



**REPUBLIQUE ALGERIENNE  
DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT  
SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DE BOUIRA**



**FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES  
APPLIQUEES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

**MEMOIRE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME  
DE MASTER EN PHYSIQUE  
OPTION**

**Physique des Matériaux**

**THEME**

**Etude de l'effet des matrices cristallines KCl et KDP  
sur les propriétés structurales et optiques des QDs du  
semi-conducteur CdSe**

Présenté par : OMARI Nesrine

Soutenu le : 02 /12/2020

Devant le jury :

Président :	N. TOUKA	M. C. A Université de Bouira
Encadreur :	S. ADDALA	M. C. A Université de Bouira
Co- Encadreur :	L. BOUHDJER	M. C. A Université de Bouira
Examineur :	S. BENAMARA	M. C. B Université de Bouira
Examineur :	S. KHEFFACHE	M. C. B Université de Bouira

**ANNEE UNIVERSITAIRE : 2019/2020**

## *Remerciements*

Tout d'abord, je remercie Dieu tout-puissant qui m'a donné le courage et la force de terminer ce travail.

Mes vifs remerciements à ma directrice de mémoire Mme. ADDALA Samiya qui m'a fait l'honneur de diriger ce travail. Je tiens à lui exprimer ma gratitude et mon profond respect, Je la remercie aussi pour sa patience, sa disponibilité et ses encouragements, et surtout ses judicieux conseils.

Mes vifs remerciements aussi à mon CO-encadreur Mr. BOUHDJER Lazhar qui m'avez aussi honoré de guider ce travail, collaborer à son enrichissement par ses directions judicieuses.

Je tiens également à exprimer une reconnaissance aux membres de jury :

- Monsieur N. TOUKA de m'avoir honoré de présider le jury de la soutenance.
- Monsieur S. BENAMARA et monsieur S. KHEFFACHE d'avoir bien accepté d'examiner le contenu du présent travail.

J'exprime également ma gratitude pour tous les enseignants qui m'ont enseigné pendant mes cinq années à l'université Akli Mohand Oulhadj-Bouira

Je remercie mes très chers parents, Mohamed et Fatima, qui ont été toujours là pour moi. Je remercie ma sœur Leila, et mes frères Farid et Lakhdar, pour leurs encouragements.

Enfin, je voudrais exprimer ma reconnaissance envers les amis et collègues qui m'ont apporté leur soutien moral et intellectuel tout au long de ma démarche.

## *Dédicaces*

**Je dédie ce travail**

**À ma mère**

**À mon père**

**À mes chers frères et chère sœur**

**À tous les membres de ma famille**

**À tous mes amis**

**Et tous ceux qui m'aiment**

*Nesrine*

# Sommaire

Introduction générale .....	1
Chapitre I : Généralités	
<b>I-1- Propriétés du semi-conducteur CdSe massif .....</b>	<b>4</b>
<b>I-1-1- Introduction .....</b>	<b>4</b>
<b>I-1-2- Structure cristalline de CdSe.....</b>	<b>5</b>
<b>I-1-3- Structure électronique et propriétés optiques .....</b>	<b>6</b>
<b>I-2- Propriétés des nano cristaux du semi-conducteur CdSe .....</b>	<b>11</b>
<b>I-2-1- Introduction.....</b>	<b>11</b>
<b>I-2-2 - Propriétés structurels.....</b>	<b>11</b>
<b>I-2-3- La fluorescence.....</b>	<b>12</b>
<b>I-2-4- Propriétés thermiques.....</b>	<b>13</b>
<b>I-2-5- Propriétés physiques .....</b>	<b>13</b>
<b>I-2-5-1- Effet de taille .....</b>	<b>13</b>
<b>I-2-5-2- Effet de surface .....</b>	<b>16</b>
<b>I-2-6- L'exciton dans le semi-conducteur massif .....</b>	<b>18</b>
<b>I-2-7- L'exciton dans le semi-conducteur nanocristallin .....</b>	<b>19</b>
<b>I-2-8- Régimes du confinement .....</b>	<b>19</b>
<b>I-2- 9- Propriétés optique .....</b>	<b>21</b>
<b>I-2-9-1- Absorption .....</b>	<b>21</b>
<b>I-2-9-2- Photoluminescence .....</b>	<b>22</b>
<b>I-3- Conclusion .....</b>	<b>23</b>
Chapitre II : Méthodes D'élaborations	
<b>II-1- Introduction.....</b>	<b>23</b>
<b>II-2- Méthodes d'élaboration des nanomatériaux .....</b>	<b>24</b>
<b>II-2-1- Les méthodes physiques.....</b>	<b>24</b>
<b>II-2-1-1- La pulvérisation ionique .....</b>	<b>24</b>
<b>II-2-1-2- Le dépôt de nanomatériaux par ablation laser .....</b>	<b>24</b>
<b>II-2-2- Les méthodes chimiques.....</b>	<b>25</b>

II-2-2-1- Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) .....	25
II-2-2-2- La technique sol-gel .....	26
II-2-3- Les Méthodes mécaniques .....	27
II-2-3-1- Le Broyage mécanique .....	27
II-2-3-2- La mécano-synthèse .....	27
II-3- Les matrices hôtes .....	28
II-3-1- La matrice hôte : halogénure alcalin (KCl) .....	28
II-3-1-1- Structure cristalline d'halogénure alcalin (KCl) .....	28
II-3-2- La matrice hôte : dihydrogénophosphate de potassium (KDP)...	29
II-3-2-1- Structure cristalline de KDP .....	30
II-4- La croissance cristalline .....	31
II-4-1- Introduction .....	31
II-5- Techniques de croissance des matrices monocristallines .....	32
II-5-1- Croissance à partir d'une solution aqueuse .....	32
II-5-2- Les étapes de la croissance à partir d'une solution aqueuse .....	34
II-5-3- Principe de la méthode de la croissance en solution aqueuse .....	35
II-5-3-1- Croissance en solution aqueuse par abaissement de la température..	35
II-5-3-2- Description de l'appareil de croissance utilisé .....	35
II-5-3-2-1- La partie thermique .....	36
II-5-3-2-2- La partie mécanique .....	37
II-5-4- Description de la méthode d'élaboration des monocristaux du KDP purs et dopés par les cristallites de CdSe .....	39
II-6- Croissance à partir d'une phase fondue .....	41
II-6-1- Principe de La méthode Czochralski .....	41
II-6-1-1- Les avantages du procédé de CZ .....	42
II-6-2- Etapes du processus d'élaboration des monocristaux de KCl purs et dopés .....	43
II-6-2-1- Description de la méthode d'élaboration de la poudre nanocristalline de matériau dopant.....	43
II-6-2-2- Description de la méthode d'élaboration des monocristaux de KCl pure.....	43

<b>II-6-2-3- Description de la méthode d'élaboration des monocristaux de KCl dopés par la cristallite de CdSe .....</b>	<b>45</b>
<b>II-7- Conclusion .....</b>	<b>45</b>
Chapitre III : principe des techniques de caractérisation structurales et optique.	
<b>III-1- Introduction .....</b>	<b>46</b>
<b>III-2- Méthodes de caractérisation structurale .....</b>	<b>46</b>
<b>III-2-1- Diffraction des rayons X (DRX) .....</b>	<b>46</b>
<b>II-2-1-1- Principe de la diffraction des rayons X .....</b>	<b>46</b>
<b>III-2-1- 2- Spectre de diffraction de la poudre des nanocristaux (QDs) de CdSe .....</b>	<b>49</b>
<b>III-2-1-3- Détermination de la taille des nanocristaux CdSe_.....</b>	<b>50</b>
<b>III-2-1-4- Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline pure de KDP .....</b>	<b>51</b>
<b>III-2-1-5- Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline pure de KCl .....</b>	<b>53</b>
<b>III-2-1-6- Spectre de diffraction des rayons X obtenu à partir d'une pastille monocristalline de KDP dopé par les Quantum dots (QDs) CdSe .....</b>	<b>54</b>
<b>III-2-1-7- Spectre de diffraction des rayons X obtenu à partir d'une pastille monocristalline de KCl dopé par les nanocristaux (QDs) CdSe .....</b>	<b>55</b>
<b>III- 2-1-8- La taille des nanocristaux (QDs) de CdSe dans les deux matrices KDP et KCl .....</b>	<b>56</b>
<b>III-3- Méthodes de caractérisation optique .....</b>	<b>57</b>
<b>III-3-1- Spectroscopie Ultraviolet-Visible.....</b>	<b>57</b>
<b>III-3-1-1- Principe.....</b>	<b>58</b>
<b>III-3-1-2- Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP pure .....</b>	<b>59</b>
<b>III-3-1-3- Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les QDs CdSe .....</b>	<b>60</b>

<b>III-3-1-4- Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl pure .....</b>	<b>62</b>
<b>III-3-1-5- Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl dopée par les QDs CdSe .....</b>	<b>63</b>
<b>III-3-1-6- Estimation de la taille QDs CdSe dispersées dans les matrices KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> et KCl .....</b>	<b>64</b>
<b>III-3-2- Photoluminescence .....</b>	<b>65</b>
<b>III-3-2-1- Principe .....</b>	<b>65</b>
<b>III-3-2-2- Spectre de photoluminescence d'une pastille monocristalline de KDP dopée par (QDs) CdSe .....</b>	<b>67</b>
<b>III-3-2-3- Spectre de photoluminescence d'une pastille monocristalline de KCl dopée par les QDs CdSe .....</b>	<b>68</b>
<b>III-4- Conclusion .....</b>	<b>68</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>70</b>

**Références.**

**Résumé en anglais.**

**Résumé en arabe.**

**Résumé en français.**

## Liste des figures et des tableaux

Titre	Numéro du page
<b>Figure I.1 : Diagramme présentant la Bande interdite en fonction du paramètre de maille pour des différents de semi-conducteurs.</b>	4
<b>Figure I.2 : Les mailles primitives de CdSe pour les deux structures zinc blende et wurtzite.</b>	5
<b>Figure I.3 : Diagramme d'orbitales moléculaires combinant le cadmium et le sélénium ne tenant compte que des niveaux s et p.</b>	7
<b>Figure I.4 : La structure de bande du CdSe massif.</b>	8
<b>Figure 1.5 : Représentation schématique des mécanismes d'absorption et de photoluminescence.</b>	9
<b>Figure I.6 : Schéma montrant le domaine nano-échelle par rapport aux différents objets.</b>	11
<b>Figure I.7 :(a)Vue schématique d'un nanocristal de CdSe, (b) Image de microscopie électronique à haute résolution d'un nanocristal de CdSe.</b>	12
<b>Figure I.8 : Représentation schématique d'un nanocristal de CdSe recouvert d'une coquille de passivation de ZnS.</b>	12
<b>Figure I.9 : Mécanisme de l'excitation et de l'émission par la recombinaison radiative électron-tron.</b>	13
<b>Figure I.10 : a) Evolution schématique de la structure électronique entre le matériau massif et des nanocristaux de tailles décroissantes ; b) Variation théorique du gap calculé pour des nanocristaux pour des différents semi-conducteurs.</b>	14
<b>Figure I.11 : Imagination d'une particule d'une matière quelconque.</b>	17
<b>Figure I.12 : Proportion d'atomes de surface sur une particule en fonction du nombre d'atomes.</b>	17
<b>Figure I.13 : Illustration des excitons de Frenkel et de Wannier.</b>	18

## Liste des figures et des tableaux

<b>Figure I.14 : Les régimes de confinement pour un nanocrystal.</b>	19
<b>Figure I.15: Dépendance des propriétés optiques : a- absorption b- fluorescence en fonction de la taille des nano cristaux pour des nano cristaux de semi-conducteur CdSe (la taille entre 2 et 7 nm).</b>	20
<b>Figure I.16 : a) Absorption de chaque solution sous l'éclairage visible. b) Photoluminescence de chaque solution sous éclairage UV. c) Spectres d'absorption de solutions colloïdales de nano cristaux de CdSe de tailles différente.</b>	21
<b>Figure I.17 : a) Spectres d'absorption UV-visible et d'émission pour un échantillon de nano cristaux de CdSe de 3,3 nm. b) Représentation de la structure fine du premier état excité composé de trois états et de deux états noirs.</b>	22
<b>Figure II.1: Les deux Approaches «bottom-up» et «top-down».</b>	24
<b>Figure II.2 : Schéma descriptif de dépôt par ablation laser.</b>	25
<b>Figure II.3 : Principe du broyage mécanique.</b>	27
<b>Figure II.4 : Structure cristalline de KCl.</b>	29
<b>Figure II.5 : Schéma d'une maille cristalline de KDP.</b>	30
<b>Figure II.6 : Schéma montrant le processus de cristallisation.</b>	31
<b>Figure II.7 : Étapes de la croissance d'une substance en solution aqueuse.</b>	33
<b>Figure II.8 : Image de la croissance statique.</b>	34
<b>Figure II.9 : Photo de l'appareil de croissance en solution aqueuse utilisé pour l'obtention des monocristaux de KDP purs et dopés.</b>	37
<b>Figure II.10 : Représentation schématique de l'appareil de croissance.</b>	38
<b>Figure II.11 : Photo de l'un des monocristaux élaborés de KDP.</b>	41
<b>Figure II.12 : Profils thermiques caractéristiques dans un four Czochralski : a) Profil thermique longitudinal; b) Schéma d'un four Czochralski; c) Profil thermique transversal.</b>	42

## Liste des figures et des tableaux

<b>Figure II.13 : L'appareil de croissance de Czochralski utilisé pour l'élaboration des monocristaux de KCl purs et dopés.</b>	44
<b>Figure III.1 : Réflexion des rayons X sur une famille de plans atomiques caractérisés par la distance réticulaire <math>d_{hkl}</math>.</b>	47
<b>Figure III.2 : Schéma du principe de fonctionnement d'un diffractomètre.</b>	48
<b>Figure III.3 : Image du diffractomètre Siemens D8 Advanced.</b>	48
<b>Figure III.4 : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre des QDs de CdSe.</b>	49
<b>Figure III.5 : Spectre de diffraction des RX sur la face (100) d'une pastille monocristalline de KDP.</b>	52
<b>Figure III.6 : Spectre de diffraction des RX sur la face (100) d'une pastille monocristalline pure de KCl.</b>	53
<b>Figure III.7 : Spectre de diffraction des rayons X de KDP dopé par les QDs CdSe.</b>	55
<b>Figure (III.8) : Spectre de diffraction des rayons X de KCl dopé par les QDs CdSe.</b>	56
<b>Figure III.9 : Schéma présentant le principe d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau.</b>	58
<b>Figure III.10 Photographie du spectrophotomètre UV-Visible.</b>	59
<b>Figure III.11 : Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP pure.</b>	60
<b>Figure III.12 : Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les QDs CdSe.</b>	61
<b>Figure III.13 : Gap optique des QDs CdSe incluses dans la matrice du KDP.</b>	61
<b>Figure III.14 : Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl pure.</b>	62

## Liste des figures et des tableaux

<b>Figure III.15 : Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl dopée Par les QDs CdSe.</b>	63
<b>Figure III.16 : gap optique des QDs CdSe incluses dans la matrice du KCl.</b>	64
<b>Figure III.17 : Spectromètre de photoluminescence Perkin Elmer LS 55</b>	66
<b>Figure III.18 : Spectre de la photoluminescence de KDP dopé par les QDs CdSe.</b>	67
<b>Figure III.19 : Spectre de photoluminescence de KCl dopé par les QDs CdSe.</b>	68

Titre	Numéro de page
<b>Tableau I.1 : Paramètres de quelques semi-conducteurs II-VI et III-V</b>	16
<b>Tableau II.1 : Caractéristiques du cristal de chlorure de potassium.</b>	29
<b>Tableau II.2 : Quelque Caractéristiques du cristal de KDP.</b>	31
<b>Tableau II.3 : Quelques propriétés de CdSe.</b>	43
<b>Tableau III.1 : Fiche ICDD n° 08-0459 du CdSe.</b>	50
<b>Tableau III.2 : Valeurs des tailles des nanocristaux de CdSe.</b>	51
<b>Tableau III.3 : Fiche ICDD n° 35-0807 du KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.</b>	52
<b>Tableau III.4 : Fiche ICDD n° 41-1476 du KCl.</b>	54
<b>Tableau III.5 : Taille moyenne des QDs CdSe dispersées dans la matrice KDP.</b>	56
<b>Tableau III.6 : Taille moyenne des QDs CdSe dispersées dans la matrice KCl</b>	56

**QDs** : Quantum dots

**CdSe** : Cadmium du sélénium

**KCl** : Chlorure de potassium

**KDP** : Dihydrogénophosphate de potassium.

**NCs** : Nanocristaux

**E<sub>g</sub>** : Énergie de gap

**nm** : nano mètre

**B<sub>C</sub>** : Bande de conduction

**B<sub>V</sub>** : Bande de valence

**CZ** : Technique czochralski

**DRX** : Diffraction des rayons x

**UV-vis** : Ultraviolet-visible

**PL** : photoluminescence

### Introduction générale

La civilisation humaine est entrée dans une nouvelle phase depuis le début des années 90, dont la première utilisation de la nanotechnologie. La devise de cette technologie était de faire des matériaux dont les tailles sont mesurées en nanomètre à des caractéristiques qui sont étonnantes. On peut définir les nanoparticules comme des particules individuelles dont les dimensions ne dépassent pas 100 nanomètres. Ces matériaux à l'échelle nanométrique présentent des propriétés différentes des matériaux à l'échelle massive. Ces différences sont liées au terme de conductivité électrique, de fluorescence et autres. L'importance scientifique et économique accordée aux nanomatériaux en raison de ses propres caractéristiques, constitue un facteur stimulant pour l'élaboration, la caractérisation et l'étude de leurs propriétés physicochimiques.

Les nanosciences et les nanotechnologies peuvent être définies comme la somme des recherches et des techniques liées à l'innovation de nouvelles technologies et méthodes dont les dimensions sont mesurées en nanomètres. Ces innovations sont appelées nanoparticules. Dans ces conditions, la lumière et la matière se comportent de manière très différente de celles que nous connaissons à l'échelle macroscopique.

Les nanosciences ont déjà eu un impact sur nos vies avec des innovations allant des tissus résistants aux taches, inspirés par les caractéristiques nanométriques des plantes de lotus, aux disques durs d'ordinateur stockant des informations sur des bandes magnétiques ne dépassant pas 20 nanomètres d'épaisseur. Les scientifiques et les ingénieurs dans les secteurs suivants: physique, chimie, biologie et science des matériaux utilisent les principes de la nanoscience pour des applications dans les domaines de l'énergie, de la médecine, du stockage de l'information, etc. La méthode descendante a été initialement la plus importante pour présenter et construire de tels objets, dit top-down (de haut en bas) puis l'intérêt s'est déplacé sur l'approche ascendante, dite bottom-up (de bas en haut), permet de comprendre comment aller de l'échelle atomique à l'échelle nanométriques.

Les QDs est une nanostructure de semi-conducteurs varient en taille de 2 à 10 nanomètres de diamètre, Il est composé de centaines à milliers d'atomes. Les QDs des semi-conducteurs se composent, généralement, de matériaux provenant des éléments des groupes périodiques II-VI, III-V ou IV-VI. Parmi les semi-conducteurs les plus

étudiés c'est les QDs de CdSe car son confinement quantique 3D des électrons et des trous conduit à des propriétés optiques et électroniques fortement dépendantes de la taille.

L'étude des propriétés des nanomatériaux nécessite toujours une matrice (un support matériel comme les matrices (minérales, organiques, cristallines ou amorphes, massives ou couches minces)) afin de bien les caractériser. Le sujet de ce mémoire se classe dans le ce contexte: la dispersion des QDs dans une matrice monocristalline, par exemple dans notre travail: KDP: CdSe(QDs), KCl: CdSe(QDs). Pour bien choisir l'hôte cristallin, plusieurs caractéristiques seront satisfaites telles que: la matrice présentera une grande fenêtre dans la gamme UV-Vis. De plus, il aura une large gamme d'impuretés dopantes possibles avec différentes concentrations. Nous proposons d'étudier l'effet de deux hôtes cristallins KCl ( $E_g \approx 6,43$  eV) et KDP ( $E_g \approx 7,8$  eV) sur les propriétés structurales et optiques des QDs du semi-conducteur CdSe. Selon les informations extraites du diagramme de phase de deux matrices (KCl et KDP) nous proposons deux techniques adaptées pour chaque matrice. La méthode Cz a été utilisée pour élaborer un monocristal KCl: CdSe et la croissance à partir d'une solution aqueuse à basse température a été choisie pour élaborer un monocristal KDP: CdSe.

Ce mémoire est structuré en introduction générale, trois chapitres et une conclusion générale.

Le premier chapitre comprend des généralités relatives au semi-conducteur CdSe. On y trouve aussi un aperçu sur structure électronique, propriétés optiques, et les effets de la taille du semi-conducteur à l'échelle nanométrique sur ces propriétés physiques et particulièrement optiques.

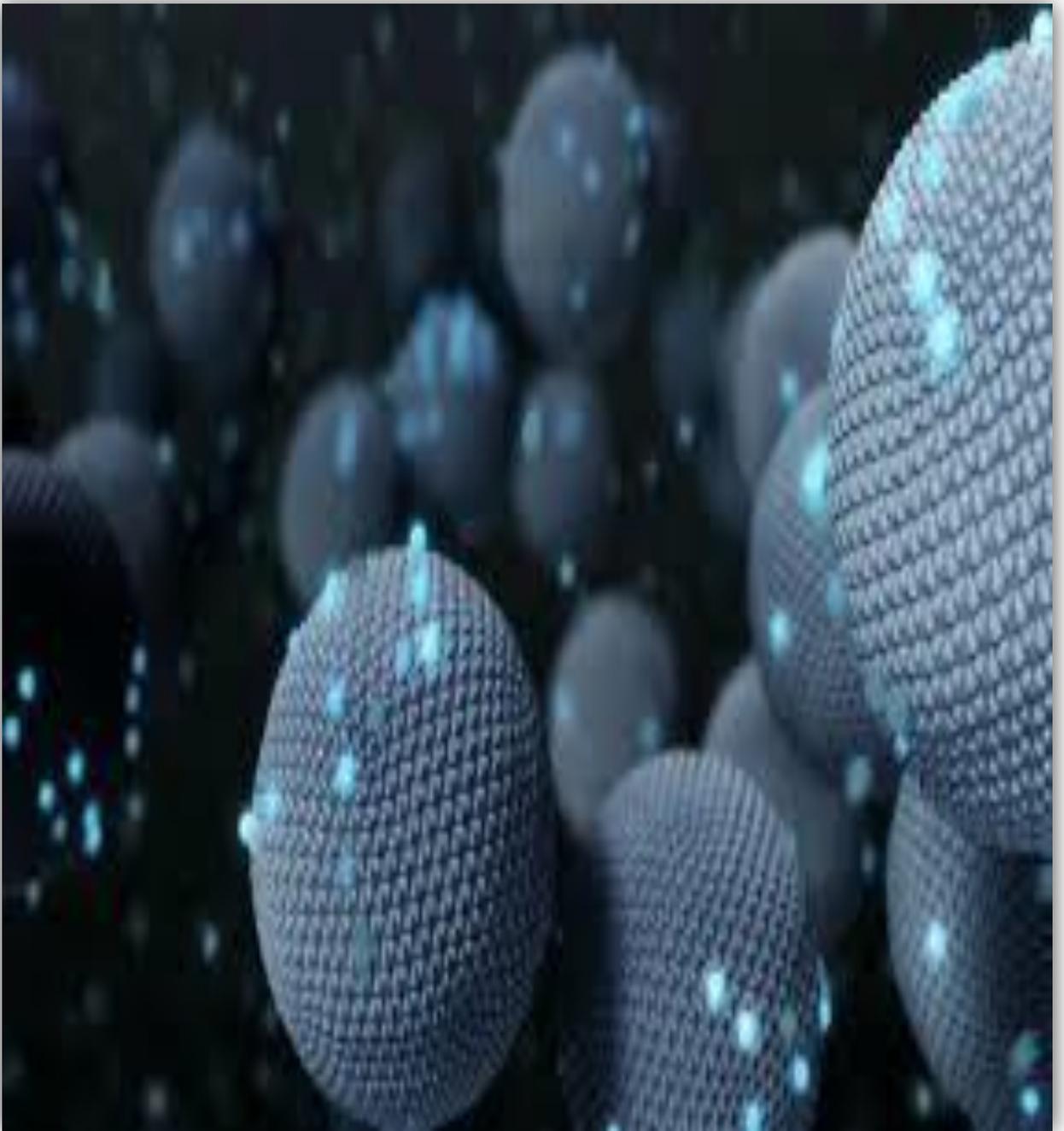
Le deuxième chapitre est consacré à la description des méthodes d'élaboration des matériaux étudiés. Les matrices monocristalline de KCl et KDP purs et dopés par les QDs de CdSe, qui sont obtenus par deux techniques différentes, la méthode Czochralski (Cz) et la technique de solution aqueuse à basse température respectivement.

Le troisième chapitre est dédié à la caractérisation et à la discussion des résultats de la caractérisation structurale par la diffraction X, et à la caractérisation

optique par la spectroscopie d'absorption UV-visible et la spectroscopie de photoluminescence.

Ce mémoire est terminé par une conclusion générale qui récapitule les principaux résultats obtenus.

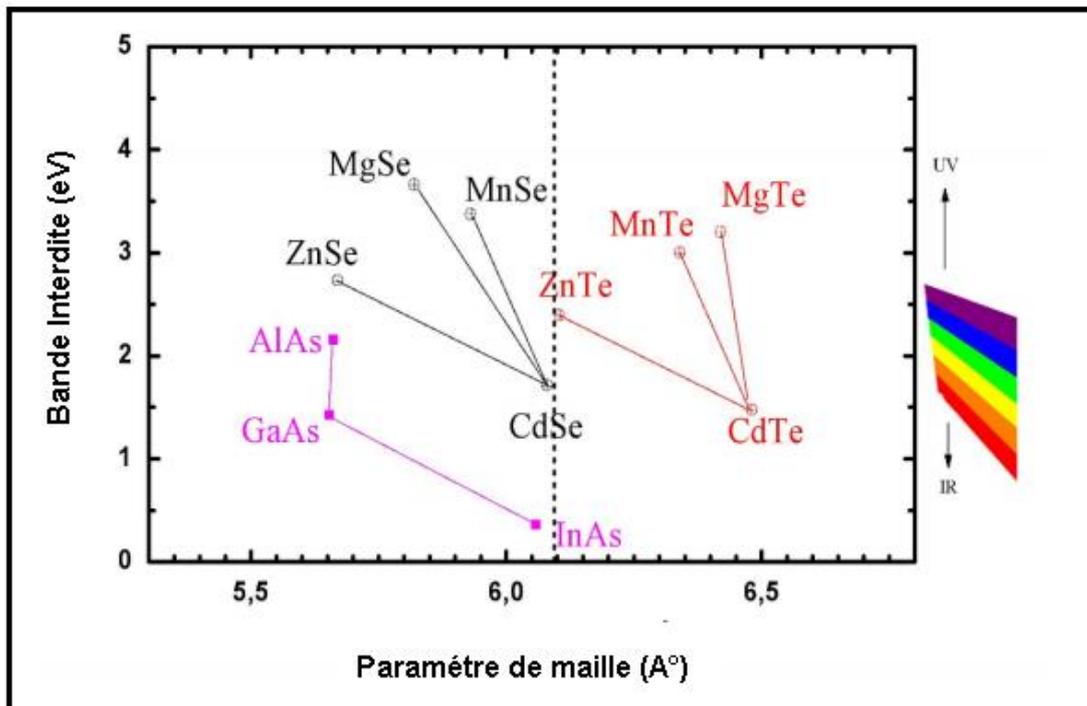
# Chapitre I : Généralités



## I-1- Propriétés du semi-conducteur CdSe massif

### I-1-1 Introduction

Les composés II-VI sont des semi-conducteurs à gap direct, qui comprennent le CdSe, CdS, ZnTe, ZnO, ZnSe, ZnS et CdTe. Ils sont des matériaux formés à partir d'atomes appartenant aux colonnes II (Zn, Cd) et VI (S, Se, Te) de la classification périodique. En général ils ont une bande interdite assez large qui varie entre 1,5-3,9 eV (Figure I.1). Les semi-conducteurs II-VI jouent un rôle majeur dans la réalisation de dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans les régions proche-ultraviolet et visible du spectre de la lumière. Ils sont aussi utilisés notamment sous des formes diverses dans les couches et les films minces des nano-cristaux et nano-composites. En raison du confinement quantique induit par la taille nanométrique des cristallites ; l'ensemble des propriétés physico-chimiques des nano-cristaux des semi-conducteurs II-VI changent généralement, et ils deviennent différents par rapport au même matériau à l'état massif.



**Figure I.1:** Diagramme présentant la Bande interdite en fonction du paramètre de maille pour des différents semi-conducteurs. [1]

I-1-2- Structure cristalline de CdSe

Le sélénure de cadmium (CdSe) est un semi-conducteur de type II-VI c'est-à-dire qu'il est constitué d'un élément de la colonne II de la classification périodique de Mendeleïev et d'un élément de la colonne VI. L'atome de cadmium (Cd) étant du type II, il possède deux électrons de valence sur l'orbital « s », sa configuration électronique étant : [Cd] = [Kr] 4d<sup>10</sup> 5s<sup>2</sup>. Le sélénium (Se) est de type VI ; sa configuration électronique étant : [Se]= [Ar] 3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup> 4p<sup>4</sup>. Il possède six électrons de valence sur les orbitales « s » et « p ». La nature de la liaison entre le sélénure (Se<sup>2-</sup> anion) est très électronégatif et le cadmium (Cd<sup>2+</sup> cation) est très électropositif ; est la liaison covalente [2]. Les liaisons hybrides d'un matériau (II-VI) est de type « sp<sup>3</sup> » où chaque cation se retrouve dans un environnement tétraédrique d'anions et inversement. Il cristallise dans deux types de structures: la structure cubique zinc blende et la structure hexagonale (wurtzite) [3]. La structure cubique zinc blende ayant le groupe ponctuel de symétrie (F $\bar{4}3$ m) avec un paramètre de maille a = 607,7 (Å), et pour la structure hexagonale de la wurtzite la Figure I.2. La symétrie du groupe d'espace hexagonal (P6<sub>3</sub>mc) avec les paramètres de maille : a = 430 (Å) et c = 702 (Å) [4].

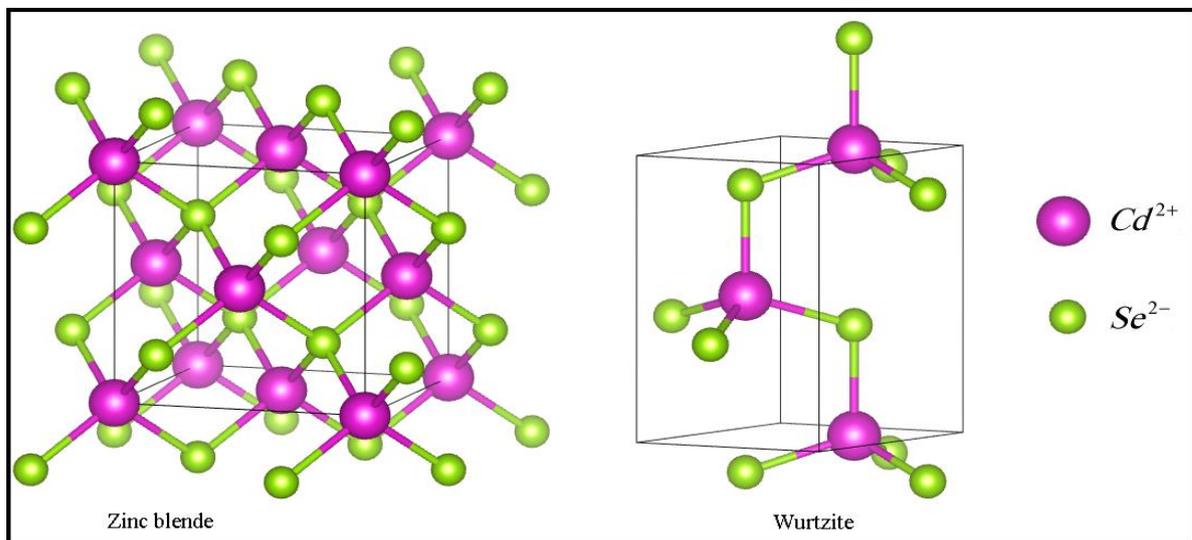


Figure I.2 : Les mailles primitives de CdSe pour les deux structures zinc blende et wurtzite.

### I-1-3- Structure électronique et propriétés optiques

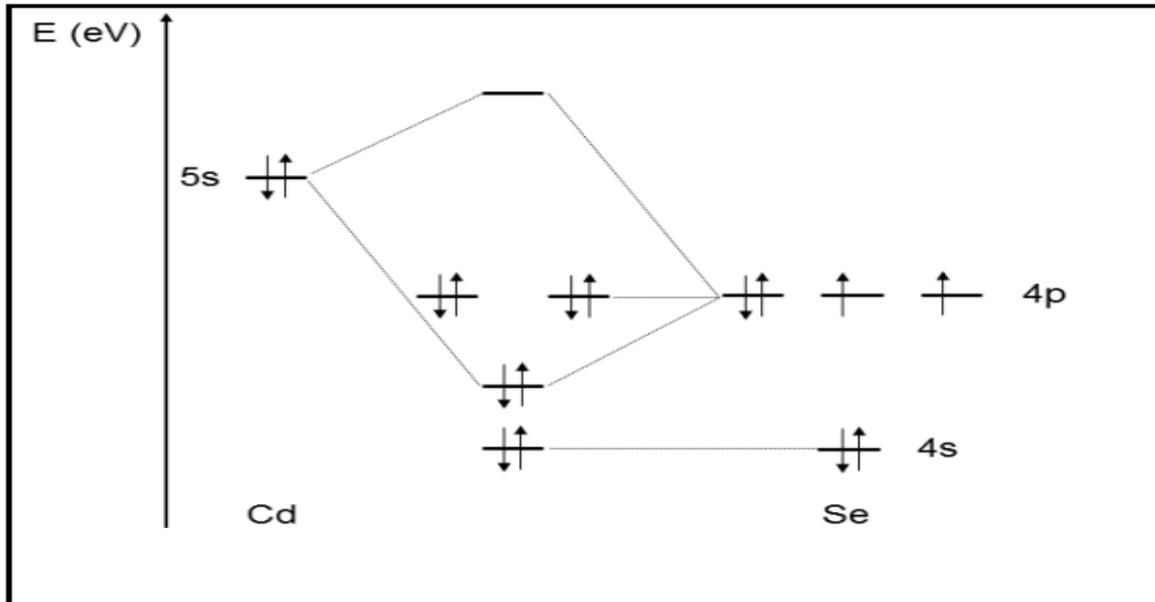
Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont intimement liées à leur structure électronique. Dans le cas de cristaux massifs, elle est décrite par la théorie des bandes d'énergie. [3] Dans le cas de cristaux de taille nanométrique, appelés nanocristaux (NCs), les effets de confinement quantique des porteurs de charges modifient considérablement cette structure électronique.

#### ➤ Cas du semi-conducteur massif

La structure électronique d'un semi-conducteur massif présente une décomposition des énergies accessibles aux électrons sous forme des bandes. Pour expliquer l'existence de ces bandes, il faut revenir au couplage entre deux atomes. Le CdSe est un semi-conducteur (SC) à gap direct et d'énergie de gap  $E_g = 1.76$  eV ( $\lambda_0 = 704.54$  nm) [5]. Il constitue d'un élément de la colonne II (groupe 12) et d'un élément de la colonne VI (groupe 16) comme le montre les structures électroniques fondamentales respectives du cadmium et du sélénium [3] :

- [Cd] = [Kr]  $4d^{10} 5s^2$
- [Se] = [Ar]  $3d^{10} 4s^2 4p^4$

L'interaction de ces atomes, mettant en commun leurs électrons de valence, crée des orbitales moléculaires de type « s » et « p », liantes et anti liantes la Figure I.3. Lors de la formation du cristal, l'interaction entre ces orbitales pour un grand nombre d'atomes donne naissance aux bandes d'énergie. Ainsi, La bande de valence de CdSe est essentiellement constituée de la couche « p » à laquelle s'ajoutent les électrons des couches s des atomes de cadmium. Alors que la bande de conduction est principalement composé d'une couche « s » du cadmium vidée de ses électrons.



**Figure I.3:** Diagramme d'orbitales moléculaires combinant le cadmium et le sélénium ne tenant compte que des niveaux s et p. [6]

La bande de conduction est donc unique (de masse effective  $m_e^*$ ), et elle 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'interaction spin-orbite. En effet, la description des bandes d'énergie doit tenir en compte le moment orbital  $L=1$ , auquel il faut ajouter le moment de spin  $S=1/2$ , ce qui donne le moment angulaire  $J$  qui peut prendre les valeurs  $1/2$  ou  $3/2$ , auxquelles correspond en  $k=0$  deux valeurs d'énergie séparée par le terme de couplage spin-orbite  $\Delta_{SO}$  (pour CdSe,  $\Delta_{SO} = 0,42$  eV) la Figure I.4 [7]. La bande correspondant aux états  $J = 1/2$  est appelée bande de « split off » (SO). L'énergie des états  $J = 3/2$  est encore dégénérée en  $k=0$  et se dédouble pour  $k \neq 0$  en deux bandes de courbures différentes. Ces bandes se distinguent par leurs projections du moment angulaire total sur une direction privilégiée du cristal :  $J_z = \pm 1/2$  pour celle de plus forte courbure (bande des trous légers – LH pour light holes) et  $J_z = \pm 3/2$  pour l'autre, de courbure moindre (bande des trous lourds – HH pour heavy holes) la Figure I.4. [7, 8]

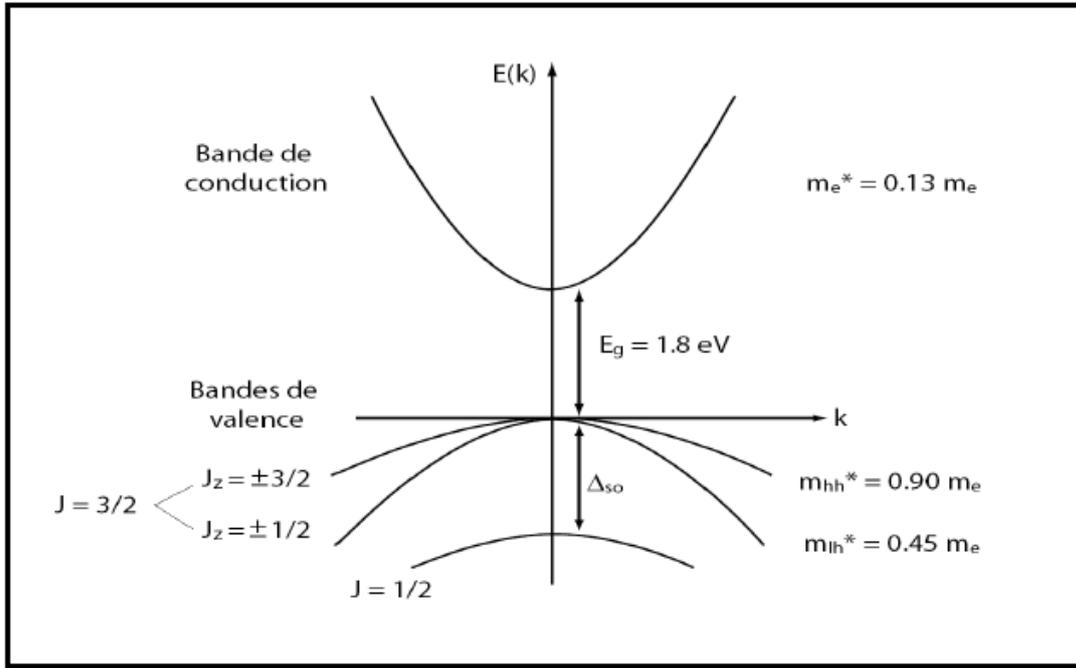


Figure I.4: Structure de bande du CdSe massif. [9]

En approximation des bandes paraboliques, chaque bande  $i$  possède, au voisinage de  $k = 0$ , une énergie, en prenant l'origine au sommet  $E_v$  [7] :

$$E_{BC}(k) = E_C + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \dots\dots\dots(I.1)$$

$$E_{lh}(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{lh}^*} \dots\dots\dots(I.2)$$

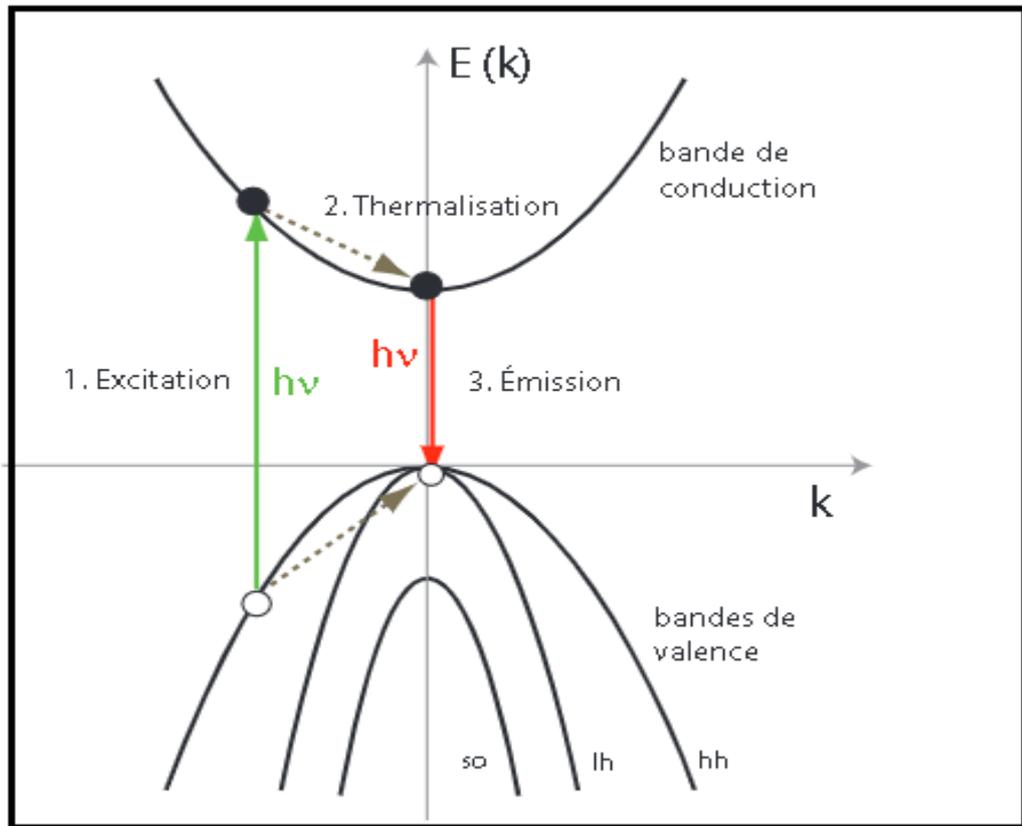
$$E_{hh}(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{hh}^*} \dots\dots\dots(I.3)$$

$$E_{so}(k) = -\Delta_{so} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{so}^*} \dots\dots\dots(I.4)$$

Où  $\hbar$  est la constante de Planck,  $m_e^*$ ,  $m_{lh}^*$ ,  $m_{hh}^*$ ,  $m_{so}^*$  désignent les masses effectives respectives des électrons de la bande de conduction, des HH, des LH et des trous de la bande de SO. les électrons dans la bande de conduction de CdSe ont une masse effective,  $m_e^* = 0.13m_e$  et les trous dans la bande de valence ont une masse effective,  $m_h^* = 0.45m_e$ .

Puisque le CdSe massif est un semi-conducteur à gap direct. Donc pour exciter optiquement ce semi-conducteur, les photons d'énergie  $\hbar\omega \geq E_g$  permet la génération de paires électrons-trous par la transition de la BV à la BC. Ensuite, les porteurs

générés « relaxent » par l'émission des phonons (étape de thermalisation). Le paire électron-trou peut alors se recombiner spontanément de façon radiative en émettant un photon. Pendant cette transition radiative, il doit y avoir la conservation de l'énergie et la conservation du vecteur d'onde. On est dans le cas d'une transition bande à bande: c'est le phénomène de photoluminescence. [10]



**Figure I.5:** Représentation schématique des mécanismes d'absorption et de photoluminescence. [10]

On remarque dans le schéma précédent que les transitions optiques directes entre la bande de valence et la bande de conduction apparaissent verticales, et l'énergie de seuil d'absorption et d'émission des photons devrait correspondre à l'énergie de gap. Le pair électron-trou en interaction coulombienne est nommée exciton. Son potentiel coulombien est donné par :

$$V_C = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{e\rightarrow h}} \dots\dots\dots (I.5)$$

où :

$\epsilon_0$  :la permittivité diélectrique du vide, et  $\epsilon_r$  la constante diélectrique du SC .

$r_{e \rightarrow h}$  La distance entre l'électron et le trou.

Cette interaction abaisse l'énergie du pair électron-trou d'une quantité égale à l'énergie de liaison de l'exciton  $E_x$ . Les photons émis ont donc une énergie  $\hbar\nu = E_g + E_x$ , avec  $E_x < 0$ . Par analogie avec l'atome d'hydrogène, il est possible de définir le rayon de Bohr de l'exciton  $a_x$ . Pour rappel, l'énergie de liaison  $E_0$  et le rayon de Bohr  $a_0$  de l'atome d'hydrogène sont donnés par [7]:

$$E_0 = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = -13.6eV \quad \dots\dots\dots (I.6)$$

$$a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} = 0.529 \text{ \AA} \quad \dots\dots\dots (I.7)$$

Où uniquement la masse de l'électron qui intervient, puisqu'elle est un peu différente de la masse réduite  $\mu$  de l'ensemble proton-électron.

- ✓ Dans le cas de l'exciton, il est nécessaire de prendre en compte la masse réduite  $\mu$  de l'ensemble électron-trou car les masses effectives de l'électron  $m_e$  et du trou  $m_h$  sont du même ordre de grandeur :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad \dots\dots\dots (I.8)$$

L'énergie de liaison et le rayon de Bohr de l'exciton sont alors donnés par :

$$E_x = -\frac{\mu e^4}{8(\epsilon_0 \epsilon_r)^2 h^2} = \frac{\mu}{m_e \epsilon_r^2} E_0 \quad \dots\dots\dots (I.9)$$

$$a_x = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r h^2}{\pi \mu e^2} = \frac{m_e \epsilon_r}{\mu} a_0 \quad \dots\dots\dots (I.10)$$

-  $m_e^*$  et  $m_h^*$  la masses effectives d'un électron et un trou,  $h$  la constante de Planck

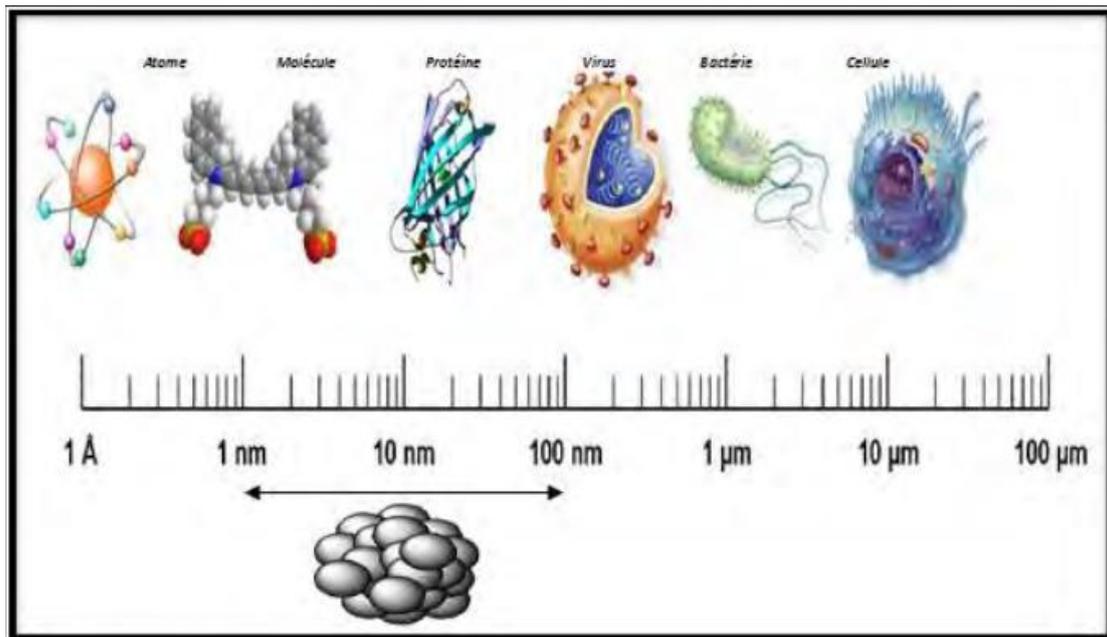
-  $\epsilon_r$  (sans dimension) étant la permittivité diélectrique relative du matériau

Pour le CdSe :  $E_x = -16meV$  et  $a_x = 53A^\circ$  .

## I-2- Propriétés des nanocristaux du semi-conducteur CdSe

### I-2-1- Introduction

Un nanocristal est un monocristal dont les dimensions sont comprises typiquement entre 1 nm ( $10^{-9}$  m) et 100 nm, Il se compose d'un groupe d'atomes allant de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes la Figure I.6. Les êtres humains peuvent également contrôler et modifier la forme et la taille de ces substances. Ainsi, ses propres caractéristiques pourraient être étudiés et exploités.

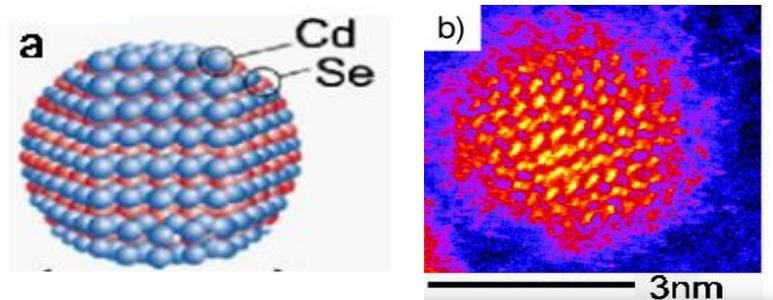


**Figure I.6:** Schéma montrant le domaine nano-échelle par rapport aux différents objets. [11]

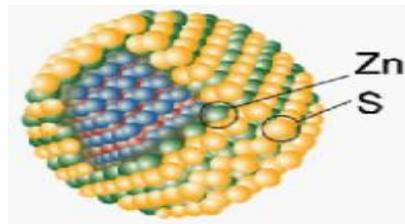
### I-2-2- Propriétés structurales

Certaines méthodes ont été adaptées pour caractériser les structures des nanomatériaux, par conséquent la structure peut être identifiée par la diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS), et par d'autres méthodes qui sont tantôt visuelles telles que les microscopes électroniques à transmission (MET) la Figure I.7, où ils montrent que le cœur des nanocristaux synthétisés par la méthode de décomposition de précurseurs organométalliques est un monocristallin de structure cristalline wurtzite, et de forme sphérique.[3]

Les nanocristaux CdSe sont de type (cœur/ coquille) (cœur : CdSe, coquille : ZnS) la Figure I.8.



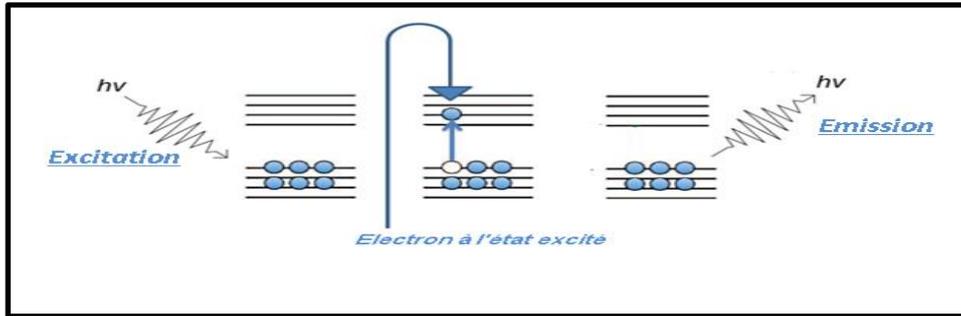
**Figure I.7** : (a) Vue schématique d'un nanocristal de CdSe, (b) Image de microscopie électronique à haute résolution d'un nanocristal de CdSe. [12]



**Figure I.8** : Représentation schématique d'un nanocristal de CdSe recouvert d'une coquille de ZnS. [12]

### I-2-3- La fluorescence

Quand un photon a une assez d'énergie, supérieur à la bande interdite du matériau il est absorbé par le matériau, l'électron sera excité à partir de la bande de valence à la bande de conduction la Figure I.9 en formant un trou dans la bande de valence, le retour de l'électron à la bande de valence se traduit par l'émission d'un photon avec une énergie proportionnelle à la largeur de la bande interdite du matériau, ce qui rend les QDs émettent une lumière particulière selon leur taille. Ainsi, on conclut que la couleur de leur fluorescence est étroitement liée à la taille des nano cristaux. [13, 14]



**Figure I.9** : Mécanisme de l'excitation et de l'émission par la recombinaison radiative électron-trou.

### I-2-4- Propriétés thermiques

La température de fusion est un facteur important affectant la taille du matériau, conduisant à une diminution de son volume, et se traduit ainsi par l'augmentation du nombre de ses atomes de surface. La température de fusion du silinium de cadmium (CdSe) massif est d'environ 1678°C, par contre la température de fusion d'une cristallite de CdSe du diamètre de 3 nm est 700 °C.

### I-2-5- Propriétés physiques

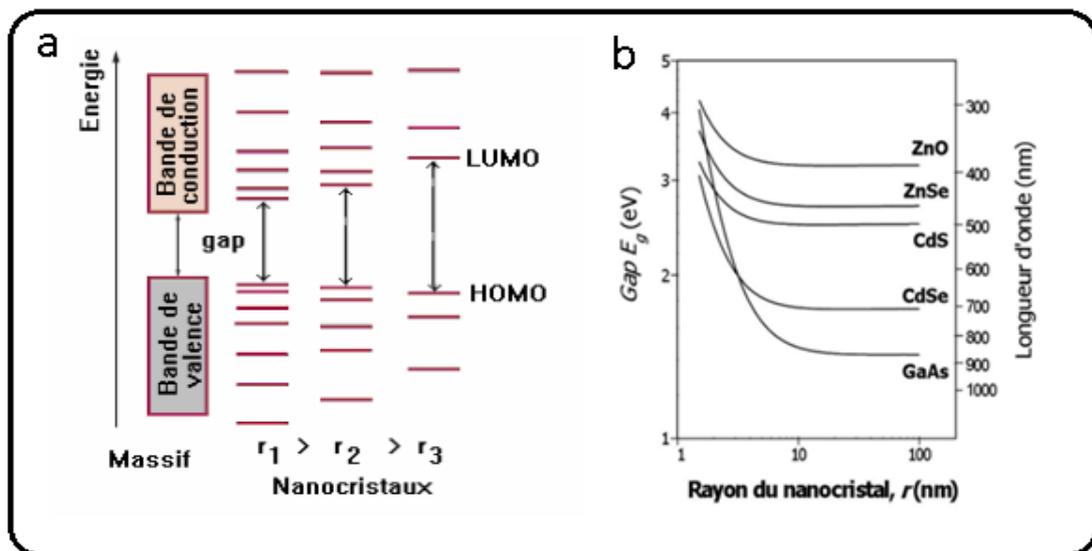
#### I-2-5-1- Effet de taille

La caractéristique principale des nanocristaux des semi-conducteurs est que leurs propriétés physiques qui dépendent de leur taille ; par exemple, la température de fusion décroît avec la taille des nanoparticules, car les atomes de surface sont en état de désordre par rapport à la maille cristalline du matériau. La propriété des nanocristaux qui a suscité le vif intérêt des chercheurs est la possibilité de changer la largeur de bande interdite  $E_g$ , c'est -à- dire la différence d'énergie entre la bande de valence (VB) remplie d'électrons et la bande de conduction (CB) qui est vide, par l'effet du changement de la taille. [15]

Dans un semi-conducteur massif, on peut exciter un électron ( $e^-$ ) de signe négatif de la BV à la BC par absorption d'un photon d'énergie appropriée ( $h\nu \geq E_g$ ), en créant un trou  $h$  de signe positif dans la BV. Le trou et l'électron ne sont pas indépendants en raison des interactions coulombiennes et forment un exciton, autrement dit, un pair électron trou, Ce pair ( $e^-, h^+$ ) possède une énergie légèrement

inférieure à la BC. En même temps sa fonction d'onde est une étendue sur une région large, son rayon est très large car les masses effectives des porteurs de charge sont petites et le constant diélectrique est grand.

Avec la diminution de la taille des particules, l'exciton devient plus grand que les dimensions du cristal massif. Pour rentrer dans le nanocristal, les porteurs de charges doivent accepter une énergie cinétique plus élevée, ce qui conduit à une augmentation du gap et à un confinement des niveaux en valeurs discrètes (confinement quantique). En raison de la taille nanométrique la structure énergétique des nanocristaux, passe de la structure de bandes à une structure de niveau discret. Dans le cas des nanocristaux très petits, leur description par la théorie des orbitales moléculaires est mieux adaptée, en utilisant les termes (HOMO: Highest Occupied Molecular Orbitalset), (LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbitals) au lieu de BV et BC. [5] L'ambiguïté de ces termes reflète parfaitement que les propriétés des nanocristaux sont intermédiaires entre celles du matériau massif, et celles des composées moléculaires la Figure I.10.



**Figure I.10 :** a) Evolution schématique de la structure électronique entre le matériau massif et des nanocristaux de taille décroissante ; b) Variation théorique du gap calculé pour des nanocristaux pour des différents semi-conducteurs. [5]

Dans l'hypothèse des NCs sphériques, une première approximation de la valeur de la bande interdite d'un NC de rayon R peut être faite par l'équation I.11.

$$E_g = E_g^{solide} + \frac{h^2 \pi^2}{2R^2} \frac{1}{m_e} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 R} \dots\dots\dots (I.11)$$

**Équation I.11:** Equation permettant de calculer le gap des NCs sphériques en première approximation.

$E_g^{solide}$  : correspond au gap du cristal massif

- ✓ Le deuxième terme en  $1/R^2$  (avec R en nm) est le terme de «confinement quantique » calculé dans l'hypothèse d'un puits de potentiel sphérique dans lequel sont confinés un électron et un trou de masses effectives  $m_e^*$  et  $m_h^*$  (sans dimension),  $m_e$  étant la masse de l'électron ( $m_e = 9,1.10^{-31}$ kg), et  $h$  la constante de Planck ( $h = 6.62607015.10^{-34}$  J.S).
- ✓ Le troisième terme est le terme d'attraction coulombienne entre l'électron et le trou,  $\epsilon_r$  (sans dimension) étant la permittivité diélectrique relative du matériau, et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide ( $\epsilon_0 = 8,854.10^{-12}$  F/m).

Le rayon de Bohr de l'exciton  $a_B$  peut être calculé dans le cadre du modèle « planétaire » de Bohr de l'atome d'hydrogène, avec les paramètres du matériau semi-conducteur constitutif du nanocristal.

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_r\epsilon_0\hbar^2}{e^2} \frac{1}{m_e} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \dots\dots (I.12)$$

**Équation I.12 :** Expression du rayon de Bohr de l'exciton (en nm)

On peut ainsi réécrire l'équation I.11 en fonction de  $a_B$  :

$$E(R) = E_g + \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \frac{1}{R} \left( \frac{\pi^2 a_B}{3,6 R} - 1 \right) \dots\dots\dots (I.13)$$

**Équation I.13 :** Formule de calcul du gap en fonction du rayon de Bohr de l'exciton.

Il est alors possible d'évaluer le gap  $E_g$  (R) des nanocristaux de rayon R à partir les paramètres du solide massif. Le tableau suivant le Tableau I.1 donne les paramètres de quelques semi-conducteurs à température ambiante.

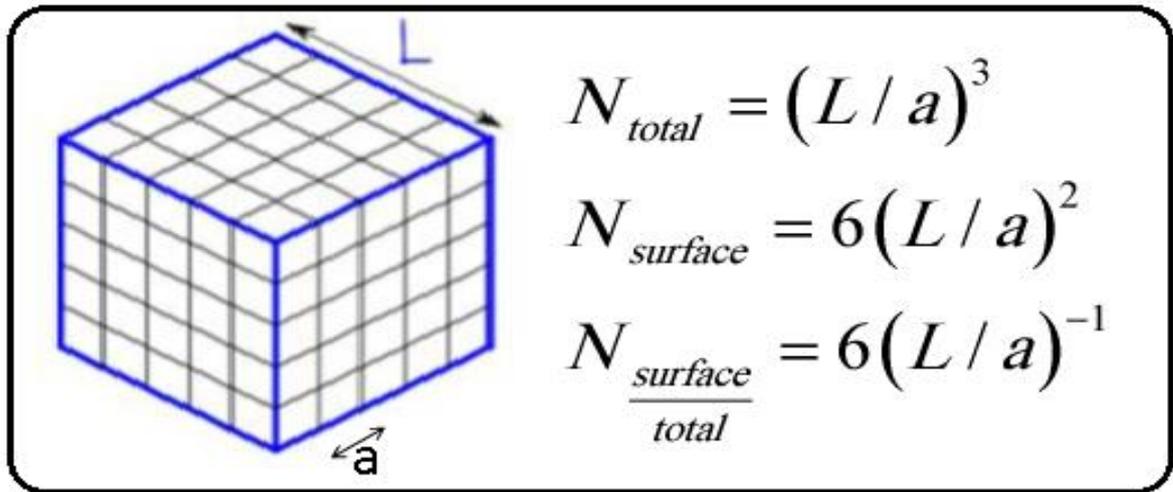
Matériau	Structure	type	$E_g^{Solide}$ (eV ) à 300 k	$m_e^*$	$m_h^*$	$\epsilon_r$	$r_B$ (nm)
<b>ZnO</b>	Wurtzite	II-VI	3.30	0.26	0.6	8.2	2.4
<b>ZnSe</b>	Zinc blende	II-VI	2.70	0.157	0.75	8.7	3.6
<b>CdS</b>	Wurtzite	II-VI	2.52	0.2	0.7	8.8	3.0
<b>CdSe</b>	Wurtzite	II-VI	1.76	0.13	0.45	9.5	5.3
<b>GaAs</b>	Zinc blende	III-VI	1.42	0.063	0.5	12.9	12.2
<b>InP</b>	Zinc blende	III-VI	1.34	0.075	0.64	12.56	9.9

**Tableau I.1** : Paramètres de quelques semi-conducteurs II-VI et III-V. [5]

### I-2-5-2- Effet de surface

Dans le cas d'un matériau massif, les propriétés dépendent essentiellement les atomes "de cœur", car le nombre d'atomes de surface est négligeable par rapport au nombre d'atome total. Cependant, ces atomes de surface jouent un rôle prédominant entre les matériaux et son environnement. Dans le cas des nanomatériaux qui possèdent une très grande proportion d'atomes en surface, et les positions des atomes de surface et de leurs liaisons en pendantes permettent le transfert d'énergie ou l'initiation d'une réaction chimique (ou terminaison).

Si le matériau est divisé en plusieurs nanomatériaux, le volume total reste le même, car si en regroupant toutes les parties, nous reconfigurons toujours le volume total, mais la surface globale est plus grande ce qui permet à des fonctions plus importantes et efficaces. Si on considère une particule de 5 microns constituée des atomes avec une taille de 0.5 nanomètres et pour simplifier on suppose que ces particules en une forme de cube la Figure I.11. [17, 18]



**Figure I.11** : Imagination d'une particule d'une matière quelconque. [17]

On peut voir que cette particule est faite d'environ 1000 milliards d'atomes dont seulement environ 600 millions (soit 0.06%) se trouvent en surface. Si l'on fait le même calcul avec une particule de 5 nanomètres, on trouve qu'elle est constituée de 1000 atomes dont environ 600 (60%) sont en surface.

Cette règle peut être résumée comme suit la Figure I.12: rapport S/V (avec S : c'est la surface de l'objet et V son volume) de sorte que le rapport des atomes sur la surface augmente quand la taille des objets diminue, donc la surface influence grandement sur les réactions du matériau et par conséquent ses propriétés.



**Figure I.12** : Proportion d'atomes de surface sur une particule en fonction du nombre d'atomes. [19]

### I-2-6- L'exciton dans le semi-conducteur massif

Un semi-conducteur massif possède une bande de valence et une bande de conduction séparées par une bande interdite « le gap ». Le gap correspond à l'énergie minimale nécessaire à la création d'un pair électron-trou. Ces deux porteurs peuvent se déplacer indépendamment dans le cristal et contribuent ainsi à la conductivité

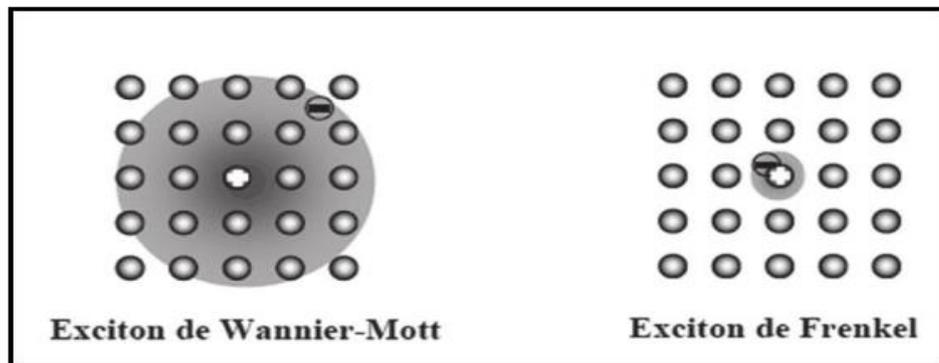
électrique. Ils peuvent également être liés par l'interaction coulombienne, le pair électron-trou est alors appelé (exciton), il représente une excitation élémentaire du cristal. L'exciton peut être considéré comme un système hydrogénoïde décrit par le modèle de Bohr, et possédant donc des niveaux d'énergie quantifiés.

L'état lié se forme par l'attraction électrostatique d'un électron et d'un trou, la force de cette attraction dépend essentiellement de deux paramètres [3, 9, 20] :

- ✓ Le constant diélectrique du milieu (plus il est élevé plus l'attraction est faible).
- ✓ Les masses effectives de l'électron et le trou (plus elles sont faibles plus l'exciton est moins stable).

Pour les semi-conducteurs à larges bandes et petits gaps, la constante diélectrique est élevée et les masses effectives sont faibles, nous avons donc des excitons faiblement liés avec une distance moyenne grande entre (électron- trou) devant le paramètre cristallin, ils sont dits les excitons de Wannier la Figure I.13.

L'exciton (dit de Wannier) est considéré comme un système hydrogénoïde décrit par le modèle de Bohr où le trou joue le rôle du proton. Ils sont faiblement liés par l'interaction coulombienne et leur distance moyenne est nettement plus grande que le paramètre de maille du matériau cristallin dans lequel il se produit.



**Figure I.13** : Illustration des excitons de Frenkel et de Wannier.

Dans le cas d'un exciton fortement lié, l'excitation est localisée sur un seul atome ou dans un voisinage, on parle alors d'un exciton de Frenkel, il s'agit essentiellement d'un état excité d'un atome mais l'excitation peut sauter d'un atome à l'autre suivant la force de la liaison entre les voisins.

### I-2-7- L'exciton dans le semi-conducteur nanocristallin

La réduction de la taille du semi-conducteur conduit l'exciton à un état de confinement. Les effets seront plus ou moins importants suivant la taille du nanocristal considéré. [20]

L'exciton confiné subit deux potentiels :

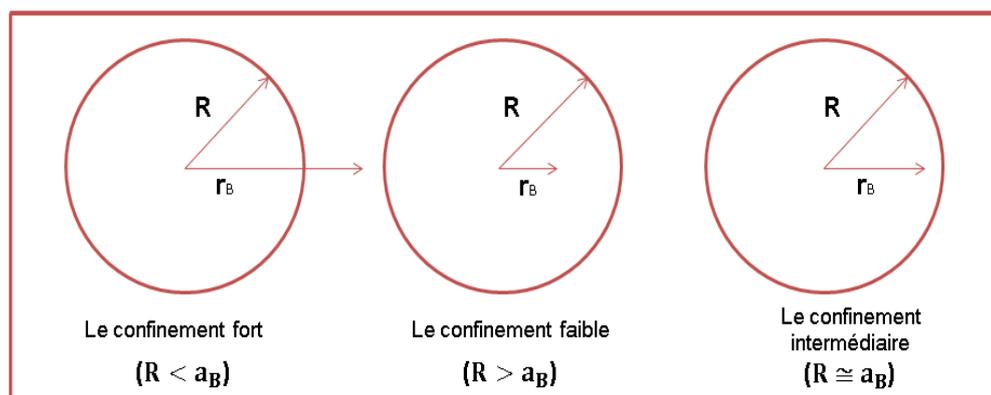
- ✓ l'interaction coulombienne, qui lie les deux particules qui le forment, elle est caractérisée par l'énergie de liaison.
- ✓ le puits de potentiel qui quantifie son énergie cinétique  $\propto (1/R^2)$  .

Où R est le rayon de la particule. [21]

### I-2-8- Régimes du confinement

Dans un semi-conducteur, l'absorption d'un photon ayant une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite est susceptible de créer un exciton (pair électron-trou). La liaison de ce pair est assurée par l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou, si la taille du matériau diminue, les effets liés au confinement quantique doivent être également pris en compte.

Le confinement quantique et la réaction de Coulomb ne se sont pas développés de la même manière selon la taille du système car, l'énergie d'interaction coulombienne varie en  $1/R$  (où R est le rayon du nanocristal) et l'énergie de confinement varie en  $1/R^2$ . Les trois types du confinement sont alors définis par comparaison du rayon R de la cristallite et du rayon de Bohr  $a_B$ . [3, 20]



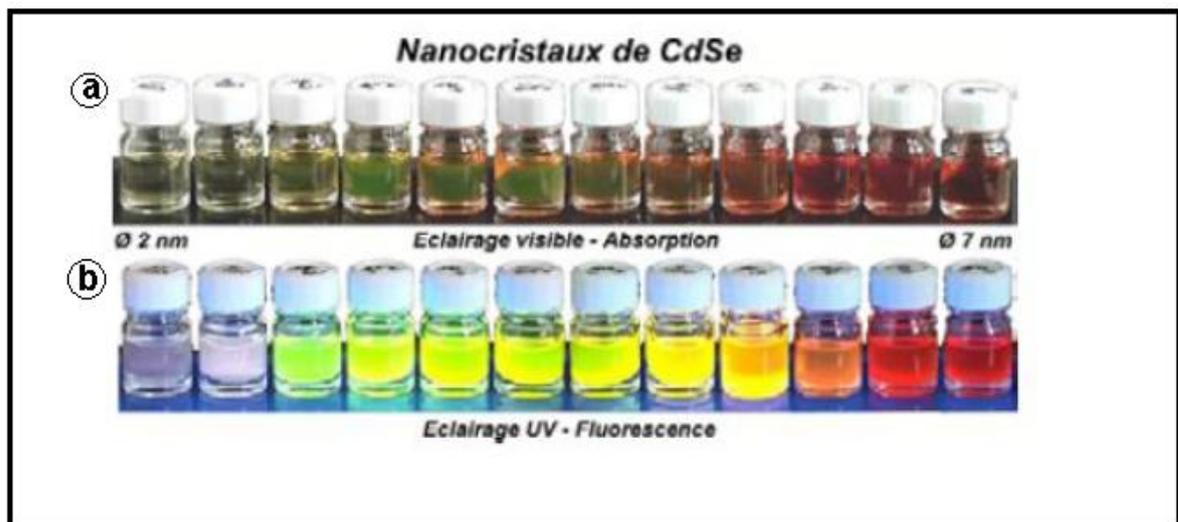
**Figure I.14** : Les régimes de confinement pour un nanocristal.

### I-2-9- Propriétés optiques

Comme nous l'avons vu plus haut, La réduction des dimensions des matériaux affecte sur l'énergie de gap dans les semi-conducteurs, où les niveaux d'énergies discrets dépendent de la taille des nanoparticules, Cela a un effet évident sur les propriétés optiques. Ainsi, deux phénomènes principaux ont été mis en évidence :

#### I-2-9-1 Absorption

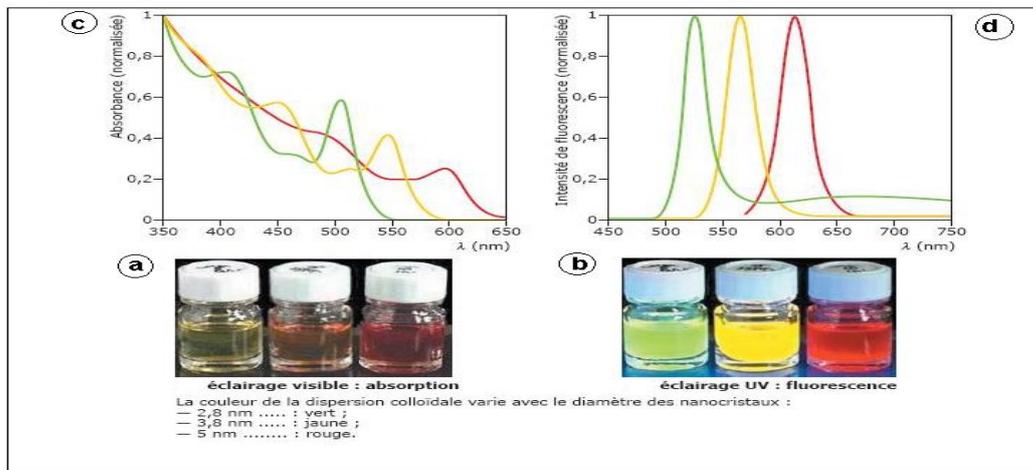
L'absorption d'un photon a lieu s'il possède une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite et va se traduire par l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Lorsque la taille de la particule diminue, un changement majeur du spectre d'absorption se produit à cause du confinement quantique, c'est à-dire un déplacement hypsochromique du seuil d'absorption (vers les longueurs d'ondes courtes ou les hautes énergies) la Figure I.15.



**Figure I.15** : Dépendance des propriétés optiques : a- absorption b- fluorescence en fonction de la taille des nanocristaux pour des nanocristaux de semi-conducteur CdSe (la taille entre 2 et 7 nm). [13]

Le spectre d'absorption révèle un maximum bien défini près du seuil qui correspond à la transition optique du premier état excitonique (pic excitonique). La position de ce pic dépend de la valeur énergétique de la bande interdite. Donc de la

taille des NCs, sa forme et sa largeur sont influencées par la distribution de taille la Figure I.16. [5, 13]



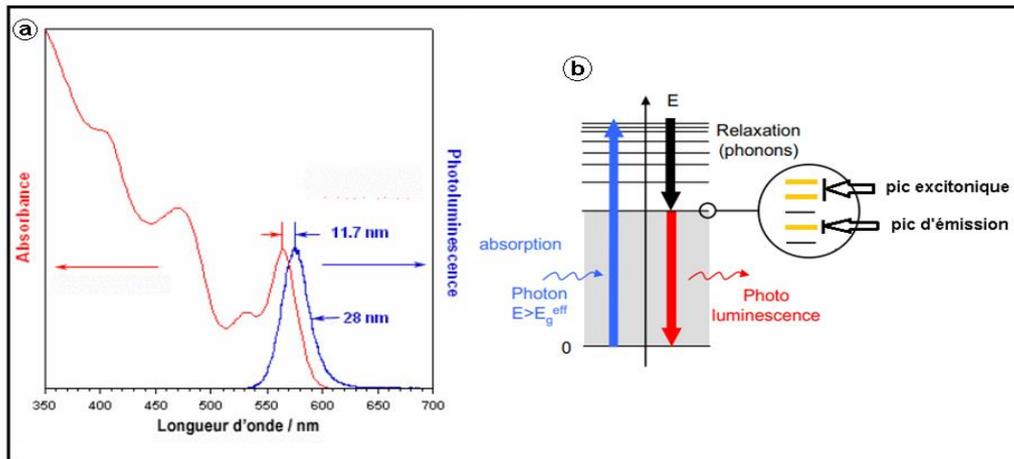
**Figure I.16** : a) Absorption de chaque solution sous l'éclairage visible. b) Photoluminescence de chaque solution sous éclairage UV. c) Spectres d'absorption de solutions colloïdales de nanocristaux de CdSe de tailles différentes. d) Spectres de photoluminescence associés aux trois solutions colloïdales.

### I-2-9-2- Photoluminescence

Une fois l'exciton formé par l'absorption d'un photon, le système revient à son état fondamental par une recombinaison radiative entre l'électron et le trou. Le spectre de photoluminescence présente une raie fine et symétrique. Le pic excitonique se décale selon la taille des nanocristaux, en théorie cette fluorescence correspondant à une énergie égale à celle de la bande interdite. [19]

Dans la réalité, la raie de photoluminescence se trouve décalée de quelques nanomètres du pic excitonique vers les grandes longueurs d'onde par rapport au maximum du spectre d'absorption la Figure I.17.

Ce décalage de « STOKES » a son origine dans la structure particulière des niveaux énergétiques. Brièvement, cette structure particulière en réalité c'est une structure fine composée de cinq états excitoniques trois sont « brillants » et deux sont « noirs ». Le pic de photoluminescence est quant à lui déterminé par la position de l'état radiatif de plus faible énergie.



**Figure I.17:** a) Spectres d'absorption UV-visible et d'émission pour un échantillon de nanocristaux de CdSe de 3,3 nm. b) Représentation de la structure fine du premier état excité composé de trois états et de deux états noirs. [5]

### I-3- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés du semiconducteur CdSe massif et des nano cristallites de CdSe, tel que les propriétés optiques et physiques, et électroniques. Aussi nous avons expliqué le confinement quantique et ses effets sur les propriétés des NCs en fonction de leur taille.

Nous avons aussi constaté que la caractéristique principale des nanocristaux de semi-conducteurs est leurs propriétés physiques dépendent de leur taille ; plus la taille des particules est diminuée, plus la proportion du nombre d'atomes sur surface s'augmente, dans ce cas les réactions sont multipliées. C'est pourquoi nous disons que les particules de dimensions nanométriques semi-conductrices possèdent des nouvelles propriétés, que l'on ne trouve pas dans le semiconducteur massif.

# Chapitre II : Méthodes d'élaborations



### II-1- Introduction

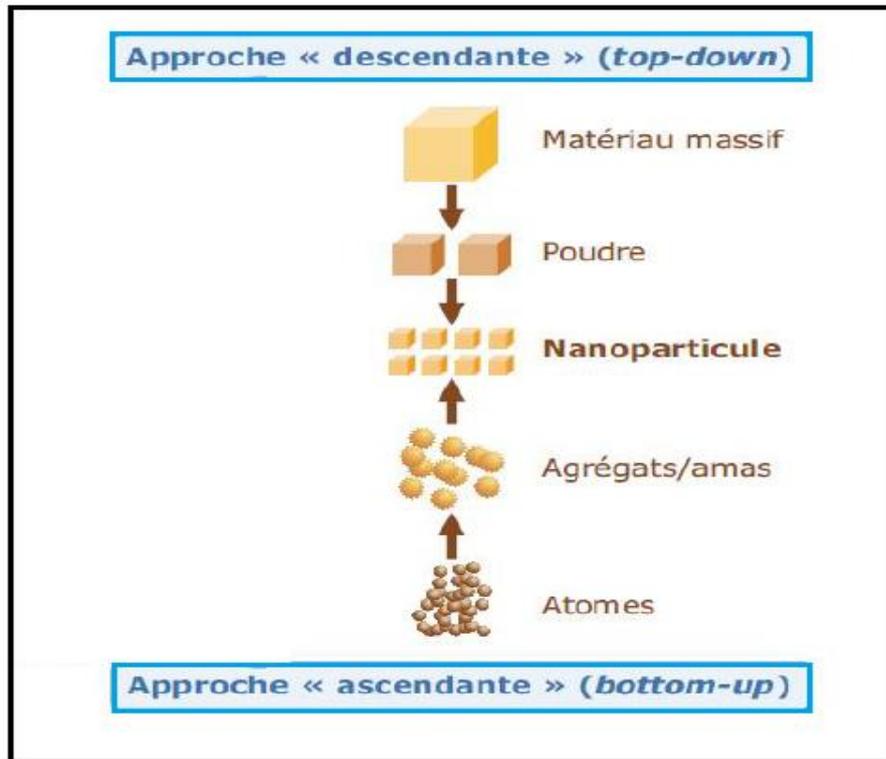
Les propriétés physiques et chimiques de la matière primaire utilisée dans la préparation des nanomatériaux jouent un rôle très important. Les scientifiques ont découvert que lorsqu'ils fabriquent certains composés de tailles nanométriques, acquièrent des propriétés uniques qui ne sont pas disponibles lorsqu'ils sont en taille massive, malgré la compatibilité de la composition chimique dans les deux cas. Les nanomatériaux sont utilisés en haute qualité dans des nombreuses applications industrielles telles que les communications électronique et les domaines médicaux parce qu'il contient de nombreuses propriétés optiques physiques et chimiques exceptionnel.

Il existe une grande variété de technologies qui ont la capacité de produire des nanostructures avec des différentes qualités. Toutes ces technologies peuvent être incluses dans deux catégories principales, à savoir la voie ascendante (bottom-up) et la voie descendante (top-down) la Figure II.1.

Il existe de nombreuses façons de fabriquer des nanoparticules, qui sont divisées en deux parties principales :

"top-down": Où la grande substance originale est décomposée petit à petit jusqu'à atteindre les dimensions nanométriques (elle dépend le principe de l'élimination des atomes ou des molécules des matériaux originaux de grande taille). Parmi les techniques utilisées, il y' a la méthode d'ablation au laser, et la méthode de broyage.

"bottom-up" : Où le nanomatériau est construit au moyen de la nucléation et de la croissance à partir des atomes et des molécules qui sont disposées jusqu'à atteindre la forme et la taille nanométriques requises. Parmi les méthodes utilisées, les méthodes chimiques techniques sol-gel et CVD (dépôt chimique en phase vapeur), caractérisées par la petite taille des matériaux résultants (un nanomètre), et permet d'obtenir des liaisons fortes pour les nanoparticules résultantes. [22]



**Figure II.1** : Les deux approches: «bottom-up» et «top-down» [23].

## II-2- Méthodes d'élaboration des nanomatériaux

### II-2-1- Les méthodes physiques

L'élaboration des nanoparticules se réalise souvent, à partir de l'état de vapeur du matériau, en le jetant avec un faisceau d'électrons ou en le dissolvant thermiquement à l'aide des faisceaux lasers. Les dépôts sont réalisés sous vide poussé pour conférer une grande pureté aux couches. Plus la pression est basse, plus les trajectoires des particules évaporées sont droites. Dans ce cas, seules les portions de substrat correspondant directement à la source seront recouvertes. [24]

#### II-2-1-1- La pulvérisation ionique

L'instruction de cette méthode repose sur l'éjection des particules (ions ou atomes) hors de la cible après l'impact des ions. Les espèces pulvérisées émises par la cible sont recueillies à la surface d'un substrat pour former des couches très minces de nano cristaux avec une bonne cristallisation.

### II-2-1-2- Le dépôt de nanomatériaux par ablation laser

Le principe de cette méthode repose sur un laser à impulsions à haute énergie, typiquement le laser eximère ou le laser YAG, focalisé sur une cible solide placée dans une chambre sous atmosphère contrôlée, de sorte que le faisceau laser interagisse avec la cible. Une éjection de matière est engendrée, les particules se volatilisent, suivies de la formation de plasma, puis se déposant sur un substrat placé généralement parallèle à la cible, formant des films nanostructurés. [25]

La formation des films nanostructurés, est fortement liée par les processus d'interaction laser-matière et les conditions expérimentales (la nature du gaz porteur, de sa pression et de l'intensité des impulsions laser). Les tailles des nanoparticules obtenues peuvent aller de 2 nm à 100 nm par coalescence sur le substrat. [22, 26]

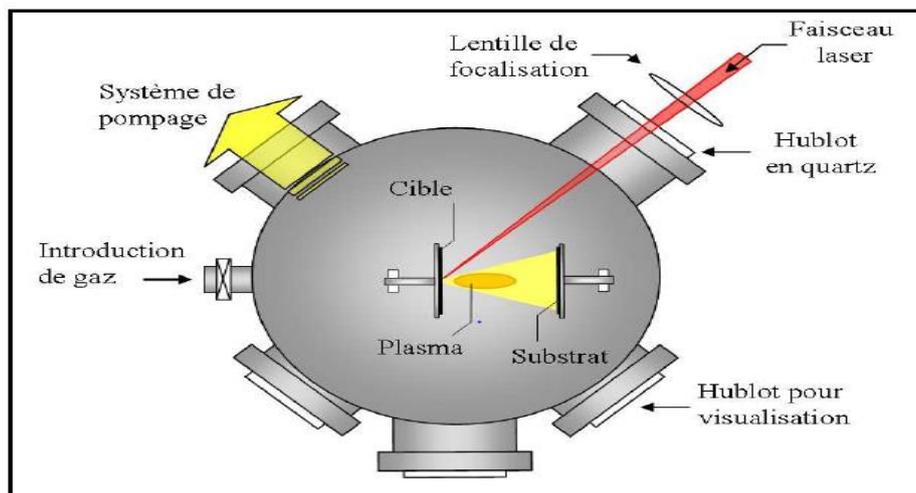


Figure II.2 : Schéma descriptif de dépôt par ablation laser [27].

### II-2-2- Les méthodes chimiques

Voici quelques exemples de procédés couramment utilisés pour la fabrication par voie chimique:

#### II-2-2-1- Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La méthode CVD est relativement ancienne, car les premiers travaux sont liés à cette technique remontent aux années 1880 et elle est concernée par le dépôt de carbone ou de métal sur les fils de lampes incandescentes, afin d'en augmenter la rigidité. Mais cette technique a évolué principalement à partir de 1945, et elle a

décollé à nouveau dans les années 1960 grâce à l'industrie des semi-conducteurs. Le principe de CVD consiste à déposer un ou plusieurs composés volatils, soit elles décomposent thermiquement, soit elles réagissent avec d'autres gaz ou vapeurs sur la surface du substrat, à haute température entre 900°C et 1100°C. [28, 29, 30]

Le procédé de dépôt est de la façon suivante :

1. Diffusion du réactif gazeuse vers le substrat.
2. Adsorption du réactif sur le substrat.
3. Migration des espèces adsorbées et réaction chimique en surface et croissance du film.
4. Désorption des produits secondaires volatils.
5. Évacuation des produits gazeux.

### II-2-2-2- la technique sol-gel

Le principe de la méthode sol-gel est a priori très simple. Elle est basée sur des réactions de polymérisation inorganiques, et actuellement elle est très utilisée pour l'élaboration des couches minces au regard de sa facilité de mise en œuvre (température ambiante). Cette méthode permet de produire des nanomatériaux à partir de solutions d'alkoxydes ou des solutions colloïdales, il est nécessaire de rappeler quelques définitions :

**Sol:** Suspension colloïdale de particules solides dispersées dans un liquide.

**Colloïde :** des fines particules (diamètre 1 à 1000 nm) en suspension.

**Gel :** Système colloïdal à caractère solide dans lequel la substance dispersée forme un réseau continu. Si la réaction sol-gel est utilisée de particules colloïdes, le gel est dit colloïdal. Si la réaction est utilisée des macromolécules, le gel est appelé polymériques.

L'idée de base de ce procédé réside dans une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques d'hydrolyse et de condensation. L'utilité du procédé sol-gel permet de contrôler efficacement la taille des particules et l'homogénéité de la distribution des particules.

Cette technique autorise la production de pièces massives amorphes transparentes et denses. Elle est également utilisée pour la production des composites fibreux. [26, 31]

### II-2-3- Les Méthodes mécaniques

#### II-2-3-1- Le broyage mécanique

C'est une méthode mécanique qui permet de produire des nanomatériaux sous forme de poudre. Dans cette méthode une déformation mécanique est appliquée sur la poudre, où le matériau est placé sous très haute énergie (énergie mécanique) broyé par des billes en acier qui se déplacent sous forme planétaire, vibratoire ou verticale. Les boucles de Tungstène ou de céramique sont utilisées pour créer des collisions avec les grains qui forment la poudre, cela se traduit alors par une diminution de la taille des grains de la poudre jusqu'à l'obtention de cristallites de quelques nanomètres. Plus le temps de broyage est long, plus la poudre est fine. [17, 32]

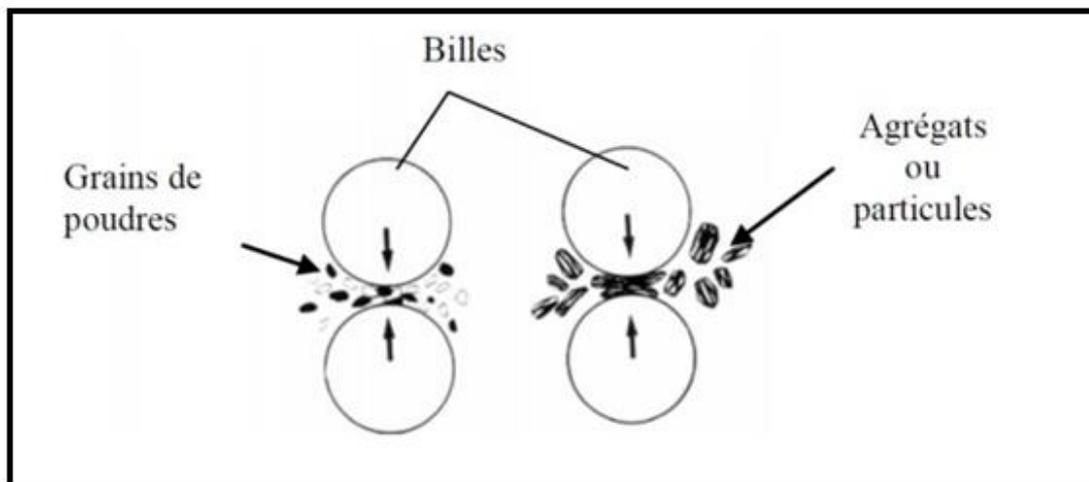


Figure II.3 : Principe du broyage mécanique. [32]

#### II-2-3-2- La mécano-synthèse

La mécano-synthèse (Mechanical Alloying) est un terme général pour définir un procédé d'élaboration à l'état solide d'alliages en poudre par des chocs mécaniques, consiste à broyer des poudres micrométriques (1 à 30  $\mu\text{m}$ ) de plusieurs alliages pour les mélanger. Elle permet d'obtenir des nano-objets dispersés de façon homogène au sein de la matrice. [26,28]

### II-3- Les matrices hôtes

#### II-3-1- La matrice hôte KCl

La matrice cristalline KCl utilisée comme un support pour les nano cristaux du semi-conducteur étudié CdSe. Le composé du chlorure de potassium est connu comme un halogénure métallique composé d'ions de potassium ( $K^+$ ) et de chlore ( $Cl^-$ ), et sa forme apparaît sous forme de cristaux incolores blancs, et elle a un goût salé fort. Le chlorure de potassium se dissout également facilement dans l'eau, Il a une température de fusion  $T_f(KCl) \approx 750^\circ C$  [17]. Le type de liaison chimique qui recueille les atomes de potassium et de chlore dans une molécule de chlorure de potassium est une liaison ionique.

Un cristal de chlorure de potassium à une bande interdite d'énergie de 6.43 eV, donc il est transparent dans le visible et le proche ultraviolet.

Le chlorure de potassium s'utilise comme un engrais agricole en l'ajoutant avec d'autres sels. Par ailleurs, en raison de sa perméabilité dans le rayonnement infrarouge, est utilisé sous forme de prismes en spectroscopie infrarouge. [33]

##### II-3-1-1- Structure cristalline d'halogénure alcalin KCl

Le chlorure de potassium est un composé de type ionique. De plus, la structure cristalline de KCl est similaire à celle de NaCl. Il cristallise dans le système cubique à faces centrées. Il est composé de gros cations de potassium ( $K^+$ ) sont situés aux sommets du cube et aux centres des faces du cube, et de petits anions chlorure ( $Cl^-$ ) sont disposés aux milieux des arêtes et au centre du cube. Le groupe d'espace de la structure NaCl est  $Fm\bar{3}m$  avec le paramètre de maille  $a=0,564 \text{ \AA}$ , et pour le KCl  $a=6,293 \text{ \AA}$ .

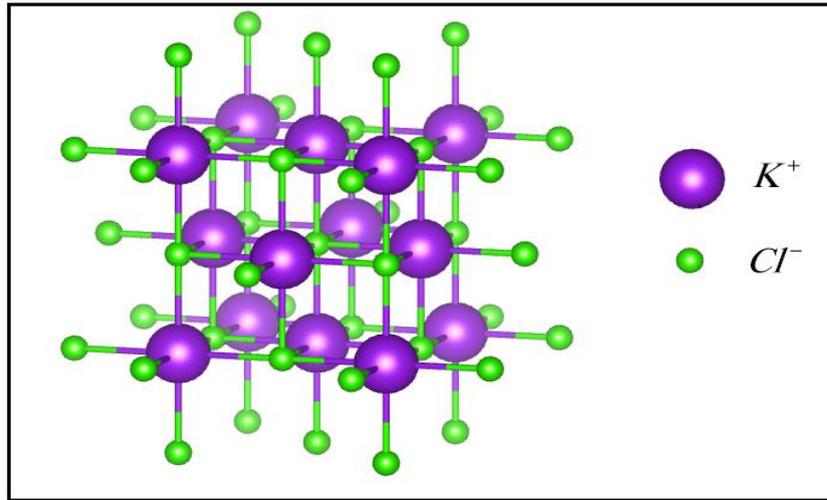


Figure II.4 : Structure cristalline de KCl.

Nom minéralogique	Sylvite
Formule	KCl
Structure	Cubique à faces centrées
Groupe d'espace	Fm3m
Paramètres de maille	$a=6,293\text{Å}$
Clivage	Parfait selon (100)
Masse molaire	$74,55\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
T° de fusion	$750^{\circ}\text{C}$

Tableau II.1 : Caractéristiques du cristal de chlorure de potassium.

### II-3-2- La matrice hôte : Dihydrogénophosphate de potassium KDP

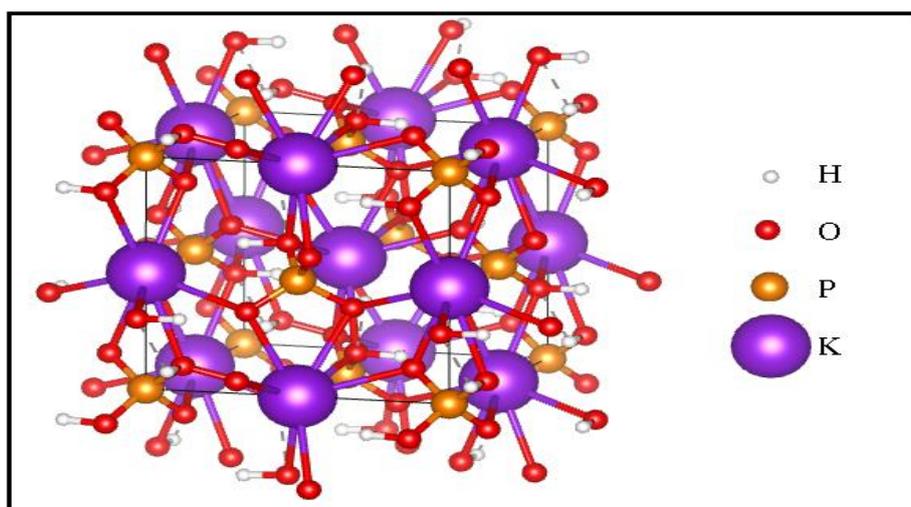
Nous avons également utilisé la matrice cristalline KDP comme un support pour les nanocristaux semi-conductrices étudiées (CdSe). Dans la nature le KDP se rencontre sous la forme d'archerite, un minéral blanc beige, que l'on trouve notamment dans les stalactites, est constituée de 28,73% en poids de potassium (K), 1,48% en poids d'hydrogène (H), 22,76% en poids de phosphore (P) et 47,03% en poids d'oxygène (O), une petite proportion du potassium est souvent remplacée (substituée) par l'ammonium ( $\text{NH}_4$ ).

Le KDP est un composé non organique soluble dans l'eau et transparent dans le domaine UV-Visible, C'est aussi est un matériau diélectrique, le KDP est défini comme des cristaux non-linéaires couramment utilisés comme convertisseurs de fréquence laser (doubleur ou tripleurs). [32]

Nombreux chercheurs ont historiquement étudié la transition de phase ferroélectrique à basse température à 123 K dans le cristal KDP, et ont ensuite conclu que les cristaux de KDP montrent une transition de phase ferroélectrique - paraélectrique à 123K, la phase para électrique cristallisant dans le groupe d'espace  $\bar{I}42d$  et la phase ferroélectrique dans le groupe **Fdd2**. [34,35]

### II-3-2-1- Structure cristalline de KDP

Le KDP cristallise de manière tétragonale dans le groupe spatial  $\bar{I}42d$  avec les paramètres de réseau  $a = b = 7,497 \text{ \AA}$  et  $c = 7,471 \text{ \AA}$ . Aux sommets et au milieu de la maille unité tétragonale se trouvent les groupements phosphate. Dans chaque groupement de phosphate un atome de phosphore est entouré tétraédriquement par quatre atomes d'oxygène. Les groupements phosphate sont liés par un réseau de ponts d'hydrogène. Les ions de potassium se trouvent au milieu des faces supérieure et inférieure, dans les quatre faces latérales et au milieu des arêtes  $c$ .



**Figure II.5** : Schéma d'une maille cristalline de KDP.

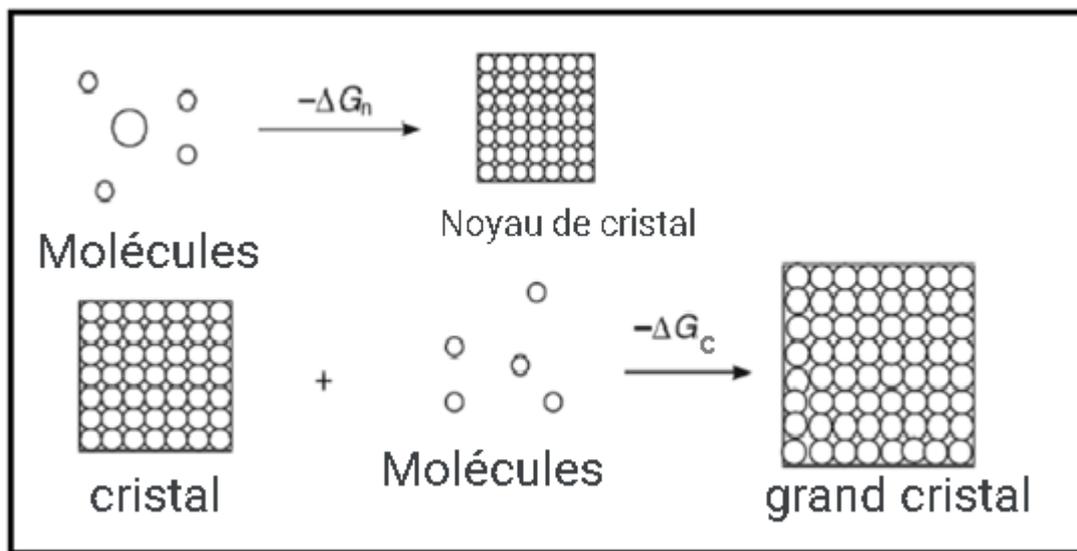
<b>Formule chimique</b>	<b>KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></b>
<b>classe de symétrie</b>	Tétragonal
<b>Groupe d'espace</b>	$\bar{I}42d$
<b>Paramètres de la maille (Å°)</b>	$a=7.4529, c=6.9751$
<b>Clivage</b>	Non
<b>Température de curie, K</b>	123
<b>Température de fusion, K</b>	523-525
<b>Énergie de gap</b>	7.8eV

**Tableau II.2:** Quelques Caractéristiques du cristal de KDP.

### II-4- La croissance cristalline

#### II-4-1- Introduction

Le processus de cristallisation est essentiellement un phénomène d'arrangement périodique des ions constitutifs d'un matériau donné jusqu'à l'obtention l'état cristallin. Il se compose de deux étapes [36], la première étape est la nucléation qui détermine la formation initiale du cristal, et la deuxième étape est la croissance des cristaux qui déterminent leur taille finale. Ces étapes, à leur tour, nécessitent un changement d'énergie libre. [37] comme le montre la Figure II.6.



**Figure II.6 :** Schéma montrant le processus de cristallisation.

### II-5- Techniques de croissance des matrices monocristallines

Le but d'élaborer des matériaux nouveaux est de répondre au besoin de développement des sciences et des nouvelles technologies qui a conduit au développement de diverses techniques de fabrication de matériaux. Le choix de l'une des techniques (méthodes) est basé sur la nature et les propriétés physiques et chimiques de la substance requise.

Dans notre cas, les matériaux choisis pour l'étude c'est des matrices cristallines qui sont transparentes dans la gamme spectrale s'étalant du visible au proche ultraviolet.

Nous commençons avec la matrice de dihydrogénophosphate de potassium  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) qui est soluble dans l'eau, nous avons donc utilisé la méthode de croissance en solution aqueuse. La deuxième matrice c'est le chlorure de potassium (KCl), qui appartient à la famille des halogénures alcalins ; elle est faiblement soluble en solution aqueuse même à haute température. Cette propriété a conduit au choix de la méthode d'élaboration orientée vers les techniques de croissance en fusion, comme la technique de Czochralski, de Bridgman, fusion de zone, Verneuil.

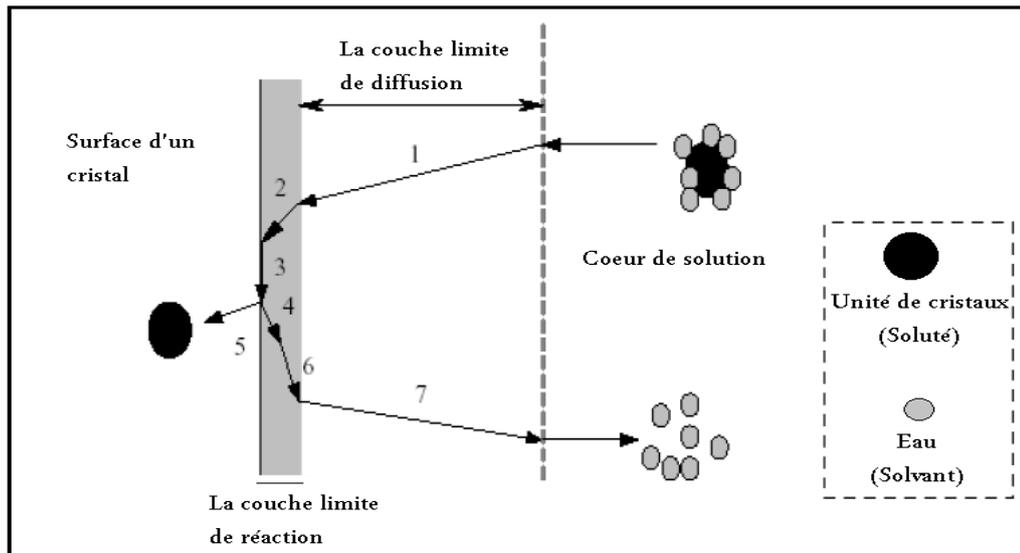
### II-5-1- Croissance à partir d'une solution aqueuse

Dans cette méthode, la croissance des cristaux a été faite à partir d'une solution aqueuse, où la substance que nous voulons croître est dissoute dans une autre substance, et elle cristallise sous la forme d'un monocristal lorsque le solvant est extrait par évaporation, ou par abaissement de la température. Ce dernier est utilisé pour préparer l'échantillon étudié (KDP), le solvant peut être des matières organiques, de l'eau, de l'acide, etc. Cette méthode est largement utilisée pour produire des cristaux en vrac.

La croissance des cristaux se produit généralement au moyen de la séquence suivante :

- 1- Diffusion des molécules de la substance cristallisante (soluté) sur la surface du cristal vers des sites spéciaux de la surface.
- 2- l'incorporation des molécules de soluté dans un cristal.

Au cours de la croissance d'un cristal à partir d'une solution aqueuse, il existe une couche limite d'adsorption à la surface du cristal, appelée la couche limite de réaction ou la couche limite de la diffusion.



**Figure II.7 :** Étapes de la croissance d'une substance en solution aqueuse.

[13].

- (1) La diffusion des unités (les espèces) constitutives des cristaux dans la couche limite entourant le cristal. Les unités de cristaux sont entourées d'une couche d'hydratation.
- (2) L'adsorption des unités accompagnées de leur couche d'hydratation à la surface du cristal.
- (3) La diffusion des unités de cristaux à la surface du cristal, à la recherche d'un site favorable (Position avec l'énergie minimale).
- (4) La déshydratation des unités de cristaux.
- (5) L'insertion des unités à la surface du cristal.
- (6) La désorption de la couche d'hydratation vers la couche limite de diffusion.
- (7) La diffusion de la couche d'hydratation vers le cœur de la solution.

### II-5-2- Les étapes de la croissance à partir d'une solution aqueuse

Pour atteindre l'état de solution sursaturée en abaissant la température, qui est un facteur essentiel pour la croissance des cristaux.

Cette méthode consiste à fabriquer un petit monocristal aussi parfait que possible, qui sera ensuite suspendu dans une solution sursaturée.

Dans la première étape, nous préparons une solution sursaturée, prise en compte la solubilité du produit à cristalliser. On dissout une quantité de produit dans un récipient contenant (y) litres d'eau chaude, en bref ((x) grammes en litres (y) à une température T donnée), nous mélangeons bien jusqu'à ce qu'il soit complètement dissous (cela peut prendre quelques minutes). Enfin, nous couvrons le récipient pour empêcher la poussière de pénétrer. Nous laissons refroidir à la température ambiante et puis on filtre cette solution.

La deuxième étape c'est la préparation des germes interviennent. Une petite quantité de la solution sursaturée est placée dans un verre ou dans une boîte de Pétri, et on laisse s'évaporer lentement. Lorsque la solution s'évapore partiellement, des petits cristaux se forment au fond. Nous choisissons la formation la plus grande et la meilleure comme germe. Il est isolé de la solution et stocké dans un endroit non humide.

En dernier, pour insérer le germe dans la solution, il existe deux façons de lier le cristal-germe à un fil, soit par nouer l'extrémité du fil autour du cristal ou coller l'extrémité du fil au cristal à l'aide de super glu. Lorsque le cristal est bien fixé, on attache l'autre extrémité du fil à une baguette ou à une paille. Le cristal est suspendu au milieu de la solution. On peut aussi fixer le fil au centre d'un morceau de carton, qui servira le couvercle de récipient.



**Figure II.8** : Image de la croissance statique [13].

### II-5-3- Principe de la méthode de croissance en solution aqueuse

Le principe de cette méthode est simple .Il consiste à dissoudre le matériau à cristalliser dans l'eau bi distillée contenue dans un récipient. La taille de cristal souhaitée détermine par la concentration et la température de la solution de départ.

#### II-5-3-1- Croissance en solution aqueuse par abaissement de la température

Le solvant, contenu dans un récipient immergé dans un bain thermostatique, est porté à une certaine température (50 à 60 ° C).

Une quantité suffisante de la substance à cristalliser (soluté : 1% de KDP) est ajoutée au solvant jusqu'à ce que l'état de saturation soit atteint. À cette étape, le germe obtenu précédemment est inséré dans la solution.

Pour démarrer la croissance du germe, la température de la solution est abaissée, ce qui passe dans un état de sursaturation favorable à la croissance. La température baisse très lentement pour éviter toute germination des parasites (1 ° C / heure).

Pour des raisons d'homogénéisation de la température et de la concentration de la solution, le germe est animé d'un mouvement d'oscillation relativement lent afin d'éviter les vibrations mécaniques pouvant causer des défauts de structure dans le cristal.

Une fois que le cristal a atteint la taille requise, il est retiré de la solution et conservé à une température proche de celle du bain pour éviter les chocs thermiques.

Pour obtenir des monocristaux dopés, la substance de dopage est ajoutée à la solution avec beaucoup de précautions car les impuretés (cristallites de dopage) favorisent le phénomène de la germination ce qui mène à la formation de polycristaux.

#### II-5-3-2- Descriptions de l'appareil de croissance utilisé

L'appareil de croissance utilisé, à partir d'une solution aqueuse, est constitué de deux parties principales : l'une est thermique et l'autre est mécanique la Figure II.9 et II.10.

### II-5-3-2-1- La partie thermique

La partie thermique comporte :

- Un bain qui est une cuve en verre de volume 35 litres contenant de l'eau distillée pour éviter tout problème de corrosion ou de dépôt de sels sur les murs. Cette cuve est couverte pour réduire les pertes d'eau par évaporation. De même pour éviter les pertes en chaleur, la cuve est isolée en couvrant ces faces latérales par des panneaux réfléchissants.
- Un moyen de chauffage représenté par une résistance électrique immergée dans le bain. Ce dernier est contrôlé par un circuit électrique pour permettre le changement et la régulation de la température du bain. Cette résistance est reliée à une pompe à agitation qui assure la circulation continue de l'eau et par conséquent l'homogénéisation de sa température. A l'intérieur d'un canal plongé dans le bain, peut circuler de l'eau froide permettant l'abaissement rapide de la température du bain en cas de nécessité.
- Un cristalliseur de forme cylindrique en verre d'un volume d'un litre et contenant la solution saturée de croissance est plongé dans le bain thermostaté.
- Des thermomètres témoins (précision 1 / 10°C) plongés dans le bain en différents points pour contrôler en permanence sa température.

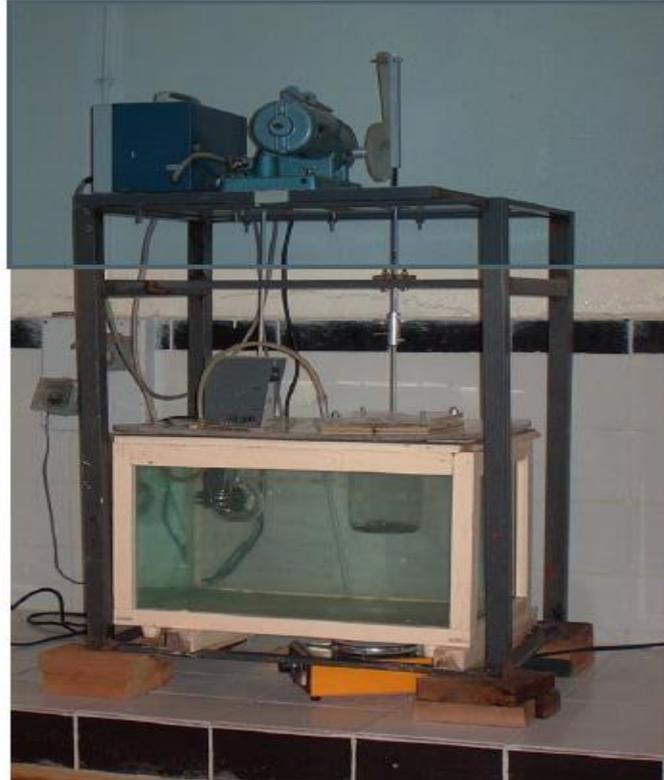
### II-5-3-2-2- La partie mécanique

La partie mécanique comporte :

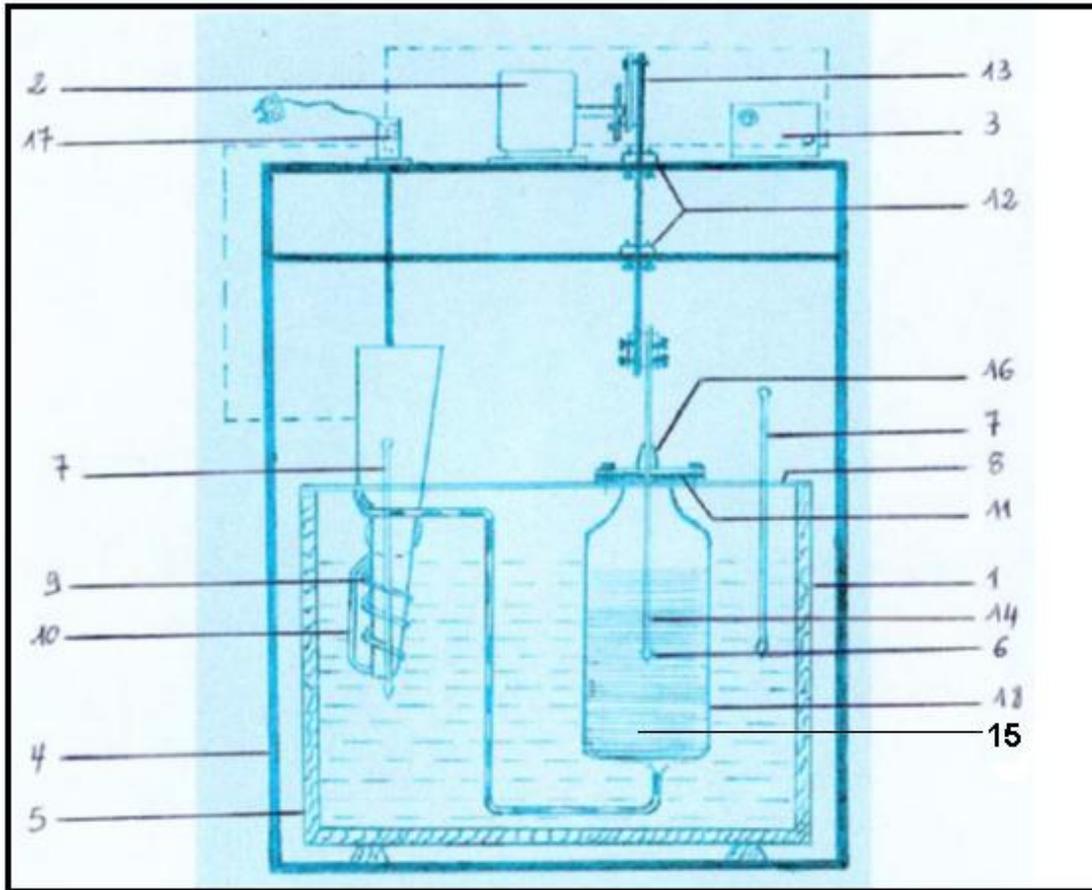
- Un moteur électrique à vitesse variable, fixé au-dessus du bain à l'aide d'une armature métallique.
- Un système de bielle lié à l'axe du moteur pour transformer son mouvement de rotation en un mouvement de translation vertical oscillant.
- Un support du cristal germe représenté par une tige en verre capillaire dont une extrémité est reliée à la bielle alors que la seconde est usinée sous forme de boule pour renforcer l'adhésion et la fixation du cristal germe à l'aide d'un tube en plastique. Pour éviter les vibrations qui peuvent être engendrées pendant le mouvement d'oscillation, ce support est guidé par des bagues fixées sur l'armature métallique. À ce support est aussi associé un bracelet en caoutchouc au niveau du

couvercle du cristalliseur pour assurer l'étanchéité et éviter la contamination de la solution saturée.

- Un système de sécurité (coupe courant) car le temps nécessaire à la production d'un monocristal du KDP de dimensions convenables est assez long (plus de 24 heures). Ce système est nécessaire en cas d'évaporation excessive de l'eau du bain.



**Figure II.9** : Photo de l'appareil de croissance en solution aqueuse utilisé pour l'obtention des monocristaux de KDP purs et dopés [13].



**Figure II.10** : Représentation schématique de l'appareil de croissance :  
1-cuve en verre ; 2-moteur ; 3-rhéostat ; 4- armature métallique ; 5-armature en bois  
;6-germe ; 7- thermomètre ; 8- couvercle étanche ; 9-pompe d'agitation ; 10-  
résistance chauffante ; 11- couvercle en plexiglas ; 12- bagues de guidage ; 13- biellettes  
; 14-support germe ; 15- solution saturée ; 16- bracelet en caoutchouc ; 17-  
interrupteur de sécurité ; 18- cristalliseur.

### II-5-4- Elaboration des monocristaux du KDP purs et dopés par les cristallites de CdSe

La fabrication des monocristaux de dimensions convenables et de qualité tangible est un processus délicat et nécessite une attention particulière pendant toutes les étapes suivies :

### ➤ Préparation des cristaux germes

Les cristaux germes nécessaires pour la croissance de la totalité des cristaux étudiés sont découpés à partir d'un cristal unique pour avoir des cristaux germes identiques préparés dans les mêmes conditions (ayant la même nature des défauts).

Le pré-germe avec lequel le cristal unique est préparé a été obtenu par voie statique (évaporation naturelle lente d'une solution saturée du KDP). Pour cela la solution est laissée au repos, à température ambiante, dans un cristalliseur couvert. On obtient des germes de dimensions allant de 3 à 10 mm de longueur après à peu près deux semaines.

La taille et la forme du pré-germe n'ont pas une grande importance, l'essentiel est qu'il soit transparent et sans défauts macroscopiques.

La surface libre du germe vulnérable à la croissance (bout baignant dans la solution saturée) est usinée en forme sphérique à la main et à l'aide de l'eau dans le but d'éliminer toute direction de croissance privilégiée.

### ➤ Préparation des solutions saturées

La méthode approuvée est commune pour préparer toutes les solutions saturées utilisées. Elle est basée sur l'exploitation de la courbe de solubilité du KDP dans l'eau. Elle consiste à dissoudre la poudre de KDP dans de l'eau bidistillée, chauffée à 45 ° C jusqu'à saturation. La solution est ensuite filtrée dans le cristalliseur qui sera plongé dans le bain thermostaté, qui a une température légèrement plus élevée.

### ➤ Croissance des cristaux

Une fois la solution saturée prête et le germe de croissance soigneusement préparé, ce dernier est fixé à la tige en verre de la porte germe, puis plongé dans la solution. À ce moment on commence l'opération d'abaissement de la température de la solution pour atteindre l'état de sursaturation favorable à la croissance.

Au début de la croissance, le germe cristallin devient opaque puis progressivement il acquiert un aspect transparent réfléchissant dû au fait que

les faces naturelles propres du KDP se sont reformées. Le mouvement d'oscillation du cristal permet au cristal d'avoir les faces en contact d'une solution toujours fraîche.

Comme la croissance cristalline s'entend sur une durée allant de 18 à 48 heures elle exige une surveillance permanente de l'évolution du cristal. A la fin de l'opération, la température de la solution est très proche de la température l'ambiante.

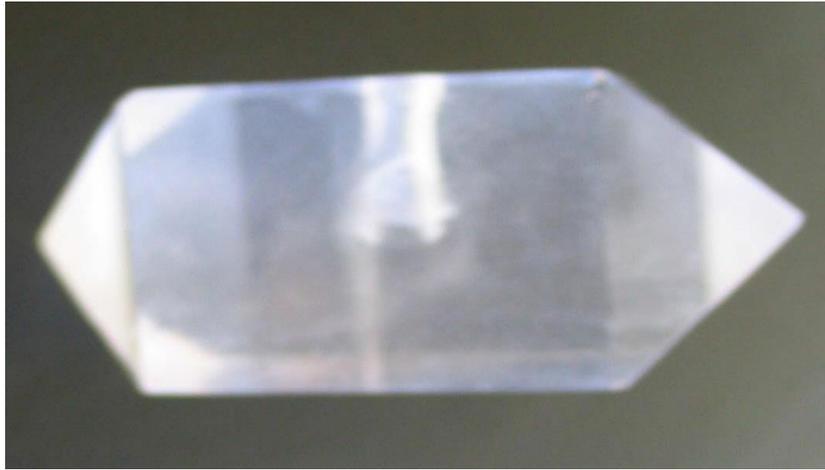
Une fois les faces du cristal croissant sont obtenues et la taille du cristal souhaitée est atteinte la Figure II.11, le cristal est retiré de la solution et est délicatement essuyé avec du papier filtre, pour éviter toute cristallisation superficielle sur les faces du cristal mouillé.

Les mêmes étapes suivies lors de la préparation des monocristaux de KDP purs sont effectuées pour la préparation de monocristaux de KDP dopés par les cristallites du semi-conducteur CdSe. Une poudre très fine du semi-conducteur de dopage, obtenue préalablement par broyage mécanique, est ajoutée à la solution de croissance.

Pendant la croissance, les faces du KDP adsorbent les cristallites du semi-conducteur de dopage et ainsi on obtient des monocristaux de KDP dopés.

Seules les cristallites de très faible taille sont adsorbées alors que les plus grands restent dans la solution.

Une sursaturation (concentration élevée) par les cristallites de dopage entraîne généralement une dégradation de la matrice cristalline du KDP.



**Figure II.11** : Photo de l'un des monocristaux élaborés de KDP [13].

### II-6- Croissance à partir d'une phase fondue

Parmi les méthodes de croissance à partir d'une phase fondue il y'a la méthode de Czochraski.

#### II-6-1- Principe de La méthode Czochralski

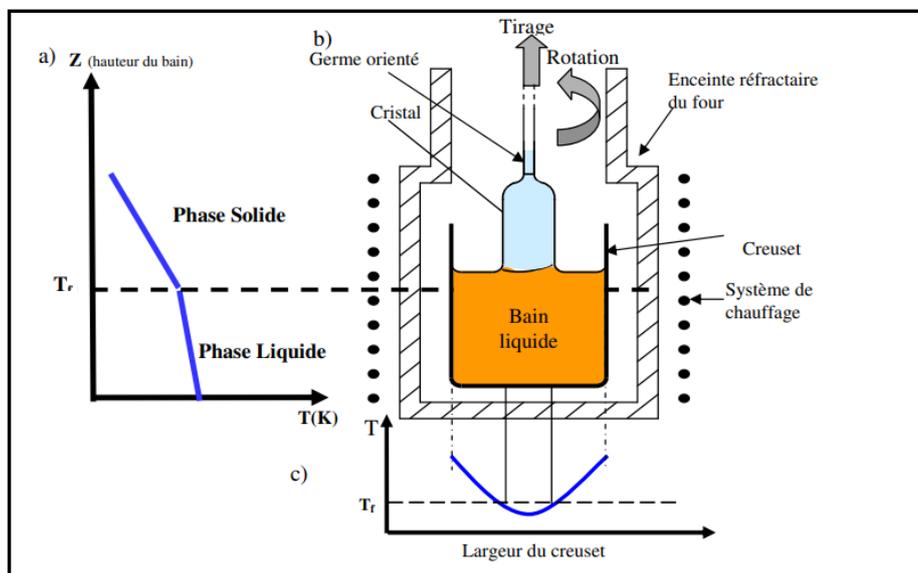
C'est une technique de tirage à partir d'un bain fondu est la plus couramment utilisée aujourd'hui. Elle permet d'obtenir des monocristaux de bonne qualité, avec des vitesses de croissance supérieures que les autres méthodes et de grande taille.

Le principe de cette méthode est relativement simple, Il s'agit de chauffer la poudre polycristalline du matériau dans un creuset au-dessus du point de fusion dans un four inductif. Après l'homogénéisation de la masse fondue, un germe monocristallin porté par une tige animée d'un mouvement de rotation est approché du centre de la surface du bain. Après un contact avec la surface, par capillarité le liquide monte de quelques millimètres et reste accroché, créant ainsi une interface triple : solide-liquide-vapeur. Le germe, est toujours en rotation, et ensuite tiré lentement vers le haut, à des vitesses de l'ordre du millimètre par heure et parfois même jusqu'au centimètre par heure, pour former un monocristal. 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. La portion qui cristallise adopte la forme d'un cylindre. [38]

Pour obtenir des monocristaux dopés, lors de la croissance le matériau de dopage est ajouté en quantité adéquate par ensemencement à la matière en fusion.

La Figure II.12 illustre:

- Le dispositif Czochralski se compose généralement de deux parties: une partie supérieure qui porte une tête d'étirage et une partie inférieure où se trouve un creuset isolé thermiquement, qui est chauffée par induction de haute fréquence.
- les profils thermiques schématisques typiques d'un four de Czochralski. Ainsi la mise en contact du germe avec la surface est effectuée au point froid du liquide, c'est-à-dire au centre de la surface du bain en fusion.



**Figure II.12** : Profils thermiques caractéristiques dans un four Czochralski : a) Profil thermique longitudinal; b) Schéma d'un four Czochralski; c) Profil thermique transversal.

### II-6-1-1- Les avantages du procédé de CZ

- une vision directe de l'interface solide-liquide et la possibilité de suivre en direct la croissance.
- l'absence de contact cristal-creuset pendant la nucléation permet une meilleure qualité cristalline par rapport à d'autres méthodes telle que la technique Bridgman.
- une vitesse de croissance relativement élevée

- un dopage relativement aisé des cristaux
- la possibilité d'élaborer des cristaux de diamètre important.

### II-6-2-Etapes du processus d'élaboration des monocristaux de KCl purs et dopés

#### II-6-2-1- Elaboration de la poudre nanocristalline de matériau dopant

La poudre nanocristalline de CdSe est produite par la méthode de broyage mécanique.

Le tableau suivant montre quelques propriétés de CdSe :

Composé	Poids (%)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Température de fusion (c°)
CdSe	1	5,82	1680

Tableau II.3 : Quelques propriétés de CdSe.

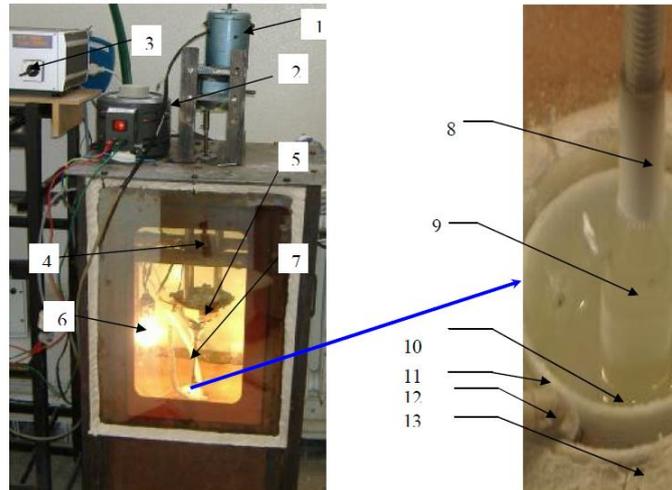
#### II-6-2-2- Elaboration des monocristaux de KCl pur

Après les préparatifs d'usage (nettoyage avec de l'eau distillée et de l'alcool) pour éviter la contamination de KCl pur, le creuset est rempli par la poudre de (KCl) à 99% de pureté et ensuite placé dans le four. Pour que le creuset se place au milieu du four et centré par rapport à la tige pour éviter le contact entre le cristal et les parois du creuset. On chauffe jusqu'à atteindre une valeur de température supérieure à la température de fusion de matrice KCl qui sont  $T_f(\text{KCl}) = 750^\circ\text{C}$ . Une fois assurés que la poudre de KCl est totalement fondue, la température du four est ajustée légèrement au-dessus de la température d'équilibre pour maintenir une zone de surfusion et favoriser la croissance. L'apparition dans cette zone d'un anneau circulaire brillant, communément appelé le ménisque qui est formé autour du germe, est un signe précurseur du commencement de la cristallisation par le contact entre la surface de la zone fondue et le germe monocristallin orienté du cristal voulu. Le liquide fondu s'agglomère et cristallise autour du germe qui est légèrement plus froid. [17] Le cristal formé par gradient de température est extrait progressivement du bain. Pour agir sur le profil (diamètre) du cristal en croissance deux approches complémentaires sont utilisées :

- La première en variant la température du bain.

- La seconde en variant la vitesse de tirage de la tige portant le germe.

La vitesse de rotation de la tige est dans notre cas fixée à ( $\sim 1$  tour / minute). Comme il est bien connu, la rotation du cristal est un facteur décisif sur l'interface cristall-liquide. [17, 39]



**Figure II.13** : L'appareil de croissance de Czochralski utilisé pour l'élaboration des monocristaux de 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]: 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.

### II-6-2-3- Elaboration des monocristaux de KCl dopés par les cristallites de CdSe

Les mêmes étapes précédentes ont été suivies pour obtenir les monocristaux dopés (KCl/CdSe). Lors de la croissance des monocristaux de KCl, onensemence le liquide en fusion par de faibles quantités d'une poudre très fine constituée par la cristallite 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 (CdSe), dont la taille est 'nanométrique' sont absorbés à l'intérieur de la matrice cristalline de KCl. Par contre les grains plus lourds précipitent vers le bas du creuset.

### II-7- Conclusion

Dans ce chapitre on a présenté les méthodes d'élaboration utilisées, la croissance à partir d'une solution aqueuse, la technique de Czochralski (Cz).

La technique Czochralski s'utilise pour des températures élevées (800°C pour le KCl) pendant le processus de la croissance cristalline aussi c'est une méthode de croissance rapide (quelques mm/heure). Par contre, la croissance à partir d'une solution aqueuse c'est une méthode de croissance lente (quelques mm / jour) et elle fonctionne généralement à basse température.

# Chapitre III : Résultats et discussions



### III-1- Introduction

La première partie de ce chapitre est consacrée à la caractérisation structurale, et la caractérisation optique des matrices monocristallines KDP et KCl dopées par les quantum dots (QDs) de CdSe. Les techniques de caractérisation utilisées sont la diffraction des rayons X pour la caractérisation structurale, et pour la caractérisation optique l'absorption optique dans le domaine UV-visible et la photoluminescence. Ces caractérisations sont faites dans le but d'analyse structurale des matériaux composites élaborés. En particulier, elle nous a permis de confirmer l'incorporation des QDs de dopage CdSe dans les matrices monocristallines KDP et de KCl et nous a donné la possibilité d'estimer la taille des cristallites. Par ailleurs. La caractérisation optique réalisée à température ambiante, elle a permis de déterminer la bande interdite des échantillons et de calculer le rayon des cristallites.

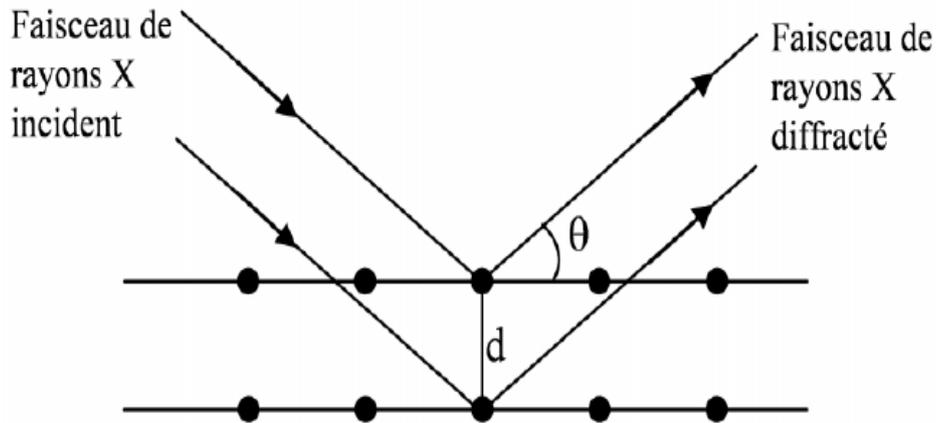
### III-2- La Méthode de caractérisation structurale

#### III-2-1- Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X est une méthode universellement utilisée pour déterminer la morphologie des cristallites, et la structure cristallographique. C'est une technique de caractérisation structurale car elle permet de déterminer les paramètres cristallographiques de matériau qui sont souvent indispensables pour expliquer plusieurs propriétés physiques du matériau, notamment leur taille et leur orientation. En particulier c'est une analyse non destructive.

##### III-2-1-1- Principe de la diffraction des rayons X

Lorsque les rayons X sont dirigés vers un échantillon, ils sont diffusés par chacun des atomes qui composent l'échantillon, si les atomes sont ordonnés et placés selon des plans réticulaires spécifiques par les indices de Miller (hkl) avec une distance caractéristique (d) appelée distances inter réticulaires, le matériau (monocristallin, poly cristallin) présente les caractéristiques de l'état cristallin . Pour que la diffraction des rayons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Dans ce cas, la diffusion des rayons X, va donner lieu à l'interférence constructive pour ensuite être mesurée par le détecteur. Ces interférences d'onde diffusée constituent le phénomène de diffraction.



**Figure III.1** : Réflexion des rayons X sur une famille de plans atomiques caractérisés par la distance réticulaire  $d_{hkl}$ .

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \dots\dots\dots(\text{III. 1})$$

$d_{hkl}$  : est la distance entre les plans réticulaires.

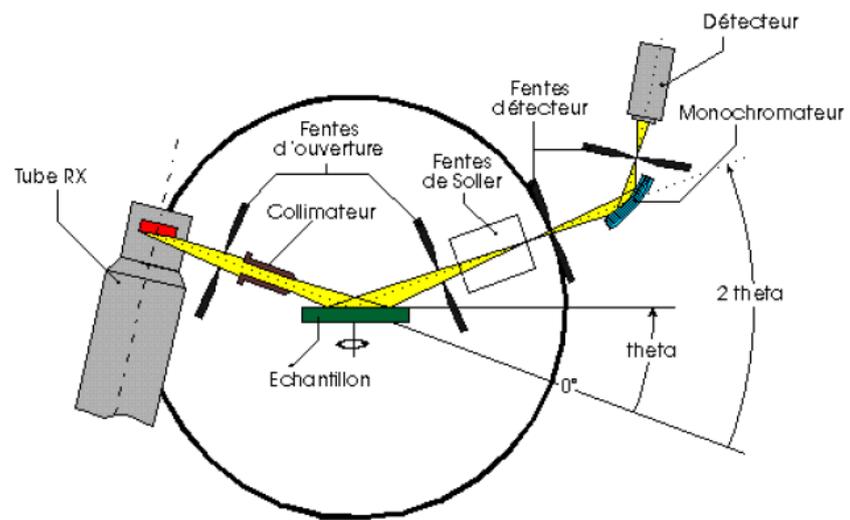
$\lambda$  : est la longueur d'onde des rayons X incidents.

$\theta$  : est l'angle d'incidence des rayons X.

$n$  : l'ordre de diffraction (nombre entier).

Le diffractogramme fait l'enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$ . Pour chaque échantillon cristallin, les interférences constructives sont observées sous forme des "pics de diffraction ".Une fois le diagramme obtenu, les positions et les intensités des pics peuvent être ensuite identifiés en les comparant avec les fiches des composés référencés dans la base de données PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data). [39]

Dans le cadre de notre travail nous avons utilisé un diffractomètre qu'est représenté dans la Figure III.3. Les diffractogrammes obtenus à partir de nos échantillons sont réalisés en utilisant le diffractomètre Siemens D8 advanced et un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda_{K\alpha}(\text{Cu})=1.54\text{\AA}$ .



**Figure III.2 :** Schéma du principe de fonctionnement d'un diffractomètre.

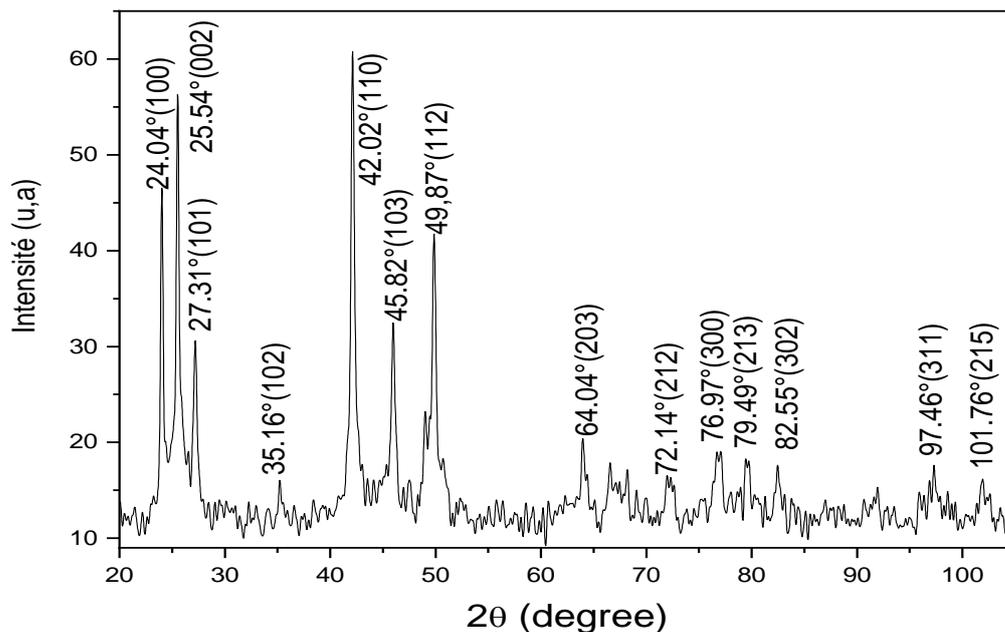


**Figure III.3 :** Image du diffractomètre Siemens D8 Advanced. [13]

### III-2-1-2- Spectre de diffraction de la poudre de CdSe

Le spectre de diffraction de rayons X de la poudre de CdSe, obtenue par broyage mécanique pendant plusieurs heures, qui utilisée pour le dopage des matrices monocristallines KCl et KDP(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) la Figure III.4. Ce spectre présente des pics intenses situés à  $2\theta = 24.04^\circ, 25.54^\circ, 27.31^\circ, 35.16^\circ, 42.02^\circ, 45.82^\circ, 49.87^\circ$ . Par comparaison avec les données de la fiche ASTM de CdSe (Tableau III.1 : La Fiche ICDD n° 08-0459 du CdSe), ces pics correspondent respectivement aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112). L'intensité et les angles de diffraction permettant de déduire que la poudre de CdSe utilisé pour le dopage est cristallisée dans le système hexagonal avec le groupe d'espace P63mc et les paramètres de maille :  $a=4.299 \text{ \AA}$  et  $c=7.010 \text{ \AA}$ .

La précision des pics témoigne la bonne qualité des cristaux. La largeur des pics de diffraction nous renseigne que les cristallites ont une faible taille.



**Figure III.4** : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre des QDs de CdSe.

08-0459	Quality: I	Cd Se												
CAS Number:		Cadmium Selenide												
Molecular Weight: 191.37		Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 7, 12 (1957)												
Volume[CD]: 112.20														
Dx: 5.665 Dm:														
S.G.: P63mc (186)														
Cell Parameters:														
a 4.299 b c 7.010														
α β γ														
SS/FOM: F30=36(0.021, 40)														
I/lor:														
Rad: CuKα1														
Lambda: 1.54056														
Filter: Ni														
d-sp:														
Mineral Name:														
Cadmoselite, syn														
2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l
23.901	100	1	0	0	71.904	14	1	0	5	101.71	10	2	1	5
25.354	70	0	0	2	72.292	6	2	1	2	102.08	6	3	1	2
27.080	75	1	0	1	76.726	10	3	0	0	109.26	6	3	1	3
35.107	35	1	0	2	78.166	<1	3	0	1	111.71	<1	4	0	0
41.968	85	1	1	0	79.430	18	2	1	3	113.21	<1	4	0	1
45.788	70	1	0	3	82.350	8	3	0	2	117.88	2	2	1	6
48.845	12	2	0	0	86.895	8	2	0	5	121.69	<1	2	0	7
49.669	50	1	1	2	87.451	2	1	0	6	123.09	<1	0	0	8
50.673	12	2	0	1	91.561	6	2	2	0	125.92	4	4	0	3
55.842	8	2	0	2	96.471	4	3	1	0	128.78	2	3	2	0
63.881	20	2	0	3	97.186	6	2	2	2	129.74	2	3	0	6
66.386	8	2	1	0	97.224	4	1	1	6	135.78	6	3	1	5
67.859	8	2	1	1	97.836	2	3	1	1					

Tableau III.1: Fiche ICDD n° 08-0459 du CdSe.

### III-2-1-3- Détermination de la taille des QDs CdSe

En appliquant la relation de Scherrer aux différents pics de diffraction équation (III.2), on a pu déterminer la taille moyenne des cristallites qui forment la poudre de CdSe [40]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \dots\dots\dots(III.2)$$

Où :

D : est la taille (diamètre) moyenne des cristallites.

λ : la longueur d'onde des Rayons X utilisés (λ=0.15402).

B : est la largeur du pic de diffraction à mi -hauteur (FWHM) exprimée en radians.

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

## Chapitre III : Résultats et discussions

Les résultats sont donnés dans le Tableau III.2 :

$2\theta(^{\circ})$	Plans de Diffraction (hkl)	B ( $^{\circ}$ ) largeur a mis hauteur (FWHM)	B (rad)	Taille moyenne D (nm)
<b>24.03</b>	(100)	0.33284	0.00580	24
<b>25.53</b>	(002)	0.50572	0.00882	16
<b>27.17</b>	(101)	0.52579	0.00917	16
<b>42.13</b>	(110)	0.49209	0.00858	17
<b>45.97</b>	(103)	0.56394	0.00984	15
<b>49.80</b>	(112)	0.91512	0.01597	10
<b>64.03</b>	(203)	0.57745	0.01007	16

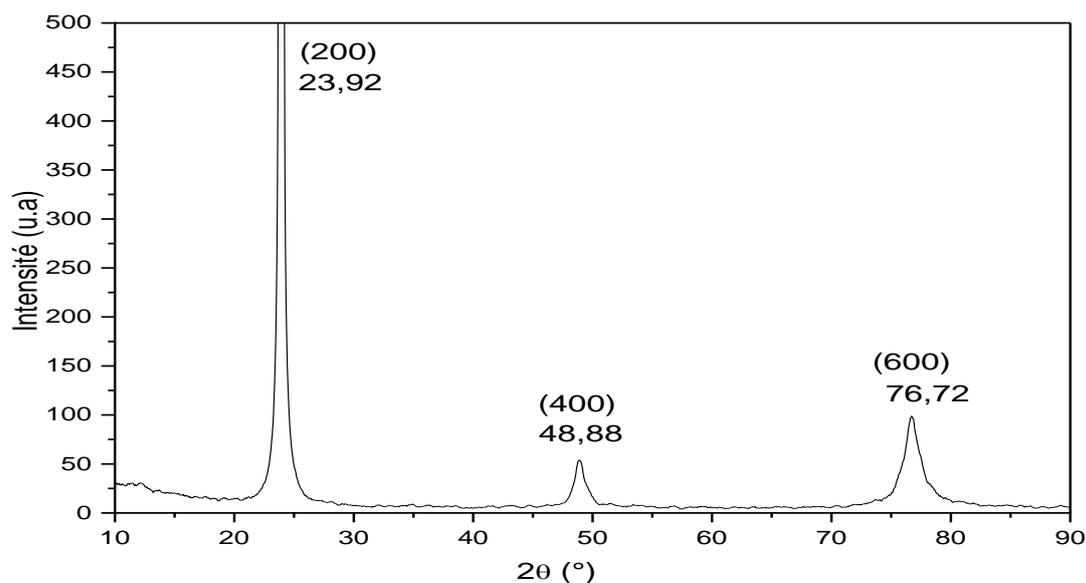
**Tableau III.2:** Valeurs des tailles des QDs de CdSe.

Ces résultats montrent que les cristallites qui constituent la poudre du semi-conducteur de dopage CdSe ont des tailles (diamètres) nanométriques sont comprises entre 10 nm et 24 nm.

### III-2-1-4- Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline pure de KDP

La Figure III.5 représente le diagramme de diffraction de rayons X d'une pastille monocristalline de KDP pure (la face exposée aux rayons X est parallèle au plan cristallographique (100) de KDP). Ce spectre présente trois pics situés à  $2\theta = 23.92^{\circ}$ ,  $48.88^{\circ}$  et  $76.72^{\circ}$  correspondants respectivement aux plans (200), (400) et (600) de la phase tétragonal du KDP. Ces pics sont des harmoniques celui qui témoignent notre pastille de KDP a conservé son caractère monocristallin.

La diminution de l'intensité des pics harmoniques est absolument causée par les défauts de structure générés lors de l'élaboration des monocristaux de KDP.



**Figure III.5:** Spectre de diffraction des RX sur la face (100) d'une pastille monocristalline de KDP.

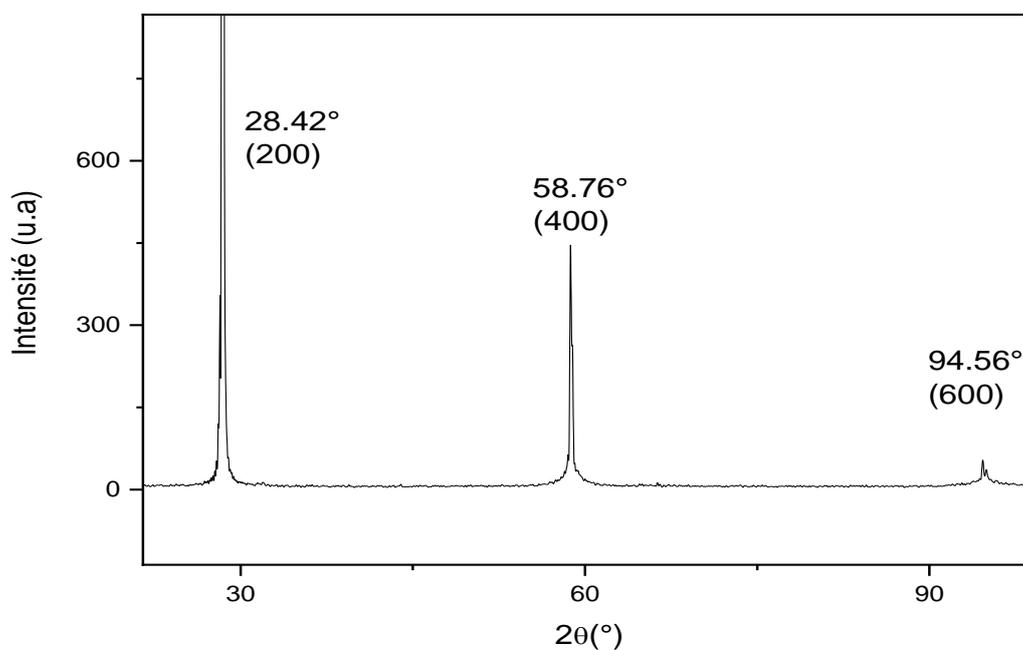
<p>35-0807      Quality: -                  CAS Number: 7778-77-0                  Molecular Weight: 136.09                  Volume[CD]: 387.42                  Dx: 2.333    Dm:                  S.G.: 142d (122)                  Cell Parameters:                  a 7.453    b            c 6.974                  α            β            γ                  SS/FOM: F30=96(.0097, 32)                  I/Cor:                  Rad: CuKα1                  Lambda: 1.5405981                  Filter: Graph                  d-sp: diffractometer                  Mineral Name:                  Archenite, syn</p>	<p style="text-align: center;">K H2 P O4                  Potassium Hydrogen Phosphate                  Ref: Natl. Bur. Stand. [U.S.] Monogr. 25, 21, 101 (1985)</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <thead> <tr> <th>2θ</th> <th>int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>17.422</td><td>14</td><td>1</td><td>0</td><td>1</td><td>61.628</td><td>&lt;1</td><td>4</td><td>2</td><td>2</td><td>83.557</td><td>&lt;1</td><td>3</td><td>2</td><td>5</td></tr> <tr><td>23.874</td><td>100</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td><td>63.620</td><td>2</td><td>5</td><td>1</td><td>0</td><td>85.485</td><td>2</td><td>1</td><td>1</td><td>6</td></tr> <tr><td>29.674</td><td>14</td><td>2</td><td>1</td><td>1</td><td>63.791</td><td>3</td><td>4</td><td>3</td><td>1</td><td>86.892</td><td>1</td><td>5</td><td>1</td><td>4</td></tr> <tr><td>30.721</td><td>83</td><td>1</td><td>1</td><td>2</td><td>63.972</td><td>7</td><td>2</td><td>2</td><td>4</td><td>89.175</td><td>&lt;1</td><td>6</td><td>3</td><td>1</td></tr> <tr><td>33.995</td><td>23</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td><td>65.354</td><td>&lt;1</td><td>4</td><td>1</td><td>3</td><td>94.222</td><td>1</td><td>4</td><td>4</td><td>4</td></tr> <tr><td>35.214</td><td>8</td><td>2</td><td>0</td><td>2</td><td>66.689</td><td>1</td><td>3</td><td>1</td><td>4</td><td>95.275</td><td>4</td><td>3</td><td>1</td><td>6</td></tr> <tr><td>38.143</td><td>5</td><td>3</td><td>1</td><td>0</td><td>68.385</td><td>2</td><td>1</td><td>0</td><td>5</td><td>96.358</td><td>2</td><td>6</td><td>4</td><td>0</td></tr> <tr><td>38.439</td><td>15</td><td>3</td><td>0</td><td>1</td><td>69.128</td><td>&lt;1</td><td>5</td><td>2</td><td>1</td><td>99.157</td><td>4</td><td>6</td><td>0</td><td>4</td></tr> <tr><td>40.636</td><td>5</td><td>1</td><td>0</td><td>3</td><td>69.700</td><td>7</td><td>5</td><td>1</td><td>2</td><td>99.536</td><td>7</td><td>7</td><td>1</td><td>2</td></tr> <tr><td>45.739</td><td>14</td><td>3</td><td>2</td><td>1</td><td>71.548</td><td>3</td><td>4</td><td>4</td><td>0</td><td>100.44</td><td>&lt;1</td><td>6</td><td>3</td><td>3</td></tr> <tr><td>46.454</td><td>51</td><td>3</td><td>1</td><td>2</td><td>73.544</td><td>1</td><td>2</td><td>1</td><td>5</td><td>102.04</td><td>&lt;1</td><td>6</td><td>4</td><td>2</td></tr> <tr><td>47.664</td><td>4</td><td>2</td><td>1</td><td>3</td><td>74.137</td><td>2</td><td>5</td><td>3</td><td>0</td><td>104.15</td><td>2</td><td>6</td><td>2</td><td>4</td></tr> <tr><td>48.845</td><td>2</td><td>4</td><td>0</td><td>0</td><td>74.449</td><td>9</td><td>4</td><td>0</td><td>4</td><td>105.23</td><td>1</td><td>3</td><td>3</td><td>6</td></tr> <tr><td>52.237</td><td>1</td><td>4</td><td>1</td><td>1</td><td>75.756</td><td>1</td><td>4</td><td>3</td><td>3</td><td>109.68</td><td>2</td><td>7</td><td>3</td><td>2</td></tr> <tr><td>53.954</td><td>1</td><td>3</td><td>0</td><td>3</td><td>76.655</td><td>2</td><td>6</td><td>0</td><td>0</td><td>111.54</td><td>1</td><td>8</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>55.041</td><td>10</td><td>4</td><td>2</td><td>0</td><td>79.493</td><td>6</td><td>4</td><td>2</td><td>4</td><td>115.70</td><td>2</td><td>5</td><td>1</td><td>6</td></tr> <tr><td>58.377</td><td>8</td><td>2</td><td>0</td><td>4</td><td>79.855</td><td>8</td><td>5</td><td>3</td><td>2</td><td>116.91</td><td>2</td><td>8</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>58.821</td><td>9</td><td>3</td><td>3</td><td>2</td><td>81.648</td><td>5</td><td>6</td><td>2</td><td>0</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>59.816</td><td>5</td><td>3</td><td>2</td><td>3</td><td>82.329</td><td>1</td><td>6</td><td>0</td><td>2</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> </tbody> </table>	2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l	17.422	14	1	0	1	61.628	<1	4	2	2	83.557	<1	3	2	5	23.874	100	2	0	0	63.620	2	5	1	0	85.485	2	1	1	6	29.674	14	2	1	1	63.791	3	4	3	1	86.892	1	5	1	4	30.721	83	1	1	2	63.972	7	2	2	4	89.175	<1	6	3	1	33.995	23	2	2	0	65.354	<1	4	1	3	94.222	1	4	4	4	35.214	8	2	0	2	66.689	1	3	1	4	95.275	4	3	1	6	38.143	5	3	1	0	68.385	2	1	0	5	96.358	2	6	4	0	38.439	15	3	0	1	69.128	<1	5	2	1	99.157	4	6	0	4	40.636	5	1	0	3	69.700	7	5	1	2	99.536	7	7	1	2	45.739	14	3	2	1	71.548	3	4	4	0	100.44	<1	6	3	3	46.454	51	3	1	2	73.544	1	2	1	5	102.04	<1	6	4	2	47.664	4	2	1	3	74.137	2	5	3	0	104.15	2	6	2	4	48.845	2	4	0	0	74.449	9	4	0	4	105.23	1	3	3	6	52.237	1	4	1	1	75.756	1	4	3	3	109.68	2	7	3	2	53.954	1	3	0	3	76.655	2	6	0	0	111.54	1	8	0	0	55.041	10	4	2	0	79.493	6	4	2	4	115.70	2	5	1	6	58.377	8	2	0	4	79.855	8	5	3	2	116.91	2	8	2	0	58.821	9	3	3	2	81.648	5	6	2	0						59.816	5	3	2	3	82.329	1	6	0	2					
2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l																																																																																																																																																																																																																																																																																															
17.422	14	1	0	1	61.628	<1	4	2	2	83.557	<1	3	2	5																																																																																																																																																																																																																																																																																															
23.874	100	2	0	0	63.620	2	5	1	0	85.485	2	1	1	6																																																																																																																																																																																																																																																																																															
29.674	14	2	1	1	63.791	3	4	3	1	86.892	1	5	1	4																																																																																																																																																																																																																																																																																															
30.721	83	1	1	2	63.972	7	2	2	4	89.175	<1	6	3	1																																																																																																																																																																																																																																																																																															
33.995	23	2	2	0	65.354	<1	4	1	3	94.222	1	4	4	4																																																																																																																																																																																																																																																																																															
35.214	8	2	0	2	66.689	1	3	1	4	95.275	4	3	1	6																																																																																																																																																																																																																																																																																															
38.143	5	3	1	0	68.385	2	1	0	5	96.358	2	6	4	0																																																																																																																																																																																																																																																																																															
38.439	15	3	0	1	69.128	<1	5	2	1	99.157	4	6	0	4																																																																																																																																																																																																																																																																																															
40.636	5	1	0	3	69.700	7	5	1	2	99.536	7	7	1	2																																																																																																																																																																																																																																																																																															
45.739	14	3	2	1	71.548	3	4	4	0	100.44	<1	6	3	3																																																																																																																																																																																																																																																																																															
46.454	51	3	1	2	73.544	1	2	1	5	102.04	<1	6	4	2																																																																																																																																																																																																																																																																																															
47.664	4	2	1	3	74.137	2	5	3	0	104.15	2	6	2	4																																																																																																																																																																																																																																																																																															
48.845	2	4	0	0	74.449	9	4	0	4	105.23	1	3	3	6																																																																																																																																																																																																																																																																																															
52.237	1	4	1	1	75.756	1	4	3	3	109.68	2	7	3	2																																																																																																																																																																																																																																																																																															
53.954	1	3	0	3	76.655	2	6	0	0	111.54	1	8	0	0																																																																																																																																																																																																																																																																																															
55.041	10	4	2	0	79.493	6	4	2	4	115.70	2	5	1	6																																																																																																																																																																																																																																																																																															
58.377	8	2	0	4	79.855	8	5	3	2	116.91	2	8	2	0																																																																																																																																																																																																																																																																																															
58.821	9	3	3	2	81.648	5	6	2	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
59.816	5	3	2	3	82.329	1	6	0	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																				

**Tableau III.3:** Fiche ICDD n° 35-0807 du KDP.

### III-2-1-5- Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline pure de KCl

La Figure III.6 représente le diagramme de diffraction de rayons X d'une pastille monocristalline pure de KCl dont les faces sont parallèles au plan (100). On peut distinguer sur ce spectre il y'a trois pics dont les positions sont à  $2\theta = 28.42^\circ$ ,  $58.76^\circ$  et  $94.56^\circ$ . Ces pics correspondent respectivement aux plans (200), (400) et (600) du monocristal de KCl. Ces positions angulaires sont très identiques à celles reportées sur la fiche PDF2 (JCPDS-ICDD 1997: Joint Committee of Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data) le Tableau III .4 .

Les pics de diffraction du spectre obtenu sont des harmoniques et confirment le caractère monocristallin de la pastille de KCl.



**Figure III.6:** Spectre de diffraction des RX sur la face (100) d'une pastille monocristalline pure de KCl.

<p>41-1476      Quality: *</p> <p>CAS Number:</p> <p>Molecular Weight: 74.55</p> <p>Volume[CD]: 249.06</p> <p>Dx: 1.988      Dm: 1.990</p> <p>S.G.: Fm3m (225)</p> <p>Cell Parameters:</p> <p>a 6.291      b      c</p> <p>α      β      γ</p> <p>SS/FOM: F15=88(.0086, 20)</p> <p>I/Icor:</p> <p>Rad: CuKα1</p> <p>Lambda: 1.54056</p> <p>Filter: Graph</p> <p>d-sp: diffractometer</p> <p>Mineral Name:</p> <p>Sylvite, syn</p>	<p>K Cl</p> <p>Potassium Chloride</p> <p>Ref: Welton, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid, [1989]</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;">2θ</th> <th style="text-align: left;">int-f</th> <th style="text-align: left;">h</th> <th style="text-align: left;">k</th> <th style="text-align: left;">l</th> <th style="text-align: left;">2θ</th> <th style="text-align: left;">int-f</th> <th style="text-align: left;">h</th> <th style="text-align: left;">k</th> <th style="text-align: left;">l</th> <th style="text-align: left;">2θ</th> <th style="text-align: left;">int-f</th> <th style="text-align: left;">h</th> <th style="text-align: left;">k</th> <th style="text-align: left;">l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>24.482</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>58.640</td> <td>5</td> <td>4</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>101.48</td> <td>2</td> <td>6</td> <td>2</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>28.345</td> <td>100</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>66.381</td> <td>9</td> <td>4</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>108.60</td> <td>1</td> <td>6</td> <td>2</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>40.507</td> <td>37</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>73.733</td> <td>5</td> <td>4</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>116.04</td> <td>&lt;1</td> <td>4</td> <td>4</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>47.909</td> <td>&lt;1</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>87.678</td> <td>1</td> <td>4</td> <td>4</td> <td>0</td> <td>123.97</td> <td>1</td> <td>6</td> <td>4</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>50.169</td> <td>10</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>94.555</td> <td>2</td> <td>6</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>132.73</td> <td>1</td> <td>6</td> <td>4</td> <td>2</td> </tr> </tbody> </table>	2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l	24.482	1	1	1	1	58.640	5	4	0	0	101.48	2	6	2	0	28.345	100	2	0	0	66.381	9	4	2	0	108.60	1	6	2	2	40.507	37	2	2	0	73.733	5	4	2	2	116.04	<1	4	4	4	47.909	<1	3	1	1	87.678	1	4	4	0	123.97	1	6	4	0	50.169	10	2	2	2	94.555	2	6	0	0	132.73	1	6	4	2
2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l																																																																													
24.482	1	1	1	1	58.640	5	4	0	0	101.48	2	6	2	0																																																																													
28.345	100	2	0	0	66.381	9	4	2	0	108.60	1	6	2	2																																																																													
40.507	37	2	2	0	73.733	5	4	2	2	116.04	<1	4	4	4																																																																													
47.909	<1	3	1	1	87.678	1	4	4	0	123.97	1	6	4	0																																																																													
50.169	10	2	2	2	94.555	2	6	0	0	132.73	1	6	4	2																																																																													

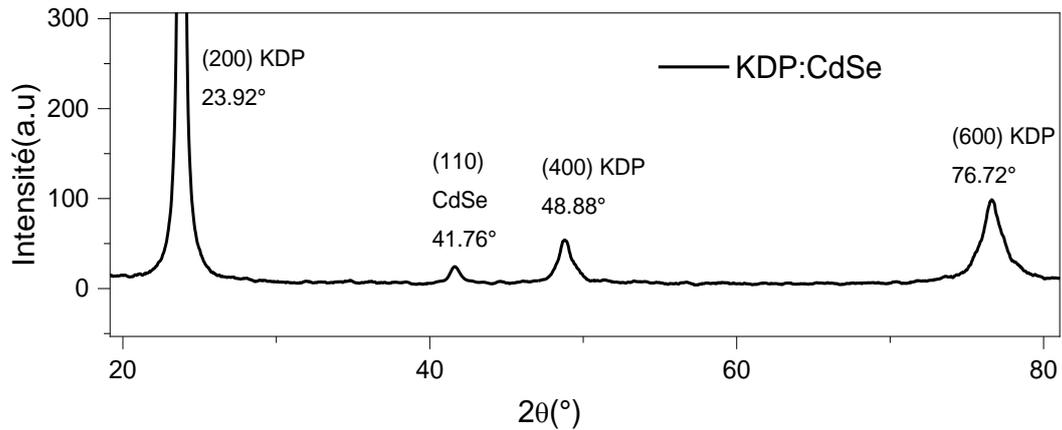
**Tableau III.4:** Fiche ICDD n° 41-1476 du KCl.

### III-2-1-6- Spectre de diffraction des rayons X obtenu à partir d'une pastille monocristalline de KDP dopé par les QDs CdSe

Le diagramme de diffraction de rayons X obtenu à partir d'une matrice monocristalline KDP dopé par les (QDs) CdSe est représenté sur la Figure III.7.

On peut distinguer sur ce spectre trois pics situés à  $2\theta=23.92^\circ$ ,  $2\theta=48.88^\circ$ ,  $2\theta=76.72^\circ$  spécifiques aux familles des plans (200), (400), et (600) du KDP et un seul pic relativement faible à  $2\theta=41.76^\circ$ , spécifique au plan (110) du CdSe (type wurtzite). Ce résultat permet de déduire l'incorporation des (QDs) CdSe dans la matrice cristalline de KDP et de plus ce dernier conserve son état monocristallin.

On remarque aussi un décalage dans les positions des pics de diffraction par rapport à celles rapportées dans la fiche ICDD n° 08-0459 du CdSe le Tableau III.1. Ce décalage est dû à la contraction de la maille, induite par la réduction de la taille des cristallites de CdSe.

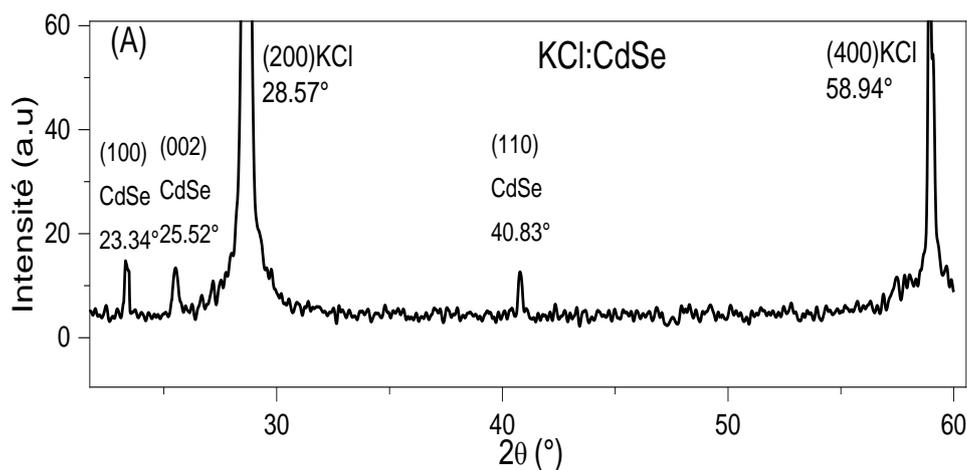


**Figure III.7 :** Spectre de diffraction des rayons X de KDP dopé par les QDs CdSe.

### III-2-1-7- Spectre de diffraction des rayons X obtenu à partir d'une pastille monocristalline de KCl dopé par les QDs CdSe

Le diagramme de diffraction de rayons X obtenu à partir d'une matrice monocristalline dopé par les QDs CdSe est représenté sur la Figure III.8.

On observe deux pics harmoniques qui sont attribués aux plans (200) et (400) de la matrice KCl situés à  $2\theta=28.57^\circ$ , et  $2\theta=58.94^\circ$ , en plus de ces deux pics on constate aussi l'existence de trois pics à  $2\theta = 23,34^\circ$ ,  $25,52^\circ$  et  $40,83^\circ$ , spécifiques respectivement aux plans (100), (002) et (110) de la phase hexagonale du CdSe (type wurtzite). Ce résultat permet de déduire l'incorporation des (QDs) CdSe dans la matrice cristalline de KCl et de plus ce dernier conserve son état monocristallin.



**Figure III.8** : Spectre de diffraction des rayons X de KCl dopé par les QDs CdSe.

### III-2-1-8- La taille des QDs de CdSe dans les deux matrices KDP et KCl

Les deux tableaux suivants regroupent l'ensemble des valeurs des tailles moyennes des QDs CdSe incorporés dans les matrices monocristallines de KDP et KCl calculées par la relation Scherrer :

2θ(°)	Plans de Diffraction (hkl)	B (°) largeur a mis hauteur(FWHM)	B (rad)	Taille moyenne D (nm)
41.65	110	0.75768	0.01322	11

**Tableau III.5** : Taille moyenne des QDs CdSe dispersées dans la matrice KDP.

2θ(°)	Plans de Diffraction (hkl)	B (°) largeur a mis hauteur (FWHM)	B (rad)	Taille moyenne D (nm)
23.43	100	0.22053	0.00384	37
25.52	002	0.28095	0.00490	29
40.83	110	0.19069	0.00332	45

**Tableau III.6** : Taille moyenne des QDs CdSe dispersées dans la matrice KCl.

Donc ces résultats prouvent que les QDs de CdSe incorporés dans les matrices KCl et KDP ont des tailles nanométriques, et ont des orientations préférentielles dans les deux matrices.

### III-3- Méthodes de caractérisation optique

#### III-3-1- Spectroscopie Ultraviolet-Visible

Lorsqu'un composé est soumis à des radiations lumineuses dans la région UV-Visible dont la longueur d'onde est comprise dans l'intervalle 200-400 nm (domaine des ultraviolets) et dans l'intervalle 400-800 nm (domaine de la lumière visible), le composé peut absorber une quantité spécifique d'énergie lumineuse. On dit dans ce cas que la molécule a subi une excitation électronique, parce que certains électrons de la molécule sont projetés de leur état fondamental à un état excité d'un niveau d'énergie plus élevé. Pour un composé donné, l'énergie nécessaire pour l'excitation électronique doit correspondre à la différence d'énergie entre l'énergie de l'état fondamental et l'énergie de l'état excité. Pour les matériaux semi-conducteurs, cette énergie doit être supérieure ou égale à l'énergie du gap (bande interdite) du semi-conducteur.

Un semi-conducteur massif a une configuration électronique en bandes, c'est-à-dire que les électrons sont répartis selon la bande de valence et la bande de conduction. En revanche, les nano cristaux semi-conducteurs montrent une estimation des niveaux d'énergie qui conduit à une expansion de la bande interdite. Par conséquent, le spectre d'absorption optique est constitué d'un ensemble de pics et de bandes d'absorption spécifiques au matériau étudié.

Pour chaque longueur d'onde, l'absorbance est mesurée et les données collectées sont utilisées pour tracer les variations de l'absorbance (sur l'axe y) par rapport à la longueur d'onde (sur l'axe x). Le graphe ainsi obtenu forme un spectre UV-visible.

L'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert [28].

$$A = Lc\varepsilon \dots \dots \dots (III.3)$$

Où :

L : est la longueur du trajet parcouru par le rayonnement dans la solution (cm).

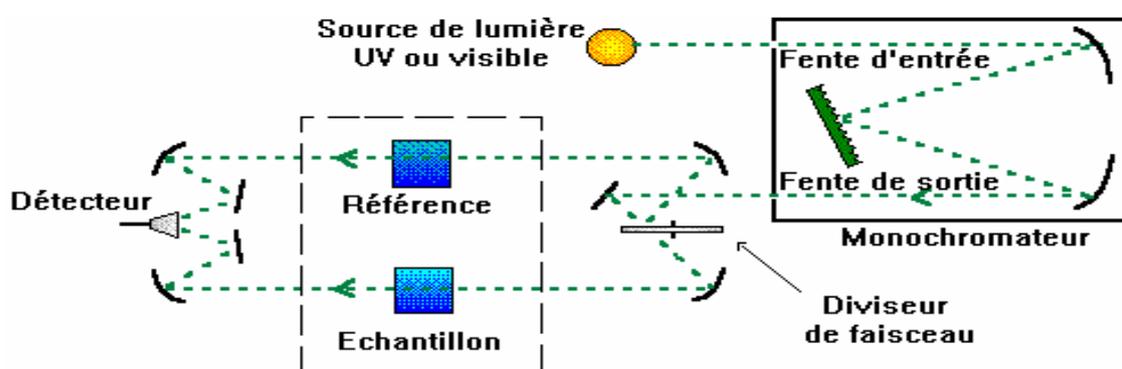
C : est la concentration de l'espèce chimique dissoute responsable de l'absorption du rayonnement (mol/l).

$\varepsilon$  : Le coefficient d'absorption ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ).

### III-3-1-1- Principe

Le spectrophotomètre contient une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme des longueurs d'ondes UV-Visible, et les cinq éléments de base qui le composent sont présentés dans la Figure III.9 :

- 1- Une lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 400 nm (ultraviolet).
- 2- Une lampe au tungstène qui permet de sélectionner les ondes de 400 à 800 nm (visible).
- 3- Un monochromateur, permet de sélectionner les longueurs d'onde, Il se compose de lentilles convergentes et d'un réseau de diffraction.
- 4- Une chambre noire qui contient l'échantillon à caractériser et la référence.
- 5- Un détecteur permet de comparer l'intensité à la sortie de l'échantillon par rapport à celle de l'émission.



**Figure III.9** : Schéma présentant le principe d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau. [28]

Pour les nos échantillons, les mesures d'absorption optique ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre du type SHIMADZU UV3101 PC à double faisceau dont la gamme spectrale s'étend de 190 nm (U-V) à 3200 nm (proche IR) la Figure III.10.

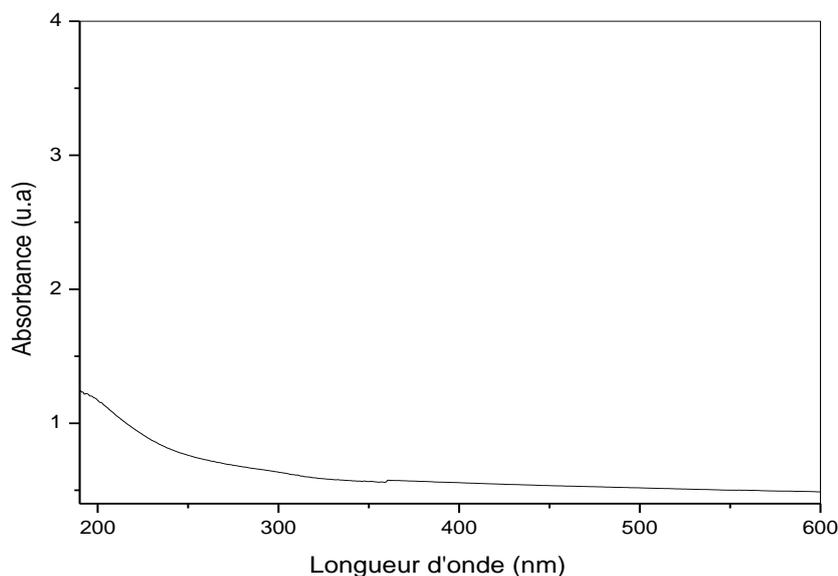


**Figure III.10** : Photographie du spectrophotomètre UV-Visible.

### **III-3-1-2- Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP pure**

La Figure III.11 représente le spectre d'absorption optique, en longueur d'onde, d'une pastille monocristalline de KDP pure.

On observe sur ce spectre l'absence de processus d'absorption lorsque la longueur d'onde est plus grande que 400 nm. La matrice est donc transparente dans la gamme du visible. On remarque aussi une légère augmentation de l'absorption vers les courtes longueurs d'onde qui est probablement due aux défauts présents dans le dihydrogénophosphate de potassium. Ces défauts peuvent être des sites vacants d'hydrogène ou bien des divers défauts de structure cristalline. Ce même résultat a été déjà observé par N.Garces et al [41].



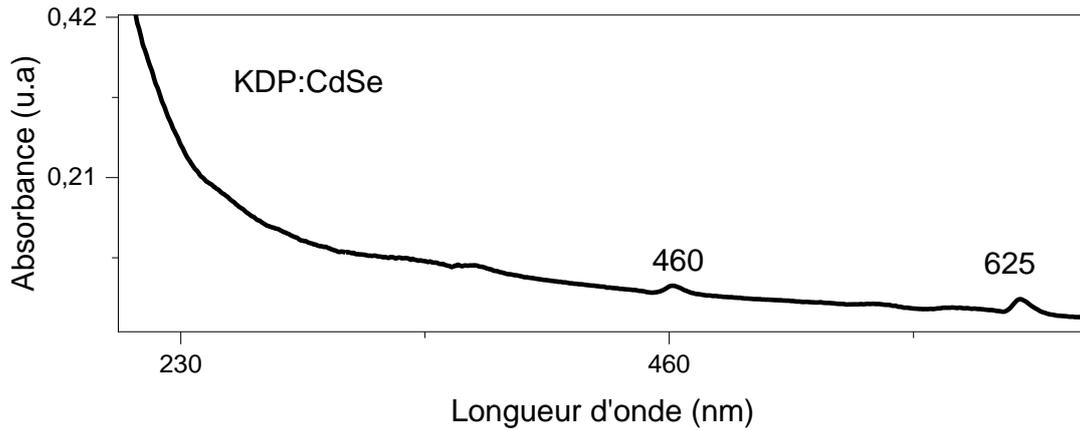
**Figure III.11** : Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP pure.

### III-3-1-3- Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les QDs CdSe

La Figure III.12 représente le spectre d'absorption optique, en longueur d'onde, d'une pastille monocristalline de KDP dans lequel sont dispersées les QDs de (CdSe).

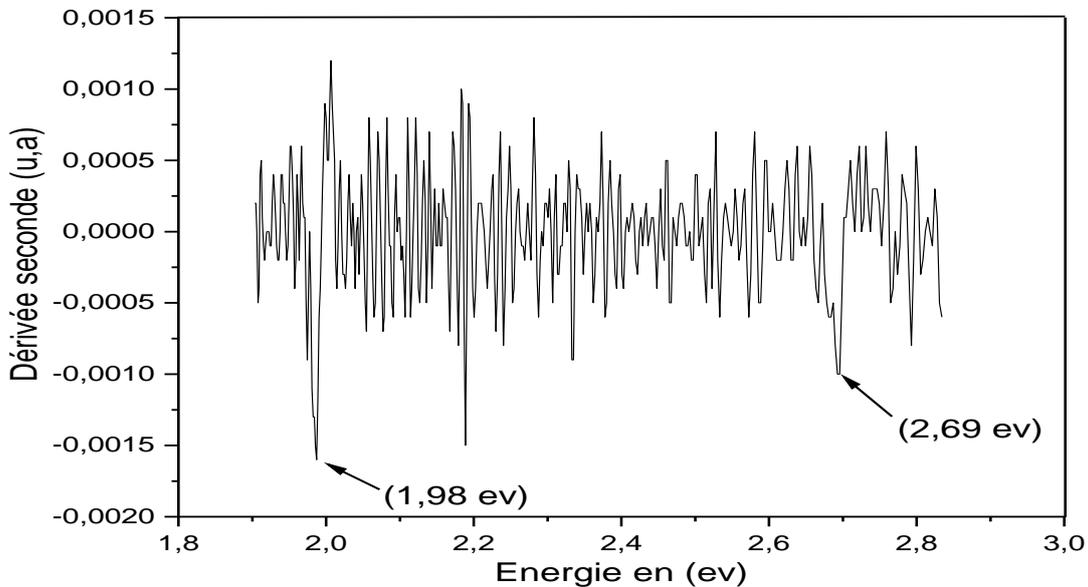
À partir de ce spectre, il est facile d'extraire que la matrice hôte de KDP est transparente dans la gamme UV-Visible. De plus, cette figure montre qu'il existe deux bandes. La première bande d'absorption à une faible intensité, au voisinage de 625 nm (1.98 eV) et la deuxième bande d'absorption qui se trouve au voisinage de 460 nm (2.70 eV) est relativement plus intense.

La première bande à 625 nm a été observée par Suganthi et al [42], peut être produit par la transition bande à bande des QDs de CdSe. La deuxième bande située à 460 nm a été aussi trouvée par Frédéric [43]. Cela est dû à la transition excitonique des QDs de CdSe. Ces nouvelles bandes résultent lors de l'incorporation des (QDs) CdSe dans la matrice cristalline de KDP.



**Figure III.12:** Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les QDs CdSe.

Le gap optique des QDs de CdSe dispersées dans la matrice monocristalline de KDP a été estimé par la méthode de la seconde dérivée la Figure III.13 qui a donné 1.98 eV. Cette valeur est supérieure à celle du cristal massif de CdSe ( $E_g = 1,76\text{eV}$ ) avec une différence de 0,22 eV entre eux. Ce décalage est dû à l'effet de confinement quantique qui apparaît lorsque la taille des cristallites de CdSe est de l'ordre du nanomètre.



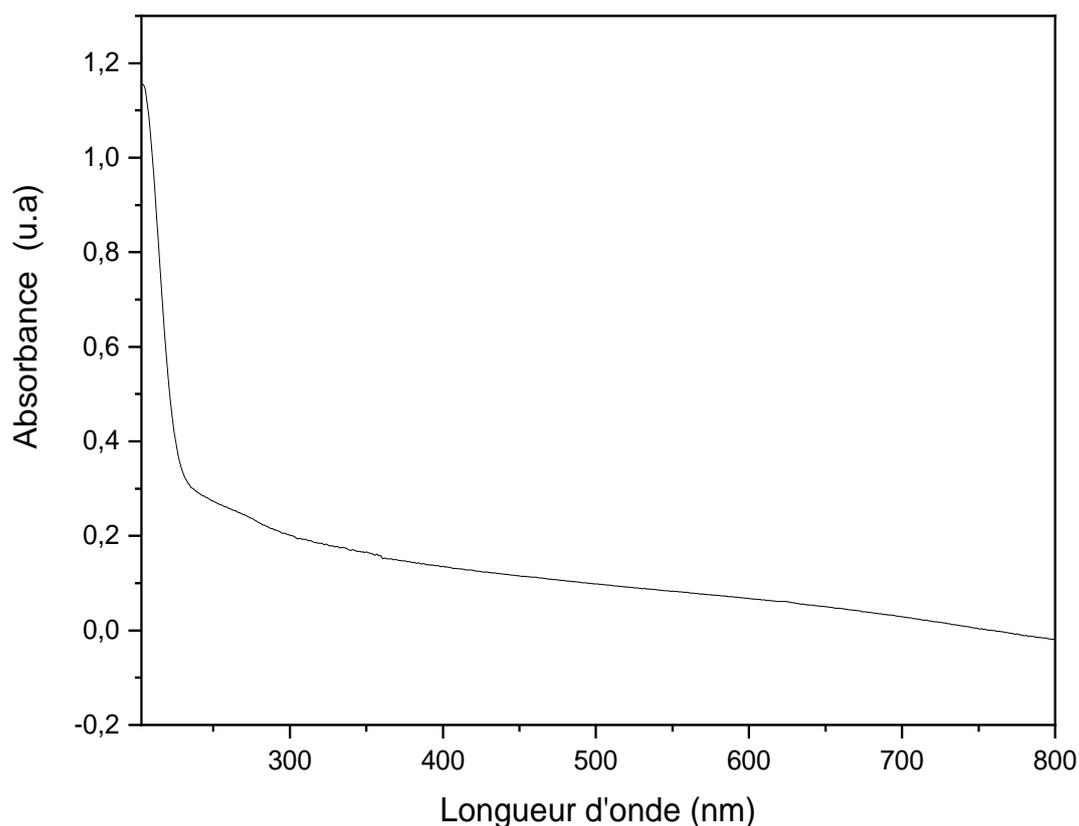
**Figure III.13 :** Gap optique des QDs CdSe incluses dans la matrice du KDP.

### III-3-1-4- Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl pure

La Figure III.14 représente le spectre d'absorption optique, en longueur d'onde, d'une pastille monocristalline de KCl pure. On remarque sur ce spectre il y'a aucune bande d'absorption dans l'intervalle de 380-800nm, ce qui permet de déduire que la matrice KCl est pratiquement transparente dans la gamme visible et proche ultraviolet.

On constate une légère bande d'absorption entre 225nm et 380nm, est probablement dû à la présence de certains défauts de structure et d'impuretés dans la matrice KCl.

On observe en dessous de 225nm (domaine ultraviolet), une absorption très importante qui fait apparaître un seuil d'absorption abrupte.

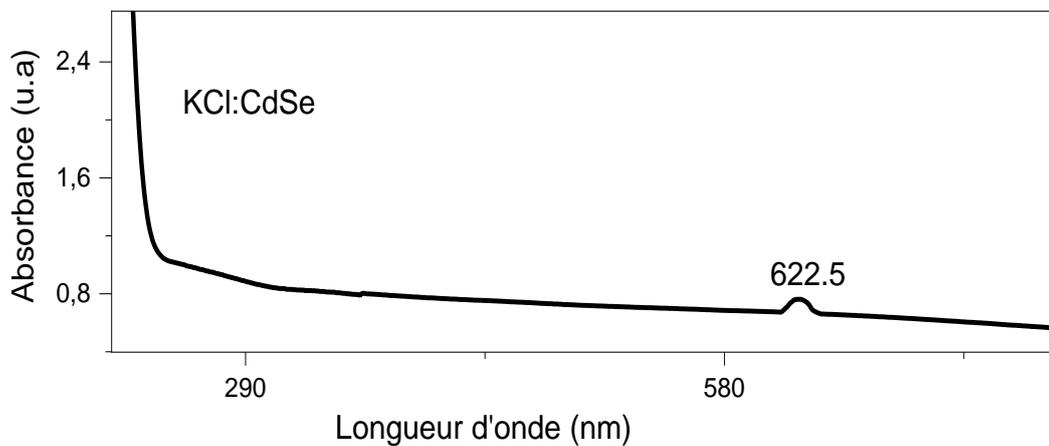


**Figure III.14:** Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl pure.

### III-3-1-5- Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl dopée par les QDs CdSe

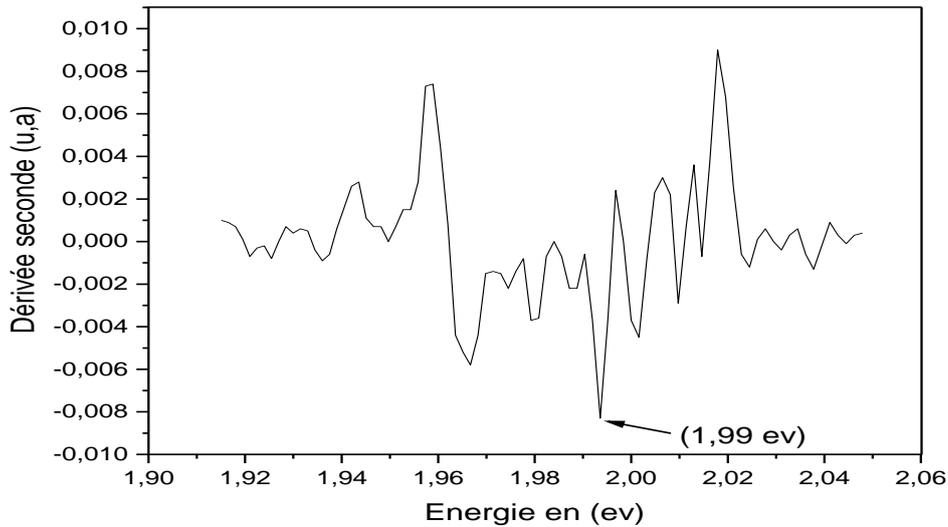
Le spectre de la Figure III.15 montre les bandes d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl dopée par les QDs de CdSe.

On peut distinguer sur ce spectre la présence d'une bande d'absorption remarquable située à 622,5 nm (1.99eV) qui est causée par la transition bande à bande dans les QDs CdSe. L'apparition du bord d'absorption sur ce spectre témoigne de l'incorporation des QDs de CdSe dans la matrice cristalline de KCl. [44]



**Figure III.15:** Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl dopée Par les QDs CdSe.

Le gap optique a été estimé par la méthode de la seconde dérivée la Figure III.16 d'où on a trouvé 1.99 eV avec un décalage de 0.23eV par rapport au gap du CdSe massif (1.76eV) [44]. Ce décalage représente l'augmentation de l'énergie du gap par rapport au cristal massif (CdSe = 1,76eV). Cette augmentation est due aux QDs de CdSe qui ont induit un phénomène de confinement quantique.



**Figure III.16:** gap optique des QDs CdSe incluses dans la matrice du KCl.

### III-3-1-6- Estimation de la taille QDs CdSe dispersées dans les matrices $\text{KH}_2\text{PO}_4$ et KCl

Peut estimer la taille des QDs CdSe incorporés dans les matrices KDP et KCl en utilisant l'équation (III.5) qui lie l'énergie du gap et la taille des cristaux dans le modèle de la masse effective :

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} \dots\dots\dots(\text{III.5})$$

➤ **Pour le semi-conducteur CdSe**

Où :

R : est le rayon moyen des cristallites de CdSe, supposées sphériques.

E(R) : est l'énergie de gap.

$E_g$  : est la largeur de la bande interdite du CdSe à l'état massif (1.76eV);

$\mu$  : est la masse réduite de l'exciton, pour le CdSe  $m_e^* = 0.13 m_0$ ,  $m_h^* = 0.45m_0$

$\epsilon$  : est la constante diélectrique du CdSe,  $\epsilon = 10$  [45]. La relation devient alors :

$$E = E_g^{Massif} + \frac{23.36}{R^2} - \frac{1.8}{R} \dots\dots\dots(\text{III.6})$$

### ▪ Dans la matrice KDP

La première transition est à  $E = 1.98$  eV. En remplaçant  $E$  par cette valeur, on trouve un rayon des QDs de CdSe  $R = 6.7$  nm.

### ▪ Dans la matrice KCl

La première transition est à  $E = 1.99$  eV. En remplaçant  $E$  par cette valeur, on trouve un rayon des QDs de CdSe  $R = 6.9$  nm.

### Remarque

On trouve un rayon estimé entre 6.7 et 6.9 nm pour les QDs de CdSe dans les deux matrices de KDP et de KCl respectivement. Cette valeur de la taille moyenne est proche de celle du rayon de Bohr du cristal massif de CdSe = 5.3 nm ; on peut donc conclure que les QDs incorporées dans les matrices cristallines de KDP et de KCl ont une taille nanométrique. Enfin, nous pouvons conclure que nous avons un régime de confinement intermédiaire.

### III-3-2- Photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence (PL) permet de caractériser surtout les matériaux semi-conducteurs et les isolants. C'est une technique non destructive, et en particulier elle s'utilise pour étudier la distribution d'énergie des photons émis par un ensemble de nano cristaux dispersés dans les matrices. La position du spectre de photoluminescence maximum nous indique la valeur énergétique moyenne des excitons présents dans les nanocristaux.

#### III-3-2-1- Principe

Le principe de la photoluminescence est : les électrons du milieu étudié sont excités à l'aide d'un rayonnement (monochromatique), après l'excitation l'électron revient à son état initial en émettant un photon dont l'énergie représentant la différence entre les énergies de l'état excité et de l'état initial, ce processus crée une luminosité lumineuse. Enfin, la lumière émise est détectée par un puissant système de détection, car en pratique, l'intensité émise des solides est souvent très faible, il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation. Habituellement il existe deux types de photoémission:

- ✓ Émission excitonique, de sorte que les signaux de photoluminescence proviennent de la recombinaison des excitons (pairs électron-trou).

- ✓ Emission par pièges (défauts), les excitons associés à des défauts contiennent une énergie d'émission faible. Cette énergie est causée par des transitions radiatives entre des sites de pièges situés à des niveaux d'énergie plus ou moins profonds internes à la bande de conduction pour les électrons et à l'intérieur de la bande de valence pour les trous. Ces états d'énergies sont activés lors de l'excitation par des énergies au-dessus du seuil d'absorption [46].

La caractérisation par photoluminescence des échantillons élaborés est effectuée à l'aide d'un spectromètre de luminescence sous une longueur d'onde d'excitation  $\lambda_{\text{exc}} = 313 \text{ nm}$ . L'expérience a été menée à température ambiante. La Figure III.17 suivant représente le Spectromètre de photoluminescence utilisé pour les mesures de la photoluminescence.



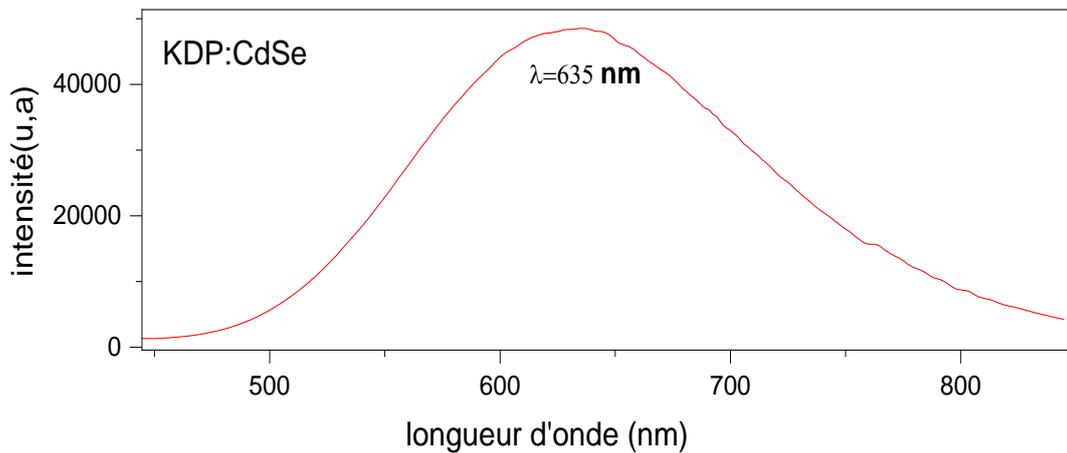
**Figure III.17** : Spectromètre de photoluminescence Perkin Elmer LS 55.

La source lumineuse est une lampe à Xénon de puissance 150 W. Le faisceau lumineux émis par la lampe est focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur d'excitation dont le rôle est de sélectionner la longueur d'onde d'excitation de l'échantillon. Le faisceau sortant divise par une lame semi-transparente (Diviseur faisceau) dont une partie réfléchive se dirige vers un détecteur de contrôle (photodiode de référence) et l'autre partie interagit avec l'échantillon. Le rayonnement de luminescence émis par ce dernier est dirigé vers le monochromateur d'émission et l'intensité correspondante est mesuré par le photomultiplicateur.

### III-3-2-2- Spectre de photoluminescence d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les QDs de CdSe

La Figure III.18 représente le spectre de la photoluminescence d'une pastille monocristalline de KDP dopé par les QDs de CdSe en fonction de la longueur d'onde.

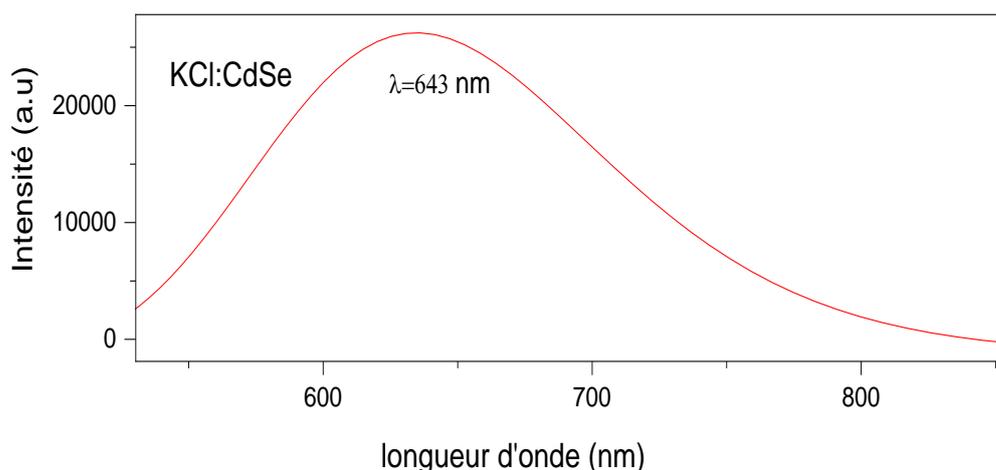
Le spectre d'émission de la PL montre l'existence d'une bande d'émission assez intense centrée autour de  $\lambda = 635\text{nm}$  au voisinage du gap optique des QDs de CdSe. Phénomène de luminescence obtenue est dû à la transition bande à bande dans les QDs de CdSe. Ces résultats montrent qu'il y a un décalage du signal de luminescence vers des énergies plus faibles par rapport aux spectres d'absorption ce qui confirme le régime nanométrique de nos échantillons.



**Figure (III.18):** Spectre de la photoluminescence de KDP dopé par les QDs CdSe.

### III-3-2-3- Spectre de photoluminescence d'une pastille monocristalline de KCl dopée par les QDs de CdSe

Le spectre de la photoluminescence la Figure III.19 à température ambiante de la pastille monocristalline de KCl dopé par les QDs de CdSe montre l'existence d'une bande de luminescence assez intense, centrée autour de 643 nm, au voisinage du gap optique de CdSe mais avec un décalage vers les faibles énergies par rapport aux spectres d'absorption.



**Figure III.19:** Spectre de photoluminescence de KCl dopé par les QDs CdSe.

on remarque dans les deux spectre de photoluminescences de KDP : CdSe et KCl :CdSe il existe toujours une bande de luminescence décalée vers les faibles énergies. Aussi on distinguer que il y a une différence entre les deux matrices, cette différence du aux faible taille des QDs de CdSe dans la matrice KDP (qui sont démontré par la DRX).

### II-4- Conclusion

Dans ce chapitre on a présenté les techniques de caractérisation utilisées ; structurale (Diffraction des rayons X) et optique (Spectroscopie Ultraviolet Visible ; Photoluminescence), aussi la discussion des résultats.

Les résultats obtenus à partir des diagrammes de DRX pour les matrices KDP et KCl dopé par les QDs du semi-conducteur CdSe permet de dire que nous avons des QDs de CdSe n'ont pas le même comportement dans les deux matrices car ils n'ont pas la même orientation. Ils sont orientés suivant la direction cristallographique [110] pour le KDP et la direction [100] pour le KCl. Cette différence peut être attribuée à la technique d'élaboration. Dans la matrice KCl: CdSe on a utilisé la méthode CZ et cette technique nécessite une température élevée de l'ordre de 800°C pendant le processus de croissance cristalline, par contre dans la deuxième méthode de croissance a partir d'un solution aqueuse, la température de croissance cristalline est plus basse, ce qui signifie que pendant la croissance cristalline du monocristal de KCl: CdSe, les QDs de CdSe ont subi une forte agitation thermique et cette caractéristique

a un effet direct sur la possibilité d'orientation du matériau semi-conducteur de dopage (CdSe) dans le produit final KCl:CdSe [47]. Ces spectres ont également montré des pics de diffraction de faible intensité; cela reflète que les concentrations des QDs de CdSe sont faibles dans les matrices hôtes. Ces pics ont une largeur à mi-hauteur relativement faible qui est une caractéristique de la très faible taille des cristallites de dopage.

La caractérisation optique des matériaux étudiés a révélé une différence importante entre les spectres des matrices pures (transparentes) et ceux des matrices dopées. Les matrices pures ne présentent pratiquement aucune absorption dans le domaine du visible et du proche UV, tandis que les matrices dopées présentent une absorption caractérisée par l'apparition des bandes d'absorption et un déplacement du seuil d'absorption vers les hautes énergies par rapport à celui des semi-conducteurs massifs. Ce décalage vers le bleu est dû à l'effet du confinement quantique des QDs de CdSe. En outre, nous pouvons conclure que ces nano cristaux de CdSe ont le même comportement dans deux hôtes. Nous avons également atteint que les tailles des QDs de CdSe dispersées dans les deux matrices monocristallines de KDP et de KCl ont le même ordre de grandeur que le rayon de Bohr du CdSe massif. Ainsi, ce qui permet de dire que vous avons un confinement intermédiaire. Ces résultats confirment que les deux matrices KCl et KDP sont des hôtes adéquats pour étudier les propriétés optiques des QDs de CdSe dans la gamme UV-Visible.

### Conclusion générale

Ce travail de mémoire s'intéresse principalement à l'étude de l'effet de deux hôtes cristallins KCl ( $E_g \approx 6,43$  eV) et KDP ( $E_g \approx 7,8$  eV) sur les propriétés structurales et optiques des QDs du semi-conducteur CdSe.

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X indiquent l'incorporation de QDs de CdSe dans des matrices monocristallines de KDP et KCl par l'apparition sur les spectres, en plus des pics propres aux matrices de KDP et de KCl, des pics liés au semi-conducteur CdSe. De plus, nous avons remarqué qu'il y a un changement dans l'orientation préférée des QDs de CdSe dans les deux hôtes en raison de la technique d'élaboration à cause du gradient de température de l'environnement lors de la croissance des cristaux

Le spectre de l'UV-visible prouve que les QDs de CdSe ont un décalage vers le bleu dans les deux hôtes. Ce décalage vers le bleu (grandes énergies) par rapport à celui du CdSe massif est dû à l'effet du confinement quantique des QDs de CdSe. En outre, nous pouvons conclure que les QDs de CdSe ont le même comportement dans deux hôtes.

L'estimation de la taille des cristallites de dopage, a été faite en utilisant le modèle de la masse effective qui a donné les valeurs suivantes :

Pour le KDP :  $R(\text{CdSe}) = 6.7$  nm, pour le KCl :  $R(\text{CdSe}) = 6.9$  nm.

Les spectres de la photoluminescence réalisés à la température ambiante ont permis d'observer des bandes de luminescence très intense situées dans le domaine visible et le proche ultraviolet. Ces résultats confirment que les deux matrices KCl et KDP sont des hôtes adéquats pour étudier les propriétés optiques des QDs de CdSe dans la gamme UV-Visible.

# Influence of crystalline matrices KCl and KDP on structural and optical properties of embedded CdSe quantum dots

S. ADDALA<sup>a,b\*</sup>, L. BOUHDJER<sup>a,b\*\*</sup>, N. Omari<sup>a</sup>, O. HALIMI<sup>c</sup>, M. SEBAIS<sup>c</sup>, B. BOUDINE<sup>c</sup>, A. BENSOUICI<sup>c</sup>

(a): *Department of Physics, Akli Mohaned Oulhadj University of Bouira, Bouira 10000, Algeria.*

(b): *Laboratory of Processes for Materials, Energy, Water and Environment, Akli Mohaned Oulhadj University of Bouira, Bouira 10000, Algeria.*

(c): *Laboratory of Crystallography, Department of Physics, Mentouri University of Constantine, Constantine 25000, Algeria.*

\* Corresponding author: *s.addala@univ-bouira.dz*, \*\* Corresponding author: *l.bouhdjer@univ-bouira.dz*

## Abstract

In order to pass comfortably to the practicalities of nanomaterials it is necessary to use, in general, a support like: films, amorphous hosts or crystalline hosts. So it is important to know the effect of hosts on structural and optical properties of nanomaterials, in this context, this investigation suggests to survey the behavior of CdSe quantum dots (QDs) dispersed in two different crystalline hosts KCl and the potassium Di-hydrogen phosphate  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) single crystals, where they prepared using two different technics the Czochralski (Cz) method and the lowering temperature from aqueous solution technic, respectively. The obtained results from X-ray diffraction (XRD) demonstrate that CdSe QDs have different preferred orientations inside two hosts this behavior will be discussed in detail. Nevertheless, the UV-Vis and Photoluminescence (PL) spectroscopy prove that the optical properties of CdSe QDs have great similarity in two hosts.

**Keywords:** KCl:CdSe, KDP:CdSe, CdSe QDs, XRD, UV-Visible.

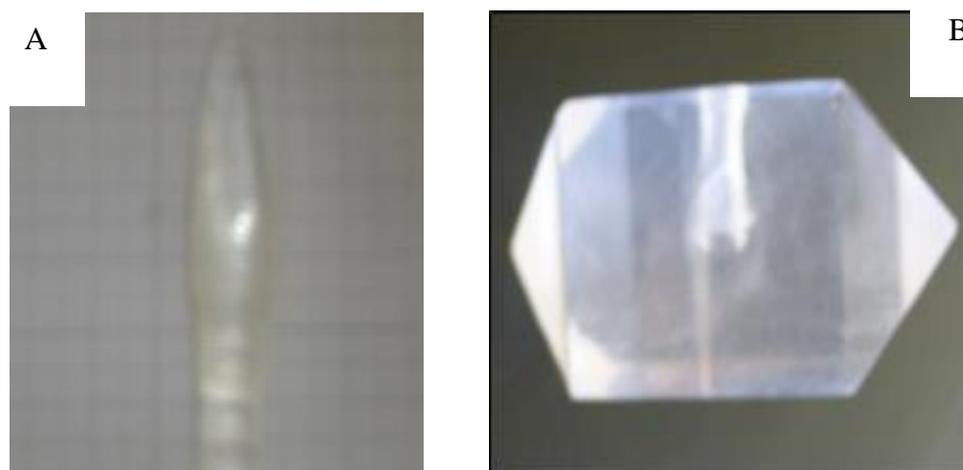
## 1. Introduction

Statistically, the number of publications that interesting in nano-materials field increases dramatically, due to their extraordinary size-dependent properties [1-3]. Nano-materials in general and nano-semiconductors specially prove itself front of the bulk semiconductors in different fields of technology like: optoelectronic devices, renewable energy, and lasers [4-6]. Among the II-VI semiconductors family, the CdSe QDs have been attracting more attention in fields such as solar cells, biomedical tags, nonlinear optical response [7-11]. In order to characterize nanomaterials properly, and due to their size they exhibit a big challenge, to resolve this problem several research teams have been using a support for QDs such as: thin films, amorphous matrix, and crystalline matrix [12-13]. The dispersion of QDs in thin films either in amorphous matrix are most common rather than in crystalline hosts. Nevertheless, considerable research in latest years has focused on QDs and their reaction with a crystalline matrix, for example: KCl:Ag,Eu and KBr:Ce<sup>3+</sup>[14-15]. To choose the crystalline host correctly, there are several features will be satisfied such as: the matrix will be exhibiting a large window in the UV-Vis range. In addition, it will be having a wide range of possible doping impurities with different concentrations [16]. In this context, we propose to investigate the effect of two crystalline hosts KCl ( $E_g \approx 6.43$  eV) and KDP ( $E_g \approx 7.8$  eV) on structural and optical properties of the QDs of CdSe semiconductor. According to the information extracted from diagram phase of two matrices (KCl and KDP) we propose two suitable techniques for each matrix. The Cz method was used to elaborate a KCl:CdSe single crystal and the lowering temperature from aqueous solution was selected to synthesize a KDP:CdSe single crystal.

## 2. Experimental

In this work the Cz method was used to elaborate a KCl:CdSe single crystal, and the lowering temperature technique was applied to synthesize a KDP:CdSe single crystal. Concerning the KCl:CdSe single crystal it was prepared by using an initial mixture: KCl Wt 99 % with 1 Wt % of CdSe nanopowder. This

mixture was heated until arriving the melting phase of KCl. However, the CdSe QDs still have their solid state phase. The gradient temperature was controlled using: Controller [REX-C100 SEPIES] and the platinum/platinum Radium (10%) thermocouple. Furthermore, the speed of pulling it is possible to change between 8- 10mm/h. Conversely, the speed of rotation was fixed in  $V_r=1$ rpm. The growing of this single crystal was paralleled to the crystallographic [100] axis. The resulting crystal was cleaved into samples, parallel to the (100) plane. For the second method, the lowering temperature from aqueous solution was used to prepare the KDP: CdSe single crystal, the process of elaboration of this single crystal is detailed in our earlier publication [17].



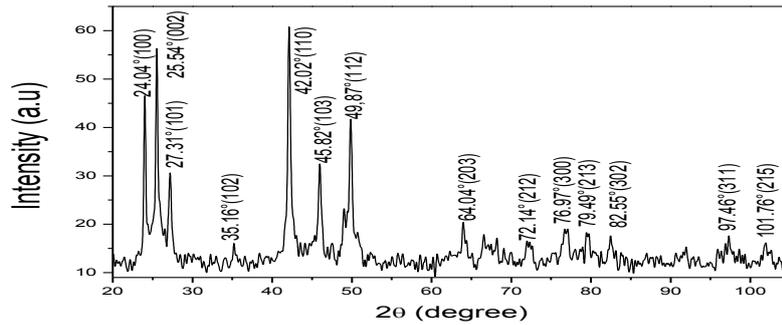
**Fig. 1.** A) KCl: CdSe single crystal (B) KDP: CdSe single crystal

To collect the XRD data, we used BRUKER-AXSD8 diffractometer with Cu radiation (35 kV, 30 mA) with a graphite filter and the scan rate of  $0.001^\circ/s$ . We analyzed the optical properties using a UV-visible spectrophotometer (Shimadzu, UV-3101). Moreover, we measured the PL properties at room temperature (RT) using an argon laser with an output power of 10 mW.

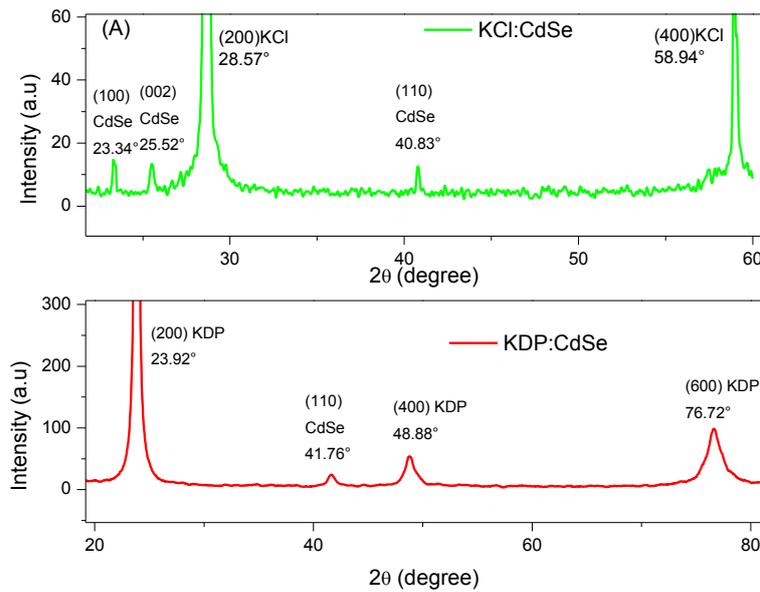
### 3. Results and discussion

From fig.1 we note the first difference, where the obtained crystals have different morphology. KCl: CdSe single crystal has a quasi-cylinder (carrot) form. However, the KDP: CdSe shows a simple morphology formed by a combination of the prismatic (100) and pyramidal (101) faces. This difference is due to the techniques of elaboration that used for each single crystal.

Fig. 2 appears the diffractogram that obtained from the nanopowder of CdSe which used for doping the two mono-crystalline matrices: KCl and KDP. This diffractogram denotes that the guest material CdSe crystallizes in hexagonal (Wurtzite) with lattice parameter  $a=0.429$ nm,  $c=0.701$ nm and symmetry of space groups ( $P6_3mc$ ) which is described in the JCPDS (08-0459) card. Moreover, the estimated mean size of CdSe nano-powder was derived using Sheerer formula is given: 50 nm.



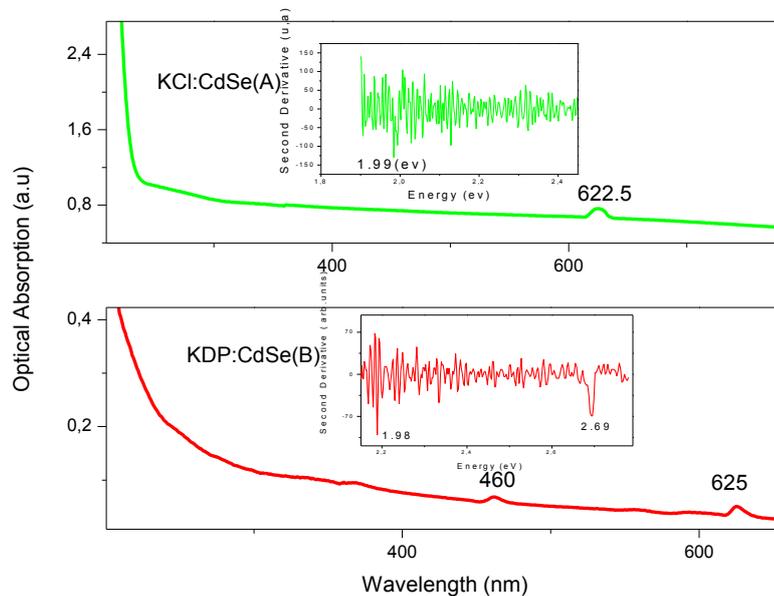
**Fig. 2.** Diffractogram of CdSe powder



**Fig. 3.** XRD patterns of KDP: CdSe and KCl:CdSe samples

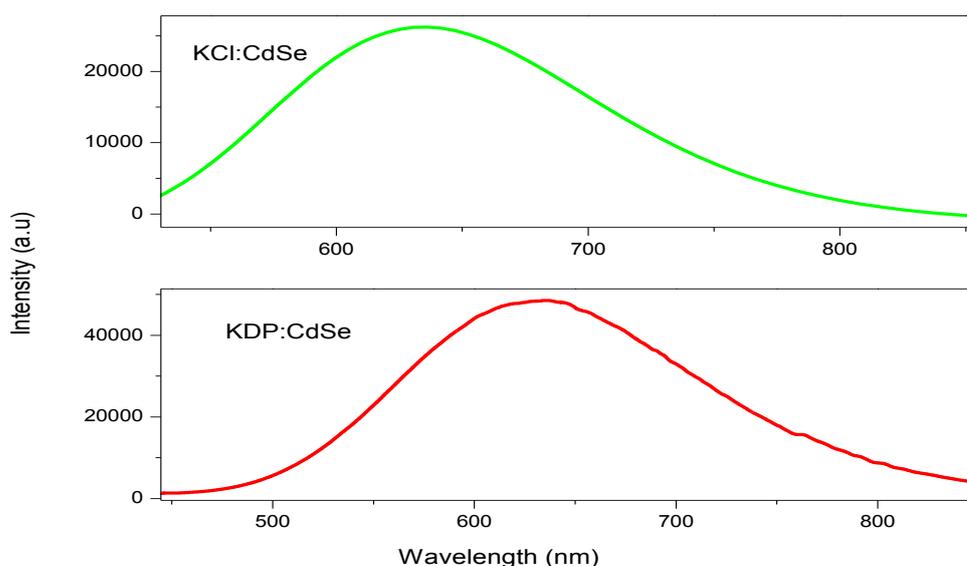
The comparison between two spectrums of XRD of KDP:CdSe and KCl:CdSe is reported in the fig.3. It is easy to conclude that the hosts (KDP and KCl) style have mono-crystalline property due to the appearance of harmonic diffraction peaks, where KDP exhibits three peaks corresponding to the (200), (400), and (600) plans. Concerning KCl: CdSe we observe also two harmonic peaks of KCl these peaks are attributed to the (200) and (400) plans. Furthermore, CdSe QDs appear different behavior inside two hosts, where in a KCl:CdSe there are three preferred orientations (100), (002) and (110) located at  $2\theta=23.34^\circ$ ,  $2\theta=25.52^\circ$ , and  $2\theta=40.83^\circ$ , respectively. However, in KDP:CdSe there is only one preferred orientation, which is (110) found at  $2\theta=41.76^\circ$ . This difference can be attributed to the technique of elaboration. In KCl:CdSe the CZ method was used and this technique necessitates a high temperature in the range of  $800^\circ\text{C}$  during the crystal growth process, in comparison with the second method aqueous solution, where the temperature of the crystal growth environment is lower, which means during the crystal growth of KCl:CdSe single crystal the CdSe QDs undergo to high thermic agitation and this feature effect directly on the possibility of orientation of the guest material (CdSe) in the finale product KCl:CdSe [18]. Furthermore, it is important to note that the same peak (110) of CdSe QDs appears in two hosts KCl and KDP with slightly different on the position and on the prodding peak. This result can be interpreted as follows: the derivative size using Sheerer formula for this peak is 13.20 nm and 52.96 nm for KCl and KDP samples, respectively. In addition, this feature indicates that the residual stress in KDP host is

more important in comparison with KCl matrix, because it well knows that the full width at half maximum (FWHM) infected not only due the size of crystallites but also due the residual stress [19].



**Fig.4.** UV –Visible spectrum: KCl: CdSe (A), KDP: CdSe (B)

The spectrum of UV-Visible absorption for two matrices KDP: CdSe and KCl: CdSe is given by the fig.4. From these spectrums it is easy to extract that the two hosts KDP and KCl are transparent in the UV-Visible range. In addition, this figure shows that KDP: CdSe and KCl: CdSe have the same addition band centered around  $\lambda=625\text{nm}$  which caused by the transition band to band in the CdSe QDs. Furthermore, there is another band in the spectrum of KDP: CdSe exists around  $\lambda=460\text{nm}$ ; this band is due to the exciton phenomena. The optic gap was calculated by the second derivative method and the results of the gap for KCl: CdSe is 1.99eV and for KDP: CdSe is 1.98eV. So the two spectrums have a blue shift in comparison with CdSe bulk crystal ( $E_{g\text{bulk}}=1.78\text{eV}$ ) this behavior is due to the confinement effect in CdSe QDs.



**Fig.5.** Photoluminescence spectrum of KDP: CdSe and KCl: CdSe.

The Fig.5 displays the photoluminescence (PL) spectrum at room temperature (RT) for KCl: CdSe and KDP: CdSe. Relative to KCl: CdSe there is a band of emission centered around  $\lambda = 643\text{nm}$ , and KDP: CdSe appears a slight difference where the band of emission is located around  $\lambda = 635\text{nm}$ . Approximately; the CdSe NCs exhibit the same behavior in the two hosts (KCl and KDP). Furthermore, these results show that there is a shift of the luminescence signal toward lower energies compared with the absorption spectrums which confirmed the nano-regime of the guest material (CdSe QDs).

#### 4. Conclusion

In this study, the XRD shows that there is a change in the preferred orientation for CdSe NCs in the two hosts due to the technique of elaboration or more details due to gradient thermic of the crystal growth environment. The UV-Visible spectrum proves that the CdSe NCs have a blue shift in the two hosts. This blue shift is due to the effect of quantum confinement of CdSe NCs. Also, we can conclude that the CdSe NCs have the same behavior in two hosts. These results confirm that the two matrices KCl and KDP are adequate hosts to study the optical properties of CdSe NCs in the UV-Visible range.

#### References

- [1] Zhongwei Zhang, Yulou Ouyang, Yuan Cheng, Jie Chen, Nianbei Li, Gang Zhang. Size-dependent phononic thermal transport in low-dimensional nanomaterials, *Physics Reports* 860 (2020) 1–26.
- [2] Hina Chhabra, Munish Kumar. Size and shape dependent equation of state for nanomaterials with application to bulk materials, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 139 (2020) 109308.
- [3] Madan Singh, Sekhants'o Lara, Spirit Tlali. Effects of size and shape on the specific heat, melting entropy and enthalpy of nanomaterials, *Journal of Taibah University for Science* 11 (2017) 922–929.
- [4] Hakim Slimani, Hamza Abid, Miloud Benchehima. Prediction of optoelectronic properties for  $\text{Be}_x\text{Zn}_y\text{Cd}_{1-x-y}\text{Se}$  quaternary alloys :First-principles study, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 198 (2019) 163288.
- [5] W. Elsayed, A. Alshahrie, A.A. Al-Ghamdi. Synthesis and optical properties of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Se}$  ( $0 \leq x \leq 0.09$ ) nanocrystalline quantum dots prepared via 6-mercaptopurine assisted wet chemical route for optoelectronic devices, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 216 (2020) 164813.
- [6] Jothi Ramalingam Rajabathar, Manoharan Sivachidambaram, J. Judith Vijaya, Hamad A. Al-lohedan, Dhaifallah M. D. Aldhayan. Flexible Type Symmetric Supercapacitor Electrode Fabrication Using Phosphoric Acid-Activated Carbon Nanomaterials Derived from Cow Dung for Renewable Energy Applications, *ACS Omega* 5, 25 (2020) 15028–15038.
- [7] Puskal Kunwar, Pranav Soman. Direct Laser Writing of Fluorescent Silver Nanoclusters: A Review of Methods and Applications, *ACS Appl. Nano Mater* 3, 8 (2020) 7325–7342.
- [8] Serap Yiğit Gezgin, Amina Houimi, Hamdi Şükür Kılıç. Production and photovoltaic characterisation of n-Si/p-CZTS heterojunction solar cells based on a CZTS ultrathin active layers, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 199 (2019) 163370.
- [9] A. Manikandan, M. Yogasundari, K. Thanrasu, A. Dinesh, K. Kanmani Raja, Y. Slimani, S.K. Jaganathan, R. Srinivasan, A. Baykal. Structural, morphological and optical properties of multifunctional magnetic-luminescent  $\text{ZnO@Fe}_3\text{O}_4$  nanocomposite, *Physica E* 124 (2020) 114291.
- [10] Kun Liu, Di Sun, Xin Xu, Wen Shan, Chengbao Yao, Wenjun Sun. Ultrafast third-order nonlinear optical response of  $\text{CdSe/Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$  composite films, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 217 (2020) 164907.
- [11] Abeer Salah, Ahmed S. Mansour, M.B. Mohamed, Salah Hassab-Elnaby. Nonlinear absorption and optical limiting of Ag–CdSe nano-hybrids of different growth times, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 181 (2019) 278–286.

- [12] A.A. Montaser, F. Abdel-Wahab. Spectroscopic ellipsometry investigations of Cd-Se thin film, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 178 (2019) 1270–1275.
- [13] Lara R. Rastrello, Eder V. Guimaraes, Marco A.T. da Silva, Noelio O. Dantas, Nilo F. Cano, Sidney A. Lourenço, Ricardo S. da Silva. Effect of thermal annealing and sp-d exchange interaction in the optical properties of Mn<sup>2+</sup>-doped PbS nanocrystals embedded in a glass matrix, *Journal of Luminescence* 222 (2020) 117144.
- [14] D.N. Krishnakumar, N.P. Rajesh. Luminescence characteristics of silver and rare earth co-doped KCl single crystals grown from melt using Czochralski technique, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 183 (2019) 148–153.
- [15] Yongtao Li, Yongju Li, Zhenxiao Yang, Xuejian Zhang, Jinghe Liu, Fanming Zeng, Jimin Yao, Chun Li, Hai Lin, Zhongmin Su, C.K. Mahadevan. Structural, Optical and Mechanical Properties and Cracking Factors of Large-Sized KBr:Ce<sup>3+</sup> Single Crystal, *Journal of Electronic Materials* 49 (2020) 4785–4793.
- [16] Lazhar Bouhdjer, SamyiaAddala, OuahibaHalimi, Miloud Sebais, Boubaker Boudine. CuO nanocrystals embedded in KBr single crystal: Elaboration and characterization, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 145 (2017) 99–105.
- [17] Samyia Addala, Lazhar Bouhdjer, Ouahiba Halimi, Miloud Sebais, Boubaker Boudine, Aicha Bensouici. Incorporation of CdSe quantum dots (QDs) in KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (KDP) crystalline host: Processes of elaboration and characterization, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 168 (2018) 174–178.
- [18] Seung-Suk Son, Kyung-WooYi. Experimental study on the effect of crystal and crucible rotations on the thermal and velocity field in a low Prandtl number melt in a large crucible, *Journal of Crystal Growth* 275 (2005) e249–e257.
- [19] Debojyoti Nath, Fouran Singh, Ratan Das. X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles- a comparative study, *Materials Chemistry and Physics* 239 (2020) 122021.

# Références

- [1] Najjar, Rita, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble, 2008.
- [2] Gerl, M., & Issi, J. P. Physique des matériaux, Chapitre 2, PPUR presses polytechniques, 1997.
- [3] Nouha, Mastour Ridene. Effet de la concentration des nanoparticules sur la fluorescence et l'électroluminescence de nano, Connaissances Et Savoirs Eds.80 pages, 2016.
- [4] Izquierdo, Eva, Thèse de doctorat, Université de recherche Paris Sciences et Lettres, Français, 2018.
- [5] Protiere, Myriam, Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007.
- [6] Kauffer, Florence-Anaïs, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, Français, 2014.
- [7] Frégnaux, Mathieu, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, Français, 2012.
- [8] Arl, Didier, Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine-Metz, Français, 2009.
- [9] chaieb, Abderrahmane, Thèse de doctorat, Université de Mentouri, Constantine, 2009.
- [10] Polytechnique Montréal, PHS3210 – Spectroscopie : Protocoles de laboratoire, 16 janvier 2015.
- [11] Mehadjebi, sara, Mémoire de magistère, Université Mentouri, Constantine, 2015.
- [12] Berciaud, Stéphane, Thèse de doctorat, Université de BORDEAUX 1, 2006.
- [13] Addala, Samiya, Memoire de magistère, Université de Mentouri, Constantine, 2007.
- [14] Ammar, Akram Yahia, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, Français, 2014.
- [15] BRUS, Louis E, J. APPL. Phys. 80, 4403, 1984.
- [16] Boulkroune, Riad, Memoire de magistère, Université de Mentouri, Constantine, 2008.
- [17] Bouhdjer, Lazhar, Memoire de magistère, Université de Mentouri, Constantine, 2007.
- [18] Francis Berger, l'effet nano, Collège calvin, Geneve, 2016.
- [19] Cros-Gagneux, Arnaud, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2011.

- [20] Zehani, Fouzia, Thèse de doctorat, Université de Mentouri, Constantine, 2007.
- [21] Berroula, Nadia, Mémoire de magistère, Université de Mentouri, Constantine, 2005.
- [22] Carlac'h, Dominique et Hemery Yves, DIGITIP synthèse, France, 2004.
- [23] Haddad, Ahmed, Thèse de doctorat, Université de Mentouri, Constantine, 2011.
- [24] Mennad, A. "Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications." *Revue des Energies Renouvelables* 18.4: 713-719, 2015.
- [25] Bekhouche, Houari. Thèse de doctorat, Université de Ziane Achour, Djelfa, 2019.
- [26] Touka, Nassim, Thèse de doctorat, Université Constantine 1, 2017.
- [27] Diouf, Mouhamed, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, Français, 2012.
- [28] Addala, Samiya, Thèse de doctorat, Université de Mentouri, Constantine, 2015.
- [29] Hidalgo, Hervé, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2003.
- [30] Sahli, Mounir, Thèse de doctorat, Université des Freres Mentouri de Constantine, 2015.
- [31] Yan Mei Jiang, Thèse de doctorat, Université Paris Sud - Paris XI, Français, 1992.
- [32] Leroudier, Julien, Thèse de doctorat, Université de Grenoble. Français, 2011.
- [33] Bouamra, Bouzid, Memoire de Magister, Université des Freres Mentouri de Constantine, 2015.
- [34] GAILLARD, J. et GLOUX, P. *Journal de Physique*, 36, 683, 1975.
- [35] CHEN, R. H., YEN, Chen-Chieh, SHERN, Ching-Song, et al, *J. Solid State Ionics*. 177, 2857, 2006.
- [36] Kolesnikov, Nikolai, and Elena Borisenko, eds. *Modern Aspects of Bulk Crystal and Thin Film Preparation*. BoD–Books on Demand, 2012.
- [37] J.W. MULLIN, *crystallization* (fourth Edition), Butterworth-Heinemann, Oxford, 2002.
- [38] Chavoutier Marie, thèse de doctorat, université de Bordeaux 1. 2010.
- [39] <http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml>.
- [40] S.M. Pawar, A.V. Moholkar, C.H. bhosale, *Materials Letters* 61 1034– 1038, 2007.

- [41] N.Y.GARCES, K.T.STEVENS, L.E.HALLIBURTON, M.YAN, N.P.ZAITSEVA, J.J.DEYOREO, *Journal of Crystal Growth* 225, p435-439, 2001.
- [42] S. DEVADASON, M. RASAT MUHAMAD, *Physica B* 393, 125–132, 2007.
- [43] B. O. DABBOUSI, J. RODRIGUEZ-VIEJO, F. V.MIKULEC, J. R. HEINE, H.MATTOUSSI, R. OBER, K. F. JENSEN, M. G. BAWENDI. *J. Phys. Chem.*101, 9463, 1997.
- [44] A. Ejiri, A. Hatano, *Inst phys.conf.ser*, 193, p77, 1992.
- [45] X. BROKMAN, *Thèse de doctorat, Université Paris VI Pierre et Marie Curie*, 2004.
- [46] G.D. Gilliland, *Reports, Elsevier Science S.A.* 1997.
- [47] Seung-Suk Son, Kyung-Woo Yi. Experimental study on the effect of crystal and crucible rotations on the thermal and velocity field in a low Prandtl number melt in a large crucible, *Journal of Crystal Growth* 275 e249–e257, 2005.

## Abstract

### **Influence of crystalline mediums KCl and KDP on structural and optical properties of embedded CdSe quantum dots**

This work highlights the effect of crystalline hosts (KCl and KDP) on structural and optical properties of CdSe QDs. The crystalline mediums KCl and KDP were grown according to two different techniques, which are the Czochralski (Cz) method and the solution growth technique aqueous at low temperature, respectively. The doping is carried out by a powder of the crystallites of CdSe, previously obtained by mechanical grinding, by adding them regularly during the process of crystal growth of KCl and KDP.

The study of structural properties by X-ray diffraction showed the incorporation of CdSe nanocrystals into KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) and KCl matrices by the appearance of nanocrystalline peaks of CdSe (wurtzite) structure with different preferred orientations in the two matrices.

The study of optical properties by measuring the optical absorption in the UV-visible range in which (KCl) and ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) are transparent, shows the displacement of the optical absorption edge of the semiconductor towards energies higher (short wavelengths), compared to the absorption edge of the same bulk semiconductor crystal. This shift in the absorption threshold towards high energies is due to quantum confinement resulting from the reduction in the size of CdSe crystallites.

Another optical study by measuring the photoluminescence showed that the samples produced showed light bands in the visible range. This luminescence showed optical activity of the samples produced.

**Key words:** nanomaterial, CdSe QDs, KCl:CdSe, KDP:CdSe, XRD, UV-Visible, photoluminescence.

## ملخص

دراسة سلوك النقاط الكمومية سيلينيد الكاديوم المشتتة في مضيفين بلوريين مختلفين ، كلورات البوتاسيوم و ثنائي هيدروجين فوسفات البوتاسيوم.

يسلط هذا العمل الضوء على تأثير المضيفات البلورية كلوريد البوتاسيوم و فوسفات ثنائي هيدروجين البوتاسيوم على الخصائص التركيبية والبصرية للنقاط الكمومية السيلينيد الكاديوم. حيث تم دراسة هذه البلورات المفردة المحضرة وفقاً لتقنيتين مختلفتين ، على التوالي ، طريقة تشوخر السكي وتقنية النمو في محلول مائي عند درجة حرارة منخفضة. يتم تنفيذ عملية الاشابة بواسطة البلورات النانوية لأشباه الموصلات سيلينيد الكاديوم الذي ينتمي للعائلة (الثاني - السادس) والتي يتم الحصول عليها عن طريق الطحن الميكانيكي. وذلك بإضافتها بانتظام أثناء عملية نمو بلورة مفردة لكلوريد البوتاسيوم و فوسفات ثنائي هيدروجين البوتاسيوم.

أظهرت دراسة الخصائص الهيكلية عن طريق حيود الأشعة السينية دمج البلورات النانوية سيلينيد الكاديوم في المصفوفتين كلوريد البوتاسيوم و فوسفات ثنائي هيدروجين البوتاسيوم من خلال الظهور على طيفي البلورات المفردة قمم سيلينيد الكاديوم ذو البنية السداسية مع اتجاهات مفضلة مختلفة للمصفوفتين.

دراسة الخصائص الضوئية بقياس الامتصاص الضوئي في المجال فوق البنفسجي-مرئي يكون فيها كلوريد البوتاسيوم و فوسفات ثنائي هيدروجين البوتاسيوم شفافين بينت انزياح حافة الامتصاص الضوئي لنصف الناقل سيلينيد الكاديوم نحو الطاقات العالية ( أطوال موجات قصيرة ) مقارنة مع حافة الامتصاص لنفس بلورة أشباه الموصلات الصلبة. هذا الانحراف في عتبة الامتصاص نحو الطاقات العالية يرجع إلى الحبس الكمي الناتج عن انخفاض حجم بلورات سيلينيد الكاديوم .

دراسة ضوئية اخرى بقياس الإنبعاث الضوئي اثبتت أن العينات المحضرة أظهرت عصابات إضاءة في المجال المرئي حيث يمكن اعتبار هذه العينات كأوساط ذات نشاط ضوئي.

الكلمات المفتاحية : مادة نانوية , CdSe QDs , KDP: CdSe , KCl: CdSe , انعراج الاشعة السينية (X) , الامتصاص الضوئي (UV-V), التحريض الضوئي.

## Résumé

### **Etude de l'effet des matrices cristallines KCl et KDP sur les propriétés structurales et optiques des QDs du semi-conducteur CdSe.**

Ce travail met en évidence l'effet des hôtes cristallins (KCl et KDP) sur les propriétés structurales et optiques des QD CdSe. Ces monocristaux ont été étudiés selon deux techniques différentes : la méthode Czochralski (Cz) et la technique de croissance en solution aqueuse à basse température. Le dopage est réalisé par des QDs du semi-conducteur de séléniure de cadmium (CdSe) de la famille (II-VI) qui il est obtenu par broyage mécanique. En les ajoutant régulièrement au cours du processus de croissance monocristalline du chlorure de potassium et du dihydrogénophosphate de potassium.

L'étude des propriétés structurales par la diffraction des rayons X a montré l'incorporation des QDs CdSe dans les deux matrices KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) et KCl par l'apparition sur les deux spectres, des pics de CdSe de structure hexagonale (wurtzite) avec des orientations préférées différentes dans les deux matrices.

L'étude des propriétés optiques par l'absorption optique dans le domaine UV- visible dans laquelle les deux hôtes matrices (KCl) et ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) sont transparentes, montre des bandes d'absorption avec un déplacement du seuil d'absorption vers les hautes énergies qui est dû à l'effet du confinement quantique induit par la faible taille des cristallites de CdSe.

L'étude par la photoluminescence a montré que les échantillons élaborés présentent des bandes lumineuses dans le domaine visible. Cette luminescence a montré une activité optique des échantillons élaborés.

**Mots clés :** nano matériau, CdSe QDs, KCl:CdSe, KDP:CdSe, DRX, UV-Visible, photoluminescence.