à $E^* = 1,989$ eV. En remplaçant E^* par cette valeur, on trouve un rayon des cristallites de CdSe $R = 8,684$ nm.

♦ Dans la matrice KCl:

La première transition est à $E^* = 1,992$ eV. En remplaçant E^* par cette valeur, on trouve un rayon des cristallites de CdSe $R = 8,641$ nm.

♦ Remarque:

Le rayon de Bohr du semi-conducteur CdSe étant de 5,6 nm, alors on peut dire que les cristallites de CdSe dans les deux matrices se trouvent dans un état de confinement intermédiaire.

La taille des cristallites est relativement proche dans les deux matrices parce que les paramètres des réseaux KBr et KCl sont relativement proches. $a_{\text{KBr}} = 0,66005$ nm et $a_{\text{KCl}} = 0,62917$ nm et alors les deux matrices ont adsorbé des cristallites de CdSe de tailles très proches.

Les rayons des cristallites obtenus à partir de l'analyse des résultats de la diffraction des RX ne sont pas totalement conformes à ceux obtenus à partir du modèle de Kayanuma. Le désaccord dans la taille estimée par la relation de Scherrer et par le modèle de Kayanuma est assigné à la géométrie non-sphérique des nanoparticules de CdSe [35]

IV-4. Caractérisation par photoluminescence

La photoluminescence peut servir à la mise en évidence de la configuration des bandes d'énergie des solides ainsi que de leur degré d'impureté.

IV-4-1. Principe de la technique

On excite les électrons de la substance à étudier par un rayonnement et l'on détecte la lumière émise par cette dernière. En général, l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation. En pratique, l'intensité émise par les solides est souvent très faible. Il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation de même qu'un système de détection performant. La spectroscopie de photoluminescence permet d'étudier la distribution en énergie des photons émis par un ensemble de cristallites. La position du maximum du spectre de photoluminescence renseigne sur la valeur moyenne de l'énergie des excitons présents dans les cristallites et l'allure du spectre donne des indications sur leur dispersion en taille. Le montage expérimental est représenté sur la figure IV-10.

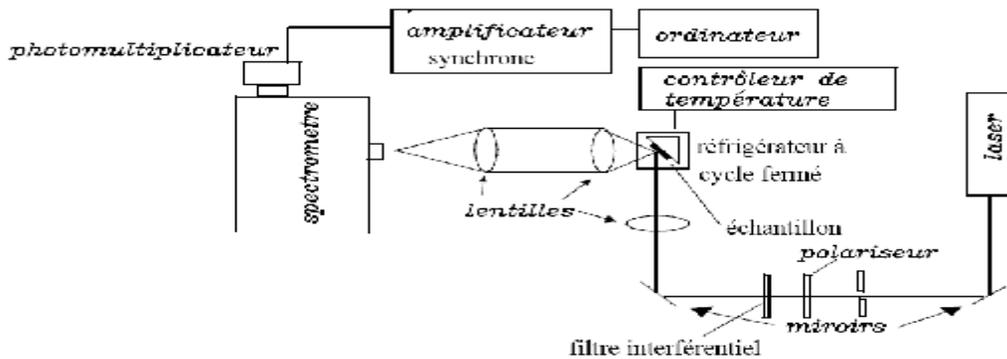


Figure IV-10 : Schéma du principe de fonctionnement de la photoluminescence [60] .

Nous avons utilisé un laser pour exciter les échantillons étudiés, 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 laide d'un amplificateur synchrone lui-même relié à un ordinateur.

La caractérisation par photoluminescence des échantillons élaborés est effectuée à l'aide d'un spectromètre de luminescence sous une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{\text{exe}} = 514,5\text{nm}$ et une puissance de 10mW. L'expérience s'est déroulée à température ambiante au laboratoire MOBS de Metz.

IV-3-2. Spectre de photoluminescence d'une pastille de KBr dopée par les cristallites de CdSe

La figure IV-11 (a) représente le spectre de photoluminescence d'une pastille de KBr dopée par des cristallites de CdSe en fonction de longueur d'onde, et la figure IV-12 (b) représente le même spectre mais en fonction d'énergie.

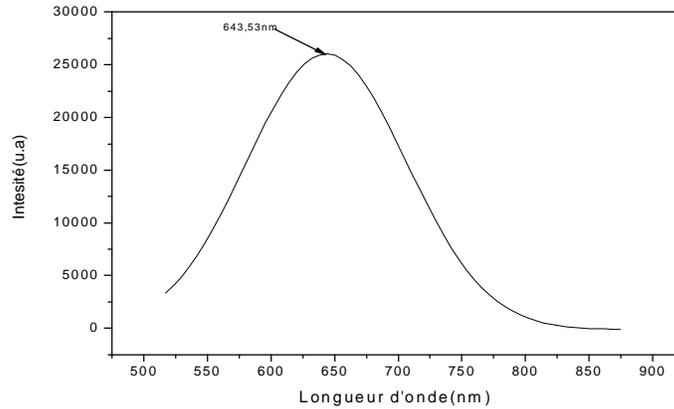


Figure IV-11(a): Spectre de photoluminescence d'une pastille KBr dopée par des cristallites de CdSe en fonction de la longueur d'onde.

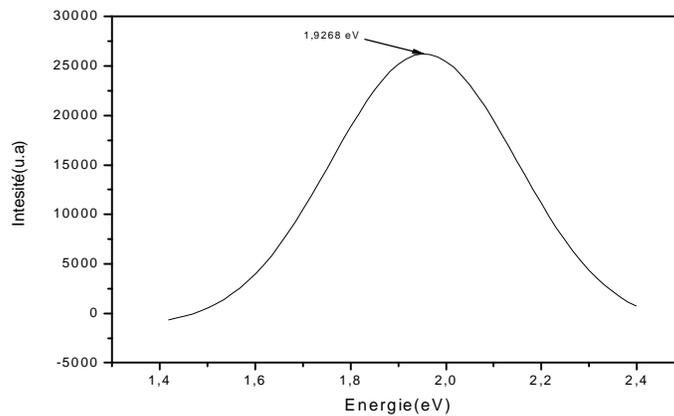


Figure IV-11(b): Spectre de photoluminescence d'une pastille KBr dopée par des cristallites de CdSe en fonction de l'énergie.

On peut observer que la bande de luminescence est centré autour d'une longueur d'onde ($\lambda_{fl}= 643,53 \text{ nm}$) voisine de la longueur d'onde de l'absorption des cristallites CdSe de dopage dans la matrice KBr ($\lambda_{ab}= 623,50 \text{ nm}$). L'intensité de cette bande de luminescence est assez importante et témoigne de l'activité optique du matériau élaboré.

IV-3-3. Spectre de photoluminescence d'une pastille de KCl dopée par les cristallites de CdSe

La figure IV-13 (a) représente le spectre de photoluminescence d'une pastille de KCl dopée par des cristallites de CdSe en fonction de la longueur d'onde, et la figure IV-14 (b) représente le même spectre mais en fonction de l'énergie.

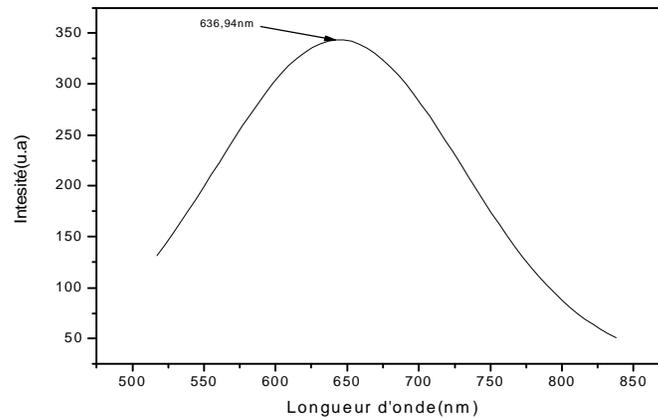


Figure IV-14 (a): Spectre de photoluminescence d'une pastille KCl dopée par des cristallites de CdSe en fonction de la longueur d'onde.

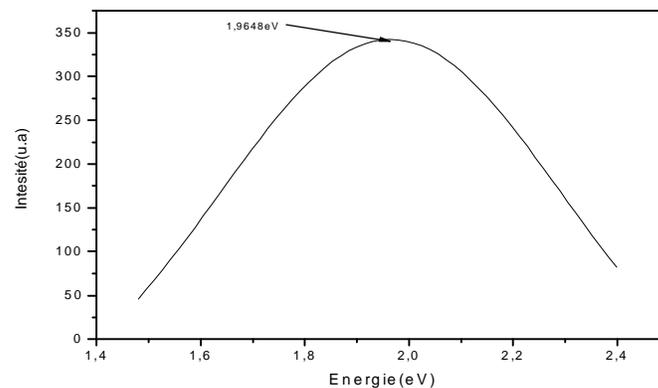


Figure IV-11 (b): Spectre de photoluminescence d'une pastille KCl dopée par des cristallites de CdSe en fonction de l'énergie.

On peut aussi observer une bande de luminescence centré autour d'une longueur d'onde (λ_{fl} = 636,94 nm) voisine de la longueur d'onde de l'absorption des cristallites CdSe de dopage dans la matrice KCl (λ_{ab} = 622,50 nm). La position de la bande de luminescence est décalée vers les hautes énergies à cause du confinement

quantique induit par la faible taille des nanocristallites. Ce spectre est quasi symétrique contrairement à celui des molécules fluorescentes usuelles [3 ,17]. Dans le cas du composite KCl/CdSe les échantillons élaborés ont une activité assez intense ce qui témoigne de leur bonne qualité optique.

IV-4. Effet du recuit thermique sur l'absorption optique des nanocristallites de CdSe dispersées dans les matrices cristallines KBr et KCl

Pour les propriétés optiques des matériaux, et en particulier pour l'absorption optique des nanoparticules des semi-conducteurs l'effet du recuit est très important car il favorise le phénomène de recristallisation des cristallites et permet donc un développement de leur taille. Comme la faible taille des cristallites induit un confinement et une discrétisation des niveaux d'énergie par conséquent des variations dans les spectres d'absorption sont attendues en fonction de la taille des cristallites. [61]

Le traitement thermique effectué sur les échantillons élaborés est caractérisé par les paramètres suivants $T = 550^{\circ}\text{C}$ pendant $t = 30\text{min}$. Cette opération est répétée 8 fois pour la même pastille. Les spectres d'absorption optique sont représentés sur la figure IV-13.

L'étude de ces spectres permet de constater qu'il y a une variation dans l'intensité des bandes d'absorption et que le seuil d'absorption est décalé tantôt vers les grandes longueurs d'onde tantôt vers les petites longueurs d'onde par rapport au spectre du recuit précédent.

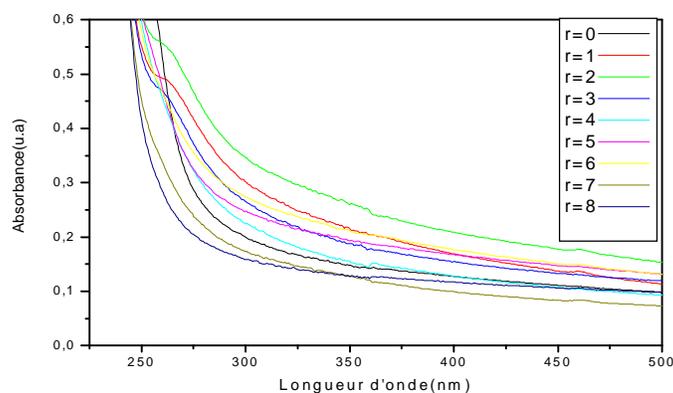


Figure IV-13. Spectres d'absorption optique d'une pastille de KBr dopée par des cristallites de CdSe après des recuits successifs (T= 500°C; t= 30min).

Cette constatation permet de déduire que la taille des cristallites des semi-conducteurs de dopage augmente puis diminue puis augmente à nouveau, et la figure (IV-14) représente la variation de la taille des cristallites en fonction du recuit . Ce phénomène a aussi été constaté par Voiles et son équipe [62].

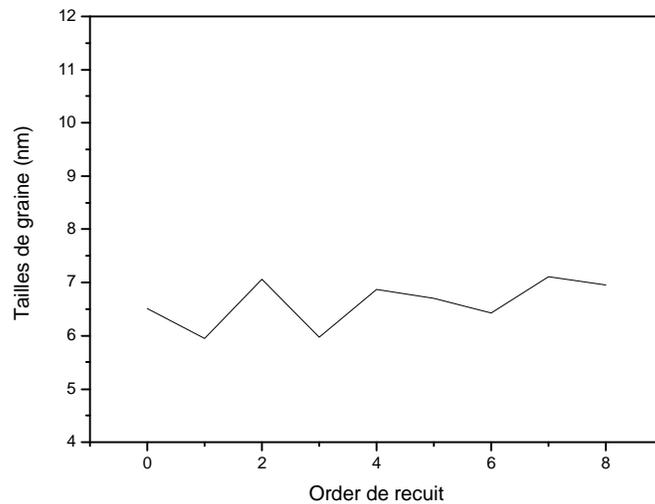


figure (IV-14) Variation de taille des cristallites de CdSe en fonction du recuit.

On peut expliquer ce phénomène de la manière suivante : les cristallites augmentent de taille jusqu'à un seuil limite puis se produisent éclatement et fragmentation des cristallites sous l'effet du recuit et des contraintes du réseau cristallin de la matrice hôte. Ce phénomène est alors quasi-périodiquement chaque période (croissance ou fragmentation) prend une opération de recuits c'est-à-dire prend 30min. Donc on peut contrôler la taille des cristallites à l'intérieur de la matrice par un choix adéquat de la température et de la durée du recuit.

Si on arrive à contrôler la taille des cristallites on sera alors en mesure de faire varier volontairement les propriétés optiques des matériaux élaborés.

CONCLUSION GENERALE

Le présent travail rassemble plusieurs et différents importants résultats concernant l'élaboration ainsi que la caractérisation structurale et optique des nanocristaux du semi-conducteur CdSe dispersés dans les matrices cristallines des halogénures alcalins KBr et KCl.

On a pu utiliser la méthode de tirage selon le principe de croissance de Czochralski avec succès pour l'élaboration de nos échantillons (monocristaux purs et dopés par des cristallites du semi-conducteur CdSe).

L'obtention des composites KBr/CdSe et KCl/CdSe est montrée par la diffraction des rayons X et confirmée par la spectrométrie micro-Raman,, la spectroscopie IR et l'analyse par MEB. Les pics intenses des spectres des rayons X sont des harmoniques est confirment le caractère monocristallin des pastilles de KBr et KCl. La présence des pics relativement de faible intensité relatifs à CdSe témoignent de l'introduction des cristallites (CdSe) dans les matrices KBr et KCl. Pour les spectres Raman et IR, la présence des modes vibrationnelles de la liaison Cd-Se confirment l'incorporation de CdSe dans les matrices KBr et KCl. L'état de surface, des pastilles, observé par MEB ne révèle pas de défauts macroscopiques et l'analyse effectuée confirme la présence des éléments chimiques constituant le semi-conducteur CdSe.

La taille des cristallites de CdSe est déterminée en utilisant la formule de Scherrer et elle est de l'ordre de l'échelle nanométrique : $R= 28.99\text{nm}$ pour les cristallites (CdSe) dispersées dans la matrice KBr, et $R= 27.01\text{nm}$ pour les cristallites dispersées dans la matrice KCl.

Les propriétés optiques des composites KBr/CdSe et KCl/CdSe sont étudiées à l'aide de la caractérisation par l'absorption optique dans le domaine ultraviolet-visible et par photoluminescence. Les spectres d'absorption optique dans le domaine ultraviolet-visible ont montré que KBr et KCl purs sont transparents dans ce domaine. Les spectres de l'absorption optique pour les composites KBr/CdSe et KCl/CdSe ont mis en évidence l'apparition d'un seuil 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 seuil d'absorption on peut aussi observer des pics qui peuvent être considérés comme des pics de transition bande à bande à $\lambda=623.5\text{nm}$, et de transition excitonique à $\lambda=461\text{nm}$.

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 : $R = 8.68454 \text{ nm}$, Dans KCl: $R = 8.64136 \text{ nm}$,

Le rayon de Bohr du semi-conducteur CdSe étant de $5,6 \text{ nm}$ alors on peut dire que les cristallites de CdSe dans les deux matrices se trouvent dans un état de confinement intermédiaire.

Les spectres de photoluminescence, à température ambiante, présentent des bandes de luminescence mais décalée vers les hautes énergies par rapport à la photoluminescence du semi-conducteur massif et ce à cause du confinement quantique induit par la faible taille des nanocristallites de CdSe.

L'étude des spectres d'absorption optique après traitement thermique ($T = 550^\circ\text{C}$, et $t = 30 \text{ mn}$) permet de constater qu'il y a une variation dans l'intensité des bandes d'absorption et que le seuil d'absorption est décalé tantôt vers les grandes longueurs d'onde tantôt vers les petites longueurs d'onde par rapport au spectre du recuit précédent; cette constatation permet de déduire que la taille des cristallites du semi-conducteur de dopage augmente puis diminue puis augmente à nouveau.

Le contrôle de la taille des cristallites de CdSe par un recuit adéquat permet donc de modifier volontairement les propriétés optiques des nanocomposites KBr/CdSe et KCl/CdSe.

REFIRANCES

- [1] L. BERREUR, L'industrie française des matériaux composites. Devant l'institut national des sciences appliquées de LYON. mai 2002.
- [2] A. GAUDON, Thèse de doctorat, Université de LIMOGES, 2005.
- [3] X. BROKMAN, J.P. HERMIER, P. DESPIOLLES, M. DAHAN, Images de la physique 00, 00–00. 2004.
- [4]: S. ZEROUAL, Thèse de magister, Université de Constantine, 2000.
- [5] N. BAHLOULI, Cours Matériaux Composites / DESS Mécanique avancée et Stratégie industrielle, Université de Lyon, 1998.
- [6] J. TOUDERT Laser Processing Group, Instituto de Optique, Madrid.16/04/2007.
- [7] D. CARLACH, Y. HEMERY. Etude Prospective Sur Les Nanomatériaux. Pour le compte du MINEFI / DIGITIP / SIMAP. Paris, 2004.
- [8] H. GUÉRAULT, Thèse DOCTEUR, Université du Maine, 2000.
- [9] M. GRAFOUTE, Thèse DOCTEUR, Université du Maine, 2004.
- [10] A. HERVE: Nanomatériaux pour l'optique linéaire. SAI NT-GOBAIN. 2005.
- [11] N. DEL FATTI, Thèse de doctorat, Université de Lyon. 2007.
- [12] M.N. PINNA, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2001.
- [13]Y.M. GALPERIN, Introduction to Modern Solid State Physics, Department of Physics, P.O. BOX 1048, 0316 Oslo, 2000.
- [14] S. LAVAL. Institut d'Electronique Fondamentale, CNRS (URA 022), Bat. 220. University Paris Sud, F-91405 Orsay Cedex, France, 1990.
- [15] J.F. HOICHEPIED, Introduction aux nanomatériaux. Ecole des Mines de Paris, Centre d'Energétique. 2000.
- [16] G. LEDOUX, Nanocristaux luminescents, Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents - UMR 5620, 2007.
- [17] X. BROKMANN, Thèse de doctorat Université Paris VI Pierre et Marie Curie, 2004.
- [18] D. Quanqin, S. Yanli, L. Dongmei, C. Haiyong, K. Shihai, Z. Bo, W. Yingnan, D. Yongqiang, H.Yuanyuan, Y. Shidan, C. Lixue, L. Bingbing, Z. Guangtian, Chemical Physics Letters 439 (2007) p 65–68.
- [19] R. SEITEZ, Théorie moderne des solides. MASSON, Paris, 1949.
- [20] C. KITTEL, Introduction à la physique de l'état solide. BORDAS, Paris, 1971.
- [21] Y. BERTHAUDE, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Janvier 2004.

- [22] P. KIREEV, " La Physique Des Semi-conducteurs", Edition MIR, Moscou, 1975.
- [23] P. BARANSKI, V. KLOTCHKOV, I.POTYK2VITCH. "Electronique Des semi-conducteurs" 2^{ème} partie, Edition Moscou, 1978.
- [24] D. CARLACH, Y. HEMERY. Etude Prospective Sur Les Nanomatériaux. Pour le compte du MINEFI / DIGITIP / SIMAP. Paris, 2004.
- [25] E. GAFFET, Mechanosynthesis: What does it mean? 2006. sur [http:// www.bls.fr](http://www.bls.fr) .
- [26] A.M. ANTHONY, J. MONTUILLE, H. RODOT. Préparation des monocristaux, 1975.
- [27] T.S. EDITOR. Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications. Artech House, Inc. Boston . London, 2004.
- [28] Les synthèses en gemmologie sur www.geminterest.com.
- [29] H. HUANG, S. LIANG: Thermal stress reduction for a Czochralski grown single crystal. CANADA M3J 1P3, 2004.
- [30] A. BENSALAH, Thèse doctorat, UNIVERSITE CLAUDE BERNARD – LYON, 2002.
- [31] E. Talik: Journal of Alloys and Compounds. JALCOM 15601, 2006.
- [32] M. LAROCHE; Thèse doctorat de l'université de CAEN, 2001.
- [33] N. Berroual, Thèse magister, Université Mentouri-Constantine, 2005.
- [34] J.J. ROUSSEAU : cristallographie géométrique et radiocristallographie MASSON, 1995.
- [35] S.N. SARANGI, S.N. SAHU, Physica E 23(2004) 159-167.
- [36] S.M. PAWAR, A.V. MOHOLKAR, C.H. BHOSALE, Materials Letters 61 (2007) 1034–1038
- [37] A. MURILLO : Thèse de doctorat, Université CLAUDE BERNARD LYON I, 1992.
- [38] G. JAIN-PING, L. YA-DONG, Y. GOU-QIANG: Chinese Academy of Science, Beijing 100101, China, 2002.
- [39] S. WAGEH, Physica E 39 (2007) 8–14.
- [40] A.M. ALCALDE, A.A. RIBEIRO , N.O. DANTAS , D.R. MENDES , G.E. MARQUES, C. TRALLERO-GINER : Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 3618–3623.
- [41] Y. BADR, M.A. MAHMOUD, Physica B 369 (2005) 278–286.

- [42] H. HOU, Q. YANG, C. TAN, X. TIAN, Y. XIE, *Materials Letters* 59 (2005) 3364 – 3369
- [43] A. INGALE, *Materials Science and Engineering C* 23 (2003) 1123–1128.
- [44] A. BOUKHARI *Spectroscopie publications de l'Université BadjMokhtarAnnaba*, 2004.
- [45] B. BOUDINE, *Thèse de doctorat, Université de Constantine*, 2005.
- [46] M. LAIDOUDI, *Thèse de magister, Université de Constantine*, 1996.
- [47] B.J. LANDI, C.M. EVANS, J.J. WORMAN, S.L. CASTRO, S.G. BAILEY, R.P. RAFFAELLE, *Materials Letters* 60 (2006) 3502–3506.
- [48] G. TANG, Z. YANG, L. LUO, W. CHEN, *Journal of Alloys and Compounds*, 2007.
- [49] R.B. VASILIEV, V.S. VINOGRADOV, S.G. DOROFEEV, S.P. KOZYREV, I.V. KUCHERENKO, N.N. NOVIKOVA, *Physics of Solid State*, Vol. 49, No.3, pp.547-551, 2007.
- [50] S. CARAYON, *Thèse de doctorat, université, Joseph Fourier-Grenoble*, 2005.
- [51] B. TROUDI, *mémoire de magister, Université de Constantine*, 2006.
- [52] www.technique-ingenieur.fr .
- [53] X. BROKMAN, *Thèse de doctorat, Université Paris VI Pierre et Marie Curie*, 2004.
- [54] S.N. SARANGI, S.N. SAHU, *Physica E* 23 (2004) 159 – 167.
- [55] S.M. PAWR, A.V. MOHOLKAR, P.S. SHINDE, K.Y. RAJURE, C.H. BHOSALE, *Journal of Alloys and Compounds*, 2007.
- [56] S. DEVADSON, M.R. MUHAMAD, *Physica B* 393 (2007) 125–132.
- [57] H. MATHIEU, *Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*, 3^e éd. MASSON Paris, 1996.
- [58] A. Ejiri, A. Hatano, *Inst phys.conf.ser*, 193, p77, 1992.
- [59] V. Dijken, E.A. Meulenkaamp, D. Vanmekelbergh, A. Meijrink, *J. Lumin*, 87-89, 454, 2000.
- [60] A. CHALOUCHE, *Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine*, 2007.
- [17] X. BROKMANN, *Thèse de doctorat Université Paris VI Pierre et Marie Curie*, 2004.
- [61] O. HALIMI: *Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine*, 2005.

[62] E.T. Voiles, L.S.Chumbley, Y.Han, M.Akinc, *J.Am.Ceram.Soc.*, 77(12) 73-76 (1994).

ملخص

تحضير ودراسة خصائص المواد المركبة KCl/CdSe, KBr/CdSe الموجهة لإصدار الضوء

تم في هذا العمل تحضير أحاديات بلور KCl/CdSe, KBr/CdSe مشابهة ببليرات نانومترية الأبعاد من نصف الناقل CdSe الذي للعائلة II-VI. تمت عملية إنماء أحاديات البلور KCl, KBr وفقا لطريقة شوخرالسكي أما الإشابة فتمت بطريقة الإضافة المنتظمة.

تم إثبات إشابة المادة الأم KCl, KBr للحصول على المركبين KCl/CdSe, KBr/CdSe عن طريق انعراج أشعة X. وتم تأكيد هذه النتيجة بدراسة أطياف ريمان و أطياف ماتحت الحمراء، وتحليلات MEB.

تمت دراسة الخصائص الضوئية للمركبين KCl/CdSe, KBr/CdS بواسطة دراسة خاصة امتصاصها للضوء من المجال الطيفي المرئي و الفوق بنفسجي وكذا دراسة طيف التحريض الضوئي (Photoluminescence) وخلصت هذه الدراسة إلى أن عتبة امتصاص وإصدار الضوء لنصف الناقل (CdSe) انزاحت إلى الأطوال الموجية الضعيفة بالمقارنة مع بلورات نفس نصف الناقل ذات الأبعاد الاعتيادية، وهذا ناتج عن انحباس حاملات الشحنة وهذا بدوره ناتج عن البعد النانومتري لبليرات نصف الناقل.

سمحت دراسة أطياف الامتصاص الضوئي لعينات خضعت لتلدين متتابع (T=500°C, t=30min) بالقول بأن بليرات نصف الناقل

ازداد حجمها ثم تقلص ثم ازداد من جديد بطريقة شبه دورية، بمعنى أن البليرات ينمو حجمها حتى حد معين ثم يتشتت تجمعها هذا تأثير اجهادات الشبكة البلورية الناجمة عن التلدين.

الكلمات المفتاحية: البليرات النانومترية، نصف الناقل (CdSe)، طريقة شوخرالسكي، انعراج أشعة (X)، التحريض الضوئي (Photoluminescence)، الامتصاص الضوئي، طيوف ريمان و الأشعة ما تحت الحمراء. المجهر الإلكتروني الماسح MEB .

APSTRACT

Elaboration and characterization of photonic composite materials KBr/CdSe and KCl/CdSe

In this work were elaborate monocrystals of KBr and KCl witch dispersed by nanocrystals semiconductor II-VI CdSe. The growth was carried out according to the principle of the method of Czochralski and doping was carried out by way of sowing.

The introduction of nanocrystals of the CdSe semiconductor into the two matrices used KBr and KCl to obtain the composites KBr/CdSe and KCl/CdSe is highlighted by the diffraction of x-rays and is confirmed by microphone-Raman spectrometry and the IR spectroscopy and the analysis by MEB.

The optical properties of the composites KBr/CdSe and KCl/CdSe are studied using the characterization by optical absorption in the ultraviolet-visible field and by photoluminescence. It was observed a displacement of the edge of absorption and optical band of emission of crystallites of the CdSe semiconductor towards the short wavelengths compared to the massive crystal. This shift is due to the containment induced by the nanometric size of crystallites of the CdSe semiconductor.

The study of the absorption spectra optical after each annealing (T=550°C, and t=30mins) makes it possible to note that the size of crystallites of CdSe varies with the duration of annealing.

The control of the size of the crystallites of CdSe dispersed in the crystalline matrices of KBr and KCl makes it possible to voluntarily modify the properties of the composites KBr/CdSe and KCl/CdSe.

Key words: Nanocristaux, Semiconductor CdSe, Czochralski Method, X-rays diffraction, Photoluminescence, optical Absorption, Raman and IR Spectroscopy. MEB.

RESUME

Elaboration et caractérisation des matériaux composites photoniques

KBr/CdSe et KCl/CdSe

Dans ce travail ont été élaborés des monocristaux de KBr et de KCl où sont dispersés des nanocristaux du semi-conducteur II-VI CdSe. La croissance a été réalisée selon le principe de la méthode de Czochralski et le dopage a été effectué par voie d'ensemencement.

L'introduction des nanocristaux du semi-conducteur CdSe dans les deux matrices utilisées KBr et KCl pour obtenir les composites KBr/CdSe et KCl/CdSe est mise en évidence par la diffraction des rayons X et confirmée par la spectrométrie micro-Raman, la spectroscopie IR et l'analyse par MEB.

Les propriétés optiques des composites KBr/CdSe et KCl/CdSe sont étudiées à l'aide de la caractérisation par absorption optique dans le domaine ultraviolet-visible et par photoluminescence. Il a été observé un déplacement du seuil d'absorption et de la bande d'émission optique des cristallites du semi-conducteur CdSe vers les courtes longueurs d'onde par rapport au cristal massif. Ce décalage est dû au confinement induit par la taille nanométrique des cristallites du semi-conducteur CdSe.

L'étude des spectres d'absorption optique après des recuits successifs ($T=550^{\circ}\text{C}$, et $t=30\text{mins}$) permet de constater que la taille des cristallites de CdSe varie avec la durée du recuit.

Le contrôle, par un recuit adéquat, de la taille des cristallites de CdSe dispersées dans les matrices cristallines de KBr et de KCl permet de modifier volontairement les propriétés optiques des composites KBr/CdSe et KCl/CdSe.

Mots clés: Nanocristaux, Semi-conducteur CdSe, Méthode Czochralski, Diffraction X
Photoluminescence, Absorption optique, Spectroscopie Raman et IR, analyse par
MEB.