

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

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

N° d'ordre :
Série :

THESE
Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat d'état en
PHYSIQUE

**OPTION
CRISTALLOGRAPHIE**

Par
HALIMI Ouahiba

THEME

**ETUDE DES CENTRES OPTIQUES :CENTRES COLORES ET EXCITONS
DANS LES MATRICES CRISTALLINES KBr ET KH₂PO₄ DOPEES PAR LES
CRISTALLITES DES SEMI-CONDUCTEURS ZnO, ZnSe ET ZnS**

Soutenu le **29 / 01 / 2005**

Devant le jury :

Président:	D. HAMANA	Professeur à l'Université Mentouri-Constantine
Rapporteur:	M. SEBAIS	Professeur à l'Université Mentouri-Constantine
Examineurs:	A. BOUDRIOUA	Maître de conférence à l'Université de Metz
	N. BENALI-Cherif	Professeur à l'Université de Khenchela
	M.S. BOUMAIZA	Maître de Conférence à l'Université de Guelma
	Z . OULI	Maître de Conférence à l'Université Mentouri-Constantine

REMECIEMENTS

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

Je tiens à remercier vivement le Professeur M .SEBAIS, directeur du Laboratoire, pour m'avoir proposé ce travail de recherche. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour l'aide et les conseils utiles qu'il m'a prodigués tout au long de la réalisation de ce travail.

Je remercie très respectueusement le Professeur D.HAMANA, de l'Université Mentouri – Constantine, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer au Professeur A.BOUDRIOUA , de l'Université de Metz, ma reconnaissance pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée. Je le remercie pour avoir accepté d'évaluer le travail de cette thèse.

Mes remerciements sont aussi adressés au Professeur N.BENALI-CHERIF , de l'Université de Khenchela, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements distingués sont adressés à Monsieur Z. OUILI, Maître de Conférence à l'Université Mentouri-Constantine pour son aide et ses conseils et pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Je suis très reconnaissante à Monsieur M.S. BOUMAZA, Maître de Conférence à l'Université de Guelma, de s'être intéressé à mon travail et pour avoir accepté de le juger.

Je remercie tout particulièrement Monsieur B.BOUDINE, Chargé de Cours à l'Université Mentouri-Constantine , pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée pendant la réalisation de ce travail . Il m'a permis de mener à bien ce travail dans une ambiance amicale et un esprit de collaboration.

Je tiens à remercier Madame B.HANNOYER et Messieurs B.LEFEZ et A. MALKI, de l'Université de Rouen, pour m'avoir aidé et permis de faire des mesures physiques dans leur Laboratoire .

Je tiens également à remercier toutes les personnes du Laboratoire de Cristallographie (Enseignants et Etudiants) qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE - 1 - PROPRIETES OPTIQUES DES CENTRES COLORES ET EXCITONS DANS LES MATRICES CRISTALLINES.	
I - 1 – INTRODUCTION	3
I - 2 - DEFINITION DES CENTRES COLORES	4
I - 3 - CENTRES A ELECTRONS	4
I - 3 - 1 - Centre F	4
I - 3 - 1 - 1 - <u>Configuration du centre F</u>	4
I - 3 - 1 - 2 - <u>Etats électroniques du centre F</u>	5
I - 3 - 1 - 3 - <u>Modèle de la coordonnée de configuration</u>	8
I - 3 - 2 - Centre F _A	9
I - 3 - 3 - Centre F ₂ ⁺	10
I - 4 - PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN MATERIAU LASER A CENTRES COLORES	12
I - 5 - DEFINITION DES EXCITONS	13
I - 6 - PROPRIETES ELECTRONIQUES DES NANOCRISTAUX	14
I - 6 - 1 - Confinement quantique	14
I - 6 - 2 - Effet de la réduction des dimensions des cristallites sur la structure électronique	15
I - 6 - 3 - Méthodes de calcul des structures électroniques	16
I - 6 - 3 - 1 - <u>Méthode de la masse effective</u>	16
I - 6 - 3 - 2 - <u>Modèle des liaisons fortes</u>	16
I - 6 - 3 - 2 - 1 - <u>Formalisme général</u>	17
I - 6 - 3 - 2 - 2 - <u>Application aux nanocristaux</u>	17
I - 6 - 4 - Variation de la largeur de la bande interdite	20
I - 6 - 4 - 1 - <u>Allure générale</u>	20
I - 6 - 4 - 2 - <u>Augmentation de la largeur de la bande interdite</u>	21
I - 7 - FORMATION D'EXCITONS	22
I - 7 - 1 - Types d'excitons	22
I - 7 - 1 - 1 - <u>Excitons de Frenkel</u>	22
I - 7 - 1 - 2 - <u>Excitons de Mott-Wannier</u>	23

I - 7 - 2 - Excitons dans le semi-conducteur massif	23
I - 7 - 3 - Excitons dans le semi-conducteur nanocristalin	24
I - 7 - 4 - Energie fondamentale des excitons	24
I - 7 - 5 - Energie de liaison des excitons	24
I - 8 - REGIME DE CONFINEMENT	26
I - 8 - 1 - Confinement faible	26
I - 8 - 2 - Confinement fort	28
I - 8 - 3 - Confinement intermédiaire	28
I - 9 - TRANSITIONS EXCITONIQUES	32
I - 9 - 1 - Structure fine des excitons	32
I - 9 - 2 - Force d'oscillateur	32
I - 9 - 3 - Transitions optiques	33
I - 10 - DYNAMIQUE DES EXCITONS	33

**II - ELABORATION DES MONOCRISTAUX DE KBr ET DE KH₂PO₄ (KDP)
PURS ET DOPES PAR LES CRISTALLITES DES SEMI-CONDUCTEURS
ZnO , ZnSe ET ZnS**

II - 1 – INTRODUCTION	37
II - 2 - METHODES D'ELABORATION	37
II - 2 - 1 -Principe de la méthode de Czochralski	37
II - 2 - 2 -Etapes du processus d'élaboration des monocristaux de KBr purs et dopés	38
II - 2 - 2 - 1 - <u>Elaboration des monocristaux de KBr purs</u>	38
II - 2 - 2 - 2 - <u>Elaboration des monocristaux de KBr dopés par les cristallites de ZnO, ZnSe et ZnS</u>	41
II - 2 - 3 - Préparation des pastilles pour la caractérisation	41
II - 2 - 4 - Principe de la méthode de croissance en solution aqueuse	43
II - 2 - 4 -1 - Croissance en solution aqueuse par abaissement de la température	43
II - 2 - 4 - 2 - Description de l'Appareil de croissance utilisé	43
II - 2 - 5 - Elaboration des monocristaux du KDP purs et dopés par les cristallites de ZnO, ZnSe et ZnS	47
II - 2 - 6 - Etude morphologique des échantillons élaborés et découpage des pastilles	48

**III - CARACTERISATION STRUCTURALE DES MATRICES CRISTALLINES DE
KBr ET DE KH_2PO_4 (KDP) DOPEES PAR LES CRISTALLITES DES
SEMICONDUCTEURS ZnO, ZnSe ET ZnS**

III - 1 - INTRODUCTION	50
III - 2 - STRUCTURES CRISTALLINEE DES SEMI-CONDUCTEURS II-VI	50
III - 2 - 1 - Structure sphalérite	51
III - 2 - 2 - Structure wurtzite	51
III - 3 - CARACTERISATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X DES MATERIAUX ELABORES	53
III - 3 - 1 - Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KBr pure	53
III - 3 - 2 - Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de ZnO	54
III - 3 - 3 - Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de ZnSe	57
III - 3 - 4 - Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de ZnS	60
III - 3 - 5 - Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KDP pure	62
III - 3 - 6 - Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de ZnO	64
III - 3 - 7 - Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de ZnSe	65
III - 3 - 8 - Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de ZnS	66
III - 4 - CARACTERISATION PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)	67
III - 5 - CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE D'UNE PASTILLE MONOCRISTALLINE DE KDP DOPEE PAR LES CRISTALLITES DE ZnSe	69

**IV - CARACTERISATION OPTIQUE DES MATRICES CRISTALLINES
DE KBr ET DE KH₂PO₄ (KDP) DOPEES PAR LES CRISTALLITES
DES SEMI-CONDUCTEURS ZnO, ZnSe ET ZnS**

IV - 1 - INTRODUCTION	72
IV - 2 - CARACTERISATION PAR ABSORPTION OPTIQUE DE LA MATRICE CRISTALLINE DE KBr PURE ET DOPEE	72
IV - 2 - 1 - Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr pure	72
IV - 2 - 2 - Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de ZnO	73
IV - 2 - 3 - Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de ZnSe	76
IV - 2 - 4 - Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr dopé par les cristallites de ZnS	78
IV - 3 - CARACTERISATION PAR ABSORPTION OPTIQUE DE LA MATRICE CRISTALLINE DE KDP PURE ET DOPEE	81
IV - 3 - 1 - Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP pure	81
IV - 3 - 2 - Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de ZnO	81
IV - 3 - 3 - Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de ZnSe	84
IV - 3 - 4 - Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de ZnS	87
IV - 4 - ESTIMATION DE LA TAILLE DES CRISTALLITES DE DOPAGE DANS LES MATRICES CRISTALLINES DE KBr ET DE KDP	89
IV - 4 - 1 - Cas des cristallites de ZnO	89
IV - 4 - 2- Cas des cristallites de ZnSe	89
IV - 4 - 3- Cas des cristallites de ZnS	90
IV - 5 -EFFET DU RECUIT THERMIQUE SUR L'ABSORPTION OPTIQUE DES NANOCRISTALLITES DE ZnO , ZnSe ET ZnS DISPENSEES DANS LA MATRICE CRISTALLINE DE KBR	91

IV - 6 - SPECTRE D'ABSORPTION OPTIQUE POUR DIFFERENTES PLAGES DE LA SURFACE D'UNE PASTILLE MONOCRISTALLINE DE KBr DOPEE PAR LES NANOCRISTALLITES ZnS	94
IV - 7 - CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUE RAMAN	96
IV - 7 - 1 -Spectre de diffusion Raman d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de ZnS	96
IV - 7 - 2 -Spectre de diffusion Raman d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de ZnS	98
IV - 8 - CARACTERISATION PAR LA PHOTOLUMINESCENCE	101
IV - 8 - 1 : Spectre de photoluminescence d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de ZnO	101
IV - 8 - 2 : Spectre de photoluminescence d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de ZnSe et ZnS	103
CONCLUSION GENERALE	109
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	112

INTRODUCTION

Les moyens d'émission, de réception, de transmission et de stockage de l'information ne cessent de se développer. La fin du siècle passé a connu une avancée considérable dans ce domaine par la mise en service du réseau INTERNET.

Malgré les bonnes performances offertes par les systèmes électroniques, les chercheurs pensent déjà qu'ils ont atteint leurs limites et tentent maintenant de les substituer par des systèmes optiques dont les performances sont nettement meilleures.

La tendance vers le << tout optique >> est actuellement à ses débuts et pour qu'elle se concrétise beaucoup d'efforts sont nécessaires pour la fabrication de nouveaux matériaux optiques capables de relever ce défi.

C'est dans le but de participer à cet effort que s'inscrit le présent travail qui consiste à élaborer et à caractériser des matériaux possédant des propriétés optiques prometteuses.

Plusieurs matrices cristallines ou amorphes, pures ou dopées ont déjà été élaborées et certaines d'entre elles ont déjà donné lieu à la fabrication de divers systèmes optiques tels que les fibres optiques [1. 2], les lasers solides [3. 4], les filtres optiques [5. 6], les luminophores [7] et les guides d'onde [8. 9].

L'activité de ces matrices est souvent assurée par les différents centres optiques présents dans ces dernières et en particulier les centres colorés et les excitons.

Les centres colorés qui sont des défauts de structure peuvent être créés par l'action d'une contrainte externe (mécanique, électrique, thermique, radiative) ou encore par l'introduction d'impuretés lors de la croissance du cristal. Ces défauts constituent des puits potentiels et peuvent piéger des électrons. Après excitation et retour à l'état initial, ces électrons peuvent restituer l'énergie sous forme d'une émission radiative et par conséquent ces électrons piégés constituent des centres d'émissions optiques.

Les excitons sont constitués par un électron de la bande de conduction d'un semi-conducteur et par un trou de la bande de valence liés par l'interaction coulombienne. Lorsqu'ils sont excités ils peuvent faire l'objet de centres d'émissions optiques.

Les cristallites semi-conductrices sont des amas atomiques, contenant quelques dizaines à plusieurs milliers d'atomes, dont les tailles sont à l'échelle nanométrique. Elles se situent entre les molécules et les cristaux massifs. Elles tiennent des cristaux massifs leur structure atomique et des molécules les effets quantiques dus à leurs faibles dimensions. Par conséquent, les propriétés optiques et électroniques des cristallites sont totalement différentes de celles du cristal massif. Cette particularité a ouvert la voie à l'étude de ces dernières en vue d'applications technologiques.

Dans le futur, le contrôle des propriétés optiques de plusieurs matériaux pourrait s'effectuer par des choix adéquats de la nature chimique, de la taille et de la forme des cristallites constituant ces matériaux

Les matrices cristallines des composés inorganiques KBr et KH_2PO_4 , transparentes dans le domaine spectral allant du proche infrarouge au proche ultraviolet, offrent la possibilité d'étudier les différents centres optiques dont l'activité se manifeste dans le domaine du visible. Ces matrices constituent des milieux hôtes idéaux pour l'étude des propriétés optiques des centres colorés et des excitons des nanocristaux des semi-conducteurs II-VI (ZnO, ZnSe et ZnS) lesquels possèdent des réponses optiques dans ce domaine.

La première partie du travail donne un aperçu sur les différents phénomènes de l'émission optique par les matériaux inorganiques, et surtout met en évidence le rôle des centres colorés et des excitons optiques. Cette partie expose une étude sur les énergies d'absorption, d'excitation et d'émission des centres colorés ainsi que des excitons.

La deuxième partie présente le principe des méthodes d'élaboration mises en œuvre; la description de l'appareillage utilisé ainsi que les étapes suivies pour la fabrication des échantillons à étudier. La méthode croissance selon le principe de tirage de Czochralski a permis d'obtenir des monocristaux de KBr purs et dopés. La méthode de croissance en solution aqueuse a permis d'obtenir des monocristaux de KDP purs et dopés. Le dopage des monocristaux de KBr et de KDP a été effectué par les cristallites des semi-conducteurs ZnO, ZnSe et ZnS.

La troisième partie expose les résultats de la caractérisation structurale par la diffraction des rayons X et par la spectroscopie infrarouge des échantillons élaborés.

La quatrième partie donne les résultats de la caractérisation optique par la mesure de l'absorption optique, la spectroscopie Raman et la photoluminescence des échantillons élaborés.

La conclusion générale fait ressortir les principaux résultats obtenus.

CHAPITRE I
PROPRIETES OPTIQUES DES CENTRES
COLORES ET EXCITONS DANS LES
MATRICES CRISTALLINES

I – PROPRIETES OPTIQUES DES CENTRES COLORES ET EXCITONS DANS LES MATRICES CRISTALLINES.

I - 1 - INTRODUCTION

Les matrices cristallines des Halogénures Alcalins typiquement ioniques sont décrites, dans le cadre de la théorie des bandes, comme des isolants avec une largeur de bande interdite de l'ordre de 10 eV ; elles sont donc caractérisés par une grande résistivité électrique à la température ambiante et par un domaine de transparence exceptionnellement étendu qui va de l'ultraviolet lointain à l'infrarouge lointain (pour les cristaux sans défauts).

Cette région de transparence est limitée vers les courtes longueurs d'onde par les interactions du rayonnement électromagnétique avec les excitations électroniques du cristal (excitation des électrons de valence qui appartiennent aux ions halogènes) et vers les grandes longueurs d'onde par le couplage de l'onde électromagnétique avec les ondes des vibrations du réseau qui donne naissance à un moment dipolaire non nul .

Il y a donc une très large bande spectrale dans laquelle l'absorption optique des défauts du réseau (impureté, lacune) peut être facilement détectée et étudiée [10] .

Leur structure cristalline est cubique et plusieurs de leurs propriétés sont profondément affectées par les interactions fortes de Coulomb, qui donnent lieu à un caractère ionique fort. Vu leur grande énergie de liaison (200 Kcal/mole), les halogénures alcalins présentent des hautes températures de fusion ($\approx 1000^{\circ}\text{C}$) [11] ; en conséquence ils offrent un large domaine de température dans lequel une variété de phénomènes peut être étudiée.

Dans beaucoup de cas, l'introduction d'un défaut dans le réseau cristallin d'un matériau donne lieu à des effets physiques nouveaux et intéressants dont l'étude de manière quantitative fût l'objet du travail de POHL et son équipe [12] . POHL a été intrigué par le fait qu'un certain nombre de cristaux naturels d'halogénures alcalins étaient colorés, alors qu'en principe ils devaient être transparents. Ces matériaux présentaient des propriétés remarquablement différentes de celles des cristaux non colorés. De plus si des cristaux non colorés sont soumis à une irradiation, il est possible de reproduire quelques unes des couleurs trouvées chez les cristaux naturels.

Le résultat fondamental des recherches de POHL est le suivant : La coloration est due à la présence des défauts ponctuels dans les cristaux qu'il appela « Farbenzentren » ou **centres colorés**. Le plus important et le plus commun de ces centres colorés est connu sous le nom de centre « F ». Certains centres colorés possèdent de larges bandes d'absorption et

d'émission, caractéristiques des matériaux destinés à l'application laser, d'où l'intérêt accordé à leur étude.

I - 2 - DEFINITION DES CENTRES COLORES

Dans les halogénures alcalins, les défauts les mieux connus sont les lacunes et les atomes interstitiels dans le sous-réseau des ions halogènes. Ils constituent respectivement les centres à électrons et les centres à trous et seule la première catégorie est responsable de l'effet laser découvert dans les halogénures alcalins. Les centres à trous ne sont pas directement liés à l'effet laser, mais ils contribuent à la formation des centres à électrons.

I - 3 - CENTRES A ELECTRONS

Les centres à électrons sont des défauts ponctuels. Ils sont constitués d'un ou plusieurs électrons piégés dans les lacunes anioniques du réseau cristallin. On les rencontre dans plusieurs matrices cristallines [13]. Ils sont qualifiés de :

-Centres intrinsèques s'ils sont formés par une combinaison de lacunes anioniques et ils sont notés F , F_2 , F_2^+ , F^-

-Centres extrinsèques s'ils sont formés par une combinaison de lacunes anioniques à côté des impuretés et ils sont notés F_A , $(F_2^+)_A$, F_A^-

Il existe un autre type de centres à électrons mais qui sont indésirables ou par fois nuisibles pour l'effet laser. Ils sont formés par des agrégats de centres F et sont notés F_3 , F_3^+ , F_4

I - 3 - 1 - Centre F

I - 3 - 1 - 1 - Configuration du centre F

Le centre F est un électron localisé dans une lacune anionique (fig. I .1). C'est un centre très simple ; il occupe une position très particulière parmi les défauts des solides et il fut assimilé à l'atome d'hydrogène dans la physique atomique [13]. A lui seul le centre F ne donne pas l'effet laser car il a une faible force d'oscillateur en émission et un état excité faiblement lié. Cette situation rend facile son ionisation thermique ; mais il est à la base de la formation de tous les autres centres colorés, responsables de cet effet. Il est utilisé comme un modèle pour expliquer les propriétés des centres colorés lesquelles sont communes aux centres actifs lasers telles que la structure du diagramme des niveaux d'énergie et les transitions optiques [11].

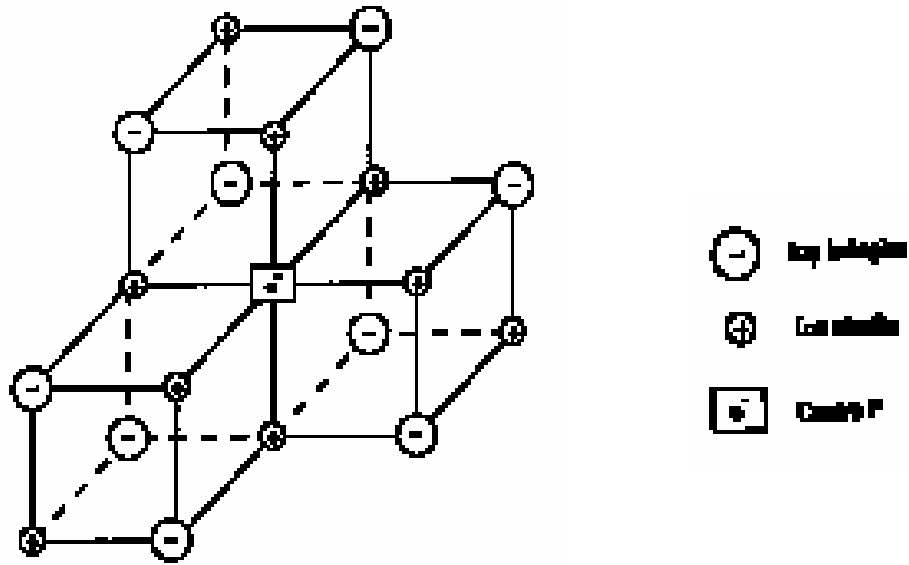


fig. I. 1 : Configuration structurale du centre coloré F

I - 3 - 1 - 2 - Etats électroniques du centre F

L'excitation du centre F par l'action d'une absorption optique permet une transition de l'électron de son état fondamental 1s à son premier état excité 2p. Cette transition caractérise la bande d'absorption du centre F dans les halogénures alcalins. Elle est souvent appelée bande « F » et se situe dans la partie visible du spectre électromagnétique (fig. I. 2) [14]. Les cristaux apparaissent donc colorés.

La courbe de la bande d'absorption des centres F permet de déterminer la concentration en défauts dans le cristal. Pour cela, on fait appel à la formule de SMAKULA qui relie le nombre de défauts à l'aire de la bande d'absorption [13 ,15] .

$$N_f = 10.29 \cdot 10^{17} \cdot n / (n^2 + 2)^2 \cdot \alpha_{\max} \cdot H \quad (I.1)$$

Où : N : est le nombre de centres F par centimètre cube .

f : est la force d'oscillation reliée à la probabilité de la transition optique donnant l'absorption.

n : est l'indice de réfraction du cristal à la longueur d'onde considérée

α_{\max} : est l' absorption optique au maximum de la bande exprimé en cm^{-1}

H : est la largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption exprimé en eV

Cette formule est déterminée en considérant que la bande F a une forme lorentzienne, mais des études théoriques faites sur le centre F ont montré que la bande F a une forme gaussienne. Dans ce deuxième cas, la constante 1.29 de l'équation (I.1) est remplacée par 0.87

[12]. Une fois que le centre est dans l'état excité, il peut revenir à l'état fondamental par émission de lumière .

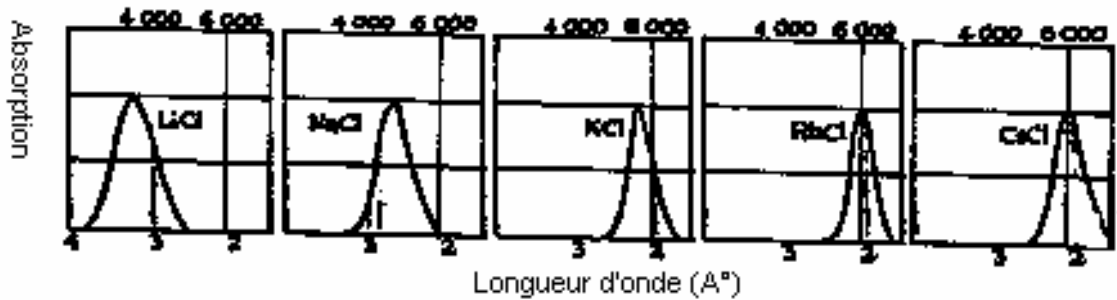


fig. I. 2 : Bande d'absorption F dans quelques halogénures alcalins [15]

Pour décrire les états électroniques du centre F, plusieurs modèles ont été proposés. Pratiquement, il est décrit par un modèle intermédiaire, appelé modèle de semi continuum [11 ,12]. Ce modèle introduit l'approximation de la masse effective pour les grandes valeurs de r (rayon de la lacune), et montre que l'énergie potentielle de l'électron varie en $- e^2 / \epsilon r$ où ϵ est la constante diélectrique du cristal et e est la charge de l'électron .

Or, il est bien connu que cette approximation n'est pas valable pour les petites valeurs de r , en particulier pour les centres F, de potentiel rectangulaire à l'intérieur de la lacune. Ce modèle a été utilisé par FOWLER pour la matrice NaCl, et il a conduit au diagramme d'énergie schématisé sur la figure. I. 3 [15]. Sur ce diagramme, seuls les niveaux énergétiques électroniques sont représentés, les énergies de vibration du réseau sont négligées. Dans l'état fondamental ces niveaux d'énergie sont positionnés le plus loin de la bande de conduction .

Des résultats expérimentaux obtenus par BROWN et SWANK [11], sur la luminescence du centre F, indiquent que pour un certain nombre de cristaux d'halogénures alcalins, la durée de vie de l'émission est de l'ordre de 10^{-6} s.

A partir de considérations théoriques , il est possible d'expliquer cette relative longue durée de vie. FOWLER montre que les ions proches voisins se relaxent vers l'extérieur de 10% environ; en conséquence, la profondeur du puits de potentiel diminue et les états électroniques se déplacent vers les plus hauts niveaux d'énergie.

L'énergie totale du système (électron de conduction +lacune) diminuera quand le réseau cristallin autour de la lacune se relaxe et des phonons apparaissent ; donc l'état excité relaxé (RES) sera positionné au- dessous de l'état atteint lors de l'absorption .

Après relaxation du réseau cristallin, l'état excité relaxé du centre F est proche de la bande de conduction (séparation en énergie de l'ordre de 0.1 eV) et il n'est plus localisé dans la lacune ce qui mène à la réduction de la probabilité de transition .

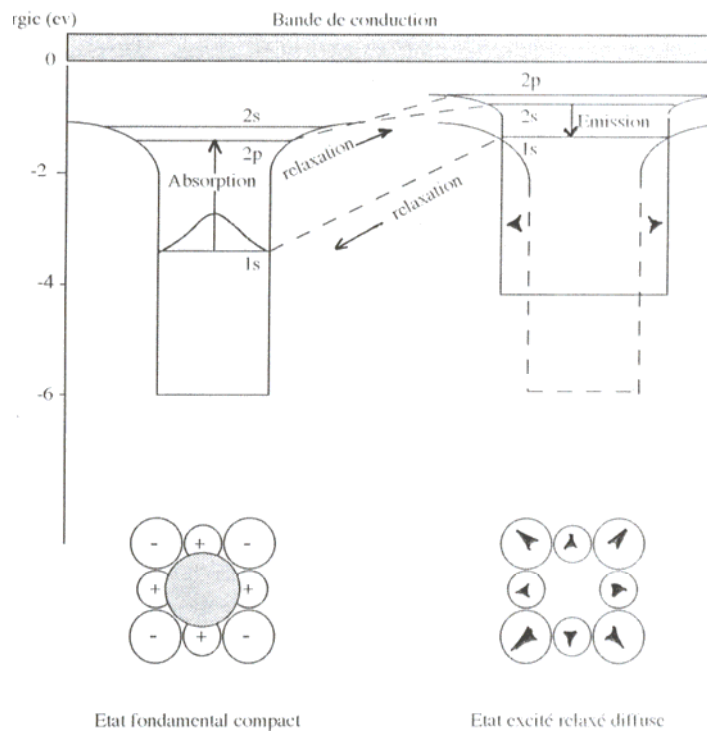


Fig. I. 3 : Niveaux d'énergie de l'électron du centre F dans ses états fondamental et excité [15]

La position de l'état excité relaxé du centre F, par rapport à la bande de conduction a une grande importance pour la formation d'autres défauts. Comme la séparation entre l'état excité relaxé et la bande de conduction est seulement d'environ 0.1 eV, l'électron du centre F peut facilement passer par action thermique de l'état excité vers la bande de conduction à 200-270°K; les domaines de température dépendent du cristal . Les lacunes anioniques produites peuvent migrer par une diffusion thermique; elles participent donc à la formation des agrégats de centres F [16] .

En réalité, les transitions optiques du centre F sont influencées par le couplage électron-phonon et se caractérisent par de larges bandes d'absorption et d'émission dont les largeurs à mi-hauteurs sont de l'ordre de 0.1 eV. Une étude détaillée de ce couplage demande des approches théoriques élaborées.

Parmi ces approches, il existe un modèle simple, appelé modèle de la coordonnée de configuration qui explique l'origine de la largeur des bandes d'absorption et d'émission et la différence d'énergie qui existe entre elles [17].

I - 3 - 1 - 3 - Modèle de la coordonnée de configuration

Le modèle de la coordonnée de configuration est schématisé sur la figure I.4 [18], il décrit la variation de l'énergie d'état en fonction de la coordonnée de configuration q . Cette dernière représente la position de tous les ions qui interagissent avec le centre.

Pour des raisons de simplicité, on peut penser que cette coordonnée représente la distance du centre F à ses proches voisins. Comme cette distance varie, il y a une énergie minimale de l'état au point A, qui décrit la position d'équilibre du système (électron du centre + réseau).

Si les forces qui agissent sur le système sont proportionnelles aux déplacements des ions à partir de leur position d'équilibre, la courbe d'énergie décrira une parabole et un tel système est considéré comme un oscillateur harmonique simple [18]. Il y a deux paraboles à considérer, l'une pour l'état fondamental et l'autre pour l'état excité. La force de couplage du système est déterminée par les différentes positions d'équilibre à partir des paraboles ; pour un couplage fort, le déplacement est large et pour un couplage faible il est petit.

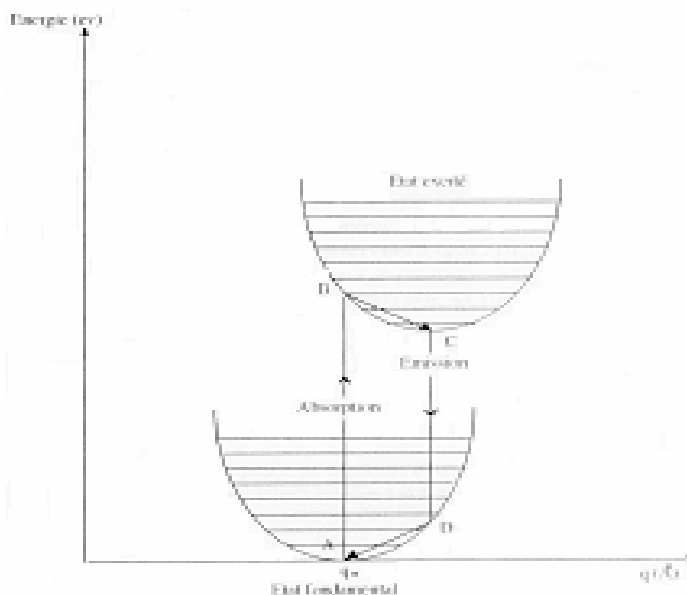


fig. I. 4 : Schéma du modèle de la coordination de configuration [14]

Parallèlement, les états discrets vibrationnels du réseau cristallin qui dépendent paramétriquement des états électroniques, sont représentés sur la figure I.4 par des lignes horizontales séparées par une énergie $h\omega$ (ω est la fréquence de vibration des ions).

La transition optique de l'électron, de l'état fondamental A vers un état excité B ($A \rightarrow B$), se produit rapidement à une coordonnée de configuration fixe q_0 ; elle donne une distribution électronique qui n'est plus en équilibre avec le réseau cristallin, et par conséquent des forces s'exercent sur les ions voisins [19]. Ceci mène aux vibrations du réseau et à l'apparition d'une nouvelle configuration électron-réseau relaxé C, appelée aussi « état excité relaxé ». La durée nécessaire pour la relaxation est d'environ 10^{-12} s [20]. Après une durée de vie de l'ordre de 10^{-8} s de l'état excité relaxé C, une émission se produit de l'état C vers un état D ($C \rightarrow D$) qui n'est plus en équilibre, elle est suivie d'une transition non radiative vers l'état fondamental A.

Comme conséquence de ce couplage électron-phonon, de larges bandes d'absorption et d'émission apparaissent, elles sont séparées par un gap d'énergie, qui est la différence d'énergie $E_B - E_A$ et $E_C - E_D$, appelée déplacement de Stokes (Stokes shift).

I - 3 - 2 - Centre F_A

Le centre F_A est un centre F à côté d'une impureté cationique alcaline (Fig. I. 5). Dans ce cas la dégénérescence de l'état triplet 2p est levée grâce à la présence de l'impureté alcaline adjacente et il donne donc deux bandes d'absorption notées bande F_{A1} et bande F_{A2} .

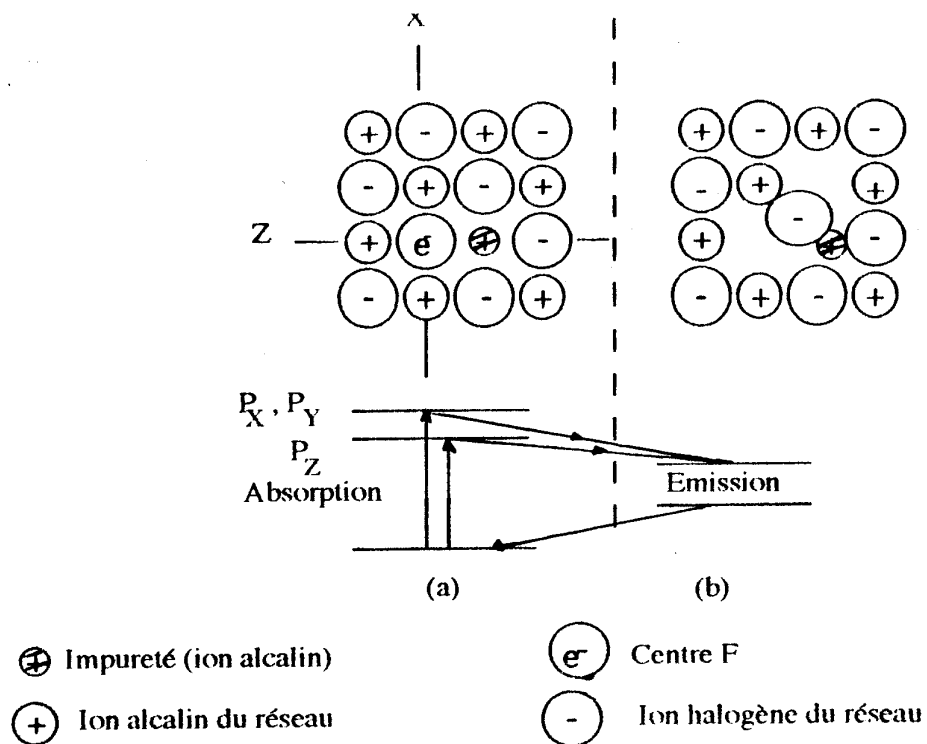


Fig. I. 5 : Structure et diagramme des niveaux d'énergie du centre $F_A(II)$ [13]

(a) avant relaxation

(b) après relaxation

Deux types de centres sont à distinguer selon leurs processus de relaxation après une excitation optique :

-Le type I [noté $F_A(I)$] est similaire au centre F décrit ci-dessus, leur état excité relaxé est diffus

-Le type II [noté $F_A(II)$] possède le même processus d'absorption, mais le processus de relaxation est différent [13]. Grâce à la petite taille de l'impureté voisine, le système minimise son énergie en se relaxant vers une nouvelle configuration, formant un potentiel double pour l'électron du centre dans l'état excité relaxé.

Les centres F_A jouent un rôle de pièges électroniques pour la formation des centres colorés désirés, ainsi ils se transforment en centres F_A^- (centre F_A ayant piégé un électron).

I - 3 - 3 - Centre F_2^+

Le centre F_2^+ est constitué par deux lacunes anioniques voisines ayant piégé un électron (fig. I. 6). Sa configuration est similaire à celle de l'ion moléculaire d'Hydrogène H_2^+ immergé dans un milieu diélectrique et les deux lacunes jouent le rôle de protons [21]. Le centre F_2^+ possède deux transitions fortes :

L'une dans l'infrarouge , elle correspond à la transition $1s\sigma_g - 2p\sigma_u$.

L'autre dans le visible et elle correspond à la transition $1s\sigma_g - 2p\pi_u$.

Les bandes d'absorption et d'émission sont larges et symétriques par rapport à la raie zéro phonon (transition purement électronique). Le déplacement de Stokes est assez large ce qui évite la superposition des bandes d'absorption et d'émission .

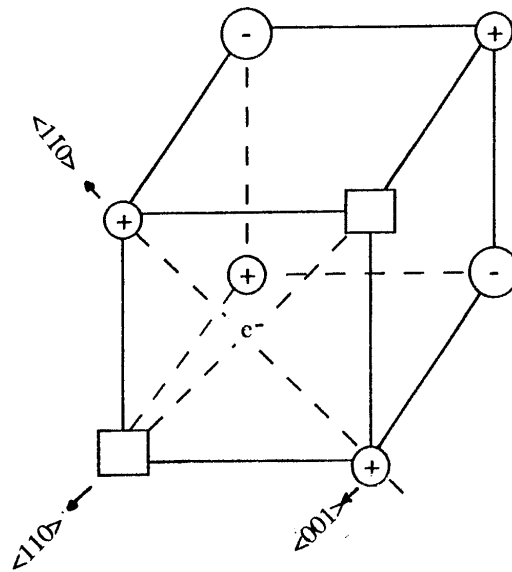


fig. I. 6 . Structure du centre F_2^+ dans KCl .

La figure I.7 montre les niveaux d'énergie du centre F_2^+ . Ils sont obtenus de ceux de l'ion moléculaire H_2^+ à partir de la relation suivante :

$$E (F_2^+ , r_{AB} , K_0) = 1/ K_0^2 E (H_2^+ , R) \quad (I. 2)$$

Où : r_{AB} est la distance entre deux lacunes anioniques voisines .

K_0 est la constante diélectrique du cristal .

R est la distance entre deux protons .

Les centres F_2^+ ont été observés dans plusieurs matrices cristallines [22, 23]. Leurs bandes d'émission peuvent couvrir la gamme de longueurs d'onde qui s'étend de 800 nm (LiF) à 2200 nm (KI). Mais leur problème principal lié à l'application laser est la difficulté de produire une concentration assez élevée car ces centres chargés positivement, peuvent facilement piéger un électron et ils deviennent des centres F_2 (deux centres F adjacents) et qui ont des propriétés optiques différentes .

Pour éviter cette destruction, on utilise des pièges électroniques qui sont plus efficaces que les centres F_2^+ . Ces pièges sont obtenus en dopant les cristaux soit par des cations divalents comme Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} [24] , soit par l'ion hydroxyde OH^- ou SH^- [25 ,26]. Ce dopage permet de créer une grande concentration des centres F_2^+ par irradiation électronique .

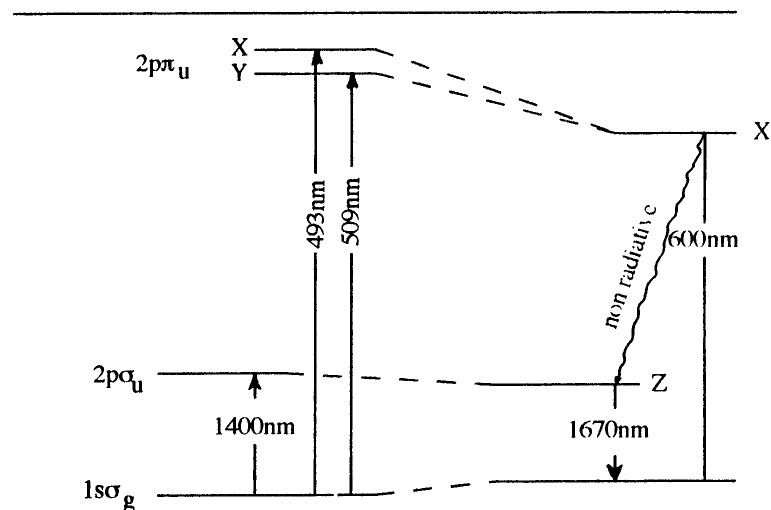


Fig . I . 7 : Niveaux d'énergie d'absorption et d'émission du centre F_2^+ dans KCl [21]

I - 4 - PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN MATERIAU LASER A CENTRES COLORES

Le pompage optique d'un matériau laser à centres colorés est décrit par un diagramme d'énergie à quatre niveaux, comme le montre la figure I. 8 [13]. Les caractéristiques importantes du cycle optique des centres colorés sont :

-Comme les centres colorés interagissent avec les vibrations du réseau, de larges bandes d'absorption et d'émission apparaissent.

-A cause de l'énergie dissipée dans le cristal sous forme de phonons, un déplacement de Stokes apparaît entre la bande d'absorption et la bande d'émission .

-La durée du processus de relaxation ($B \rightarrow C$ et $D \rightarrow A$) est 10^4 fois plus petite que la durée de vie de l'état excité relaxé C .

Comme conséquence, il y apparition d'un diagramme d'énergie à quatre niveaux pour lequel une excitation du centre mène à une inversion de population entre les niveaux de luminescence

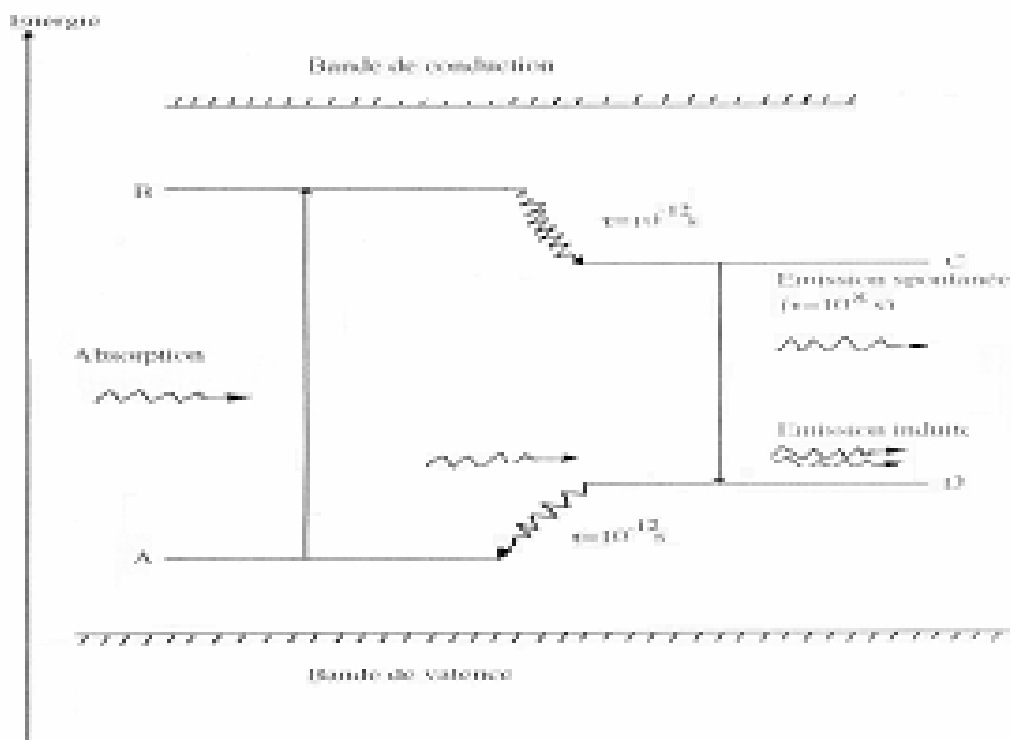


Fig. I. 8 : Schéma de fonctionnement à quatre niveaux énergétiques d'un laser à centres colorés [13]

Signalons que le bon fonctionnement de la plupart des centres actifs lasers, dans les halogénures alcalins, nécessite un refroidissement cryogénique.

C'est un handicap des lasers à centres colorés, mais il est impératif pour :

-Diminuer la mobilité diffusionnelle des centres colorés, très élevée à température ambiante dans les halogénures alcalins. Cette mobilité contribue à une conversion photochimique des centres colorés suivant des processus d'agrégation complexes, généralement nuisibles pour l'effet laser .

-Assurer la nullité de la population d'équilibre de l'état D, c'est-à-dire empêcher le peuplement thermique de cet état, ce qui abaisse le seuil de pompage.

-Diminuer la largeur de la bande de fluorescence, ce qui abaisse également le seuil.

-Dans certains cas, augmenter le rendement quantique d'émission .

L'instabilité thermique et temporelle des centres colorés a imposé la recherche d'autres centres optiques plus stables tel que les excitons [10].

I - 5 - DEFINITION DES EXCITONS

Un électron de l'état de conduction, et un trou de l'état de valence peuvent être liés par leur interaction électrostatique mutuelle, de la même façon que l'électron et le proton dans l'atome d'hydrogène. Le couple électron-trou est alors appelé "**exciton**".

Les semi-conducteurs II-VI massifs ont été très étudiés pour leurs propriétés optiques car ils présentent des résonances électroniques intenses au voisinage desquelles des non-linéarités ont tout de suite été observés [27]. Cependant, dans ces conditions de résonance, l'absorption de ces matériaux s'est avérée en général trop importante pour leur utilisation dans la réalisation de dispositifs optoélectroniques performants.

Sous forme de nanocristaux, ces mêmes semi-conducteurs ont des propriétés électroniques et optiques qui diffèrent de celles du cristal massif par le fait du confinement quantique des excitations électroniques dans un volume réduit : c'est un domaine de dimension pour lequel on observe le passage des propriétés du cristal à celles de la molécule [28].

L'étude des propriétés optiques non-linéaires de ces cristaux semi-conducteurs de dimensions nanométriques est donc devenue depuis quelques années un important domaine de la recherche qui se justifie pour des raisons aussi bien fondamentales que technologiques. L'introduction de cristallites de semi-conducteurs dans des matrices de verres a permis de disposer d'un matériau dont il est possible de contrôler l'absorption par la concentration et la taille des cristallites introduites, tout en les utilisant près de leur résonance[29]

Dans ces cristallites, les quasi particules telles les paires électron-trou, les excitons et les biexcitons se trouvent confinés dans les trois dimensions et paraissent devoir être le siège de non-linéarités géantes [30, 31 , 32]. On a donc pensé utiliser ces caractéristiques pour élaborer des matériaux optoélectroniques dont les performances surpasseraient celles des systèmes électroniques disponibles à présent.

I - 6 - PROPRIETES ELECTRONIQUES DES NANOCRISTAUX

Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont liées à la structure des états électroniques. Elles dépendent du spectre d'énergie des paires électron-trou confinées. Il est donc essentiel de comprendre le phénomène de la variation des propriétés électroniques en fonction de la taille des nanocristaux pour pouvoir envisager la fabrication de systèmes nouveaux aux propriétés optiques intéressantes.

I - 6 - 1 - Confinement quantique

Les propriétés électroniques particulières que présentent les nanocristaux des semi-conducteurs sont dues à leur taille qui induit un effet de confinement des excitations. La figure I.9 représente les différents systèmes quantiques et leurs directions de confinement respectives [33]. Dans les structures à deux dimensions (films minces, puits quantiques, super-réseaux [34, 35, 36, 37]), les électrons sont libres de se déplacer dans deux directions.

Le confinement est unidimensionnel dans les fils quantiques [38] ; les électrons sont libres de se déplacer dans une direction. Dans les structures quasi-zéro dimensionnelles (cristallites, boîtes quantique [39]), les électrons sont confinés dans les trois dimensions de l'espace, cela se traduit par l'apparition de transitions électroniques d'énergie discrète [40] au lieu de structure de bande habituelle et un déplacement du seuil d'absorption vers les hautes énergies, traduisant ainsi un élargissement du gap, de plus en plus important au fur et à mesure que la taille des cristallites diminue.

Ce déplacement vers le bleu du seuil d'absorption permet quelque fois d'observer un changement de couleur des cristallites [41]

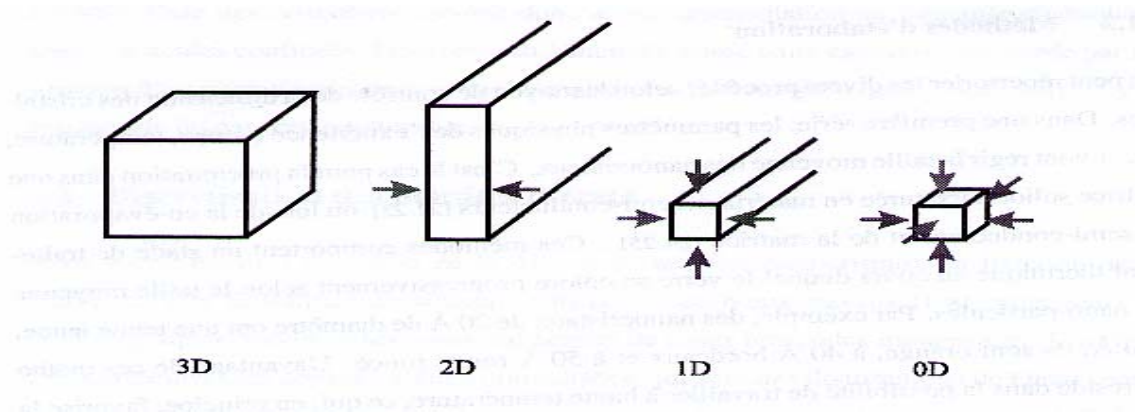


Fig. I.9 : Les différentes directions de confinement pour les systèmes 3D, 2D, 1D, 0D [33]

I - 6 - 2 - Effet de la réduction des dimensions des cristallites sur la structure électronique

Le cristal infini à un spectre d'énergie cinétique continue. Ceci vient du fait que les porteurs sont libres de se mouvoir, et le vecteur d'onde \vec{k} de l'électron peut prendre toutes les valeurs possibles dans la première zone de Brillouin. L'énergie cinétique de l'électron est donnée par :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (\text{I. 3})$$

Au fur et à mesure que la taille diminue, les électrons deviennent confinés et leur mouvement se produit dans un espace réduit. Le vecteur d'onde ne peut prendre que des valeurs discrètes [42] :

$$\vec{K} = (N\pi/2), \quad N = 1, 2, 3... \quad (\text{I. 4})$$

Et dans ce cas le spectre d'énergie cinétique est discret [40]. Pour un nanocristal de diamètre $2R$, le moment \vec{K} de l'électron est inversement proportionnel à $2R$, et l'énergie cinétique est proportionnelle à $1/(2R)^2$.

La taille fine des cristallites conduit donc, à une augmentation de l'énergie cinétique des quasi-particules confinées. L'énergie fondamentale se déplace vers les hautes énergies lorsque le diamètre des nanocristaux diminue. Pour étudier les structures électroniques des nanocristaux semi-conducteurs plusieurs méthodes ont été proposées.

I - 6 - 3 - Méthodes de calcul des structures électroniques

I - 6 - 3 - 1 - Méthode de la masse effective

Dans ce formalisme, deux sortes de potentiels vont gouverner le mouvement des particules chargées : électrons et trous. Les fonctions d'ondes des porteurs sont le produit d'une fonction de Bloch variant faiblement dans l'échelle des paramètres du réseau et d'une fonction enveloppe qui varie, elle aussi, faiblement. L'énergie cinétique de l'électron et du trou est quantifiée par un potentiel sphérique (pris comme une perturbation) d'un puits de potentiel de rayon R [42], et leur interaction est prise en compte par le potentiel coulombien.

L'hamiltonien qui régie la fonction enveloppe des électrons et des trous dans ce modèle [43] est :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \vec{\nabla}_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \vec{\nabla}_h^2 + V(\vec{r}_e) + V(\vec{r}_h) - \frac{e^2}{\varepsilon |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \quad (\text{I. 5})$$

Où : ε est la constante diélectrique du matériau,

m_e^* et m_h^* les masses effectives respectives de l'électron et du trou.

Les deux potentiels $V(\vec{r}_e)$ et $V(\vec{r}_h)$ sont nuls à l'intérieur de l'agrégat et infinis à l'extérieur.

A l'intérieur de l'amas atomique, l'hamiltonien s'écrit comme la somme de deux contributions, cinétique et coulombienne :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{\varepsilon |r_e - r_h|} \quad (\text{I. 6})$$

Comme le vecteur d'onde est quantifié $\vec{K} = N\pi/R$, où N est un entier, et en l'absence de l'interaction coulombienne, l'énergie de la première transition est :

$$E(R) = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (\text{I. 7})$$

E_g désigne l'énergie de la bande interdite du cristal massif et le deuxième terme est l'énergie de confinement. Notons que, ce formalisme correspond bien pour les cristallites contenant un très grand nombre d'atomes.

I - 6 - 3 - 2 - Modèle des liaisons fortes

Il est généralement défini pour l'utilisation d'un nombre minimal d'atomes et en négligeant le chevauchement des nuages électroniques. On ne retient que les orbitales des couches périphériques des atomes responsables de la liaison chimique. Un électron subit le champ moyen généré par toutes les autres particules. L'hamiltonien H d'un électron subissant l'interaction du champ moyen généré par toutes les autres particules s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_e^2 + V_{cri}(\vec{r}) \quad (\text{I. 8})$$

Où m_e est la masse de l'électron et V_{cri} est le potentiel cristallin.

L'équation de Schrödinger à un électron s'écrit :

$$H\Psi(\vec{k}, \vec{r}) = E(\vec{k}, \vec{r})\Psi(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{I. 9})$$

La solution à cette équation s'écrit comme une combinaison linéaire d'orbitales localisées, supposées orthonormales, sur chaque site du réseau [44].

I - 6 - 3 - 2 - 1 - Formalisme général

On peut représenter les combinaisons linéaires d'orbitales localisées, en faisant correspondre à chaque niveau α (α désigne la symétrie de l'orbital s, p, d etc) de chaque atome i , la fonction $f_{\alpha,i}(\vec{k}, \vec{r})$ pour chaque vecteur \vec{k} de la première zone de Brillouin donnée par:

$$f_{\alpha,i}(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N e^{i\vec{k}(\vec{r}_i + \vec{R}_n)} u_{\alpha}(\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{R}_n)_i \quad (\text{I. 10})$$

Où : $u_{\alpha}(\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{R}_n)$ est une base orthonormée.

N le nombre de cellules du réseau direct centrées sur R_n ($n=1,2,\dots$)

Les valeurs propres et les fonctions propres de l'Hamiltonien du cristal sont obtenues en résolvant le déterminant séculaire.

$$\det(\langle f_{\alpha,i} | H - E | f_{\beta,j} \rangle) = 0 \quad (\text{I. 11})$$

La résolution du problème, ainsi posé, nécessite la connaissance des éléments de la matrice hamiltonienne :

$$\langle f_{\alpha,i} | H | f_{\beta,i} \rangle = H_{\alpha,i,\beta,i} \quad (\text{I. 12})$$

La diagonalisation de la matrice hamiltonienne H fournit les valeurs propres et les fonctions propres du cristal et à partir des états de valence et de conduction de l'électron, on pourra déterminer les propriétés optiques des semi-conducteurs en cristal massif comme en nanocristal.

I - 6 - 3 - 2 - 2 - Application aux nanocristaux

Dans les nanocristaux, la base choisie pour développer la fonction d'onde cristalline, est limitée aux orbitales atomiques des plus hautes énergies (4s et 5p) du fait que, les états

électroniques fortement liés ont des fonctions d'onde qui s'annulent rapidement dès qu'on s'éloigne du noyau [28]. On peut développer la fonction d'onde cristalline sur une base sp^3 contenant les orbitales s , p_x , p_y , p_z par atome, car les états de valence de l'électron sont de symétrie s et p . Dans les structures II-VI, et pour l'état de conduction, on peut considérer seulement les interactions jusqu'au second voisin dans une base sp^3 ou ajouter les orbitales d . Albe et al. [40] ont proposé d'utiliser une base sp^3s^* où s^* a une énergie supérieure aux états s et p de valence qui présentent l'intérêt de permettre une bonne description des premières bandes de conduction.

Dans la base sp^3s^* l'hamiltonien a pour éléments de matrices les paramètres suivants : $E_s^a, E_s^c, E_p^a, E_p^c, V_{sasc}, V_{sapc}, V_{scpa}, V_{xx}, V_{xy}, E_{s^*}^a, E_{s^*}^c, V_{s^*apc}, V_{s^*cpa}$ Les indices a et c désignent respectivement l'anion et le cation.

Pour une caractérisation complète des états électroniques des nanocristaux, il est souvent nécessaire de prendre en compte l'interaction spin-orbite, qui enlève la dégénérescence des états de valence et de conduction de l'électron. Un état de symétrie s est ainsi transformé en un doublet d'états de spins opposés, de moments angulaires respectifs $s_z = +1/2$, $s_z = -1/2$ appartenant à la configuration Γ_6 au centre de zone.

De même, cette interaction sur les orbitales de symétrie p , conduit à la formation d'un quadriplet d'états Γ_8 de moment angulaire $j = 3/2$ et d'un doublet Γ_7 pour lequel $j = 1/2$ [45]. On note par Δ_0 et Δ'_0 la différence énergétique entre les états de valence et de conduction de configurations irréductibles Γ_8 et Γ_7 :

$$\Delta_0 = E(\Gamma_{8v}) - E(\Gamma_{7v}) \quad \text{et} \quad \Delta'_0 = E(\Gamma_{8c}) - E(\Gamma_{7c}) \quad (\text{I. 13})$$

Les éléments de la matrice Hamiltonienne dans la base sp^3s^* avec spin, font alors intervenir deux paramètres supplémentaires λ_a et λ_c (dus aux termes de couplage spin-orbite des hamiltoniens). L'éclatement des états de valence est donné par la relation :

$$\Delta_0 = 3/2(\lambda_a + \lambda_c) + 3/2(\lambda_a - \lambda_c) (E_{pc} - E_{pa}) E'_0 \quad (\text{I. 14})$$

$$\text{où} \quad E'_0 = 2[(E_{pa} - E_{pc} + \lambda_a - \lambda_c)^2 + 4V_{xx}^2]^{1/2} \quad (\text{I. 15})$$

$$\text{et} \quad \lambda_i = \langle x_i | H | z_i \rangle$$

E'_0 désigne l'énergie de transition entre états de valence et de conduction de symétrie Γ_8 Le Tableau. I. 1. donne les paramètres des liaisons fortes de quelques semi-conducteurs II-VI .

Tableau. I. 1: Paramètres des liaisons fortes de quelques semi-conducteurs II-VI

	CdS	CdSe	CdTe	ZnS	ZnSe
E_{S_a}	-11.53	-9.63	-9.86	-11.61	-10.19
E_{s_c}	1.83	0.03	0.40	1.11	0.76
E_{p_a}	0.53	1.326	-0.04	1.48	0.06
E_{p_c}	5.87	4.73	5.26	6.52	7.22
$E_{s^*_a}$	7.13	7.53	7.00	8.08	10.00
$E_{s^*_c}$	6.87	5.72	8.50	8.02	12.00
V_{ss}	-3.07	-4.64	-3.71	-6.30	-5.17
V_{xx}	1.76	2.64	1.22	3.11	1.22
V_{xy}	4.23	5.36	4.12	5.00	5.47
$V_{s_a p_c}$	2.17	4.57	0.54	5.16	5.40
$V_{s_c p_a}$	5.48	5.54	4.81	5.17	6.61
$V_{s^*_c p_a}$	3.06	2.49	0.67	1.75	5.74
$V_{s^*_a p_c}$	1.99	3.05	2.46	2.89	5.62
λ_a	0	0.1434	0.3285	0	0.1434
λ_c	0	0.0591	0.0591	0	0.0127

La figure I. 10 met en évidence la structure de bande de conduction due au couplage spin-orbite. L'énergie $E(\Gamma_8)$ est donnée par :

$$E(\Gamma_8) = \frac{1}{2} (E_{p_a} + E_{p_c} + \lambda_a + \lambda_c) \pm [1/4 (E_{p_a} - E_{p_c} + \lambda_a - \lambda_c)^2 + V_{xx}^2]^{1/2} \quad (I. 16)$$

Où E_{p_a} et E_{p_c} sont deux éléments de la matrice Hamiltonienne.

La connaissance des niveaux d'énergie permet alors de déterminer la valeur de la bande interdite $E_g(d)$ en fonction de la taille des nanocristaux.

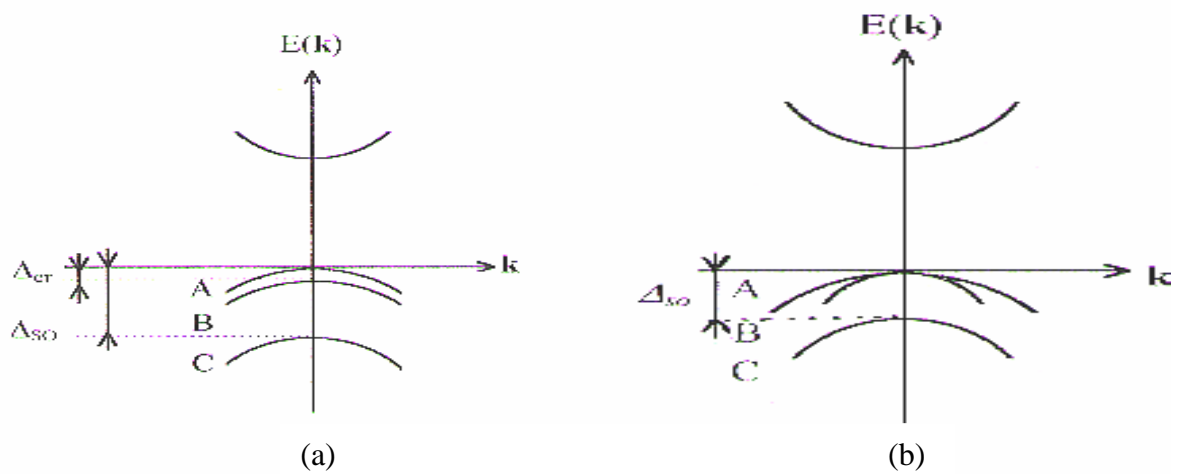


fig. I. 10 : Structure électronique des composés II-VI [46].

- (a) sphérite
- (b) wurtzite.

I - 6 - 4 - Variation de la largeur de la bande interdite

I - 6 - 4 - 1 - Allure générale

En raison de la faible taille, le confinement est important et les niveaux d'énergie sont espacés. L'espacement entre les niveaux diminue avec l'augmentation de la taille des amas atomiques. La variation du gap (E^*) en fonction de la taille peut être exprimée par la relation suivante [47] :

$$E^* = E_g + \frac{h^2}{8\mu R^2} - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty R} \quad (\text{I. 17})$$

Où E_g est le gap du cristal massif.

μ est la masse effective ($1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*$).

m_e^* la masse effective de l'électron (pour ZnO ; $m_e^* = 0.28m_e$) [47]

m_h^* la masse effective du trou (pour ZnO ; $m_h^* = 0.5m_e$) [47]

m_e la masse de l'électron

ϵ_∞ La constante diélectrique en haute fréquence.

R est le rayon de la cristallite.

Lorsque le diamètre diminue, le niveau de valence EVH diminue et le niveau de conduction ECB augmente. Les expressions I. 18.a et I. 18.b donnent les valeurs absolues du décalage de EVH et de ECB en fonction des rayons des particules [47].

$$(e) = E_g + \frac{h^2}{8m_e^* R^2} - \frac{0.9e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty R} \quad (\text{I. 18. a})$$

$$(h) = \frac{h^2}{8m_h^* R^2} - \frac{0.9e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty R} \quad (\text{I. 18. b})$$

D'après les deux expressions précédentes, pour les nanocristaux de composés II-VI, les variations d'énergie EVH et ECB en fonction du diamètre présentent des oscillations d'un amas atomique à un autre ; ces oscillations sont attribuées au caractère ionique des cristallites II-VI. La figure. I. 11 illustre les oscillations des deux niveaux EVH et ECB pour les cristallites de ZnS [33].

Notons que la température a une influence sur la largeur de la bande interdite. Ainsi, pour un nanocristal de taille fixe, le gap augmente lorsque la température diminue. La variation du gap en fonction de la température est donnée par la relation [48] :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T}{T + \beta} \quad (\text{I. 19})$$

ou $E_g(0)$ la valeur du gap à 0K

α et β sont des constantes.

T la température en Kelvin

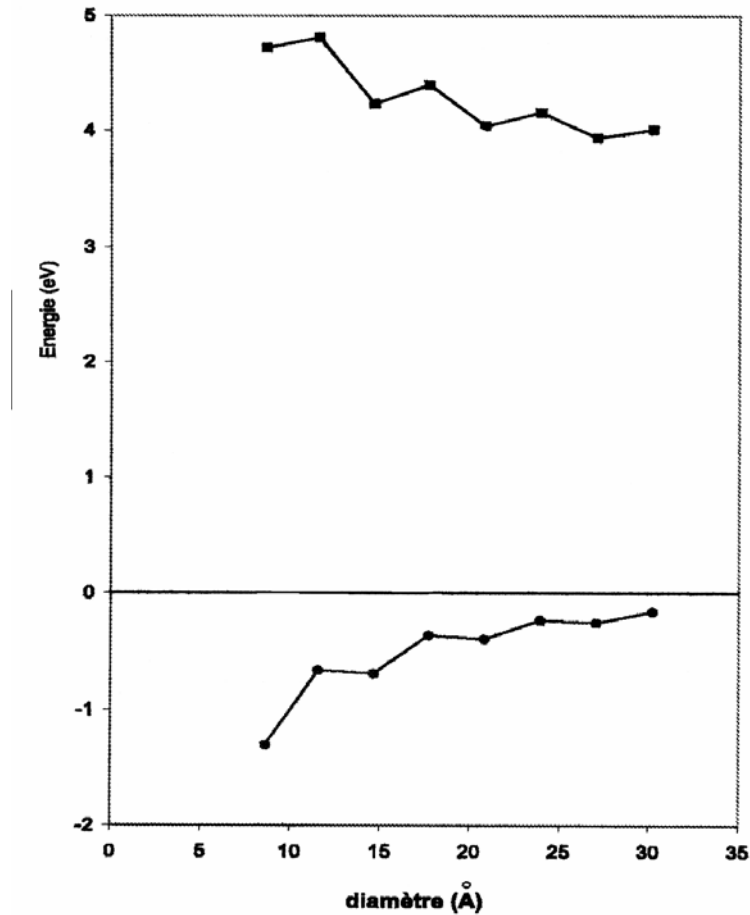


Fig. I. 11 : Variation du niveau de valence le plus haut et du niveau de conduction le plus bas des cristallites de ZnS.[33]

I - 6 - 4 - 2 - Augmentation de la largeur de la bande interdite

Les effets de confinement produisent une augmentation significative de la valeur de la bande interdite avec la diminution de la taille. Ainsi, dans le cas d'un nanocristal de CdTe de 25Å de diamètre, le gap est de 2.9ev ce qui représente une augmentation de 1.3ev par rapport au cristal massif. De plus, ce gain énergétique diminue par rapport à celui du cristal massif lorsque le diamètre de nanocristal augmente. Le gain est ainsi de 1ev pour un nanocristal de CdTe de 30Å de diamètre. Pour les gros nanocristaux le gap tend vers celui du semi-conducteur massif. Lorsque la taille des nanocristaux augmente, la proportion d'atomes de surface par rapport à ceux du volume diminue. Par conséquent l'addition d'une couche atomique à un amas composé d'un grand nombre d'atomes ne modifie que faiblement les états électroniques, ainsi que les énergies du Gap.

Notons enfin que le gap varie selon l'ionocité du matériau. Une cristallite de CdS de 25Å de diamètre possède une augmentation de 0.8ev par rapport au cristal massif. A taille égale, les composés dont l'anion est le plus lourd présente la plus importante augmentation énergétique. Les cristallites à base de cadmium de 30Å de diamètre présente ainsi un gain sur le massif de 0.7ev pour CdS.

I - 7 - FORMATION D'EXCITONS

Les excitons peuvent être formés par deux processus. Dans le premier processus dit direct, l'exciton est formé suite à l'absorption d'un photon d'énergie $\hbar\omega$ supérieur à E_g , l'énergie du gap. La Fig. I. 12 met en évidence les niveaux d'énergies d'un exciton produit par un processus direct.

Dans le deuxième processus dit indirect, dans lequel entre en jeu un phonon, le seuil de création est alors inférieur d'une quantité égale à l'énergie du phonon $\hbar\Omega$. Lors de la formation d'un exciton, le seuil est de nouveau abaissé d'une quantité égale à l'énergie de liaison de l'exciton.

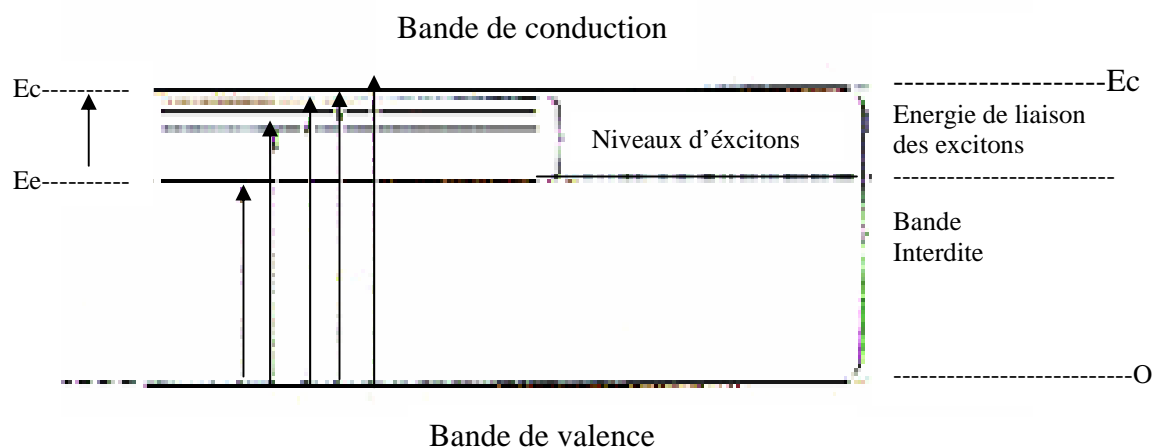


Fig. I. 12 : Niveaux d'énergie d'un exciton produit par un processus direct [49].

I - 7 - 1 - Types d'excitons

I - 7 - 1 - 1 - Exciton de Frenkel

Un exciton de Frenkel est essentiellement un état excité d'un atome. L'électron excité ne quitte pas son site atomique d'origine et reste lié à ce site. L'exciton est localisé sur un seul atome, mais il peut sauter d'un atome à un autre. Le trou et l'électron sont sur le même atome

I - 7 - 1 - 2 - Exciton de Mott-Wannier

Ce type d'exciton a une extension spatiale plus large $r_{e-h} \gg a_0$. L'électron et le trou sont liés par une interaction coulombienne, ils sont mobiles après l'excitation, mais restent liés. C'est l'état opposé de l'exciton de Frenkel.

I - 7 - 2 - Exciton dans le semi-conducteur massif

Un semi-conducteur massif possède une bande de valence et une bande de conduction séparées par une bande interdite, le gap, dont la largeur en énergie est de quelques électrons volts ; le gap correspond à l'énergie minimale nécessaire à la création d'une paire électron-trou. Ces deux porteurs peuvent se déplacer indépendamment dans le cristal, contribuant ainsi à la conductivité électrique, ils peuvent également être liés par l'interaction coulombienne ; cet exciton (de Wannier) peut être considéré comme un système hydrogénoïde décrit par le modèle de Bohr, et possède donc des niveaux d'énergie quantifiés ; et l'on trouve des énergies inférieures au gap E_g de la valeur de l'énergie de liaison des deux particules. Les niveaux d'énergie de ce système sont donnés par l'équation de Rydberg :

$$E_n = E_g - \frac{1}{n^2} \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \varepsilon^2} \quad (\text{I. 20})$$

Où μ est la masse réduite de l'exciton ($1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*$).

m_e^* et m_h^* sont les masses effectives de l'électron et du trou respectivement

n le nombre quantique principal

ε la constante diélectrique du semi-conducteur aux fréquences optiques.

L'énergie de liaison du niveau $n = 1$ permet de définir le rayon de Bohr de l'exciton a_B [42]

(elle est donnée dans le modèle de Bohr par $\frac{e^2}{2 r \varepsilon}$). Il vaut :

$$a_B = \frac{\hbar^2 4 \pi \varepsilon_0 \varepsilon}{\mu e^2} \quad (\text{I. 21})$$

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

L'électron et le trou, ainsi liés, se déplacent ensemble dans le cristal ; l'exciton est alors considéré comme une quasi-particule de masse $M = m_e^* + m_h^*$, et l'on note \vec{k} le vecteur d'onde qui décrit le mouvement de son centre de masse. L'énergie de l'exciton est

alors donnée par :

$$E_n = E_g - \frac{1}{n^2} \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \varepsilon^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2M} \quad (\text{I. 22})$$

Notons que dans le cas d'une paire électron-trou non liée, l'électron et le trou évoluent séparément et les énergies cinétiques sont :

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 k_e^*}{2m_e^*} + \frac{\hbar^2 k_h^2}{2m_h^*}. \quad (\text{I. 23})$$

I - 7 - 3 - L'exciton dans le semi-conducteur nanocristalin

La réduction de l'espace disponible à son évolution spatial conduit l'exciton à un état de confinement. Les effets seront plus ou moins importants suivant la taille du nanocristal considéré, le rayon de Bohr étant la longueur de référence. Un nanocristal de semi-conducteur dispersé dans une matrice isolante est habituellement modélisé par un puits de potentiel de symétrie sphérique, souvent considéré infini. Le confinement d'une particule dans un nanocristal, décrit en mécanique quantique comme le cas d'une «particule dans une boîte » [39] conduit alors à une quantification de son énergie.

Le vecteur d'onde et l'énergie cinétique de l'exciton ainsi confiné dans une particule de rayon R prennent alors des valeurs discrètes[50]. L'exciton subit donc deux potentiels .

$$K_n = \frac{n\pi}{R} \quad (\text{I. 24})$$

$$E_n = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MR^2} \quad (\text{I. 25})$$

I - 7 - 4 - Energie fondamentale des excitons

L'énergie fondamentale des excitons, varie en fonction de la taille des agrégats. Elle décroît rapidement, avec l'augmentation de la taille de l'amas atomique (fig. I. 13). La variation de cette dernière est plus au moins importante selon le modèle de calcul utilisé et selon le potentiel off set utilisé dans le calcul [28]. Ainsi lors de l'utilisation d'un off set fini particulièrement, $v_h = v_e = 600\text{mv}$, les résultats des calculs sont en accord avec les mesures expérimentales.

I - 7 - 5 - Energie de liaison des excitons

La différence entre l'énergie de l'exciton et la somme des énergies de chaque particule (électron et trou) est appelée énergie de liaison. Nous avons représenté, sur la fig. I. 14 les énergies de liaisons pour les cristallites CdSe cubiques.

Les énergies de liaison des excitons, décroissent avec la diminution des off sets des électrons et des trous, cela est dû à l'augmentation des chevauchements des fonctions d'onde des électrons et des trous[28]. De plus, lorsque $R \rightarrow 0$ et $R \rightarrow \infty$, les énergies de liaison se rapprochent de celles du massif. Un maximum est observé pour des valeurs finies de R.

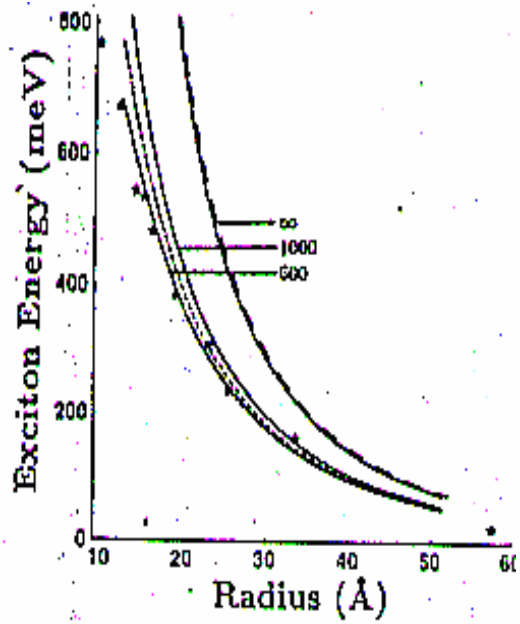


Fig. I. 13 : Variation de l'énergie fondamentale des excitons dans les nanocristaux de CdSe en fonction du rayon [28].

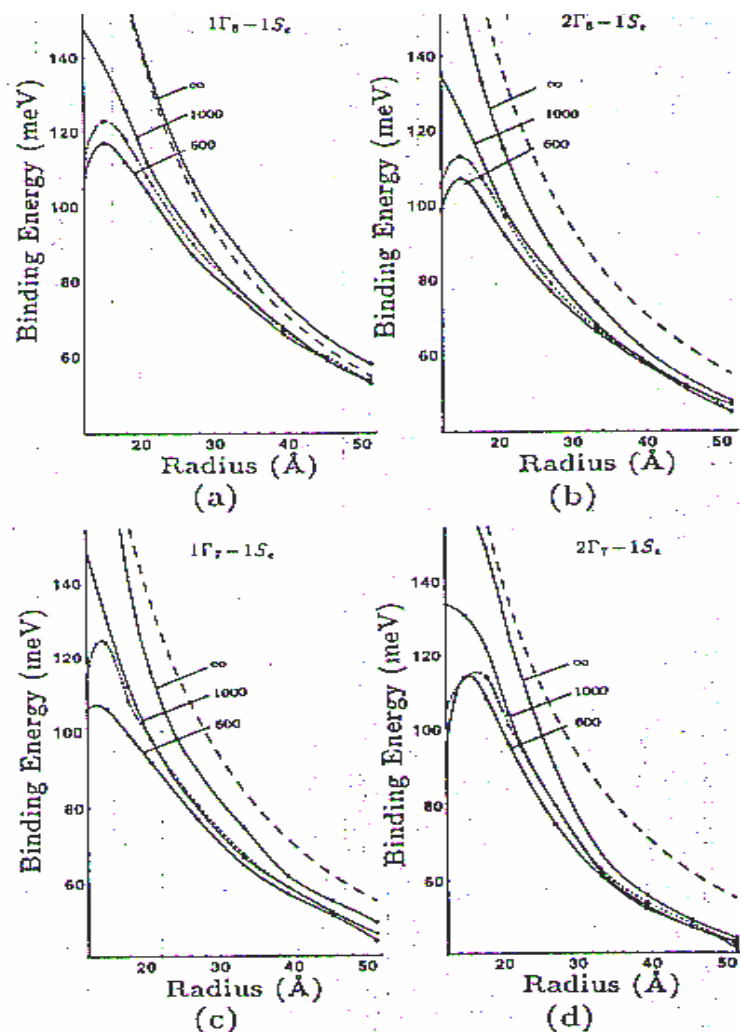


Fig. I.14 : Energie de liaison des excitons en fonction du rayon des cristallites cas de CdSe- [28] (a) $1\Gamma_8-1S_e$; (b) $2\Gamma_8-1S_e$; (c) $1\Gamma_7-1S_e$; (d) $2\Gamma_7-1S_e$

I - 8 - REGIME DE CONFINEMENT

L'énergie cinétique d'une paire électron-trou dans le puits de rayon R considéré varie comme :

$$E_{ex} \left(\frac{q_b}{R} \right)^2 \quad (\text{I. 26})$$

Où $E_{ex} = \frac{\hbar^2}{2\mu q_B^2} = \frac{13.6\mu}{m_0(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2}$ (I. 27) Est l'énergie de liaison de l'exciton.

L'énergie coulombienne varie comme : $E_{ex} \left(\frac{a_B}{R} \right)$

Ainsi, différents régimes de confinement existent alors selon l'importance relative de ces deux entités. Ces deux potentiels dépendent de la taille des nanocristaux, mais aussi de la constante diélectrique du nanocristal [13].

I - 8 - 1 - Confinement faible

Dans le cas où le rayon R est supérieur à a_B , le terme d'interaction coulombienne est dominant devant l'énergie de confinement et pour de grandes valeurs de R, on parle de confinement faible. L'énergie de la transition fondamentale normalisée E/E_{ex} peut s'écrire comme une fonction de deux paramètres sans dimension [28]

$$\frac{E}{E_{ex}} = f \left(\frac{m_h^*}{m_e^*}, \frac{R}{a_b} \right) \quad (\text{I. 28})$$

Où $\frac{m_h^*}{m_e^*}$ est le rapport des masses effectives du trou et de l'électron et $\frac{R}{a_b} > 1$ dans ce cas.

En général, la masse effective du trou est plus importante que celle de l'électron et on suppose que $\frac{m_h^*}{m_e^*} \geq 1$; en considérant le rapport des masses $\frac{m_h^*}{m_e^*}$ fixé, l'énergie $\frac{E}{E_{ex}}$ peut s'écrire :

$$\frac{E}{E_{ex}} = -1 + \left(\frac{\pi}{R} \right)^2 a_b^2 \frac{m_h^* m_e^*}{(m_e^* + m_h^*)^2} \quad (\text{I. 29})$$

L'énergie fondamentale d'un nanocristal en régime de confinement faible est décrite par la :

$$E_1 = E_g - E_{ex} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MR^2}, \quad M = m_e^* + m_h^* \quad (\text{I. 30})$$

Où E_g représente l'énergie de la bande interdite dans le matériau massif. Les énergies de transitions suivantes s'écrivent :

$$E_n = E_g - E_{ex} + \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2\mu R^2} \quad (\text{I. 31})$$

Les cristallites de CuCl synthétisées dans des verres silicates (fig I. 15) dont le rayon de Bohr de l'exciton est de 7\AA se trouvent dans le régime de confinement fort. Dans ces cristallites, l'exciton conserve son caractère de quasi-particule, il est globalement confiné, et on assiste à la quantification de son centre de masse, par conséquent, un petit décalage vers le

bleu des spectres optiques peut avoir lieu. Le spectre de chacun des trois échantillons dont le rayon moyen est respectivement 310Å (courbe 1), 29Å (courbe 2) et 20Å (courbe 3) présentent deux pics excitoniques, ils résultent de l'excitation de deux excitons de type Mott-Wannier notés Z_3 et Z_{12} [51].

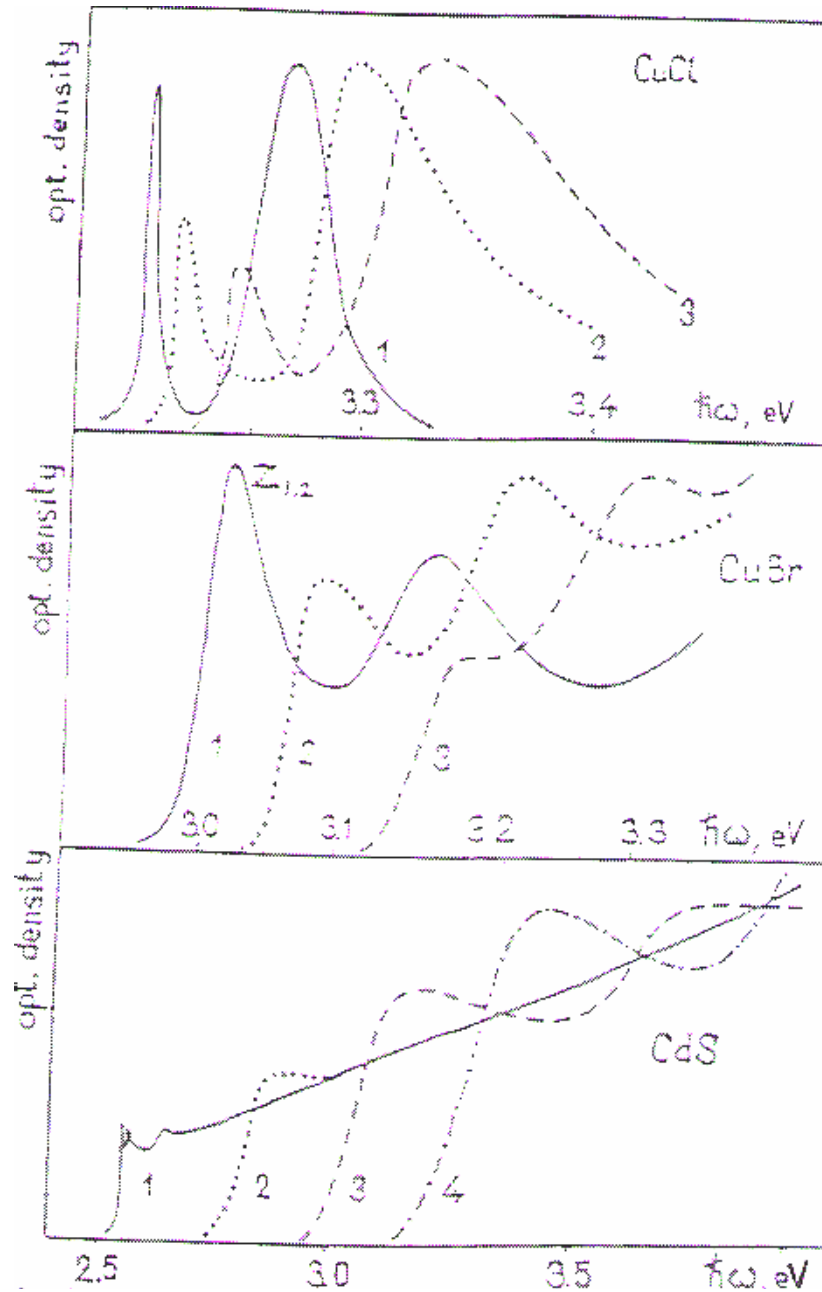


Fig . I.15 : spectres d'absorption de nanocristaux de CuCl, CuBr, CdS de différentes tailles [54].
 CuCl : $R=310\text{\AA}$ (courbe1), $R=29\text{\AA}$ (courbe2), $R=20\text{\AA}$ (courbe3)
 CuBr : $R=240\text{\AA}$ (courbe1), $R=36\text{\AA}$ (courbe2), $R=23\text{\AA}$ (courbe3)
 CdS : $R=330\text{\AA}$ (courbe1), $R=23\text{\AA}$ (courbe2), $R=15\text{\AA}$ (courbe3), $R=12\text{\AA}$ (courbe4)

Lorsque la taille des nanocristaux diminue, les bandes d'absorption se déplacent légèrement vers des énergies plus hautes. La relation qui définit les énergies excitoniques en fonction du rayon moyen \bar{R} des échantillons est donnée par [51]

$$\text{Pour l'exciton } Z_3 \quad h\omega_{Z_3} = E_g - E_{ex} + \frac{0.67\hbar^2\pi^2}{2MR^2} \quad (\text{I. 32})$$

$$\text{Et Pour l'exciton } Z_{1,2} \quad h\omega_{1,2} = E_g - E_{ex} + \frac{0.67\hbar^2}{2MR^2} \phi\left(\frac{m_l}{m_h}\right) \quad (\text{I. 33})$$

Où m_h et m_e désignent respectivement les masses des excitons "lourds" et "légers" ϕ représente la racine d'une équation calculée par Ekimov et al. [52].

I - 8 - 2 - Confinement fort

Dans le cas où le rayon des cristallites R serait inférieur à a_b , l'énergie coulombienne est inférieure à l'énergie de confinement et on parle alors de régime de confinement fort. Lorsque le rayon R est très inférieur à a_B , électrons et trous sont confinés séparément. On ne parle plus d'excitons, mais de paire électron-trou. Pour un rapport de masses effectives $\frac{m_h^*}{m_e^*}$ fixé,

l'énergie de la transition fondamentale normalisée.

$\frac{E}{E_{ex}}$ peut être développé [28] en une série de puissance de $\frac{R}{a_b}$ avec $\frac{R}{a_b} < 1$

$$\frac{E}{E_{ex}} = \left(\frac{\pi}{Ra_b}\right)^2 - \frac{3.572}{R/a_b} - 0.248 \quad (\text{I. 34})$$

Où le dernier terme correspond à l'effet excitonique qui intervient y compris dans le cas limite où $\frac{R}{a_b} \rightarrow 0$. L'énergie fondamentale est donnée par Kayanuma [53]

$$E(R) = E_g + \frac{\hbar^2\pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.786e^2}{\epsilon R} + 0.248E_R \quad (\text{I. 35})$$

Où μ désigne la masse réduite de la paire électron-trou, E_R est l'énergie de Rydberg de l'exciton pour le matériau massif et E_g est l'énergie de la bande interdite du cristal massif. Le deuxième terme représente l'énergie cinétique de l'électron et du trou.

I - 8 - 3 - Confinement intermédiaire

Lorsque le rayon de Bohr est de l'ordre de celui du nanocristal, et puisque la masse effective du trou est en général plus grande que celle de l'électron, le mouvement de

l'électron est alors seul quantifié et le trou interagit avec l'électron dans le potentiel coulombien. Le rayon de Bohr de l'électron et le rayon de Bohr du trou sont donnés par :

$$a_e = \frac{4\pi\hbar^2 \varepsilon_0 \varepsilon}{m_e^* e^2} \quad a_h = \frac{4\pi\hbar^2 \varepsilon_0 \varepsilon}{m_h^* e^2} \quad (\text{I. 36})$$

tels qu'ils obéissent à la relation $a_e + a_h = a_b$

On est ainsi dans le cas où le rayon du nanocristal serait plus faible que le rayon de Bohr de l'électron mais plus large que le rayon de Bohr du trou. Le confinement est important pour le mouvement des électrons, particules légères. Cependant, l'énergie coulombienne n'est plus négligeable devant l'énergie de confinement ; on parle alors du régime de confinement intermédiaire. L'interaction coulombienne non négligeable entre électron et trou va influencer le mouvement des trous. Ceux-ci se déplacent essentiellement dans un nuage d'électrons fortement confinés qui produisent un potentiel coulombien moyen. Cette situation se produit pour les semi-conducteurs à gap direct. Et l'énergie de la première transition est donnée par :

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.8e^2}{\varepsilon R} \quad (\text{I. 37})$$

Un bon exemple des cristallites possédant ce régime de confinement est celui des cristallites de CdS dont le rayon moyen 40-50Å et leur rayon de Bohr de l'exciton est 30Å [55].

Tableau 1-2 : Energie de liaison et rayon de Bohr de l'exciton pour quelques semi-conducteurs massifs.

Matériaux	E_{ex} (meV)	A_B (Å)
Si	14.3 (19.6)	43
Ge	4.15 (2.5)	115
GaAs	4.2 (5.3)	124 (95)
InSb	0.6 (0.5)	600
ZnO	67 (59)	13
ZnS	36	22
ZnSe	18-20	38
ZnTe	11	67
CdS	27	30 (20)
CdSe	14-16	54 (46)
CdTe	10	75
PbS	2	180
CuBr	104	12.5
CuCl	152	7.5

En résumé, le confinement quantique est responsable de la modification des propriétés optiques des cristallites. Lorsque le diamètre diminue, les spectres optiques subissent plusieurs modifications[33]:

- le seuil d'absorption se déplace vers les hautes énergies ;
- la force d'oscillation de l'exciton, par unité de volume, augmente ;
- le spectre se sépare en plusieurs bandes d'absorption ;
- l'espacement entre les bandes croît ;

Ce processus évolutif est présenté schématiquement sur la figure. I. 16.

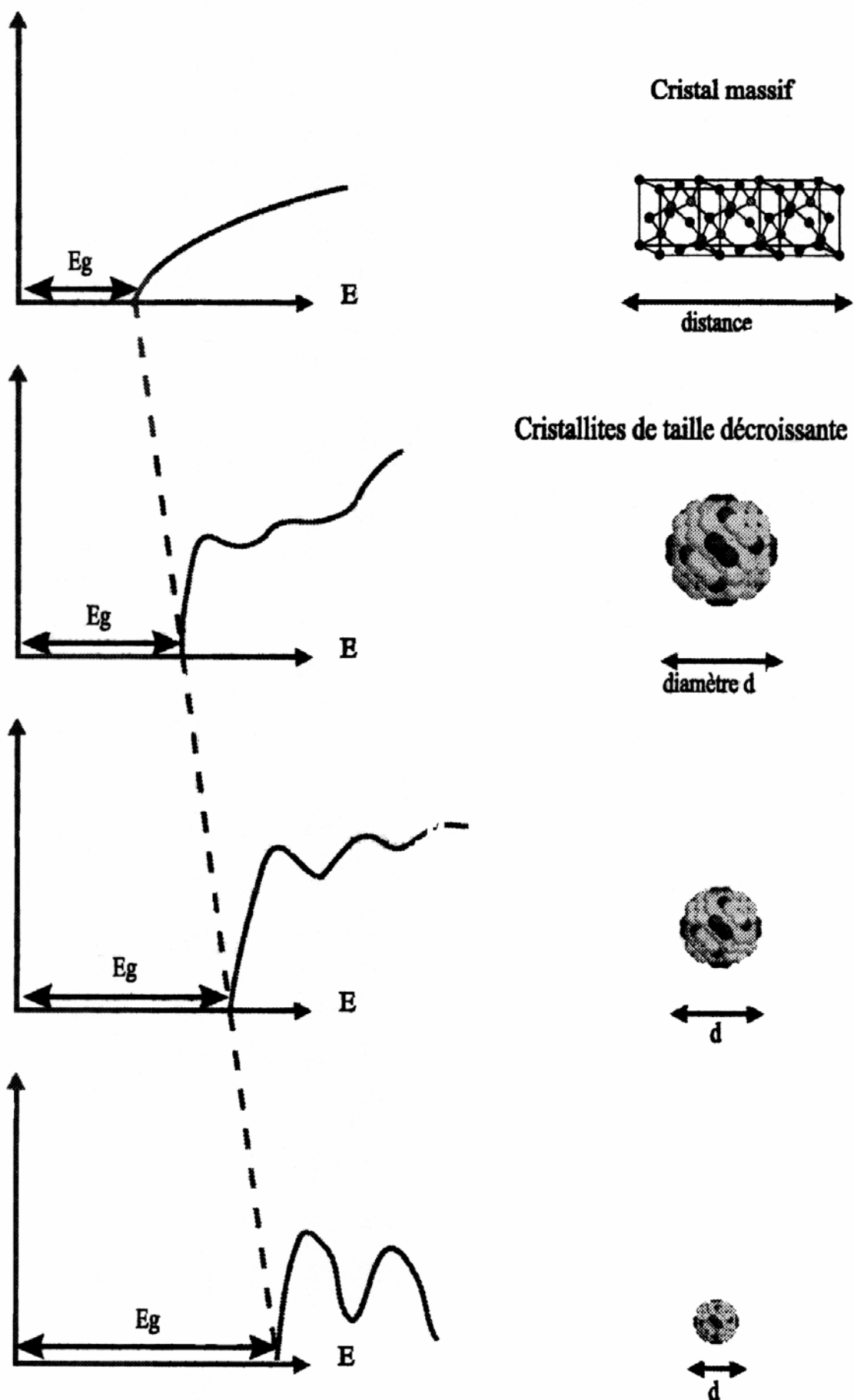


Fig. I. 16 : Effets du confinement sur les propriétés optiques [33]

I - 9 - TRANSITIONS EXCITONIQUES

I - 9 - 1 - Structure fine des excitons

Dans les nanocristaux où les énergies sont quantifiées, la structure de bande est remplacée par une structure en niveaux discrets. La structure fine des excitons est représentée par la position relative de l'électron et le trou dans les niveaux de conduction et les niveaux de valence. La structure fine de la paire électron-trou la plus énergétique est $1S_{3/2}-1S$, qui ce calcul en considérant l'interaction d'échange entre électron et le trou.

Quelques niveaux dans les nanocristaux sont dégénérés. Le potentiel du cristal a pour effet de supprimer la dégénérescence des niveaux et de doubler l'état $1S_{3/2}-1S$ en deux groupes notés A et B qui correspondent respectivement aux états des trous légers et lourds.

L'état A est noté par :

$$|J = 2, J_z = \pm 2\rangle ; \quad |J = 2, J_z = \pm 1\rangle$$

L'état B est notée par :

$$|J = 2, J_z = 0\rangle ; \quad |J = 1, J_z = 0\rangle ; \quad |J = 1, J_z = \pm 1\rangle$$

L'interaction d'échange fait chevaucher les états

$$|J = 2, J_z = \pm 1\rangle \text{ et } |J = 1, J_z = \pm 1\rangle.$$

Dans le cas des petits nanocristaux, cette interaction est beaucoup plus grande que le potentiel du réseau, on obtient deux groupes d'états, $J = 2$ et $J = 1$ séparés par l'interaction d'échange. Dans Ce cas la transition de l'état fondamental $|J = 2, J_z = \pm 2\rangle$ est optiquement interdite[54].

I - 9 - 2 - Force d'oscillateur

A partir des niveaux d'énergie et des vecteurs propres de l'Hamiltonien, il est possible d'exprimer les éléments de la matrice optique [45,28,43].

$$\text{La matrice moment s'écrit ; } \vec{P}_{n,m} = \frac{m_0}{i\hbar} (E_m - E_n) \langle n | \vec{r} | m \rangle \quad m \neq n \quad [39] \quad (\text{I. 38})$$

Où $\langle n | \vec{r} | m \rangle$ et un élément de la matrice dipolaire \vec{r}_{nm} .

On peut calculer les forces d'oscillateurs définies pour une polarisation dans la direction i :

$$f_{nm}^i = \frac{2m_0}{\hbar} (E_m - E_n) \left| \langle n | r_i | m \rangle \right|^2 \quad (\text{I. 39})$$

Où m_0 est la masse de l'électron libre, $|n\rangle$ et $|m\rangle$ désignent des états propres de l'Hamiltonien, d'énergies respectives E_m et E_n , et \vec{u}_i représente un vecteur unitaire dans la

direction de polarisation de la lumière. Ces deux expressions (38) et (39) décrivent les transitions de l'état $|n\rangle$ à l'état $|m\rangle$. Si on associe les éléments de la matrice moment à la théorie des groupes, on peut déterminer les règles de sélection pour les transitions. La force d'oscillateur est liée au coefficient d'absorption par la relation .

$$\alpha_{nm}^i = \frac{\pi e^2 \hbar}{2nc\varepsilon_0 m_0 v} f_{nm}^i \quad (\text{I. 40})$$

Où n désigne l'indice de diffraction , c vitesse de la lumière, m la masse de l'électron libre et v le volume du nanocrystal. Dans le cas des cristallites sphériques, de structure sphalérite, isotrope optiquement, la force d'oscillation est indépendante de la polarisation :

$$f_{nm} = \frac{2}{m_0} \frac{|\langle n | \vec{p} | m \rangle|^2}{E_M - E_n} \quad (\text{I. 41})$$

La valeur du coefficient d'absorption est déterminée par la force d'oscillateur par unité de volume f/v , où v est le volume du nanocrystal.

I - 9 - 3 - Transitions optiques

Il existe deux sortes de transitions : transition directe et transition indirect. La première résulte de l'interaction entre un électron et une onde électromagnétique, c'est une transition verticale. La deuxième, résulte de l'interaction d'un électron et les impurities comme les dislocations, c'est une transition non verticale [50,37]. Dans la suite on va discuter les transitions excitoniques pour le cas des cristallites.

D'après les relations précédentes, la force d'oscillateur est liée au moment dipolaire des transitions, autrement dit, on peut déterminer les différentes transitions possibles, pour chaque système, en tenant compte des inhomogénéités de la matrice où sont dispersés les nanocristaux. Ces inhomogénéités sont estimées par la constante diélectrique du milieu composé. La relation de Maxwell –Garnett est une généralisation de la constante pour tous les systèmes. Elle est donnée par [48].

$$\varepsilon = \varepsilon_h + 2p \frac{\varepsilon_h (\varepsilon_{Nc}^\perp - \varepsilon_h)}{\varepsilon_{Nc}^\perp + 2\varepsilon_h} + p \frac{\varepsilon_h (\varepsilon_{Nc}^\parallel - \varepsilon_h)}{\varepsilon_{Nc}^\parallel + 2\varepsilon_h} \quad (\text{I. 42})$$

Où $\varepsilon_{Nc}^\parallel$ et ε_{Nc}^\perp sont les constantes diélectriques optiques du nanocrystal pour une polarisation parallèle et perpendiculaire à l'axe de la cristallite respectivement.

ε_h est la constante diélectrique de la matrice.

$P = NvV$ la fraction volumique du nanocrystal dans le milieu et (p en général inférieur à 1).

N est le nombre des nanocristaux, v le volume du nanocristal et V le volume total du milieu. Considérons le cas d'une transition bien séparée des autres dans le nanocristal de CdTe cubique. La constante diélectrique est :

$$\varepsilon_{Nc}^{\parallel}(co) = \varepsilon_{Nc}^{\perp}(co) = \varepsilon_{Nc}(\infty) + \frac{\hbar\beta}{\hbar(\omega_0 - \omega) - i\Delta} \quad (\text{I. 43})$$

Où ε_0 est la fréquence de la transition et Δ est l'épaisseur.

$\hbar\beta$ est l'énergie de couplage, elle est proportionnelle à la probabilité de transition et au

$$\text{nombre d'oscillateur par unité de volume : } \hbar\beta = \frac{4}{3} \left(\frac{(1/v)(e^2/m\varepsilon_0)}{\omega_0^2} \right) \left(\frac{p^2 K}{m} \right) \quad (\text{I. 44})$$

$K=0.65$ pour CdTe [48].

Pour chaque transition, il y a deux oscillateurs dans le volume v du nanocristal.

p est la matrice inter bande. m masse et e la charge d'un électron libre .

Pour un nanocristal de structure wurzite, deux transitions peuvent avoir lieu, l'une avec une polarisation de la lumière perpendiculaire à l'axe principal du nanocristal et l'autre avec une polarisation le long de l'axe. La constante diélectrique du nanocristal est :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{Nc}^{\perp}(co) = \varepsilon_{Nc}^{\perp}(\infty) + \frac{4-q}{3} \frac{((1/v)(e^2/m\varepsilon_0)/(\omega_A^2))(P^2 K/m)}{\hbar(\omega_A - \omega) - i\Delta_A} + \\ + \frac{q}{3} \frac{((1/v)(e^2/m\varepsilon_0)/(\omega_B^1)^2)(p^2 K/m)}{\hbar(\omega_B^1 - \omega) - i\Delta_B^1} \end{aligned} \quad (\text{I. 45})$$

I - 10 - DYNAMIQUE DES EXCITONS

La dynamique des excitons peuvent nous aider à interpréter les spectres optiques des nanocristaux. Ainsi, on peut expliquer l'effet quantique de taille (décalage du bord d'absorption des cristallites) en se basant sur la formation d'excitons et biexciton.

Sous des excitations intenses, deux excitons interagissent (cas d'un semi-conducteur massif) pour former une molécule excitonique ou biexciton [56]. Cette transformation de l'exciton au biexciton résulte d'une force d'oscillateur géante [57].

Cela peut indiquer que le décalage vers le bleu des spectres optiques des cristallites lorsque leur taille diminue est approximativement proportionnel aux nombres d'excitons dans le nanocristal. Le décalage du spectre résulte de la présence d'un autre exciton.

La figure . I.17 donne une schématisation de toutes les transitions. Notons enfin que, la morphologie des cristallites influe sur les transitions optiques (fig . I.18).

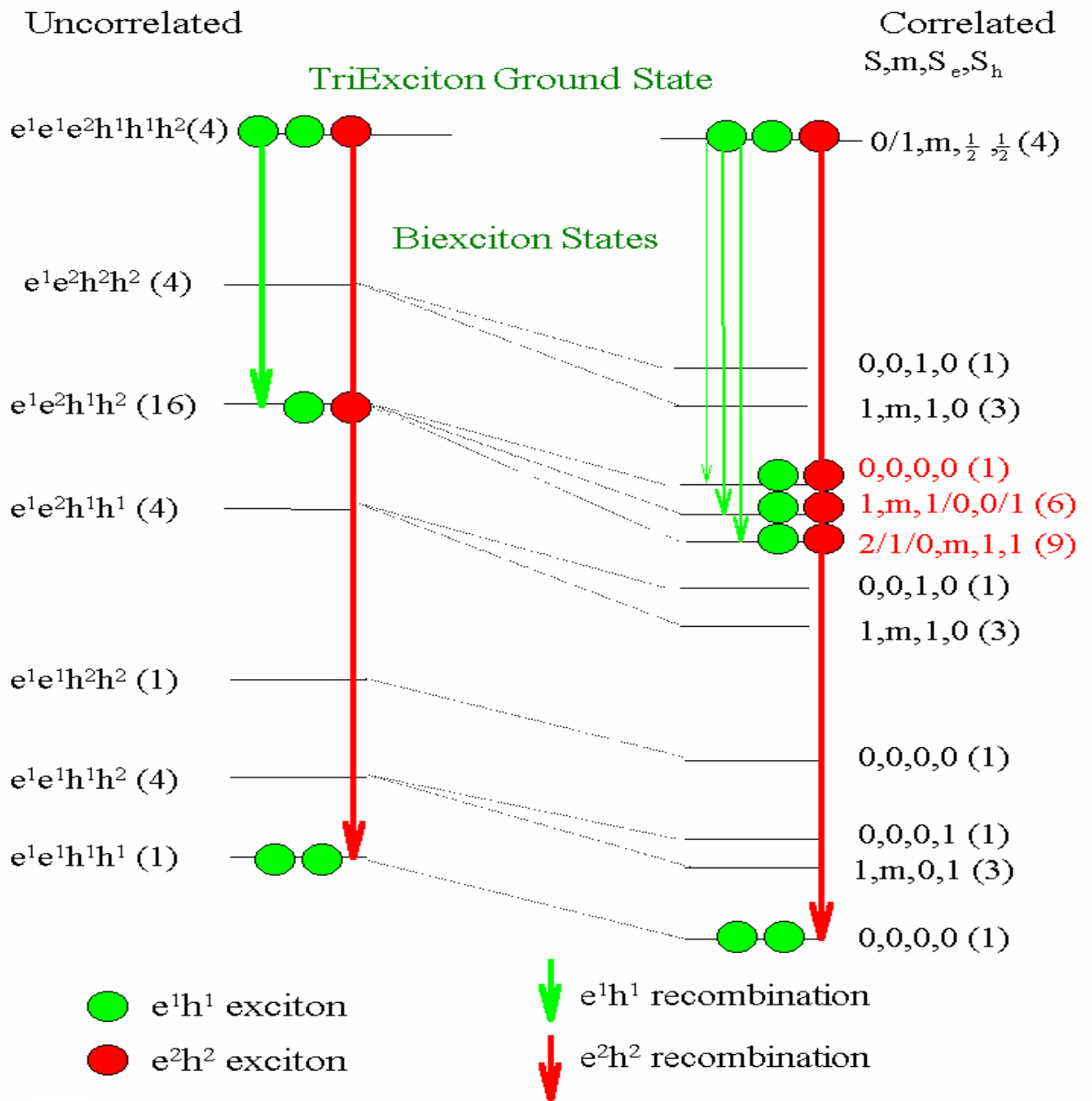


Fig. I. 17 : Schématisation des transitions optiques autorisées des huit premiers Niveaux d'une seule cristallite [39]

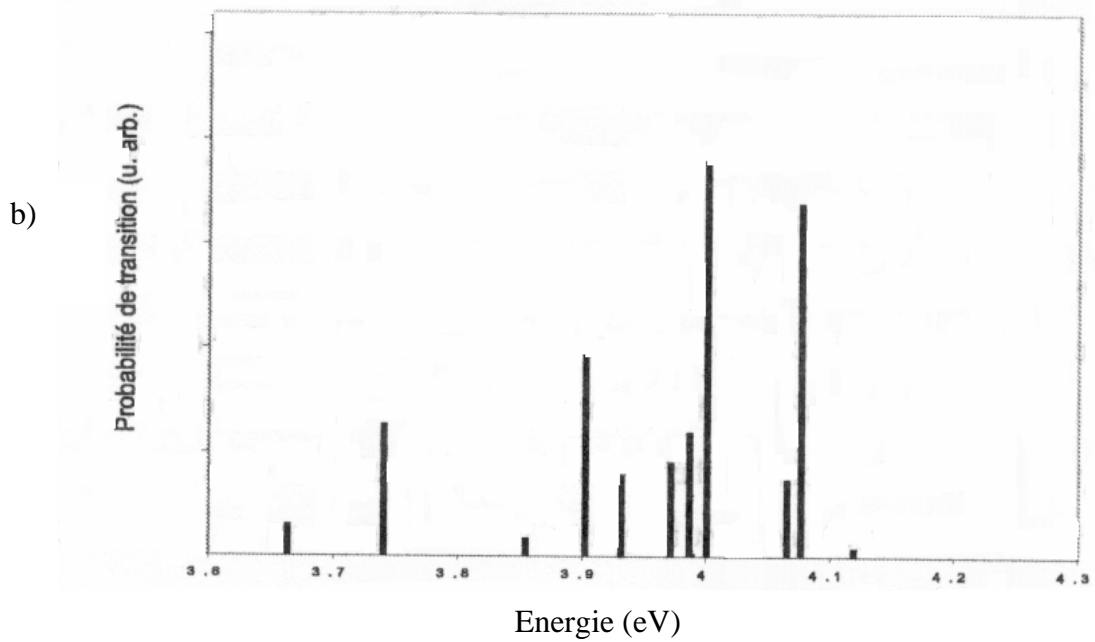
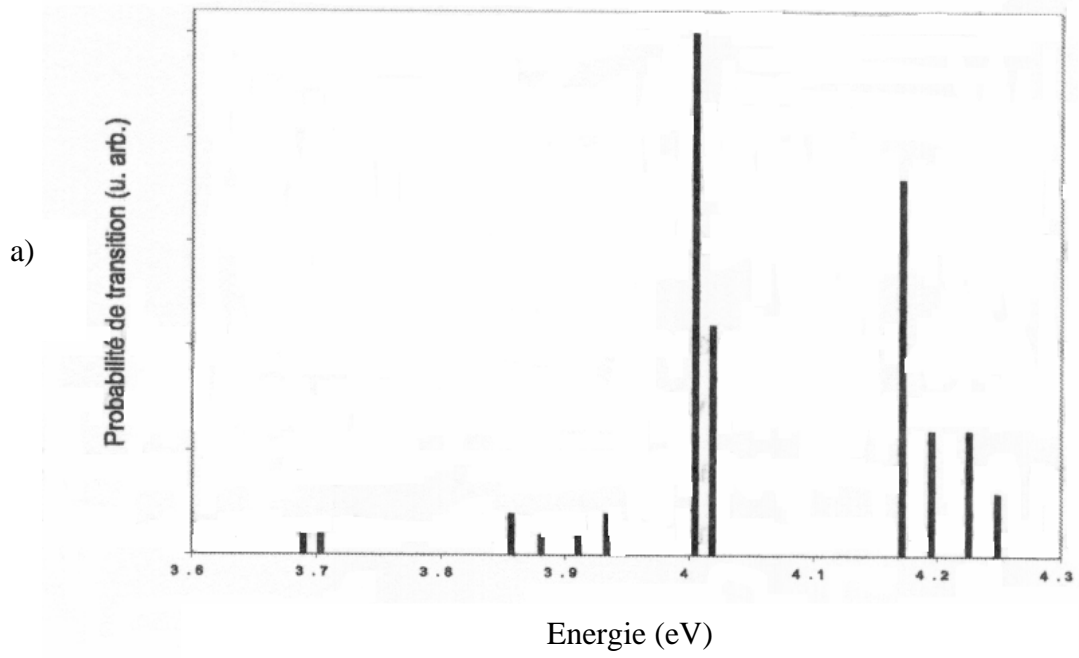


Fig. I. 18 : Spectre optique calculé pour les cristallites de ZnS de rayon 2.1 nm [33]

- a) Cristallite sphérique
- b) Cristallite à facettes

CHAPITRE II
ELABORATION DES MONOCRISTAUX DE KBr
ET DE KH₂PO₄ (KDP) PURS ET DOPES PAR LES
CRISTALLITES DES SEMI-CONDUCTEURS
ZnO, ZnSe ET ZnS

II - ELABORATION DES MONOCRISTAUX DE KBr ET DE KDP PURS ET DOPEES PAR LES CRISTALLITES DES SEMI-CONDUCTEURS ZnO , ZnSe ET ZnS

II - 1 - INTRODUCTION

Dans le but d'obtenir des matériaux, possédant des propriétés physico-chimiques plus performantes, les chercheurs n'ont cessé de développer des techniques et procédés d'élaboration de nouveaux matériaux.

Le progrès réalisé dans ce domaine est dû aux moyens sophistiqués, mis en œuvre, permettant un meilleur contrôle des conditions thermodynamiques dans lesquelles s'effectue le processus d'élaboration.

Il existe une grande variété de méthodes d'élaboration basées sur des principes entièrement différents. La nature chimique et l'état physique du matériau recherché sont souvent à l'origine du choix du chemin à suivre lors du processus d'élaboration.

Les matériaux choisis pour abriter les centres d'émission optique à étudier sont des matrices cristallines transparentes dans le domaine spectral s'étalant du visible au proche ultra-violet.

La première matrice est le monocristal du KBr qui est de la famille des halogénures alcalins. Il est peu soluble en solution aqueuse même à haute température. Cette caractéristique a fait que le choix de la méthode d'élaboration a été orienté vers la technique de tirage basée sur le principe de la méthode de Czochralski qui utilise un bain en fusion.

La deuxième matrice est le monocristal du dihydrogénophosphate de potassium KH_2PO_4 (KDP). Ce dernier est soluble dans l'eau, d'où l'utilisation de la méthode de croissance en solution aqueuse pour l'obtention des échantillons à étudier.

II - 2 - METHODES D'ELABORATION

II - 2 - 1 -Principe de la méthode de Czochralski

Le principe de la méthode de Czochralski est relativement simple. Il consiste à faire fondre le matériau à cristalliser dans un creuset adéquat et de le maintenir à une température juste au-dessus de l'équilibre thermique. Puis un germe est plongé partiellement dans le bain. Après échange thermique, la matière autour du germe passe à un état de surfusion et cristallise.

Pour l'homogénéisation de la température du bain, ce germe est animé d'un mouvement de rotation dont la vitesse est très faible afin d'éviter les vibrations mécaniques qui peuvent causer des défauts.

Dès qu'un ménisque solide se forme autour du germe, un système mécanique entame l'ascension du germe avec une vitesse faible (pour minimiser les défauts). La matière en fusion est absorbée par le germe et ainsi croit le cristal (Fig. II.1).

Quand le cristal atteint la taille désirée, il est détaché de la fusion et est refroidi très lentement pour éviter les chocs thermiques qui lui peuvent être fatales.

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

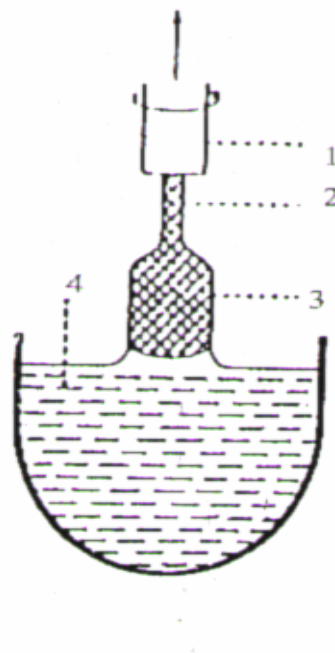


Fig.II.1 : Schéma du principe de la méthode de Czochralski

1- Porte-germe. 2- Germe. 3- Cristal. 4- Fusion.

II - 2 - 2 -Etapes du processus d'élaboration des monocristaux de KBr purs et dopés

II - 2 - 2 - 1 - Elaboration des monocristaux de KBr purs

L'élaboration des monocristaux de KBr a été effectuée à l'aide d'un montage de Czochralski réalisé au sein de notre laboratoire (fig. II. 2), en suivant les étapes ci-dessous :

- ❑ Le creuset, dans lequel est versée la poudre de KBr est préalablement nettoyé avec de l'eau distillée et de l'alcool, pour éviter la contamination de KBr pur.
- ❑ Le creuset est ensuite placé dans le four dont la température est contrôlée par un régulateur de température.

- Après la fusion de la poudre, on fait diminuer la température jusqu'à une valeur juste au-dessus de l'équilibre thermique (KBr-773°C).
- On introduit ensuite un germe de KBr dans le creuset jusqu'à ce qu'il touche la surface du bain. Pour obtenir une croissance orientée, le germe obtenu préalablement est usiné sous forme de bâtonnet et est orienté de manière à avoir son axe cristallographique [100] confondu avec l'axe de tirage de l'appareil.
- Le germe est animé d'un mouvement de rotation (~ 1 tour / minute) pour homogénéiser la température de la fusion.
- Dès qu'un ménisque (matière cristallisée) est formé autour du germe, on enclenche le système de tirage. La vitesse de tirage est très faible (~ 1 mm / heure).
- La matière s'agglomère autour du germe et la croissance se fait par gradient de température.
- Le diamètre du monocristal de forme cylindrique (10 à 15 mm) est contrôlé en ajustant la température à l'aide du régulateur et d'un système de refroidissement à eau.
- Lorsque la taille voulue du monocristal est atteinte, on arrête le tirage en faisant décoller le monocristal de la surface du liquide.
- Pour éviter le choc thermique, le refroidissement se fait par un abaissement progressif de la température.
- Toute l'opération de tirage est effectuée à l'aire libre et à la pression atmosphérique.

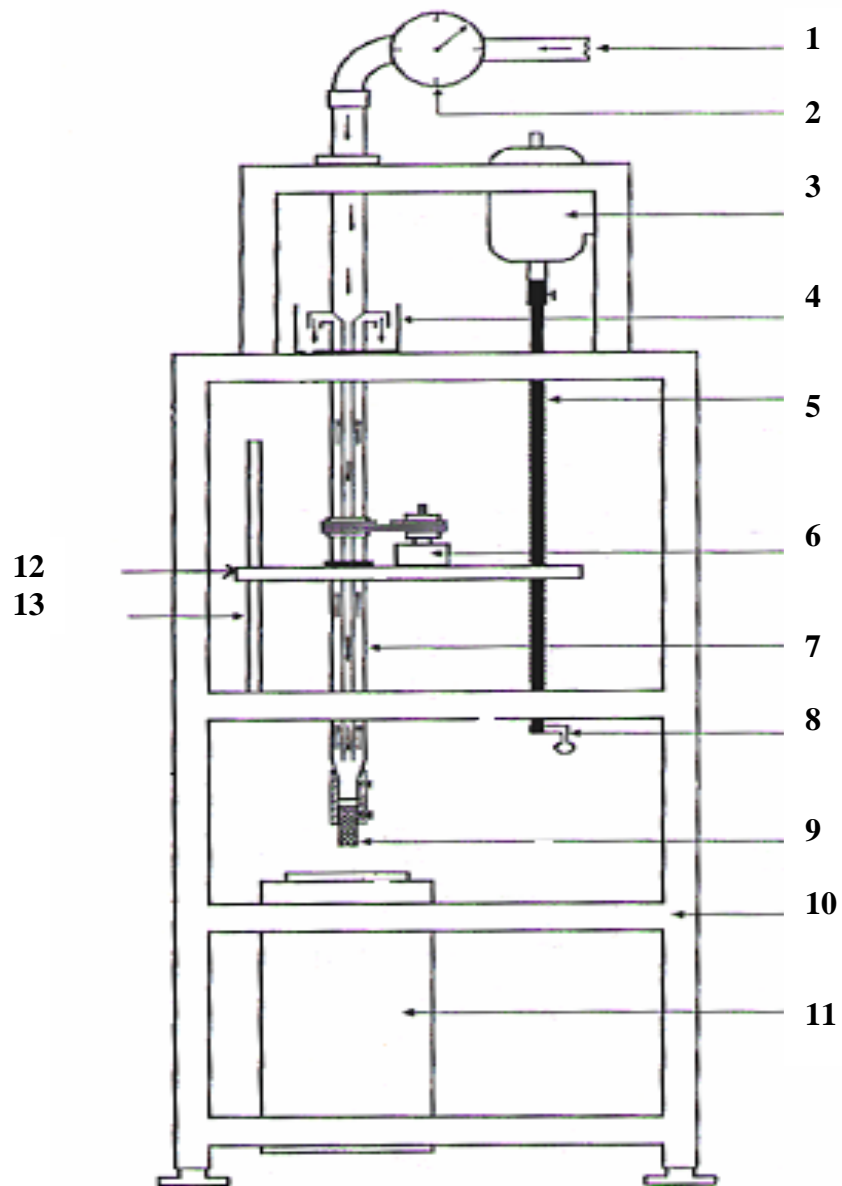


Fig. II . 2 : Schéma de l'appareil de croissance de Czochralski utilisé pour l'élaboration des monocristaux de KBr purs et dopés
 1-Vers le réservoir ; 2-Débit-mètre ; 3-Moteur(A) ; 4-Cuve à récupération d'eau chaude ; 5-Vis sans fin ; 6- Moteur(B) ; 7-Porte germe ;
 8-Petite manivelle ; 9-Tube germe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

II - 2 - 2 - 2 - Elaboration des monocristaux de KBr dopés par les cristallites de ZnO, ZnSe et ZnS

Lors de la croissance des monocristaux de KBr, on ensemence le liquide en fusion par de faibles quantités d'une poudre très fine constituée par les cristallites du semi-conducteur de dopage (ZnO, ZnSe ou ZnS)

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

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

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

On obtient ainsi un monocristal de KBr dopé avec des nanocristaux de ZnO, de ZnSe ou de ZnS (Fig. II. 3. a).

II - 2 - 3 - Préparation des pastilles pour la caractérisation

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

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

Après le clivage, les pastilles subissent un polissage à l'aide d'un tissu de soie doux et de l'eau distillée pour ne pas abîmer la surface. Les faces rigoureusement planes sont ensuite nettoyées avec de l'éthanol (Fig. II. 3. b) .

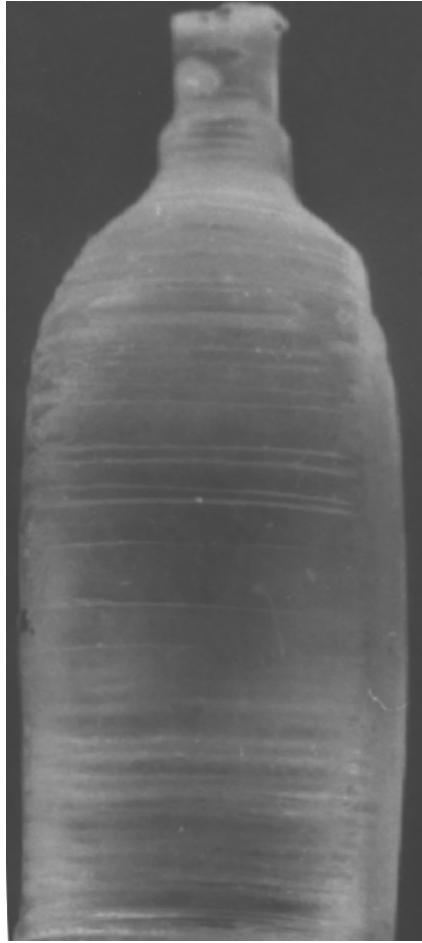


Fig. II. 3. a : Photo d'un monocristal de KBr dopé par les cristallites de ZnO.



Fig. II. 3. b : Photo d'une pastille de KBr dopé par les cristallites de ZnO.

II - 2 - 4 - Principe de la méthode de croissance en solution aqueuse

La croissance cristalline en solution aqueuse est utilisée aussi bien dans le domaine scientifique (petits cristaux) que commerciale (grands cristaux). Elle permet une opération de croissance continue. Ses étapes peuvent être inspectées visuellement et les paramètres de croissance peuvent être contrôlés et ajustés volontairement.

L'état de sursaturation de la solution, nécessaire pour la croissance cristalline, peut être obtenu par addition du soluté, par évaporation du solvant ou enfin par abaissement de la température. Cette dernière variante est utilisée pour la préparation des échantillons étudiés.

II - 2 - 4 - 1 - Croissance en solution aqueuse par abaissement de la température

Le solvant, contenu dans un récipient plongé dans un bain thermostaté, est porté à une température donnée (50 à 60 °C).

Une quantité suffisante de la matière à cristalliser (soluté) est ajoutée au solvant jusqu'à atteindre l'état de saturation. A ce stade un germe obtenu préalablement est introduit dans la solution.

Pour amorcer la croissance du germe on procède à un abaissement de la température de la solution qui passe dans un état de sursaturation favorable à la croissance. La température est abaissée très lentement pour éviter toute germination parasite (1°C / heure).

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

Une fois que le cristal a atteint la taille désirée, ce dernier est retiré de la solution et est maintenu à une température proche de celle du bain pour éviter tout choc thermique.

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

II - 2 - 4 - 2- Description de l'Appareil de croissance utilisé

L'appareil de croissance, à partir d'une solution aqueuse, réalisé dans notre laboratoire (Fig. II. 4 et 5) se compose de deux parties essentielles : l'une thermique et l'autre mécanique.

La partie thermique comporte :

- Un bain qui est une cuve en verre de volume 35 litres contenant de l'eau distillée pour éviter tout problème de corrosion ou de dépôt de sels sur les parois. Cette cuve est couverte pour minimiser les pertes en eau par évaporation. De même pour éviter les pertes en chaleur, la cuve est isolée en couvrant ces faces latérales par des panneaux réfléchissants.

- Un moyen de chauffage représenté par une résistance électrique plongée dans le bain. Cette dernière est commandée par un circuit électrique pour permettre une variation et une régulation de la température du bain. A cette résistance est associée une pompe d'agitation assurant la circulation continue de l'eau et par conséquent l'homogénéisation de sa température. A l'intérieur d'un canal plongé dans le bain, peut circuler de l'eau froide permettant l'abaissement rapide de la température du bain en cas de nécessité.
- Un cristalliseur de forme cylindrique en verre d'un volume d'un litre et contenant la solution saturée de croissance est plongé dans le bain thermostaté.
- Des thermomètres témoins (précision 1 / 10 °C) plongés dans le bain en différents points pour contrôler en permanence sa température.

La partie mécanique comporte :

- Un moteur électrique à vitesse variable, fixé au-dessus du bain à l'aide d'une armature métallique.
- Un système de bielle lié à l'axe du moteur pour transformer son mouvement de rotation en un mouvement de translation vertical oscillant.
- Un support du cristal germe représenté par une tige en verre capillaire dont une extrémité est reliée à la bielle alors que la seconde est usinée sous forme de boulette pour renforcer l'adhésion et la fixation du cristal germe à l'aide d'un tube en plastique. Pour éviter les vibrations qui peuvent être engendrées pendant le mouvement d'oscillation, ce support est guidé par des bagues fixées sur l'armature métallique. A ce support est aussi associé un bracelet en caoutchouc au niveau du couvercle du cristalliseur pour assurer l'étanchéité et éviter la contamination de la solution saturée.
- Un système de sécurité (coupe courant). Car le temps nécessaire à la production d'un monocristal du KDP de dimensions convenables est assez long (Plus de 24 heures). Ce système est nécessaire en cas d'évaporation excessive de l'eau du bain.



Fig. II. 4 : Photo de l'appareil de croissance en solution aqueuse utilisé pour l'obtention des monocristaux de KDP purs et dopés

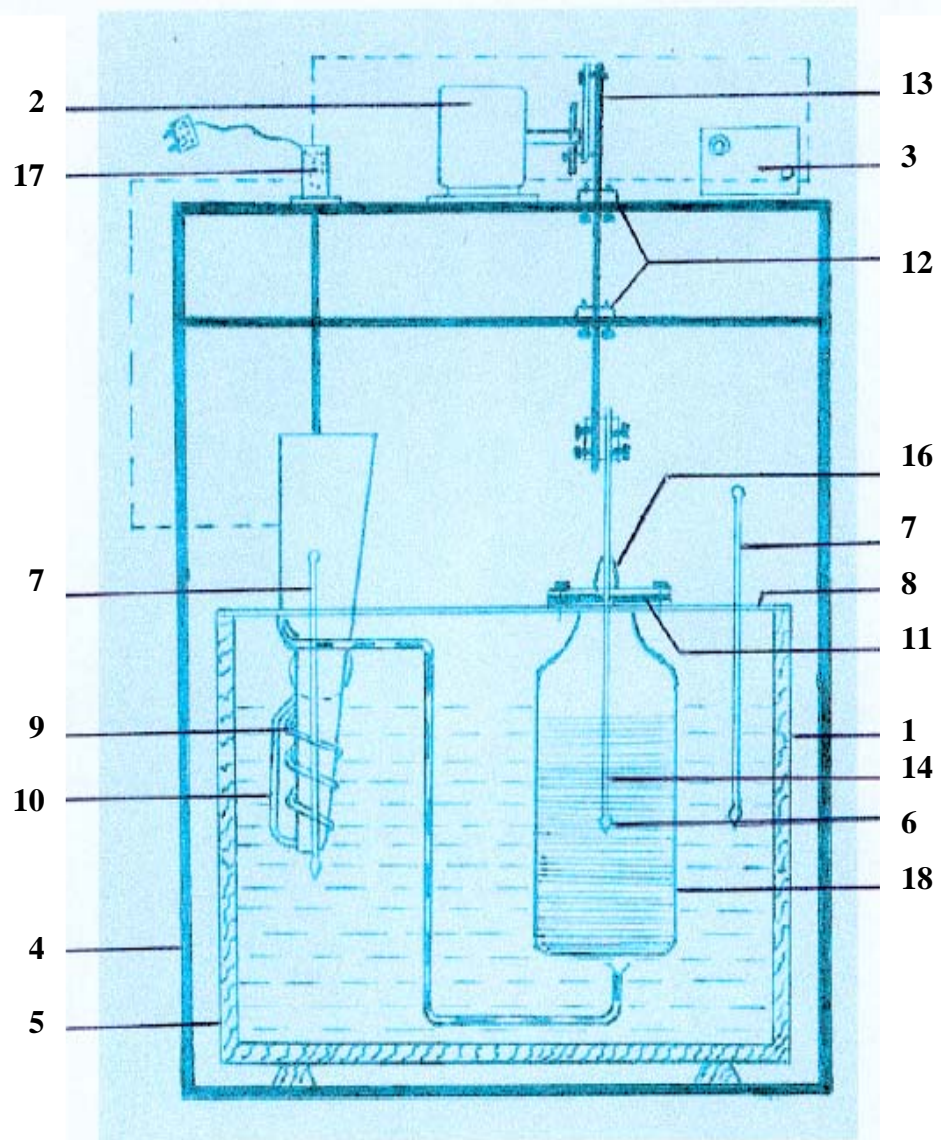


Fig. II. 5 : Représentation schématique de l'appareil de croissance :

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

II - 2 - 5 - Elaboration des monocristaux du KDP purs et dopés par les cristallites de ZnO, ZnSe et ZnS

La production des monocristaux de dimensions convenables et de qualité appréciable est une opération délicate et nécessite une grande attention pendant toutes les étapes suivies :

▪ **Préparation des cristaux germes** :

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

Le prégerme avec lequel le cristal unique est préparé a été obtenu par voie statique (évaporation naturelle lente d'une solution saturée du KDP). A cet effet la solution est laissée au repos dans un cristalliseur couvert et laissé à température ambiante ; on obtient des germes de dimensions allant de 3 à 10 mm de longueur après une quinzaine de jours.

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

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

▪ **Préparation des solutions saturées**

La méthode adoptée est commune pour la préparation de toutes les solutions saturées utilisées. Elle est basée sur l'exploitation de la courbe de solubilité du KDP dans l'eau (Fig. II. 6) [58]. Elle consiste à faire dissoudre la poudre de KDP dans de l'eau bidistillée chauffée à 45°C jusqu'à atteindre la saturation . La solution est ensuite filtrée dans le cristalliseur qui sera plongé dans le bain thermostaté dont la température est un peu plus élevée.

▪ **Croissance des cristaux**

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

Au début de la croissance, le germe cristallin devient opaque puis progressivement il acquiert un aspect transparent réfléchissant dû au fait que les faces naturelles propres du KDP se sont reformées. Le mouvement d'oscillation du cristal permet au cristal d'avoir les faces en contact d'une solution toujours fraîche.

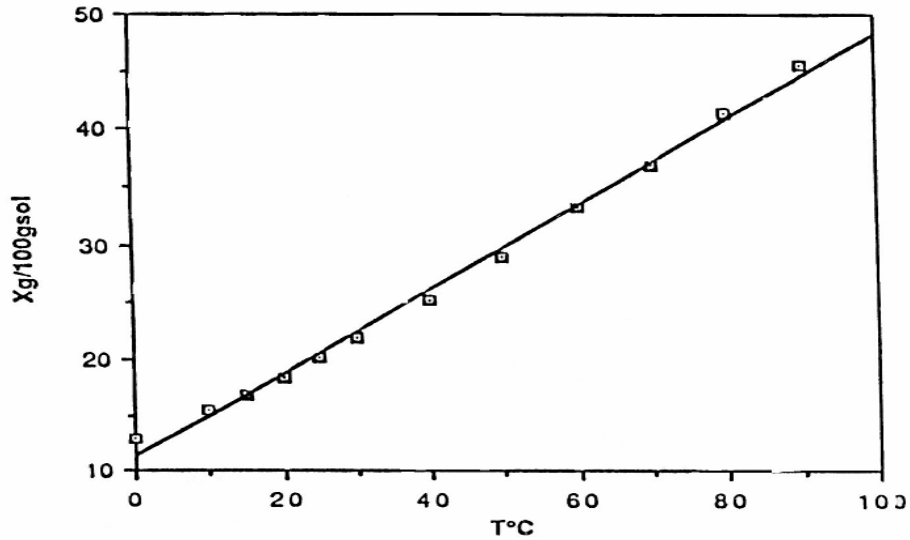


Fig. II. 6 : Courbe de solubilité du KDP [58]

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

Une fois les faces du cristal croissant sont obtenues et la taille du cristal souhaitée est atteinte (Fig. II. 7), le cristal est retiré de la solution et est délicatement essuyé avec du papier filtre, pour éviter toute cristallisation superficielle sur les faces du cristal mouillé.

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

Pendant la croissance, les faces du KDP adsorbent les cristallites du semi-conducteur de dopage de très faible taille et ainsi on obtient des monocristaux de KDP dopés. Seules les cristallites de très faible taille sont adsorbées alors que les plus grands restent dans la solution.

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

II - 2 - 6 - Etude morphologique des échantillons élaborés et découpage des pastilles

Les monocristaux du KDP (KH_2PO_4) recueillis présentent une morphologie simple formée par une combinaison des faces prismatiques (100) et pyramidales (101) (Fig. II. 8). Les faces du type (100) constituent un prisme à section carrée au quel sont associées sur les faces (001) deux pyramides à base carrée formées par les faces du type (101). Les pastilles,

d'épaisseur 3 à 4 mm, nécessaires pour la caractérisation structurale et optique ont été découpées à partir des monocristaux élaborés. Le découpage est effectué parallèlement aux faces (001), (100) ou (101).

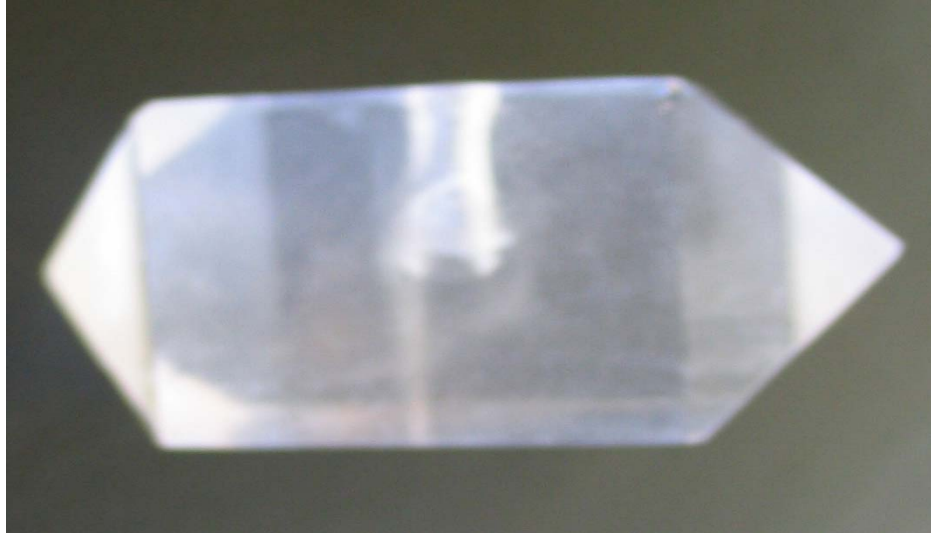


Fig. II. 7 : Photo de l'un des monocristaux élaborés de KDP

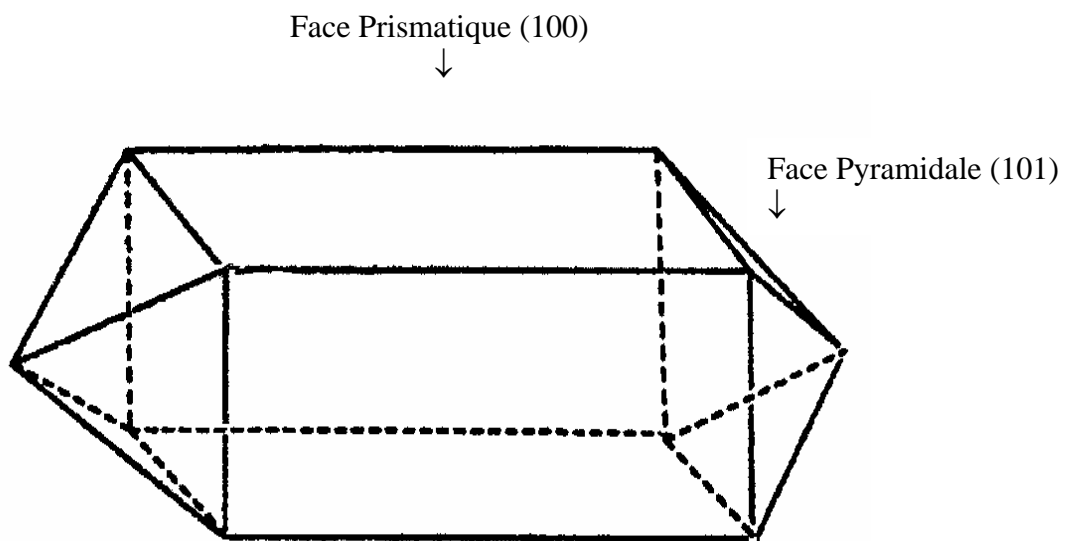


Fig. II. 8 : Morphologie externe des cristaux du KDP limitée par les faces (100) et (101).

CHAPITRE III
CARACTERISATION STRUCTURALE DES
MATRICES CRISTALLINES DE KBr ET DE
KH₂PO₄ (KDP) DOPEES PAR LES
CRISTALLITES DES SEMI-CONDUCTEURS
ZnO, ZnSe ET ZnS

III - CARACTERISATION STRUCTURALE DES MATRICES CRISTALLINES DE KBr ET DE KH₂PO₄ (KDP) DOPEES PAR LES CRISTALLITES DES SEMI-CONDUCTEURS ZnO, ZnSe ET ZnS

III -1 - INTRODUCTION

Plusieurs techniques permettent de faire une étude structurale sur les matériaux de très faible taille tels que les nanocristaux des semi-conducteurs.

L'observation directe par microscopie électronique, la diffraction des rayons X et la spectroscopie Infra-Rouge sont parmi les méthodes les plus utilisées.

Ces deux dernières méthodes sont souvent complémentaires. La première permet d'établir le caractère cristallin et nous renseigne sur les paramètres cristallographiques du matériau ; alors que la deuxième permet l'identification des liaisons chimiques entre les atomes du matériau en se basant sur leur mode de vibration [59,60,61,62,63].

III - 2 - STRUCTURES CRISTALLINEE DES SEMI-CONDUCTEURS II-VI

Les semi-conducteurs II-VI (massifs ou nanocristaux) cristallisent dans deux structures différentes : Structure cubique de type sphalérite et structure hexagonale de type wurtzite. Elles sont toutes les deux stables à température ambiante [46].

Dans ces composés on peut assister, sous certaines conditions, à des transitions d'une structure à l'autre ou bien à la coexistence des deux structures [61]. Les paramètres cristallographiques de certains semi-conducteurs II-VI sont rapportés dans le tableau III.1

Tab.III.1 : Paramètres de maille des composés semi-conducteurs II-VI

Composé	Paramètre de maille		
	<u>Sphalérite</u> a(Å)	<u>Wurtzite</u> a(Å) c(Å)	
ZnO	4,871	3,249	5,206
ZnS	5,414	3,823	6,25
ZnSe	5,573	3,886	6,625
ZnTe	6,101	4,314	7,044
CdS	5,832	4,135	6,749
CdSe	6,050	4,300	6,007
CdTe	6,482	4,583	7,484
HgS	5,841	4,130	6,744
HgSe	6,084	4,302	7,025
HgTe	6,462	4,569	7,462

III - 2 - 1 - Structure sphalérite

La maille élémentaire comporte quatre molécules du composé II-VI, réparties selon la symétrie cubique du groupe d'espace $F43m$.

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

Les atomes du type II en : $(0,0,0)$; $(0,1/2,1/2)$; $(1/2,0,1/2)$; $(1/2,1/2,0)$.

Et les atomes du type VI en : $(1/4,1/4,1/4)$; $(1/4,3/4,1/4)$; $(3/4,1/4,1/4)$; $(1/4,3/4,3/4)$.

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

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

III - 2 - 2 - Structure wurtzite

La maille élémentaire est composée de deux molécules du composé II-VI.

Les atomes du type II occupent les positions cristallographiques : $(0,0,0)$; $(1/3,1/3,1/2)$

et les atomes du type VI occupent les positions $(0,0,u)$ et $(1/3,2/3,1/2+u)$, avec $u = 3/8$.

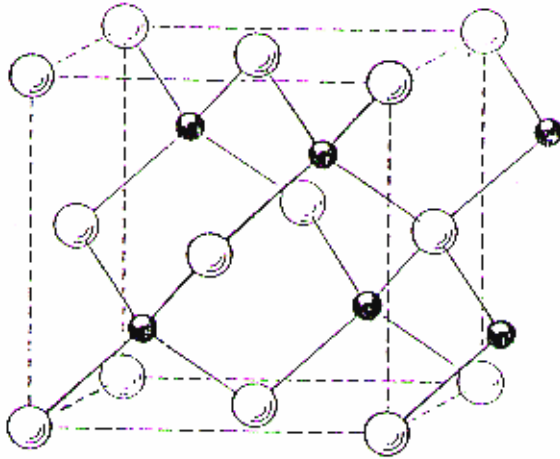
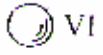
Cette structure possède la symétrie du groupe d'espace hexagonal $P6_3mc$. Un atome du type II est entouré de quatre atomes du type VI disposés aux sommets d'un tétraèdre (Fig.III.1. b) .

Cette structure est celle du composé ZnS dans sa configuration hexagonale. Dans les deux types de structures la coordination des atomes est tétraédrique.

Les polyèdres sont reliés entre eux et constitue une carcasse assez compacte. Dans les deux types de structures la coordination des atomes est tétraédrique.

Les polyèdres sont reliés entre eux par des sommets communs et constitue une carcasse assez compacte.

a)



b)

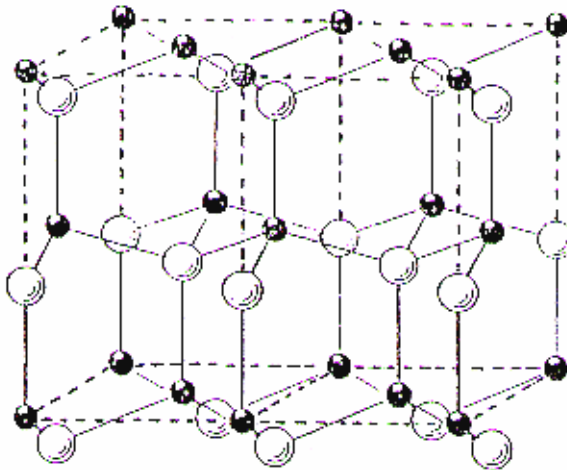


Fig. III. 1 : Structure cristallographique des composés semi-conducteurs II-VI [46].

a) Structure sphalérite.

b) Structure wurtzite.

III - 3 - CARACTERISATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X DES MATERIAUX ELABORES

Les spectres de diffraction des rayons X, ayant servis à la caractérisation des matériaux élaborés, ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de type SIMENS D8 advenced du Département de Physique de la Faculté des Sciences de l'Université Mentouri de Constantine.

Les rayons X utilisés proviennent de l'émission K_{α} ($k_{\alpha 1}, k_{\alpha 2}$) du cuivre, de longueur d'onde $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ filtrée par un monochromateur en graphite.

III - 3 - 1 - Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KBr pure

Le spectre de diffraction des rayons X obtenu à partir d'une pastille monocristalline de KBr pure est représenté sur la figure. III. 2 , la face exposée aux rayons X est parallèle au plan cristallographique (100) de KBr.

On peut distinguer sur ce spectre trois pics dont les positions sont à $2\theta = 27.05^\circ$, $2\theta = 55.65^\circ$ et $2\theta = 88.96^\circ$. Ces pics correspondent respectivement aux plans (200), (400) et (600) de la maille cubique du KBr et sont des harmoniques (Tab. III. 2).

Ils nous renseignent sur le caractère monocristallin de la pastille de KBr (même famille de plans diffractants).

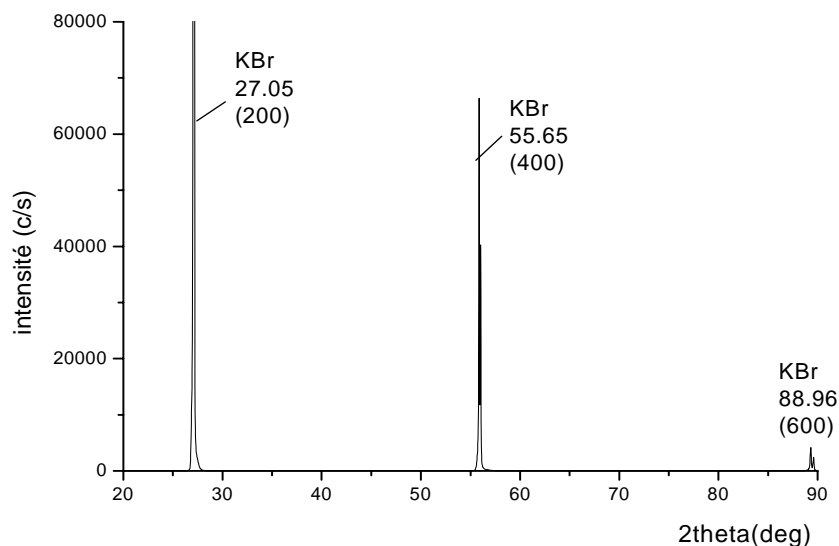


Fig. III. 2 : Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KBr pure (rayons X incidents sur la face (100)).

Tab. III. 2 : Fiche ASTM de KBr (Structure cubique)

36-1471		Wavelength= 1.54184			
KBr	2 θ	Int	h	k	l
Potassium Bromide	23.350	13	1	1	1
	27.00	100	2	0	0
	38.560	60	2	2	0
	45.562	8	3	1	1
	47.724	21	2	2	2
Rad.: CuK α 1 λ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	55.713	10	4	0	0
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/lor.:	61.192	2	3	3	1
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 95 (1986)	62.980	20	4	2	0
	69.801	12	4	2	2
	74.709	2	5	1	1
	82.704	2	4	4	0
Sys.: Cubic S.G.: Fm3m (225)	87.427	1	5	3	1
a: 6.6005(2) b: c: A: C:	88.999	5	6	0	0
α : β : γ : Z: 4 mp:	95.248	4	6	2	0
Ref: Ibid.	99.984	<1	5	3	3
	101.544	3	6	2	2
	108.029	1	4	4	4
	113.042	1	7	1	1
Dx: 2.749 Dm: SS/FOM: F ₂₃ = 88(.0108 . 24)	114.741	2	6	4	0
	121.864	3	6	4	2
Color: Colorless	127.567	<1	7	3	1
Peak height intensity. The mean temperature of data collection was 25 C. The sample was obtained from Harshaw Chemical Co., Solon, OH, USA. CAS #: 7758-02-3. See 4-351.	138.277	<1	8	0	0
Swanson, Tatge (3). $\sigma(I_{obs}) = \pm 0.02$. There is a high pressure form at about 22 kbar. [Weir, Piermarini (2)]. The structure was determined by Ott (1). Tungsten used as an internal stand.	148.796	2	8	2	0
PSC: cF8. Mwt: 119.00. Volume[CD]: 287.56.					

III - 3 - 2 - Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de ZnO

Le spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de ZnO est représenté sur la figure III. 3.

On observe la présence des deux pics localisés à $2\theta = 27.09^\circ$ et à $2\theta = 55.73^\circ$, correspondant aux réflexions (200) et (400) du KBr cubique ainsi qu'un pic additif d'intensité très faible à la position $2\theta = 36.30^\circ$.

En se basant sur les données de la fiche ASTM de ZnO (Tab. III. 3) et sur le spectre obtenu à partir de la poudre de ZnO ayant servie pour le dopage (Fig. III. 4) on a pu déduire que ce pic correspond au plan (101) du ZnO (structure wurtzite).

On note que ce pic est décalé de $\Delta(2\theta) = 0.1^\circ$ vers les grands angles de diffraction (2θ). Le décalage de ce pic provient probablement du fait que pour les cristallites de très faible taille le rapport surface / volume est très grand et que la contribution à la diffraction par les atomes de la surface est importante.

Or, on observe souvent une certaine relaxation au niveau de la surface, les distances inter-plans sont modifiées (deviennent petites) et l'on obtient alors des pics de diffraction à des positions légèrement décalées par rapport à celles du cristal massif [64].

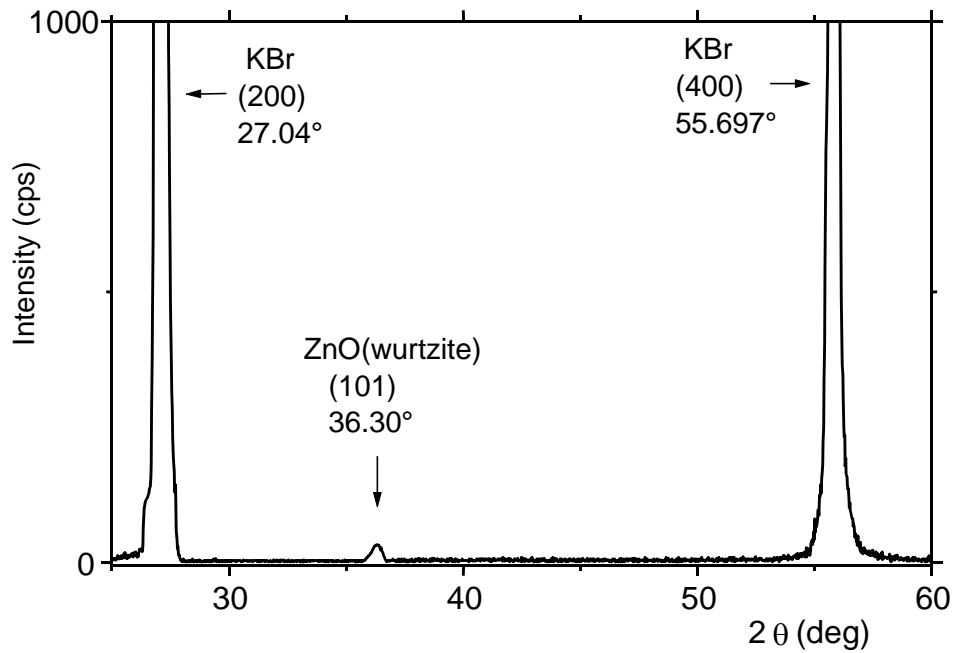


Fig. III. 3 : Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de ZnO.(rayons X incident sur la face (100)).

De plus, les défauts de surface ou en volume, dont ne sont pas exemptes les cristallites malgré leur faible taille contribuent à rompre la continuité des plans et ainsi perturbent la diffraction.

La contraction des distances inter-plans atomiques n'est pas la même pour toutes les cristallites. Donc les rayons X ne diffractent plus dans la même direction ce qui conduit à un élargissement des pics dus aux très petites cristallites.

En conséquence, on peut déduire de ce résultat l'incorporation des cristallites de ZnO dans la matrice cristalline de KBr.

La Figure. III. 5 fait apparaître un décalage dans les positions de diffraction qui peut être du à la variation de la taille des cristallites de dopage de ZnO pendant le recuit.

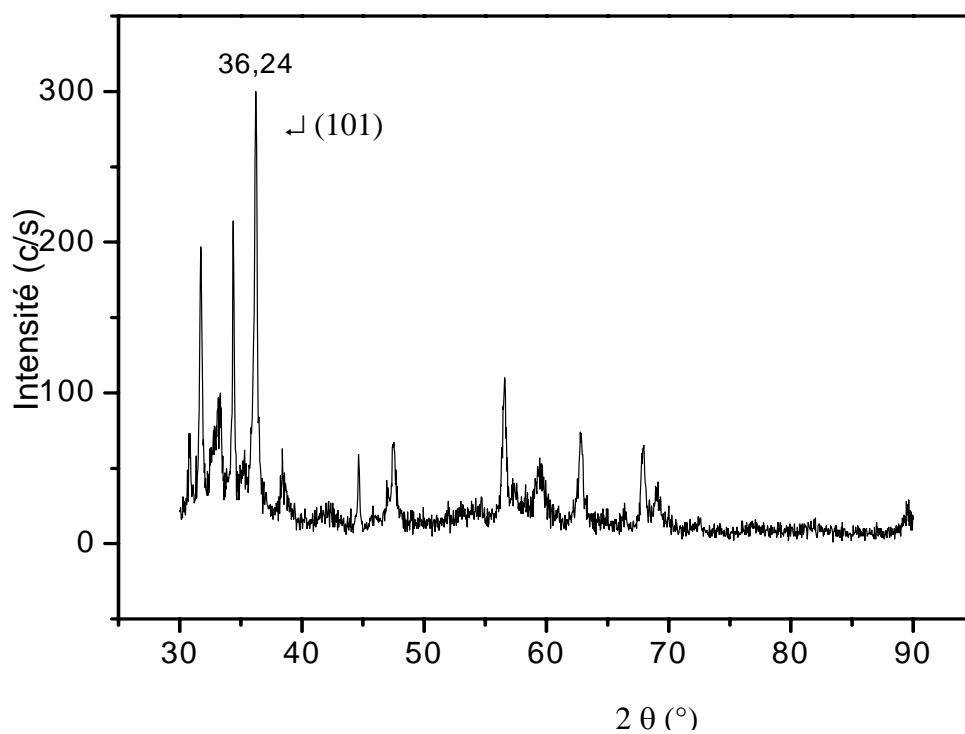


Fig. III. 4 : Spectre de diffraction de rayons X de la poudre des cristallites de ZnO utilisée pour le dopage des monocristaux de KBr

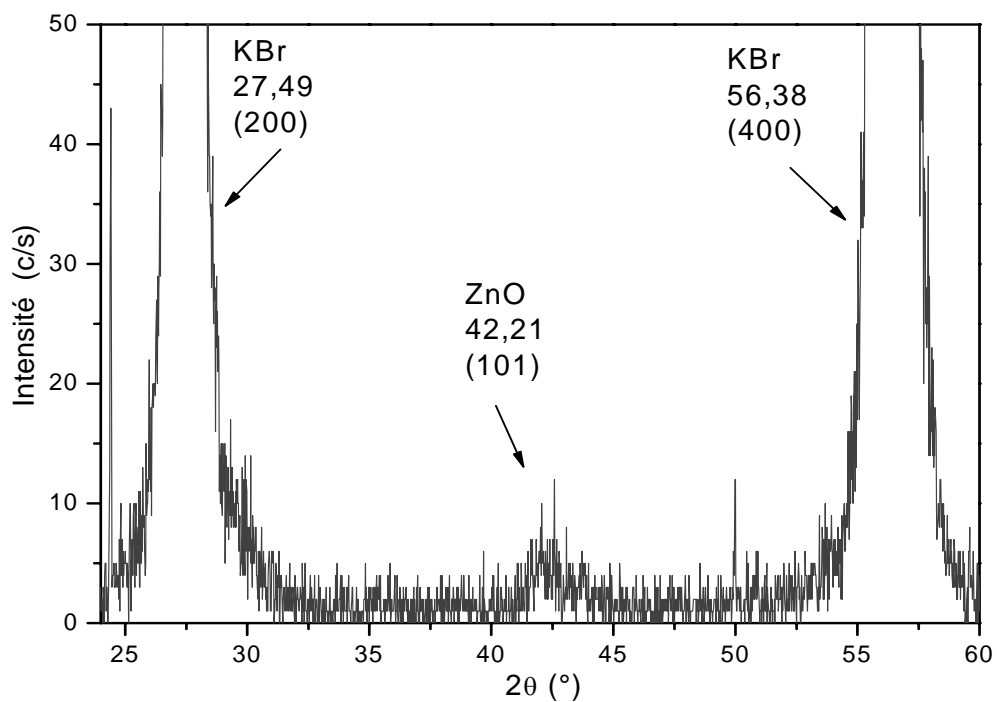


Fig. III. 5 : Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de ZnO après recuit de 16 heures (rayons X incident sur la face (100)).

Tab.III.3 : Fiche ASTM de ZnO structure de type wurtzite

36-1451		Wavelength= 1.5418			
ZnO	2θ	Int	h	k	l
Zinc Oxide	31.796	57	1	0	0
	34.451	44	0	0	2
	36.283	100	1	0	1
Zincite, syn	47.580	23	1	0	2
	56.653	32	1	1	0
Rad.: CuKα1 λ: 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	62.921	29	1	0	3
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/lor.:	66.441	4	2	0	0
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)	68.025	23	1	1	2
	69.164	11	2	0	1
	72.630	2	0	0	4
	77.028	4	2	0	2
Sys.: Hexagonal S.G.: P6 ₃ mc (186)	81.450	1	1	0	4
a: 3.24982(9) b: c: 5.20661(15) A: C: 1.6021	89.699	7	2	0	3
α: β: γ: Z: 2 mp:	92.881	3	2	1	0
Ref: Ibid.	95.405	6	2	1	1
	98.720	4	1	1	4
	103.062	2	2	1	2
	104.253	5	1	0	5
Dx: 5.675 Dm: SS/FOM: F ₂₇ = 131(.0071 . 29)	107.556	1	2	0	4
	110.525	3	3	0	0
	116.428	8	2	1	3
α: ηωβ: 2.013 εγ: 2.029 Sign: + 2V:	121.737	4	3	0	2
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1, 504	125.367	1	0	0	6
	134.150	3	2	0	5
	136.752	1	1	0	6
Color: Colorless	138.758	2	2	1	4
Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA. CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). σ(1 _{obs})= ±0.01. A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white.PSC: hP4. To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.	143.195	3	2	2	0

III - 3 - 3 - Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de ZnSe

La figure. III. 6 représente le spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de ZnSe pour l'intervalle angulaire $2\theta = 25$ à 28° .

On constate la présence d'un pic à $2\theta = 27.04^\circ$ qui est celui du plan (200) de KBr cubique (Tab. III. 2) et un autre pic d'intensité relativement faible à $2\theta = 27.30^\circ$ qui correspond au plan (111) de ZnSe (structure cubique).

La fiche ASTM (Tab. III. 4) indique la présence d'un pic de ZnSe cubique d'intensité 100% à $2\theta = 27.225^\circ$ pour le plan (111).

Donc le pic observé sur le spectre peut correspondre au plan (111) du ZnSe mais avec un décalage de $\Delta(2\theta) = 0.8^\circ$. Ce décalage peut être expliqué de la même manière que pour le cas précédant des cristallites de ZnO.

A partir de ce résultat on peut déduire l'incorporation des cristallites de ZnSe dans la matrice cristalline de KBr.

La figure III.7 représente le spectre de diffraction des rayons X de la poudre des cristallites de ZnSe utilisée pour le dopage des monocristaux de KBr.

L'étude des positions des pics de diffraction observées sur le spectre montre qu'elles sont en accord avec celles rapportées dans la fiche ASTM présentée par le tableau III. 4.

Et donc on peut déduire que les cristallites de ZnSe utilisés pour le dopage ont une structure cubique.

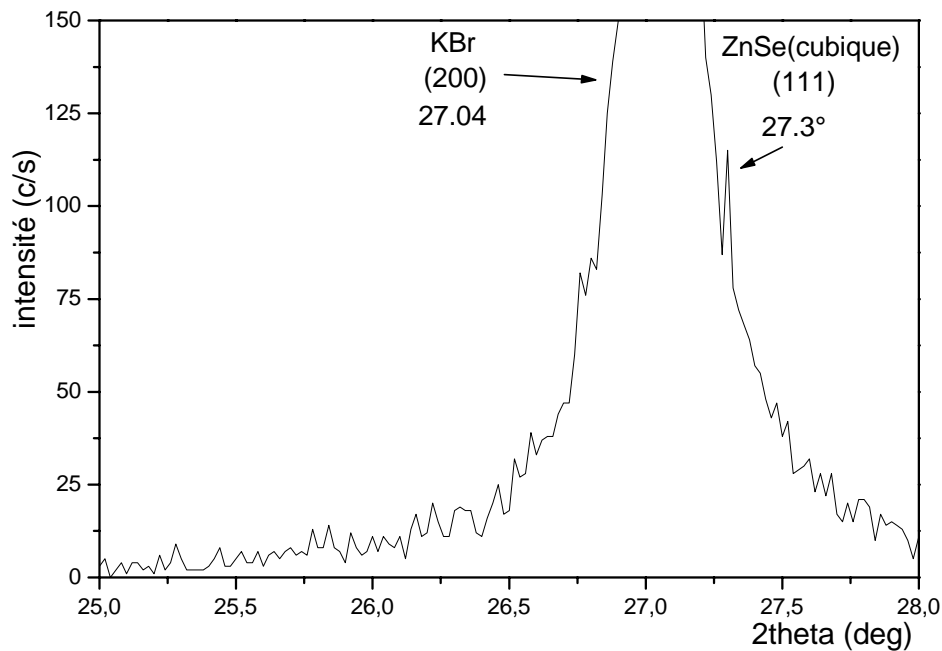


Fig. III. 6 :Spectre de diffraction des rayons X à partir d'une pastille monocristalline de KBr dopé par les cristallites de ZnSe. (rayons X incidents sur la face (100)) (domaine angulaire 20-80°)

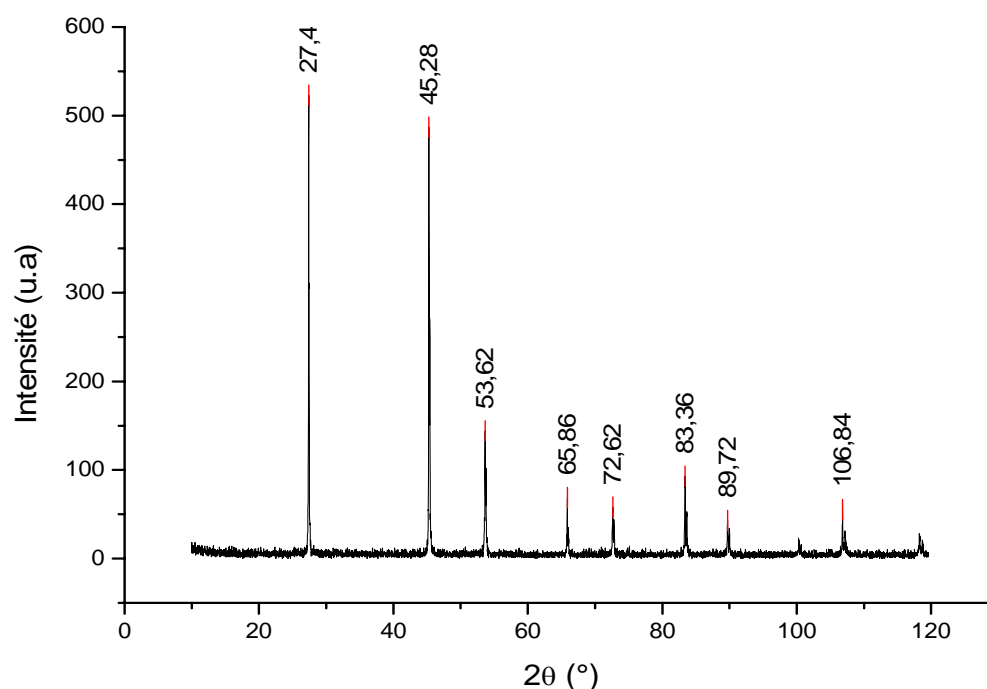


Fig. III. 7 : Spectre de diffraction des rayons X de la poudre des cristallites de ZnSe utilisée pour le dopage des monocristaux de KBr

Tab. III. 4 : fiche ASTM de ZnSe cubique

37-1463		Wavelength= 1.54184			
ZnSe	2θ	Int	h	k	l
Zinc Selenide	27.247	100	1	1	1
	31.559	<1	2	0	0
	45.235	65	2	2	0
Stilleite, syn	53.616	37	3	1	1
	56.204	<1	2	2	2
Rad.: CuKα1 λ: 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	65.920	8	4	0	0
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. l/lor.: 1/lor.:	72.702	12	3	3	1
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 345 (1986)	74.905	<1	4	2	0
	83.548	13	4	2	2
	89.919	7	5	1	1
	100.577	4	4	4	0
Sys.: Cubic S.G.: F4̄3m (216)	107.130	7	5	3	1
a: 5.66882(8) b: c: A: C:	109.371	<1	6	0	0
α: β: γ: Z: 4 mp:	118.660	5	6	2	0
Ref: Ibid.	126.190	2	5	3	3
	128.861	<1	6	2	2
	140.841	<1	4	4	4
	152.434	3	5	5	1
Dx: 5.263 Dm: SS/FOM: F18 = 171(.0058 . 18)					

Color: Yellow

Peak height intensity. The mean temperature of data collection was 25.2 C. The sample was obtained from Aesar, a branch of Johnson Matthey, Inc., Seabrook, NH, USA. It was labelled as 99.9% pure. CAS #: 1315-09-9. References to other early patterns will be found in Swanson et al., (3). $\sigma(I_{obs}) = \pm 0.02$. A metastable hexagonal polymorphic form was found by Pashinkin et al. (2). The structure was determined by Zachariasen (1). Sphalerite group, sphalerite subgroup. Tungsten used as an internal stand. PSC: cF8. To replace 5-522, Swanson et al. (3). Mwt: 144.34. Volume[CD]: 182.17.

III - 3 - 4 - Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de ZnS

Le spectre de diffraction des rayons X (Fig. III. 8) d'une pastille monocristalline de KBr clivée suivant le plan (100) et dans laquelle ont été dispersées des cristallites de ZnS, présente en plus des pics situés à $2\theta=27.04^\circ$ et $2\theta= 55.65^\circ$ spécifiques aux plans (200) et (400) du KBr, un autre pic relativement faible à $2\theta=28.49^\circ$ qui correspond d'après la fiche ASTM (Tab. III. 5) du ZnS (structure hexagonale) à la famille de plans (002).

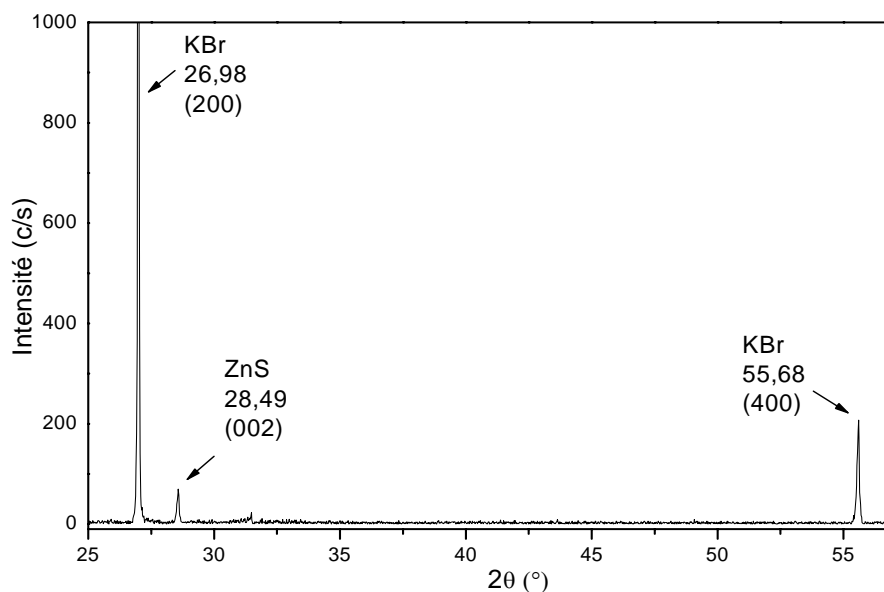


Fig. III. 8 : Spectre de diffraction X d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de ZnS (rayons X incidents sur la face (100))

Le spectre de la diffraction des rayons X sur la face perpendiculaire à la face (100) de la pastille précédente est donné sur la figure. III. 9.

Il ne comporte que les deux pics spécifiques au plan (200) et à son harmonique (400) du KBr. Donc on peut penser à une orientation privilégiée des cristallites de ZnS qui est probablement due au mode de croissance orientée des monocristaux de KBr.

L'absence des pics de ZnS sur ce spectre permet d'émettre l'hypothèse que les cristallites de ZnS dans les monocristaux de KBr sont sous forme de petites plaquettes très minces et disposées de manière à présenter leur face plane (plan (002)) parallèlement au plan (200) du KBr.

IL y a aussi lieu de noter le décalage dans la position des pics de diffraction des cristallites de ZnS. Ce décalage est, comme pour ZnO et ZnSe, dû à la très faible taille des cristallites de ZnS.

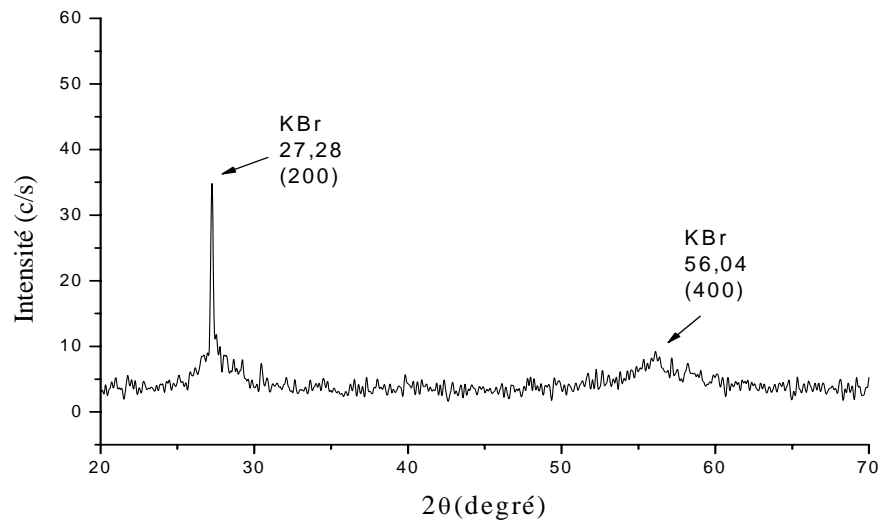


Fig. III. 9 : Spectre de diffraction X d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de ZnS (rayons X incidents perpendiculaires à (100)).

Après un recuit de la pastille pendant 16h à 600°C, le spectre de diffraction des rayons X (Fig. III. 10) fait apparaître un décalage du pic correspondant au plan (002) de ZnS vers $2\theta=28.89^\circ$ probablement à cause des variations des paramètres de maille qui augmentent avec l'augmentation de la taille des cristallites sous l'effet du recuit.

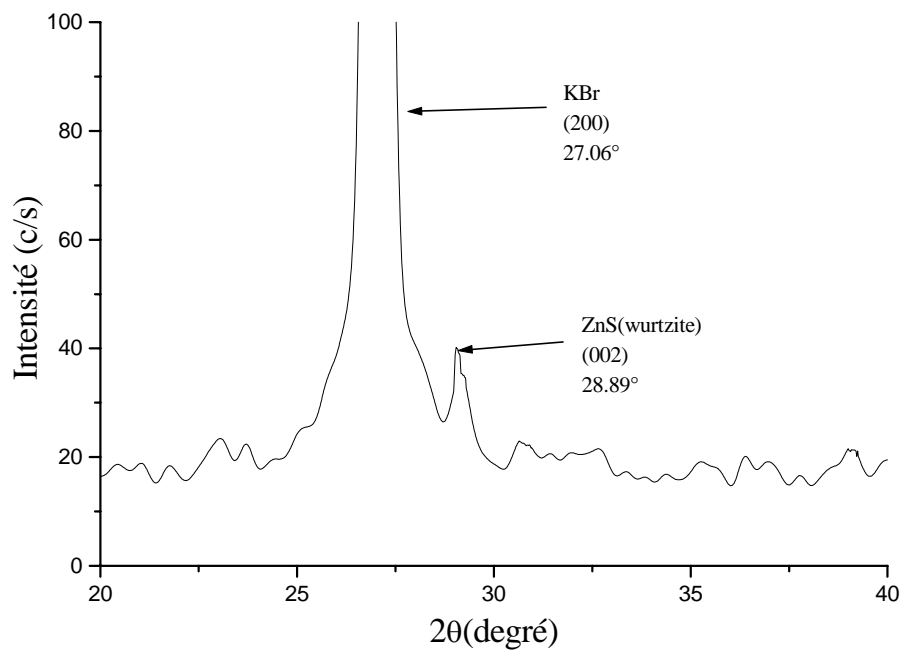


Fig. III. 10 : Spectre de diffraction X d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de ZnS après recuit de 16h à 600°C (rayons X incidents sur la face (100)).

Tab. III. 5 : fiche ASTM de ZnS structure du type wurtzite.

36-1450		Wavelength=			
ZnS	2θ	Int	h	k	l
Zinc Sulfide	26.915	100	1	0	0
	28.501	84	0	0	2
	30.528	87	1	0	1
Wurtzite-2H, syn	39.611	28	1	0	2
Rad.: CuKα1 λ: 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	47.562	81	1	1	0
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. l/lor.:	51.777	54	1	0	3
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 77 (1986)	55.501	11	2	0	0
	56.393	47	1	1	2
	57.581	12	2	0	1
	59.008	2	0	0	4
	63.559	6	2	0	2
Sys.: Hexagonal S.G.: P6 ₃ mc (186)	66.003	<1	1	0	4
a: 3.82098(8) b: c: 6.2573(2) A: C: 1.6376	72.932	15	2	0	3
α: β: γ: Z: 2 mp:	76.038	6	2	1	0
Ref: Ibid.	77.822	9	2	1	1
	79.054	2	1	1	4
	82.299	11	1	0	5
	83.097	6	2	1	2
Dx: 4.090 Dm: 4.090 SS/FOM: F ₃₀ = 164(.0054 . 34)	88.583	9	3	0	0
	91.799	15	2	1	3
ω: ηωβ: 2.365 εγ: 2.378 Sign: + 2V:	95.235	3	0	0	6
Ref: Winchell, A., Winchell, H., Microscopic Character of Artificial Inorg. Solid Sub., 9 (1954)	95.543	10	3	0	2
	101.013	7	2	0	5
	101.507	2	1	0	6
	107.485	5	2	2	0
Color: Colorless	114.139	2	3	1	0
Peak height intensity. The mean temperature of data collection was 25.5. Prepared by RCA Labs. CAS #: 1314-98-3.	114.601	5	1	1	6
Previous spectrographic analysis at NBS, Gaithersburg, MD, USA, showed (wt.%): 0.01 to 0.1 Cu; 0.001 to 0.01 each B, Fe, Mg, Si and <0.001 each Al and Ca. Other patterns are cited in (3).	114.960	6	2	2	2
Optical data on synthetic material. σ(1 _{obs}) = ±0.01. A cubic form, sphalerite, also exists. ZnS exists in many polytypic forms (1,2). S Zn type. Wurtzite group, wurtzite subgroup.	116.052	2	3	1	1
Silver used as an internal stand. PSC: hP4. To replace 5-492 (3) and 10-434 (4). Mwt: 97.44. Volume[CD]: 79.12.	117.413	<1	3	0	4
	121.089	8	2	1	5
	122.00	3	3	1	2

III - 3 - 5 - Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KDP pure

La figure III .11 montre un spectre de diffraction X obtenu à partir d'une pastille monocristalline de KDP pure (rayons X incidents sur la face parallèle au plan (100)).

Ce spectre présente trois pics de diffraction situés à $2\theta = 23.92^\circ$, $2\theta = 48.88^\circ$ et $2\theta = 76.72^\circ$ qui correspondent respectivement aux réflexions des plans (200), (400) et (600) du KDP (Tab. VI. 6).

Ces réflexions sont des harmoniques et témoignent du caractère monocristallin de la pastille de KDP.

L'intensité des pics n'est pas conforme à celle des réflexions harmoniques et cette différence peut être due à une légère désorientation de la face (plan (100)) exposée aux rayons X

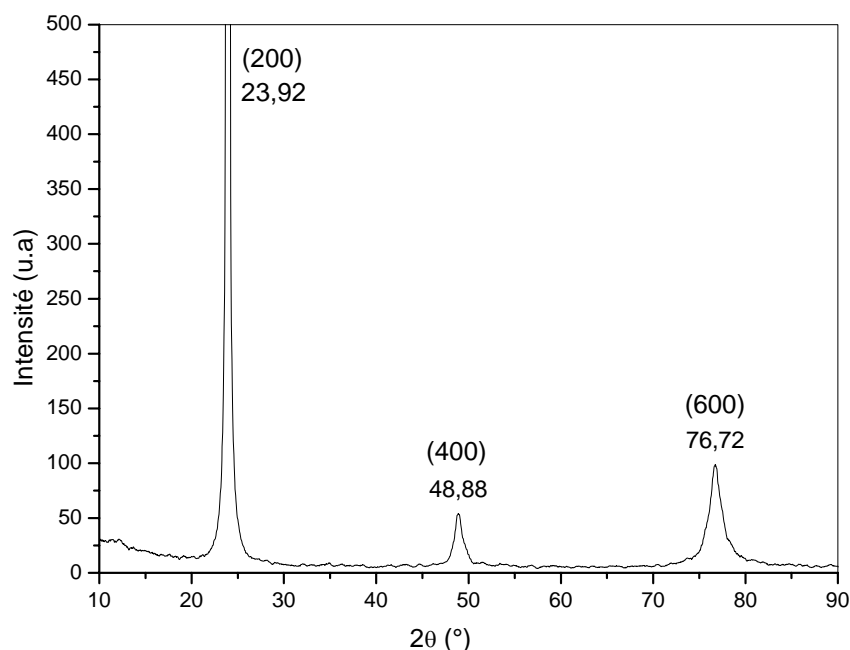


Fig. III. 11 Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KH_2PO_4 (KDP) pure (rayons X incidents sur la face (100)).

Tab. III. 6 : fiche ASTM de KH_2PO_4 (KDP) pure (structure du type tétragonale).

35-0807		Wavelength= 1.54184									
KH2PO4		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Potassium Hydrogen Phosphate											
Archerite, syn		17.436	14	1	0	1	75.828	1	4	3	3
Rad.: CuKα1 λ: 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.		23.894	100	2	0	0	76.728	2	6	0	0
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/cor.		29.698	14	2	1	1	79.570	6	4	2	4
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 21, 101 (1985)		30.746	83	1	1	2	79.933	8	5	3	2
Sys: Tetragonal S.G.: I42d (122)		34.023	23	2	2	0	81.728	5	6	2	0
a: 7.4532(3) b: c: 6.9742(5) A: C: 0.9357		35.243	8	2	0	2	82.410	1	6	0	2
α: β: γ: Z: 4 mp:		38.175	5	3	1	0	83.639	<1	3	2	5
Ref: Ibid.		38.471	15	3	0	1	85.571	2	1	1	6
Dx: 2.333 Dm: SS/FOM; F30 - 96(0097, 32)		40.670	5	1	0	3	86.979	1	5	1	4
α: 1.468 nD: 1.511 nF: Sign: -2V		45.778	14	3	2	1	89.266	<1	6	3	1
Ref: Swason, H., Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3, 69 (1953)		46.494	51	3	1	2	94.322	1	4	4	4
Color: Colorless		47.705	4	2	1	3	95.376	4	3	1	6
Peak height intensity. The mean temperature of data collection was 24.3 C. The sample was obtained from Allied Chemical Corp., Morristown, New Jersey, USA. CAS #: 7778-77-0. σ(I obs) = ±0.02. Biphosphamite is the NH4 analogue. Also called: potassium dihydrogen phosphate. Silicon used as an internal stand. PSC: U32. To replace 5-385 and 31-1030. Mwt: 136.09. Volume[CD]: 387.42.		48.887	2	4	0	0	96.461	2	6	4	0
		52.282	1	4	1	1	99.265	4	6	0	4
		54.001	1	3	0	3	99.645	7	7	1	2
		55.089	10	4	2	0	100.560	<1	6	3	3
		58.429	8	2	0	4	102.159	<1	6	4	2
		58.873	9	3	3	2	104.275	2	6	2	4
		59.869	5	3	2	3	105.355	1	3	3	6
		61.683	<1	4	2	2	109.811	2	7	3	2
		63.677	2	5	1	0	111.677	1	8	0	0
		63.849	3	4	3	1	115.855	2	5	1	6
		64.030	7	2	2	4	117.069	2	8	2	0
		65.413	<1	4	1	3					
		66.750	1	3	1	4					
		68.448	2	1	0	5					
		69.192	<1	5	2	1					
		69.764	7	5	1	2					
		71.615	3	4	4	0					
		73.613	1	2	1	5					
		74.207	2	5	3	0					
		74.519	9	4	0	4					

III - 3 - 6 - Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de ZnO

Le spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de ZnO (Fig. III. 12) laisse remarquer la présence du pic de diffraction à $2\theta = 23.99^\circ$ de la matrice cristalline de KDP et qui est de faible intensité .

Trois autres pics situés à $2\theta = 31.23^\circ$, $2\theta = 33.43^\circ$ et $2\theta = 38.58^\circ$ de très faible intensité sont aussi observés et peuvent être attribués aux cristallites de ZnO , d'après la fiche ASTM de ZnO (Tab. III. 3).

le décalage dans les positions de diffraction et toujours dû aux contractions des paramètres de la maille vu la très faible taille des cristallites.

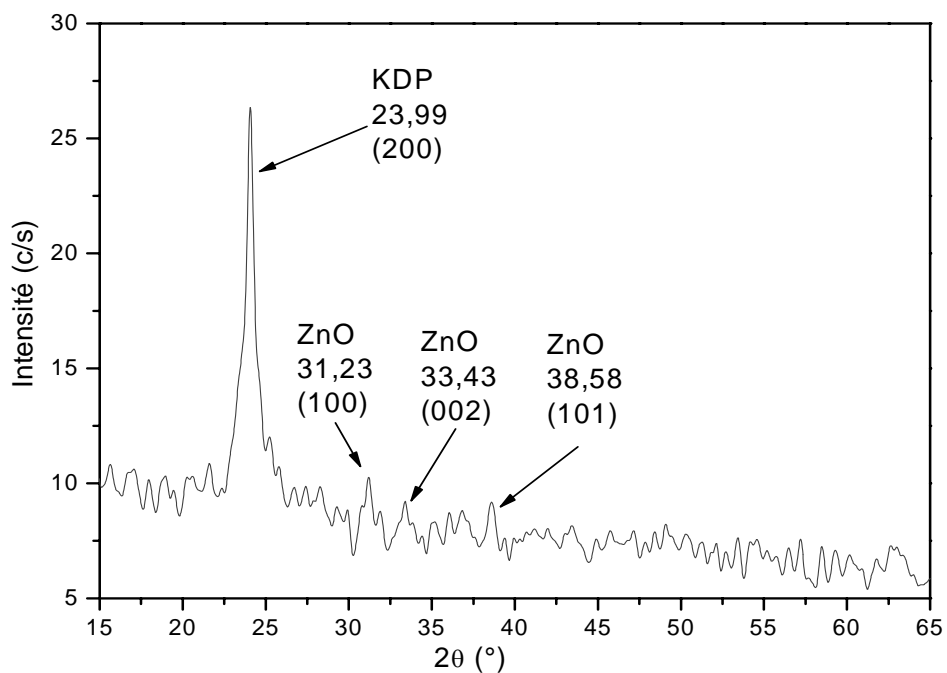


Fig. III. 12 : Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de ZnO

III - 3 - 7 - Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de ZnSe

Le spectre de diffraction des rayons X (Fig. III. 13) d'une pastille monocristalline de KDP (Rayons X incidents sur la face parallèle au plan (100)) dans laquelle ont été dispersées des cristallites de ZnSe, présente des pics situés à $2\theta = 24.16^\circ$, $2\theta = 49.16^\circ$, $2\theta = 76.98^\circ$ et $2\theta = 111.96^\circ$ spécifiques respectivement à la famille du plan (200) et à ses harmoniques (400), (600) et (800) du KDP.

On peut aussi observer un autre pic de faible intensité à $2\theta = 28.62^\circ$ qui correspond d'après la fiche ASTM (Tab. III. 4) au plan (111) de ZnSe (structure hexagonale) .

le décalage dans les positions de diffraction et toujours dû aux contractions des paramètres de la maille vu la très faible taille des cristallites.

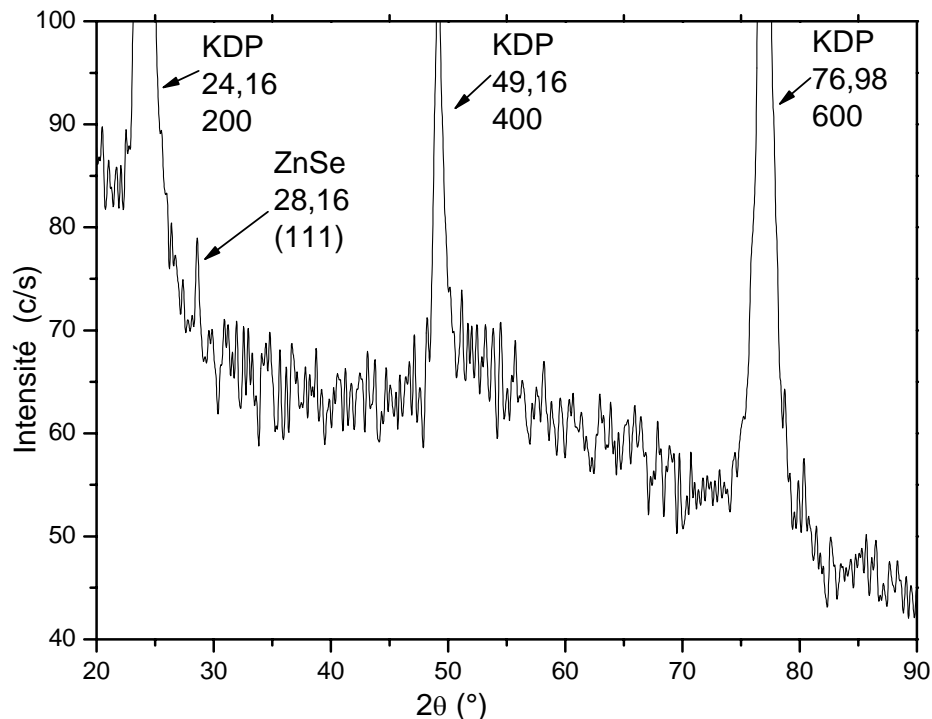


Fig. III. 13 : Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de ZnSe (rayons X incidents sur la face (100)).

III - 3 - 8 - Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de ZnS

Le spectre de diffraction des rayons X (Fig. III. 14) d'une pastille monocristalline de KDP (rayons X incidents sur la face parallèle à l'axe 4) dans laquelle ont été dispersées des cristallites de ZnS, présente des pics situés à $2\theta = 24.02^\circ$, $2\theta = 49.08^\circ$ et $2\theta = 77.06^\circ$ spécifiques respectivement à la famille du plan (200) et à ses harmoniques (400) et (600) du KDP.

On peut aussi observer deux autres pics de très faible intensité à $2\theta = 26.89^\circ$ et $2\theta = 28.36^\circ$ qui correspondent d'après la fiche ASTM (Tab.III.5) aux plans (100) et (002) de ZnS (structure hexagonale).

le décalage dans les positions de diffraction et toujours dû aux contractions des paramètres de la maille vu la très faible taille des cristallites.

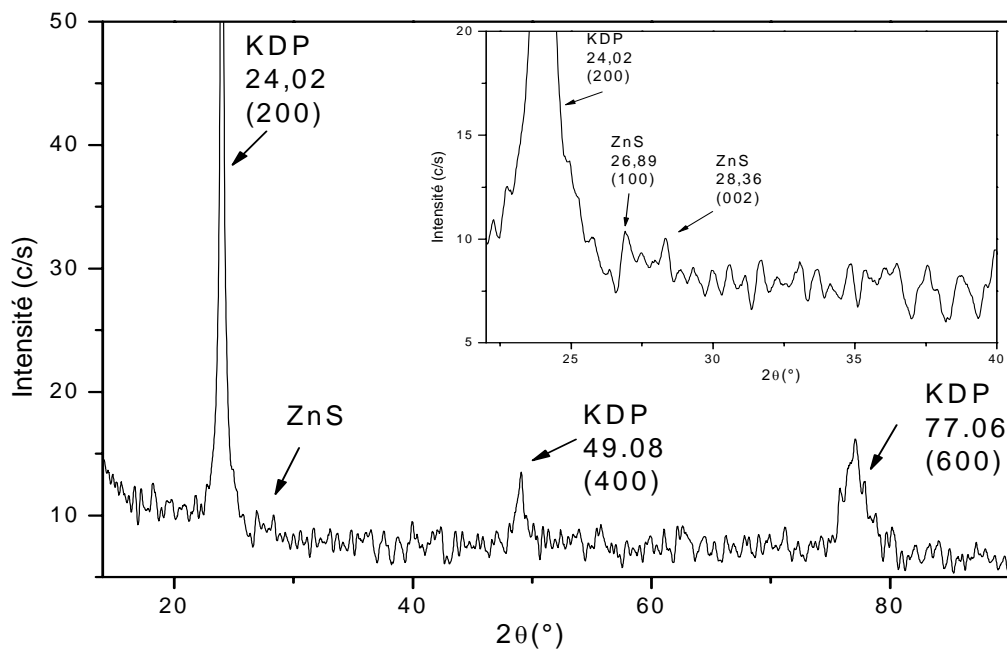


Fig. III. 14 : Spectre de diffraction de rayons X obtenu à partir d'un monocristal de KDP dopé par des cristallites de ZnS.
(rayons X incidents sur la face parallèle à l'axe 4)

III - 4 - CARACTERISATION PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'étudier l'état de surface des matériaux par observation directe des diagrammes (images).

Elle permet de déduire la rugosité de la surface , de visualiser les joints de grains dans les alliages, de distinguer les phases mixtes et en particulier de mettre en évidence la présence d'amas d'impuretés et d'estimer parfois leur taille.

L'observation du diagramme (Fig. III.15) obtenu à partir de la surface d'une pastille monocristalline de KBr dans laquelle ont été dispersées des cristallites de ZnO, permet de constater les différents agrégats formés par la coalescence des nanocristallites de ZnO.

La taille des agrégats est de l'ordre de 100 à 900 nm.

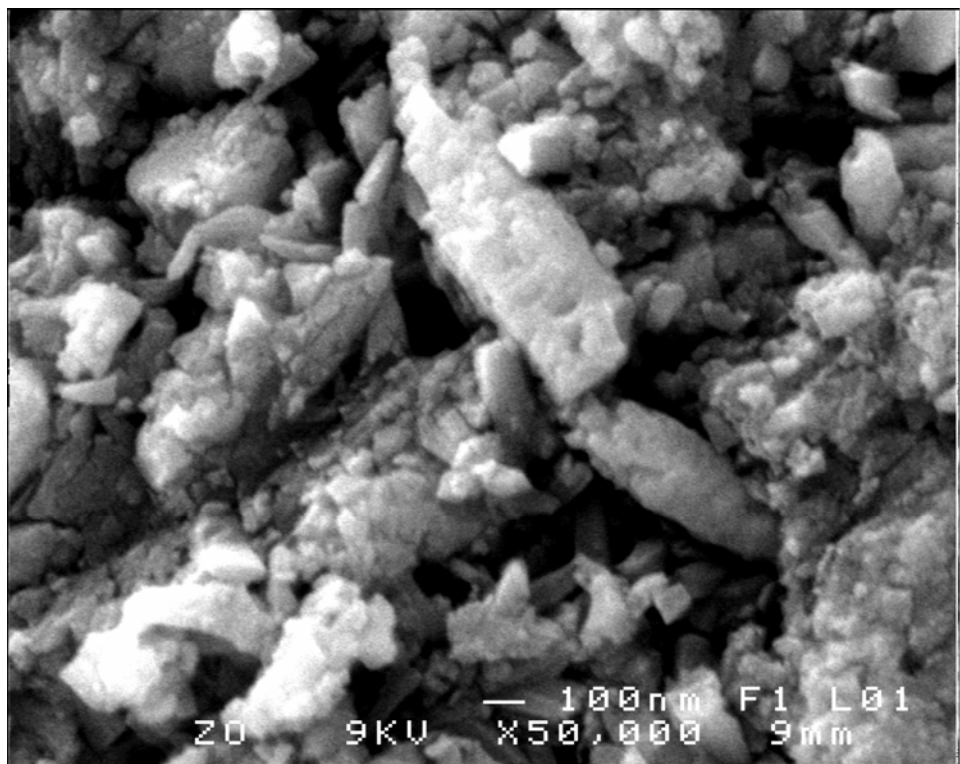
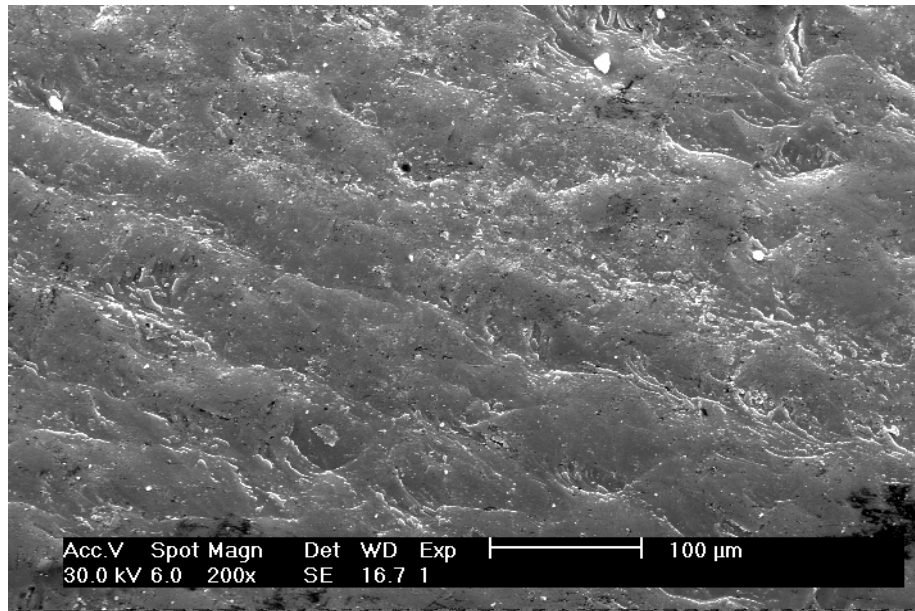


Fig. III. 15 : Diagramme MEB d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de ZnO

L'observation des diagrammes (Fig.III.16 a et b) permet de constater la différence dans l'état de surface des deux pastilles de KDP. La pastille non dopée présente une surface plus rugueuse par contre la pastille dopée fait apparaître un état de surface accidenté causé par l'incorporation des cristallites de dopage dans le monocristal de KDP.

a)



b)

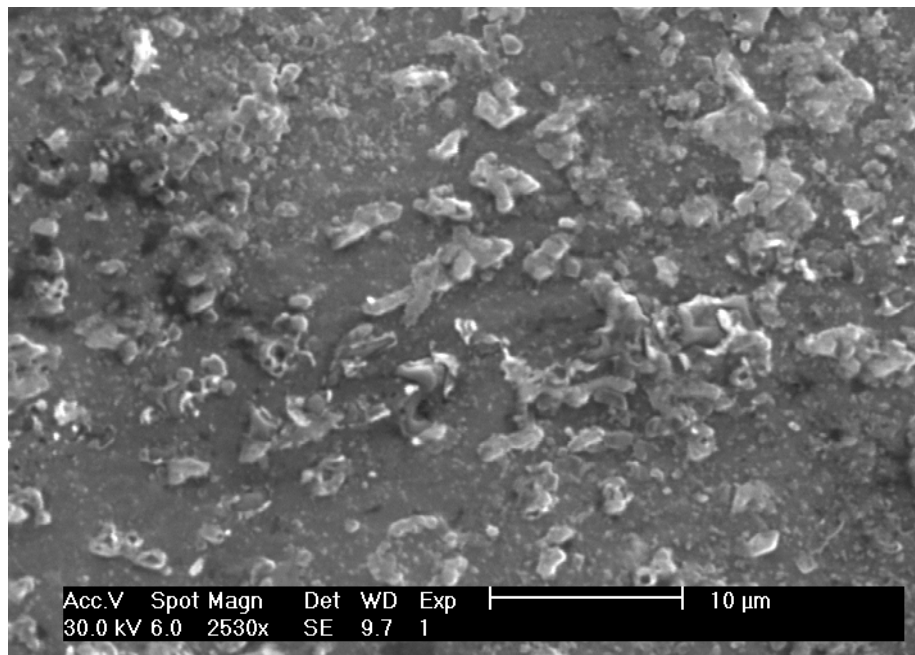


Fig. III. 16 : Diagramme MEB de deux pastilles monocristallines de KDP

a) KDP pure b) dopée par les cristallites de ZnSe

III - 5 - CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE D'UNE PASTILLE MONOCRISTALLINE DE KDP DOPEE PAR LES CRISTALLITES DE ZnSe

Le spectre infrarouge obtenu à l'aide de la poudre des cristallites de ZnSe de dopage, est présenté sur la figure III. 17. a. Le spectre infrarouge d'une pastille monocristalline de KDP pure en mode de réflexion dans la gamme de 400 à 650 cm^{-1} (Fig. III. 17. b) présente une bande à 550 cm^{-1} que nous avons attribuée à la vibration de la liaison P-O en comparaison avec les travaux de Eric Miller et son équipe [13]. Ce même pic a été observé sur le spectre infrarouge de KDP pur enregistré en mode de transmission.

Le spectre infrarouge d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de ZnSe est donné par la figure III. 17. c. Il a été aussi réalisé dans la gamme 400 à 650 cm^{-1} ; car le semi-conducteur ZnSe est transparent dans toute la gamme 650 à 4000 cm^{-1} [12] .

En comparant ces trois spectres on peut déduire que les bandes situées à 451 et 520 cm^{-1} correspondent à l'absorption due aux modes vibrationnels des liaisons dans les cristallites ZnSe.

L'apparition de pics propres aux cristallites ZnSe de dopage confirme les résultats de la diffraction des rayons X sur l'incorporation des cristallites de ZnSe dans la matrice cristalline de KDP .

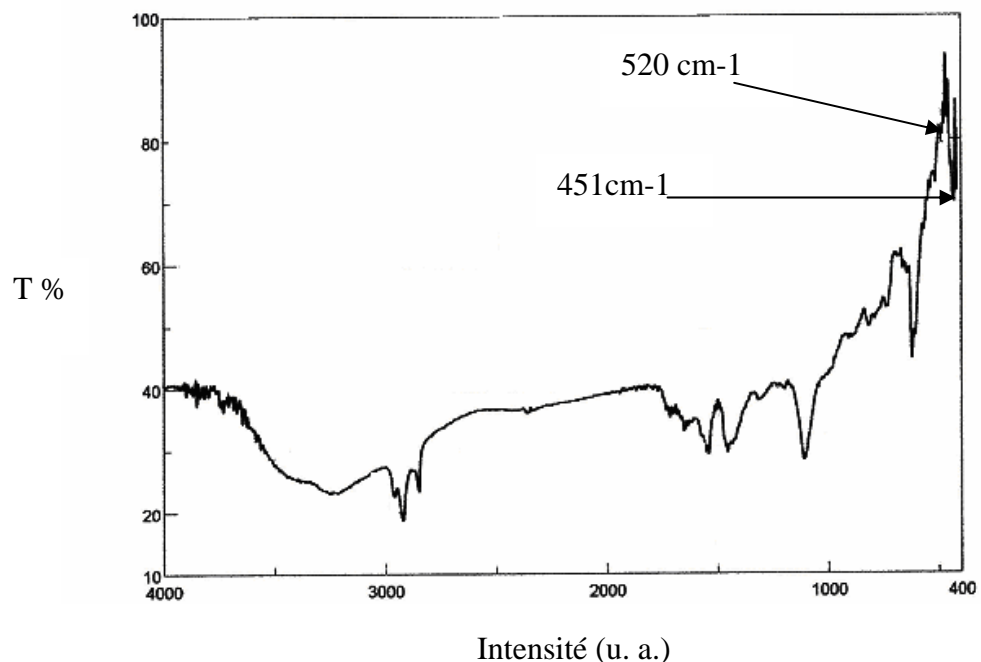


Fig. III. 17. a : Spectre infra rouge de la poudre des cristallites de ZnSe

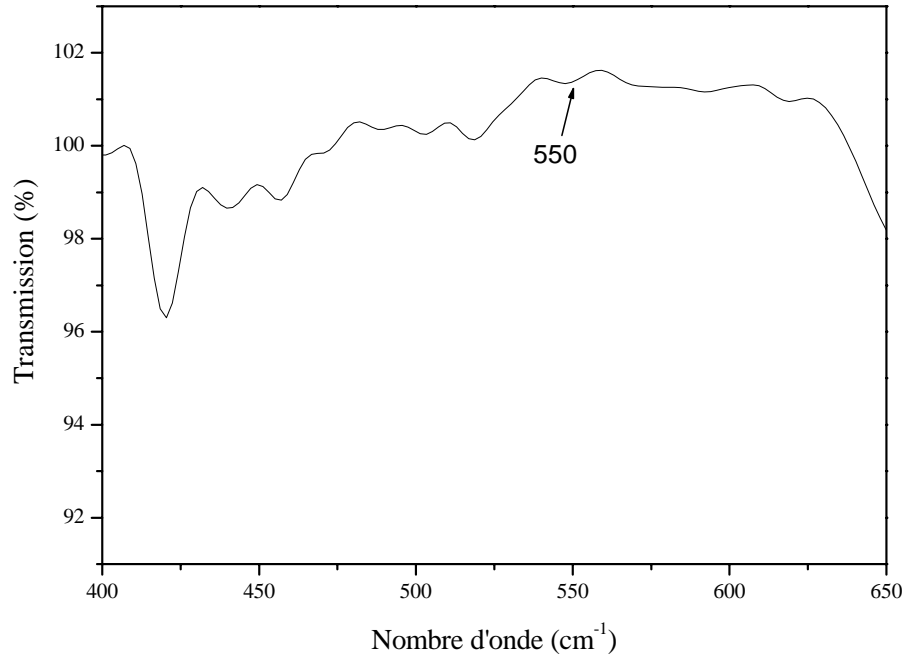


Fig. III. 17. b : Spectre d'absorption infrarouge d'une pastille monocristalline de KDP pure.

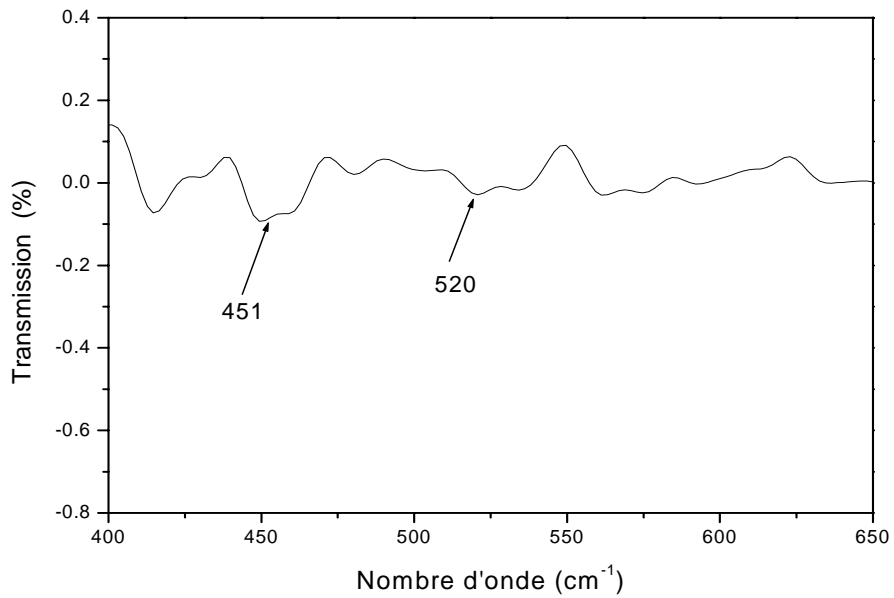


Fig. III. 17. c : Spectre d'absorption infrarouge d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de ZnSe.

Les deux méthodes de croissance à partir d'un bain en fusion et à partir d'une solution aqueuse nous ont permis d'obtenir des monocristaux purs de dimensions convenables et de qualité appréciable. Car les pics observés sur les spectres de diffraction X obtenus à partir des monocristaux de KBr ou de KH_2PO_4 ont une grande intensité et une faible largeur à mi-hauteur. Le type de spectres obtenus est spécifique des échantillons monocristallins car seuls les pics des réflexions correspondantes aux faces exposées aux rayons X apparaissent sur les spectres.

Aussi nous avons effectué avec succès le dopage des matrices cristallines de KBr et de KDP par les cristallites des semi-conducteurs ZnO, ZnSe, et ZnS sans déformation importante des matrices cristallines hôtes. Les spectres des monocristaux de KBr ou de KH_2PO_4 dopés par les cristallites des semi-conducteurs ZnO, ZnSe ou bien ZnS font apparaître des pics de diffraction supplémentaires de très faible intensité. Ces derniers ont pu être attribués aux cristallites de ZnO de ZnSe ou de ZnS. Leur faible intensité témoigne des faibles concentrations des cristallites de ZnO de ZnSe ou de ZnS dans les matrices hôtes de KBr ou de KH_2PO_4 .

Ces derniers pics ont une faible intensité mais une largeur à mi-hauteur relativement importante. Cette caractéristique met en évidence la très faible taille des cristallites de dopage.

Les résultats de la diffraction des rayons X ont été confirmés par la caractérisation à l'aide de la spectroscopie infrarouge. Car sur les spectres infrarouges des pastilles des matrices cristallines dopées on a observé des bandes d'absorption correspondant aux modes vibrationnels des réseaux cristallins des semi-conducteurs de dopage.

CHAPITRE IV
CARACTERISATION OPTIQUE DES
MATRICES CRISTALLINES DE KBr ET DE
 KH_2PO_4 (KDP) DOPEES PAR LES
CRISTALITTES DES SEMI-CONDUCTEURS
ZnO, ZnSe ET ZnS

IV - CARACTERISATION OPTIQUE DES MATRICES CRISTALLINES DE KBr ET DE KH₂PO₄ (KDP) DOPEES PAR LES CRISTALLITES DES SEMI-CONDUCTEURS ZnO, ZnSe ET ZnS

IV -1 - NTRODUCTION

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

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

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

Le spectre de la figure. IV.1 montre qu'une pastille monocristalline de KBr ne présente pratiquement aucune absorption dans le domaine spectral 600 à 250 nm. Néanmoins, on constate une légère absorption constante et monotone due aux défauts de structure comme les dislocations et les lacunes. Ces défauts peuvent être formés lors de la croissance des monocristaux de KBr. Au-dessous de 210nm , on constate une absorption très importante qui fait apparaître un bord d'absorption abrupte.

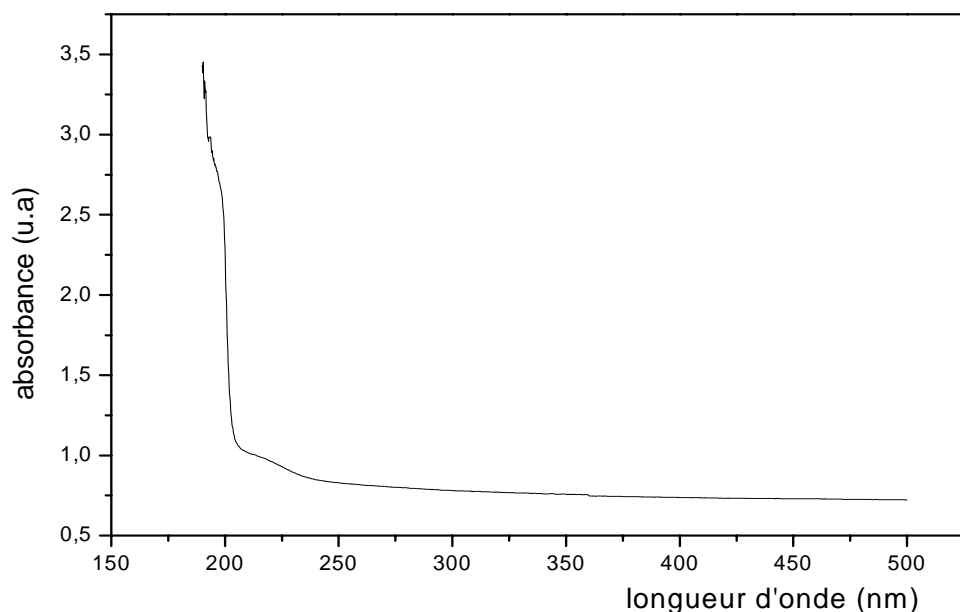


Fig.IV.1 : Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr pure

Pour comparer le gap de notre échantillon à celui donné dans la littérature pour le KBr nous avons utilisé la méthode de la seconde dérivée de l'absorption optique pour le calcul du gap (Fig. IV. 2) . Le gap trouvé est de 6.20 eV il est en accord avec les données de la littérature [65] si on tient compte des défauts.

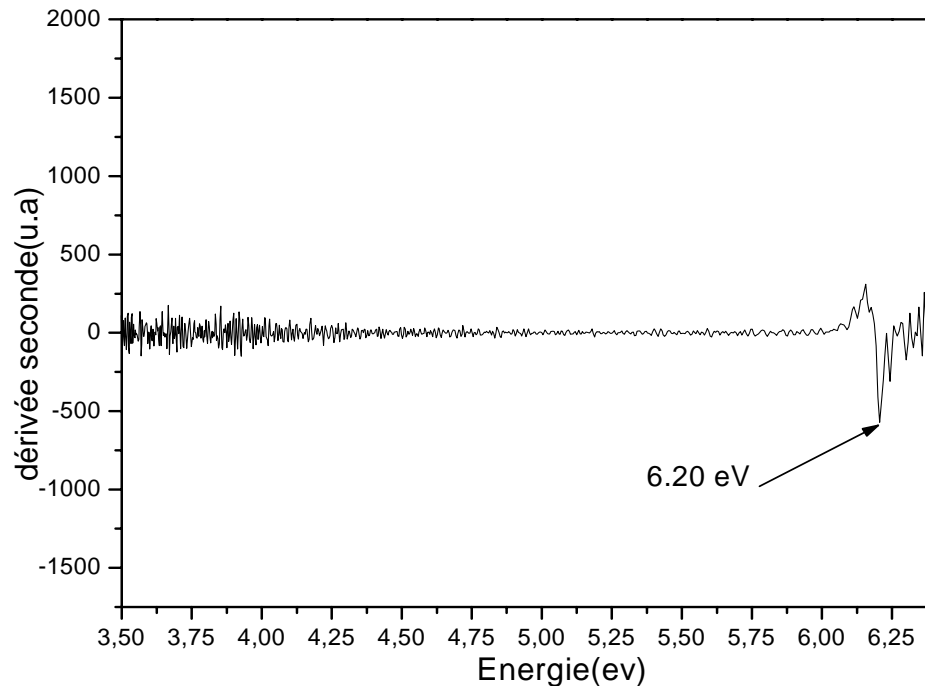


Fig.IV.2 : Gap optique de la pastille monocristalline de KBr pure.

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

La figure IV. 3 présente le spectre d'absorption d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de ZnO. On remarque une légère absorption constante de 500 à 300nm ainsi que la présence d'un pic à 300 nm et d'un épaulement situé à 268 nm avec un léger décalage du bord d'absorption vers les grandes longueurs d'onde par rapport à celui du monocristal de KBr pur. Ce changement dans l'allure du spectre est dû à la présence des cristallites de ZnO..

L'apparition de l'épaulement dans ce spectre peut être interprétée par la relative large distribution de taille des cristallites de ZnO, car dans le cas idéal (taille monodispersée), la transition (1S-1S) se traduit dans le spectre par un pic très fin.

La zone de résonance apparaît comme un épaulement (superposition de pics correspondant aux différentes tailles) qui sera plus au moins marqué suivant la largeur de la

distribution de taille. L'allure du pic (bande) d'absorption est ainsi le reflet de la largeur de la distribution de taille.

Ces pics d'absorption sont probablement dus à la création d'excitons chez les cristallites de ZnO. La présence de ces deux bandes s'explique par la discontinuité des états énergétiques ; car la force d'oscillateur se concentre sur des transitions entre états électroniques discrets lorsque la taille des cristallites diminue.

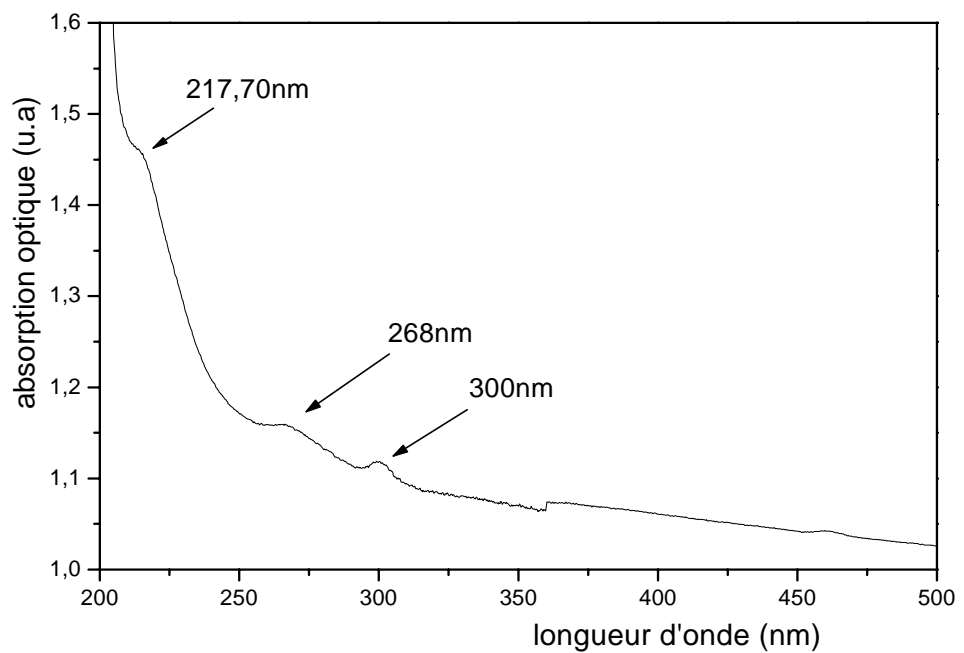


Fig. IV. 3 : Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de ZnO

Le gap optique de ces cristallites de ZnO, calculé à l'aide de la méthode de la seconde dérivée (Fig. IV. 4 a,b), est de 4.11 eV. Il y a donc un décalage ($\Delta E_g(\text{ZnO})$) de 0.71 eV vers les grandes énergies par rapport au gap de ZnO massif ($E_g = 3.40 \text{ eV}$) [31].

Le décalage vers les grandes énergies peut être dû à un confinement quantique induit par la très faible taille des cristallites

L'apparition des pics d'absorption et le décalage du bord d'absorption de notre échantillon nous renseignent sur l'incorporation effective des cristallites de ZnO dans la matrice cristalline de KBr.

C'est une deuxième preuve qui vient confirmer les résultats de la diffraction des rayons x concernant la présence des cristallites de ZnO dans la matrice cristalline de KBr.

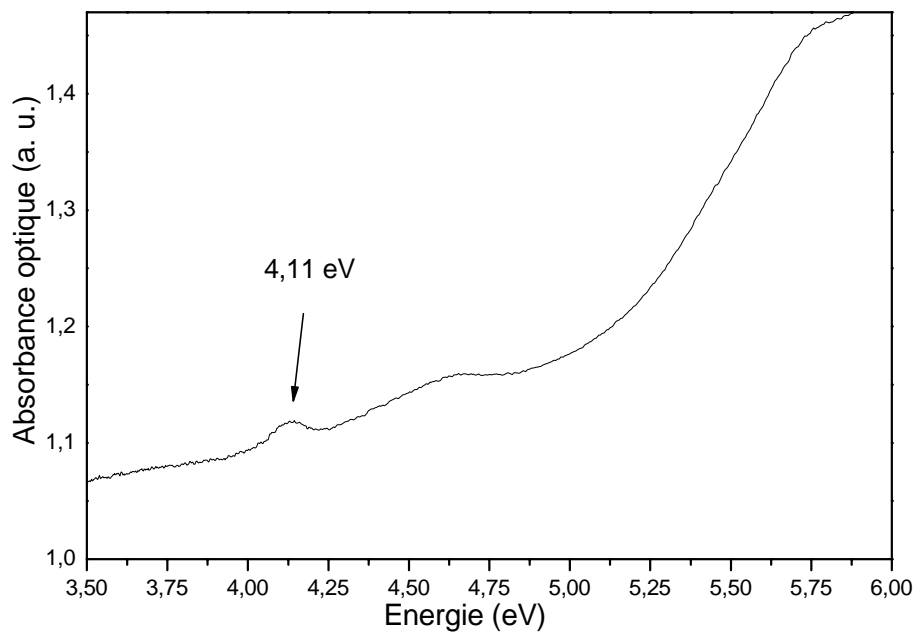


Fig. IV.4. a : Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de ZnO en fonction de l'énergie.

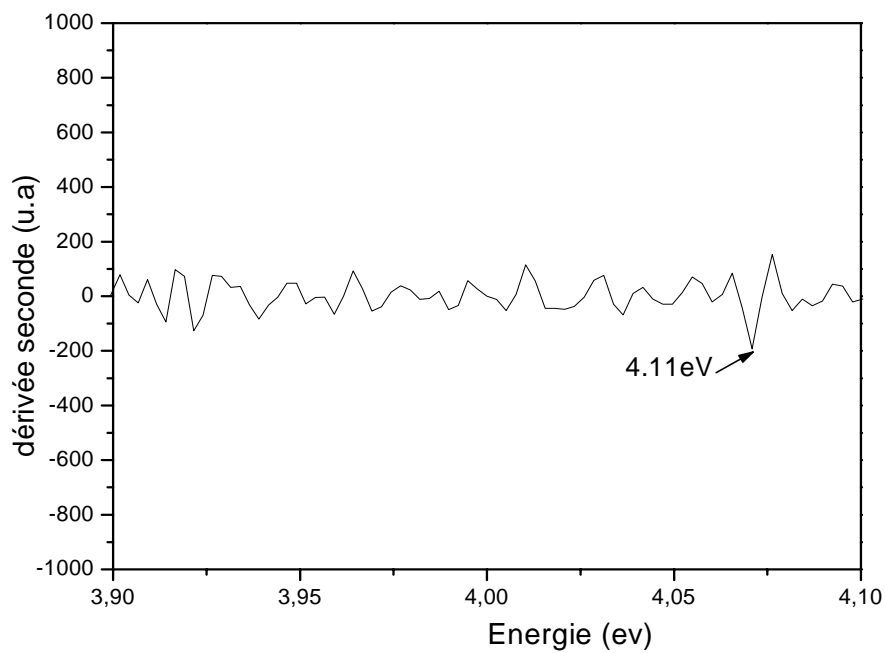


Fig.IV.4. b : Le gap optique des cristallites de ZnO déterminé par la méthode de la seconde dérivée .

IV -2 - 3 - Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de ZnSe

La figure. IV. 5 représente le spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de ZnSe. On constate la présence de deux pics dans ce spectre d'absorption.

Le premier d'intensité relativement faible à 300 nm et le second plus intense à 275.5 nm. Ces deux pics peuvent être produits par l'absorption excitonique à partir des sous bandes de valence par comparaison aux travaux de Sidang et son équipe [66].

La présence des deux pics est le résultat de la discontinuité des états électroniques lorsque la taille des cristallites diminue.

Dans ce cas, la force d'oscillateur se concentre sur des transitions entre états électroniques discrets au lieu d'être distribuée sur un continuum comme pour le cas du cristal massif.

Les pics et le décalage du bord d'absorption observés pour notre échantillon peuvent nous renseigner sur la présence des cristallites de ZnSe dans la matrice cristalline de KBr.

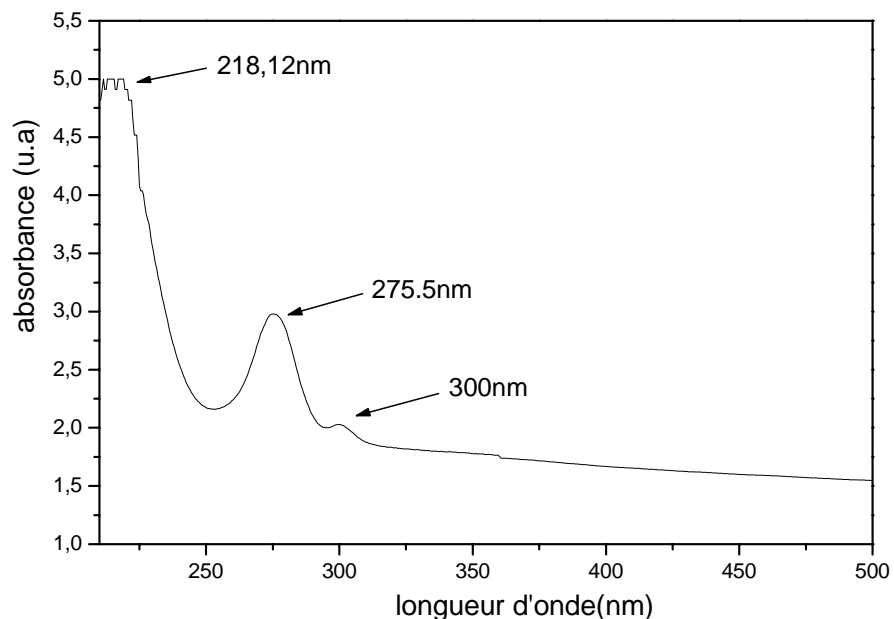


fig. IV.5 : Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de ZnSe.

La détermination du gap par la méthode de la seconde dérivée de l'absorption optique (Fig.IV.6.a, b) nous donne une valeur de 4.13 eV (Un décalage vers les faibles énergies par rapport au gap de la pastille de KBr pure et vers les grandes énergies par rapport au gap du cristal massif de ZnSe ($E_g=2.8$ eV) .

L'augmentation de la valeur du gap ($\Delta E_g(\text{ZnSe}) = 1.33 \text{ eV}$) s'explique par l'effet quantique induit par la très faible taille des cristallites de ZnSe.

Ces deux résultats viennent confirmer les résultats de diffraction des rayons X sur la présence de cristallites de très faible taille de ZnSe dans la matrice cristalline de KBr .

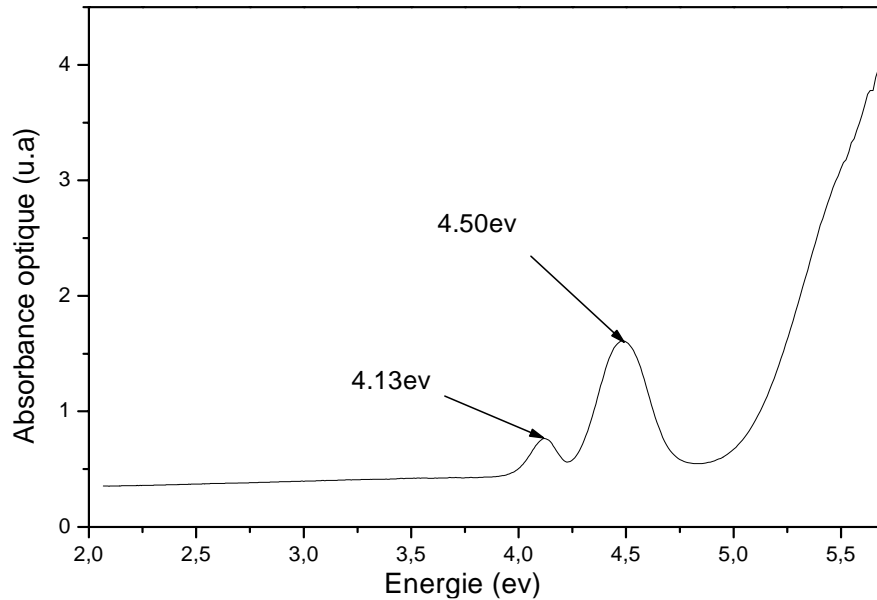


Fig.IV.6.a : Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de ZnSe en fonction de l'énergie.

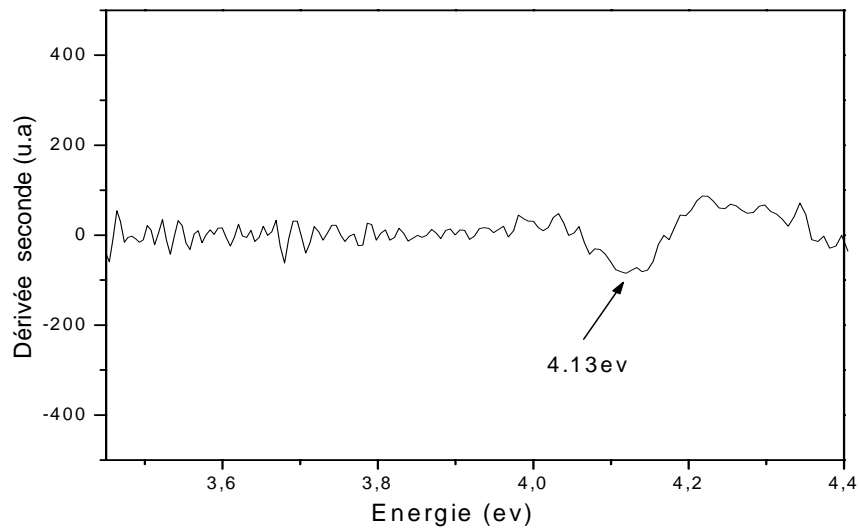


Fig.IV.6.b : Le gap optique des cristallites de ZnSe déterminé par la seconde dérivée de l'absorption.

IV -2 - 4 - Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de ZnS

Le spectre d'absorption d'une pastille monocristalline de KBr dans laquelle sont dispersées les cristallites de ZnS est présenté sur la figure IV.7.

On peut remarquer le décalage du bord d'absorption vers les grandes longueurs d'onde par rapport à celui de KBr ainsi que l'apparition de deux pics d'absorption situés à 300.5 nm et 271nm. Ces différences dans le spectre d'absorption de KBr dopé par rapport à celui du KBr pur nous informent sur la présence des cristallites de ZnS dans la matrice cristalline de KBr et confirment les résultats de la diffraction des rayons X.

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

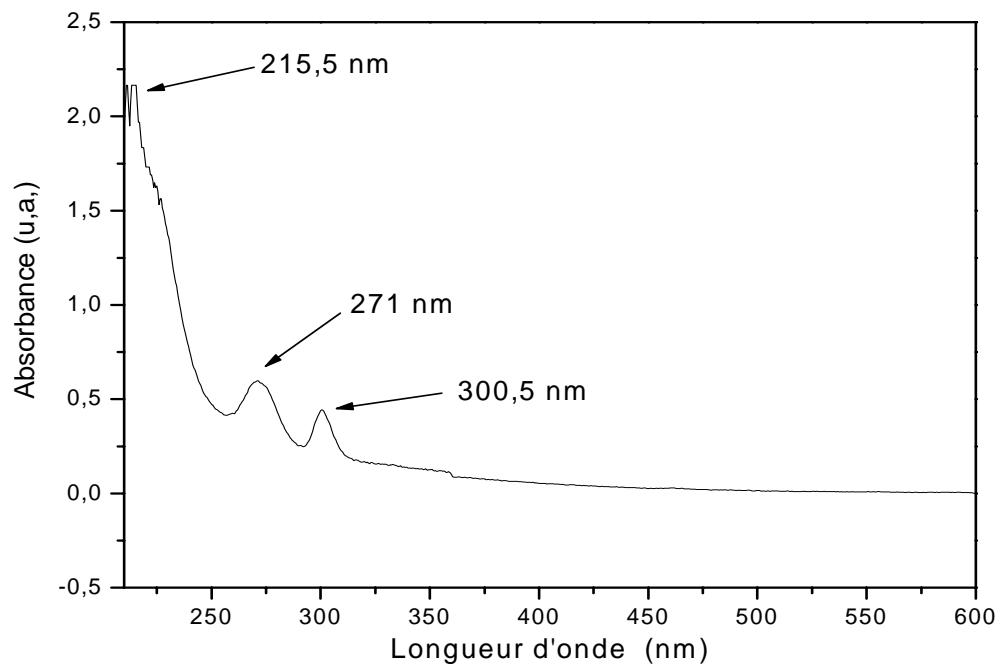


Fig.IV.7 : Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr dopé par les cristallites de ZnS.

La présence des deux pics à 300.5nm et 271nm est probablement due à l'absorption excitonique à partir des deux sous-bandes de valence, car d'après les travaux de Baranski et son équipe [46], les pics d'absorption situés dans le domaine UV sont dus à l'absorption excitonique.

La détermination du gap d'énergie par la méthode de la seconde dérivé (Fig.IV8 a, b) a donnée une valeur de 4.12 eV qui est supérieure à celle du cristal massif de ZnS ($E_g = 3.91$ eV). Cette augmentation de l'énergie du gap ($\Delta E_g(\text{ZnS}) = 0.21$ eV) est due à la très faible taille des cristallites qui a induit un phénomène de confinement quantique.

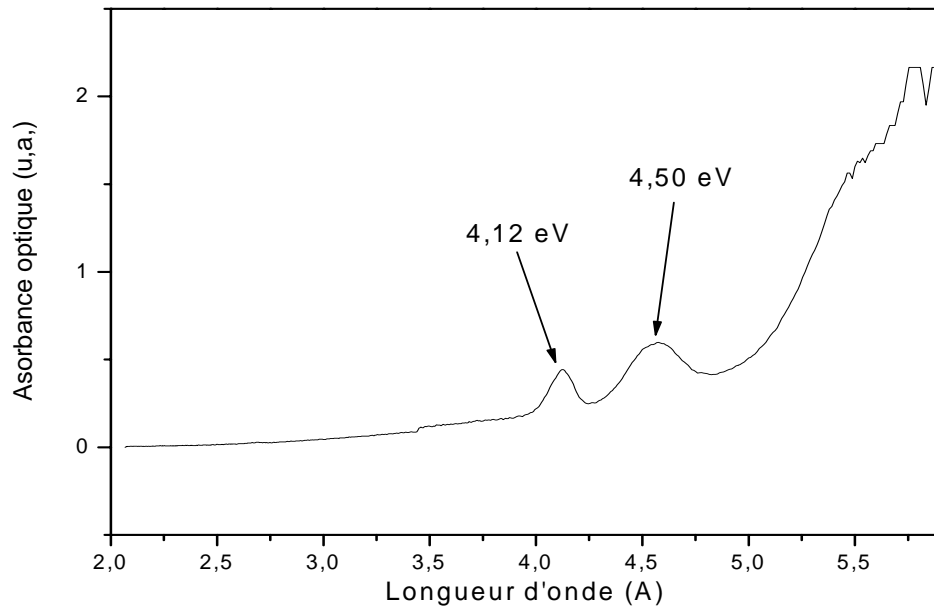


Fig.IV.8. a : spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de ZnS en fonction de l'énergie

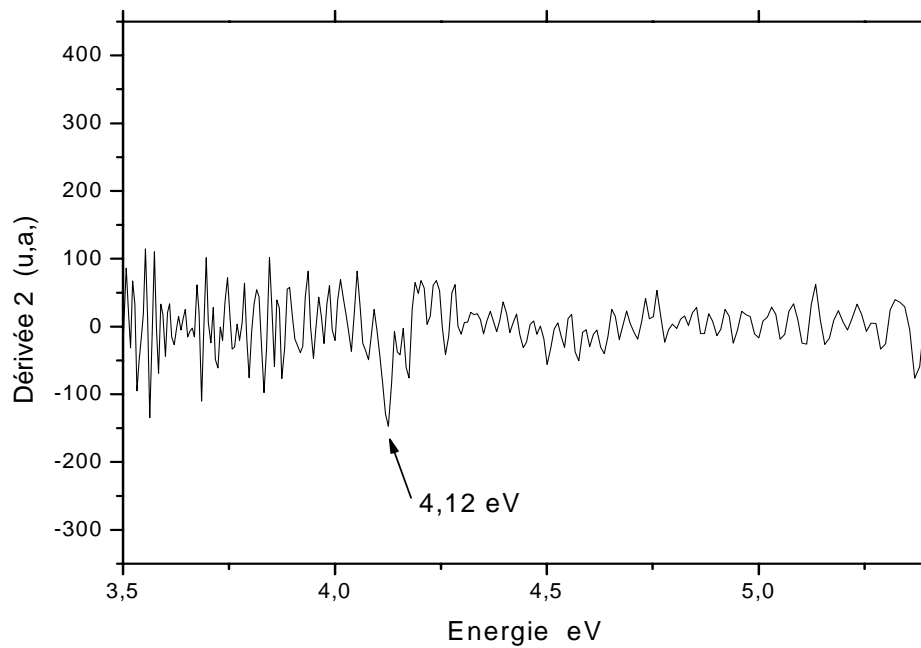


Fig.IV.8. b : Le gap optique des cristallites de ZnS déterminé par la méthode de la seconde dérivée .

Pour toutes les pastilles monocristallines de KBr dopées par les cristallites des semi-conducteurs (ZnO, ZnSe et ZnS), on peut remarquer sur les spectres la présence d'une certaine absorption située vers les très courtes longueurs d'onde Elle est située vers :

- 217.70 nm pour la pastille de KBr dopée par les cristallites de ZnO
- 218.12 nm pour la pastille de KBr dopée par les cristallites de ZnSe
- 215.51 nm pour la pastille de KBr dopée par les cristallites de ZnS

Cette absorption a déjà été observée par plusieurs chercheurs lors de l'étude des centres colorés dans les halogénures alcalins [67,68,69,70].

Elle a été attribuée aux défauts du type (O^{2-}) qui peuvent après capture d'un électron conduire à la formation des centres colorés du type (F^{2+})H et du type (F^{2+})AH en présence des cations Zn^{2+} .

Ces centres qui sont des lacunes associées à des anions O^{2-} et des cations Zn^{2+} ont été créés pendant le processus de croissance de la matrice cristalline de KBr.

Les légères différences observées pour cette absorption sont probablement dues à la différence des dimensions et potentiels électroniques des inions O^{2-} , Se^{2-} , S^{2-} ainsi qu'à l'interaction entre le champ cristallin de la matrice cristalline de KBr et le défaut lacunaire dû à chaque semi-conducteur.

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

IV - 3 - 1 - Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP pure

Le spectre d'absorption d'une pastille monocristalline de KDP pure (Fig.IV.9) montre seulement une légère augmentation de l'absorption vers les courtes longueurs d'onde ($E_g > 7.5$ eV).

Les défauts présents dans le monocristal sont responsables de cette absorption optique. Ces défauts peuvent être des sites vacants d'hydrogène ou bien de divers défauts de la structure cristalline. Ce même résultat a été déjà observé par N.Garces et al [71]

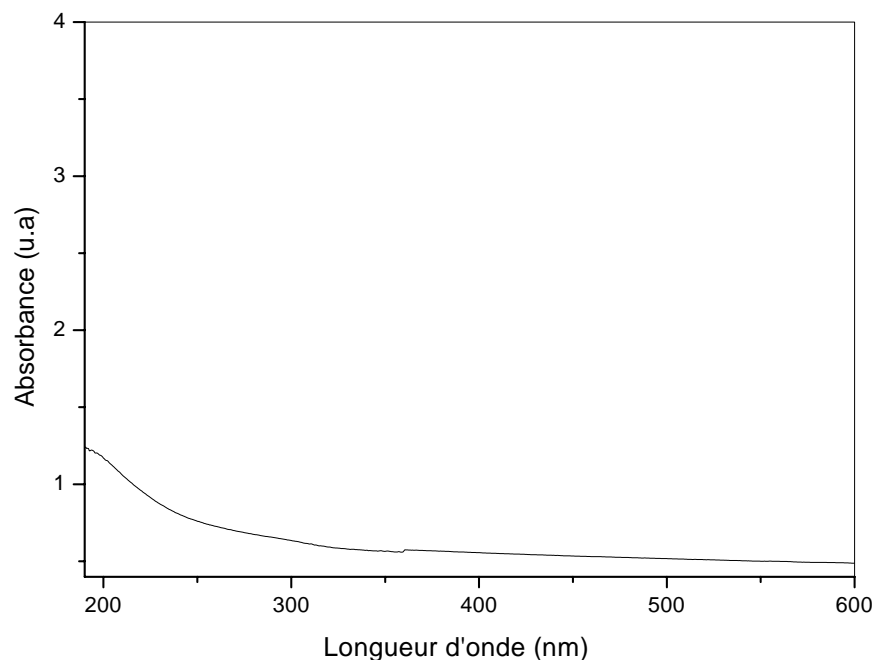


Fig. IV. 9 : Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP pure

IV -3 - 2 - Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de ZnO

Le spectre de la figure .IV.10 montre les bandes d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de ZnO. Ces bandes sont situées à 280.37 nm et 461.71 nm.

La largeur de la bande à 280.37 nm est sous forme d'un épaulement ce qui indique une certaine dispersion de taille des cristallites de dopage de ZnO.

L'apparition du bord d'absorption sur ce spectre témoigne de l'incorporation des cristallites de ZnO dans la matrice cristalline de KDP.

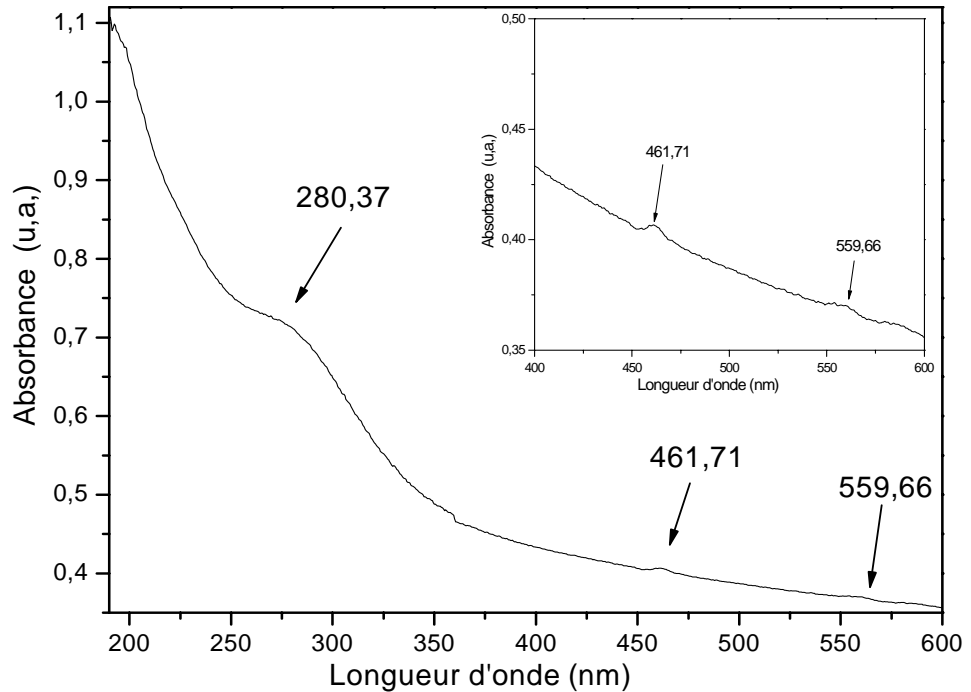


Fig.IV. 10 : Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP dopée par des cristallites de ZnO

Le gap des cristallites de ZnO dispersées dans la matrice cristalline de KDP déterminé par la méthode de la seconde dérivée (Fig.IV. 11. a ,b) est égal à 4.05 eV.

Il y a donc un décalage de $\Delta E_g(\text{ZnO}) = 0.65 \text{ eV}$ vers les grandes énergies qui est dû à un confinement quantique induit par la très faible taille des cristallites.

L'apparition des pics d'absorption et le décalage du bord d'absorption de notre échantillon nous renseignent sur l'incorporation effective des cristallites de ZnO dans la matrice cristalline de KDP.

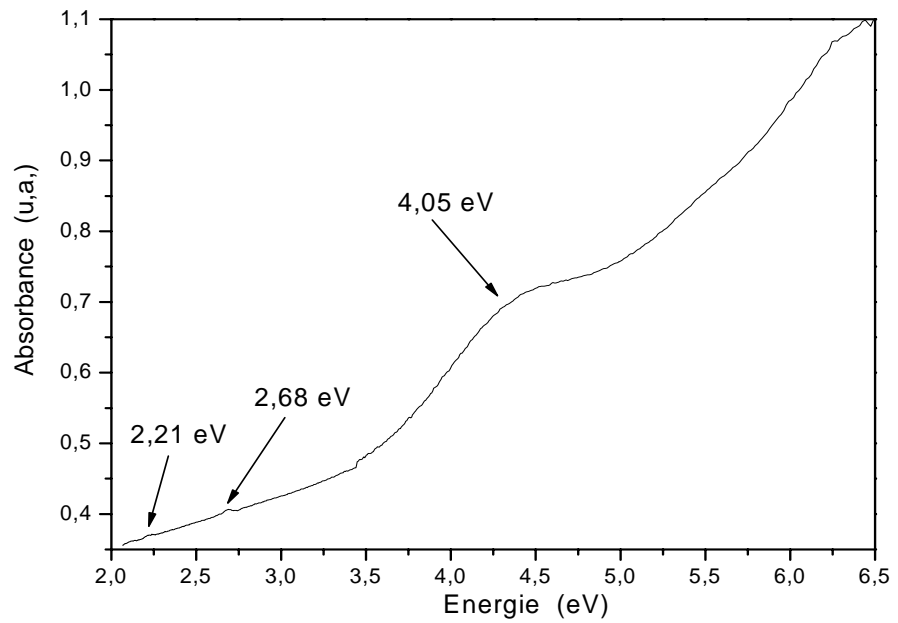


Fig. IV. 11 . a : Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de ZnO en fonction de l'énergie

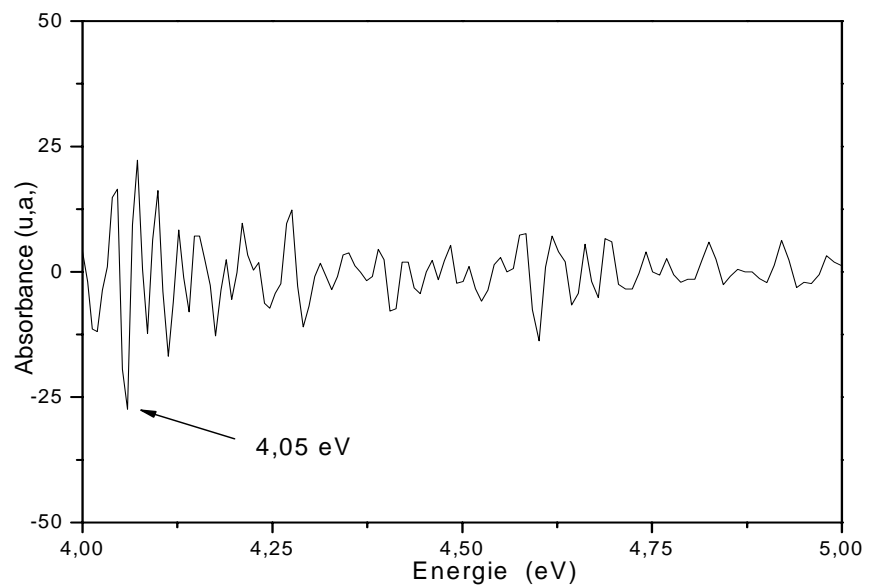


Fig. IV. 11 . b : Le gap optique des cristallites de ZnO déterminé par la méthode de la seconde dérivée .

IV -3 - 3 - Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de ZnSe

Le spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP dans laquelle sont dispersées les cristallites de ZnSe est donné sur la figure IV.12. On peut remarquer la présence du pic indicateur de l'impureté du KDP au voisinage de 282 nm et selon son intensité on peut déduire qu'il y a eu une incorporation des impuretés additionnées à la solution pendant la croissance et ce pic est d'autant plus intense lorsque la concentration des impuretés incorporées est plus élevée.

N.Y.Garces et son équipe ont aussi observé ce pic pour des échantillons de KDP dopés par des ions trivalents de Fe³⁺ [71]. Cette différence entre le spectre d'absorption optique des échantillons de KDP pur et dopé nous informe sur la présence des cristallites de ZnSe dans la matrice de KDP.

En plus il est connu d'après R. Yabov et son équipe. [72] que les cristaux de la famille de KDP présentent cette bande à cause des transitions radiatives des centres colorés dans les lacunes d'hydrogène. Les lacunes d'hydrogène sont causées par le phénomène de la compensation de la charge électrique additionnée suite à l'incorporation des impuretés pendant le processus de croissance cristalline.

Dieguez et son équipe. [73] ainsi que Pritula et Velikhov [74] ont aussi observé la bande d'absorption située à 270 nm et ils ont attribué cette bande au dopage de KDP par les ions du Fe.

Si on compare les spectres d'absorption optique des pastilles de la face pyramidale parallèle au plan (101) avec les spectres des pastilles de la face prismatique parallèle au plan (100) (Fig. IV.13) on constate que le pic de 282 nm est plus intense dans le premier cas ce qui permet de dire que les cristallites de ZnSe s'incorporent plus facilement dans la face pyramidale.

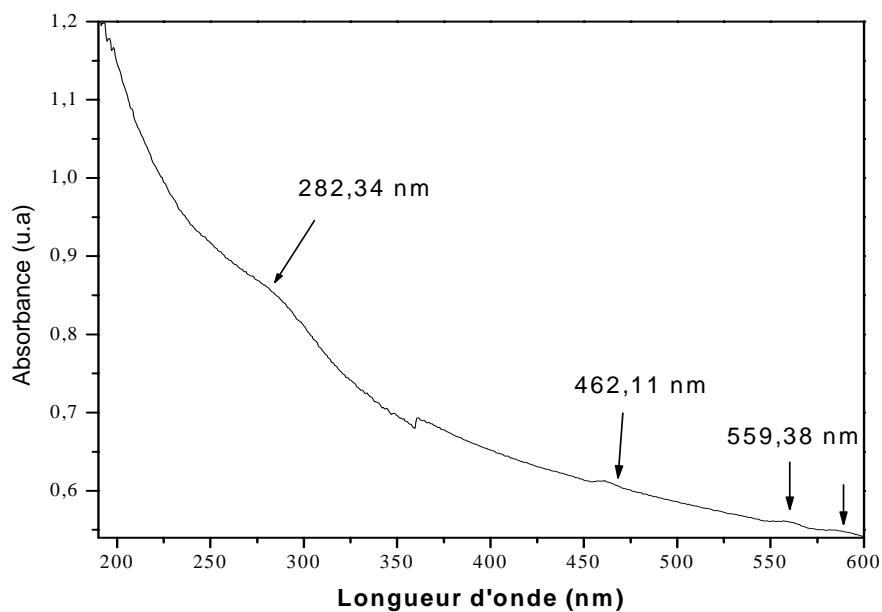


Fig.IV.12 : Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de ZnSe (face // (101) de KDP)

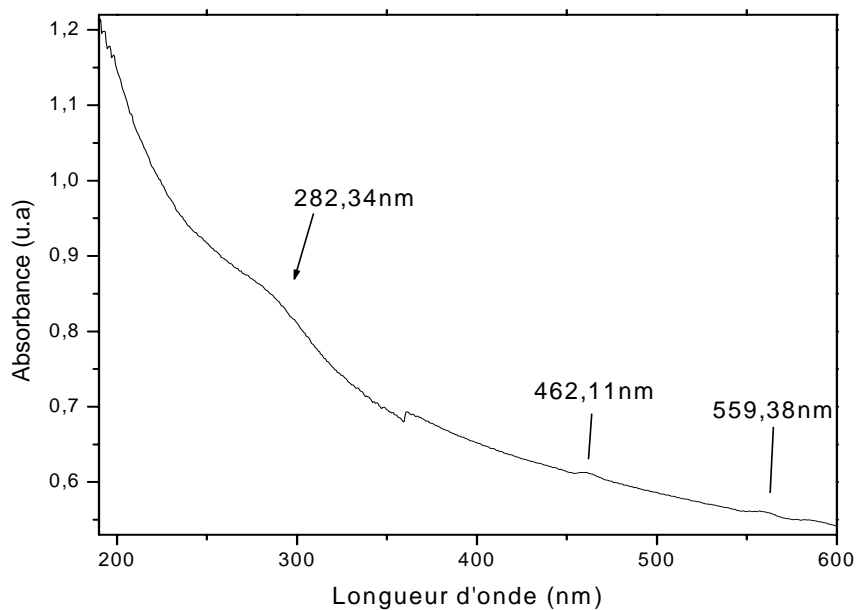


Fig.IV.13 : Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de ZnSe (face // (001) de KDP)

La détermination du gap d'énergie par la méthode de la seconde dérivé (Fig.IV 14 a, b) a donnée une valeur de 3.45 eV qui est supérieure à celle du cristal massif de ZnSe ($E_g =$

2.80 eV). Cette augmentation de l'énergie du gap ($\Delta E_g(\text{ZnSe}) = 0.65 \text{ eV}$) est due à la très faible taille des cristallites qui a induit un phénomène de confinement quantique.

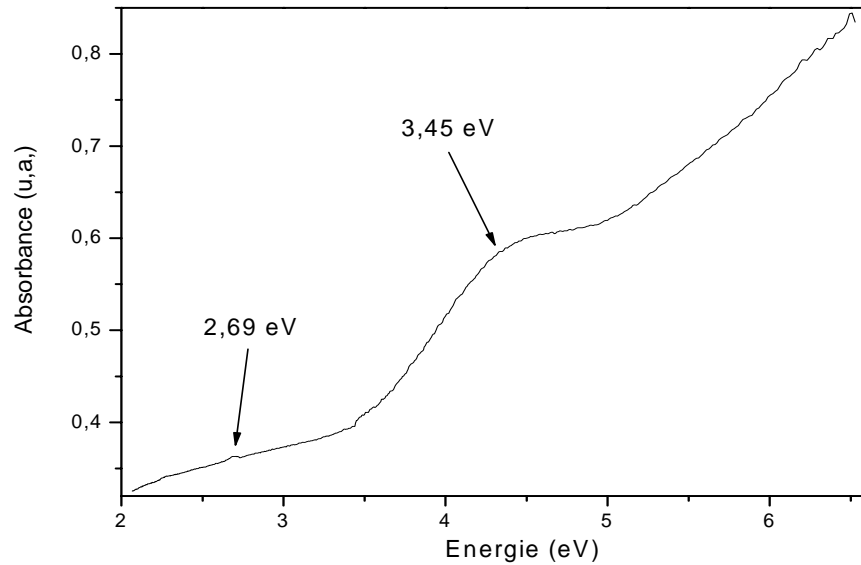


Fig.IV.14. a : Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de ZnSe (face // (001) de KDP) en fonction de l'énergie.

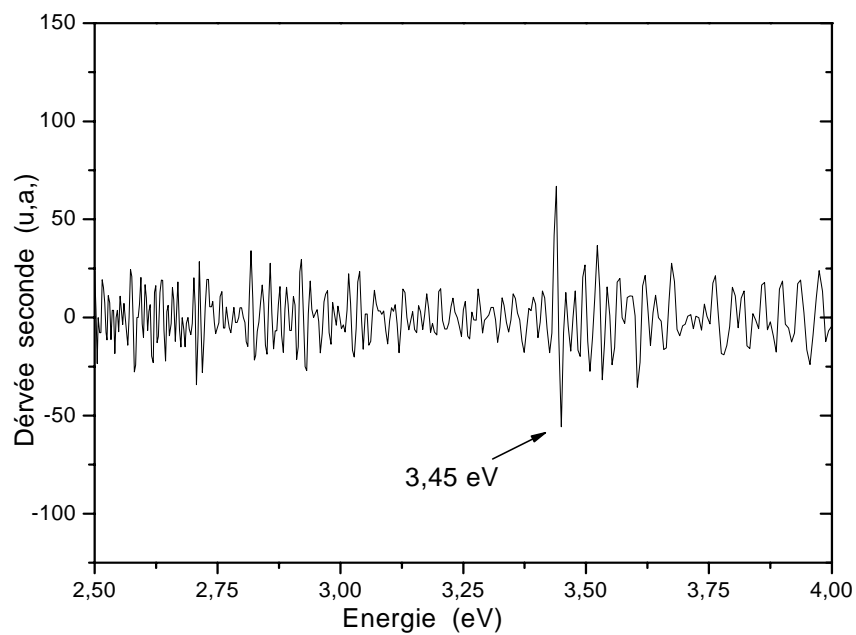


Fig.IV.14 .b : Le gap optique des cristallites de ZnSe déterminé par la méthode de la seconde dérivée .

IV -3 - 4 - Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de ZnS

Le spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de ZnS est donné par la figure IV. 15 . On observe la présence de deux bandes d'absorption de faible intensité situées à 463.16 nm et 544.80 nm ainsi que l'apparition d'un bord d'absorption avec un épaulement à 274.28 nm .

Le bord d'absorption dû aux cristallites de dopage correspond à un gap de 4.01 eV (fig. IV. 16 . b) , décalé vers les hautes énergies par rapport à celui du cristal massif de ZnS (3.91 eV) .

L'épaulement observé est dû à la distribution de taille des cristallites de dopage .

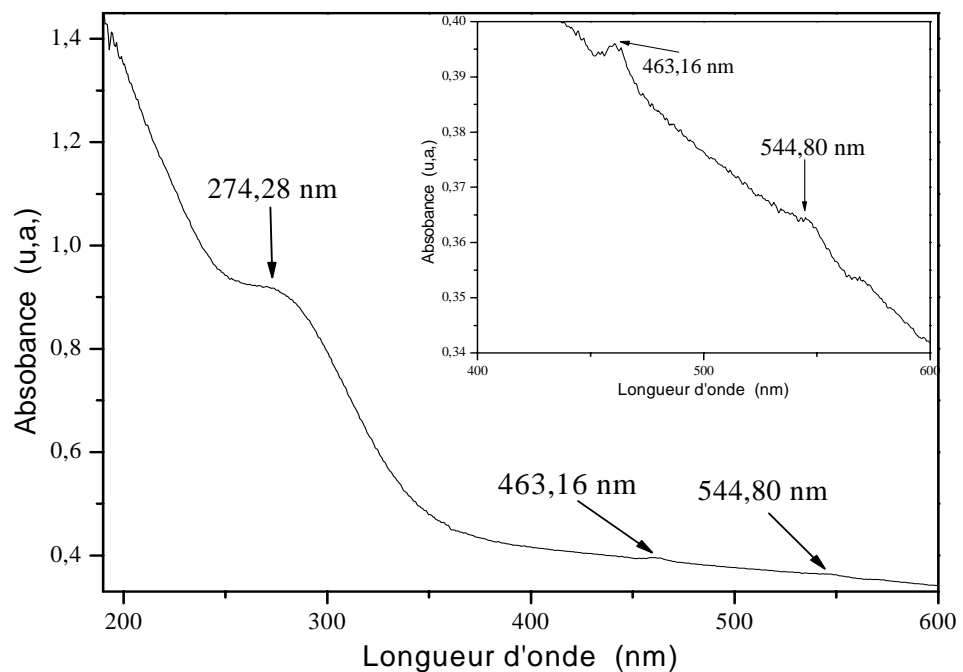


Fig.IV.15 : Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP dopé par les cristallites de ZnS.

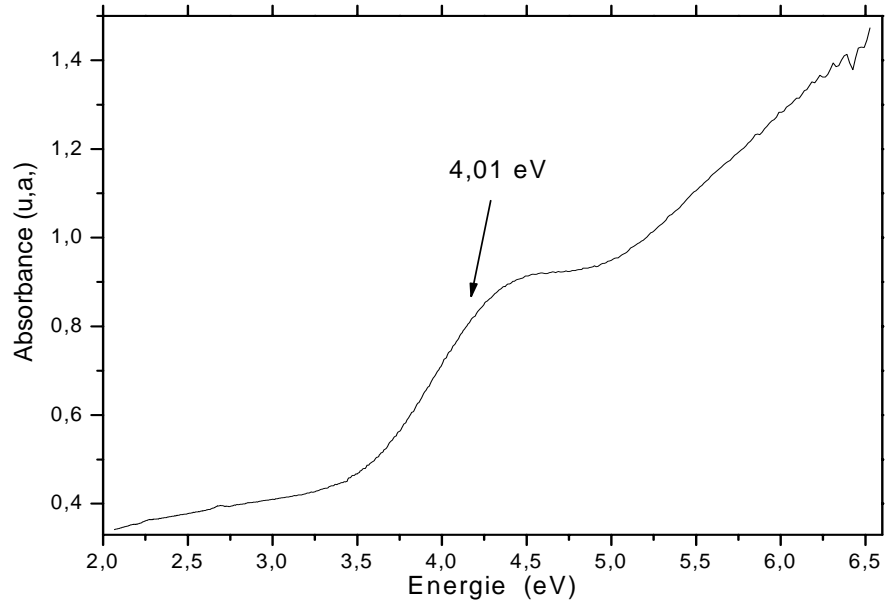


Fig.IV.16 . a : spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de ZnS en fonction de l'énergie.

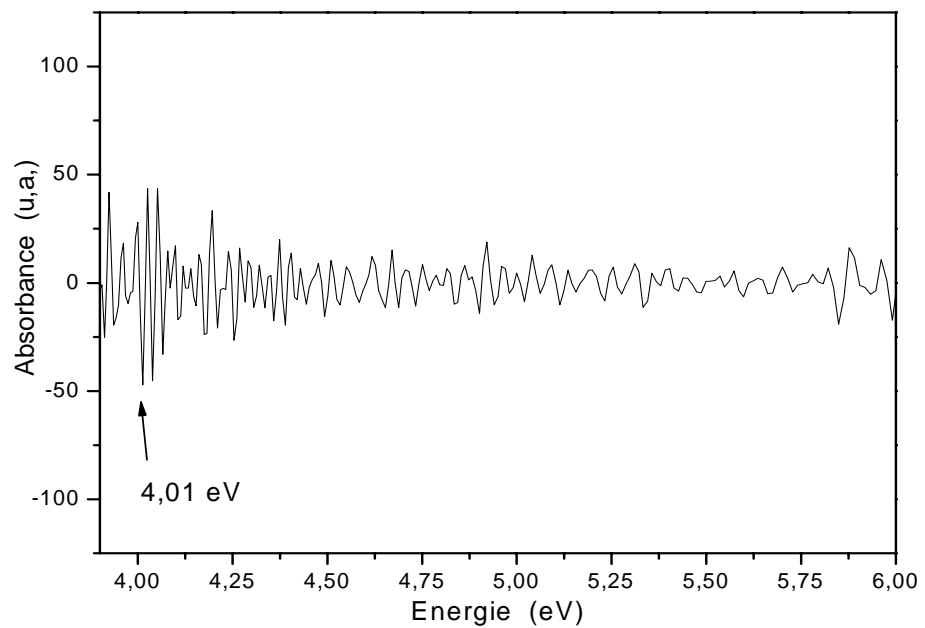


Fig.IV.16 . b : Le gap optique des cristallites de ZnS déterminé par la méthode de la seconde dérivée .

IV - 4 - ESTIMATION DE LA TAILLE DES CRISTALLITES DE DOPAGE DANS LES MATRICES CRISTALLINES DE KBr ET DE KDP

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

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.8e^2}{\epsilon R}$$

qui est déduite en utilisant les données des travaux de Dijken et son équipe.[75] on aura :

IV - 4 - 1 - Cas des cristallites de ZnO

la relation s'écrit :

$$E_x = 3.40 + \frac{2.10}{R^2} - \frac{0.297}{R}$$

❖ Dans la matrice KBr

La première transition est à 300 nm ($E_x = 4.11$ eV). En remplaçant E_x par cette valeur, on trouve un rayon de 1.5 nm pour les nanocristaux de ZnO.

❖ Dans la matrice KDP

La première transition est à 280.37 nm ($E_x = 4.05$ eV). En remplaçant E_x par cette valeur, on trouve un rayon de 1.58 nm pour les nanocristaux de ZnO.

❖ Remarque

Le rayon de Bohr étant de 1.3 nm, les nanocristaux de ZnO dans les matrices cristallines de KBr et de KDP se trouvent dans un état de confinement intermédiaire.

Le calcul de la distribution de taille de nos échantillons à partir du spectre d'absorption optique en utilisant la relation précédente a donné une dispersion des tailles moyennes des cristallites de 26%.

IV - 4 - 2- Cas des cristallites de ZnSe

la relation s'écrit :

$$E_x = 2.80 + \frac{5.23}{R^2} - \frac{0.411}{R}$$

❖ Dans la matrice KBr

La première transition est à 300.24 nm ($E_x = 4.13$ eV). En remplaçant E_x par cette valeur, on trouve un rayon de 1.83 nm pour les nanocristaux de ZnSe.

❖ Dans la matrice KDP

La première transition est à 282.34 nm ($E_x = 3.45$ eV). En remplaçant E_x par cette

valeur, on trouve un rayon de 2.45 nm pour les nanocristaux de ZnSe.

❖ Remarque

Le rayon de Bohr étant de 3.8 nm, les nanocristaux de ZnO dans les matrices cristallines de KBr et de KDP se trouvent dans un état de confinement intermédiaire. En calculant la distribution de taille des échantillons à partir du spectre d'absorption optique on trouve environ 16% ce qui est relativement bon en comparaison avec les travaux de [76].

Ce résultat était prévisible à partir du spectre d'absorption, car pour ce régime la première transition est moins intense que les autres transitions[77].

IV - 4 - 3- Cas des cristallites de ZnS

la relation s'écrit :

$$E_x = 3.91 + \frac{0.88}{R^2} - \frac{0.101}{R}$$

❖ Dans la matrice KBr

La première transition est à 300.5 nm ($E_x = 4.12$ eV). En remplaçant E_x par cette valeur, on trouve un rayon de 1.82 nm pour les nanocristaux de ZnS.

❖ Dans la matrice KDP

La première transition est à 274.34 nm ($E_x = 4.01$ eV). En remplaçant E_x par cette valeur, on trouve un rayon de 2.50 nm pour les nanocristaux de ZnS.

❖ Remarque

Le rayon de Bohr étant de 2.2 nm, les nanocristaux de ZnS dans les matrices cristallines de KBr et de KDP se trouvent dans un état de confinement intermédiaire. Le calcul de la distribution de taille des échantillons à partir du spectre d'absorption optique en utilisant la relation précédente, donne une dispersion des tailles moyennes des cristallites de 18% qui est comparable aux travaux[78].

IV - 5 -EFFET DU RECUIT THERMIQUE SUR L'ABSORPTION OPTIQUE DES NANOCRISTALLITES DE ZNO , ZNSE ET ZNS DISPENSES DANS LA MATRICE CRISTALLINE DE KBR

L'effet du traitement thermique sur les matériaux est très varié et peut mener selon la durée et la température du recuit soit à l'amélioration de la propriété recherchée soit à l'obstruction.

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

Trois pastilles monocristallines de KBr dopées chacune par les nanocristallites de ZnO , ZnSe ou de ZnS ont subi des cycles de recuit successifs à 600°C d'une durée de 4 heures chacun.

Sur chacune des figures IV. 17 , IV. 18 et IV. 19 sont rassemblés les spectres d'absorption obtenus après chaque recuit et pour chaque pastille.

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

Cette constatation permet de déduire que la taille des cristallites des semi-conducteurs de dopage augmente puis diminue puis augmente à nouveau.

C'est à dire la taille des cristallites augmente jusqu'à un seuil limite puis se produit éclatement et fragmentation des cristallites sous l'effet du recuit et des contraintes du réseau cristallin de la matrice hôte. Ainsi on peut contrôler la taille des cristallites à l'intérieur de la matrice par un choix adéquat de la température et de la durée du recuit.

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

Voiles et son équipe [79] ont suivi l'évolution des cristallites de ZnS avec l'observation par METHR en fonction de la température et la durée du recuit et Ils ont aussi constater l'augmentation de la taille des cristallites jusqu'à une certaine limite puis éclatement des cristallites. Ces travaux confirment bien nos résultats.

En faisant une investigation plus approfondie par des recuits bien étudiés on peut déterminer l'écart maximal entre les positions extrêmes du bord d'absorption et calculer les rayons des cristallites qui leur correspondent et par conséquent on peut déterminer la dispersion de taille maximale permise des nanocristallites des semi-conducteurs de dopage dans les matrices cristallines hôtes.

Par exemple, pour la matrice cristalline de KBr dopée par les nanocristallites de ZnSe le gap des cristallites avant recuit est de 4.13 eV (fig. IV. 6. b) mais après recuit pendant 16h il devient égal à 3.85eV (fig. IV. 20) soit un décalage de 0.27eV .

En terme de taille des cristallites cela correspond à un élargissement de 0.21 nm .

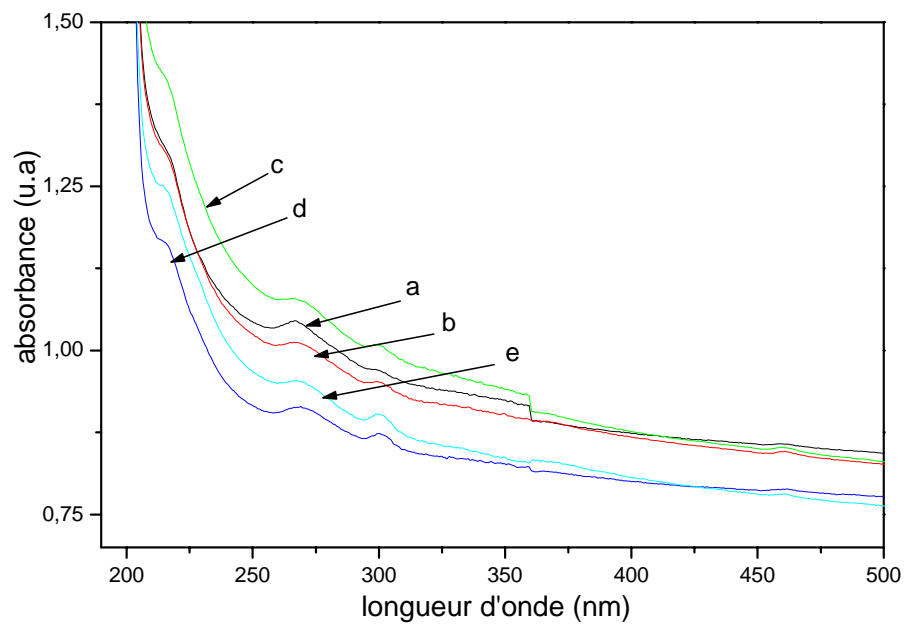


fig. IV.17 : Evolution de l'absorption optique des cristallites de ZnO en fonction de la durée du recuit.à 600°C

- a) échantillon sans recuit
- b) recuit pendant 4 heures
- c) recuit pendant 8 heures
- d) recuit pendant 12 heures
- e) recuit pendant 16 heures

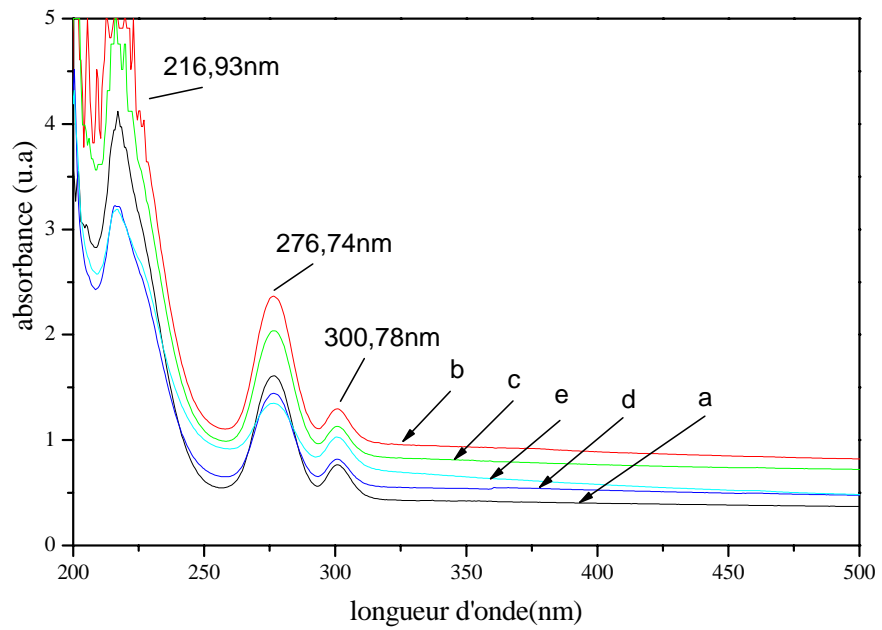


fig. IV.18 : Evolution de l'absorption optique des cristallites de ZnSe en fonction de la durée du recuit à 600°C

- a) échantillon sans recuit
- b) recuit pendant 4 heures
- c) recuit pendant 8 heures
- d) recuit pendant 12 heures
- e) recuit pendant 16 heures

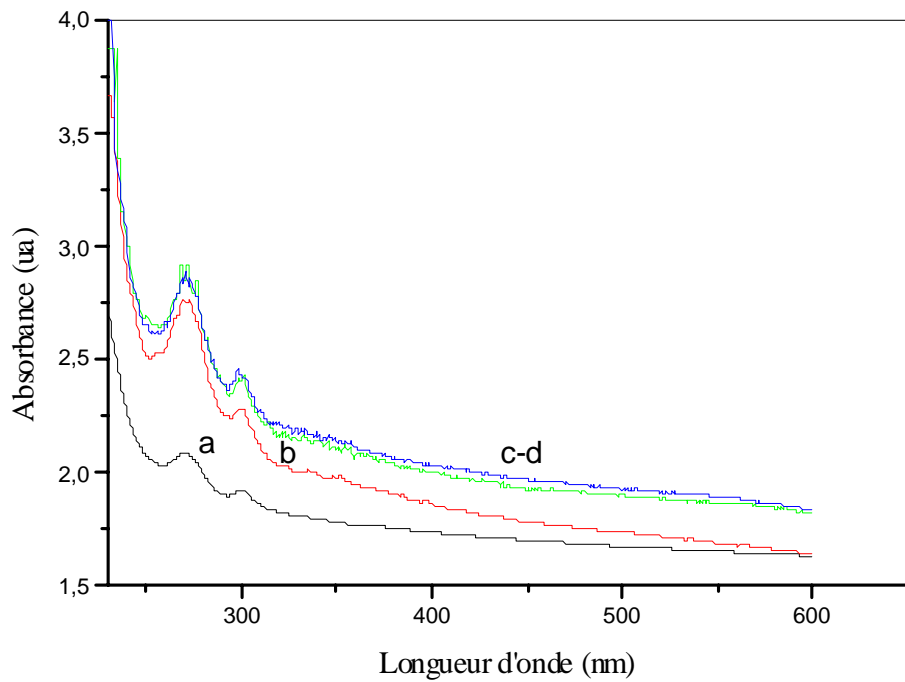


fig.IV.19 : Evolution de l'absorption optique des cristallites de ZnS en fonction de la durée du recuit à 600°C

- a) échantillon sans recuit
- b) recuit pendant 4 heures
- c) recuit pendant 8 heures
- d) recuit pendant 12 heures

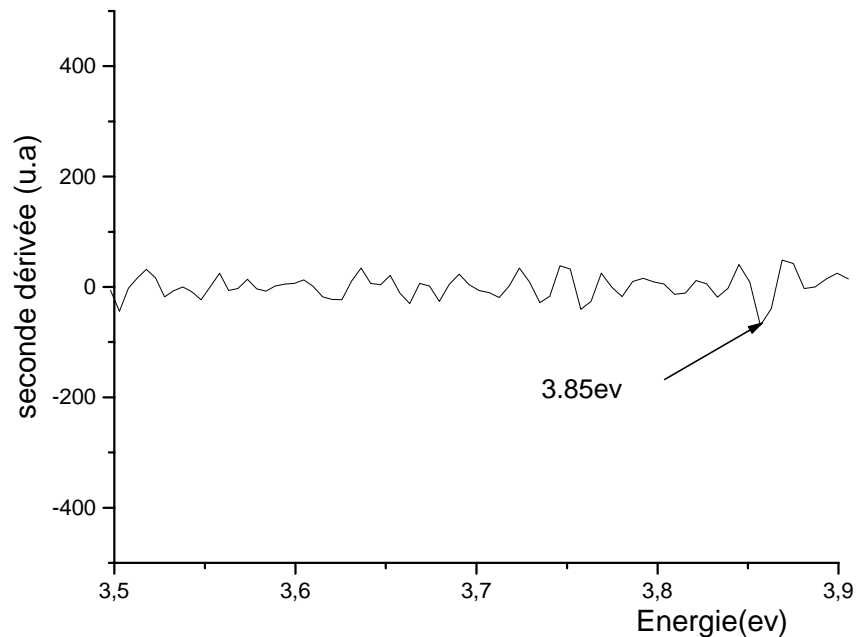


fig. IV. 20 : Evolution de l'absorption optique des cristallites de ZnSe dispersés dans la matrice cristalline de KBr après recuit à 600°C pendant 16 heures

IV - 6 - SPECTRE D'ABSORPTION OPTIQUE POUR DIFFERENTES PLAGES DE LA SURFACE D'UNE PASTILLE MONOCRYSTALLINE DE KBR DOPEE PAR LES NANOCRYSTALLITES ZnS

On observe dans le spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les nanocristallites de ZnS (Fig IV. 21) que l'intensité des raies excitoniques situées à 300.19 nm et 271.25 nm augmente au fur et à mesure que la plage se rapproche du centre de la pastille .

Cela peut être expliqué par le fait que: Lors de la croissance les molécules (cristallites) de ZnS jouent le rôle des impuretés et vont s'agglomérer beaucoup plus suivant l'axe central du cristal (région plus chaude donc plus dilatée).

Donc la concentration des nanocristallites est plus importante à l'intérieur du monocristal de KBr que sur les parois externes de celui ci .

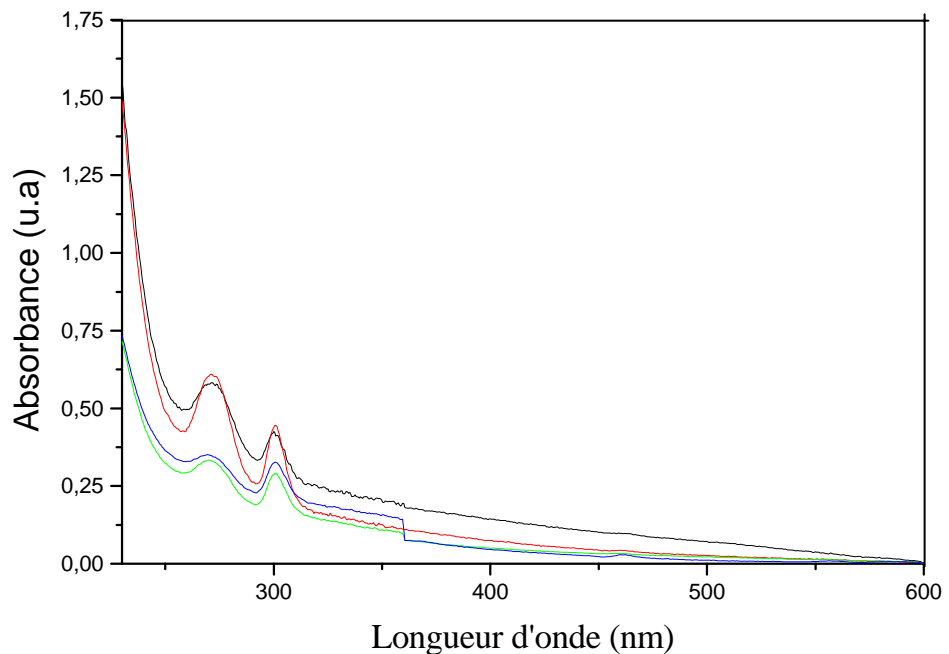


Fig. IV. 21 : Spectres d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr dopée par ZnS pour différentes plages de la surface de la pastille.

- Contours de la pastille (Traits vert et bleu).
- Centre de la pastille (Traits rouge et noir) .

REMARQUE

En ce qui concerne les bandes d'absorption situées vers les très courtes longueurs d'onde et attribuées à l'absorption par les centres colorés dus aux défauts (O_2^- -- [], Se_2^- -- [] ou S_2^- -- []), ces dernières ne sont pas atténuées sous l'effet du recuit qui généralement conduit à une annihilation des centres colorés. Car lors du recuit thermique les lacunes peuvent migrer vers l'extérieur du cristal et permettre une réorganisation du réseau cristallin avec un minimum de défauts.

Donc pour nos échantillons on peut émettre l'hypothèse selon laquelle l'incorporation des nanocristallites des semi-conducteurs de dopage dans la matrice cristalline de KBr a favorisé le maintien et la stabilité des défauts (centres colorés) dans cette matrice cristalline.

C'est donc une manière de produire des défauts stables et en concentration assez élevée.

Cette hypothèse nécessite confirmation par des travaux complémentaires.

IV - 7 - CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUE RAMAN

IV - 7 - 1 - Spectre de diffusion Raman d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de ZnS

Afin de voir la réponse des échantillons élaborés à une excitation optique nous avons enregistré les spectres de la diffusion Raman pour les matrices cristallines de KBr et de KDP dopées par les cristallites du semi-conducteur ZnS . La longueur d'onde du rayonnement laser utilisé est 638 nm avec une puissance de 20 mwatt.

Les spectres Raman de la pastille monocristalline de KBr pure et dopée par les cristallites de ZnS sont donnés par les figures IV. 22 a, b et IV. 23 .

Les nombres d'onde des raies Raman observées sur le spectre sont rapportés dans le tableau IV. 1 avec ceux des raies Raman rapportés dans la littérature [79,80] pour les monocristaux massifs de ZnS .

En plus des raies relativement intenses situées à 61.166 , 93.520 , 181.953, 202.781 cm^{-1} et qui correspondent à la matrice cristalline de KBr [65] on peut observer sur le spectre des raies de faible intensité correspondant certainement aux nanocristaux du semi-conducteur de dopage ZnS .

Ces raies additives situées à 109.082, 124.608, 137.887, 299.447, 324.191, 386.158, 545.650 cm^{-1} ne correspondent pas à celles observées chez le cristal massif de ZnS .

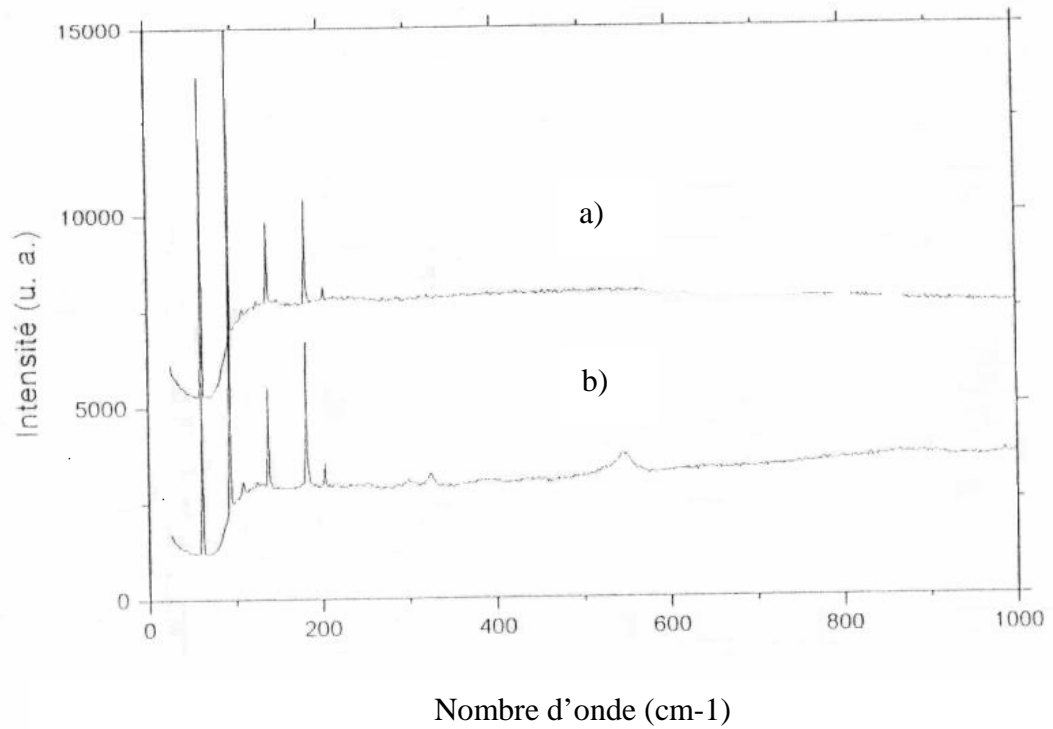


Fig . IV. 22 : Spectre de diffusion Raman d'une pastille monocristalline de KBr
 a) pastille pure
 b) pastille dopée par les cristallites de ZnS

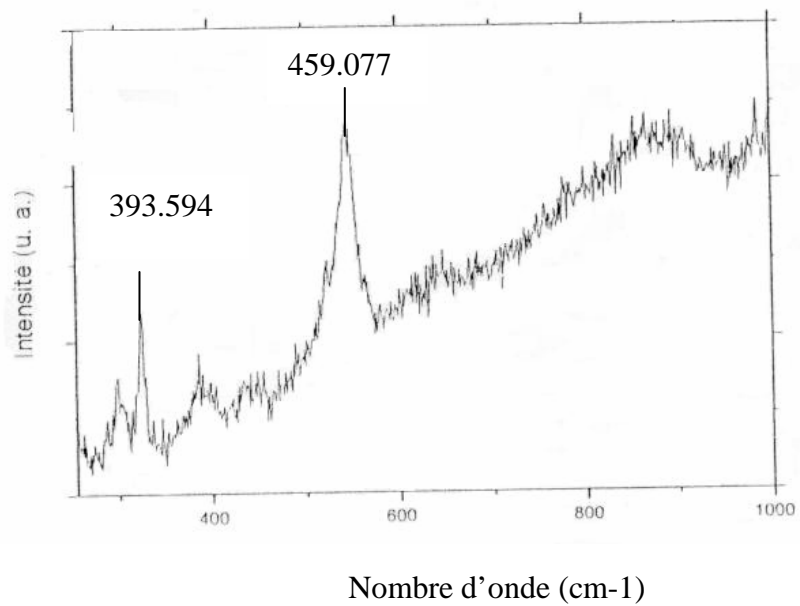


Fig . IV. 23 : Spectre de diffusion Raman d'une pastille monocristalline de KBr
 dopée par les cristallites de ZnS
 Domaine spectrale (250 –1000 cm^{-1})

Tab. IV. 1 : Les raies Raman observées pour les monocristaux de ZnS et pour les nanocristaux de ZnS dispersés dans la matrice cristalline de KBr.

Monocristaux de ZnS T= 298K			Nanocristaux de ZnS dans le KBr Radiation incidente $\lambda= 638$ nm
Modes permis	Raies observées(cm^{-1})	Références	Raies observées (cm^{-1})
E ₂	55	[80]	<u>61.166</u>
	72	[81]	<u>93.520</u>
E ₂	286	[81]	109.082
	724	[80]	124.608
			137.887
A ₁ (TO)	273	[80]	<u>181.953</u>
	274	[80]	<u>202.781</u>
E ₁ (TO)			299.447
	273	[81]	324.191
	274	[80]	386.158
A ₁ (LO)	351	[81]	545.650
	352	[80]	
E ₁ (LO)	351	[81]	
	352	[80]	

IV - 7 - 2 -Spectre de diffusion Raman d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de ZnS

La figure. IV. 24 présente les spectres de diffusion Raman de deux pastilles monocristallines de KDP pure (spectre a) et dopée (spectre b). Ces spectres ont été enregistrés seulement dans la gamme 19300 - 20500 cm^{-1} . On peut observer sur les deux spectres des pics ayant des nombres d'onde identiques (19577 , 19945 , 20136 , 20340 cm^{-1} . Ces pics correspondent certainement à la matrice commune KDP.

Mais sur le spectre (b) on peut observer deux pics additifs situés à 20 024 et 20 103 cm^{-1} ; il a été attribué aux cristallites ZnS de dopage .

Cette constatation vient confirmer les résultats de la diffraction des rayons X et de la caractérisation par l'absorption optique sur l'incorporation des cristallites de dopage dans les matrices hôtes.

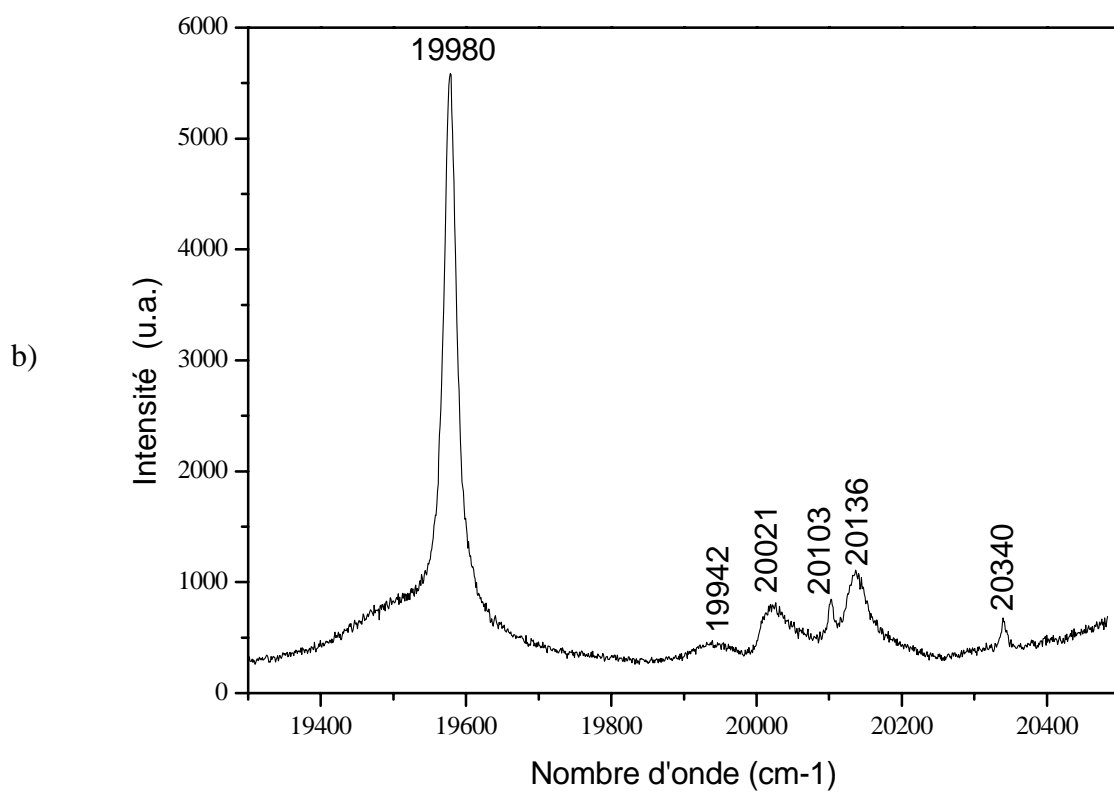
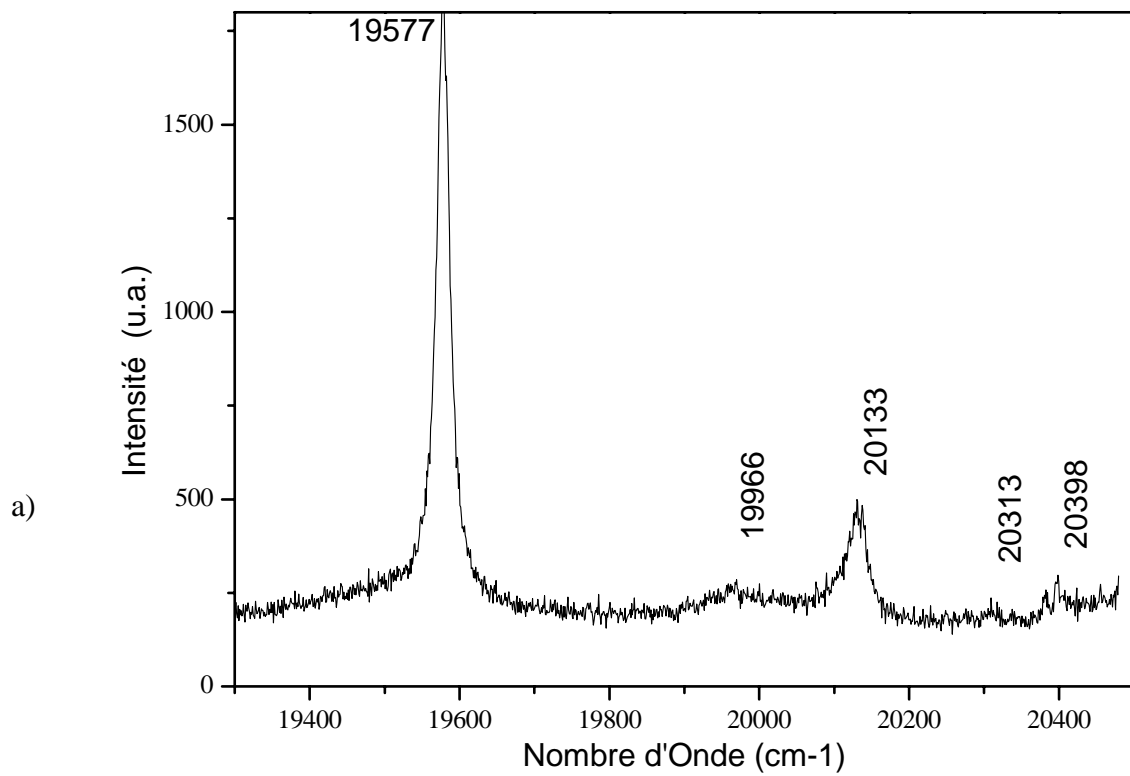


Fig . IV. 24 : Spectre de diffusion Raman d'une pastille monocristalline de KDP
 a) pastille pure
 b) pastille dopée par les cristallite de ZnS

La diffusion Raman dans les nanocristaux peut être très différente de celle des cristaux massifs. La fréquence et l'intensité des nouvelles raies sont imprévisibles et dépendent dans notre cas non seulement de la faible taille des cristallites mais aussi des contraintes du champ cristallin de la matrice dans laquelle elles sont dispersées.

Le mode de diffusion surfacique est différent du mode de diffusion volumique. Quand le rapport surface / volume devient très grand, la contribution à un signal Raman par la diffusion de surface devient plus importante que celle due à la diffusion de volume. Ce phénomène explique l'apparition des nouvelles raies Raman pour nos échantillons.

IV - 8 - CARACTERISATION PAR LA PHOTOLUMINESCENCE

IV - 8 - 1 : Spectre de photoluminescence d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de ZnO

La photoluminescence linéaire est excitée par un laser continu à argon dont la longueur d'onde est de 357nm et la puissance est de 60mW. Le faisceau laser est réfléchi par un miroir semi-réfléchissant avant d'arriver sur l'échantillon (fig.IV.25). Le signal diffusé est recueilli parallèlement au plan de l'échantillon ; puis il est dispersé par un monochromateur et détecté par un photomultiplicateur. Après il est mis en forme par un analyseur et en suite il est enregistré. L'échantillon est porté aux basses températures dans un cryostat à flux d'hélium, dont la gamme des températures s'étale de 5 à 300°K.

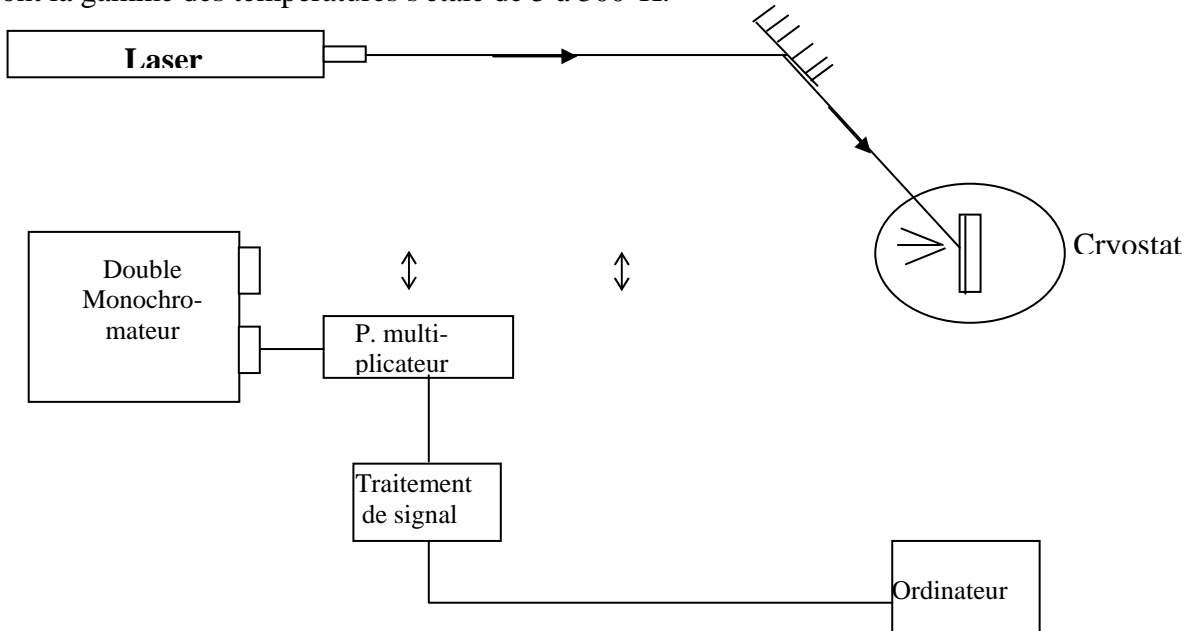


Fig. IV. 25 : Dispositif expérimental de la photoluminescence

Le spectre de photoluminescence à 10°K d'une pastille monocristalline de KBr dopée avec des cristallites de ZnO est représenté sur la figure IV. 26.

On constate la présence des raies d'émission situées au voisinage du gap du semi-conducteur massif (3.91 eV) . Une bande relativement intense (BE) située à 3.3637eV ; Harada et son équipe [82] ont observé cette raie pour des cristallites de ZnO de 20nm dispersées dans du KBr en couches minces. Ils ont attribué cette dernière à la transition radiative des excitons liés à la surface des cristallites. Ainsi, les porteurs piégés dans des sites en surface lors de l'excitation ont une large contribution à la luminescence [83]. La nature de ces pièges peut être propre au nanocrystal lui-même comme les lacunes et les interstices ou

bien faire intervenir son interface avec la matrice du KBr. La matrice joue donc un rôle important dans l'émission de luminescence de part son couplage plus au moins important avec la cristallite.

De plus, étant donné la taille des particules, le rapport surface / volume est très grand, la contribution de la surface est donc majoritaire, ce qui a permis d'expliquer, en partie, la bande relativement large due aux excitons liés [84,85,86]. Notons que la largeur de cette bande dépend de la qualité des cristallites, de leur interface avec la matrice. Plus le couplage matrice cristallites est faible, plus la recombinaison excitonique est importante, car on diminue le nombre de pièges accessibles à la surface.

L'épaulement (FE) situé à 3.3735eV correspond à la recombinaison radiative des excitons libres [75]. L'intensité très faible de cette bande est due à la très faible taille des cristallites (1.5nm). Les pics situés à 3.23 et 3.25 eV sont respectivement dus au 1LO et 2 LO phonon réplique (double) associés à l'exciton libre (FE) [82].

Les pics localisés dans le domaine (3.33 – 3.55 eV) correspondent aux pièges profonds comme a été rapporté par Studenikin et son équipe [87].

En examinant le profil des raies obtenues de BE et FE , on peut déduire que les nanocristaux de ZnO ont une bonne qualité cristalline. Donc la matrice cristalline de KBr constitue un milieu convenable à la croissance des nanocristaux de ZnO.

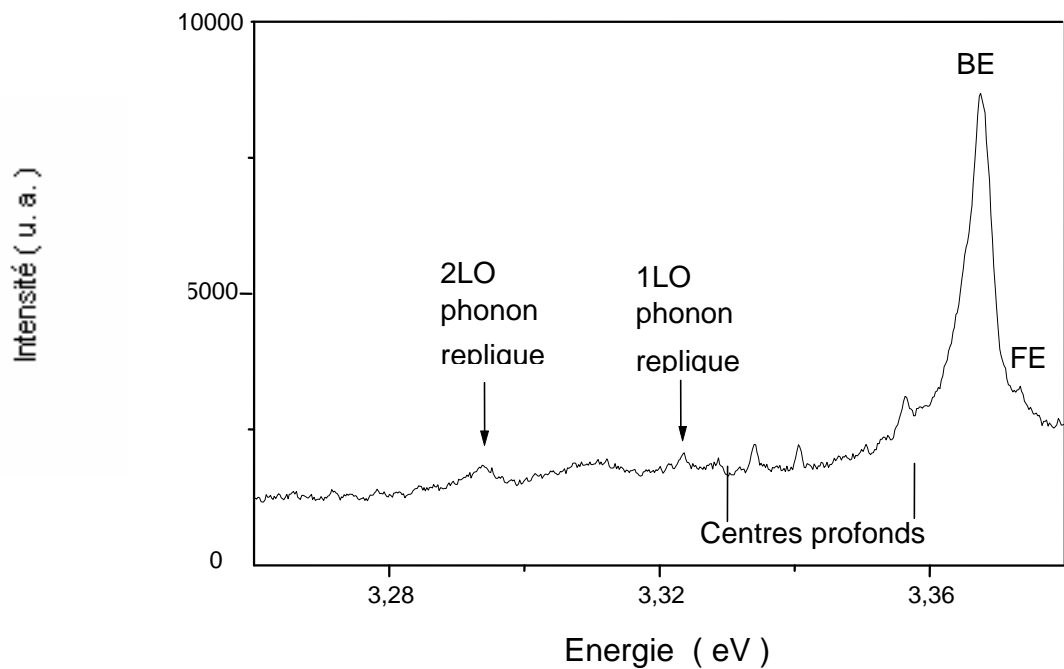


Fig. IV. 26 : Spectre de photoluminescence à 10°K d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les nanocristallites de ZnO.

IV - 8 - 2 : Spectre de photoluminescence d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de ZnSe et ZnS

Les spectres de photoluminescence obtenus à partir des matrices cristallines de KDP dopées par les cristallites des semi-conducteurs ZnSe et ZnS ont été réalisés à température ambiante et à température de l'azote liquide à l'aide d'un montage de construction Jobin Yvon . L'excitation des échantillons a été faite à l'aide d'une lumière provenant d'une lampe à xénon filtrée à 320 nm .

La figure IV. 27.a,b . montre les spectres d'une pastilles monocristalline de KDP dopée par les cristallites de ZnSe à température ambiante (spectre a) et à température de l'azote liquide (spectre b) .

Le premier spectre (a) présente deux bandes de luminescence intenses centrées à 431.16 nm (2.87 eV) et à 842.28 nm (1.47 eV) . Sur le deuxième spectre (b) ces deux bandes disparaissent par contre on remarque l'apparition de deux nouvelles bandes de faible intensité, centrées à 555 nm (2.23 eV) et à 622.60 nm (1.99 eV) . Les deux bandes intenses sont probablement dues à des phonons TO du réseau de KDP alors que les deux autres bandes obtenues à la temperature de l'azote sont dues à des phonons optiques LO si on réfère aux travaux de Ogorodnikov [88]

Ces bandes de luminescence correspondent probablement aux bandes observées sur le spectres d'absorption ooptique de la figure IV. 13.

La figure. IV. 28 montre les spectres d'une pastilles monocristalline de KDP dopée par les cristallites de ZnS . Le spectre (a) obtenue à température ambiante montre deux bandes de luminescence intenses centrées à 418.25 nm (2.96 eV) et à 853.33 nm (1.45 eV) ; par contre le spectre (b) obtenue à température de l'azote liquide montre deux bandes de faible luminescence centrées à 552.75 nm (2.24 eV) et à 621 nm (2.00 eV) .

Alors nous sommes en présence d'une situation similaire à celle de la pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de ZnSe , mais avec un faible décalage des bandes de luminescence . Ce décalage est certainement lié à la nature des deux semi-conducteurs de dopage.

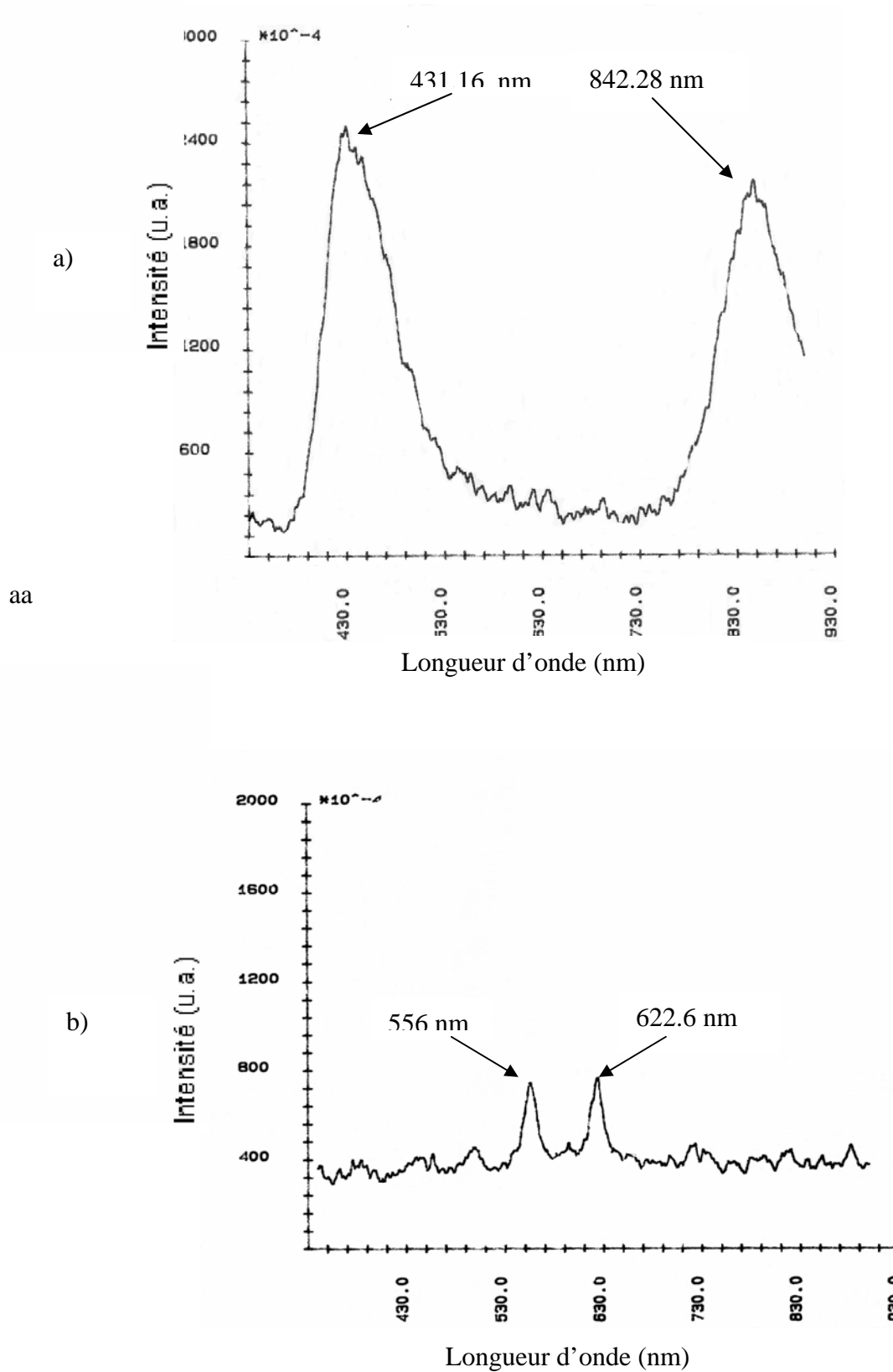


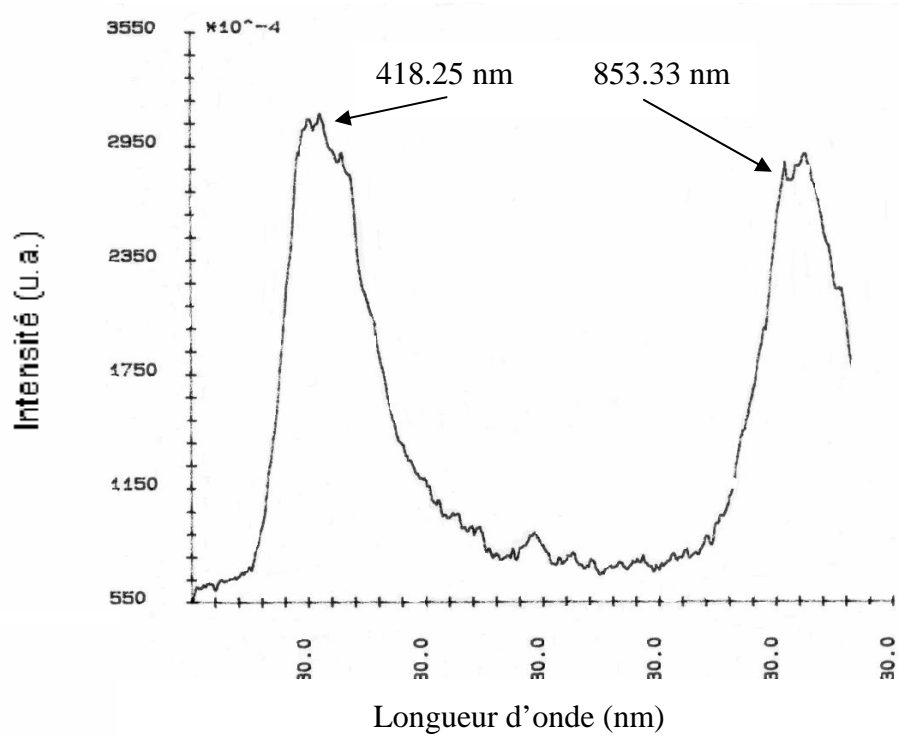
Fig. IV. 27 : Spectre de photoluminescence d'une pastille monocristalline KDP dopée par les cristallites de ZnSe

Longueur d'excitation $\lambda = 320$ nm

a) Température ambiante

b) Température de l'azote liquide

a)



b)

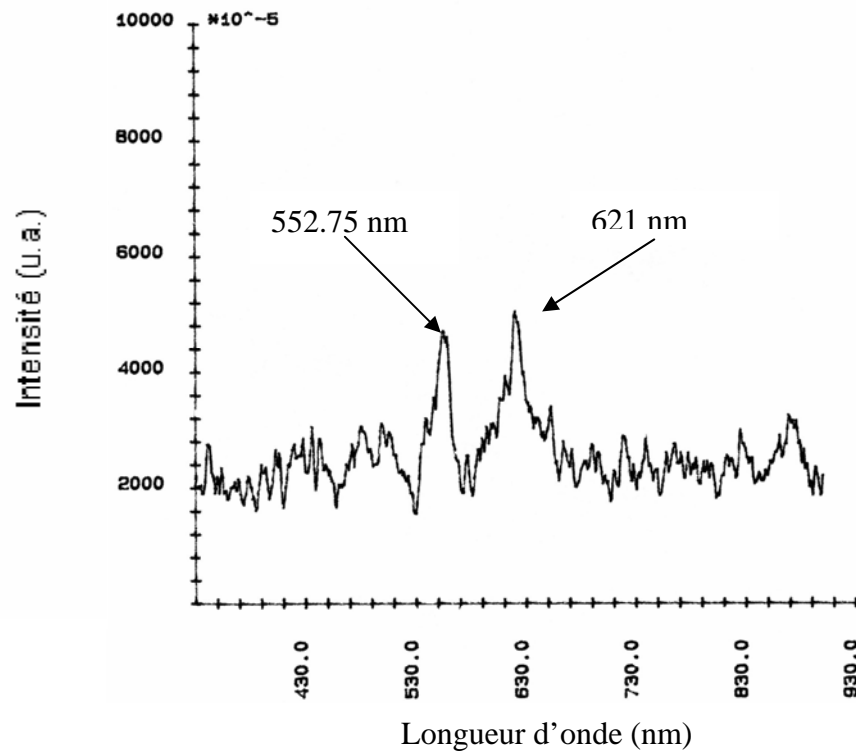


Fig. IV. 28 : Spectre de photoluminescence d'une pastille monocristalline KDP dopée par les cristallites de ZnS
Longueur d'excitation $\lambda = 320$ nm
c) Température ambiante
d) Température de l'azote liquide

Si on compare le spectre de photoluminescence à température ambiante de la pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de ZnS et ayant subie un recuit à la température de 150 °C pendant 8 heures (Fig .IV. 28. a) avec celui de la pastille sans recuit (Fig .IV. 29) on peut distinguer que les bandes de luminescence (dans le premier cas) sont plus intenses . Or le recuit à généralement tendance à faire évacuer les défauts (lacunes) vers l'extérieur du cristal et par conséquent leur concentration à l'intérieur du cristal diminue .

Ce raisonnement devrait conduire à une diminution de l'intensité des bandes de luminescence ; mais ce n'est pas le cas pour nos échantillons . Donc le recuit contribue soit à favoriser la création des défauts dans le monocristal soit à favoriser l'agrégation des molécules du semi-conducteur de dopage et par conséquent la germination et la croissance des cristallites de dopage .

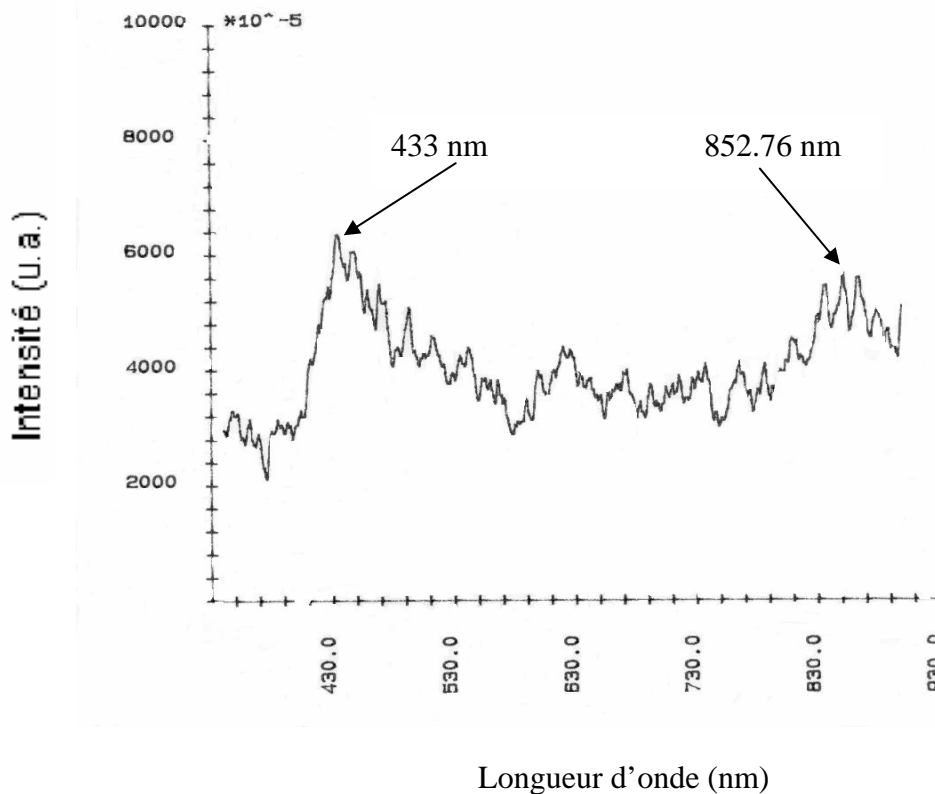


Fig. IV. 29 : Spectre de photoluminescence d'une pastille monocristalline KDP dopée par les cristallites de ZnS (sans recuit)
Longueur d'excitation $\lambda = 320$ nm
Température ambiante

Vu le peu des travaux trouvés lors de la recherche bibliographique sur les propriétés optiques du KDP dopé pour confirmer nos résultats ; nous n'avons pu émettre des hypothèses sur les vrais éléments physiques responsables de ces bandes de luminescence .

Car en plus de l'éventuelle responsabilité des défauts dans le réseau de KDP (lacune d'hydrogène) et de la compensation de charge due aux cations Zn^{+2} déjà signalée par Ogorodnikov [89] , on peut aussi pensé à des transitions bande à bande (valence et conduction) dans les nanocristallites de dopage ZnSe et ZnS .

Donc des travaux complémentaires doivent être effectués pour mieux comprendre les mécanismes responsables de cette luminescence .

La caractérisation optique des matériaux élaborés a permis de constater une différence importante dans les spectres des matrices pures (transparentes) et des matrices dopées. Elle est caractérisée par l'apparition d'un bord d'absorption abrupte accompagné par des bandes d'absorption dans le domaine du visible et du proche ultraviolet. Cette absorption est due à la présence des cristallites des semi-conducteurs de dopage. L'intensité et la position des bandes et du bord d'absorption dépendent de la nature chimique et de la taille des cristallites du semi-conducteur de dopage ainsi que du traitement thermique qui fait varier la taille des cristallites incorporées dans la matrice hôte. Cette absorption dépend aussi de la concentration des excitons créés dans les cristallites de dopage. Lors de la croissance des matrices cristallines de KBr et de KDP ainsi que pendant les opérations de recuit subies par les échantillons, des défauts de structure (lacunes dans le réseau) peuvent être créés et ils peuvent être le siège d'absorptions optiques dans le domaine uv-visible. La taille moyenne des cristallites de dopage a été déterminée, en se basant sur le modèle théorique de la masse effective, et elle est de l'ordre de quelques nanomètres. Le spectre de la pastille dopée par les cristallites de ZnS a montré une concentration plus élevée des centres d'absorption vers l'intérieur du cristal que vers les parois externes.

Les spectres Raman ont aussi confirmé l'incorporation des cristallites de dopage dans les matrices hôtes par l'observation de bandes propres aux cristallites des semi-conducteurs. Les positions de ces bandes sont décalées par rapport à celles du semi-conducteur massif vu les tailles nanométriques des cristallites de dopage.

Dans le cas du spectre de photoluminescence de la matrice cristalline de KBr dopée par les nanocristallites de ZnO, les pics observés ont été attribués à la création des excitons dans ces cristallites. La position des bandes de luminescence est décalée vers les hautes énergies à cause du confinement quantique induit par la faible taille des nanocristallites. Par contre les bandes de photoluminescence observées sur les spectres des pastilles monocristallines de KDP dopées par les nanocristallites de ZnSe et ZnS ont été attribuées à des centres colorés (lacunes d'hydrogène) dans le réseau de la matrice hôte.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'élaboration et la caractérisation des nanomatériaux font ces derniers temps l'objet de très nombreux travaux scientifiques à cause des propriétés physico-chimiques inhabituelles de ces derniers. Le domaine d'application des nanomatériaux est en pleine expansion et touche tous les secteurs technologiques. Parmi ces matériaux, les nanocristaux des semi-conducteurs suscitent une attention particulière vu les propriétés optiques intéressantes qu'ils présentent. Le grand gap des semi-conducteurs (II-VI) étudiés dans cette thèse (ZnO, ZnSe, ZnS) fait d'eux des matériaux pouvant avoir des réponses optiques dans le domaine spectral du visible. Pour obtenir des réponses dans la région du bleu ou même dans le proche ultra-violet ces semi-conducteurs sont fabriqués sous formes de nanocristaux, car la très faible taille des cristallites induit un confinement quantique de l'énergie qui augmente le gap des semi-conducteurs. L'état physique du nanomatériau recherché oriente souvent le choix de la méthode d'élaboration utilisée. Les nanomatériaux des semi-conducteurs II-VI sont généralement fabriqués sous forme de couches minces ou de nanocristallites dispersées dans des matrices amorphes et transparentes dans le domaine uv-visible. Une des nouveautés du travail de cette thèse est que les nanocristallites des semi-conducteurs étudiés (ZnO, ZnSe, ZnS) ont été dispersés dans des **monocristaux** (matrices cristallines) de KBr et de KH_2PO_4 (KDP).

L'halogénure alcalin KBr et le dihydrogénophosphate de potassium KDP sont aussi transparents dans l'intervalle UV-Visible et permettent de faire dans ce domaine une caractérisation optique des semi-conducteurs étudiés. Les monocristaux de KBr purs et dopés par les cristallites des semi-conducteurs ont été obtenus par voie de tirage selon le principe de la méthode de croissance de Czochralski. Car le KBr est très peu soluble dans un solvant même à température assez élevée. Les monocristaux de KDP purs et dopés par les cristallites des semi-conducteurs ont été obtenus avec la méthode de croissance en solution aqueuse vu la bonne solubilité de ce dernier dans l'eau. Le dopage par les cristallites des semi-conducteurs a été effectué par addition de ces dernières pendant l'opération de croissance des monocristaux de KBr et de KDP. Les cristallites des semi-conducteurs de dopage ont été obtenues préalablement par broyage mécanique. Les monocristaux élaborés ont une taille de l'ordre de $4 \text{ à } 5 \text{ cm}^3$. Ils ont été découpés en pastilles de 2 à 3 mm d'épaisseur pour les besoins de la caractérisation.

Différentes techniques ont été utilisées pour la caractérisation des matériaux élaborés telle que la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, la microscopie électronique à balayage (MEB), l'absorption optique, la diffusion Raman et la photoluminescence.

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

Les spectres infrarouges ont confirmé le résultat de la diffraction des rayons X pour l'échantillon KDP dopé par ZnSe en faisant apparaître des pics correspondant aux modes de vibration du réseau cristallin du semi-conducteur de dopage et de la matrice hôte.

L'analyse par imagerie MEB a montré pour la poudre de ZnO (utilisée pour le dopage) des amas de cristallites de taille nanométrique ; et pour des pastilles monocristallines de KDP dopées par les cristallites de ZnSe, un changement dans l'état de surface (relief plus accidenté) de la pastille dopée par rapport à celui de la pastille non dopée.

Toutes les caractérisations structurales effectuées confirment l'incorporation des cristallites des semi-conducteurs de dopage (ZnO, ZnSe, ZnS) dans les deux matrices cristallines hôtes.

Les spectres de l'absorption optique ont mis en évidence l'apparition d'un bord d'absorption décalé vers les courtes longueurs d'onde par rapport à celui du semi-conducteur de dopage à l'état massif et vers les grandes longueurs d'onde par rapport à celui des matrices cristallines hôtes. Sur le bord d'absorption on peut aussi observer des pics qui peuvent être considérés comme des pics excitoniques vu qu'ils se situent dans le domaine spectral bleu-ultraviolet. D'autres bandes d'absorption sont aussi visibles et ont été attribués aux centres colorés créés pendant l'élaboration des échantillons. Ces résultats confirment l'hypothèse de l'incorporation des cristallites de dopage dans les matrices cristallines hôtes et mettent en évidence les propriétés de l'absorption optique des échantillons élaborés.

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

Dans KBr : $R(\text{ZnO})=1.5 \text{ nm}$, $R(\text{ZnSe})=1.53 \text{ nm}$ et $R(\text{ZnS})= 1.52 \text{ nm}$

Dans KDP : $R(\text{ZnO})=1.58 \text{ nm}$, $R(\text{ZnSe})=2.45 \text{ nm}$ et $R(\text{ZnS})= 2.5 \text{ nm}$

L'influence du recuit thermique sur la taille des cristallites dans la matrice hôte a été mise en évidence par les variations observées sur les spectres de l'absorption optique.

La variation de la taille des cristallites (fragmentation et croissance des cristallites) induit un déplacement du bord d'absorption et par conséquent un recuit adéquat permet de moduler l'absorption optique des échantillons élaborés.

La caractérisation par la spectroscopie Raman a permis de constater que la réponse des échantillons de KBr et de KDP dopés par les cristallites de ZnS n'est pas identique à la réponse des matrices KBr et KDP non dopées. La diffusion Raman est influencée par la présence des cristallites de dopage qui se manifeste par l'apparition de pics propres aux cristallites dans le spectre des pastilles dopées. Ces pics sont décalés vu la très faible taille des cristallites.

Le spectre de photoluminescence, à température de l'hélium, d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les nanocristallites du semi-conducteur ZnO a permis d'observer une bande de luminescence très intense située à 3.367 eV due à des excitons créés dans les nanocristallites de ZnO. Cette bande est suivie par des pics de faible intensité dus aux pièges profonds des électrons, aux excitons libres et aux phonons répliques.

Les spectres de photoluminescence, à température ambiante et à température de l'azote liquide, de deux pastilles monocristallines de KDP dopées respectivement par les nanocristallites des semi-conducteurs ZnSe et ZnS ont permis d'observer des bandes de luminescence intenses situées dans le domaine UV-Visible. Elles ont été attribuées à des centres colorés dus aux lacunes d'hydrogène.

L'énergie absorbée par les excitons des nanocristaux semi-conducteurs de dopage et celle absorbée par certains centres colorés sont comparables donc ces deux quasi-particules ont des bandes d'émission qui peuvent se recouvrir si ces derniers coexistent dans la même matrice cristalline.

Des travaux complémentaires doivent être effectués pour déterminer les vrais éléments physiques responsables de cette émission.

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

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] - G.Bret , F.Gires, Appl . Phys. Lett. 4 , L75 , (1964) .
- [2] - N.Sakura , Y.Ishida , T.Yanagawa , H.Nakano , Appl . Phys. Lett. 57, 229 (1990) .
- [3] - Y. Miyamoto, M.Cao, Y.Shingai, K.Furuya, Y.Suematsu, K.G.Ravikumac, S.Arai, Jpn . J. Appl . Phys . 26 ,L225 (1987) .
- [4] - W.Gellermann, Jou. phys. Chem. Solid. 52, p. 249 (1991) .
- [5] - Y. Wang , W. Malhec, Opt. Comm . 61 , 233 (1987).
- [6] - V.S.Dnespcovski, V.L.Klimov, D.K.Okocov, Y.V.Vandyshev ,Solid State Commun.81, 227(1992).
- [7] - E.Corcoran, Sci . Am . 263, 122 (1990).
- [8] - T.J.Cullen, C.N.Iconside, C.T.Seaton, G.I.Stegeman, Appl. phys.Lett. 49, L403 (1986) .
- [9] - B.J.Ainslie, H.P.Girdlestone, D.Cotter, Electronic Lett. 23, 450 (1987) .
- [10] - A.EL AKRMI ,thèse de doctorat université de Annaba , (1994).
- [11] - W .Beallfowler , « Physics of color centers », .Ed .Academic Press New York London (1968).
- [12] - Y .Farge ,M .Fontana , « Perturbations électroniques et vibrations localisées dans les solides ioniques », Ed .Masson et CIE (1974).
- [13] - C .Pollock , Jou .Lum . 35 , p. 65 – 78 (1986) .
- [14] - C.Kitell, « Physique de l'état solide », Ed Dunod , (1976).
- [15] - P.Joyes, « les agrégats inorganique élémentaires », ED physique, Paris (1983).
- [16] - A.Kummar, R.Roy, journal mat.res, vol 3, N6, NOV/DEC (1998).
- [17] - Z.Qiao, Y.Xie, Y.Qian, Y. Zhu, materials chemistry and physics 62, 88 (2000).
- [18] - J .Arawford ,L .Slifkin , «Point defects in solids », .Ed .Academic Press New York London (1972).
- [19] - W.Gellermann , K. Koch , F. Luty, « Physics of color centers », UTAH (1982) .
- [20] - J .Wiesenfeld , L .?ollenauer , E.Ippen , Phys .Rev. 47 , p. 60 (1968) .
- [21] - M.A.Chamarro, V.Voliotis, R . Grousson, P.Lavallard, T.Gacoin, G.Counio, J.P.Boilot, R.Cases, J. crystal Growth 159, 853 (1996).
- [22] -Y.Fage, G.Toulouse, M.Lambert, C.R.Acad. Sci. (Paris) 262B, 1012, (1966) .
- [23] - K.Kouvalis , Phys .Rev. B , 2, 205, (1970).
- [24] - G. D. Stucky , J. E. MacDougali, science 247, 669 (1990) .
- [25] - G.D.Watkins, J. Crystal Growth 159, 338 (1996).
- [26] - R . Kampmann et al, Sov.Phys . cristalography, 27 , (1982).
- [27] - S.Yano, T.Goto, T.Itoh, A.Kasuya, phys.Rev.B(55), N.3, 1667 (1997).

- [28] - U. E. H. Laheld , G. T. Einevoll, Phys. Rev, B 55 , N8, (1997).
- [29] - N.Q.Huong, J.L.Birman, J.Lumin 87-89, 333 (2000).
- [30] - A.Othmani, J.C.Plenet, E.Berstein, C.Bovier, J.Dumas, P.Riblet, P.Gilliot, R.Levy, G.B.Grun, J. crystal growth 144, 141 (1994).
- [31] - T.Itoh, Y.Iwabuchi, M.Ktaoka, physi.stat.sol. (b) 145, 567 (1988).
- [32] - S.Dang, C.Gourgon, N.Magnea, H.Mariette, C.Vieu, Semicond.Sci.Technol. 9, 1953 (1994).
- [33] - V.Albe, These Doctorat d'état , Université Montpellier II , (1997) .
- [34] - K.Shahzad, Phys.Rev. B 38, N 12, 8309 (1988).
- [35] - H.Weller, T.Vossmeyer, A.Eychmüller, A.News, L.Katsikes, G.Reck, Mat.Res.Soc.Symp.Proc. vol. 358, 213 (1995).
- [36] - A.A.Toropov, T.V.Shubina, S.V.Soorokin, I.V.Sedova, A.A.Sitnikova, S.V.Ivanov, M.Karlsteen, M.Willander, J.P.Bergman, G.R.Pozina, B.Monemar, J.crys.growth 201/202, 123 (1999).
- [37] - H.Mathieu « physique des semiconducteurs et composants électroniques », Ed. Masson .(1997).
- [38] - S.G.Romanov, A.V.Fokin, V.V.Tretijakov, V.Y.Butko, V.I.Alperovich, N.P.Jhonson, C.M.Sotomayor torres, J.crys.growth 159, 857 (1996).
- [39] - E.Dekel, D.Gershoni, E.Ehrenfreund, J.M.Garcia, P.M.Petroff, cond.mat.990433, v 2 (1999).
- [40] -V. Albe , C. Jouanin , D Bertho , J. crystal growth .184/185, 388 (1998).
- [41] -A.A.Lipovskii, E.V.Kolobkova, V.D.Petrikov, J. crystal growth 184/185, 365 (1998).
- [42] - Hurtmut Haug. Quantum theory of optical and electronic properties of semiconducteurs », ED .singhaphour.(1992).
- [43] - U.E.Laheld, F.B.Pdersen, P.C.Hemmer, Phys.rev.B (48), N 7, 4659 (1993).
- [44] - R.W.Cahn « Materials science and technomogy, M.Lannoo, chap.1, vol A4. Ed.P.Hassen (1996).
- [45] - S.V.Nair et T.Takagahara, phys. Rev. B(55), N 8, 5153 (1997).
- [46] - P.Baranski, V.Klotchkov, I.Potykeritch, « électronique des semi-conducteurs », Ed. Mir .Moscow (1978).
- [47] - A.Van Dijken, E.A.meulenkamp, D.Vanmaekelbergh, A.meijerink, J.Lum. 90, 123 (2000).
- [48] - J.zhao, K.Dou, Y.Chen, C.Jin, L.Sun, S.Huang , J.YU , W.Xiang, Z. Ding , J. Lum 66 et 67, 332 (1996).

- [49] - C.Kitell, « Introduction à la physique du solide », Ed Dunod, Paris, (1983).
- [50] - B.O.Seraphun ;optical properties of solids .New developenents . north hollond
pibblisheng compamg ,amsterdam_oxferred (1976).
- [51] - A.I.Ekimov, Al.L.Efros and A.A.Onushenko, solid state comm. 56, 921 (1985).
- [52] - A.I.Ekimov, A.A.Onushenko, A.G.Pluhin, Al.L.Efros, Zh.Ekep.Theor.su.88, 1490
(1985).
- [53] - G. D. Stucky , J. E. MacDougali, science 247, 669 (1990) .
- [54] - P.Lavallard, J.Crystal Growth 184/185, 352 (1998).
- [55] - P.Lefebver, P.Christol, H.Mathieu, Superlattices and Microstructures, Vol.17, No. 1
(1995).
- [56] - F.Abeles “optical properties of solids” , North Holland publishing Company, (1972)
- [57] - K.Edamatsu, J.Lumin 70, 377 (1996).
- [58] - Hand book “ Mémoire du chimiste “ Moscow (1964) .
- [59] - C.R.Kagan, C.B.Murray, M.G.Bawendi, Mat. Res. Symp. Proc. Vol.358, 219 (1995).
- [60] - P.D/Persans, L.B.Lurio, J.pant, R.J.Olsson, H.Yukselici, T.M.Hayes, Mat.
Res. Symp. Proc. Vol. 358, 225 (1995).
- [61] - J. E. Bowen K ,tari ,V.L. Cohin et R. P Alivisatas , J. phys.
- [62] - M . G. Bawendi , A.R. Kortan , M. L. Steirgewald, L . E. Brus, J. Chem. phys.
91, 7282 (1989).
- [63] - C.Ricolleau, L.Audinet, M.Gandais, T.Gacoin, J.P.Boilot, M.Chamarro,
J. crystal Growth 159, 861 (1996).
- [64] - M.V.Artemyev, V.Sperling, U.Woggon, J. Crystal Growth 184/185, 374 (1998).
- [65] - S.Zeroual , , these de Magister, université Mentouri, constantine (2000).
- [66] - Sidang , C.Gourgon , N.Magnea , H.Mariette , Semic . Scien .Technol . 9 (1994) .
- [67] - M . A.Aegerter ,F .Luty , Phys. Stat. Solidi. (b) 43 , 227–245 (1971).
- [68] - K .Kouvalis , Phys . Rev . B , 2 , 509 (1970).
- [69] - J. F. Pinto , E. Georgiou , C. R. Pollock , Opt. Lett. 11 , 519 (1986).
- [70] - A. G. Rolo , M. T. Vasilevskiy , N.P.Gaponik ,A.L.Rogach , M.J.M.Gomes , Phys. Stat.
Solidi. (b) 229, N° 1 , 433–437 (2002).
- [71] - N.Y.Garces, K.T.Stevens, L.E.Halliburton, M.Yan, N.P.Zaitseva, J.J.Deyoreo, Journal
of Crystal Growth 225, p435-439 (2001).
- [72] - R.Yabov, A.Stelmakh, N.Pirogova, G.Voronin, Y.Zakharkin, Peculiarities of the
radiation induced coloration of non-linear crystals at low temperatures. Fiz. Tverd.
Tela . B33 , 2660-2662 (1991).

- [73] - E.Diequez, A.Cintas, P.Hernandez, J.M.Cabrera, Journal of Crystal Growth 73, p193 (1985).
- [74] - I. M. Pritula, Yu.N.Velikhov, Some aspects of UV-absorption of NLO KDP crystals, in: R.B.Lal, D.O.Frazier (ED), Operational Characteristics and Crytal Growth of Nonlinear Optical Materials, Proceed-ings of SPIE, Vol.3793,pp202-208 (1999).
- [75] - V.Dijken, E.A.Meulenkaamp, D.Vanmekelbergh, A.Meijrink, J.Lumin, 87-89, 454 (2000).
- [76] - Y.Han, E.Todd Voiles, I.Scott Chumbley, M.Akinc, J.Am.Soc.77 (12), 3153 (1994).
- [77] - P.Lefebver, P.Christol, H.Mathieu, Superlattices and Microstructures, Vol. 17, No.1, (1995).
- [78] - R.Rossetti, R.Hull, J.M.Gibson, L.E.Brus, J. Chem.Phys. 82, 552 (1985).
- [79] - E.T. Voiles, L.S.Chumbley, Y.Han, M.Akinc, J.Am.Ceram.Soc, 77(12) 73-76 (1994).
- [80] - O.Brafmann, S.S.Mitra, Phys. Rev. 171, 931(1968).
- [81] - K.Zanio, «Semiconductors and Semimetals Vol13 Cadmium Telluride», Academic press New York, SanFrancisco London(1978).
- [82] - Y.Harada, H.Condo, N.Ichimura, S.Hachimoto, J.lumin 87-89 , 405 (2000).
- [83] - M.V.Artemyev, V.Sperling, U.Woggon, J. Crystal Growth 184/185, 374 (1998).
- [84] - B.Ulltrich, D.M.Bagnall, H.Sakai, Y.Segawa, J.Lumin 87-89, 1162(2000).
- [85] - R.R.Patil, S.V.Moharil, J.Lumin 63, 339 (1995).
- [86] - M.Aven, J.S.Prenel, « physics and chemistry of II-VI componds », ED New York (1969).
- [87] - S.A.Studenikin, M.Cocivera, W.Kellner, H.Pascher ; J.Lumin. 91. 223(2000).
- [88] - I.N.Ogorodnikov, V.A.Pustovarov, B.V.Shulgin, V.T.Kuanyshev, M.K.Satybaldieva, Optics and Spectroscopy, Vol. 91. No. 2, pp 224-231 (2001).
- [89] - I.N.Ogorodnikov, M.Kirm, V.A.Pustovarov, V.S.Cheremnykh, Optics and Spectroscopy, Vol. 95. No. 3, pp 413-417 (2003).