



FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES  
APPLIQUEES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

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

*Physique des Matériaux et Nanomatériaux*

**THEME**

*Etude structurale et optique des nanocristaux du semi-conducteur CdSe dispersés dans les matrices cristallines des halogénures alcalins KCl et NaCl*

Présenté par : BENKOUIDER Hicham

Soutenu le: 27/09/2014

Devant le jury :

Président : Mr Djamel MADI                      MCB      université de Bouira  
Rapporteur : Mr Lazhar BOUHDJER              MAB      université de Bouira  
Examineurs : Mr Djamel ZERIRGUI              MAA      université de Bouira  
Mr Nassim TOUKA                                      MCB      université de Bouira

## *DEDICACES*

*Je dédie ce travail :*

*A mes chers parents.*

*A mes frères , sœurs.*

*A mes famille, mes amis.*

*A tous ce qui me sont chers.*

*A tous ceux qui m'ont soutenue.*



# Remerciements

*Je remercie dieu tout puissant qui m'a donné la santé, le courage et la force pour finir ce travail.*

*Je tiens à adresser mes remerciements à :*

*Mon Encadreur Mr. BOUHDJER Lazhar qui m'a encadré et appris le sens de la responsabilité et du travail toujours bien fait et surtout pour les connaissances qu'il m'a inculqué durant la période de notre formation.*

*Aussi je tiens à remercier vivement les membres de jury :*

- *Mr MADI Djamel Président de Jury*                      *université de bouira.*
- *Mr TOUKA Nassim Examineur*                      *université de bouira.*
- *Mr ZERIGUI Djamel Examineur*                      *université de bouira.*

*Aussi je tiens à remercier vivement mes parents qui de leurs précieux encouragements ont renforcés mes motivations de réussir dans mes études et mon parcours universitaire.*

*Mille Merci,*

*Hicham*

---

Tableau I.1.	évolution du pourcentage d'atomes situés à la surface par rapport aux 6 nombre d'atomes présents dans le volume.....	6
Tableau III.1.	la fiche ASTM de CdSe structure de type wurtzite.....	31
Tableau III.2.	Taille des cristallites de CdSe dans la matrice KCl.....	36
Tableau III.3.	Taille des cristallites de CdSe dans la matrice NaCl.....	36
Tableau III.4.	donne la concentration des éléments K, Cl, Cd et Se. Dans la composition de KCl:CdSe .....	42

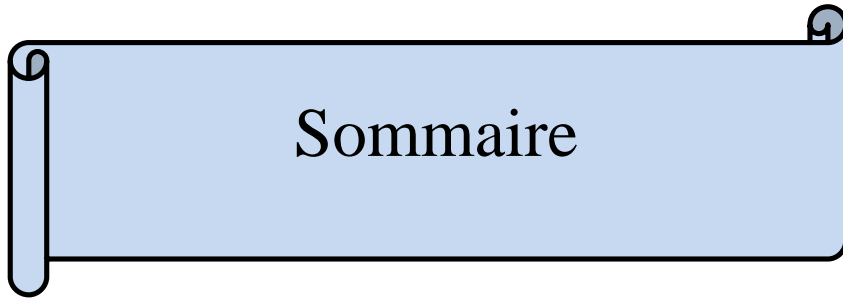
Fig. I.1	divisions de la matière .....	5
Fig. I.2	Schéma montrant deux nouvelles surfaces, créés en brisant un solide rectangulaire en deux parties .....	7
Fig. I.3	Evolution de la densité d'états électroniques des semi-conducteurs avec la taille.....	8
Fig.I.4	(a) L'absorption plasmon de surface des nano particules sphériques)et (b) la dépendance de l'absorption à la taille .....	10
Fig. I.5	Schéma représentant le confinement spatial .....	10
Fig. I.6	discrétisation des niveaux électroniques .....	11
Fig. I.7	Structure de bande du CdSe massif. Les masses effectives des différentes bandes sont indiquées à la droite de la figure.....	12
Fig. II.1	Parts estimées de la production de cristal du monde en 1999 et un monocristal du Cz Si produise en MEMC.....	16
Fig. II.2.1	Courbes d'échauffement ou de refroidissement spontané d'un morceau de matériau inerte .....	17
Fig. II.2.2	Courbes d'échauffement ou de refroidissement spontané d'un corps pur passant de l'état liquide à l'état solide (en conditions idéales).....	17
Fig. II.3.1	1Illustration de la stabilité, instabilité, métastabilité.....	19
Fig. II.3.2	Diagramme d'analyse thermique de la solidification réelle d'un corps pur .....	20
Fig. II.4	Illustration du procédé de tirage selonle principe de Czochralski.....	22
Fig. II.5	L'appareil de croissance de Czochralski utilisé pour l'élaboration des monocristaux .....	24
Fig. II.6	Photographie de monocristal KCl : CdSe.....	27
Fig. II.7	Les pastilles après le clivage.....	28
Fig. III.1	Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance $d_{hkl}$ .....	29
Fig. III.2	Photographie du diffractomètre Bruker D8 Advance (Laboratoire de DRX, Université Mohamed Khaider, Biskra).....	30
Fig. III.3	structure cristalline des halogénures alcalins NaCl, KBr et KCl.....	31

Fig. III.4	Structure wurtzite du semi-conducteur CdSe.....	32
Fig. III.5	Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KCl pure.(Rayons X incidents sur la face (100).....	32
Fig. III.6	Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de NaCl pure.....	33
Fig. III.7	Spectre de diffraction des rayons X de la poudre des cristallites de cristallités de CdSe.....	34
Fig. III.8	Spectre de diffraction X d'une pastille monocristalline KCl:CdSe.....	34
Fig. III.9	Spectre de diffraction X d'une pastille monocristalline NaCl.....	35
Fig. III.10	Schéma de principe de la diffusion Raman.....	38
Fig. III.11	Spectres $\mu$ -Raman de KCl pure.....	39
Fig. III.12	Spectres $\mu$ -Raman de NaCl pure .....	39
Fig. III.13	Schéma de principe de fonction de MEB .....	40
Fig. III.14	Image de MEB pour la composition KCl:CdSe .....	42
Fig. III.15	Les pics de microsonde de la composition KCl:CdSe.....	42
Fig. IV.1	Domaine spectral du rayonnement électromagnétique.....	44
Fig. IV.2	Photographie du spectrophotomètre UV-Visible utilisé dans ce travail (Unité de recherche, Université Mentouri, Constantine).....	45
Fig. IV.3	(a) Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl pure (b) Gap optique de la matrice KCl pure.....	46
Fig. IV.4	(a) Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de NaCl pure (b) Gap optique de la matrice NaCl pure.....	47
Fig. IV.5	(a) Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl:CdSe (b) Gap optique des cristallites de CdSe dans la matrice KCl.....	48
Fig. IV.6	(a) Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de NaCl:CdSe (b) Gap optique des cristallites de CdSe dans la matrice NaCl.....	49
Fig. IV.7	Schéma du principe de fonctionnement de la photoluminescence.....	50
Fig. IV.8 a	Spectre de photoluminescence d'une pastille KCl dopée par des cristallites de CdSe en fonction de la longueur d'onde.....	51

Fig.IV.8.b	Spectre de photoluminescence d'une pastille KCl dopée par des cristallites de CdSe en fonction l'énergie.....	52
Fig.IV.9.a	Spectre de photoluminescence d'une pastille NaCl dopée par des cristallites de CdSe en fonction de la longueur d'onde.....	53
.IV.9.b	Spectre de photoluminescence d'une pastille NaCl dopée par des cristallites de CdSe en fonction de l'énergie.....	

<b>CdSe:</b>	Cadmium du sélénium
<b>KCl:</b>	Chlorure de potassium
<b>NaCl:</b>	chlorure de sodium
<b>CFC:</b>	Cube face centrée
<b>MEB :</b>	Microscopie electronique balayage
<b>DRX :</b>	Diffraction des rayons x
<b>T :</b>	temperateur
<b>E:</b>	energie
<b>nm:</b>	nano mètre
<b>IR:</b>	Infra Rouge
<b>UV :</b>	Ultra Violet
<b>TCZ :</b>	Technique czochralski
<b>PDF :</b>	Powder diffraction file
<b>ICDD:</b>	International Centre for Diffraction Data
<b>EDX:</b>	Energie dispersive des rayons x
<b>Eg:</b>	Energie de gap





## Sommaire

---

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Généralités sur les nanomatériaux.	
I.1 Introduction.....	3
I.2. Propriétés des nano particules.....	4
I.2.1. Effets de surface (rapport de la surface sur le volume).....	4
I.2.2 Énergie de surface.....	6
I.2.3. Effets de confinement.....	7
I.2.4 Résonance plasmon de surface.....	9
I.2.5. Confinement spatial.....	10
I.3. Propriétés des matériaux étudiés.....	11
I.3.1. Spectroscopie du semi-conducteur CdSe.....	11
I.3.1.1. Structure de bandes du CdSe massif.....	11
I.3.2. Les halogénures alcalins.....	12
I.4. Conclusion.....	13
Chapitre II : Description des échantillons étudiés.	
II.1. Introduction.....	15
II.2. Bref historique sur la fabrication des cristaux.....	15
II.3. Croissance des cristaux à partir de la phase liquide.....	16
II.3.1 Concepts de base en la croissance des cristaux à partir de la phase liquide.....	16
II.3.2 Équilibre thermodynamique.....	16
II.3.2.1 Changements de structure dans un matériau.....	16
II.3.3 Thermodynamique des transformations de phases.....	18
II.3.3.1 Stabilité, instabilité, métastabilité.....	18
II.3.3.2 Vitesse d'évolution : cinétique de transformation.....	18
II.3.3.3 Germination et la notion de Zone métastable.....	19
II.4 Méthode d'élaboration.....	21
II.4.1 La méthode de Czochralski.....	21

---

II.4.1.1 Historique.....	21
II.4.1.2 Principe de la technique.....	22
II.5 Elaboration des échantillons étudiés.....	23
II.5.1 Introduction.....	23
II.5.2 Partie expérimentale.....	23
II.5.3 Obtention des monocristaux purs et dopés.....	25
II.5.4 Conditions opératoires.....	26
II.5.5. Description des échantillons élaborés.....	27
II.5.6 Clivage et polissage des échantillons.....	27
II.6.Conclusion.....	29
ChapitreIII: Etude structurale des échantillons.	
III.1. Introduction.....	29
III.2. Analyse par diffraction des rayons X.....	29
III.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) .....	29
III.2.1.1. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille de KCl pure.....	32
III.2.1.2. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille de NaCl pure.....	33
III.2.1.3.Spectre de diffraction des rayons X de la poudre de CdSe de dopage.....	33
III.2.1.4. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KCl dopée par des cristallites de CdSe.....	34
III.2.1.5. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de NaCl dopée par des cristallites de CdSe.....	35
III.2.1.6. Calcul des tailles des cristallites de CdSe dans les deux matrices KCl et NaCl.....	35
III .3. Généralités sur la spectroscopie vibrationnelle.....	36
III.3.1. La spectroscopie Raman.....	37
III.3.1.1. Spectre micro-Raman du composite KCl:CdSe.....	38
III.3.1.2. Spectre micro-Raman du composite NaCl:CdSe.....	39
III.4. Microscopie électronique à balayage et microanalyse électronique par rayons X.....	40
III.4.1. La microscopie électronique.....	40

---

---

III.4.2. Microanalyse électronique par rayons X (MEB + microsonde).....	41
III.4.3. Caractérisation par MEB du composite KCl:CdSe.....	41
III.5. Conclusion.....	43
Chapitre IV : Caractérisation optique des échantillons.	
IV.1. Introduction.....	44
IV.2. Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible.....	44
IV.2.1. Principes d'absorption dans l'ultraviolet et le visible.....	44
IV.2.2. Caractérisation par absorption optique des matrices cristallines KCl et NaCl.....	46
IV.2.2.1. Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl pure.....	46
IV.2.2.2. Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de NaCl pure.....	47
IV.2.2.3. Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl dopée par les cristallites de CdSe.....	48
IV.2.2.4. Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de NaCl dopée par les cristallites de CdSe.....	49
IV.3. Caractérisation par photoluminescence.....	50
IV.3.1. Principe de la technique.....	50
IV.3.2. Spectre de photoluminescence d'une pastille de KCl dopée par les cristallites de CdSe.....	51
IV.3.3. Spectre de photoluminescence d'une pastille de NaCl dopée par les cristallites de CdSe.....	52
IV.4. Conclusion.....	54
Conclusion générale.....	55



# Introduction générale

## **Introduction générale**

Les nanosciences et les nanotechnologies peuvent être définies comme étant les sciences et les technologies des systèmes nano-scopiques. Le préfixe « nano » se réfère au nanomètre (nm), soit le millième de micromètre (ou  $10^{-9}$  m). Les systèmes considérés ont une ou plusieurs de leurs dimensions comprises entre 1 et quelques centaines de nanomètres. Pour mémoire, le rayon typique des atomes est de l'ordre du dixième de nanomètre ( $0,1 \text{ nm} = 1 \text{ \AA}$ ). Lorsque les particules ont des dimensions de l'ordre du nanomètre.

Les nanotechnologies recouvrent plusieurs réalités massives. Le monde nanométrique est complexe. Il est intermédiaire entre celui de la matière ordinaire et celui des atomes. Pour l'étudier, deux approches sont envisagées, selon que l'on part de notre monde macroscopique (du « haut ») ou à l'opposé, de l'atome (du « bas »). La première approche, dite top-down (de haut en bas), permet de concevoir comment extrapoler les méthodes habituelles à des échelles plus petites. La seconde approche, dite bottom-up (de bas en haut), permet de comprendre comment aller de l'échelle atomique à l'échelle des nanosystèmes.

Le comportement de la matière à l'échelle nanométrique est différent de celui de la matière à notre échelle. Lorsque les dimensions caractéristiques des éléments diminuent du macroscopique au microscopique (quelques microns), des effets prépondérants à notre échelle de viennent négligeables, alors que d'autres deviennent très importants. Il en est ainsi des effets de la gravité terrestre qui deviennent négligeables à l'échelle de quelques dizaines de microns. Ce sont alors les forces de tension superficielle (ou d'interaction atomique entre surfaces) et de viscosité qui sont de loin les plus intenses. La limite entre les effets macroscopiques et microscopiques n'est pas nette, mais se situe pour l'instant entre quelques microns et quelques centaines de microns.

Lorsque l'on diminue encore les dimensions pour atteindre les nanomètres, une autre frontière apparaît. Alors que, au-dessus du micron, les propriétés macroscopiques de la matière restent valables, il n'en est plus de même dans le domaine nanométrique. Le nombre d'atomes en surface devient non négligeable vis-à-vis du nombre d'atomes en volume. Le comportement de la matière donne alors lieu à de nouvelles propriétés physiques, chimiques et mécaniques.

La taille très réduite des nanoparticules nécessite un support matériel pour leur utilisation d'où l'intérêt de plus en plus croissant accordé aux méthodes d'élaboration des

nanocristaux dispersés dans différentes matrices (minérales, organiques, cristallines ou amorphes, massives ou couches minces). La littérature comporte déjà plusieurs travaux consacrés à l'étude des propriétés optiques des halogènes alcalines dopés par des nanocristaux de semiconducteurs tels que NaCl:CuCl, KCl:AgCl, KBr:CdTe, KBr:ZnO et NaCl:CdS [1-7]. Dans le présent intéressons aux effets du dopage par des nanocristallites CdSe sur les propriétés structurales et optiques des matrices cristallines NaCl et KCl.

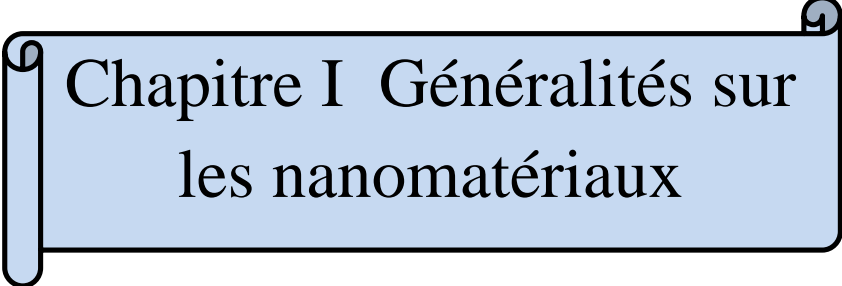
Le premier chapitre comprend un aperçu sur les propriétés des nanomatériaux ainsi que leurs principales applications dans les domaines technologiques et fait apparaître les raisons justifiant le choix des matériaux étudiés : KCl:CdSe et NaCl:CdSe.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des méthodes d'élaboration des matériaux étudiés. Les monocristaux NaCl, NaCl:CdSe, KCl et KCl:CdSe sont obtenus par la méthode de tirage de Czochralski. La croissance a été orientée suivant l'axe cristallographique [100] des matrices NaCl et KCl.

La caractérisation structurale des matériaux étudiés fait l'objet du troisième chapitre. Le caractère monocristallin des matrices KCl et NaCl et l'introduction des nanocristaux de semiconducteur CdSe dans ces matrices a été mis en évidence par la diffraction des rayons X. Cette incorporation est confirmée par la spectrométrie  $\mu$ -Raman et l'analyse par MEB.

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

Enfin le manuscrit sera terminé par une conclusion générale dans laquelle sera établi un bilan des travaux réalisés.



Chapitre I Généralités sur  
les nanomatériaux



**I.1 Introduction :**

Nanotechnologies, nanosciences, nanomatériaux...Jamais sans doute le terme «nano», faisant référence au nanomètre (un milliardième de mètre), n'a fait autant parler de lui.

A l'aube du 20<sup>ème</sup> siècle, les hommes inventaient la voiture, l'avion et le téléphone. En ces temps, ils travaillaient sur des objets dont la taille était celle de l'humain : un mètre pour un moteur de voiture et quelques centimètres pour un téléphone... Toutefois, au fil du siècle et grâce à la miniaturisation, la technologie s'est radicalement transformée et voilà que, depuis une trentaine d'années les chercheurs explorent le comportement de la matière à l'échelle nanométrique, aux frontières de l'échelle atomique (un atome mesure environ 0.1 nm). Un sujet d'étude touchant à la fois à la physique, à la chimie et à la biologie [8-10].

Un signe ne trompe pas : dans de nombreux pays, les financements gouvernementaux en faveur des nanotechnologies se sont envolés depuis quelques années. En 2001, ils étaient respectivement pour les États-Unis et le Japon de 469 et 461 M. Le même engouement touche l'Europe, bien qu'il soit plus difficile d'estimer le financement total accordé, celui-ci étant une combinaison de programmes nationaux et communautaires en évolution constante. Ainsi la proposition récente du 6<sup>ème</sup> Programme Cadre de Recherche et Développement (PCRD) de l'union européenne, adoptée le 11 décembre 2001, souligne le rôle éminent que joueront les nanotechnologies dans les prochaines années.

Dans nano monde, où les seules briques d'assemblage sont des agrégats d'atomes et de molécules, les comportements de la matière nous apparaissent très différents de ceux qui régissent le monde « classique », et ce type de matériaux présente de nombreuses caractéristiques physico-chimiques originales. Ainsi, les niveaux d'énergie électroniques ne forment plus une série continue mais sont de nature, Une diminution de l'énergie de cohésion, un abaissement du point de fusion, des structures cristallographiques non classiques ou encore des propriétés magnétiques[11-12], catalytiques [13-14] et optiques [15] originales sont couramment observés. Par ailleurs, en diminuant la taille des particules jusqu'à l'échelle du nanomètre, des modifications de propriétés mécaniques apparaissent : des métaux traditionnellement mous ductiles peuvent devenir durs et solides et des céramiques qui sont fragiles peuvent se déformer plastiquement à basse température. Une augmentation de la diffusion entre les nano grains permet une amélioration de la solubilité en phase solide, d'où l'accès à de nouvelles synthèses de phases théoriquement difficiles [16-18].

Deux raisons principales permettent généralement d'expliquer ces phénomènes : la diminution de la taille des entités en deçà de la grandeur caractéristique des phénomènes physiques impliqués et l'augmentation de la contribution des atomes de surface aux propriétés du matériau.

De nombreux domaines industriels tels la métallurgie (alliages à haute performance, composites céramique-métal), la catalyse, l'électronique, la photographie, l'agroalimentaire, la cosmétique, l'industrie des céramiques, des matériaux magnétiques, des peintures, utilisent ou désirent utiliser des matériaux nanocristallins de taille comprise entre quelques dizaines de nanomètres et un micron, qu'ils soient métalliques, semiconducteurs, céramiques, polymères ou composites constitués de l'un ou l'autre des éléments cités[14].

Si de nombreuses études ont également été menées sur des particules d'un ordre de grandeur plus petit (dans la gamme entre 1 et 10 nm) [16-18], rares sont cependant les applications industrielles qui les exploitent. L'explication en est que de tels matériaux se heurtent encore à des grands problèmes liés aux difficultés d'élaboration, de manipulation et de conservation de ces poudres, soit pour éviter une détérioration de la composition chimique et de la structure des particules (hydroxydation, décomposition), ou pour simplement éviter une agglomération ou une croissance progressive des cristallites.

## **I.2. Propriétés des nano particules**

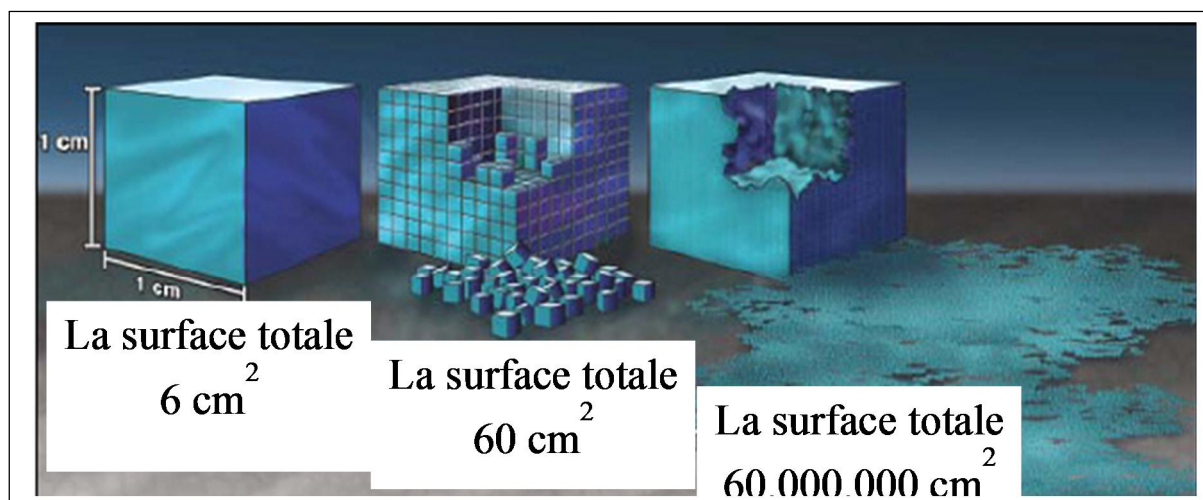
Il est habituellement admis que les propriétés physiques et chimiques d'un matériau varient considérablement avec la taille des grains, deux paramètres sont susceptibles d'expliquer ce changement :

- ✚ Des effets de surface (l'augmentation de la surface par rapport au volume).
- ✚ Des effets de confinement, parmi lesquels le confinement quantique, le confinement spatial ou encore le confinement dû à la morphologie des nanomatériaux

### **I.2.1. Effets de surface (rapport de la surface sur le volume) :**

Des effets de surface, qui font que les phénomènes vont être largement plus sensibles à la surface de la particule. Ces effets vont avoir des conséquences radicales au niveau des propriétés des matériaux, notamment en terme de résistance mécanique, de réactivité chimique et de surface, de conductivité électrique, de fluorescence, de propriété optique et généralement au niveau de certaines de leurs propriétés physico-chimiques [19]. Les nanotechnologies conduisent donc à l'élaboration de matériaux dont les propriétés

fondamentales (chimiques, physiques, thermiques, optiques, biologiques, mécaniques, magnétiques, etc.) peuvent être modifiées voir modulées : il convient de les considérer comme de nouvelles substances chimiques. Ces propriétés s'expliquent en partie par le fractionnement de la matière. La Figure I.1 illustre bien ce propos [20]: si l'on considère un cube de 1cm de côté, sa surface totale sera alors de  $6 \text{ cm}^2$ . Si l'on divise ce cube en petits cubes de 1mm de côté, la surface totale sera alors de  $60 \text{ cm}^2$ . On peut également noter qu'avec la diminution de la taille de la matière, on assiste à une discrétisation des niveaux



énergétiques, ces niveaux étant continus à des dimensions plus grandes.

Figure I.1 : divisions de la matière

Si l'on divise encore ce cube en petits cubes de 1 nm de côté, la surface totale est alors de  $60\,000\,000 \text{ cm}^2$ . On « touche » alors quasiment les atomes. Lorsque la taille d'une particule diminue, le nombre d'atomes présents en surface augmente de manière spectaculaire (Tableau I.1) par rapport au nombre d'atomes dans le volume, ce qui leur confère également au niveau de la discrétisation de leurs niveaux énergétiques une très grande interface et une très grande réactivité avec leur environnement. Cette réactivité recherchée pour diverses applications peut toutefois présenter un danger pour le corps humain.





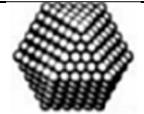

Nombre de motifs		Nombre total d'atomes	Atomes en surface (%)
Un motif		13	92
Deux motifs		55	76
Trois motifs		147	63
Quatre motifs		309	52
Cinq motifs		561	45
Sept motifs		1415	35

Tableau I.1 : évolution du pourcentage d'atomes situés à la surface par rapport aux nombre d'atomes présents dans le volume [21]

**I.2.2 Énergie de surface :**

Sur une surface solide, les atomes possèdent quelques voisins proches ou des nombres de coordinations, et donc, ils ont des liaisons pendantes ou non satisfaites exposées à la surface. A cause de ses liaisons pendantes, les atomes de surface sont soumis à des forces qui les dirigent, et la distance de liaison entre les atomes de surface et les atomes se situant sous la surface, est plus petite que la distance de liaison entre les atomes de surface et les atomes internes. Quand les particules solides sont très petites, une telle diminution des longueurs de liaisons devient signifiante, que se soit pour les atomes de surface ou les atomes internes, et les constantes du réseau de tous les particules solides montrent une réduction appréciable, l'énergie extrême possédée par les atomes de surface est appelée : l'énergie de surface, ou l'énergie libre de surface ou la tension de surface.

Supposons qu'on sépare un rectangle solide en deux parties comme cela est illustré à la figure I.2. Dans les nouvelles surfaces créées, et à cause des liaisons brisées à la surface, chaque atome est localisé dans un environnement asymétrique et doit bouger vers l'intérieur. Une force extrême est nécessaire pour maintenir les atomes de surface dans leurs positions

d'origine. Une telle surface est idéale et elle est nommée « surface singulière ». D'après la thermodynamique : n'importe quel matériau ou système est stable seulement si, il est dans un état avec la plus basse énergie libre de Gibbs.

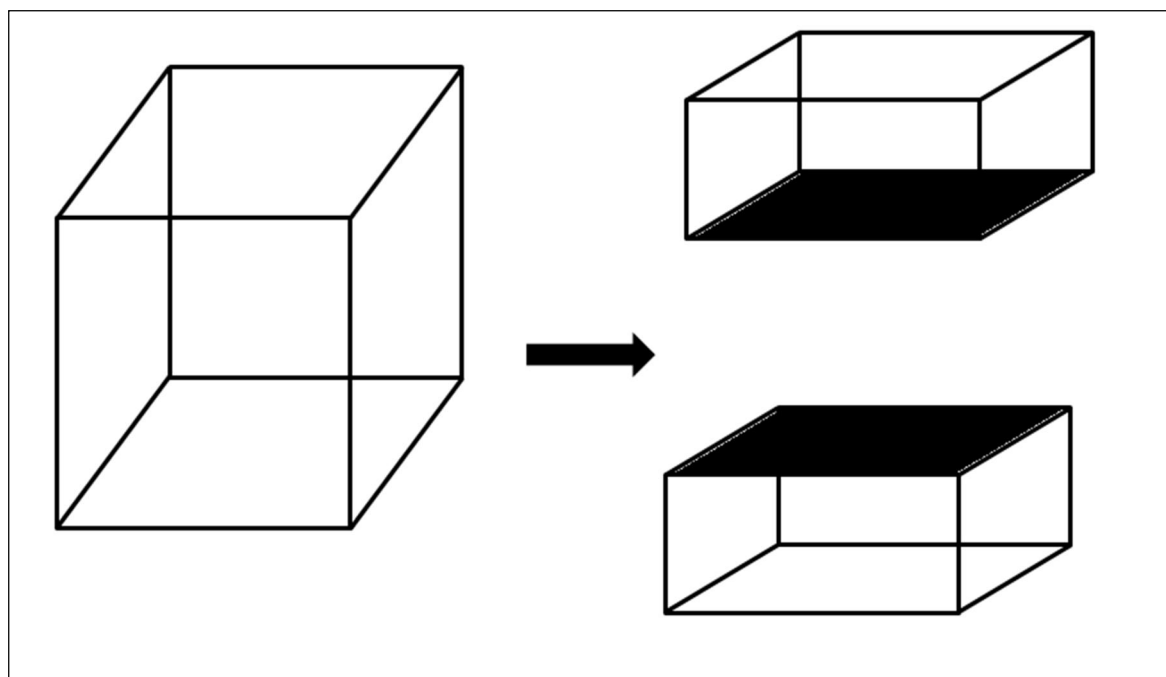


Figure I.2 : Schéma montrant deux nouvelles surfaces, créées en brisant un solide rectangulaire en deux parties. [22]

Par conséquent, le solide ou le liquide ont une forte tendance à minimiser l'énergie de surface totale. Il y a une variété de mécanismes, permettant de réduire l'énergie totale de surface. On peut grouper ces mécanismes : au niveau atomique ou de surface, au niveau des structures individuels ou au niveau du système globale [22].

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

### I.2.3. Effets de confinement :

Les études menées jusqu'à présent montrent que le passage d'une taille micrométrique à une taille nanométrique (surtout pour des tailles inférieures à 100 nm) a une grande influence sur les propriétés chimiques, mécaniques, magnétiques, électriques, électroniques,

optiques, et thermodynamiques des matériaux [23]. Parmi ces propriétés, l'optique occupe une place privilégiée.

La majorité des articles publiés jusqu'à ce jour dans le domaine des nanoparticules luminescentes concernent les semi-conducteurs [24-26]. A l'état macroscopique, ces matériaux sont connus pour absorber la lumière dans une large gamme de couleur, à condition que les photons aient une énergie suffisante pour passer d'un état à un autre (écart entre la bande de valence et la bande de conduction). En revanche, ils n'émettent de la lumière qu'à une longueur d'onde spécifique correspondant à cet écart (gap). Or, les nanocristaux de semi-conducteurs peuvent émettre de la lumière dans une large bande de couleur, dont la longueur d'onde dépend de leur taille.

Ce phénomène est une conséquence directe de la mécanique quantique : les niveaux électroniques sont confinés dans un puits de potentiel dont la taille est proche des longueurs d'onde typiques des électrons. En diminuant suffisamment la taille des particules de semi-conducteurs, le seuil d'absorption est décalé vers les plus hautes énergies, la bande de gap devient plus large et la structure électronique est affectée (Figure I.3) [27].

Plusieurs changements significatifs sont encore à noter dans les nanocristaux de semi-conducteurs tels que la diminution de la contribution non radiative et l'augmentation du rendement de luminescence par rapport à leurs homologues classiques.

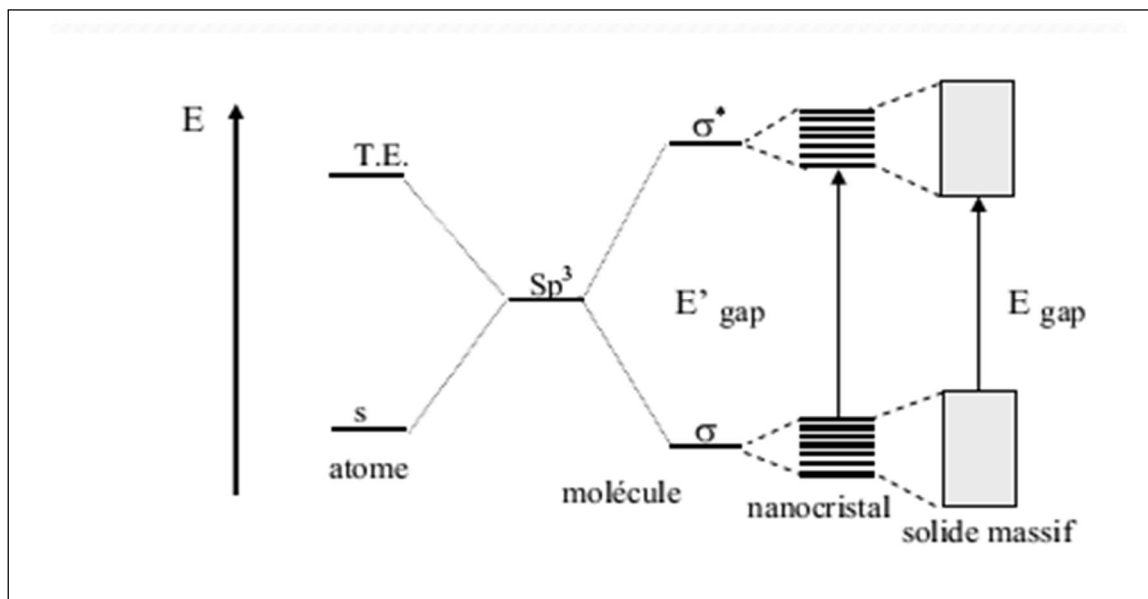


Fig. I.3 : Evolution de la densité d'états électroniques des semi-conducteurs avec la taille.

La modification de propriétés optiques avec la réduction de la dimension particulière a été également observée dans les nanométaux. Pour lesquels, le phénomène le plus marquant est la modification des bandes d'absorption (plasmons de surface) en fonction de la taille .

#### **I.2.4 Résonance plasmon de surface :**

Pour un matériau conducteur, la résonance plasmon de surface est l'excitation cohérente de tous les électrons libres dans sa bande de conduction menant à une oscillation en phase. Quand la taille du nano cristal est plus petite que la longueur d'onde de la radiation incidente, une résonance plasmon de surface est générée. La figure I. 4 montre d'une manière simple, comment une oscillation plasmon de surface d'une particule métallique est créée. Le champ électrique de la lumière qui arrive, induit la polarisation des électrons libres. La différence nette des charges se produit aux limites des nano particules (à la surface), qui à son tour agit comme force de rétablissement pour créer ainsi une oscillation dipolaire d'une certaine fréquence des électrons.

La résonance plasmon de surface est une excitation dipolaire de la particule en entier, entre les électrons libres chargés négativement et son réseau chargé positivement. L'énergie de la résonance plasmon de surface dépend de la densité des électrons libres et du milieu diélectrique qui entoure la nano particule. La largeur de la résonance varie avec le temps caractéristique avant la diffusion des électrons, pour les grands nano particules, la résonance devient aiguë quand la longueur de diffusion augmente.

Les métaux nobles ont des fréquences de résonance dans le domaine visible. En 1908, Mie fut le premier à expliquer la couleur rouge des nano particules d'or colloïdales, en résolvant les équations de Maxwell, pour une onde de lumière électromagnétique interagissant avec des petites sphères métalliques. Il a déduit que la résonance plasmon dépend explicitement de la taille des particules,  $r$ , quand les particules deviennent plus grandes, les modes d'ordre plus grands deviennent important, jusqu'à que la lumière ne peut plus polariser les nano particules de façon homogène. Les pics de ces grands modes se situent aux faibles énergies. C'est pour cela que la bande du plasmon se décale vers le rouge en augmentant la taille de la particule. En même temps, la largeur de bande du plasmon augmente avec l'augmentation de la taille des particules, comme cela est montré à la figure I. 4. [28]

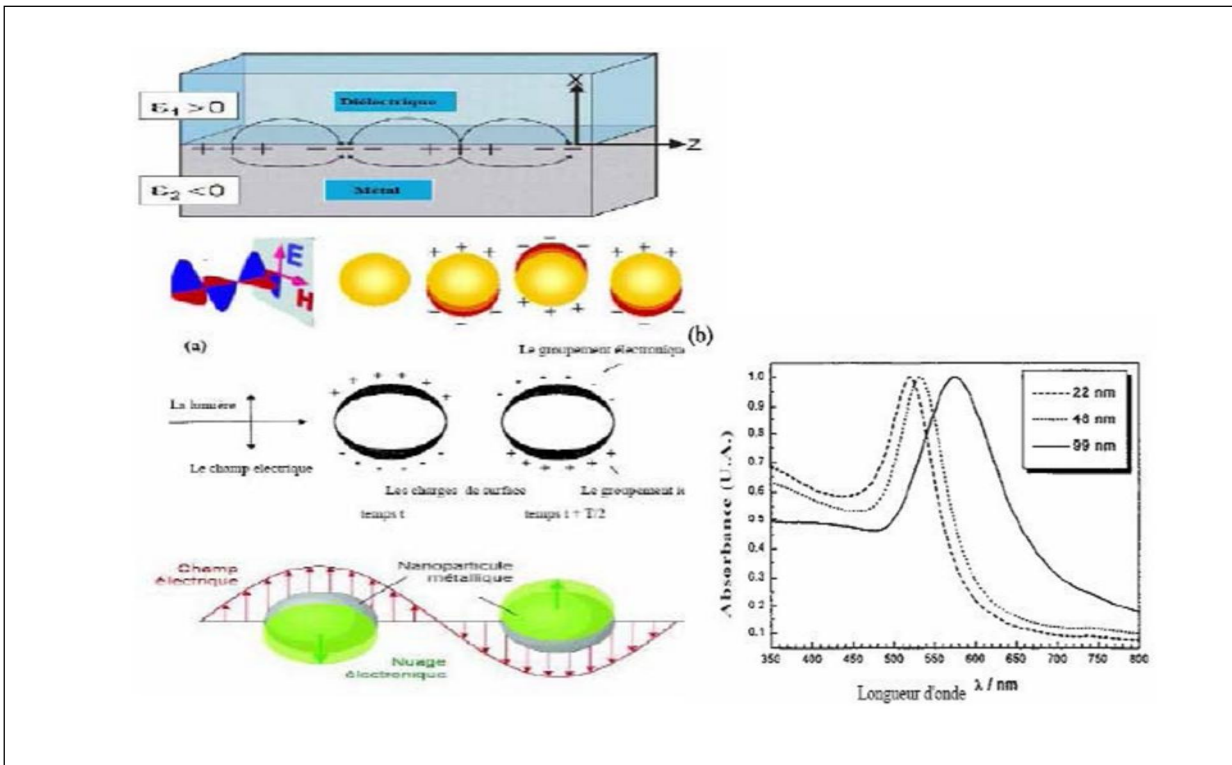


Fig.I .4. : (a) L’absorption plasmon de surface des nano particules sphériques)et (b) la dépendance de l’absorption à la taille [28]. [29] [30]

### I.2.5. Confinement spatial

Le confinement spatial est un simple effet statistique. Il traduit le fait que la probabilité d'avoir un défaut à l'intérieur d'une particule diminue fortement lorsque la taille devient inférieure à la distance moyenne entre deux défauts dans le matériau massif. De ce fait lorsque dans un matériau il y a une compétition entre un processus faisant intervenir les défauts de volume et un processus intrinsèque au matériau, c'est ce deuxième qui devient prépondérant aux très petites tailles.

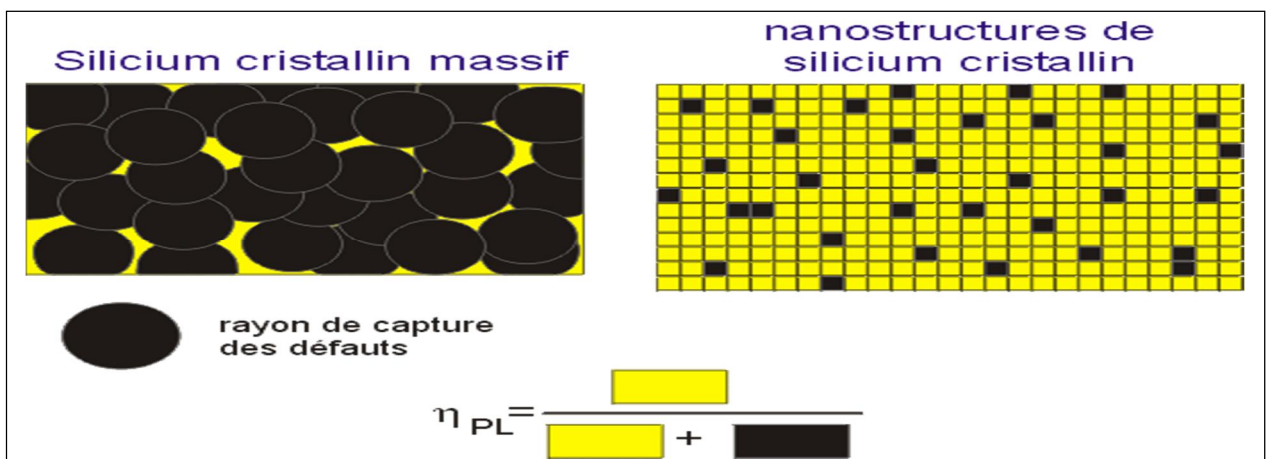




Figure I.5: Schéma représentant le confinement spatial.

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

### I.3. Propriétés des matériaux étudiés :

#### I.3.1. Spectroscopie du semi-conducteur CdSe :

##### I.3.1.1. Structure de bandes du CdSe massif :

CdSe est un cristal semi-conducteur à gap direct et d'énergie de gap  $E_g = 1.7 \text{ eV}$  ( $\lambda_0=729,42\text{nm}$ ). La bande de valence de CdSe est essentiellement constituée de la couche p du Sélénium (de configuration  $([\text{Ar}] 3d^{10}4s^24p^4)$ ) que complète les deux électrons de la couche s du Cadmium (configuration  $([\text{Kr}] 4d^{10}5s^2)$ ). La bande de conduction provient de l'orbitale (s) du Cadmium vidée de ses électrons. Mais dans le cas de nanocristallites de CdSe les niveaux électroniques sont discrets (figure I.6).

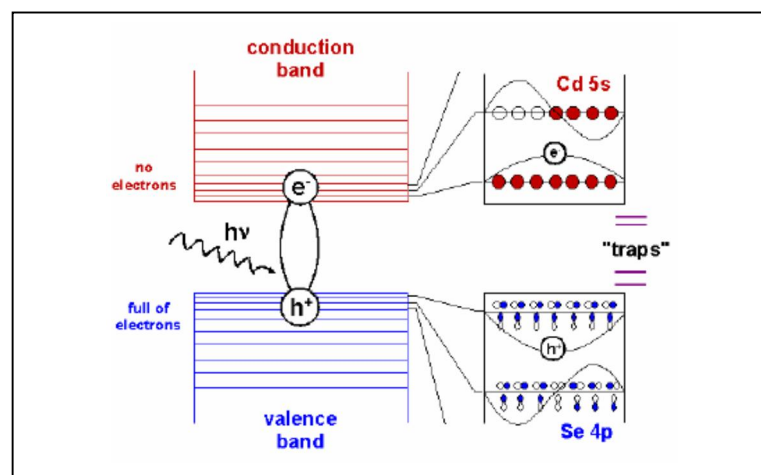


Figure I.6 : discrétisation des niveaux électroniques.

La bande de conduction est donc unique (de masse effective  $m_e^*$ ), et peut être considérée comme parfaitement parabolique pour calculer les niveaux d'énergie électroniques

alors que la bande de valence est dégénérée six fois. Cette dégénérescence est partiellement levée par l'importante interaction spin-orbite dans le Sélénium (Figure I.7). C'est alors le moment angulaire total  $J$  du trou, somme de son moment orbital  $l_h = 1$  et de son moment de spin  $s_h = 1/2$  qui est un bon nombre quantique.  $J$  peut prendre les valeurs  $1/2$  ou  $3/2$  auxquelles correspondent deux bandes séparées à  $k = 0$  par la constante de couplage spin-orbite  $\Delta_{SO}$  et dégénérées deux et quatre fois respectivement (pour CdSe,  $\Delta_{SO} = 420$  meV). La bande  $J = 3/2$  se dédouble pour  $k \neq 0$ , donnant naissance à deux bandes de courbures différentes se distinguant par leur projection du moment angulaire total sur l'axe cristallin :  $J_z = \pm 1/2$  pour celle de plus forte courbure (et donc appelée bande des trous légers) et  $J_z = \pm 3/2$  pour l'autre, de courbure moindre (dite bande des trous lourds).

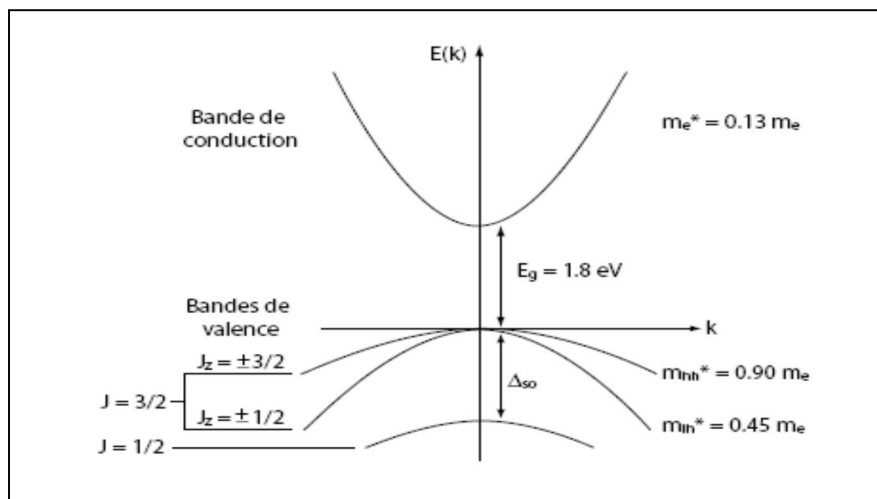


Figure I.7: Structure de bande du CdSe massif. Les masses effectives des différentes bandes sont indiquées à la droite de la figure

### I.3.2. Les halogénures alcalins :

Les halogénures alcalins sont transparents dans le domaine UV-visible. De point de vue conduction électrique, ils sont des isolants, leurs bande interdite est supérieure à 6.5 eV. Ils présentent des courbes de solubilité presque horizontales. Prenant l'exemple du KCl : à 20°C on peut dissoudre 34.7 gr dans 100gr d'eau, alors qu'à 100°C on peut dissoudre 56.7 gr. Donc, si on veut procéder à la croissance du KCl à partir de la solution aqueuse il nous faut des récipients de grande volume, à fin d'obtenir des monocristaux de quelques centaines de grammes. Par conséquent La méthode la plus appropriés pour obtenir des monocristaux de

taille considérable (qq 100 de gr en poids) est celle de Czochralski (méthode du tirage des cristaux à partir de la fusion). La plus part des halogénures alcalins cristallisent dans le système cubique à face centrée (type NaCl). Ils sont constitués de deux CFC emboîtés. Les plans donc les plus denses sont les plans (100), ce qui facilite leurs clivages parallèles à ces plans. Ils ne présentent aucune luminescence dans la gamme 200-800 nm. [31]

#### **I.4. Conclusion :**

Cette chapitre comprend un aperçu sur les propriétés des nanomatériaux ainsi que leurs principales applications dans les domaines technologiques et fait apparaître les raisons justifiant le choix des matériaux étudiés KCl:CdSe et NaCl:CdSe, et expliquée les propriétés des nano particules en manière générale (effets de surface, effets de confinement).

Le comportement de la matière à l'échelle nanométrique est différent de celui de la matière à notre échelle.

L'énergie libre de surface des nanocristaux est habituellement haute, et les nanocristaux ont la tendance à former des agrégats pour diminuer l'énergie libre de la surface.

Les halogénures alcalins sont transparents dans le domaine UV-visible. De point de vue conduction électrique, ils sont des isolants, leurs bande interdite est supérieure à 6.5 eV.



## Chapitre II Description des échantillons étudiés

## II.1. Introduction

La croissance des monocristaux à partir de la phase fondue reste l'un des plus importants technologies modernes de fabrication des nombreux produits de haute technologie pour l'électronique, la photonique, les systèmes de communication, technologies de l'énergie renouvelable, etc. Principaux cristaux jouent un rôle dans la production de nouvelles sources d'énergie (diodes électroluminescentes, cellules solaires, laser fusion). La croissance des cristaux, en particulier ses aspects liés à la nucléation est la base fondamentale de nano-technologie des nombreux processus et création des nanomatériaux. Ainsi, l'importance de la croissance des cristaux est difficile de surestimer.

## II.2. Bref historique sur la fabrication des cristaux

Quelques événements ont stimulé le développement de la fabrication de cristal: la Seconde Guerre mondiale sur le rôle des cristaux de quartz et optiques pour les technologies militaires a été reconnu et explique le soutien continu des ministères de la défense. Une pression importante à certains moments venus de la microélectronique et des technologies de communication. La production mondiale annuelle de cristaux massifs est passée d'environ 5000 t en 1979 à environ 11 000 t en 1986 tandis que la production de l'année 1999 a été estimée à plus de 20.000 tonnes par an [32], dont la plus grande partie des environ 60% sont des semi-conducteurs (silicium, GaAs, InP, GaP, CdTe et ses alliages). Comme on peut le voir sur la figure II.1, les cristaux optiques, les cristaux scintillateurs et les cristaux acousto-optiques ont environ à parts égales de 10% tandis que les cristaux lasers et les pierres précieuses ont actions seulement de quelques pourcents. Cette échelle de la production de cristal, et le fait que la plupart des cristaux sont produits dans des usines spécialisées en silicium ou GaAs ou LiNbO, etc, a provoqué une augmentation du degré de spécialisation. Aujourd'hui, le marché de l'industrie des cristaux dominé par les États-Unis par le biais l'entreprise mondiale MEMC qui est un fournisseur de premier plan sur le marché d'électronique près de 1000 milliards de dollars et 18 milliards de dollars pour l'industrie de l'énergie solaire [33]. Bien que l'industrie des cristaux soit d'une importance stratégique dans divers domaines, mais la réalité de la fabrication des cristaux en l'Algérie, à l'exception de quelques efforts individuels de certains chercheurs, reste éloignée des ambitions souhaitées, même au niveau de la recherche scientifique, il n'y a aucun centre de recherche scientifique spécialiste dans ce domaine.

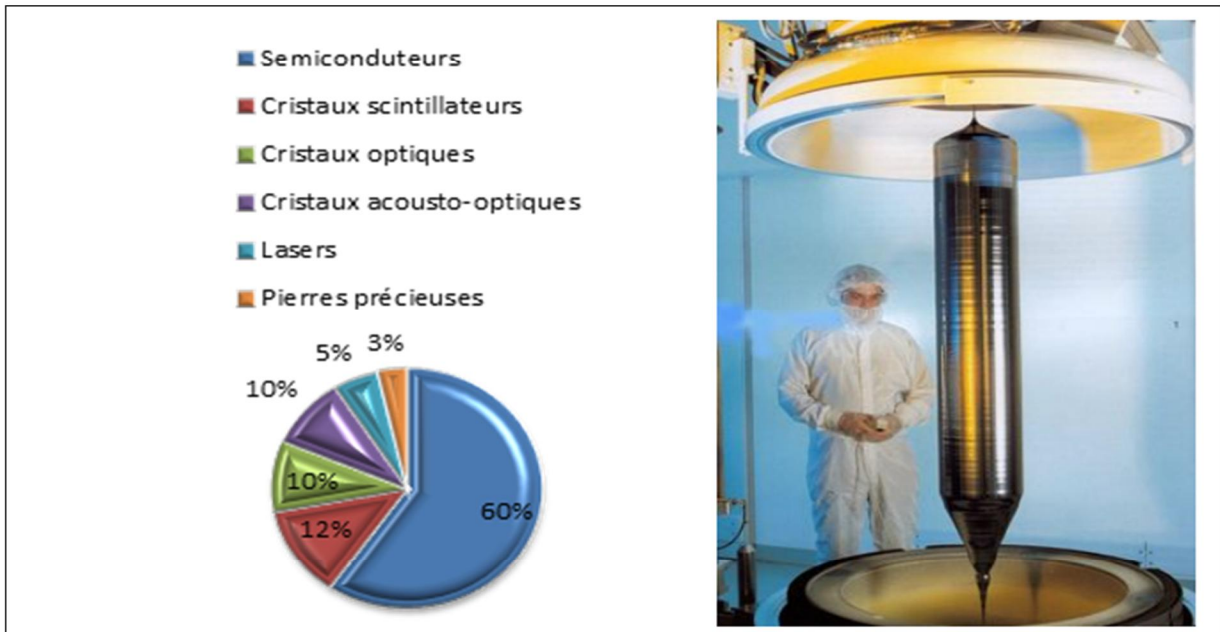


Figure II.1 :Parts estimées de la production de cristal du monde en 1999 [32] et un monocristal du Cz Si produise en MEMC [33]

### II.3. Croissance des cristaux à partir de la phase liquide :

#### II.3.1 Concepts de base la croissance des cristaux à partir de la phase liquide:

L'une des questions les plus intéressantes dans la branchethéorique de la cristallisation est la suivante:comment une structure cristalline presque parfait en provenance d'une phase liquide désordonnée?L'intention ici n'est pas d'avis sur ce long sujet, mais plutôt d'introduire et mis en évidence les concepts d'une manière simple.

#### II.3.2 Équilibre thermodynamique

##### II.3.2.1 Changements de structure dans un matériau

Lorsqu'on mesure en fonction du temps la température que prend spontanément une pièce de matériau inerte (qui ne subit aucun changement d'état ni de structure) porté d'un milieu à une température  $T_0$  à un milieu à une température  $T_1$ , la courbe observée est décrite par la loi de Fourierde type exponentiel, schématisée sur la figure II. 2.1.

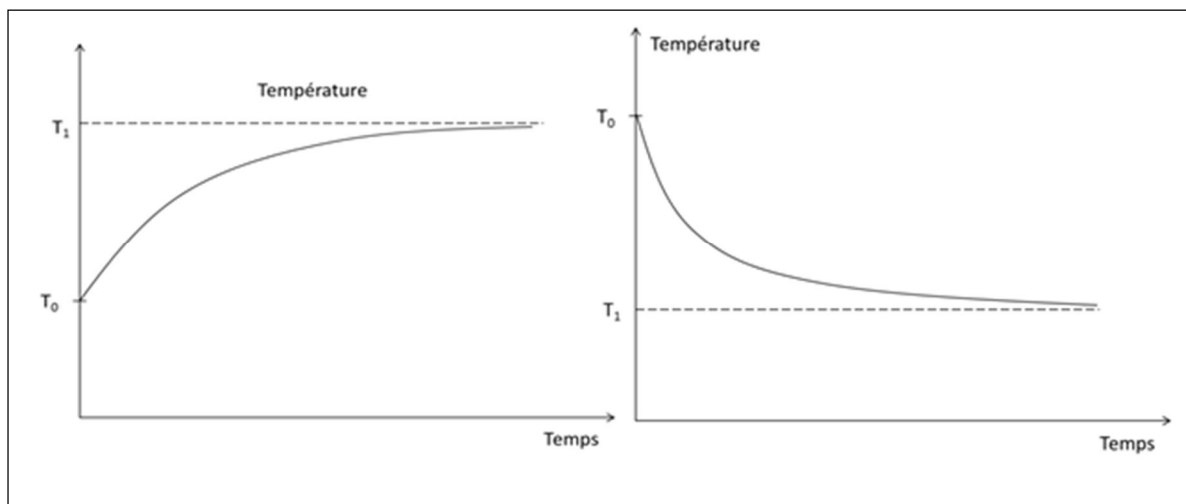


Figure II 2.1 Courbes d'échauffement ou de refroidissement spontané d'un morceau de matériau inerte.

Or, les changements de structure d'un corps pur (changements d'état, transformations allotropiques) s'effectuent le plus souvent sous l'effet des variations de température, Pour un corps pur qui passe de l'état solide à l'état liquide au cours du chauffage la courbe « température × temps » présente (dans le cas idéal) un palier à la température de fusion  $T_F$  (0 °C pour l'eau pure par exemple); le même phénomène se produit au refroidissement, à la température de solidification  $T_S = T_F$  (figure II. 2.2).

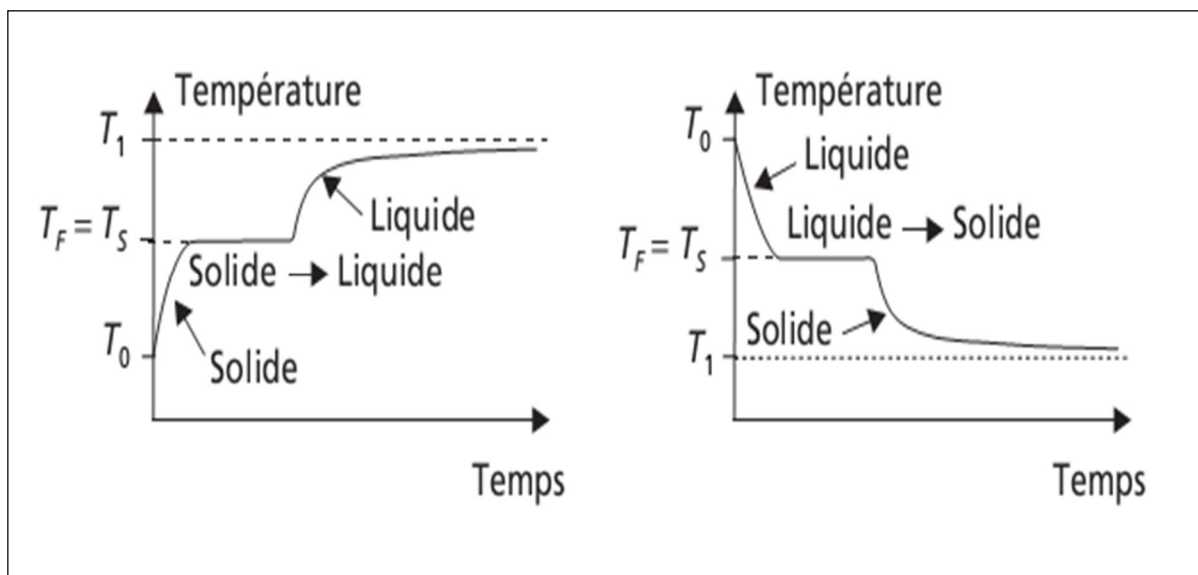
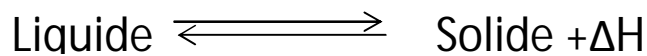


Figure II. 2.2 Courbes d'échauffement ou de refroidissement spontané d'un corps pur passant de l'état liquide à l'état solide (en conditions idéales).

La durée du palier dépend de la quantité de matière à transformer. Pendant ce palier, la transformation s'effectue, selon la réaction réversible :



Où  $\Delta H$  (en joules ou en calories) est l'enthalpie de transformation, appelée ici chaleur latente de fusion ou de solidification. Dans le cas de la solidification d'un corps pur, ce dégagement de chaleur latente est suffisant pour maintenir constante la température pendant toute la solidification, en dépit de l'absorption des calories par le milieu extérieur ; l'effet inverse se produit lors de la fusion. La température ne peut donc varier que lorsque cette transformation isotherme est achevée.

### II.3.3 Thermodynamique des transformations de phases

#### II.3.3.1 Stabilité, instabilité, métastabilité

L'état du système que constitue un matériau est décrit par un certain nombre de variables : constitution, nature et densité des défauts, température... Sur le plan thermodynamique, un système matériel est stable lorsque ses variables d'état ont évolué de sorte que son énergie interne a atteint une valeur minimale. En l'absence de toute modification imposée par le milieu extérieur, un système stable n'évolue plus spontanément (figure II.3.1). Un système est dit métastable lorsque la valeur de son énergie interne a atteint un minimum relatif local. En cas d'apport d'énergie par le milieu extérieur, le système revient à son état métastable, sauf si l'apport d'énergie excède une valeur seuil suffisante (énergie d'activation) pour provoquer une évolution vers une valeur d'énergie interne encore plus basse (figure II.3.1).

En dehors des situations de stabilité ou de métastabilité, tout système est instable, car il évolue spontanément vers un niveau d'énergie plus bas.

#### II.3.3.2 Vitesse d'évolution : cinétique de transformation

Pour que la vitesse d'évolution vers l'état d'équilibre d'un système instable soit rapide, deux conditions doivent être remplies simultanément :

- une **énergie motrice importante** pour la transformation : l'énergie de l'état de départ est très éloignée de l'état d'équilibre final;



- un **mécanisme de transformation efficace** dans les conditions considérées : dans le cas des transformations de phases, un mécanisme de déplacement des atomes du matériau doit être opérant afin de permettre la modification de la composition et/ou de la structure du matériau.

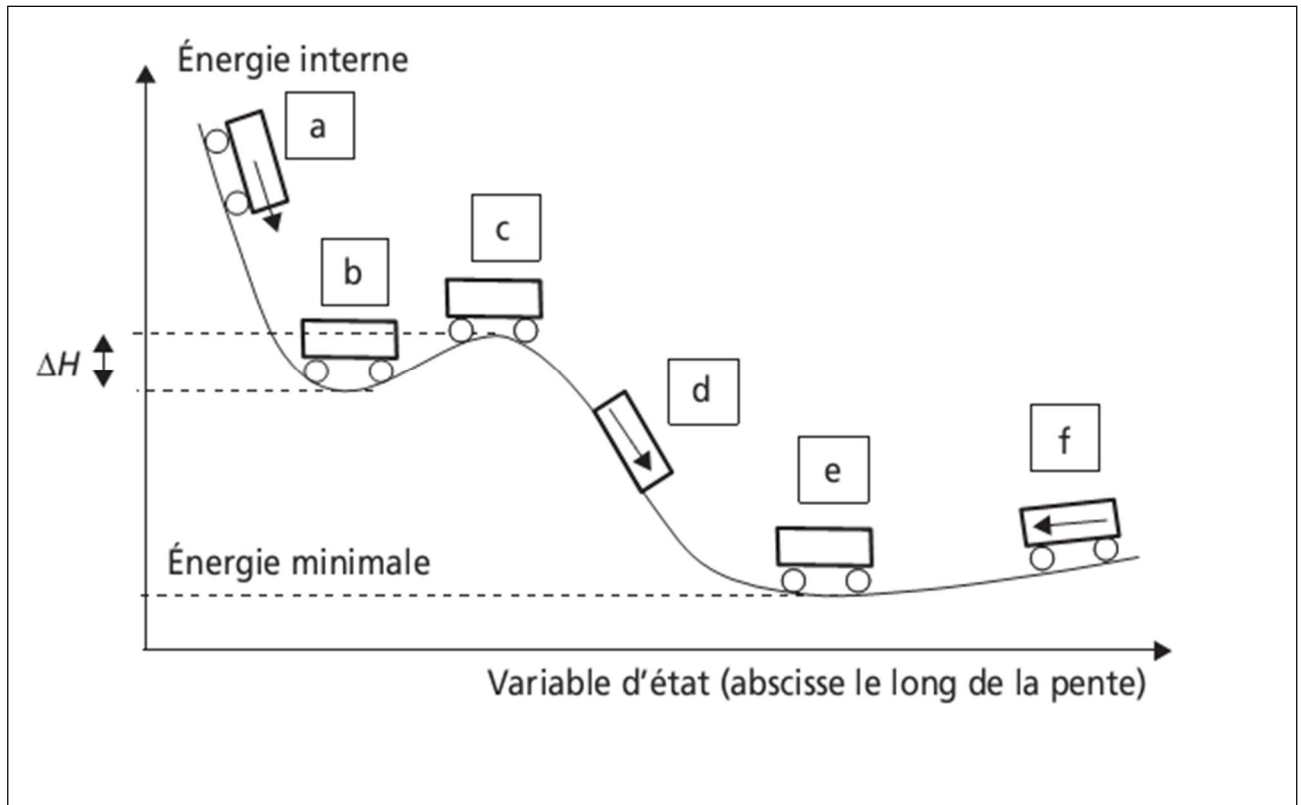


Figure II.3.1 Illustration de la stabilité, instabilité, métastabilité thermodynamique et des vitesses d'évolution dans le cas d'un système mécanique. a) Grand écart à l'équilibre, mécanisme d'évolution efficace: vitesse d'évolution maximale. b) Minimum relatif d'énergie: état métastable. c) État activé, équilibre instable ( $\Delta H = \text{énergie d'activation}$ ). d) Grand écart à l'équilibre, mécanisme d'évolution inopérant : vitesse d'évolution faible ou nulle. e) Énergie minimale : état stable. f) Mécanisme d'évolution efficace mais faible écart à l'équilibre : vitesse d'évolution faible ou nulle.

En l'absence de l'une ou l'autre de ces conditions, les transformations de phases ne peuvent s'effectuer qu'à vitesse très lente, voire nulle ou indétectable à l'échelle d'une vie humaine.

### II.3.3.3 Germination et la notion de Zone métastable

Lors de la solidification réelle d'un corps pur, la courbe d'analyse thermique enregistrée descend en général au-dessous de la température théorique de solidification, avant d'y remonter lorsque la cristallisation commence (figure II.3.2). Pendant une période d'incubation, une surfusion  $\Delta T_{\text{est}}$  nécessaire avant qu'apparaissent les premiers

germes stables, premiers agglomérats d'atomes structurés sous forme cristalline. Ceux-ci croissent ensuite (pour les minéraux, généralement sous forme de cristaux facettés ; pour les métaux, plutôt sous forme de cristaux arborescents ou dendrites) en rejoignant la température d'équilibre. Après consommation complète du liquide, les cristaux se rejoignent pour former les grains du poly-cristal.

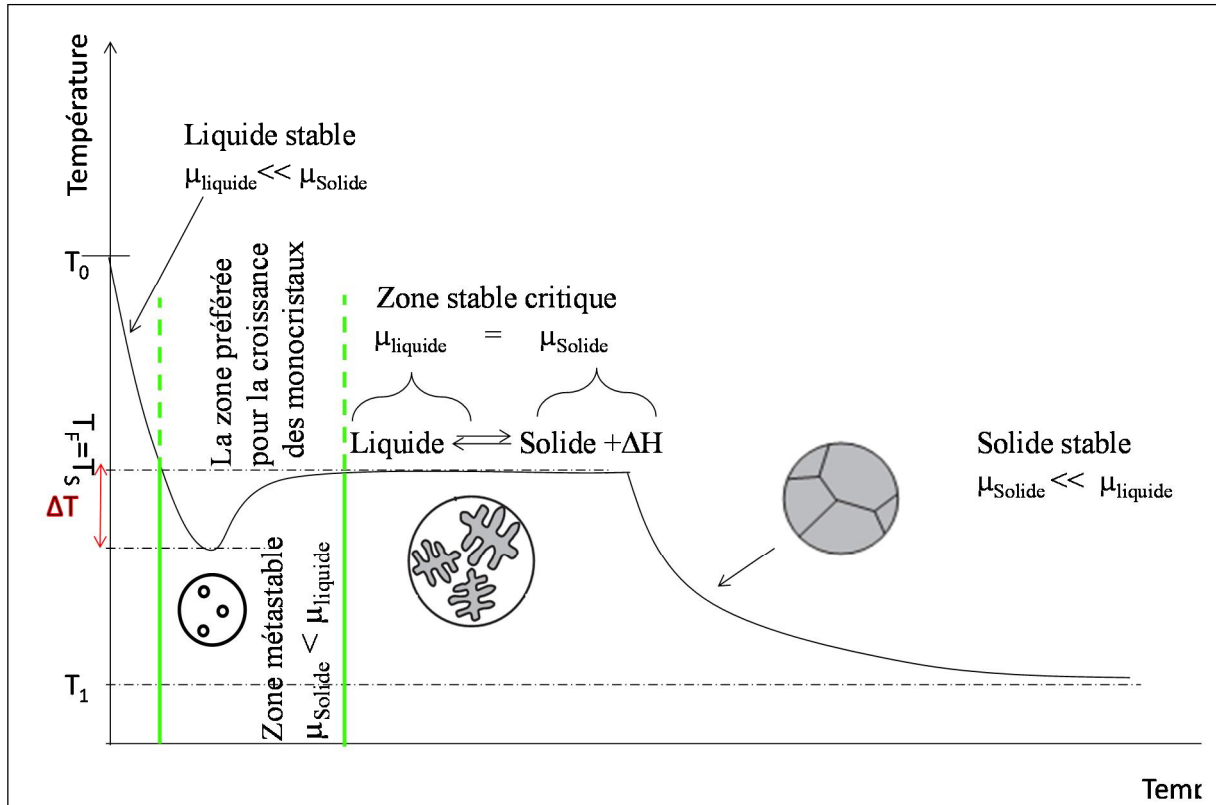


Figure II.3.2 Diagramme d'analyse thermique de la solidification réelle d'un corps pur (à comparer à la solidification idéale de la figure II.2.2).

**La zone métastable**, comme son nom l'indique, est une zone où le système est susceptible de rester hors d'équilibre. Au premier abord, le développement spontané d'une phase solide devrait y être observé. Dans les faits, l'apparition d'une phase solide s'accompagne nécessairement de l'apparition d'une interface solide-liquide, soit une contribution positive à l'enthalpie libre du système liée à la tension de surface. Cette contribution constitue une barrière énergétique, et tant qu'elle est prépondérante, aucune phase solide ne peut apparaître et le système reste ainsi hors d'équilibre. En revanche, en présence d'un germe, l'interface étant préexistante, la contribution associée à l'interface est fortement réduite et la croissance du germe introduit, et de lui seul, devient possible. C'est pourquoi la zone métastable est considérée comme la zone de prédilection pour réaliser des croissances. La limite de cette zone métastable correspond à la situation où l'écart à

l'équilibre est tel que le système passe la barrière associée à la formation de l'interface solide-liquide, et l'apparition spontanée d'une phase cristallisée en solution (nucléation ou germination) devient possible, On se trouve alors dans la zone stable critique où nucléation spontanée et croissance sont en compétition., Cette situation est à éviter pour l'élaboration de monocristaux car le liquide n'est que partiellement « consommée » par le cristal à faire croître et sert principalement à la formation et au développement de cristaux parasites, Cette tendance est d'autant plus marquée que l'on s'écarte de la limite de la zone métastable lorsque la surfusion  $\Delta T$  augmente. [34]

## **II.4 Méthode d'élaboration**

Le point de départ historique pour pratiquement tous les dispositifs semi-conducteurs a été dans la synthèse de monocristaux, Aujourd'hui, trois grandes méthodes ont été développées pour réaliser des monocristaux à grand volume: Bridgman, Flot-Zone méthodes, et Czochralski, et la dernière technique qui est un fournisseur de premier plan sur le marché de fabrication des monocristaux.

### **II.4.1 La méthode de Czochralski :**

#### **II.4.1.1 Historique :**

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

La technique de Czochralski (Cz) est une des méthodes les plus communes pour accroître les monocristaux des semi-conducteurs [35]. En 1950, l'industrie des semi-conducteurs connaît une avancée importante et il devient indispensable de disposer de germanium et silicium ultra purs. C'est au sein des laboratoires Bell que la technique de Czochralski est adaptée au tirage de semi-conducteurs à haute température et sous atmosphère d'argon.

Après la découverte du laser, en 1960, la méthode se révèle très efficace pour élaborer des monocristaux d'oxydes transparents tels que le rubis ou YAG. Cette technique, utilisable dès que le matériau présente une fusion congruente, permet en effet d'obtenir des cristaux d'excellente qualité optique, condition indispensable pour obtenir de bons rendements laser. [36-37].

#### II.4.1.2 Principe de la technique

Cette méthode consiste à amener un germe monocristallin, ou à défaut, une tige, animé d'un mouvement de rotation à la surface du matériau fondu dans un creuset dont la température est proche de sa température de fusion. Par capillarité, le liquide monte de quelques millimètres et reste accroché, créant ainsi une interface triple : solide-liquide-vapeur. Le germe, toujours en rotation, est ensuite tiré lentement vers le haut. L'interface triple est maintenue à proximité de la surface du bain, de sorte que le liquide extrait se solidifie et cristallise sur le germe. Le germe induit une direction de croissance cristallographique, mais la création de nouveaux germes lors de la solidification, et donc de nouvelles directions de croissance, est possible. L'apport de matière en cours de tirage se fait à la fois par diffusion et par convection. En régime purement diffusif, le cristal serait déformé, alors que la convection génère une symétrie pseudo cylindrique. [38-39]

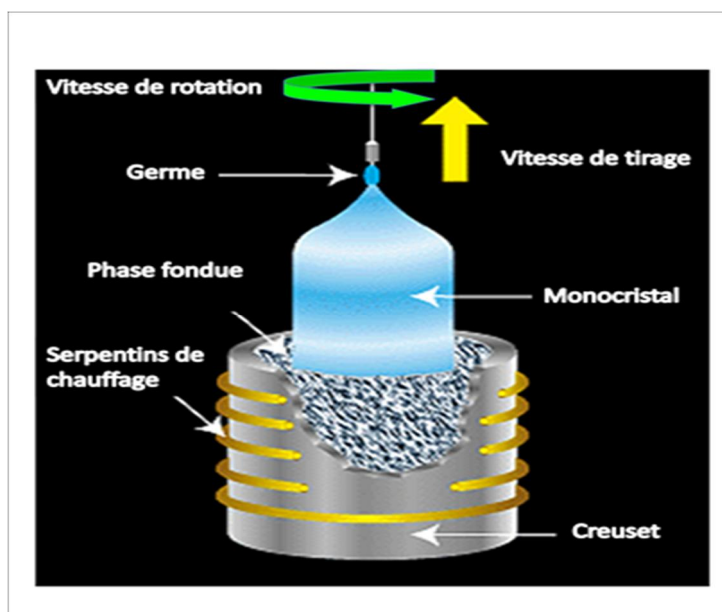


Figure II.4 Illustration du procédé de tirage selon le principe de Czochralski.

Les principaux avantages de cette méthode sont :

- sa grande adaptabilité à la diversité des matériaux

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

Si le principe d'élaboration est simple, la mise en œuvre de cette méthode requiert en fait un appareillage sophistiqué et un contrôle précis de la thermique. [40,41]

## **II.5 Elaboration des échantillons étudiés:**

### **II.5.1 Introduction:**

Les composés halogénures alcalins sont constitués par des ions métalliques chargés positivement et des ions électronégatifs chargés négativement unis par des interactions ioniques; cette liaison n'a pas de direction privilégiée. Ils offrent un certain nombre des avantages tels que la structure simple, le degré élevé de pureté chimique, la manipulation facile et une large gamme de dopage impuretés ayant des concentrations différentes. D'autre part, leur énergie de gap élevé ( $\approx 10$  eV) fournit une grande fenêtre pour spectroscopie optique.

Les halogénures alcalins présentent des hautes températures de fusion [ $T_f(\text{KCl}) \approx 750^\circ\text{C}$ ;  $T_f(\text{NaCl}) \approx 800^\circ\text{C}$ ] et ils présentent une fusion congruente.

### **II.5.2 Partie expérimentale**

Maintenant nous allons procéder à une description détaillée de l'appareil de croissance conçu et réalisé au sein de laboratoire de cristallographie à l'université Constantine I. La figure II.5 montre un monocristal en plein croissance. On peut constater la morphologie cylindrique régulière présentée ce monocristal.

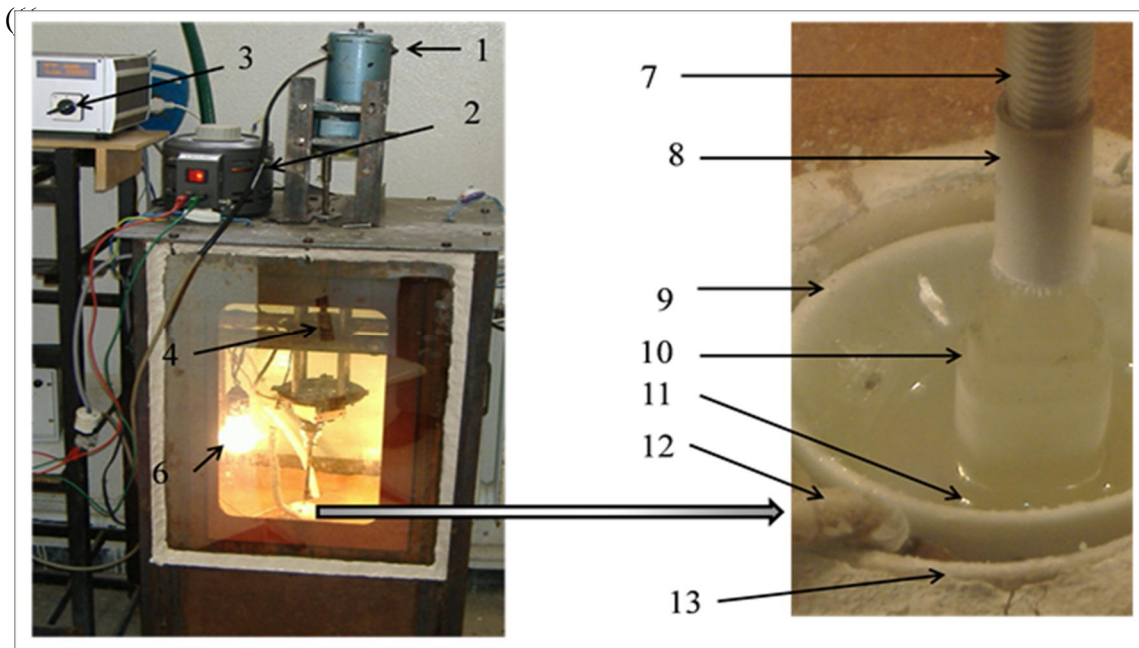


Figure II. 5 L'appareil de croissance de Czochralski utilisé pour l'élaboration des monocristaux.

- 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: creuset [ $D_{\max}=4,5$  cm,  $D_{\min}=2,8$  cm,  $h=5$  cm].
- 10: le monocristal en cours de croissance.
- 11: KBr (KCl, NaCl) fondu.
- 12: thermocouple: platine/platine Radium 10%.
- 13: four.

L'appareillage est composé des éléments suivants :

Enceinte de tirage :

L'enceinte de tirage est constituée d'un habitacle de forme parallélépipédique en acier (contenant les principaux éléments nécessaires à la croissance). Il est muni de hublots permettant d'observer le tirage et de suivre visuellement l'évolution de la croissance (l'expérience est faite sous atmosphère libre et pression atmosphérique).

Dispositif de chauffage :

Le chauffage est assuré par des spires entourant le four contenant en son intérieur le creuset. Ces spires sont constituées de fil résistif alimenté par un courant électrique. Le four est disposé au centre de l'habitacle dans un matériau réfractaire (le sable) pour assurer l'isolation thermique. Il est chauffé par effet Joule et la température est commandée et stabilisée par un variateur régulateur de température du type [REX-C100SEPIES] associé à un thermocouple (platine/platine Radium 10%). Cet ensemble permet d'obtenir un chauffage suffisamment stable et finement réglable pour permettre des opérations de tirage bien contrôlées.

Creuset :

Il est de forme cylindrique en céramique de haute pureté, à fond plat. Il a 30 mm de diamètre et 30 mm de hauteur.

Dispositif de tirage :

C'est une tige porte-germe en acier inoxydable. Elle est mise en rotation par un moteur muni de réducteurs permettant d'avoir une très faible vitesse de rotation du germe. Le mouvement de tirage est assuré par une vis et un moteur à vitesse variable. La vitesse de tirage peut être réglée de manière continue entre 8 et 10 mm par heure et la vitesse de rotation de la tige à un tour par minute.

Germe :

Il est obtenu par clivage d'un cristal suivant les plans (100) de manière à obtenir un germe de 3 mm de diamètre et de 5 mm de longueur environ. Ce germe est poli et rectifié pour avoir son axe aussi parallèle que possible à l'axe cristallographique [100] du cristal KCl ou NaCl. Pour la réussite du tirage, l'axe de rotation du germe doit être confondu avec son axe cristallographique pour qu'il soit bien perpendiculaire à la surface du bain fondu. Le germe ainsi préparé est porté par un embout en quartz. Cet embout est fixé à la tige porte germe.

### **II.5.3 Obtention des monocristaux purs et dopés**

Après les préparatifs d'usage (nettoyage et lavage), le creuset est rempli par la poudre de (KCl ou NaCl) à 99% de pureté (LABOSI produits chimiques) et ensuite placé au milieu

du four et centré par rapport à la tige. On chauffe jusqu'à atteindre une température de 870°C supérieure à la température de fusion du matrice (KCl ou NaCl). Une fois assuré de la fusion totale de la charge, la température de cette phase liquide 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, est un signe précurseur de l'amorçage de la cristallisation par le contact entre la surface de la zone fondue et le germe monocristallin orienté du cristal à obtenir. Le fondant s'agglomère et cristallise autour du germe qui est légèrement plus froid. Le cristal formé par gradient de température est extrait progressivement du bain. Pour agir sur le profil du cristal en croissance entre autre son diamètre, nous pouvons le faire par deux approches complémentaires. En faisant varier soit la température du bain soit la vitesse de tirage de latige portant le germe. Nous avons adopté les deux approches pour beaucoup plus d'aisance et de maîtrise; mais nous devons être prudents parce que la première approche avec une variation brusque de la température risque de rompre l'équilibre cristal-liquide de l'interface. La vitesse de rotation de la tige qui est dans notre cas fixée à un tour par minute. Comme il est bien connu, la rotation de cristal est un facteur décisif sur l'interface cristal-liquide. [42]. En général, la rotation de cristal pendant la croissance Cz est principalement utilisé pour fournir un profil de température symétrique, le dernier facteur a un effet direct sur le diamètre du cristal.

Les mêmes étapes ont été suivies pour obtenir les cristaux dopées (NaCl:CdSe et KCl:CdSe). Pour le dopage CdSe à 99,99% de pureté "Aldrich chemicals".

Un poids donné de poudre de KCl a été mélangé avec 1% en poids de CdSe, et ce mélange a été chauffé dans un creuset jusqu'à ce qu'ils aient fusionné.

#### **II.5.4 Conditions opératoires**

1. Vitesse de tirage : dans la gamme 8 et 10 mm par heure.
2. Vitesse de rotation, Les faibles vitesses semblent favorables; la vitesse retenue est de 1 tour par minute.
3. Conduite de l'opération : La température du bain est réglée de manière à ce que le début du cristal soit très fin pour éviter les germes parasites, puis la température est abaissée progressivement pour obtenir un grossissement assez lent du cristal et obtenir le diamètre désiré. On s'efforce en suite de maintenir ce diamètre constant. Il est



nécessaire, avec notre appareil, d'abaisser progressivement la température jusqu'à la fin de l'opération et ce pour compenser l'énergie dégagée pendant la croissance.

### II.5.5. Description des échantillons élaborés

L'observation des cristaux élaborés permet de constater que :

1. Les cristaux obtenus ont une morphologie pseudo-cylindrique avec un diamètre variant entre 8 et 12 mm pour la partie constituant le corps du cristal. Ces dimensions sont limitées par celles du creuset .
2. Les cristaux produits ne présentent pas de défauts macroscopiques. Ils présentent seulement des stries (Fig. II.6) qui sont dues à la rotation du germe pendant la croissance.



Figure II. 6 Photographie de monocristal KCl : CdSe.obtenir par l'université de constantine.

### II.5.6. Clivage et polissage des échantillons :

Les monocristaux obtenus sont sous forme de carottes cylindriques , Pour pouvoir réaliser des mesures optiques sur ces monocristaux, il faut les cliver sous forme de pastilles et les polir. Les monocristaux des halogénures alcalins cristallisent dans le système cubique (type NaCl), et le clivage se fait à l'aide d'une lame tranchante, en exerçant une certaine pression perpendiculairement à la direction [100]. Car le germe utilisé pour la croissance des monocristaux est usiné sous forme cylindrique et orientée de telle manière à avoir sa direction cristallographique [100] parallèle et confondue avec l'axe de tirage. L'épaisseur des pastilles obtenue est de l'ordre de 1 à 3 mm (figure II.7).

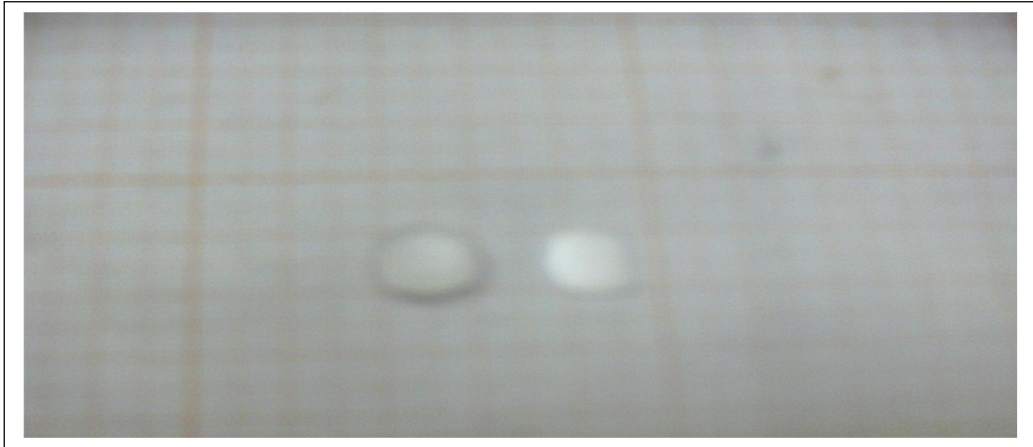


Figure II.7 : Les pastilles après le clivage.

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

$$\sigma(100) = 0,116 e^2/a^2.$$

$$\sigma(110) = 0,315 e^2/a^2.$$

Comme la deuxième valeur est 2,7 fois plus grande que la première, il s'ensuit que le chlorure de sodium devrait se séparer plus facilement suivant un plan (100) que suivant un plan (110). Ce résultat est en accord avec l'expérience, car les plans (100) seulement peuvent se cliver [43].

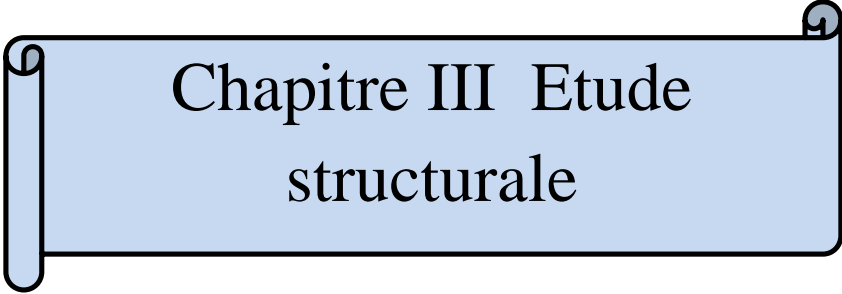
## II.6. Conclusion :

Cette chapitre est consacré à la description des méthodes d'élaboration des matériaux étudiés. Les monocristaux NaCl, NaCl:CdSe, KCl et KCl:CdSe sont obtenus par la méthode de tirage de Czochralski. La croissance a été orientée suivant l'axe cristallographique [100] des matrices NaCl et KCl.

La technique de Czochralski (Cz) est une des méthodes les plus communes pour accroître les monocristaux des semi-conducteurs.

Les halogénures alcalins présentent des hautes températures de fusion [ $T_f(\text{KCl}) \approx 750^\circ\text{C}$ ;  $T_f(\text{NaCl}) \approx 800^\circ\text{C}$ ] et ils présentent une fusion congruente.

Les monocristaux obtenus sont sous forme de carottes cylindriques, Pour pouvoir réaliser des mesures optiques sur ces monocristaux.



Chapitre III Etude  
structurale

### III.1. Introduction

La caractérisation structurale des matériaux permet d'identifier les phases qui y sont présentes, de déterminer leur degré de cristallinité, de mettre en évidence leur morphologie et d'établir leur composition chimique. La diffraction des rayons X nous a permis de faire une analyse structurale des matériaux composites élaborés. Notamment elle nous a permis de confirmer l'incorporation des cristallites de dopage CdSe dans les matrices cristallines KCl et NaCl et nous a donné la possibilité d'estimer les dimensions des cristallites. Par ailleurs, la spectrométrie micro-Raman permet de mettre en évidence l'incorporation des cristallites de dopage dans les matrices hôtes (identification des différentes phases coexistantes au sein du matériau composite étudié) en inspectant les modes vibrationnels des phonons propres à chacune des phases. D'autre part, l'analyse par microscopie électronique (MEB) permet de faire une analyse chimique quantitative des éléments présents dans le matériau.

### III.2. Analyse par diffraction des rayons X

#### III.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Un cristal peut être vu comme la répétition périodique tridimensionnelle d'éléments (atomes ou molécules), appelés nœuds, repérés par des disques noirs sur la figure III.1. Le schéma représente une coupe de plans réticulaires passant par les centres de ces éléments, espacés d'une distance  $d$ . L'angle  $\theta$  (angle de Bragg) détermine l'incidence d'un faisceau parallèle de rayons X sur ces plans réticulaires. Notez que  $\theta$  est le complémentaire de l'angle d'incidence usuel en optique. La différence de chemin optique entre les deux rayons lumineux particuliers représentés vaut  $AC + CB = 2 d \sin\theta$ . Ils interfèrent de manière constructive lorsque la différence de marche est égale à un nombre entier  $n$  de longueur d'onde. C'est la loi de Bragg :

$$2 d \sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

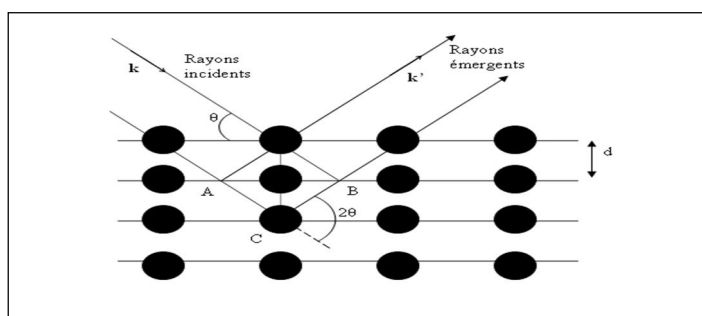


Figure III.1 : Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance  $d_{hkl}$ .

Une fois le diagramme obtenu, on compare les positions et les intensités des pics observés avec ceux de la base de données PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD

(International Centre for Diffraction Data) qui contient plus de 600.000 diagrammes de référence. On peut ainsi rapidement vérifier un résultat de synthèse (bonne phase cristalline, présence d'impuretés,...) ou confirmer que l'on a obtenu un nouveau composé.

Les diffractogrammes obtenus à partir de nos échantillons sont réalisés en utilisant un diffractomètre du type BRUKER D8 Advanced (figure III.2) et un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda_{K\alpha}(\text{Cu})=1.5402\text{\AA}$ .



Figure III.2 : Photographie du diffractomètre Bruker D8 Advance (Laboratoire de DRX, Université Mohamed Khaider, Biskra).

Les cristaux ioniques parfaits cristallisent en général dans diverses structures simples. La structure du chlorure de sodium représentée sur la figure (III.3) où on peut remplacer  $\text{Na}^+$  par  $\text{K}^+$  et  $\text{Cl}^-$  par  $\text{Br}^-$ , la structure de  $\text{NaCl}$  est caractéristique de tous les halogénures alcalins sauf les modifications à basse température du chlorure, du bromure et de l'iodure de césium qui ont la structure cubique simple [43]. Le groupe d'espace de la structure  $\text{NaCl}$  est  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  avec le paramètre de maille  $a = 0.6293\text{nm}$  pour  $\text{KCl}$  (Card. JCPDS N° 41-1476) et  $a = 0,564\text{nm}$  pour  $\text{NaCl}$  (Card. JCPDS N° 05-0628).

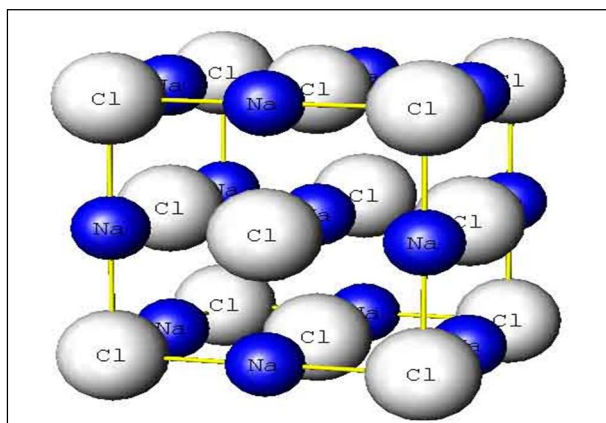


Figure III.3 : structure cristalline des halogénures alcalins NaCl, KBr et KCl.

La figure (III.4) donne la structure de CdSe qui cristallise dans le système (hexagonal) type wurtzite avec le groupe d'espace  $P6_3mc$  et les constantes de maille  $a=0,4299$  nm,  $c=0,701$  nm. Le tableau III-1 représente la fiche ASTM de CdSe structure de type wurtzite.

08-0459		Wavelength= 1.54056										i
<b>CdSe</b>		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	
<b>Cadmium Selenide</b>		23.901	100	1	0	0	102.081	6	3	1	2	
		25.354	70	0	0	2	109.265	6	3	1	3	
		27.080	75	1	0	1	111.713	<1	4	0	0	
Cadmoselite, syn		35.107	35	1	0	2	113.211	<1	4	0	1	
Rad.: CuKα1λ: 1.54056 Filter: Ni Beta d-sp:		41.968	85	1	1	0	117.880	2	2	1	6	
Cut off:		45.788	70	1	0	3	121.697	<1	2	0	7	
Int.: Diffract.		48.845	12	2	0	0	123.096	<1	0	0	8	
I/Corr.:		49.669	50	1	1	2	125.923	4	4	0	3	
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 7, 12 (1957)		50.673	12	2	0	1	128.780	2	3	2	0	
		55.842	8	2	0	2	129.744	2	3	0	6	
		63.881	20	2	0	3	135.787	6	3	1	5	
Sys.: Hexagonal		66.386	8	2	1	0						
S.G. $P6_3mc$ (186)		67.859	8	2	1	1						
a: 4.299	b:	71.904	14	1	0	5						
c: 7.010	A:	72.292	6	2	1	2						
α:	β:	76.726	10	3	0	0						
γ:	Z: 2	78.166	<1	3	0	1						
mp:		79.430	18	2	1	3						
Ref: Ibid.		82.350	8	3	0	2						
		86.895	8	2	0	5						
		87.451	2	1	0	6						
		91.561	6	2	2	0						
		96.471	4	3	1	0						
		97.186	6	2	2	2						
		97.224	4	1	1	6						
		97.836	2	3	1	1						
		101.711	10	2	1	5						
Dx: 5.665	Dm:	$SS/FOM_{30} = 3\epsilon(0.021, 40)$										
Color: Black												
Pattern taken at 25 C. Sample from the Mallinckrodt Chemical Works, New York, USA. Pattern was annealed at 200 C in argon atmosphere. Spectrographic analysis showed <0.01% Ca, Cu, Fe, Mn; <0.001% Al, Mg, Ni, Pb, Si, Sn. S Zn type. Wurtzite group, wurtzite subgroup. PSC: hP4. Mwt: 191.37. Volume[CD]: 112.20.												

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

Chaque maille élémentaire comporte deux molécules de CdSe, les deux atomes de Cd occupent les positions (0, 0,0) et (1/2, 2/3, 1/2) et les deux atomes de Se occupent les positions (0, 0, u) et (1/2, 2/3, 1/2+u) avec  $u \approx 3/8$ . Chaque atome Cd est lié à quatre atomes Se disposés aux sommets d'un tétraèdre. Autour de chaque atome on trouve 12 voisins de la 2<sup>ème</sup> sphère de coordination.

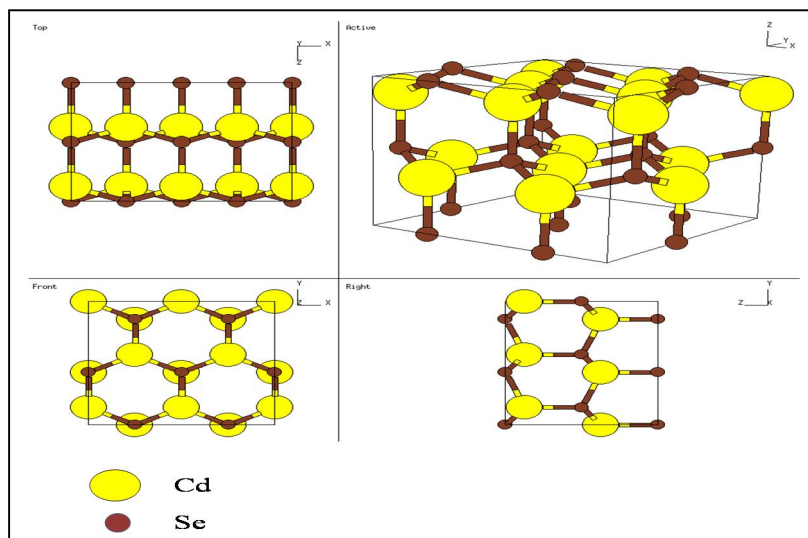


Figure III.4 : Structure wurtzite du semi-conducteur CdSe.

### III.2.1.1. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille de KCl pure

La figure (III.5) montre un spectre de diffraction des rayons X obtenu à partir d'une pastille monocristalline de KCl pure dont les faces sont parallèles au plan (100). Ce spectre présente trois pics à :  $2\theta=28.42^\circ$ ,  $2\theta=58.76^\circ$  et à  $2\theta=94.56^\circ$  qui correspondent respectivement aux plans (200), (400) et (600) du KCl de structure cubique avec la symétrie du groupe d'espace Fm3m (Fiche ASTM (Card. JCPDS N° 41-1476)). Ces pics sont des harmoniques et confirment le caractère monocristallin de la pastille de KCl.

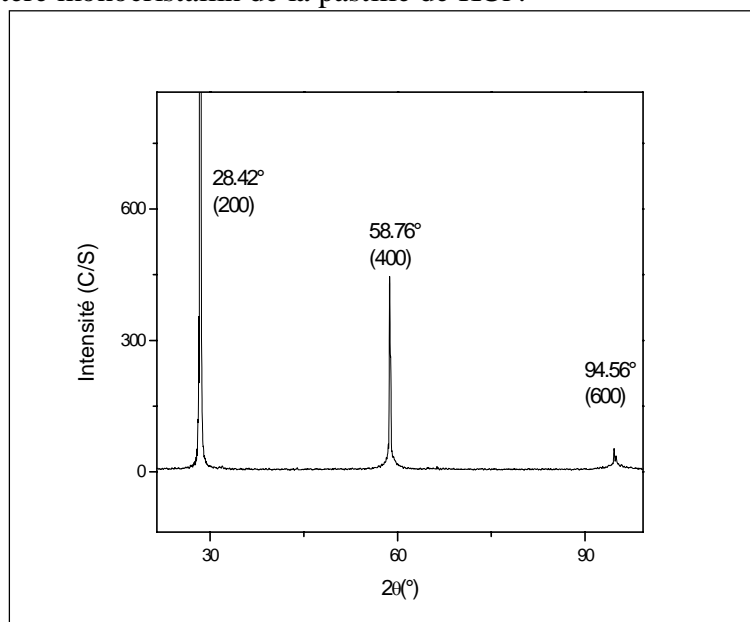


Figure III.5: Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KCl pure. (Rayons X incidents sur la face (100))



### III.2.1.2. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille de NaCl pure

La figure (III.6) montre un spectre de diffraction des rayons X obtenu à partir d'une pastille monocristalline de NaCl pure dont les faces sont parallèles au plan (100). Ce spectre présente deux pics à  $2\theta=31.84^\circ$  et  $2\theta=66.34^\circ$ . En se référant aux données de la fiche ASTM (Card. JCPDS N° 05-0628), ces pics correspondent respectivement à des réflexions à partir des plans (200) et (400) du NaCl de structure cubique avec la symétrie du groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ . Ces réflexions sont des harmoniques et confirment le caractère monocristallin de la pastille de NaCl. Ce résultat montre que le cristal de NaCl, comme pour les cristaux de KCl, a bien été découpé parallèlement au plan (100).

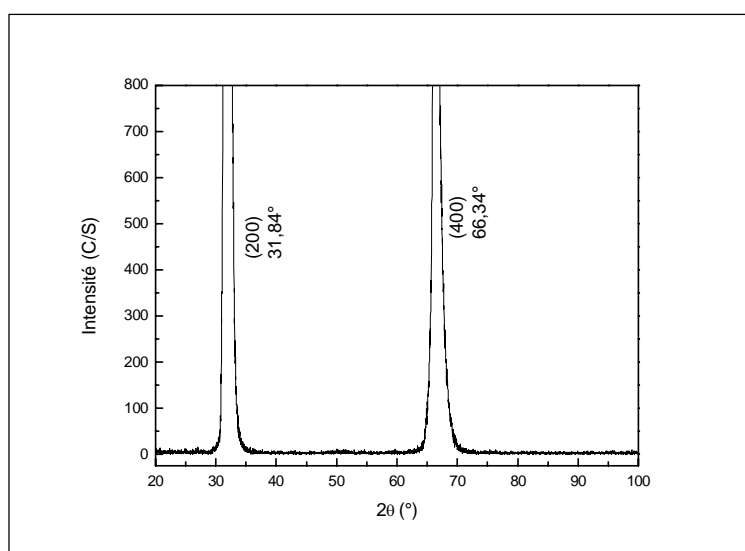


Figure III.6 : Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de NaCl pure. (Rayons X incidents sur la face (100)).

### III.2.1.3. Spectre de diffraction des rayons X de la poudre de CdSe de dopage

Le spectre de diffraction des rayons X de la poudre des cristallites de CdSe utilisée pour le dopage des matrices cristallines de KCl et NaCl (fig. III.7) met en évidence des pics dont l'intensité et les angles de diffraction permettent de déduire que la poudre du semi-conducteur utilisé possède une maille hexagonale et une symétrie du groupe d'espace ( $P6_3mc$ ) et ce par comparaison avec les données de la fiche ASTM de CdSe de structure hexagonale. Les pics plus intenses à  $2\theta=24^\circ$ ,  $2\theta=25,54^\circ$ ,  $2\theta=27,18^\circ$ ,  $2\theta=42,08^\circ$ ,  $2\theta=45,98^\circ$  et  $2\theta=49,8^\circ$  correspondent respectivement aux plans : (100), (002), (101), (110), (103), (112).

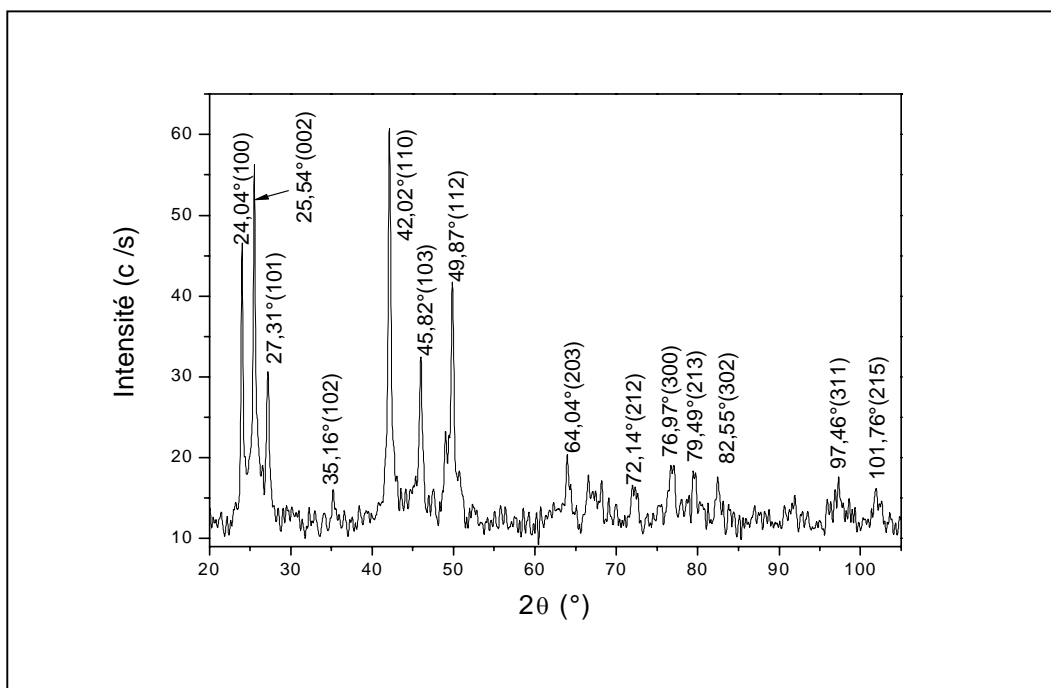


Figure III.7 : Spectre de diffraction des rayons X de la poudre des cristallites de CdSe.

### III.2.1.4. Spectre de diffraction des rayons X d’une pastille monocristalline de KCl dopée par des cristallites de CdSe

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

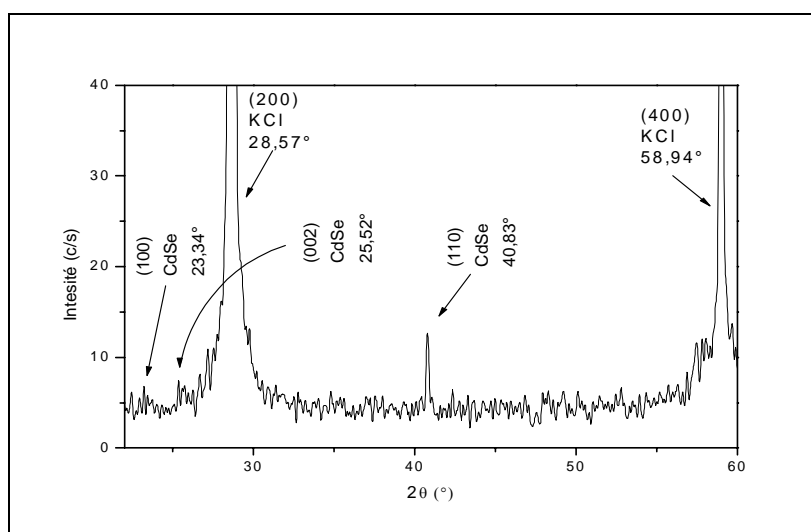


Figure III.8 : spectre de diffraction X d’une pastille monocristalline KCl: CdSe.

**III.2.1.5. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de NaCl dopée par des cristallites de CdSe**

Le spectre de diffraction des rayons X, donné par la figure III.9, a été obtenu à partir d'une pastille monocristalline de NaCl:CdSe clivée suivant le plan (100). A côté des pics relatifs à la matrice NaCl, on constate la présence de deux pics situés à  $2\theta=42.26^\circ$ ,  $2\theta=49.82^\circ$ , ces pics sont spécifiques respectivement aux familles des plans (110) et (112) de la phase hexagonale des cristallites de dopage CdSe.

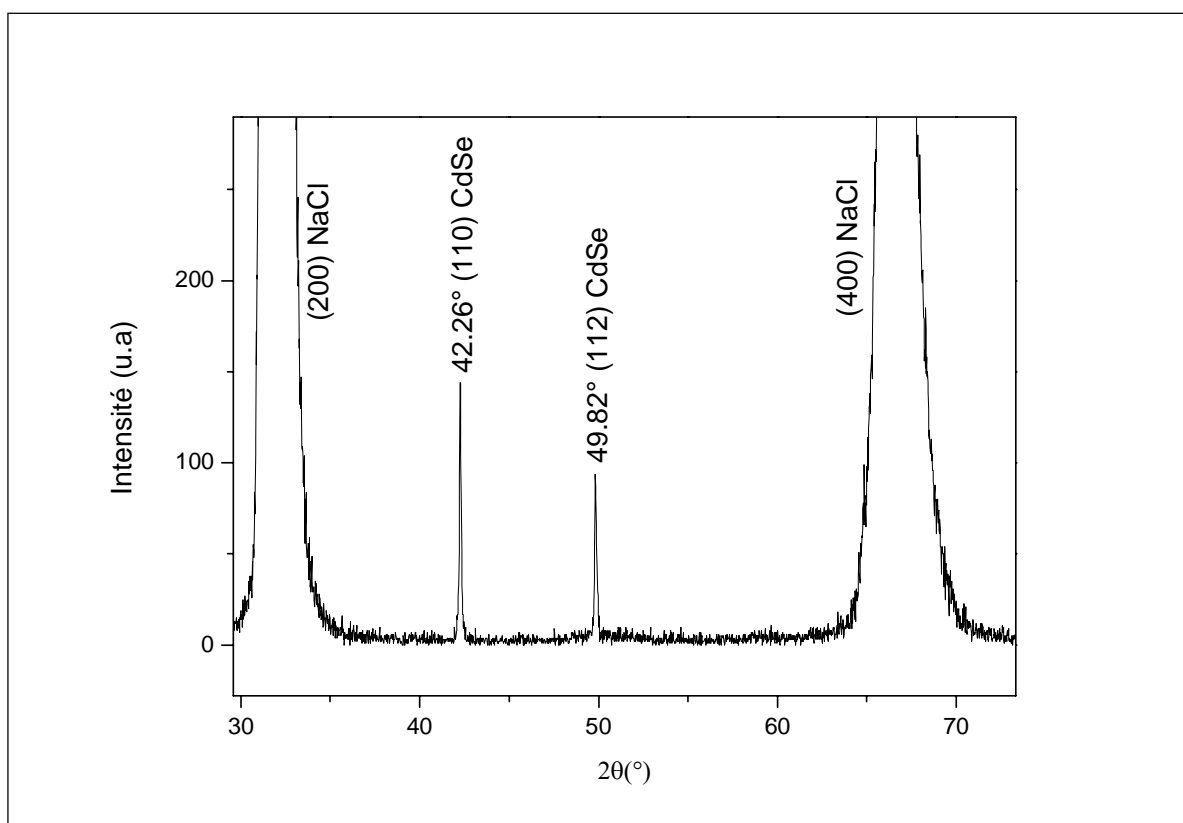


Figure III.9 : spectre de diffraction X d'une pastille monocristalline NaCl:CdSe.

**III.2.1.6. Calcul des tailles des cristallites de CdSe dans les deux matrices KCl et NaCl**

Les différentes tailles des cristallites de CdSe sont déterminées en utilisant la formule de Scherrer [44.45] :

$$d = \frac{0,9\lambda}{\Delta(\theta)\cos(\theta)} \dots\dots\dots \text{III.1}$$

où :

$d$  : diamètre moyen des cristallites.

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X utilisés.

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

$\theta$  : angle de diffraction de Bragg de chaque pic de diffraction.

Plans	(100)	(002)	(101)	(110)
$\theta_2(^{\circ})$	23.3000	25.3400	27.1700	40.8000
$\Delta(\theta)(\text{rad})$	0.0022	0.0020	0.0035	0.0037
$d$ (nm)	64.3333	71.0388	40.7450	39.9712

$d$  moyen (nm) = 54.0220 nm.

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

Plans	(110)	(112)
$\theta_2(^{\circ})$	42.26	49.82
$\Delta(\theta)(\text{rad})$	0.0025	0.0028
$d$ (nm)	59.44	54.58

$D$  moyen (nm) = 57.01 nm

Tableau III.3 : Taille des cristallites de CdSe dans la matrice NaCl.

### III .3. Généralités sur la spectroscopie vibrationnelle :

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

- les translations
- les rotations
- les vibrations

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

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

### III.3.1. La spectroscopie Raman

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

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

Le processus de la diffusion Raman qui peut avoir lieu dans différents systèmes (cristaux...) est représenté schématiquement sur la figure III.10.

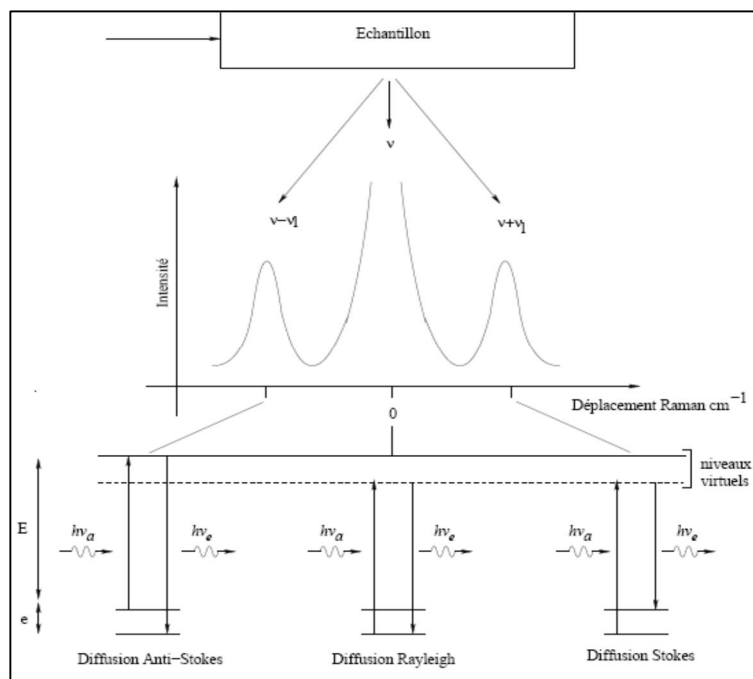


Figure III.10 : Schéma de principe de la diffusion Raman.

La diffusion Raman peut avoir lieu dans différents systèmes tels que : les solides cristallins, amorphes ou contenant des nanostructures. [46]. Une des utilisations principales est la caractérisation de la composition chimique d'un matériau. En effet, les énergies de vibration sont caractéristiques non seulement de la nature chimique du matériau, mais aussi de la structure cristalline dans le cas solide [47]. La décroissance de la taille des cristallites entraîne l'apparition de nouvelles raies dans le spectre et on peut remarquer l'élargissement des raies avec la décroissance de la taille des nanocristaux de CdSe et un déplacement vers les grands longueurs d'onde. [48].

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

### III.3.1.1. Spectre micro-Raman du composite KCl:CdSe

La figure III.11 montre les spectres micro-Raman à température ambiante d'une pastille KCl pure et d'une pastille dopée par des cristallites de CdSe (Fig. III.11a et b). On remarque la présence de pics centrés à :  $94.5\text{cm}^{-1}$ ,  $137.63\text{cm}^{-1}$  et  $181,58\text{cm}^{-1}$  sur les deux spectres; ces pics sont spécifiques respectivement à les modes vibration  $T_{2g,2}$ ,  $T_{2g,1}$  et  $A_{1g}$  de la matrice hôte KCl [49]. De plus on observe un pic à :  $204,55\text{cm}^{-1}$  qui est caractéristique du mode de vibration LO de Cd-Se, déjà mis en évidence par plusieurs chercheurs [50,55].

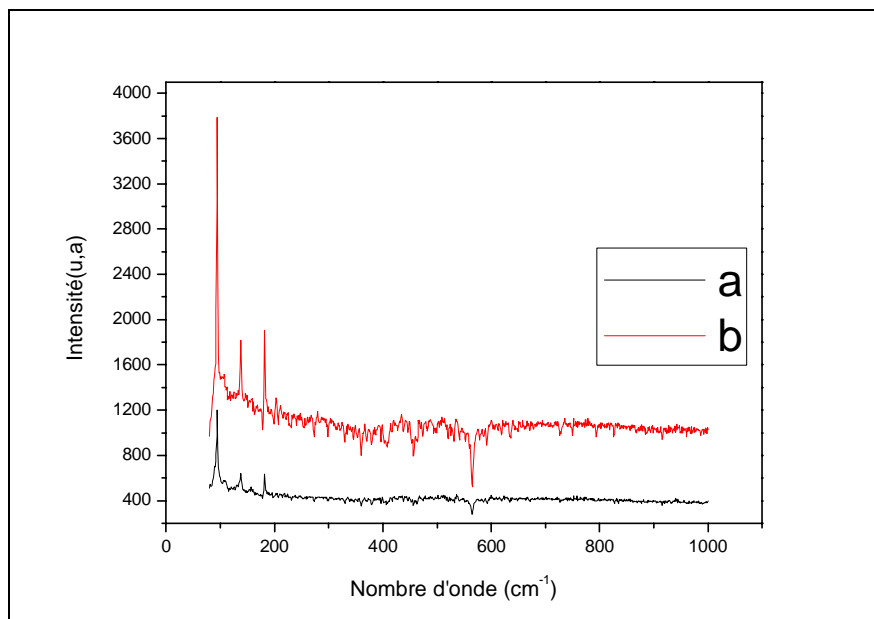


Figure III.11 : Spectres micro-Raman

(a) pastille de KCl pure. (b) pastille de KCl:CdSe.

### III.3.1.2. Spectre micro-Raman du composite NaCl:CdSe

Les spectres  $\mu$ -Raman obtenus respectivement à partir de matrice NaCl dopées par des cristallites CdSe (figure III.12). On remarque la présence de pics centrés à :  $92,85\text{cm}^{-1}$ ,  $136,98\text{cm}^{-1}$  et  $181,11\text{cm}^{-1}$  sur les deux spectres; ces pics sont spécifiques respectivement à les modes vibration  $T_{2g,2}$ ,  $T_{2g,1}$  et  $A_{1g}$  de la matrice hôte NaCl [56]. De plus on observe un pic à :  $204,55\text{cm}^{-1}$  qui est caractéristique du mode de vibration LO de Cd-Se, déjà mis en évidence par plusieurs chercheurs [50-55].

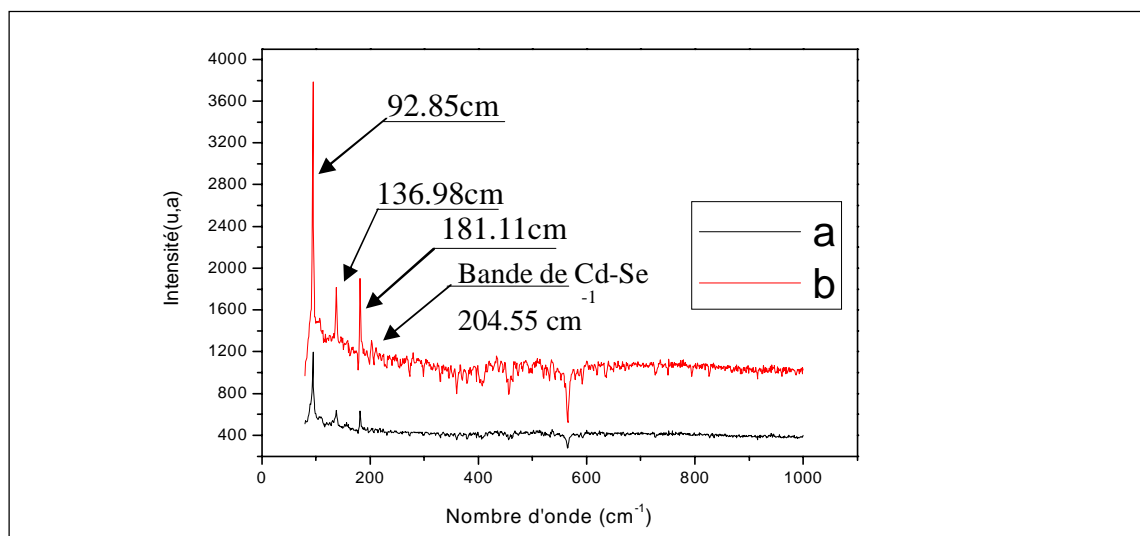


Figure III.12 : Spectres micro-Raman

(a) pastille de NaCl pure. (b) pastille de NaCl:CdSe.

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

#### III.4.1. La microscopie électronique

La microscopie électronique repose sur le même principe que la microscopie optique, à la différence près que le rayon incident est constitué par un faisceau d'électrons au lieu d'un rayon de lumière visible. La microscopie électronique à balayage (*MEB*) (*fig III.13*) permet d'obtenir une image réfléchie (*agrandie jusqu'à 100 000 fois ou plus*) de l'échantillon, mettant en évidence des détails impossibles à déceler autrement et dont les dimensions sont excessivement réduites. La technique par réflexion est devenue essentielle pour l'étude des matériaux.

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

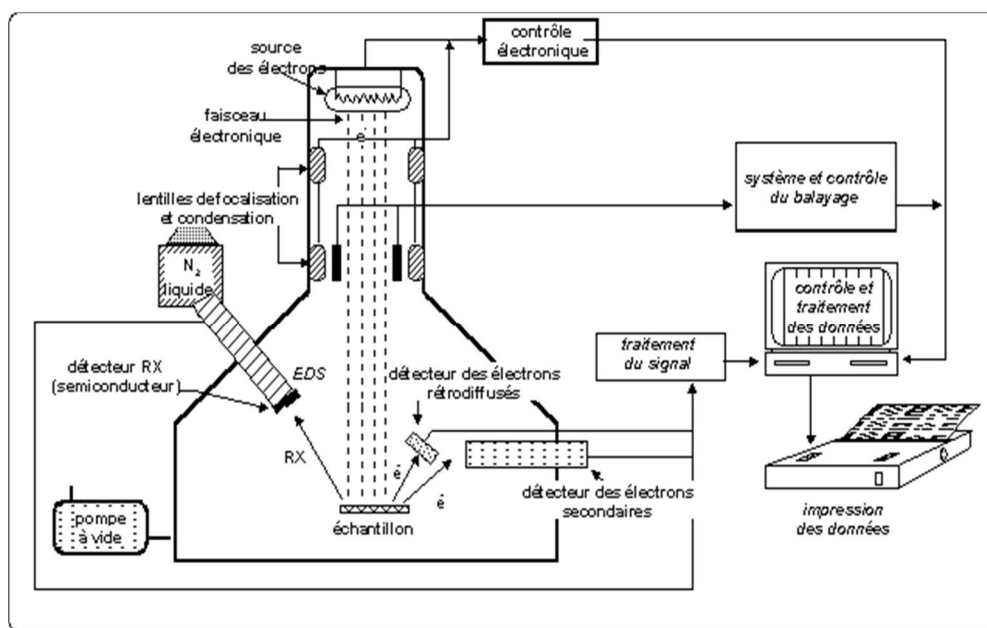


Figure III.13 : Schéma de principe de fonction de MEB.



### III.4.2. Microanalyse électronique par rayons X (MEB + microsonde)

Cet outil est d'une grande utilité pour l'étude des surfaces ; il s'agit de la " microsonde à rayons X " installée sur le MEB (*fig III.13*). Elle consiste en un système EDXRF ou XDXRF installé sur un microscope électronique, où le faisceau ponctuel d'électrons envoyé sur l'échantillon génère des rayons X de fluorescence. Ce dispositif permet la microanalyse chimique du matériau avec une sensibilité qui varie notablement selon qu'il s'agit d'analyse d'éléments légers, moyens, ou lourds, par ex. 1% pour le bore, 0,1 % pour le carbone et 0,01 % pour l'uranium. La surface de l'échantillon concernée est de quelques  $\mu\text{m}^2$  et l'on peut effectuer des balayages pour chaque  $\mu\text{m}$ . On peut également, entre autres, établir des cartes de distribution séparées de chaque élément qui seront caractéristiques des différents matériaux. Ces analyses trouvent des applications particulières dans l'étude des matériaux métalliques, des céramiques, des fibres, des verres, des pierres...En général, la détermination se fait en observant au microscope la zone intéressée et en dirigeant le faisceau électronique de mesure sur la zone retenue comme la plus intéressante pour l'analyse élémentaire.

### III.4.3. Caractérisation par MEB du composite KCl:CdSe

A partir des micrographes de Microscopie Electronique Blayage de KCl:CdSe (figure III.14) on note une forme quasi sphérique des cristallites CdSe réparties sur la surface des matrices KCl. Les dimensions moyennes des cristallites obtenues par la formule de Scherrer sont dans tous les cas substantiellement plus petites que les dimensions des grains observés par l'image de MEB. Cette observation indique probablement que ces grains sont des agrégations de plusieurs cristallites de dopage. L'énergie libre de surface des nanocristaux est habituellement haute, et les nanocristaux ont la tendance à former des agrégats pour diminuer l'énergie libre de la surface [57-58].

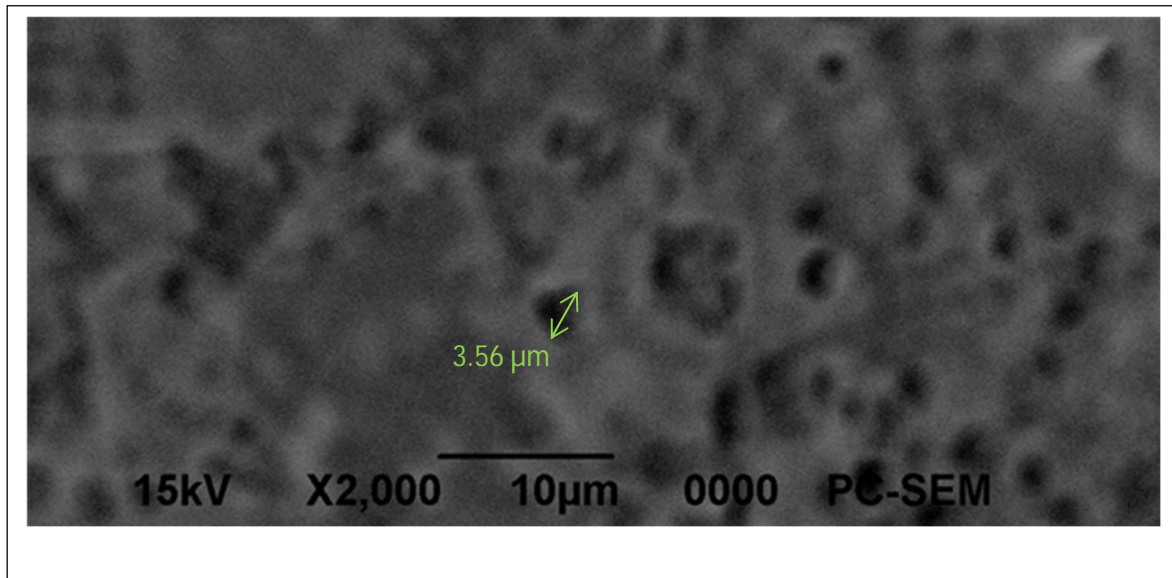


Figure III.14 : Image de MEB pour la composition KCl:CdSe

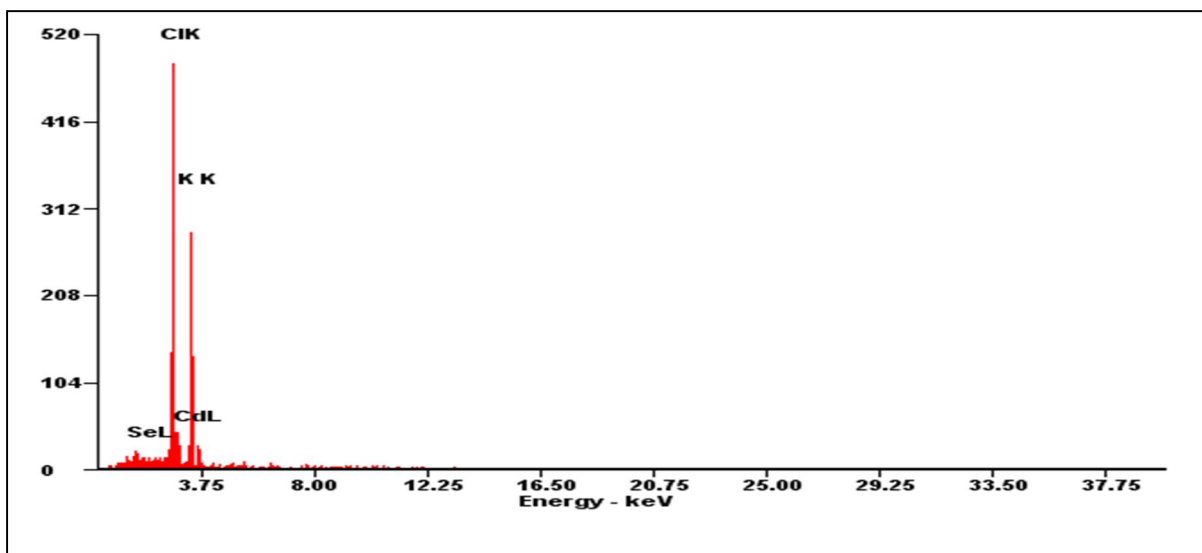


Figure III.15 : Les pics de microsonde de la composition KCl:CdSe.

Le tableau III.4 donne la concentration des éléments K, Cl, Cd et Se. Dans la composition de KCl:CdSe

<i>Element</i>	<i>Wt %</i>	<i>At %</i>
<i>SeL</i>	00.95	00.46
<i>ClK</i>	45.36	48.65
<i>CdL</i>	02.10	00.71
<i>K K</i>	51.59	50.18

### III.5. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons fait la caractérisée structurale des cristaux des matrices KCl et NaCl pures et dopées par des nanocristallites du semi-conducteur CdSe.

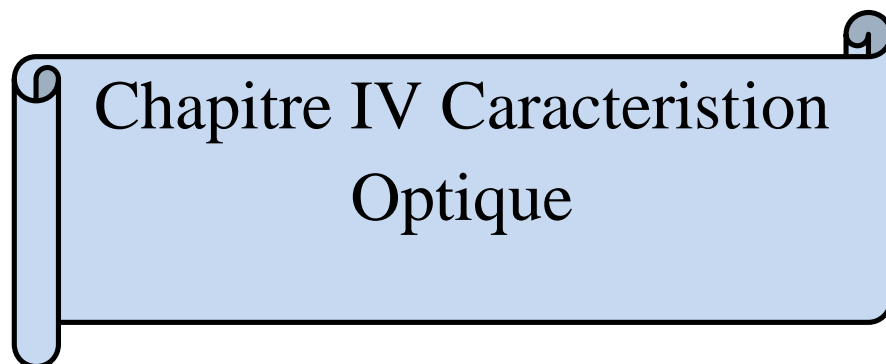
La caractérisation des échantillons a été faite par la diffraction des rayons X, les spectroscopies Raman et Infrarouge, le MEB et l'analyse de l'énergie dispersive des rayons X (EDX).

L'interprétation des résultats obtenus montre que nous avons des monocristaux de KCl et NaCl orientés suivant la direction cristallographique [100]. Aussi nous avons confirmé l'incorporer des nanoparticules de CdSe dans ces monocristaux tout en conservant leur caractère monocristallin. La taille des cristallites de CdSe calculée en utilisant la relation de Scherrer est d'ordre nanométrique.

L'étude des échantillons par les spectroscopies Raman révèle l'existence la liaison chimique Cd—Se et confirme les résultats de la diffraction X.

Les tailles des particules CdSe observées par le microscope électronique à balayage (MEB) sont plus grandes que celles obtenues par la méthode de Scherrer, car ces particules observées sont des agrégats de nanocristaux de CdSe.

L'étude des énergies dispersives des rayons X résultant de la caractérisation des échantillons par le MEB, donne une analyse chimique qui montre que le cristal KCl:CdSe a une haute pureté.



Chapitre IV Caractéristion  
Optique

## IV.1. Introduction

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

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

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

La spectrométrie d'absorption sonde les niveaux d'énergie excités des objets présents dans les matériaux. Cette technique permet, tout d'abord, de vérifier la formation de nanocristaux dans le mélange réactionnel puisque ces objets possèdent des niveaux d'énergie discrets, ce qui se traduit par la présence de pics d'absorption sur le spectre. La position des pics d'absorption donne ensuite l'énergie des niveaux excités. La forme et la largeur à mi-hauteur de ces pics nous renseignent essentiellement sur la dispersion en taille des particules. Le premier pic d'absorption qui correspond au premier niveau excité, la position de son maximum donne la valeur moyenne du gap sur l'ensemble des nanocristaux [59].

### IV.2.1. Principes d'absorption dans l'ultraviolet et le visible :

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

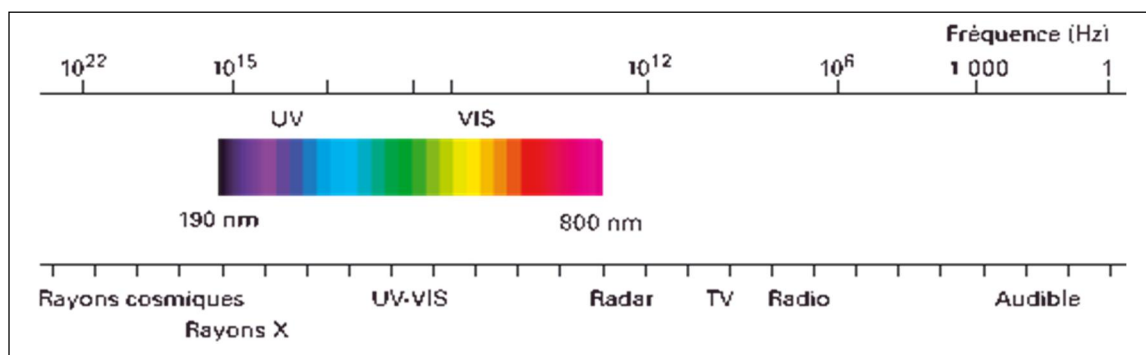


Figure IV.1: Domaine spectral du rayonnement électromagnétique.

On remarque que le domaine UV-VIS n'occupe qu'une faible partie du large domaine des rayonnements électromagnétique, allant des rayons cosmiques aux ondes radios. Dans le domaine UV-VIS, la gamme 190-800 nm correspond à des fréquences allant de  $1,6 \cdot 10^{15}$  Hz à  $3,8 \cdot 10^{14}$  Hz, et des énergies de l'ordre de quelques électrons-volts (1 eV correspond à une longueur d'onde de 1230 nm environ, donc la gamme 200 à 800 nm correspond à des énergies de 6,5 à 1,5 eV environ). Ces énergies correspondent aux énergies de transition électronique des molécules. A température ambiante, la plupart des molécules sont dans leur état (électronique et vibration) fondamental. Ces molécules vont donc pouvoir absorber des photons UV-VIS et changer leurs états énergétiques ; électronique, de vibration et de rotation. Toutes ces variations énergétiques expliquent la complexité des spectres d'absorption [60].

Pour les échantillons que nous avons élaborés, les mesures d'absorption optique ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre du type Shimadzu UV 3101 PC dont la gamme spectrale s'étend de 190 à 900 nm (la figure IV.2).

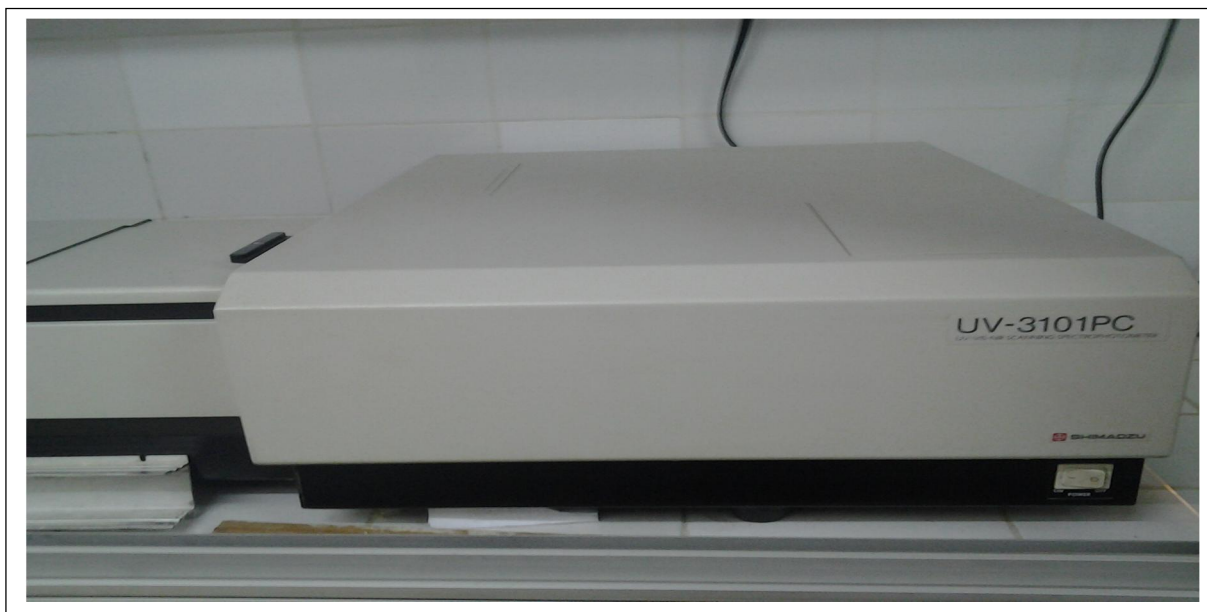


Figure IV.2 : Photographie du spectrophotomètre UV-Visible utilisé dans ce travail (Unité de recherche, Université Mentouri, Constantine)

## IV.2.2. Caractérisation par absorption optique des matrices cristallines KCl et NaCl

### IV.2.2.1. Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl pure

La figure IV.3 (a) représente le spectre d'absorption optique d'une pastille de KCl pure qui permet de constater :

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

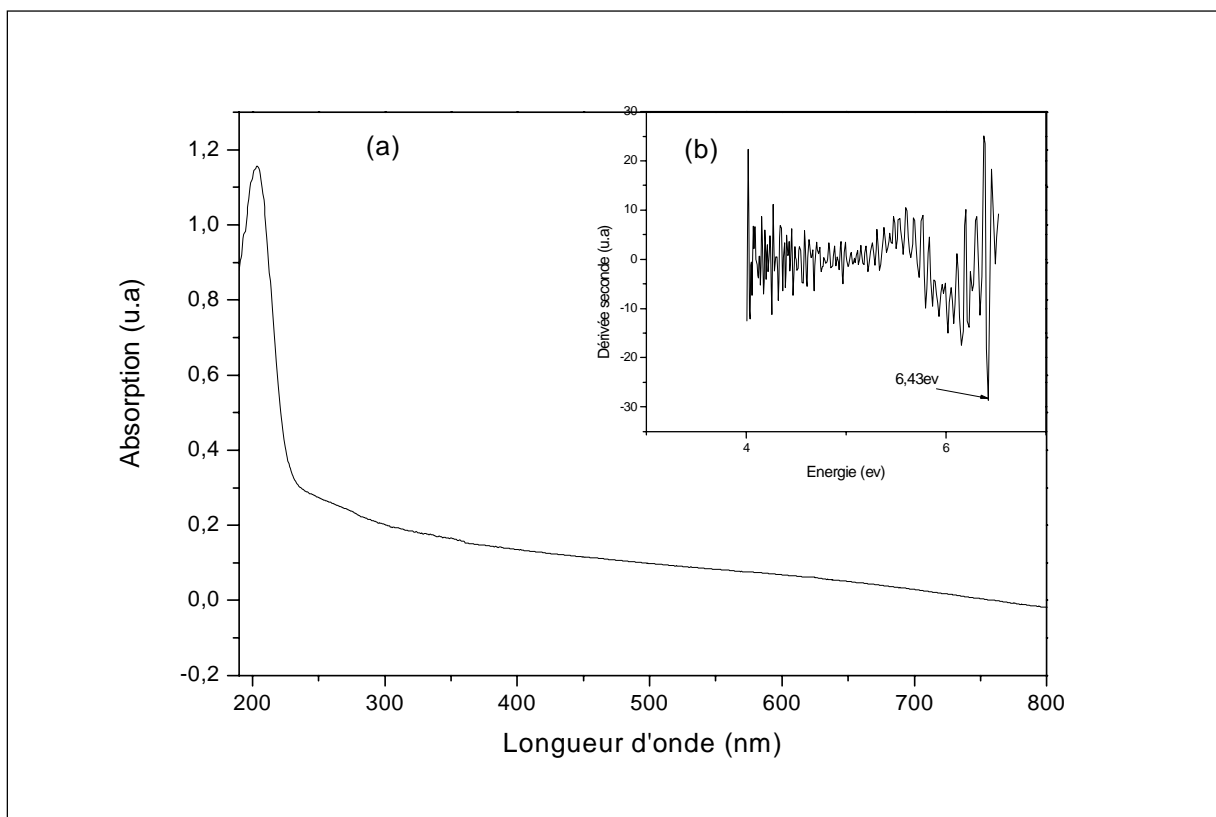


Figure IV.3: (a) Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl pure (b) Gap optique de la matrice KCl pure.

De cette observation, on peut déduire que la matrice KCl est transparente dans la gamme visible et proche ultraviolet, et pour comparer le gap de notre échantillon à celui donné dans la littérature pour le KCl nous avons utilisé la méthode de la seconde dérivée de l'absorption optique pour le calcul du gap (Fig. IV. 3 (b)). Le gap trouvé est de 6.43eV ; c'est une valeur proche de celle rapporté par la littérature [43]

#### IV.2.2.2. Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de NaCl pure

La figure IV.4 (a) représente le spectre d'absorption optique d'une pastille de NaCl pure qui permet de constater :

- Ce spectre ne présente pratiquement aucune absorption dans le domaine 800 à 400nm.
- Une légère l'absorption entre 400nm et 240nm, due à la présence de certains défauts de structure et d'impuretés dans la matrice NaCl.
- Au-dessous de 240nm (domaine ultra violet), on constate une absorption très importante qui fait apparaître un seuil d'absorption abrupte.

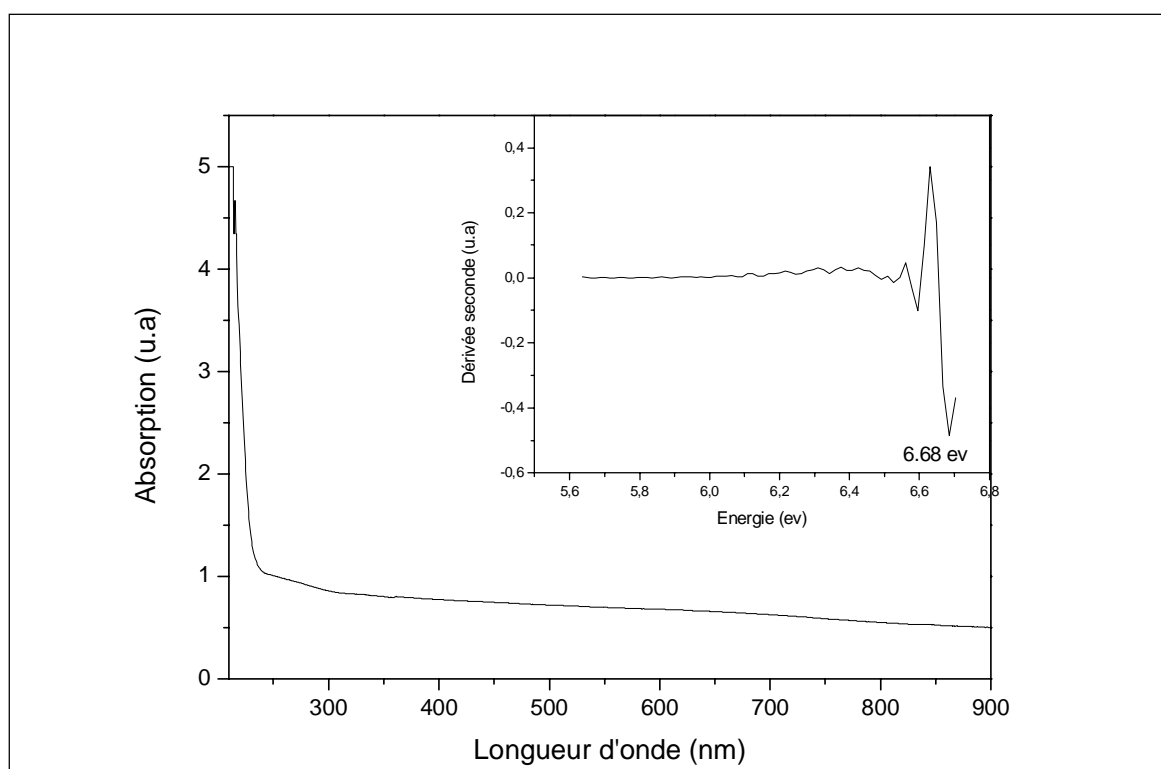


Figure IV.4: Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de NaCl pure (Second Dérivée) Gap optique de la matrice NaCl pure.

De cette observation, on peut déduire que la matrice NaCl est transparente dans la gamme visible et proche ultraviolet, et pour comparer le gap de notre échantillon à celui donné dans la littérature pour le NaCl nous avons utilisé la méthode de la seconde dérivée de l'absorption optique pour le calcul du gap (Fig. IV. 4 (b)). Le gap trouvé est de 6.68 eV ; c'est une valeur proche de celle donnée par la littérature [43]



### IV.2.2.3. Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl dopée par les cristallites de CdSe

Le spectre d'absorption optique des cristallites de CdSe dispersées dans une pastille de KCl est représenté sur la figure IV.5(a). La présence d'un pic dans le spectre d'absorption est remarquable située à 622,50nm (1.992eV); correspond à la transition fondamentale  $1S_e1S_{3/2}$  des cristallites de CdSe [61], cette valeur est proche des résultats de la littérature [62, 63].

La nouvelle position du seuil d'absorption est due aux cristallites du semi-conducteur de dopage CdSe, mais elle diffère de celle de CdSe massif vu la faible taille des cristallites. La détermination du gap optique des cristallites de CdSe par la méthode de la seconde dérivée (figure IV.5(b)) a donné une valeur de 1.992eV qui est supérieure à celle du cristal massif de CdSe ( $E_g = 1.7\text{eV}$ ) [64]. Cette augmentation de l'énergie du gap ( $\Delta E_g(\text{CdSe}) = 0.292\text{eV}$ ) est due à la très faible taille des cristallites qui induit un phénomène de confinement quantique et augmente le gap du semi-conducteur.

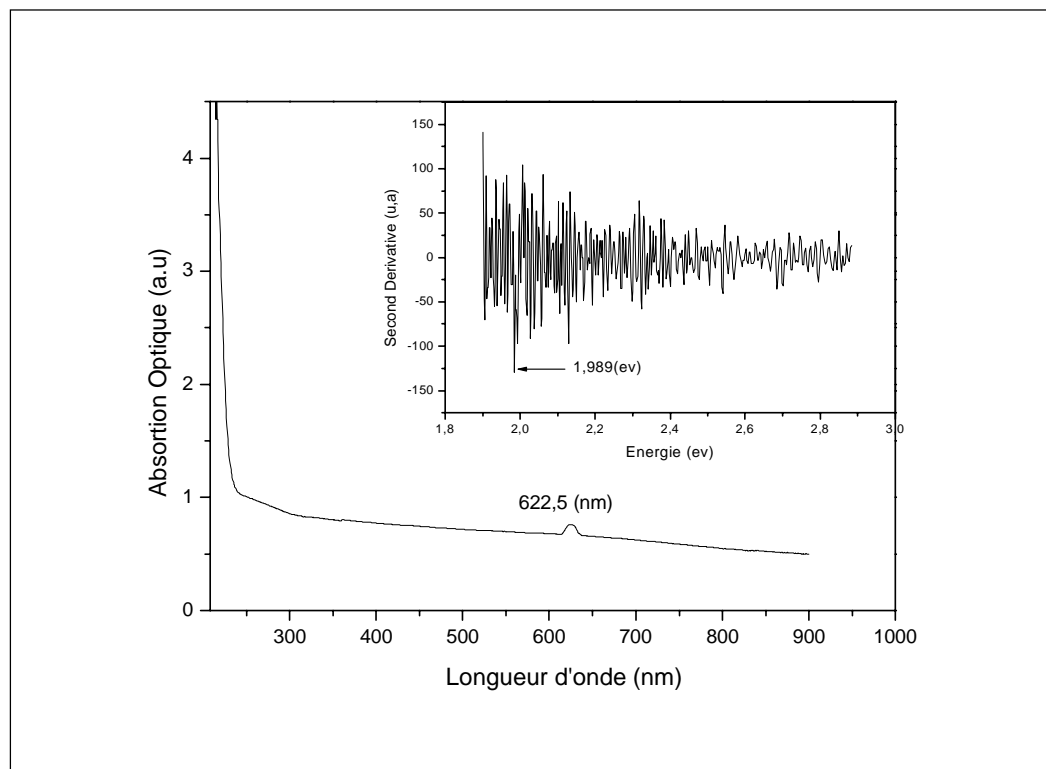


Figure IV.5: Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl:CdSe (Seconde Dérivée) Gap optique des cristallites de CdSe dans la matrice KCl.

#### IV.2.2.4. Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de NaCl dopée par les cristallites de CdSe

Le spectre d'absorption optique des cristallites de CdSe dispersées dans une pastille de NaCl est représenté sur la figure IV.6(a). La présence d'un pic dans le spectre d'absorption est remarquable située à 625.51nm (1.982eV); correspond à la transition fondamentale  $1S_e1S_{3/2}$  des cristallites de CdSe [61], cette valeur est proche des résultats de la littérature [62,63].

La nouvelle position du seuil d'absorption est due aux cristallites du semi-conducteur de dopage CdSe, mais elle diffère de celle de CdSe massif vu la faible taille des cristallites. La détermination du gap optique des cristallites de CdSe par la méthode de la seconde dérivée (figure IV.6(b)) a donné une valeur de 1.982eV qui est supérieure à celle du cristal massif de CdSe ( $E_g = 1.7\text{eV}$ ) [64]. Cette augmentation de l'énergie du gap ( $\Delta E_g(\text{CdSe}) = 0.282\text{eV}$ ) est due à la très faible taille des cristallites qui induit un phénomène de confinement quantique et augmente le gap du semi-conducteur.

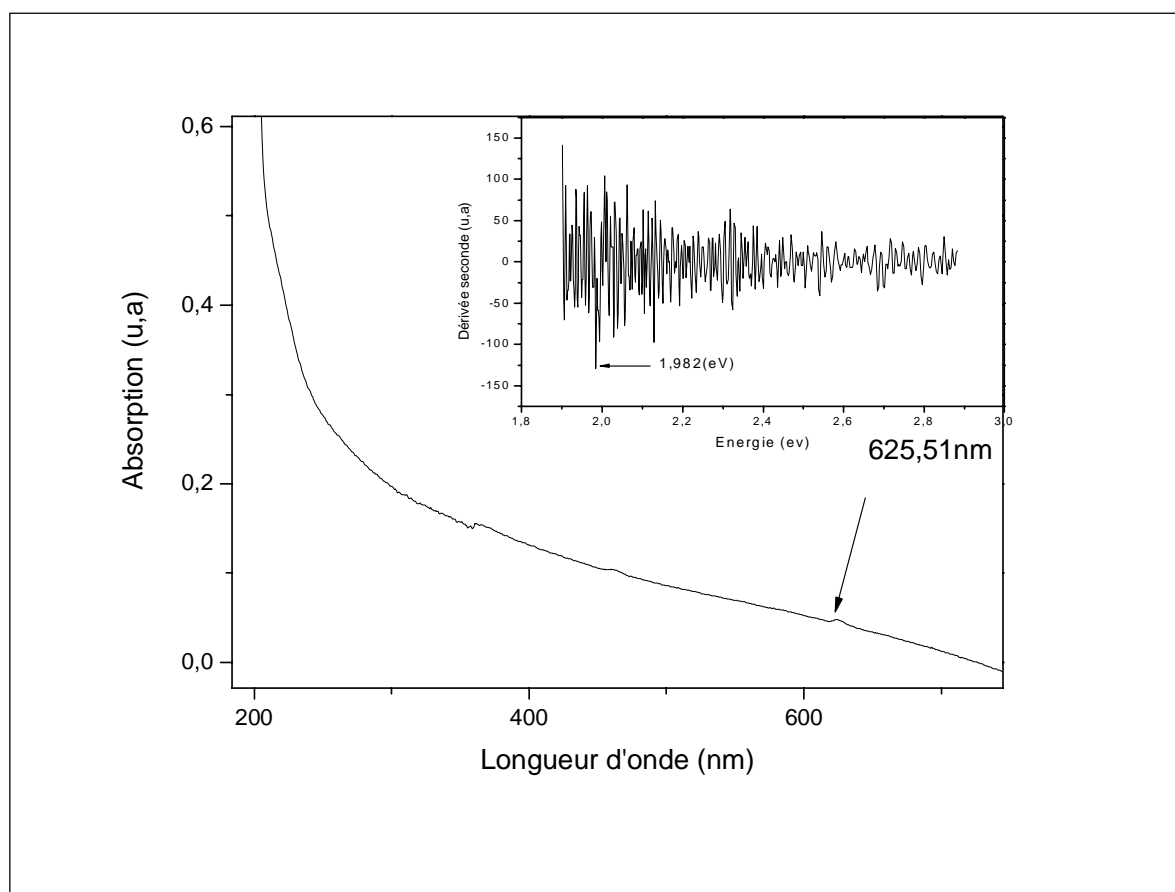


Figure IV.6: Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de NaCl:CdSe  
(Seconde Dérivé) Gap optique des cristallites de CdSe dans la matrice NaCl.

### IV.3. Caractérisation par photoluminescence :

La mesure de la photoluminescence est une technique très utilisée pour la caractérisation optique des matériaux car elle est non destructive. Elle peut servir à la mise en évidence de la configuration des bandes d'énergie des solides. Elle permet d'évaluer leur degré de pureté et de déduire la nature des éléments de dopage.

#### IV.3.1. Principe de la technique :

On excite les électrons de la substance à étudier par un rayonnement et l'on détecte la lumière émise par cette dernière. En général, l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation. En pratique, l'intensité émise par les solides est souvent très faible. Il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation de même qu'un système de détection performant. La spectroscopie de photoluminescence permet d'étudier la distribution en énergie des photons émis par un ensemble de cristallites. La position du maximum du spectre de photoluminescence renseigne sur la valeur moyenne de l'énergie des excitons présents dans les cristallites et l'allure du spectre donne des indications sur leur dispersion en taille. Le figure IV.7 suivante représentée le Schéma du dispositif utilisé pour les mesures de la photoluminescence .

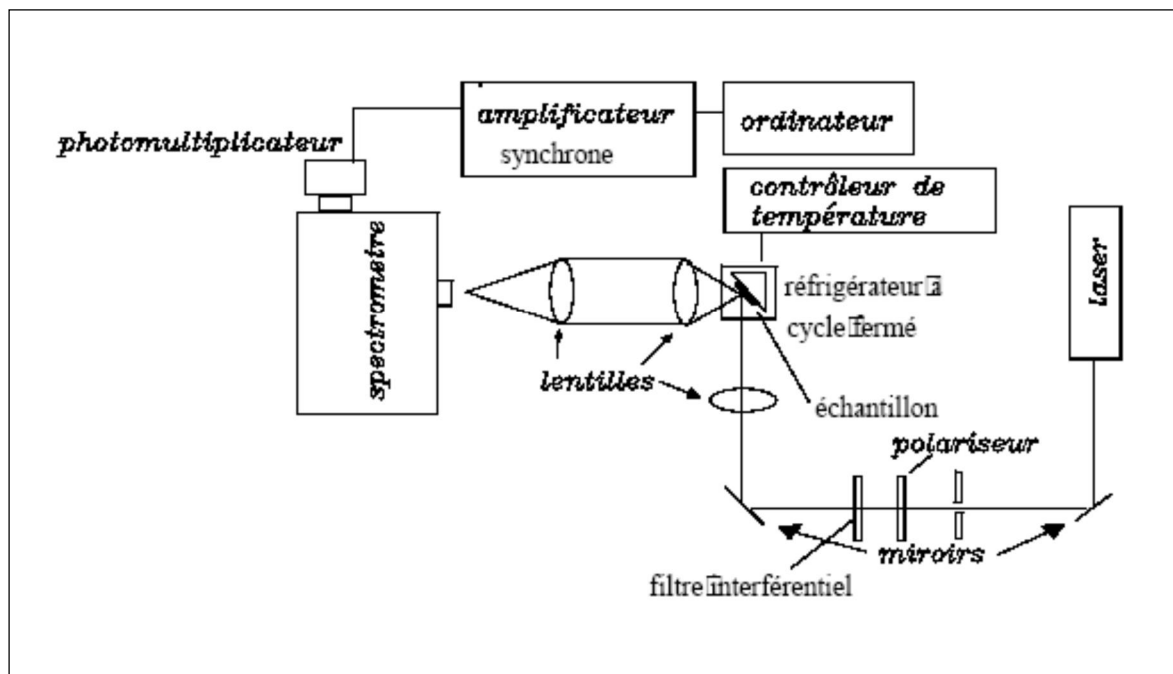


Figure IV.7 : Schéma du dispositif utilisé pour les mesures de la photoluminescence.

La caractérisation par photoluminescence des échantillons élaborés est effectuée à l'aide d'un spectromètre de luminescence sous une longueur d'onde d'excitation  $\lambda_{\text{exe}} = 270$  nm avec une puissance de 10mW. L'expérience s'est déroulée à température ambiante.

### IV.3.2. Spectre de photoluminescence d'une pastille de KCl dopée par les cristallites de CdSe

La figure IV.8 (a) représente le spectre de photoluminescence d'une pastille de KCl dopée par des cristallites de CdSe en fonction de la longueur d'onde, et la figure IV.8 (b) représente le même spectre mais en fonction de l'énergie.

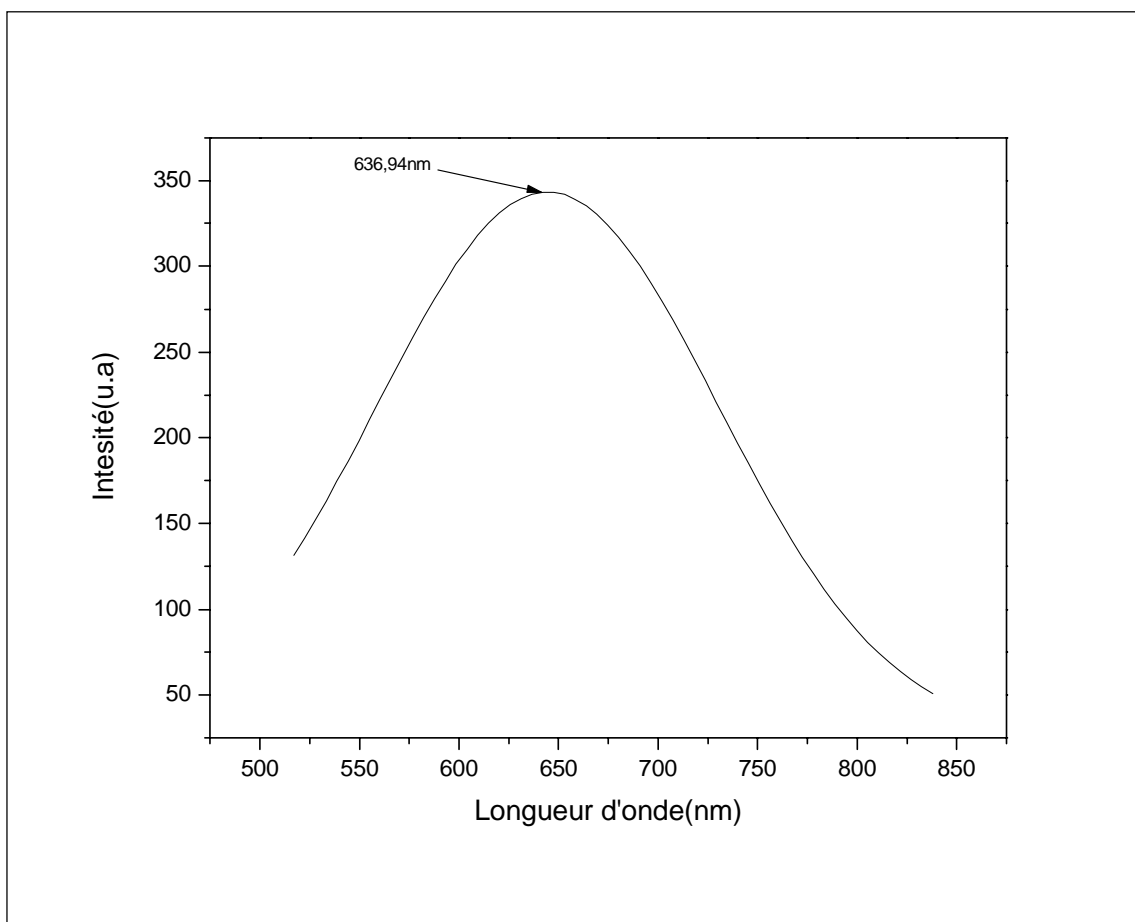


Figure IV.8 (a): Spectre de photoluminescence d'une pastille KCl dopée par des cristallites de CdSe en fonction de la longueur d'onde.

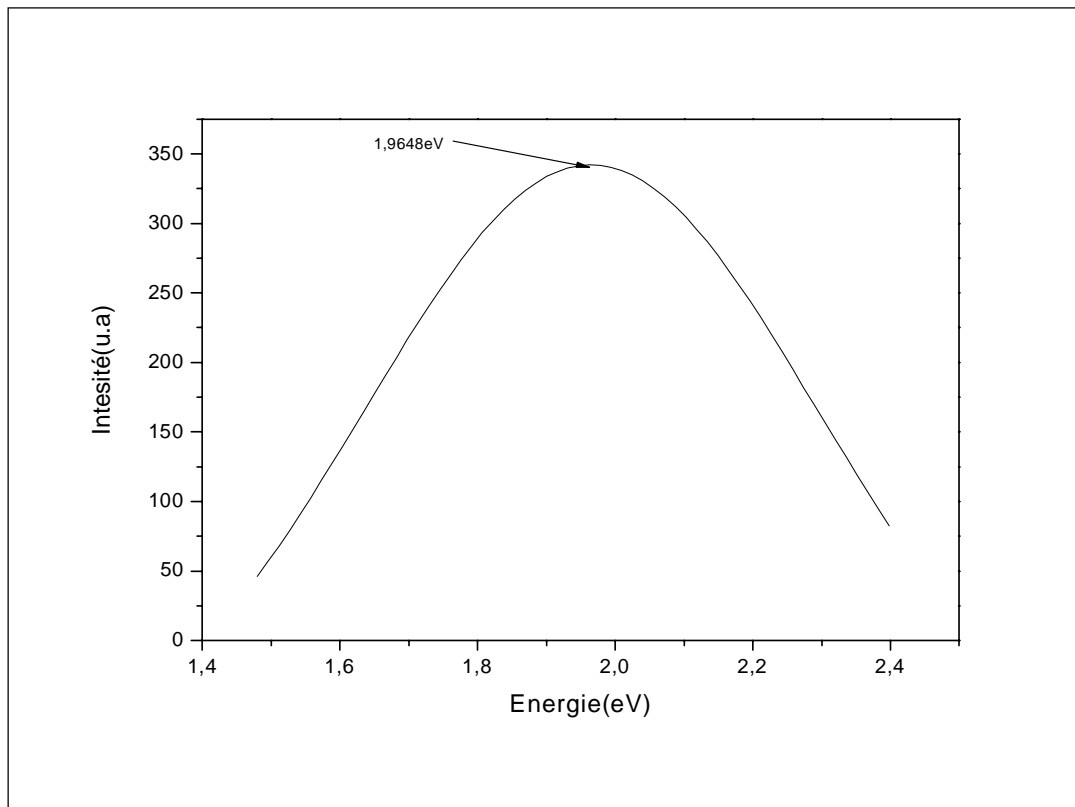


Figure IV.8 (b): Spectre de photoluminescence d'une pastille KCl dopée par des cristallites de CdSe en fonction de l'énergie.

(u.a) : unité arbitraire.

On peut aussi observer une bande de luminescence centré autour d'une longueur d'onde ( $\lambda_{fl}$ = 636,94 nm) voisine de la longueur d'onde de l'absorption des cristallites CdSe de dopage dans la matrice KCl ( $\lambda_{ab}$ = 622,50 nm). La position de la bande de luminescence est décalée vers les hautes énergies à cause du confinement quantique induit par la faible taille des nanocristallites. Ce spectre est quasi symétrique contrairement à celui des molécules fluorescentes usuelles. Dans le cas du composite KCl/CdSe les échantillons élaborés ont une activité assez intense ce qui témoigne de leur bonne qualité optique.

### IV.3.3. Spectre de photoluminescence d'une pastille de NaCl dopée par les cristallites de CdSe

La figure IV.9 (a) représente le spectre de photoluminescence d'une pastille de NaCl dopée par des cristallites de CdSe en fonction de longueur d'onde, et la figure IV.9 (b) représente le même spectre mais en fonction d'énergie.

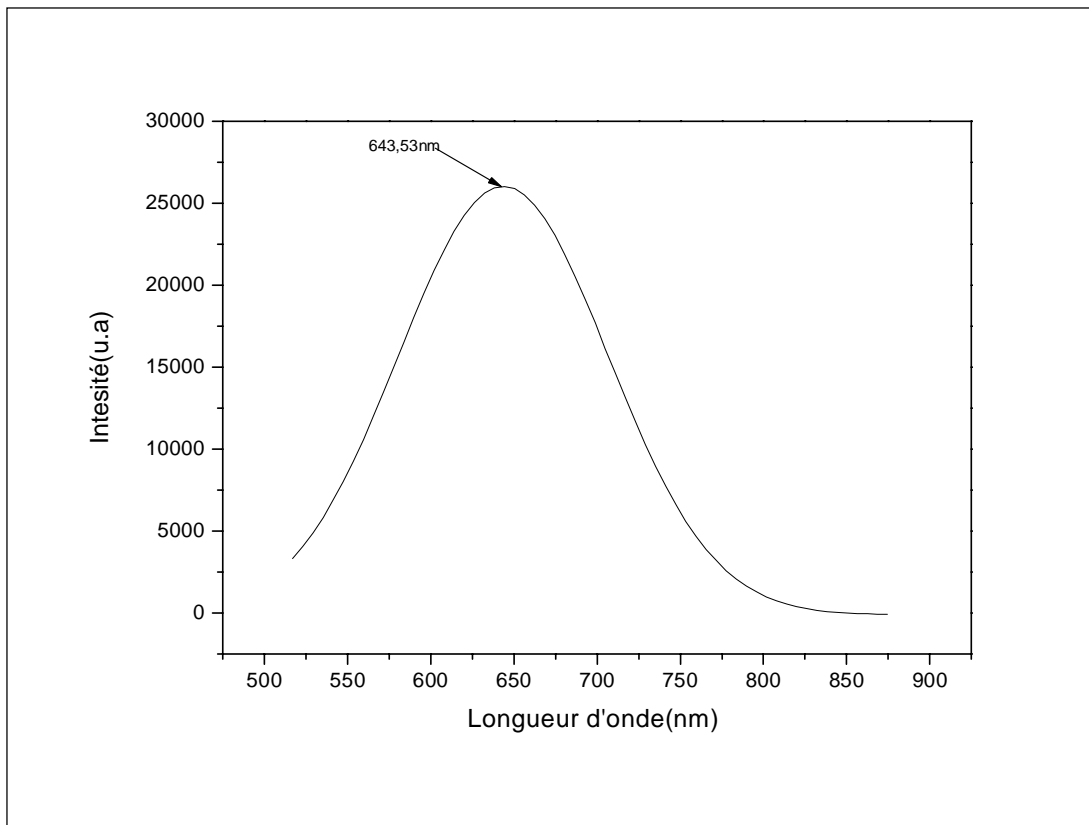


Figure IV.9 (a): Spectre de photoluminescence d'une pastille NaCl dopée par des cristallites de CdSe en fonction de la longueur d'onde.(u.a) :unité arbitraire.

(u.a) : unité arbitraire.

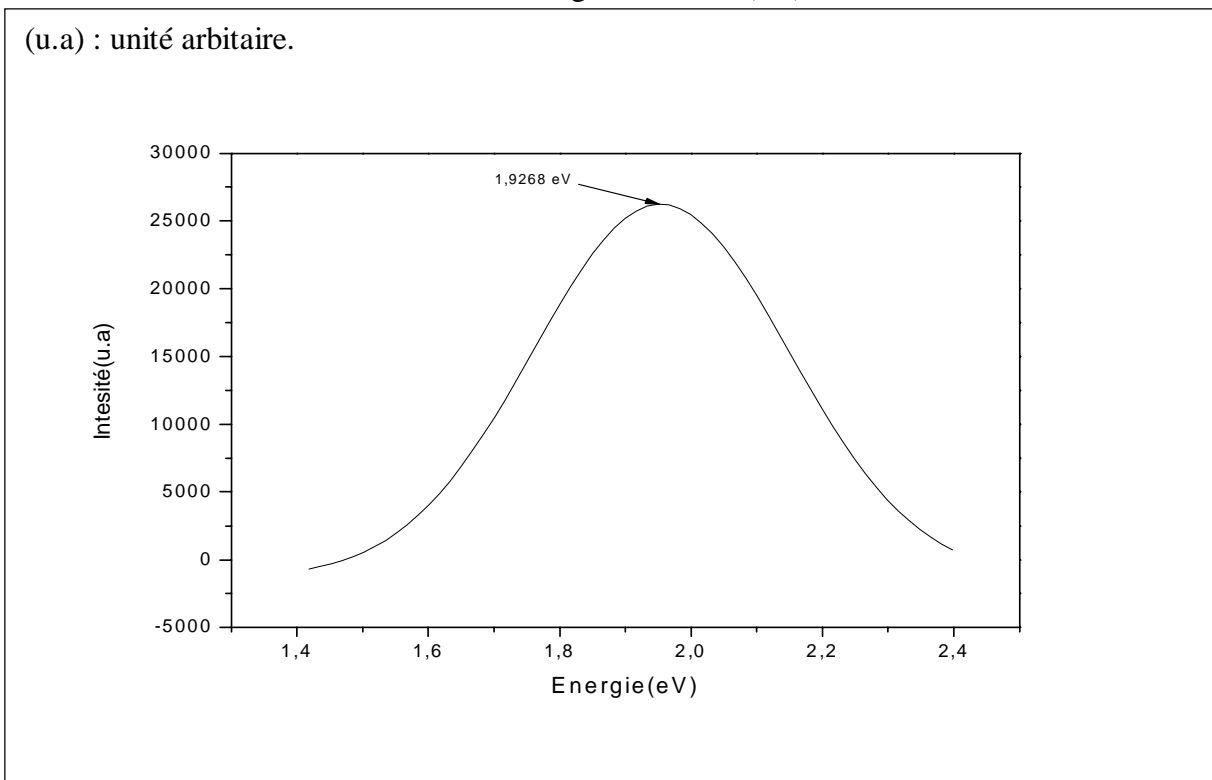


Figure IV.9 (b): Spectre de photoluminescence d'une pastille NaCl dopée par des cristallites de CdSe en fonction de l'énergie.

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

#### IV.4. Conclusion

La caractérisation par l'absorption optique et la photoluminescence des échantillons dans le domaine UV-Visible a montré les résultats suivants :

- ❖ Les deux matrices KCl et NaCl sont transparents dans le domaine visible et proche ultraviolet.
- ❖ Les spectres d'absorption optique des différentes matrices cristallines dopées par les nanocristaux de CdSe ont indiqué un déplacement du bord d'absorption vers les grandes énergies par rapport à celui du cristal massif (CdSe); cette augmentation d'énergie du gap est due au régime nanométrique des cristallites qui induit un phénomène de confinement quantique et augmente le gap des cristallites de dopage CdSe.
- ❖ Les échantillons élaborés présentent une luminescence assez intense dans le domaine visible. Cette caractéristique fait de ces matériaux des candidats pouvant entrer éventuellement dans la fabrication de composants pour les systèmes optiques utilisant les longueurs d'onde visible.



## Conclusion Générale



## Conclusion générale

Les halogénures alcalins (KCl et NaCl) sont des matrices qui ont une température de fusion congruente  $T > 770^{\circ}\text{C}$  et sont transparentes dans le domaine UV- Visible. Ces propriétés ont permis de les choisir pour servir de matrices hôtes pour abriter les nanoparticules de dopage.

Dans le présent travail nous avons étudié nos échantillons (KCl, NaCl, KCl:CdSe et NaCl:CdSe) préparé par la méthode de tirage Czochralski.

Les pastilles obtenues après le clivage et le polissage ont été caractérisées par différentes méthodes complémentaires à savoir : La diffraction des rayons X, la spectroscopie  $\mu$ -Raman, la microscopie électronique à balayage et l'analyse d'énergie dispersive par rayons X, l'absorption optique et la photoluminescence pour mettre en évidence les propriétés structurales et optiques des composites étudiés

Les résultats obtenus par la diffraction des rayons X confirme l'incorporation des nanocristallites de dopage CdSe dans les différentes matrices, et confirme le régime nanométrique. L'étude des spectres des spectroscopies  $\mu$ -Raman réaffirme la présence des liaisons chimiques Cd—Se dans les deux matrices KCl et NaCl.

Les micrographes de MEB de cristal KCl:CdSe présentent une forme quasi sphérique des cristallites CdSe réparties sur la surface des matrices KCl. Les dimensions moyennes des cristallites obtenues par la formule de Scherrer sont dans tous les cas substantiellement plus petites que les dimensions des grains observés par l'image de MEB. Il est possible qu'en raison de l'énergie libre de surface des nanocristaux, habituellement haute, les nanocristaux ont la tendance à former des agrégats pour diminuer l'énergie libre de la surface. L'analyse des énergies dispersives par rayons X (EDX) pour la pastille KCl:CdSe montre que ce échantillon d'une haute pureté.

Les matrices hôtes KCl et NaCl caractérisées par l'absorption optique montrent une transparence dans le domaine Visible et proche Ultra violet. Lorsque ces matrices sont dopées par des nanocristallites de CdSe la largeur du gap augmente à cause de l'effet de taille qui induit un confinement quantique.

Les échantillons élaborés présentent une luminescence assez intense dans le domaine de visible. Cette caractéristique fait de ces matériaux des candidats pouvant entrer

éventuellement dans la fabrication de composants pour les systèmes optiques utilisant les longueurs d'onde visible.



## Références Bibliographiques

## Références Bibliographiques

- [1] D. Frohlich, M. Haselhoff, K. Reimann, J Solid State Communications. 94 (1995) 189-191.
- [2] M. Haselhoff, H. J. Weber, Phys. Rev. B.58 (1998) 5052-5061.
- [3] H. Vogelsang, O. Husberg, U. Kholer, W. Von der Osten, Phy. Rev. B. 61 (2000) 1847-1852.
- [4] P. G. Baranov, N. G. Romanov, V. A. Khramtsov, V. S. Vikhnin, J. Phys. Condens. Matter, 13 (2001) 2651-2669.
- [5] O. Halimi, B. Boudine, M. Sebais, A. Challouche, R. Mouras, A. Boudrioua. J. Materials Science and Engineering C. 23 (2003) 1111-1114.
- [6] B. Boudine, M. Sebais, O. Halimi, H. Alliouche, A. Boudrioua, R. Mouras. J. Catalysis Today .89, pp 293-296 (2004).
- [7] A. Bensouici, J. L. Plaza, E. Diéguez, O. Halimi, B. Boudine, S. Addala, L. Guerbous, M. Sebais, J. of Luminescence 129 (2009) 948-951.
- [8] R. P. Andres, R. S. Averback, W. L. Brow, L. E. Brus, W.A. Goddard, A. Kaldor, S. G.Louie, M. Moscovits, P. S. Peercy, S. J. Riley, R. W. Siegel, F. Spaepen, Y. Wand. J. Mater. Res, (4), 704.1989
- [9] R.W.Siegel, Nanostructured mater, 1-6, 1,1993
- [10] R.W.Siegel, Materials Science &Engineering, 168(2), 189, 1993.
- [11] A.J. Cox, J. G. Louderback, L.A. Bloomfield, Phys. Rev. Lett, 71, 923,1993.
- [12] B. V. Reddy, S.N.Khana, I. B. Dunlap, Phys. Rev. Let., 70, 3323, 1993
- [13] L. E. Brus, R. W. Siegel, J. Mater, Res, 4(3), 704, 1989
- [14] A. P. Alivisatos, MRS Bulletin ,pp 23-35, 1995
- [15] J. Karch, R. Birringer, H. Gleiter, Nature, 330,556 , 1987
- [16] G. LeCaer, P. Delcroix, M. O. Kientz, B. Malaman, Mech.All. and Nanocryst .Mat, 179, 469, 1995
- [17] Z.L.wang, Adv.Mater, 10, 13,1998.
- [18] G.Shmidt, L.F. Chi, Adv. Mater, 10, 515,1998.
- [19] M. Comet, B. Siegert, V. Pichot, P. Gibot, D .Spitzer, Nanotechnology, 19, 2008
- [20] T. E. Bell, National Nanotechnology Initiative, US, 2009.
- [21] J-L. Lacout, ORDIMIP, Mars 2008 (tiré de Schmidt 2001).

- [22] Guozhong Cao, nanostructures and nanomaterials “Synthesis, Properties, and Applications”, Imperial College Press 2004.
- [23] Z. Guo, L. Tan, Fundamentals and applications of nanomaterials, Artech house 685 Cantonsteet Norwood, MA 02062, 2009.
- [24] A. Eldestein R. C. Cammarata, Institut of physics, London, eds, 1998.
- [25] A. Henglein, B. Bunsen, Chem. Phys., 99, 903, 1995.
- [26] A. P. Alivisatos, Phys. Chem, 100, 13226, 1996.
- [27] U. Banin, J.C. Lee, A. A. Guzelian, A.V. Kadavanich, A.P. Alivisatos, Superlattices Microstructures, 22, 559, 1997.
- [28] A. P. Alivisatos, Endeavour, 21, 56., 1997
- [29] M. Niederberger, Colloids Gold, 22.11, 2006.
- [30] C. Gautier, Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, 2008.
- [31] Y. Kato, K. Fujinaga, K. Nakamura, Takaya, Y., Kitamura, K., Ohta, J., Toda, R., Nakashima, T., Iwamori, Nature geoscience, 4(8), P. 535-539, 2011.
- [32] H. J. Scheel, J. Cryst. Growth 211(2000) 1–12.
- [33] Part Swinger, The Donning Company Publishers, 2009.
- [34] Michel Dupeux, « Aide-mémoire sciences des matériaux », Dunod, Paris, 2004.
- [35] Y. Kato, K. Fujinaga, K. Nakamura, Takaya, Y., Kitamura, K., Ohta, J., Toda, R., Nakashima, T., Iwamori, Nature geoscience, 4(8), P. 535-539, 2011.
- [36] A. Freeman, R. Watson, Physical Review, 127(6), P. 2058-2075, 1962.
- [37] Theodosia Gougousi, M. Jason Kelly, David B. Terry, and Gregory N. Parsons, JAppl. Phys., Vol. 93, No. 3, 1, 2003.
- [38] A.M. Anthony, J. Montuille, H. Rodot. Préparation des monocristaux. (1975).
- [39] H. Huang, S. Liang “Thermal stress reduction for a Czochralski grown single crystal”. Canada M3J 1 (2004) 3.
- [40] A. Bensalah. Thèse doctorat, Université Claude Bernard Lyon. (2002).
- [41] M. LAROCHE; Thèse doctorat de l'université de CAEN. (2001).
- [42] S. S. Son, K.W. Yi, Crystal Growth. 275 (2005) e249-e257.
- [43] C. KITTEL, Introduction à la physique de l'état solide. Bordas, Paris, (1971).
- [44] S.N. Sarangi, S.N. Sahu, Physica E 23(2004) 159-167.

- [45] S.M. PAWAR, A.V. MOHOLKAR, C.H. BHOSALE, *Materials Letters* 61 (2007) 1034–1038.
- [46] A. Murillo, thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon 1, (1992).
- [47] G.J. Ping, L.Y. Dong, Y.G. Qiang: Chinese Academy of Science, Beijing100101, China, (2002).
- [48] S. Wageh, *Physica*. Vol. E 39 (2007) 8–14.
- [49] A. de Andres and J.M. Calleja. *J. Solid State Communications*, Vo1.48, No.11, pp.949-953, 1983.
- [50] G. Jain-ping, L. YA-Dong, Y. Gou-Qiang: Chinese Academy of Science, Beijing100101, China, 2002.
- [51] S. WAGEH, *Physica E* 39 8–14 (2007).
- [52] A.M. ALCALDE, A.A. RIBEIRO , N.O. DANTAS , D.R. MENDES , G.E. MARQUES, C. TRALLERO-GINER : *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 3618–3623 (2006).
- [53] Y. BADR, M.A. MAHMOUD, *Physica B* 369 278–286 (2005).
- [54] H. HOU, Q. YANG, C. TAN, X. TIAN, Y. XIE, *Materials Letters* 59 3364 – 3369 (2005).
- [55] A. INGALE, *Materials Science and Engineering C* 23 1123–1128 (2003).
- [56] Y. MORIOKA, I. NAKAGAWA, *Chemical Physics Letters*, 122 1-2 (1985).
- [57] J. Zhu, H. Chan, H. Liu, X. Yang, L. Lu, X. Wang. 2004 *Mater Sci and Eng A* 384 172.
- [58] S. Addala, L. Bouhdjer, A. Chala, A. Bouhdjar, O. Halimi, B. Boudine, and M. Sebais, *Journal of Chin. Phys. B* Vol. 22, 098103 No. 9 (2013).
- [59] S. Carayon. Thèse de doctorat, université, Joseph Fourier-Grenoble. (2005).
- [60] X. Brokman, Thèse de doctorat, Université Paris VI Pierre et Marie Curie. (2004).
- [61] S.N. SARANGI, S.N. SAHU, *Physica E* 23 (2004) 159 – 167.
- [62] S.M. PAWR, A.V. MOHOLKAR , P.S. SHINDE, K.Y. RAJURE, C.H. BHOSALE, *Journal of Alloys and Compounds*, 2007.
- [63] S. DEVADSON, M.R. MUHAMAD, *Physica B* 393 (2007) 125–132.
- [64] A. Ejiri, A. Hatano, *Inst phys.conf.ser*, 193, p77, 1992.

## ملخص

الدراسة البنيوية والضوئية للبلورات النانومترية لنصف الناقل كاديوم سيلينيوم المشابة داخل وسط بلوري كلور بوتاسيوم، كلور الصوديوم

تم في هذا العمل دراسة أحاديات بلور ( كلور الصوديوم/كاديوم سيلينيوم)، (كلور بوتاسيوم /كاديوم سيلينيوم) مشابهة ببليراتنانومترية الأبعاد من نصف الناقل كاديوم سيلينيوم الذي للعائلة 2-6. تمت عملية إنماء أحاديات البلور كلور بوتاسيوم و كلور الصوديوم وفقا لطريقة شوخرالسكي أما الإشابة فتمت بطريقة الإضافة المنتظمة.

تم إثبات إشابة المادة الأم كلور بوتاسيوم و كلور الصوديوم للحصول على المركبين ( كلور الصوديوم/كاديوم سيلينيوم و(كلور بوتاسيوم/كاديوم سيلينيوم) عن طريق انعراج أشعة (س). وتم تأكيد هذه النتيجة بدراسة أطياف ريمان ، وتحليلات المجهر الإلكتروني الماسح.

تمت دراسة الخصائص الضوئية للمركبين (كلور الصوديوم/كاديوم سيلينيوم)،(كلور بوتاسيوم/كاديوم سيلينيوم) بواسطة دراسة خاصة امتصاصها للضوء من المجال الطيفي المرئي و الفوق بنفسجي وكذا دراسة طيف التحريض الضوئي وخلصت هذه الدراسة إلى أن عتبة إمتصاص وإصدار الضوء لنصف الناقل(كاديوم سيلينيوم) انزاحت إلى الأطوال الموجية الضعيفة بالمقارنة مع بلورات نفس نصف الناقل ذات الأبعاد الاعتيادية، وهذا ناتج عن انحباس حاملات الشحنة وهذا بدوره ناتج عن البعد النانومتريلبليرات نصف الناقل.

## **Abstract**

### **Structural and optical properties of CdSe nanocrystals dispersed in a crystalline matrices of alkali halides KCl and NaCl**

**In this work CdSe nanocrystals doped KCl and NaCl single crystals have been grown by Czochralski (Cz) method. The effects of doping on the structural and optical properties of the host matrices have been studied.**

**The structural studies of samples were performed by XRD,  $\mu$ -Raman, scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray analysis (EDX). The treatment of XRD spectrum confirms the existence of crystallites of dopant (CdSe) in the nanometer regime.**

**Studies by  $\mu$ -Raman and IR confirmed the presence of chemical bonds Cd—Se in the different matrices.**

**The morphological study using the scanning electron microscope (SEM) shows that the micron grains scattered on the surface. The volume of these aggregates is due to the fact that the nanocrystals have a tendency to reduce its free energy (Gibbs energy) of surface.**

**The optical absorption and photoluminescence shows that the optical gaps of the crystallites (CdSe) have been shifted to the high energy due to the quantum confinement effect of the charges.**

**The samples have important intense luminescence properties in the visible range. This feature makes these materials candidates which might come in the manufacture of components for optical systems using visible wavelengths.**



## Résumé

### **Etude structurale et optique des nanocristaux du semi-conducteur CdSe dispersés dans les matrices cristallines des halogénures alcalins KCl et NaCl**

Au cours de ce travail nous avons étudié de monocristaux (KCl et NaCl) purs et dopées par les cristallites (CdSe) les effets des dopants sur les propriétés structurales et optiques des matrices hôtes ont été étudiés.

L'étude structurale des échantillons élaborés est effectuée par DRX,  $\mu$ -Raman, microscope électronique à balayage (MEB) et l'analyse d'énergie dispersive des rayons X. le traitement des spectres de DRX confirme l'existence des cristallites de dopant (CdSe) dans les deux matrices en régime nanométrique.

Les études faites par  $\mu$ -Raman confirment la présence des liaisons chimique Cd—Se dans les différentes matrices.

L'étude morphologique utilisant le microscopie électronique à balayage (MEB) montre que les grains micrométriques des dopants dispersés sur la surface. Le gros volume de ces agrégations est due au fait que les nanocristaux ont une tendance de réduis l'énergie libres (énergie de Gibbs) du surface.

L'absorption optique et la photoluminescence montre que le seuil optique des cristallites (CdSe) tend vers les haute énergies à cause de l'effet de confinement quantique des porteurs de charges.

Les échenillions étudiés présentent une luminescence assez intense dans le domaine de visible. Cette caractéristique fait de ces matériaux des candidats pouvant entrer éventuellement dans la fabrication de composants pour les systèmes optiques utilisant les courtes longueurs d'onde.

## Résumé

Etude structurale et optique des nanocristaux du semi-conducteur CdSe dispersés dans les matrices cristallines des halogénures alcalins KCl et NaCl

Au cours de ce travail nous avons étudié de monocristaux (KCl et NaCl) purs et dopées par les cristallites (CdSe) les effets des dopants sur les propriétés structurales et optiques des matrices hôtes ont été étudiés.

L'étude structurale des échantillons élaborés est effectuée par DRX,  $\mu$ -Raman, microscope électronique à balayage (MEB) et l'analyse d'énergie dispersive des rayons X. le traitement des spectres de DRX confirme l'existence des cristallites de dopant (CdSe) dans les deux matrices en régime nanométrique.

Les études faites par  $\mu$ -Raman confirment la présence des liaisons chimique Cd—Se dans les différentes matrices.

L'étude morphologique utilisant le microscopie électronique à balayage (MEB) montre que les grains micrométriques des dopants dispersés sur la surface. Le gros volume de ces agrégations est due au fait que les nanocristaux ont une tendance de réduis l'énergie libres (énergie de Gibbs) du surface.

L'absorption optique et la photoluminescence montre que le seuil optique des cristallites (CdSe) tend vers les haute énergies à cause de l'effet de confinement quantique des porteurs de charges.

Les échenillions étudiés présentent une luminescence assez intense dans le domaine de visible. Cette caractéristique fait de ces matériaux des candidats pouvant entrer éventuellement dans la fabrication de composants pour les systèmes optiques utilisant les courtes longueurs d'onde.

## Abstract

Structural and optical properties of CdSenanocrystalsdispersed in a crystalline matrices of alkali halides KCl and NaCl

In this work CdSenanocrystals doped KCl and NaCl single crystals have been grown by Czochralski (Cz) method. The effects of doping on the structural and optical properties of the host matrices have been studied.

The structural studies of samples were performed by XRD,  $\mu$ -Raman, scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray analysis (EDX). The treatment of XRD spectrum confirms the existence of crystallites of dopant (CdSe) in the nanometer regime.

Studies by  $\mu$ -Raman and IR confirmed the presence of chemical bonds Cd—Se in the different matrices.

The morphological study using the scanning electron microscope (SEM) shows that the micron grains scattered on the surface. The volume of these aggregates is due to the fact that the nanocrystals have a tendency to reduce its free energy (Gibbs energy) of surface.

The optical absorption and photoluminescence shows that the optical gaps of the crystallites (CdSe) have been shifted to the high energy due to the quantum confinement effect of the charges.

The samples have important intense luminescence properties in the visible range. This feature makes these materials candidates which might come in the manufacture of components for optical systems using visible wavelengths.

## ملخص

الدراسة البنيوية والضوئية للبلورات النانومترية لنصف الناقل كاديوم سيلينيوم المشابهة داخل وسط بلوري كلور بوتاسيوم، كلور الصوديوم

تم في هذا العمل دراسة أحاديات بلور (كلور الصوديوم/كاديوم سيلينيوم)، (كلور بوتاسيوم/كاديوم سيلينيوم) مشابهة ببليراتنانومترية الأبعاد من نصف الناقل كاديوم سيلينيوم الذي للعائلة 2-6. تمت عملية إنماء أحاديات البلور كلور بوتاسيوم و كلور الصوديوم وفقا لطريقة شوخرالسكي أما الإشابة فتمت بطريقة الإضافة المنتظمة.

تم إثبات إشابة المادة الأم كلور بوتاسيوم و كلور الصوديوم للحصول على المركبين ( كلور الصوديوم/كاديوم سيلينيوم) و(كلور بوتاسيوم/كاديوم سيلينيوم) عن طريق انعراج أشعة (س). وتم تأكيد هذه النتيجة بدراسة أطياف ريمان ، وتحليلات المجهر الإلكتروني الماسح.

تمت دراسة الخصائص الضوئية للمركبين (كلور الصوديوم/كاديوم سيلينيوم)،(كلور بوتاسيوم/كاديوم سيلينيوم) بواسطة دراسة خاصية امتصاصها للضوء من المجال الطيفي المرئي و الفوق بنفسجي وكذا دراسة طيف التحريض الضوئي وخلصت هذه الدراسة إلى أن عتبة امتصاص وإصدار الضوء لنصف الناقل(كاديوم سيلينيوم) انزاحت إلى الأطوال الموجية الضعيفة بالمقارنة مع بلورات نفس نصف الناقل ذات الأبعاد الاعتيادية، وهذا ناتج عن انحباس حاملات الشحنة وهذا بدوره ناتج عن البعد النانومتريلبليرات نصف الناقل.