

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

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

N° d'ordre :

Série :

THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCE

PHYSIQUE

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIEUX

OPTION : CRISTALLOGRAPHIE

THEME

**Elaboration et caractérisation de matériaux composites à base des
nanoparticules du semi-conducteur CuO et de l'oxyde de terre rare Dy₂O₃
dispersées dans les matrices diélectriques KBr, KCl et NaCl.**

Par

Mme ADDALA Samiya

SOUTENU LE: 24 / 05 / 2015

Devant le jury :

Président:	M. SEBAIS	Prof. Univ. Mentouri Constantine1.
Rapporteur:	O. HALIMI	Prof. Univ. Mentouri Constantine1.
Examineurs:	B. BOUDINE	Prof. Univ. Mentouri Constantine1.
	A. BOUDRIOUA	Prof. Univ. Paris , France.
	Y. BEGGAH	Prof. Univ. Jijel.
	S. CHIHI	Prof. Univ. Ouargla.

DEDICACES

Je dédie ce travail à :

Mes très chers parents pour leur aide et leur soutien continus.

Mon mari pour son soutien moral et sa patience.

Mon porte bonheur, mon fils Youcef.

Mes frères et ma sœur.

Mes beaux parents

Mes beaux-frères.

Mes belles sœurs

Toute ma famille

Mes amies.

À tous ceux qui ont contribué un jour à mon éducation et ma formation.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Cristallographie, du département de physique, de la faculté des sciences exactes de l'Université Constantine 1.

*Je tiens tout d'abord à remercier vivement ma directrice de thèse Madame **O. HALIMI** professeur de l'université Constantine 1, pour m'avoir proposé ce travail de recherche. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour l'aide, l'encouragement et les conseils utiles qu'elle m'a prodigué tout au long de la réalisation de ce travail.*

*Je présente également mes sincères remerciements à Monsieur **M. Sebais** professeur à l'Université Constantine 1, pour son aide scientifique, et pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse .*

*Je suis très reconnaissante à Monsieur **B. BOUDINE**, professeur à l'Université Constantine 1, pour son aide scientifique et pour avoir accepté de participer au jury de ma thèse.*

*Mes sincères remerciements vont également à Monsieur **A. BOUDRIOUA** professeur à l'Université de Paris pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse.*

*J'exprime mes sincères remerciements à Madame **Y. BEGGAH** professeur à l'Université de Jijel pour avoir accepté d'évaluer le travail de cette thèse.*

*J'adresse mes respectueux remerciements à Monsieur **S. CHIHÍ** professeur à l'Université de Ouargla pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Mes remerciements vont également à l'équipe du Laboratoire de Cristallographie de l'Université Constantine 1 : **L. BOUHDJER**, **A. BOUDJADA**, **A. BOULTIF**, **F. BOUDJADA**, **Z. OULLI** et à tous les autres membres pour l'aide et le soutien exprimés à mon égard, je leur exprime ma reconnaissance la plus expressive.*

*Je remercie aussi Monsieur **N.GUESSMI** pour m'avoir permis de faire des caractérisations au niveau du laboratoire de diffraction des rayons X à l'université de Biskra.*

*Je voudrais également remercier tous les amis et collègues ayant de près ou de loin encouragé ou contribué à la réalisation de cette thèse : **L. ARRAB**, **H. BERKANE** et **T. GALLETB**.*

Enfin, nombreuses sont les personnes que je voudrais remercier pour leur aide scientifique, morale et leur amitié, et que j'ai peut être oubliées, que celles-ci me le pardonnent, il n'y a que Dieu tout puissant qui n'oublie aucune chose.

Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I Particularités des nanomatériaux

I.1. Introduction	3
I.2. Caractéristiques physico-chimiques des nanoparticules	4
I.2.1. Les effets liés à la surface	4
I.2.1.1. Influence de la fraction atomique en surface et en volume	4
I.2.1.2. Action de l'énergie de surface	6
I.2.2. Effets du confinement quantique	8
I.2.3. Résonance de plasmons de surface	9
I.2.4. Confinement spatial	10
I.2.5. Variation des paramètres de maille des nanoparticules	10
I.3. Propriétés des matériaux étudiés	13
I.3.1. Propriétés de l'oxyde de cuivre CuO	13
I.3.2. Propriétés des terres rares	18
I.3.3. Les halogénures alcalins	23
I.4. Conclusion	24

Chapitre II Elaboration des nanocomposites étudiés

II.1. Introduction	25
II.2. Formation des nanoparticules	26
II.2.1. Germination homogène	27
II.2.2. Germination hétérogène	27
II.3. Synthèse des nanoparticules	28
II.3.1. Synthèse physique	28
II.3.2. Synthèse chimique	28
II.4. Techniques de croissance des matrices monocristallines	31
II.4.1. Croissance à partir d'une phase fondue	31
II.5. Partie expérimentale	37
II.5.1. Appareil de croissance utilisé pour l'élaboration des échantillons	37
II.5.2. Obtention des monocristaux de KBr, KCl et NaCl purs et dopés	39
II.5.3. Conditions opératoires	40
II.5.4. Description des échantillons élaborés	40
II.5.6. Clivage et polissage des échantillons	42

Sommaire

Chapitre III Etude structurale des échantillons élaborés

III.1. Introduction.....	45
III.2. Caractérisation par la diffraction X.....	45
III.2.1. Généralités.....	45
III.2.2. Diffraction des matrices cristallines utilisées.....	48
III.2.3. Diffraction des poudres nanocristallines des matériaux utilisés pour l'élaboration des nanocomposites étudiés.....	52
III.2.3.1. Spectre de diffraction des rayons X de la poudre des cristallites du semi-conducteur CuO..	52
III.2.4. Spectre de diffraction des rayons X des pastilles monocristallines des nanocomposites KBr:CuO, KCl:CuO et NaCl:CuO.....	55
III.2.5. Spectre de diffraction des rayons X des pastilles monocristallines des nanocomposites KBr:Dy ₂ O ₃ , KCl: Dy ₂ O ₃ et NaCl: Dy ₂ O ₃	59
III.3. Caractérisation par la spectroscopie Raman.....	62
III.3.1. Principe de la spectroscopie Raman.....	62
III.3.2. Origine de la diffusion Raman.....	63
III.3.3. Caractérisation par spectroscopie Raman des nanocristallites de CuO dispersées dans les pastilles monocristallines de NaCl ,KCl et KBr.....	65
III.3.4. Caractérisation par spectroscopie Raman des nanocristallites de Dy ₂ O ₃ dispersées dans les matrices monocristallines de NaCl ,KCl et KBr.....	68
III.4. Caractérisation par la spectroscopie infrarouge.....	69
III.4.1. Principe de la spectroscopie infrarouge.....	69
III.4.2. Caractérisation par la spectroscopie infrarouge des nanocomposites NaCl:CuO, KCl:CuO et KBr:CuO.....	72
III.4.3. Caractérisation par la spectroscopie infrarouge des nanocomposites NaCl:Dy ₂ O ₃ et KCl:Dy ₂ O ₃	73
III.5. Microscopie électronique à balayage et microanalyse électronique par rayons X.....	75
III. 5.1. Principe du Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	75
III.5.2. Microanalyse électronique par rayons X (MEB + microsonde).....	76
III.5.3. Analyse par MEB des pastilles du nanocomposite NaCl:CuO.....	77
III.5.4. Analyse par EDX des pastilles du nanocomposite NaCl:CuO.....	78
III.5.5. Conclusion.....	79

Chapitre IV Caractérisation optique des nanocomposites élaborés

IV.I. Introduction.....	81
IV.2. Spectroscopie de l'absorption optique dans le domaine UV-Visible.....	81
IV.2.1. Principe.....	81
IV.2.2. Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline pure de NaCl.....	83
IV.2.3. Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline pure de KCl.....	84

Sommaire

IV.2.4. Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr pure	85
IV.2.5. Spectre d'absorption optique du nanocomposite NaCl:CuO	86
IV.2.6. Spectre d'absorption optique du nanocomposite KCl:CuO	87
IV.2.7. Spectre d'absorption optique du nanocomposite KBr:CuO	88
IV.2.8. Spectre d'absorption optique du nanocomposite NaCl:Dy ₂ O ₃	88
IV.2.9. Spectre d'absorption optique du nanocomposite KCl:Dy ₂ O ₃	89
IV.2.10. Spectre d'absorption optique du nanocomposite KBr:Dy ₂ O ₃	90
IV.3. Caractérisation par la photoluminescence	91
IV.3.1. Principe de la photoluminescence.....	91
IV.3.2. Spectre de photoluminescence du nanocomposite NaCl:CuO	92
IV.3.3. Spectre de photoluminescence du nanocomposite KBr:Dy ₂ O ₃	93
Conclusion	94
Conclusion générale.....	96
Publications.....	98
Références	99



Introduction Générale

Introduction générale

Les nanomatériaux sont des matériaux de taille très réduite (inférieure à 100nm) et possèdent les propriétés spécifiques aux nanomatériaux comme l'effet de taille nanométrique qui induit un confinement quantique et une quasi-absence de défauts et aussi l'effet de surface induit par le grand nombre de porteurs de charges en surface à cause de leur importante surface par rapport à leur volume. Ces matériaux qui sont constitués par des nano-objets peuvent se présenter sous différentes formes (poudres, couches minces, composites massifs...) et les nanoparticules peuvent avoir des morphologies très variées. Leur fabrication nécessite souvent des compétences pluridisciplinaires.

Dans le cas des nanocomposites, les nano-objets sont incorporés ou produits directement dans une matrice, pour apporter une nouvelle fonctionnalité ou modifier les propriétés physiques. La matrice peut être un milieu amorphe ou cristallin [1].

Les propriétés spécifiques des nanomatériaux sont multiples et de natures diverses: physiques, magnétiques, mécaniques, optiques, photoniques, électriques, électroniques, chimiques, thermiques....

A cause de leur importante surface, les nanoparticules possèdent une grande énergie de surface, et donc, ils sont instables du point de vue thermodynamique. Un des grands défis de la fabrication, la synthèse et le traitement des nanoparticules, est de surmonter cette énergie de surface et d'empêcher la croissance en taille des nanoparticules (soit l'agglomération, la coagulation ou la floculation) en minimisant l'énergie de surface. Ainsi pour produire et stabiliser les nanoparticules, il est essentiel d'avoir une bonne compréhension de l'énergie et de la nature physico-chimique des surfaces des solides. En plus, la taille très réduite de ces nanoparticules nécessite un support matériel pour leur utilisation d'où l'intérêt de plus en plus croissant accordé aux méthodes d'élaboration de ce type de matériaux et particulièrement les nanocomposites à base de nanoparticules de semi-conducteurs ou d'éléments de terres rares dispersées dans une matrice vitreuse ou cristalline. Cet intérêt est surtout justifié par les applications technologiques dans le domaine de l'optique et de l'optoélectronique [2].

Beaucoup de travaux sont consacrés aux nanocomposites hybrides où la matrice est un polymère [1,2] dans lequel sont dispersés des nano-objets pour améliorer différentes propriétés du produit résultant ; par contre la littérature rapporte peu de travaux dédiés aux nanocomposites à matrices cristallines [3-8] à cause probablement des difficultés et de la complexité des procédés d'élaboration de ce type de nanocomposites.

C'est dans ce contexte que s'inscrit le présent travail dont le but est d'élaborer et de caractériser des matériaux composites à base des nanoparticules du semi-conducteur CuO ou de l'oxyde de terre rare Dy₂O₃ qui seront dispersées dans des matrices cristallines diélectriques (NaCl, KCl et KBr) optiquement transparentes dans le domaine UV-Visible. Cette transparence va permettre de mettre en évidence les modifications des propriétés optiques du semi-conducteur CuO et de l'oxyde Dy₂O₃ dans ce domaine. Ces propriétés optiques sont sensibles à l'effet du confinement quantique induit par la taille nanométrique des cristallites et à l'interaction entre les matrices mères et les cristallites incorporées.

Le travail réalisé pour la préparation de cette thèse se présente comme suit :

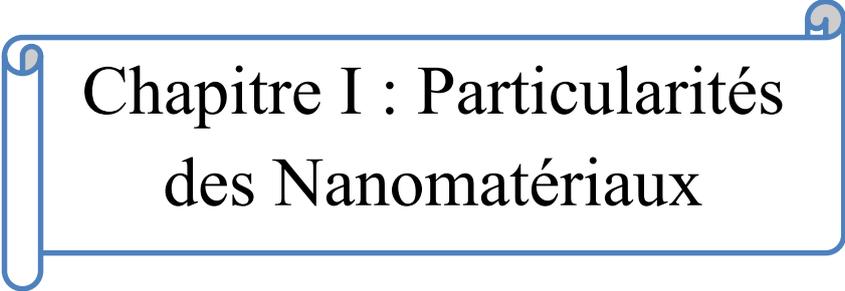
Le premier chapitre donne un aperçu sur les propriétés des nanomatériaux ainsi que leurs principales applications dans les domaines technologiques et fait apparaître les raisons justifiant le choix des matrices (KBr, KCl et NaCl) et des charges (nanoparticules de CuO ou de Dy₂O₃) pour la fabrication des nanocomposites étudiés : KBr:CuO, KCl:CuO, NaCl:CuO, KBr:Dy₂O₃, KCl:Dy₂O₃ et NaCl:Dy₂O₃.

Le deuxième chapitre expose les méthodes usuellement utilisées pour la croissance des monocristaux avec une description assez détaillée de la méthode de tirage des monocristaux selon le principe de Czochralski. Cette dernière a été choisie pour la fabrication des échantillons des matériaux étudiés vue la simplicité relative de sa mise en œuvre et les possibilités de dispersion et de synthèse in-situ qu'elle permet de réaliser. Dans ce chapitre sont aussi rapportées les conditions expérimentales dans lesquelles a eu lieu l'élaboration des nanocomposites étudiés

Le troisième chapitre sera consacré à la discussion des résultats de la caractérisation structurale par la diffraction X, la spectroscopie IR, la spectroscopie Raman, et la microscopie électronique à balayage (MEB) des nanocomposites élaborés.

Les propriétés optiques des matériaux élaborés, révélées à l'aide de la caractérisation par l'absorption optique dans le domaine ultraviolet-visible et par la photoluminescence, sont présentées dans le quatrième chapitre.

Enfin la thèse comprend une conclusion générale où sont regroupés les principaux résultats obtenus.



Chapitre I : Particularités des Nanomatériaux

I.1. Introduction

Après la mise en évidence de leurs propriétés physico-chimiques inhabituelles, les nanomatériaux attirent de plus en plus l'attention des chercheurs et des industriels. Ces dernières années, le champ d'application de ces matériaux ne cesse de se développer et il s'étend actuellement à tous les secteurs. Ces nouvelles propriétés ont stimulé des travaux de recherche pour la mise en œuvre de méthodes plus adaptées à la synthèse et la fabrication de nanomatériaux sous différentes formes.

A l'échelle nanométrique, où les unités d'assemblage sont des agrégats d'atomes ou de molécules, la matière manifeste des comportements différents de ceux qu'on observe chez la matière dans son état macroscopique. La petite taille des cristallites leur attribue de nombreuses caractéristiques physico-chimiques originales.

Ainsi, les niveaux d'énergie électroniques de la matière ne forment plus une série continue mais sont de nature discrète. On constate une diminution de l'énergie de cohésion qui entraîne un abaissement du point de fusion. On remarque la formation de structures cristallographiques non classiques ou encore on observe des propriétés magnétiques, catalytiques et optiques originales [9-13]. Par ailleurs la diminution de la taille des particules jusqu'à atteindre l'échelle du nanomètre favorise l'apparition de modifications dans les propriétés mécaniques des métaux et alliages et produits céramiques. Ainsi des métaux traditionnellement mous et ductiles peuvent devenir durs et solides et aussi des céramiques qui sont fragiles peuvent se déformer plastiquement à basse température. La grande surface de contact entre les nanoparticules augmente la diffusion entre les particules et permet une amélioration de la solubilité en phase solide, d'où la possibilité de synthèse de nouvelles phases théoriquement difficiles à obtenir par les processus physico-chimiques traditionnels [14-16].

Ces nouveaux comportements peuvent être expliqués par la diminution de la taille des entités en deçà de la grandeur caractéristique des phénomènes physiques impliqués et par l'augmentation de la contribution des atomes de surface aux propriétés du matériau nanostructuré.

Déjà de nombreux domaines industriels tels que la métallurgie (alliages à haute performance, composites céramique-métal), la catalyse, l'électronique, la photographie, l'agroalimentaire, la cosmétique ainsi que l'industrie des céramiques, des matériaux magnétiques et des peintures utilisent des matériaux de taille très fine comprise entre quelques

dizaines de nanomètres et un micron, qu'ils soient métalliques, semi-conducteurs, céramiques, polymères ou composites [12].

Si de nombreuses études ont également été menées sur des particules d'un ordre de grandeur plus petit (dans la gamme entre 1 et 10 nm) [14-16], peu sont cependant les applications industrielles qui les exploitent. La cause est que de tels matériaux se heurtent encore à des grands problèmes liés aux difficultés d'élaboration, de manipulation et de conservation de ces poudres, soit pour éviter une détérioration de la composition chimique et de la structure des particules (hydroxydation, décomposition), soit pour simplement éviter une agglomération ou une croissance progressive de la taille des cristallites

I.2. Caractéristiques physico-chimiques des nanoparticules

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

- Des effets de surface qui sont liés à l'augmentation importante de la surface de la particule par rapport au volume.
- Des effets de confinement, parmi lesquels le confinement quantique, le confinement spatial ou encore le confinement dû à la morphologie des nanoparticules

I.2.1. Les effets liés à la surface

I.2.1.1. Influence de la fraction atomique en surface et en volume

Les effets de surface sont des facteurs déterminant sur la majorité des phénomènes physiques ou chimiques ; ces effets peuvent influencer sur les propriétés des matériaux telles que la résistance mécanique, la réactivité chimique, la conductivité électrique, la fluorescence, les propriétés optiques et le point de fusion [17]. Les nanomatériaux possèdent une large fraction des atomes surfaciques par rapport aux atomes intérieurs (en volume), le rapport des atomes surfaciques aux atomes intérieurs change considérablement en allant de l'échelle macro à l'échelle nano (Figure I.1) [18]. On remarque que pour un cube de 1 cm de côté, la surface totale est 6 cm^2 . Si on divise ce cube en petits cubes de côté 1mm, la surface totale de ces petits cubes sera 60 cm^2 . La division de ces derniers cubes en cubes de côté 1 nm donne une surface totale de 6.10^7 cm^2 . Le changement de rapport atomique (Tableau I.1) peut changer les niveaux énergétiques de l'état continu vers l'état discret et donne à la matière une grande réactivité en vers son environnement.

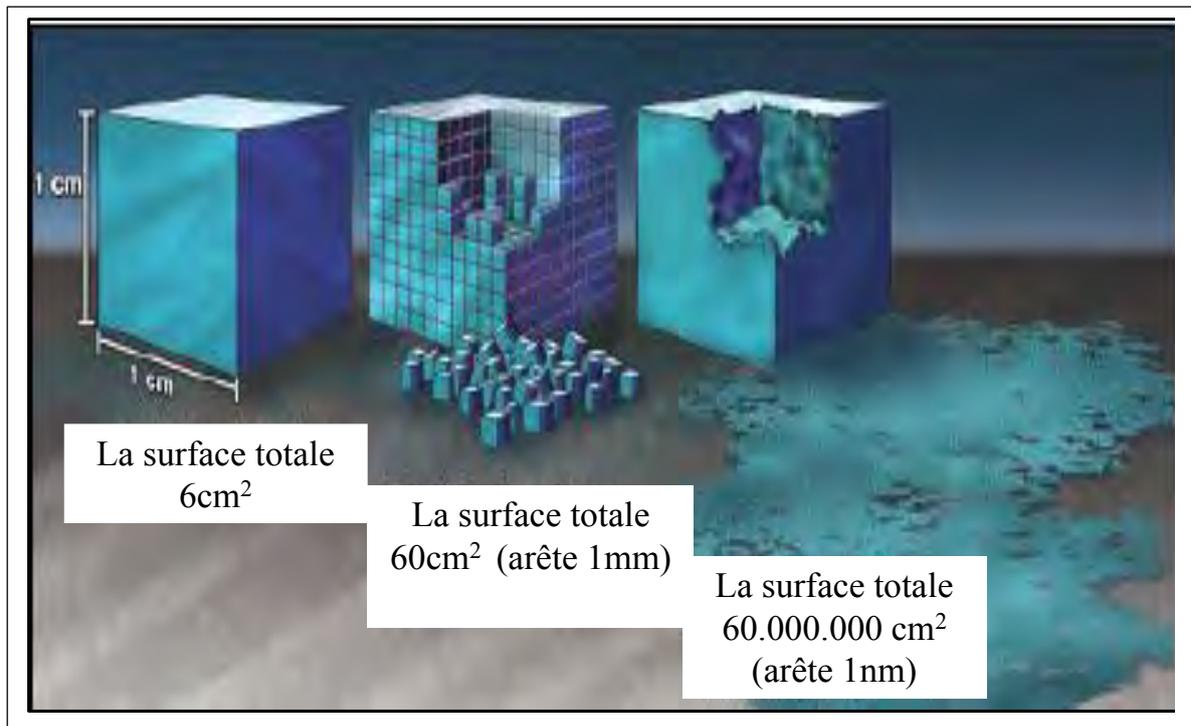


Figure I.1 : Augmentation de la surface totale avec la division de la matière [18]

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

Tableau I.1 : Evolution du pourcentage des atomes situés en surface par rapport aux atomes présents dans le volume [19]

I.2.1.2. Action de l'énergie de surface

La production d'une nanoparticule peut se faire en divisant un matériau massif en petites particules, par la rupture des liaisons chimiques entre les atomes (ions ou molécules) voisins qui nécessite une énergie μ pour chaque liaison brisée (Figure I.2).

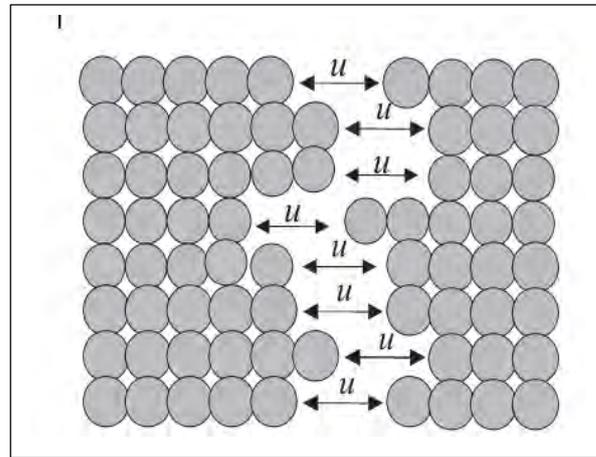


Figure I.2 : La création de nouvelles surfaces, en divisant une grande particule en petites particules, nécessite une énergie μ pour chaque liaison chimique brisée.

En raison de la réduction du nombre des atomes voisins, les atomes de la surface sont tirés vers l'intérieur de la particule et cela conduit à une contrainte à la surface de la particule. Par conséquent à chaque fois qu'une particule est divisée en deux petites particules cela mène à l'émergence de deux nouvelles surfaces. Pour chaque atome des deux nouvelles surfaces, la moitié de l'énergie de liaison est stockée à la surface. A l'intérieur d'une particule, les atomes sont maintenus en équilibre par les forces de liaison et sont fixés au niveau de leurs positions dans la maille (Figure I.3). Il est évident que les atomes à la surface ont perdu des liaisons vers l'extérieur.

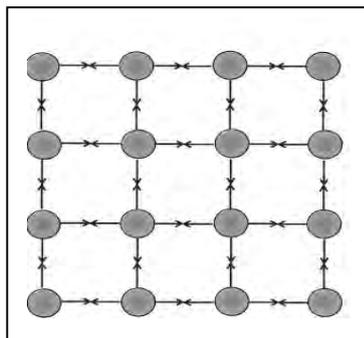


Figure I.3: Schéma des forces agissantes entre les positions des atomes du réseau [20].

En raison de la réduction du nombre de voisins, au niveau de chaque atome de la surface, la force de liaison agit perpendiculairement à la surface. Ceci permet la modélisation des surfaces des particules comme une peau en matériau élastique [20]. Donc, l'énergie de

surface est une composante importante de l'énergie totale, elle devient encore plus importante lorsque la taille des particules atteint l'échelle du nanomètre, car la plupart des atomes doivent être considérés comme des atomes de surface. Les nanoparticules fusionnent très facilement afin de minimiser l'aire totale de la surface exposée [21]. Donc pour stabiliser des nanomatériaux, il est nécessaire de minimiser l'énergie globale en réduisant par exemple la surface exposée.

Dans le cas des réseaux anisotropes, il existe des liaisons directionnelles et donc l'énergie de surface de ces matériaux dépend de la direction considérée. En outre, les substances tensio-actives peuvent influencer l'énergie de surface. Techniquement, ce fait est utilisé pour la production de particules qui cristallisent dans des morphologies à une ou à deux dimensions (sous forme de tiges ou de plaquettes).

Dans le cas de petites particules, l'énergie de surface domine le comportement et lorsque cela est possible, les particules qui se touchent les unes les autres vont s'agglomérer. La figure I.4 présente une série d'images de microscope électronique qui montre le processus d'agglomération de deux particules d'Or (Au). On constate que les particules présentent des réseaux désorientés l'un par rapport à l'autre à l'aide des franges visibles sur les images. Ces particules se déplacent sur la surface du porte-échantillon en carbone et ce mouvement modifie l'orientation relative des particules. Lorsque les particules se touchent elles tournent jusqu'à ce que leur orientation soit pareille. A cet instant commence l'agglomération et la plus grande particule adsorbe la plus petite [20].

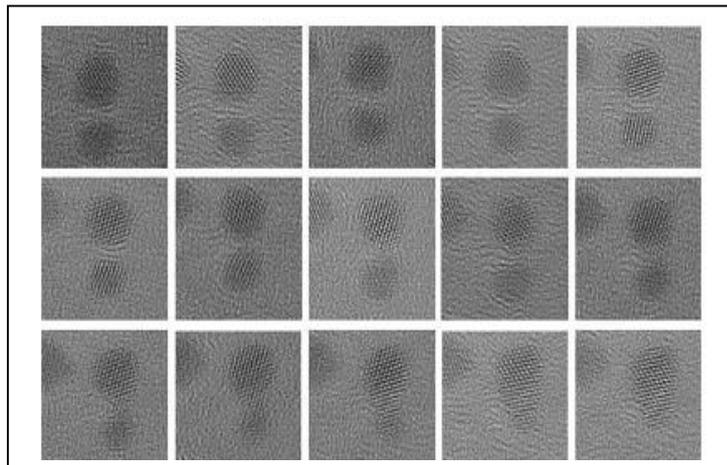


Figure I.4 : Série d'images de microscope électronique qui décrit l'agglomération de deux particules d'Or [20].

I.2.2. Effets du confinement quantique

Les études menées jusqu'à présent montrent que le passage d'une taille micrométrique à une taille nanométrique (surtout pour des tailles inférieures à 100 nm) a une grande influence sur les propriétés chimiques, mécaniques, magnétiques, électriques, électroniques, optiques et thermodynamiques des matériaux [22]. Parmi ces propriétés, l'optique occupe une place particulière.

Une très grande partie des travaux publiés jusqu'à ce jour dans le domaine des nanoparticules luminescentes concernent les semi-conducteurs [23-26]. A l'état macroscopique, ces matériaux sont connus pour absorber la lumière dans une large gamme de couleur, à condition que les photons aient une énergie suffisante pour passer d'un état à un autre (écart entre la bande de valence et la bande de conduction). En revanche, ils n'émettent de la lumière qu'à une longueur d'onde spécifique correspondant à cet écart (gap). Or, les nanocristaux des semi-conducteurs peuvent émettre de la lumière dans une large bande de couleur dont la longueur d'onde dépend de leur taille.

Ce phénomène est une conséquence directe de la mécanique quantique : les niveaux électroniques sont confinés dans un puits de potentiel dont la taille est proche des longueurs d'onde typiques des transitions électroniques. En diminuant suffisamment la taille des particules des semi-conducteurs, le seuil d'absorption est décalé vers les plus hautes énergies, la bande de gap devient alors plus large et la structure électronique est affectée (Figure I.5) [27].

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

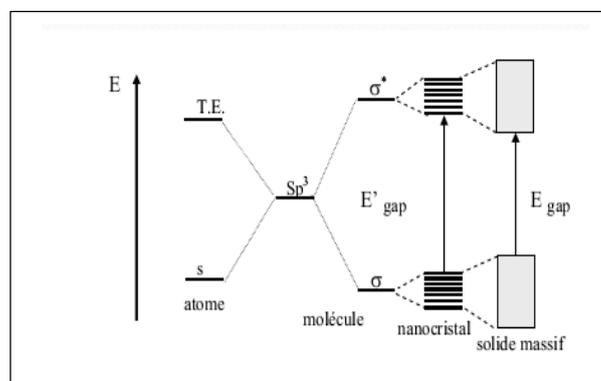


Figure I.5 : Evolution de la densité d'état électronique des semi-conducteurs en fonction de la taille des cristallites [27].

La modification des propriétés optiques avec la réduction de la dimension des particules a été également observée chez les nanoparticules métalliques, pour lesquelles, le phénomène le plus marquant est la modification des bandes d'absorption (plasmons de surface) en fonction de la taille.

I.2.3. Résonance de plasmons de surface

La résonance de plasmons de surface (RP) résulte de l'interaction entre les charges de surface des nanoparticules métalliques et un champ électromagnétique. Les résonances de plasmons de surface sont des ondes qui se propagent le long de la surface des conducteurs des nanoparticules. Les électrons libres réagissent collectivement en oscillant en résonance avec la lumière excitatrice ce qui donne lieu à l'absorption et à la diffusion d'où la couleur rouge résultante des nanoparticules de l'Or

La résonance de plasmons de surface (RP) est facilement accordable. Des modifications importantes des propriétés électriques et optiques peuvent être observées, elles peuvent être utilisées pour des nouvelles applications telles que la fabrication des transistors, des biocapteurs et des catalyseurs [28]. Le comportement physique est imposé par la taille, la forme, la nature, la composition, et même l'organisation des nanoparticules. Ces caractéristiques physiques peuvent être combinées avec des propriétés chimiques et biologiques pour les nanoparticules hybrides, qui sont entourées par des molécules organiques ou des matières biologiques (Figure I.6) [28].

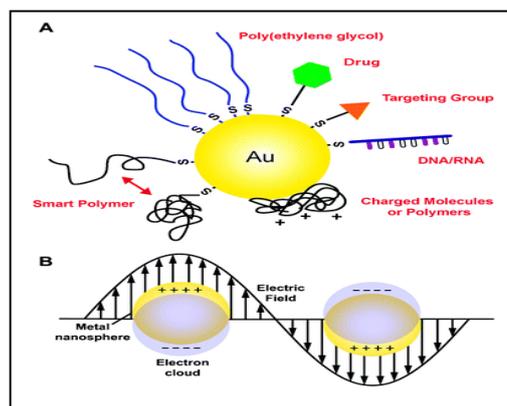


Figure 1.6: Représentation schématique de l'oscillation de plasmons pour une sphère, qui montre le déplacement du nuage chargé (électrons de conduction) par rapport aux noyaux [28].

I.2.4. Confinement spatial

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

Par exemple la très forte luminescence observée dans le silicium nanocristallin peut être expliquée par ce qui suit. Dans le silicium massif une paire électron-trou peut se désexciter de façon soit radiative en émettant un photon d'énergie correspondant au gap du matériau soit non radiative sur un défaut du cristal. Même pour du silicium extrêmement pur c'est ce deuxième processus qui domine très largement car le rayon de capture des défauts est grand. Dans des nanostructures dont la taille devient inférieure à la distance moyenne entre deux défauts, la probabilité d'avoir une particule sans défauts augmente et ce d'autant plus que la taille est petite. Le processus radiatif n'a alors plus de concurrence et devient prépondérant [29].

I.2.5. Variation des paramètres de maille des nanoparticules:

Pour montrer l'importance de l'influence de l'énergie de surface sur la variation du paramètre de maille, on prend l'exemple de la Zircone (ZrO_2) qui est illustré sur la figure I.7. L'enthalpie libre de formation de la Zircone ΔG_{ZrO_2} et l'enthalpie libre pour la transformation de la phase monoclinique vers la phase tétragonale $\Delta G_{\text{monocl.-tétr}}$ sont comparées à l'énergie de surface, et à la différence de l'énergie de surface provoquée par la transformation de phase monoclinique-tétragonale.

On remarque que pour les particules de taille inférieure à 2 nm, l'énergie de surface est comparable à l'énergie de formation et que l'enthalpie libre de la transformation monoclinique-tétragonale est considérablement plus petite que l'énergie de surface. La transformation de phase est accompagnée par un changement de surface qu'il faut prendre en considération. La différence de surface est faible et elle est due à la modification du volume (de l'ordre de 4%) au cours de la transformation de phase et elle mène à un changement de l'énergie de surface qui est comparable à l'enthalpie libre de la transformation. Donc, il est évident que la taille des particules influence la transformation de phase d'une manière significative.

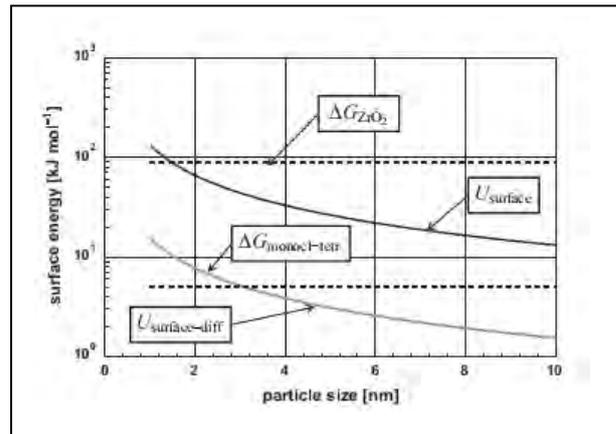


Figure I.7 : Comparaison de l'énergie de surface de la particule de la zircone (donnée en fonction de la taille nanométrique) avec l'enthalpie libre de formation ΔG_{ZrO_2} et l'enthalpie libre de la transformation de phase monoclinique-tétraogonale $\Delta G_{\text{monoc-tétr}}$ ainsi que la différence de l'énergie de surface entre la phase monoclinique et la phase tétraogonale (Cas d'une différence de volume de 4%) [20]

Pour des particules isolées, il faut prendre en considération la pression hydrostatique causée par la contrainte de surface. Cette pression hydrostatique est fonction de la contrainte de surface et particulièrement dans le cas d'une particule sphérique. Elle est inversement proportionnelle au diamètre de la particule. La figure I.8 représente l'évolution de la pression hydrostatique causée par l'énergie de surface à l'intérieur d'une nanoparticule.

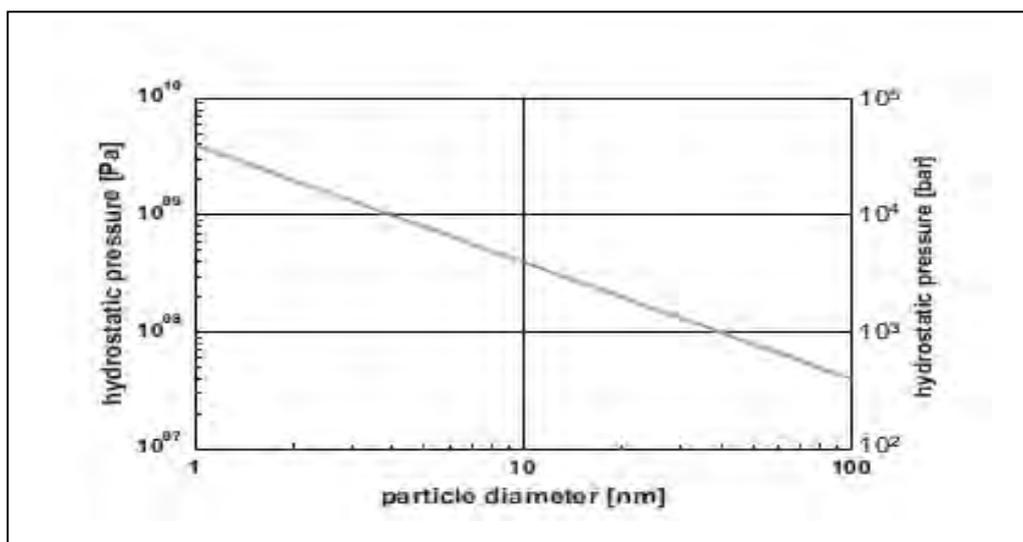


Figure I.8 : Evolution de la pression hydrostatique en fonction du diamètre d'une nanoparticule. La contrainte de surface utilisée a une valeur de $1 \text{ Nm} \sim 1 \text{ J m}^{-2}$ [20].

On constate que la pression hydrostatique pour une particule sphérique d'un diamètre de 5 nm et une énergie de surface de 1 N m^{-1} est très importante. Donc, les transformations de phase qui sont liées à un changement de volume sont sensibles à la pression hydrostatique (pression externe) qui dépend de la taille des particules.

On peut s'attendre à ce que la pression hydrostatique provoquée par la contrainte de surface déforme la particule. En fait, ce phénomène conduit, dans le cas des nanoparticules métalliques à la contraction des particules. Cette contraction est très petite mais elle peut être déterminée que par les mesures des paramètres de maille par diffraction X.

A titre d'exemple, la variation des paramètres de maille de l'Or [30] et du Palladium [31] en fonction du diamètre des particules est illustrée sur la figure I.9. Dans les deux cas, une diminution significative des paramètres de maille est observée.

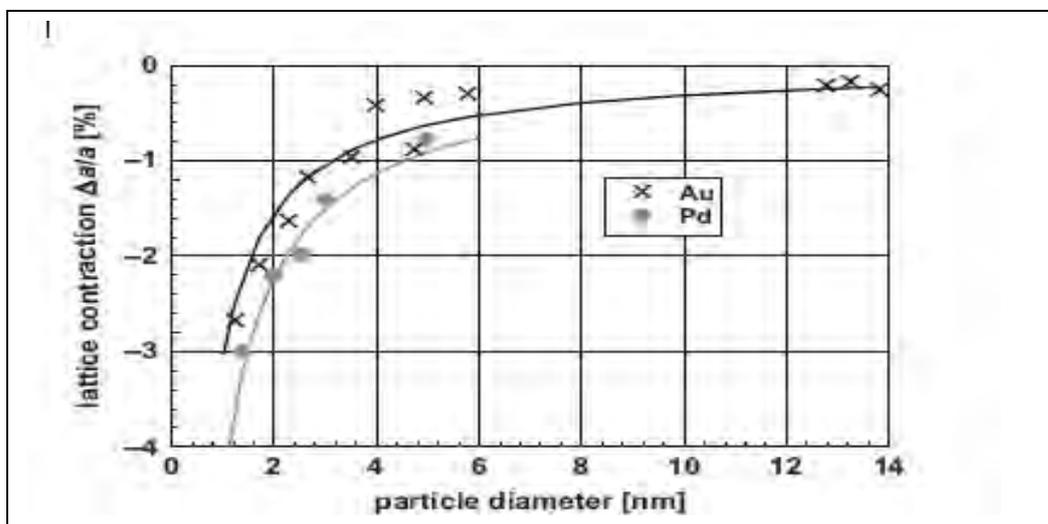


Figure I.9 : Variation des valeurs expérimentales des paramètres de maille de l'Or et du Palladium en fonction du diamètre des particules [30,31].

Les particules d'oxydes céramiques se comportent différemment. Par exemple la figure I.10 illustre la dépendance du volume de la cellule unitaire de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en fonction de la taille des particules [32]. On peut se rendre compte que, contrairement aux métaux, la matrice se dilate avec la diminution de la taille des particules. Ce phénomène s'explique par une modification de la structure de la maille à la surface avec la diminution de la taille des particules. En fait les cations à la surface d'un oxyde sont des ions d'oxygène ou d'autres anions tels que $(\text{OH})^-$ et par conséquent la surface d'un oxyde est recouverte par des ions qui portent tous des charges électriques négatives. Naturellement ces charges négatives se repoussent mutuellement et provoquent une dilatation de la maille [33].

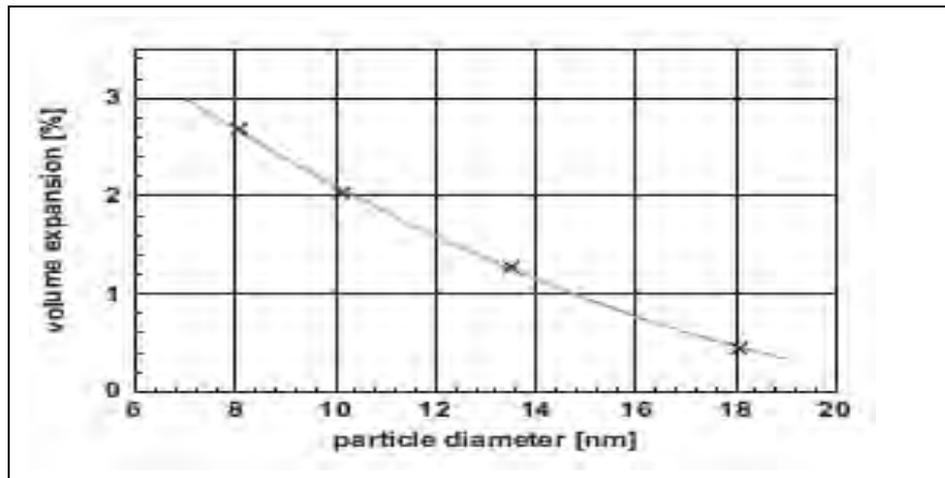


Figure I.10 : Dilatation du volume des nanoparticules de γ -Fe₂O₃ en fonction de la taille des particules [32].

I.3. Propriétés des matériaux étudiés

I.3.1. Propriétés de l'oxyde de cuivre CuO

I.3.1.1. Propriétés structurales de CuO

Parmi les composés semi-conducteurs, l'oxyde de cuivre est d'un grand intérêt pour la physique des semi-conducteurs. Le cuivre forme deux oxydes stables bien connus : L'oxyde cuivrique (CuO) et l'oxyde cuivreux (Cu₂O). Ces deux oxydes ont des propriétés physiques différentes, des couleurs différentes et des structures cristallines aussi différentes. Le CuO a une structure monoclinique avec le groupe d'espace C2/c. Les atomes du Cuivre et de l'Oxygène sont répartis de manière à former des couches alternées comme on peut l'observer sur la figure I.11. Chaque atome Cu possède une coordination planaire formée de 4 atomes d'oxygène. Les cristaux de CuO présentent une multitude de morphologies qui dépendent de la méthode et des conditions de synthèse.

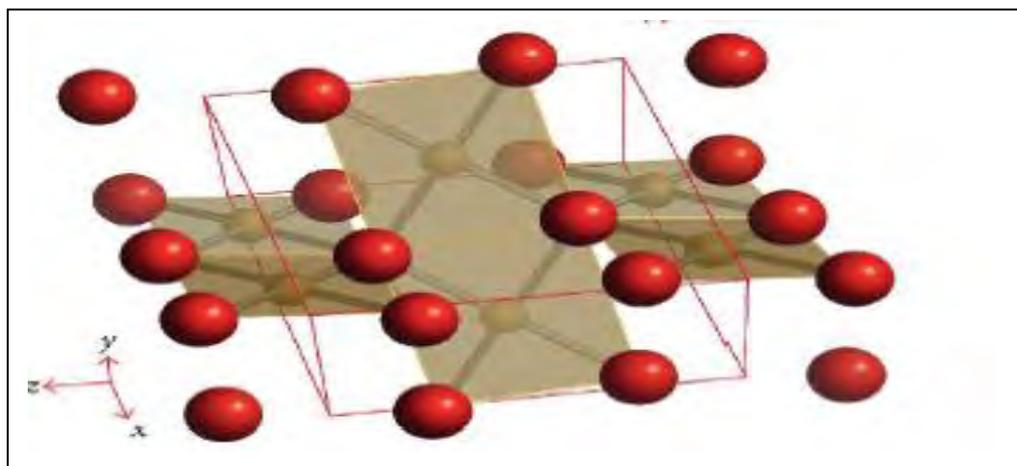


Figure I.11: Représentation de la structure cristalline de l'oxyde CuO [34].

I.3.1.2. Propriétés physiques de CuO

L'Oxyde de cuivre pur CuO est un solide noir d'une densité de 6.31 g/cm^3 et un haut point de fusion de 1201°C . Il est insoluble dans l'eau et est non dangereux. De même que pour l'oxyde cuivreux Cu_2O , la vacance du cuivre natif dans CuO rend le semi-conducteur de type p [35-41]. De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour préparer l'oxyde de cuivre CuO telles que l'oxydation thermique, [42], le frittage, la précipitation, la pulvérisation, le CVT (transport chimique en phase vapeur) et la déposition électrochimique [43].

Le CuO est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite étroite de l'ordre de 1,2 à 1,55 eV dans l'état massif [44]. La possibilité de le produire par des méthodes à faible coût et les bonnes propriétés électrochimiques présentent le CuO comme l'un des meilleurs matériaux pour la détection électrique et optique. Comme mentionné précédemment, les nanostructures présentent de nombreuses fonctionnalités qui ne sont pas présentes chez le matériau massif. En raison de leur surface spécifique élevée par rapport au volume, les nanostructures de CuO ont un large éventail d'applications [45]. Ces applications incluent la catalyse et la détection de gaz où l'amélioration de l'état de la surface est particulièrement importante. Certaines des propriétés physiques du CuO sont listées dans le Tableau I.2.

Propriétés	Valeur	Références
Paramètres de la maille (300 K)	a= 4.68 Å b=3.42 Å c=5.13 Å	[46 - 48]
Densité	6.31 gm/cm^3	[44]
Point de fusion	1201°C	[44]
La phase stable à 300 K	Monoclinique	[46]
Constant dielectric	18.1	[44]
Indice de réfraction	1.4	[44]
La bande gap (E_g)	1.21- 1.55 eV, direct	[49]
Masse effective des trous	$0.24 M_0$	[46]
Mobilité des trous	$0.1\text{-}10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	[44]

Tableau I.2. : Certaines propriétés physiques du semi-conducteur CuO.

I.3.1.2.1. Propriétés optoélectroniques de CuO

La connaissance des structures de bandes des différents oxydes à base du cuivre permet d'établir une corrélation entre l'arrangement des atomes dans la structure et les propriétés physiques et particulièrement les propriétés optoélectroniques.

I.3.1.2.1.A. Propriétés électroniques : Diagrammes de bandes

Les oxydes de métaux de transition sont caractérisés par des structures de bandes qui leur confèrent leurs propriétés électroniques (conducteur, semi-conducteur, isolant). Ces diagrammes sont caractérisés par les positions relatives de la bande de valence (BV) formée par les orbitales moléculaires pleines (principalement les orbitales $2p^6$ de l'oxygène) et de la bande de conduction (BC) composée par les orbitales moléculaires vides (généralement associées au cation métallique) comme le montre la figure I.12.

A chaque composé, oxyde à base du cuivre, correspond donc un diagramme mono-électrique. Sur la base de la structure cristalline des solides, l'établissement des courbes de dispersion $E = f(K)$ permet un calcul des densités d'états ($E = f(N(E))$). Ces calculs associés également à des résultats expérimentaux (luminescences, absorption, Raman, conductivité, pouvoir thermoélectrique....) permettent d'établir en toute rigueur ce type de diagramme [50].

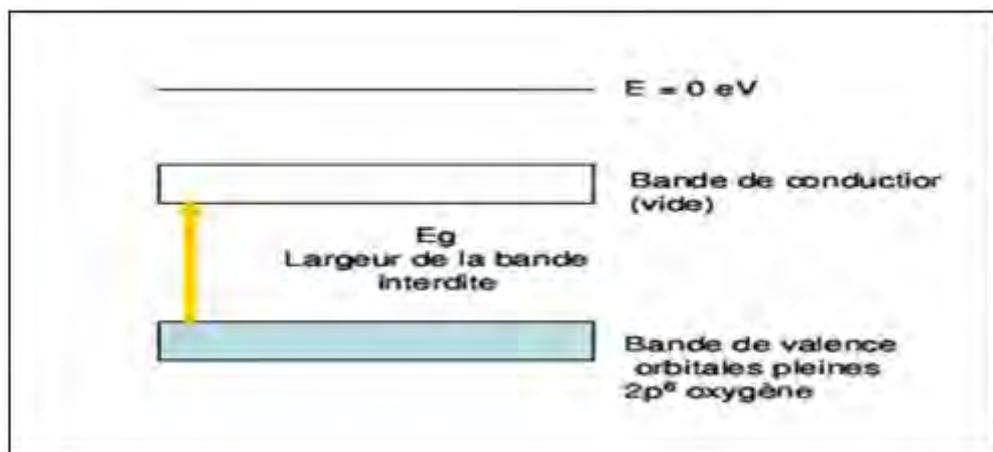


Figure I.12 : Orbitales d'oxydes métalliques [50]

Selon les valeurs des bandes interdites, l'oxyde présentera un caractère isolant ou semi-conducteur plus ou moins marqué. Généralement les métaux de transition se comportent comme des semi-conducteurs à gap modulé et dans le cas des oxydes à base de cuivre la conduction est généralement de type p.

I.3.1.2.1.B. Propriétés optiques

Les cations de métaux de transition (sous-couche d incomplète) forment des oxydes stables, souvent colorés. Pour les pierres précieuses tout comme les simples pigments, ceux sont principalement des transitions électroniques qui sont responsables des propriétés d'absorption de ces oxydes. Deux grandes classes de transitions sont à distinguer : Les transitions inter-atomiques qui donnent généralement naissance à de larges fronts

d'absorption et les transitions intra-atomiques autorisées pour certaines, et pour d'autres non permises pour l'ion libre mais qui le deviennent sous l'effet du champ des ligands. Ces dernières sont à l'origine de transitions souvent moins intenses que les précédentes car la probabilité de transition ou la force d'oscillateur associée à la transition demeure plus faible.

I.3.1.2.1.C. Propriétés électriques

Les propriétés électriques des oxydes métalliques sont généralement associées à des défauts dans le réseau cristallin. En effet, la plupart des oxydes métalliques simples présentent un gap important (SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , CuO ...) et sont donc assez isolants à l'état de cristal parfait. Ces oxydes métalliques peuvent aussi présenter des défauts ponctuels chargés. Il peut s'agir :

- d'oxydes à défauts de métal par lacunes cationiques ou d'oxydes à excès d'oxygène par anions interstitiels qui libèrent des trous et qui rendent le matériau semi-conducteur de type p comme l'oxyde de cuivre CuO (Figure I.13.a).
- d'oxydes à défauts d'oxygène par lacunes anioniques ou à excès de métal par cations interstitiels qui libèrent des électrons et qui rendent le matériau semi-conducteur de type n comme l'oxyde de zinc : ZnO (Figure I.13.b).

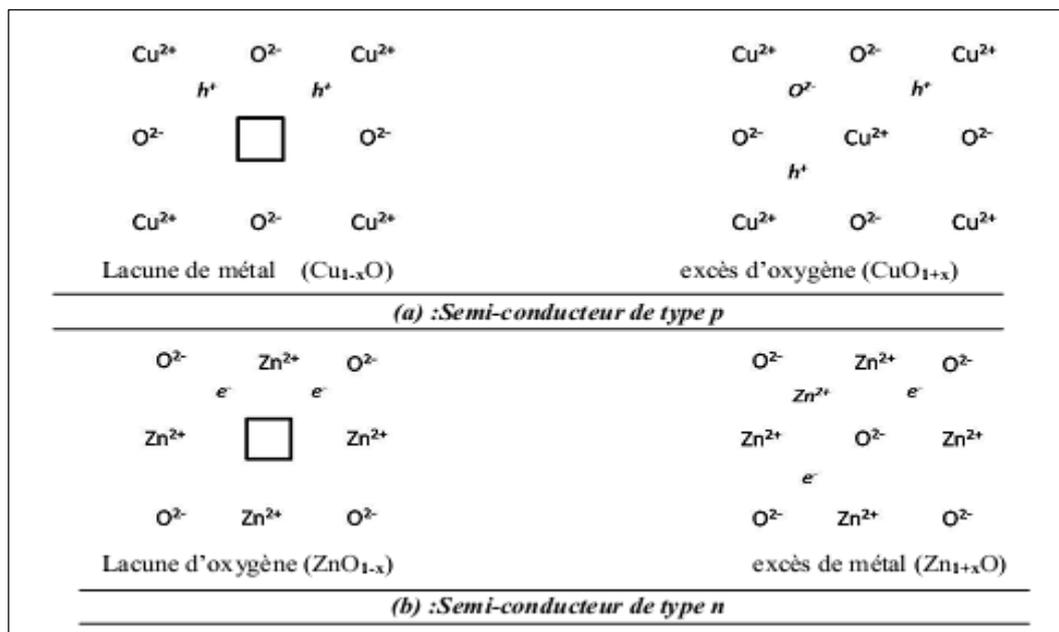


Figure I.13. : Défauts de structure des oxydes métalliques [51].

Un semi-conducteur parfait exempt d'impuretés ou de défauts se caractérise par sa structure de bandes. La bande de valence correspond à la bande d'énergie la plus élevée entièrement remplie d'électrons et la bande de conduction est définie comme le premier niveau énergétique au-dessus de la bande de valence où accèdent les électrons excités. La

largeur de la bande interdite (gap) représente l'énergie qu'il faut fournir à un électron pour qu'il passe de la bande de valence à la bande de conduction.

Dans la conception classique de la théorie des bandes, les défauts présents dans l'oxyde introduisent des niveaux d'énergie discrets supplémentaires dans la structure de bandes du matériau. Ces niveaux peuvent être donneurs ou accepteurs selon la nature du défaut. On introduit donc par ces défauts des porteurs de charges, électrons ou trous libres, qui conditionnent en majeure partie les propriétés électriques du matériau.

Dans le cas d'un semi-conducteur de type n, il y a la formation de niveaux donneurs (Figure I.14.a) occupés par des électrons libérés par les défauts donneurs présents dans le réseau. Ces niveaux d'énergie sont situés sous la bande de conduction. Quand l'électron est excité et passe de ce niveau donneur vers la bande de conduction, le défaut ponctuel est ionisé. Cette ionisation dépend de l'énergie d'ionisation des défauts donneurs donc de la distance entre le fond de la bande de conduction (E_c) et l'énergie du niveau donneur (E_d) et de la température.

Pour un semi-conducteur de type p, on parle de la formation de niveaux accepteurs positionnés au-dessus de la bande de valence (Figure I.14.b). Dans ce cas les électrons piégés dans les défauts cristallins sont liés moins fortement que les électrons de la bande de valence. Ils sont dans un niveau dit «accepteur». Les défauts se conduisent donc comme des accepteurs. Quand l'électron de la bande de valence s'excite et passe sur le niveau accepteur, c'est un trou positif (h^+) qui se forme dans la bande de valence [51].

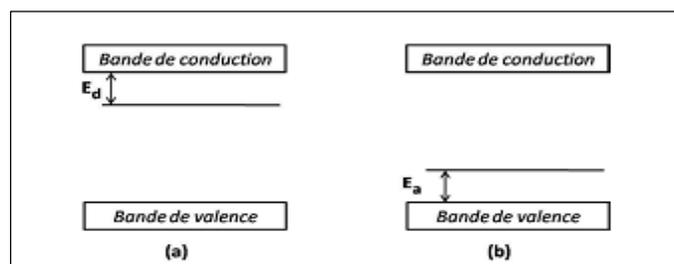


Figure I.14: Position des niveaux d'énergie dans la bande interdite

(a): cas d'un niveau donneur. (b): cas d'un niveau accepteur.

Les différents défauts que peuvent contenir les oxydes métalliques confèrent à ces matériaux des propriétés physico-chimiques très variées, d'où leur large utilisation dans l'ensemble des secteurs industriels.

I.3.2. Propriétés des terres rares

I.3.2.1. Introduction

Les terres rares sont des éléments chimiques qui forment une série de quinze éléments métalliques regroupant les éléments allant du lanthane au lutécium et auxquels sont souvent ajoutés deux autres éléments : l'yttrium et le scandium. Elles sont toutes sur une même ligne dans le tableau périodique; et donc il en résulte une structure électronique identique pour les couches extérieures. Pour les couches internes elles diffèrent d'un élément au suivant par addition d'un électron dans la couche profonde $4f$. A cause de leurs propriétés chimiques très proches, il est généralement difficile de les séparer. La particularité physique des terres rares est dans le fait qu'elles ont des transitions optiques très fines et leur utilisation comme sources spectrales, a permis de mettre en évidence tout leur potentiel. Les terres rares entrent dans une très vaste gamme d'applications dont par exemple les lasers pour la soudure, la défense ou la médecine. Elles sont aussi utilisées comme matériaux scintillateurs dans l'imagerie médicale [52-54]. Les terres rares sont aussi prédominantes dans le domaine de l'éclairage. En effet, les luminophores des écrans LCD sont le $\text{Eu}^{3+}:\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ (bleu) [55], le $\text{Ce}_x:\text{Tb}_y:\text{La}_{1-x-y}(\text{PO}_4)^3$ (vert) [56] et le $\text{Eu}^{3+}\text{Y}_2\text{O}_3$ (rouge) [57]. Dans le domaine de l'information, c'est la mise au point de fibres amplificatrices dopées avec les ions erbium (EDFA pour Erbium Doped Fiber Amplifiers [58]) qui a réellement lancé les télécommunications à longue distance et à haut débit. Les terres rares sont également utilisées pour le stockage de l'information [59]. Les terres rares présentent aussi des propriétés magnétiques qui font que certaines d'entre elles sont utilisées dans la fabrication des aimants pour les éoliennes et les moteurs électriques (cas du Néodyme et du Samarium). Par exemple une éolienne contient environ 600Kg de néodyme [60,61].

I.3.2.2- Propriétés remarquables des terres rares

Les ions terres rares sont généralement trivalents (Figure I.15) et possèdent des rayons ioniques relativement différents (variation de 1,5 % entre deux terres rares successives).

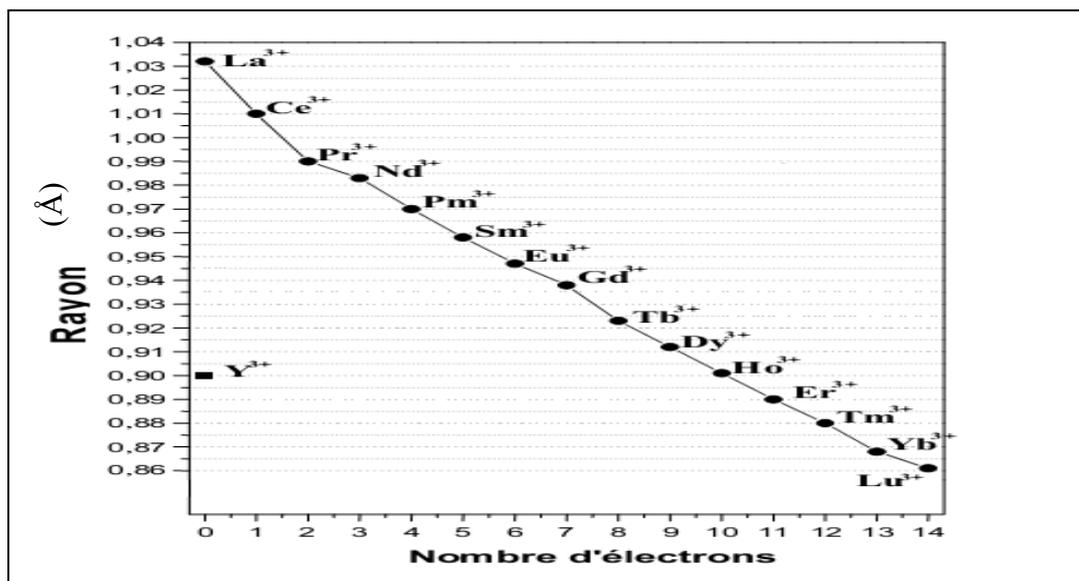


Figure I.15 : Rayons ioniques des ions terres rares [62]

La configuration électronique des éléments terres rares est du type $[\text{Xe}]4f^n5d^16s^2$ mais dans certains cas il est possible d'avoir la configuration $[\text{Xe}]4f^n5d^16s^1$. En règle générale, ils perdent trois électrons pour donner des ions trois fois ionisés comme La^{3+} , Nd^{3+} ... (Sauf pour certains éléments qui peuvent donner des ions deux fois ou quatre fois ionisés tels que Eu^{+2} , Yb^{2+} , Tb^{4+} et Ce^{4+}). Elles libèrent les électrons des couches 5d et 6s et donc les orbitales 4f deviennent les plus externes (Figure I.16). L'existence de la sous-couche 4f non saturée confère aux lanthanides des propriétés magnétiques et optiques remarquables : Des moments magnétiques très élevés et des spectres d'absorption et d'émission avec des bandes très fines.

Dans le cas d'un élément terre rare isolé, on n'observe pas de transitions optiques à cause de la règle de Laporte qui interdit les transitions électriques pour les ions isolés, mais cet obstacle peut être levé par l'environnement qui abrite les ions (Matrice cristalline dans notre cas).

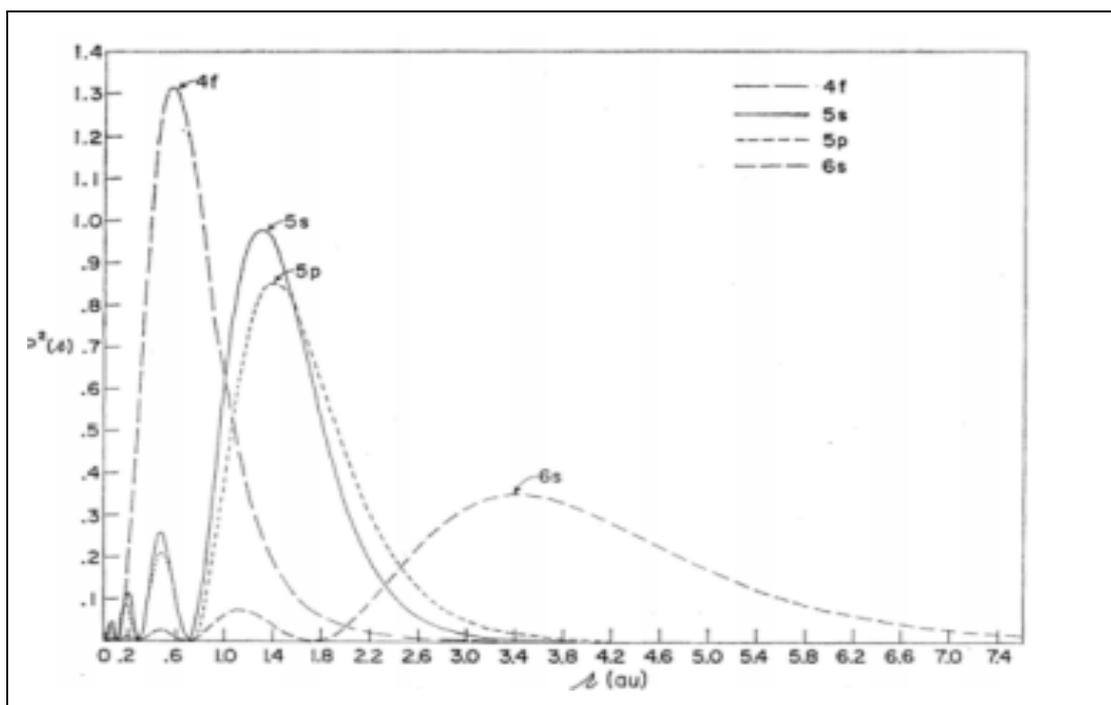


Figure I.16 Variations radiales de la densité électronique des orbitales 4f, 5s, 5p, 6s de l'ion Gd^+ [63]. Les orbitales 5s et 5p constituent un écran pour les orbitales 4f par rapport à l'environnement externe.

I.3.2.3. Propriétés physiques des oxydes de terres rares

Le tableau I.3 montre la partie du tableau périodique concernant les éléments lanthanides. Il y a 15 éléments, mais Pm est un élément instable et il est exclu. Les lanthanides sont appelés "terres rares", mais il convient de noter qu'elles ne sont pas plus rares que certains métaux comme Hg, Au et Ag.

Bien que les configurations des électrons de l'extérieur sont les mêmes, il a été constaté que les propriétés des oxydes de lanthanides sont assez différentes. La largeur de la bande interdite et de l'énergie de réseau pour les oxydes de lanthanides sont respectivement représentées sur les figures I.17(a) et I.17(b). Les constantes diélectriques des oxydes de terres rares sont de l'ordre de 10 à 30, et la bande d'énergie est d'environ 2,4 à 5,5 eV [64].

La ⁵⁷	Ce ⁵⁸	Pr ⁵⁹	Nd ⁶⁰	Sm ⁶²	Eu ⁶³	Gd ⁶⁴	Tb ⁶⁵	Dy ⁶⁶	Ho ⁶⁷	Er ⁶⁸	Tm ⁶⁹	Yb ⁷⁰	Lu ⁷¹
------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------

Tableau .I.3. Les éléments lanthanides.

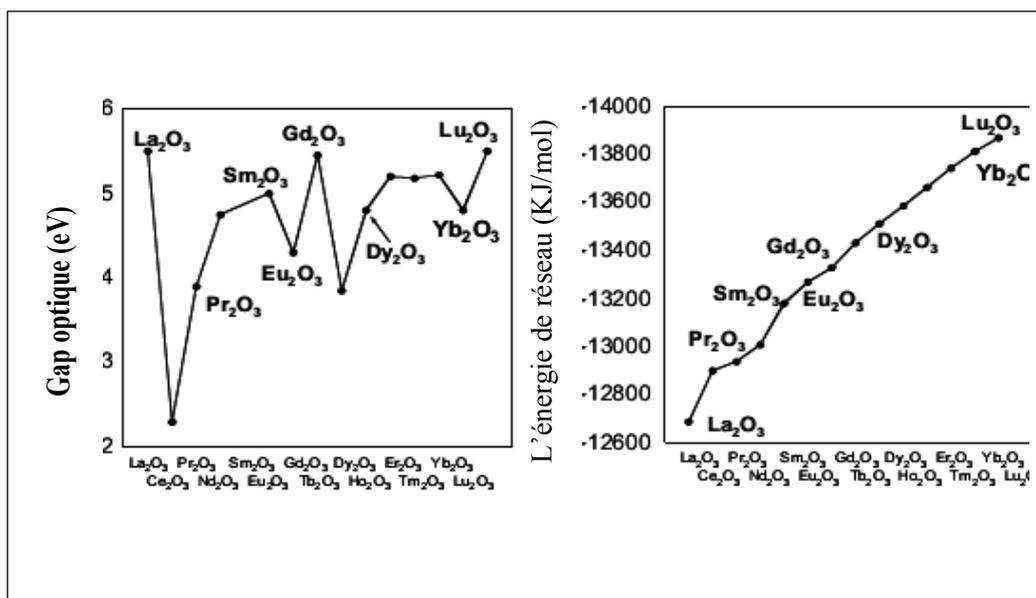


Figure I.17. Gap optique et énergie de la maille cristalline des éléments lanthanides [62].

La différence entre un ion de terre rare libre et un autre qui est incorporé dans une matrice est la légère contribution du champ cristallin dans l'expression de l'hamiltonien total. Ce qui explique le comportement très semblable des ions de terres rares introduits dans des matrices différentes.

L'hamiltonien correspondant à l'énergie de l'ion incorporé dans un cristal s'écrit :

$$H = H_0 + H_c$$

Où H_0 l'hamiltonien de l'ion libre comporte trois termes principaux :

$$H = H_{conf} + H_e + H_{so} + H_c$$

- H_{conf} représente l'hamiltonien de configuration et correspond à la somme des énergies cinétiques et potentielles des n électrons. Il sépare le niveau de la configuration $4f^n$ de celui de la configuration $4f^{n-1}d$ d'une énergie de l'ordre de 10^5cm^{-1} .
- H_e représente l'interaction électrostatique traduite par la répulsion coulombienne des électrons de la couche $4f$ entre eux (10^4cm^{-1}).
- H_{so} traduit l'interaction magnétique entre le moment orbital \vec{L} et le moment cinétique despin \vec{S} . Ce couplage dit L-S ou de Russel-Saunders décompose chaque terme spectral $2S+1L$ en $2S+1$ ou $2L+1$ (selon que $S < L$ ou $L < S$) niveaux notés $2S+1L_J$ [65].

La figure I.18 présente l'effet de différentes interactions sur la décomposition des niveaux d'énergie de la configuration $4f^n$ des ions de terres rares.

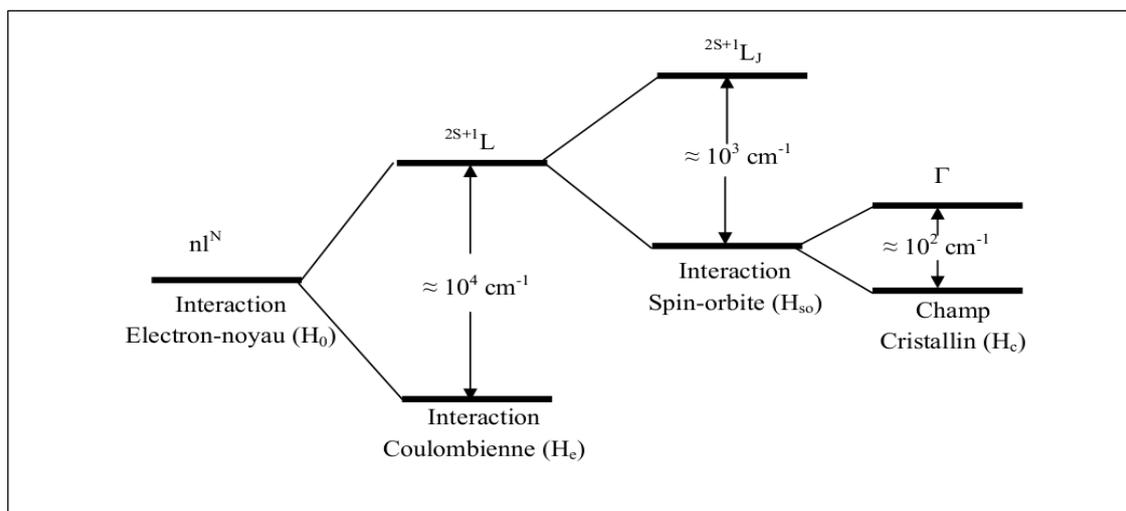


Figure I.18: Diagramme de décomposition des niveaux d'énergie de la configuration $4f^n$ des ions terres rares dans une matrice cristalline.

I.3.2.4. Structure cristalline des sesquioxydes de terres rares

Les sesquioxydes de terres rares, dont la température de fusion est supérieure à 2000°C , adoptent à température ambiante trois types de structures cristallines. Pour les terres rares légères, elles cristallisent dans la structure hexagonale de La_2O_3 (notée type A), et pour les terres rares lourdes elles cristallisent dans la structure cubique de Mn_2O_3 (notée type C). Alors que pour les terres rares intermédiaires elles cristallisent soit dans la structure du type C ou monoclinique du type B. Cette dernière est une déformation de la structure de type C. Les transitions entre les différents types de structure sont possibles mais dans des conditions de température et de pression particulières [66]. La figure I.16 montre les trois structures possibles pour les oxydes des terres rares et le tableau I.4 donne les variations volumiques des mailles cristallines en fonction du type de structure [66].

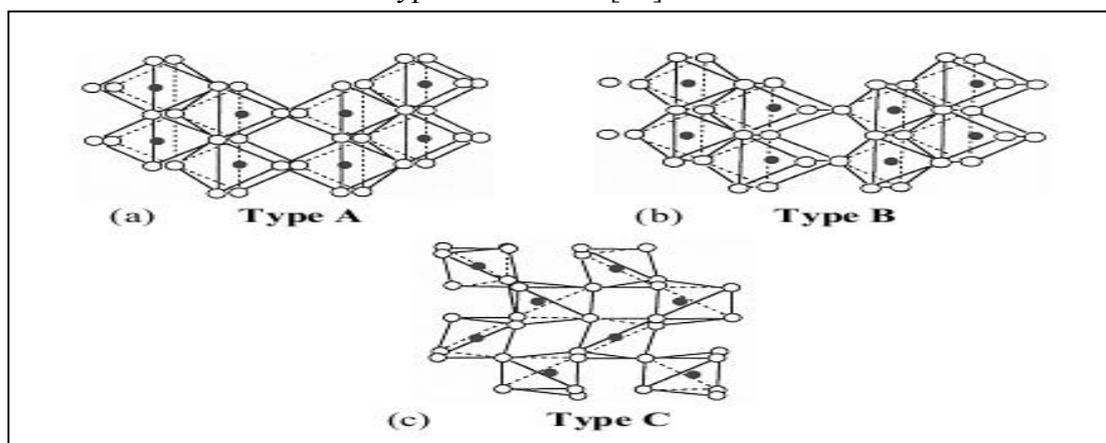


Figure I.19 : Types de structures cristallines des oxydes de terres rares [62]

Composés	$V_{\text{hexagonal}} (\text{Å}^3)$		$V_{\text{cubique}} (\text{Å}^3)$	
	Valeur Théorique	Valeur Expérimentale	Valeur Théorique	Valeur Expérimentale
Ce ₂ O ₃	76,4	79,4	87,27	87,0
Pr ₂ O ₃	75,6	77,5	85,08	86,7
Nd ₂ O ₃	74,0	76,0	83,52	85,0
Pm ₂ O ₃	72,9	74,5	82,92	83,0
Sm ₂ O ₃	72,0		81,27	81,7
Eu ₂ O ₃	70,5			80,2
Gd ₂ O ₃	68,8		79,43	79,0
Tb ₂ O ₃	67,6		78,21	77,2
Dy ₂ O ₃	66,3		77,78	75,9
Ho ₂ O ₃	65,2		79,72	74,7

Tableau I.4 : Variation du volume de la maille cristalline des oxydes de terres rares en fonction du type de structure [67]

Le sesquioxyde de Dy₂O₃, que nous avons étudié, cristallise à la température ambiante sous la forme cristallographique cubique avec un paramètre de maille $a=10.66\text{Å}$ et un groupe d'espace $Ia\bar{3}$.

I.3.3. Les halogénures alcalins

Les halogénures alcalins sont des matrices cristallines transparentes dans le domaine UV-visible. Du point de vue conduction électrique ces matériaux sont considérés comme des isolants, leur bande interdite est supérieure à 6.5 eV [68]. Ils présentent des courbes de solubilité presque horizontales. Par exemple pour le KCl à 20 °C on peut dissoudre 34.7 gr dans 100 gr d'eau, alors qu'à 100 °C on peut dissoudre que 56,7 gr (Figure I.20).

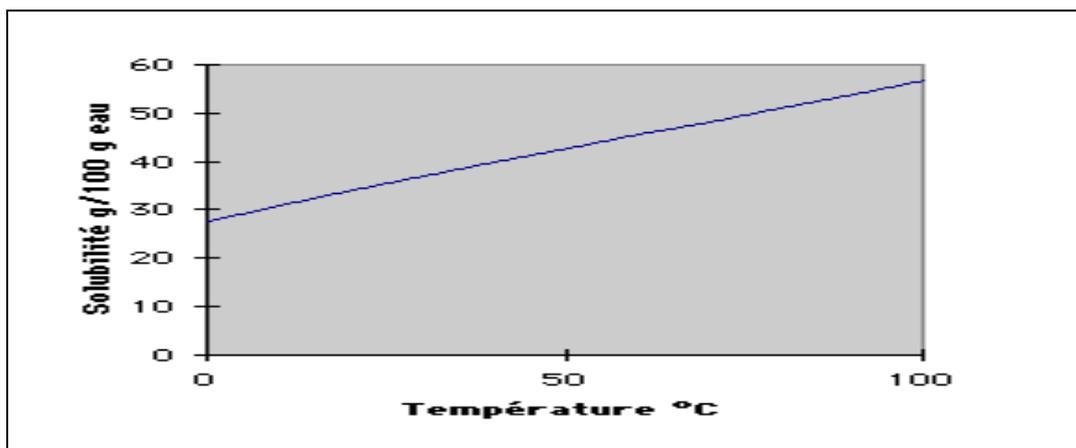


Figure I.20 : Courbe de solubilité de l'halogénure alcalin KCl dans l'eau [69]

Donc, si on veut procéder à la croissance du KCl à partir de la solution aqueuse, il nous faut des récipients de grand volume pour obtenir des monocristaux de quelques centaines de grammes. Par conséquent la méthode la plus appropriée pour obtenir des monocristaux de

taille importante est celle de Czochralski (méthode du tirage des cristaux à partir de la fusion). La plus part des halogénures alcalins cristallisent dans le système cubique à faces centrées (type NaCl) comme le montre la figure I.21. Ils sont constitués de deux réseaux CFC emboîtés. Les plans les plus denses sont donc les plans (100), ce qui facilite leur clivage parallèle à ces plans. Ils ne présentent aucune luminescence dans la gamme 200-800 nm quand ils sont sans défauts de structure et sans dopage [68].

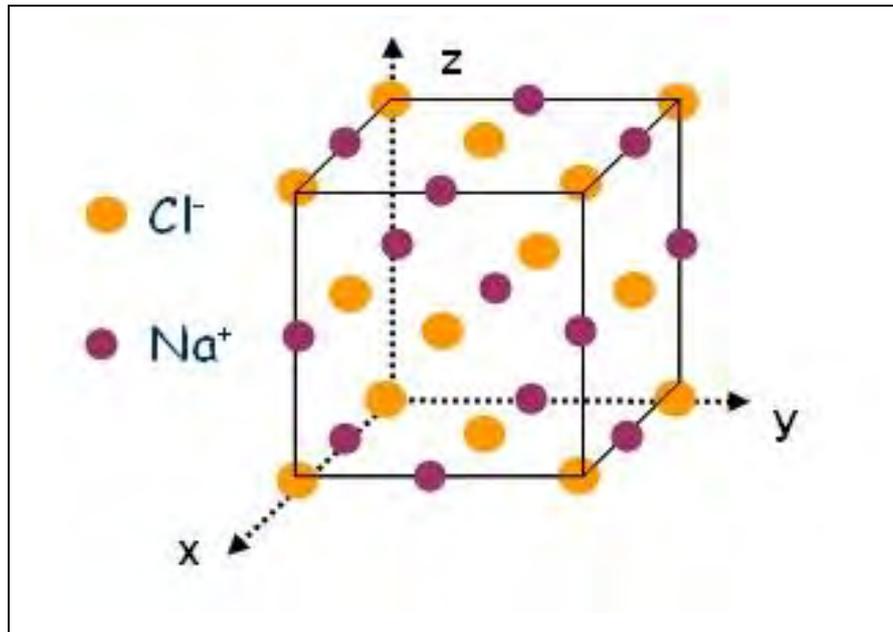
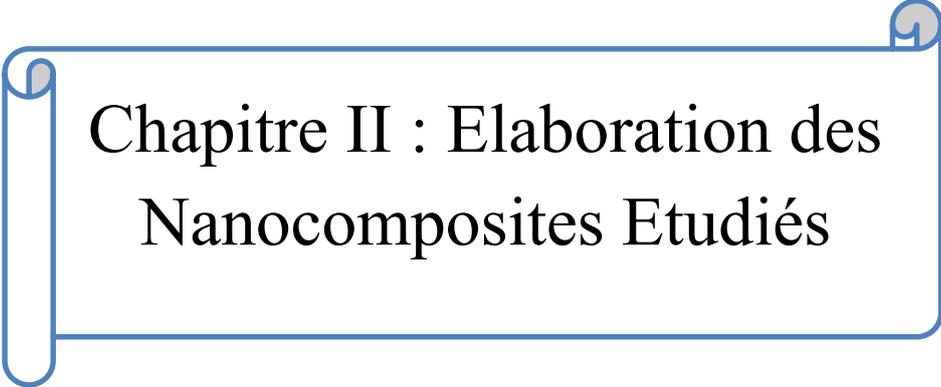


Figure I.21: Structure cristalline des halogénures alcalins (type NaCl)

I.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les propriétés générales des nanoparticules du semi-conducteur CuO et des oxydes des terres rares tels que les propriétés cristallographiques, optiques, électriques et nous avons montré que le CuO et les oxydes des terres rares, en raison de ses propriétés variées, avait une multitude d'applications et sont des matériaux pouvant apporter des réponses à des questions d'ordre fondamental ou satisfaire des demandes d'ordre industriel.



Chapitre II : Elaboration des Nanocomposites Etudiés

II.1. Introduction

La recherche sur les nanoparticules porte, en général, sur les objets ayant une taille inférieure à 100 nm. Il a été montré que des effets de confinement quantique commencent à se manifester à des tailles très réduites. Pour mettre en évidence ces nouvelles propriétés, ces derniers temps différentes méthodes de fabrication des nanoparticules ont été développés pour obtenir des particules de seulement quelques nanomètres.

Les premières approches ne permettaient pas l'obtention de particule possédant une bonne cristallinité, une faible distribution de taille et une morphologie contrôlée. Même si quelques auteurs avaient rapporté la synthèse par voie colloïdale de particules avec une distribution de taille assez faible [70,71]. C'est surtout pendant les deux dernières décennies que des progrès significatifs dans la préparation des nanoparticules ont été réalisés.

A l'heure actuelle, il existe plusieurs méthodes pour produire des objets ayant des tailles nanométriques que ce soit par des approches top-down (technique de préparation par voie physique comme par exemple le broyage mécanique) ou par des approches bottom-up (techniques de préparation par voie chimique ou par épitaxie). Ces deux approches sont illustrées sur la figure II.1. Vue la miniaturisation exigée sur les nouveaux composants (optoélectroniques...), les techniques top-down deviennent de plus en plus difficiles à utiliser (par exemple la taille minimale des objets qu'on peut obtenir par la lithographie conventionnelle atteindra bientôt sa limite). Une autre limitation non négligeable de ces techniques est liée au coût de fabrication souvent très élevé.

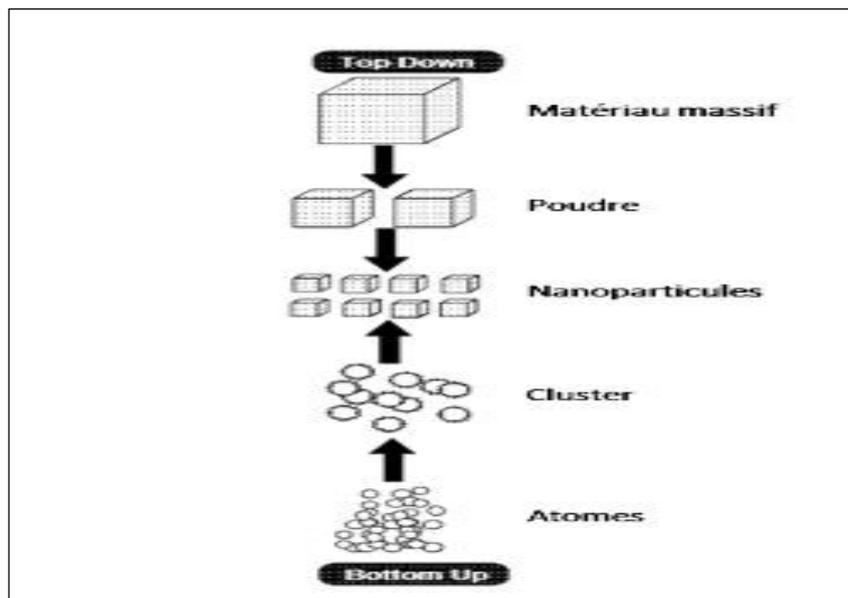


Figure II.1: Illustration schématique des procédés top-down et bottom-up de fabrication de nanostructures.

✓ La voie physique repose sur des procédés d'évaporation par chauffage, pulvérisation plasma, bombardement ionique... et puis condensation sous forme de nanoparticules, la plupart du temps sur une surface (support).

✓ La voie chimique met en jeu des réactions chimiques produisant une précipitation d'une phase solide sous forme de nanoparticules.

✓ La voie mécanique est la technique dite de "mécanosynthèse". Elle consiste généralement à broyer des poudres micrométriques (1 à 30 μm). La caractéristique essentielle de cette technique est de permettre l'obtention de nanoprecipités ou nano-objets de taille homogène. Elle est par ailleurs adaptée à la production de matériaux en quantités qui s'expriment en kilogrammes (voire en tonnes), contrairement aux autres techniques

II.2. Formation des nanoparticules

La formation des nanoparticules est tributaire de deux facteurs déterminants : Il faut que les conditions thermodynamiques et cinétiques soient favorables à l'apparition d'une phase solide et il faut que cette phase solide conserve la taille d'une nanoparticule.

Le processus d'apparition d'une phase solide comporte deux étapes [72] :

- Une première étape appelée « germination », durant laquelle il y a coalescence de plusieurs atomes pour former un germe de taille critique et stable.
- Une deuxième étape appelée « croissance », durant laquelle d'autres atomes du milieu environnant s'agglomèrent au germe pour constituer une phase solide.

L'art de la synthèse des nanoparticules est donc de contrôler ces deux processus : favoriser une germination importante et une faible croissance afin d'avoir un solide fortement divisé sous forme de nanoparticules.

La germination peut être soit spontanée, soit induite par des sites atomiques préférentiels tels que des défauts atomiques présents sur une surface par exemple. Dans le premier cas c'est la germination homogène et dans le second cas c'est la germination hétérogène. Suite à la germination, la particule continue à croître jusqu'à atteindre une taille désirée. Différents moyens existent pour contrôler la vitesse de croissance des nanoparticules. On distingue trois grandes catégories de procédés : l'élaboration par voie physique, l'élaboration par voie chimique et celle par méthode mécanique.

II.2.1. Germination homogène

Que ce soit par précipitation dans une solution ou par condensation d'un gaz, la germination homogène se produit dans un environnement où les atomes qui vont former le germe sont libres de se déplacer. Ce sont les fluctuations locales qui provoquent l'apparition des germes. Cependant, ces mêmes fluctuations peuvent provoquer leur disparition.

II.2.2. Germination hétérogène

Dans le cas d'une germination hétérogène, les nanoparticules apparaissent sur des sites qui sont une singularité sur la surface de dépôt. Il existe trois types de croissance [72]: La première est la croissance par îlots, dite de VOLMER-WEBER. La deuxième est la croissance d'une couche suivie d'une croissance par îlots, dite de STRANSKI-KRASTANOV et enfin la troisième qui est la croissance de type couche par couche dite de FRANK-VANDERMERWE. Ces mécanismes sont illustrés sur la figure II.2

Ces trois types de synthèse peuvent être vus comme la conséquence du fait qu'il existe une différence d'énergie de liaison entre un atome adsorbé et le substrat et celle entre deux atomes adsorbés : L'atome qui vient rencontrer la surface peut soit se déplacer sur la surface, soit repartir. S'il est adsorbé, il va diffuser, puis se fixer sur un site de germination. Les sites de germination peuvent être soit des défauts de la surface, soit d'autres atomes adsorbés précédemment sur la surface. Si l'adhérence entre l'atome adsorbé et le substrat est importante, tout site de la surface est un piège potentiel de l'atome adsorbé. On assiste alors à une croissance de type FRANCK-VAN DER MERWE. Si l'adhérence entre les atomes adsorbés et la surface est plus faible que l'adhérence entre deux atomes adsorbés, alors va apparaître sur la surface des îlots constitués d'atomes adsorbés. C'est la croissance de type VOLMER-WEBER. Si l'adhérence entre les atomes adsorbés est plus faible que l'adhérence avec le substrat, alors une fois la première couche formée par croissance FRANCK-VAN DER MERWE, on assiste à une croissance par germination de type VOLMER-WEBER. C'est la croissance de type STRANSKI-KRASTANOV.

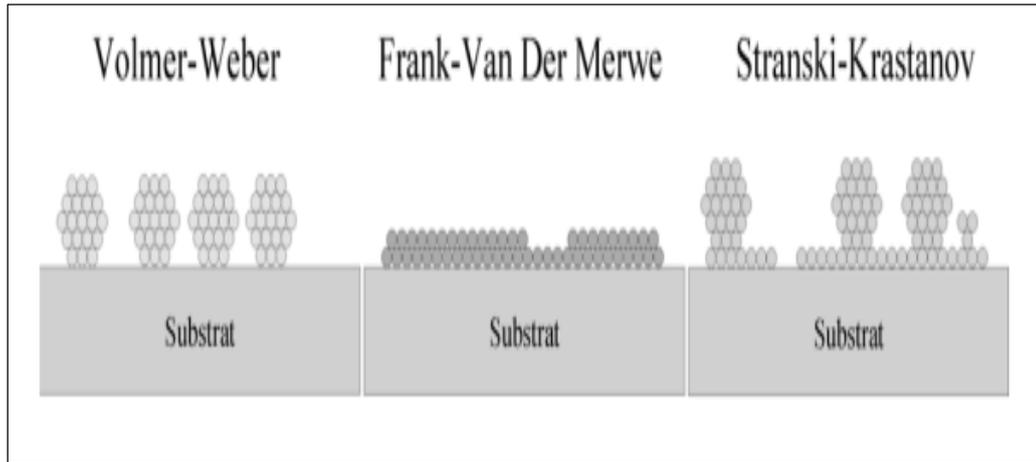


Figure II.2 : Représentation schématique des différents types de la germination hétérogène [72].

II.3. Synthèse des nanoparticules

II.3.1. Synthèse physique

Le principe de la fabrication des nanopoudres, par voie physique, consiste la plupart du temps à stopper la croissance des grains de la matière. Ainsi, l'élaboration des nanoparticules se réalise souvent à partir d'une phase vapeur [73,74]. Cette vapeur est extraite d'un matériau en fusion puis refroidie par collisions avec un gaz neutre. La vapeur est ensuite recueillie le plus rapidement possible sur une paroi froide : on limite ainsi la croissance des grains solides ou l'agglomération de ces derniers. Les méthodes de fusion des matériaux sont très variées. Les chercheurs distinguent alors :

- ✓ L'effet Joule : Le matériau, placé dans un creuset, est chauffé directement par le passage d'un courant électrique.
- ✓ L'induction haute fréquence : Soumis à un champ magnétique de haute fréquence, le matériau peut atteindre des températures très élevées.
- ✓ La fusion par arc ou par laser : Soumis à un arc électrique ou à un faisceau laser, le matériau cible est fondu localement et s'évapore rapidement.

II.3.2. Synthèse chimique

L'élaboration des nanopoudres par des procédés physiques nécessite le contrôle des étapes de germination et de croissance des agrégats d'atomes par des paramètres physiques. Les procédés chimiques font de même mais cette fois, des réactifs chimiques permettant de contrôler la germination, la croissance, la composition et la forme des grains interviennent. Les réactions chimiques peuvent s'effectuer en phases vapeur, liquide et solide [75, 76].

II.3.2.1. Les réactions en Phase Vapeur :

La méthode la plus utilisée est le dépôt chimique en phase gazeuse (CVD : chemical Vapor Deposition). Les matériaux précurseurs sont introduits sous forme gazeuse dans un réacteur où vont se produire les réactions chimiques (Figure II.3). Les réactions sont favorisées soit par activation thermique (on chauffe le mélange à des températures importantes), soit par un plasma très réactif (plasma créé par des champs électriques et magnétiques appliqués au mélange gazeux). Après les réactions chimiques les matériaux obtenus viennent se déposer en fines couches et/ou en nano-grains sur le substrat [73, 74].

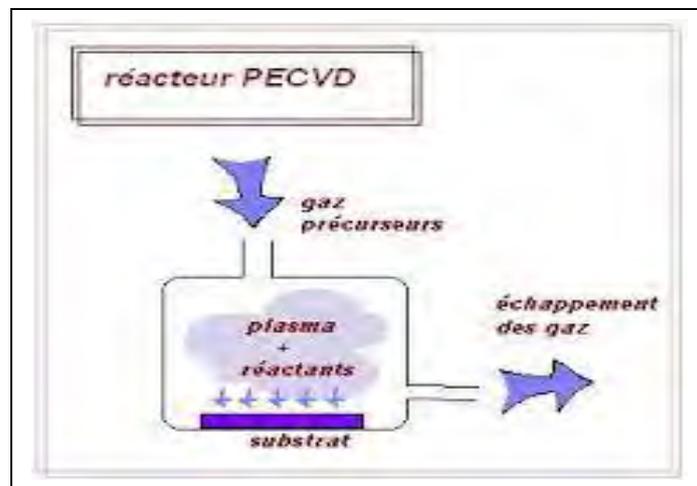


Figure II.3 : Principe du dépôt chimique en phase gazeuse (CVD).

Le contrôle rigoureux des conditions expérimentales telles que la pression, la température, les concentrations chimiques, la nature et la qualité de la surface du substrat jouent un rôle prépondérant dans les processus de croissance des nanoparticules. A titre d'exemple, le mélange du méthane (CH_4) et de l'hydrogène (H_2) introduit dans un réacteur de CVD peut produire suivant les conditions expérimentales des couches continues et épitaxiales de diamant, des couches peu adhérentes de graphite ou bien la croissance localisée de nanotubes de carbone [77,78].

II.3.2.2. Les réactions en phase liquide

La synthèse en milieu liquide s'effectue souvent à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants nécessaires. La précipitation des nanoparticules est obtenue par modification de l'équilibre physicochimique par l'ajout d'un réactif adéquat. On distingue généralement :

- La coprécipitation chimique facile à mettre en œuvre et qui est très utilisée pour la fabrication industrielle de nanoparticules.
- L'hydrolyse qui permet la fabrication de poudres homogènes tant en taille qu'en morphologie.

La synthèse par voie liquide est adaptée aux grands volumes et à une production de masse de nanopoudres. Le procédé sol-gel est le plus utilisé car il s'opère à température modérée (20 à 150°C). Il permet de produire des matériaux vitreux, sans recourir à la fusion et avec un contrôle efficace de la taille et de la distribution homogène des nanoparticules. Cette synthèse peut donner des solides amorphes transparents et denses, dans lesquels des espèces moléculaires organiques ou inorganiques peuvent être introduites. Les réactions chimiques mises en jeu sont l'hydrolyse puis la condensation qui gélifie le système. De nombreux nouveaux matériaux hybrides à propriétés optiques intéressantes ont été élaborés par cette méthode. Les inconvénients de cette synthèse sont le coût élevé des matériaux de base et le faible rendement [79].

II.3.2.3. Les réactions en phase solide

La technique dite de mécanosynthèse (Mechanical Alloying) est la plus utilisée pour les réactions en phase solide. Elle consiste à broyer des poudres micrométriques de plusieurs matériaux. Ce broyage est effectué à sec ou en présence d'un agent de contrôle [80]. Cette action mécanique sur la matière peut avoir trois conséquences :

- La réduction des tailles des grains de la matière et leur homogénéisation à l'échelle nano, sans réaction chimique.
- L'amorphisation des grains. Le travail mécanique peut induire une transition d'une phase cristalline en une nouvelle phase amorphe souvent très difficile à obtenir par d'autres méthodes.
- Enfin, l'activation de réactions chimiques est induite par l'extrême division de la matière et par des élévations de température très localisées.

En conclusion on peut déduire que chaque méthode de synthèse possède ses propres spécificités, ses avantages et ses inconvénients. Pour notre travail, nous avons dispersé dans des matrices (monocristaux d'halogénures alcalins NaCl, KCl et KBr) des nanoparticules, obtenues par un broyage mécanique, d'un oxyde métallique (CuO) et d'un oxyde de terre rare ($D_{y2}O_3$).

II.4. Techniques de croissance des matrices monocristallines

Le besoin de produire des monocristaux de haute qualité cristalline et de taille importante a stimulé le développement de différentes méthodes de croissance cristalline.

Les progrès réalisés dans les différents domaines technologiques ont permis de mieux contrôler les processus thermodynamiques, d'étudier avec précision la stabilité des matériaux, le phénomène de la ségrégation et les réactions aux interfaces et aussi de déterminer les facteurs causant des défauts cristallins. Les résultats obtenus ont donné lieu à une amélioration importante dans la maîtrise des différentes techniques de croissance cristalline.

Dans les paragraphes suivants on va décrire de manière brève les trois méthodes de croissance les plus utilisées dans l'élaboration de monocristaux à partir d'un bain en fusion

II.4.1. Croissance à partir d'une phase fondue

II.4.1.1. La méthode de la Zone Flottante

La croissance débute par la fusion locale d'un germe monocristallin. L'élément chauffant, le plus souvent un inducteur électromagnétique, est fixe alors que le polycristal et le germe sont déplacés vers le bas tout en assurant la fusion locale du matériau (Figure II.5). Le diamètre du cristal lors de la croissance peut être modifié en diminuant ou en augmentant la vitesse et les dimensions de la zone fondue.

L'avantage majeur de ce procédé est l'absence de contact du liquide et du solide avec un creuset, ce qui évite la contamination. Le contrôle de la composition chimique du liquide par l'ajout d'une source externe d'élément volatil est facilité par le rapport surface/volume important de la méthode.

Cette méthode présente un inconvénient majeur qui réside dans la limitation du diamètre des échantillons. En effet, la tension superficielle est à l'origine des forces capillaires qui maintiennent la cohésion de la zone fondue [81-82].

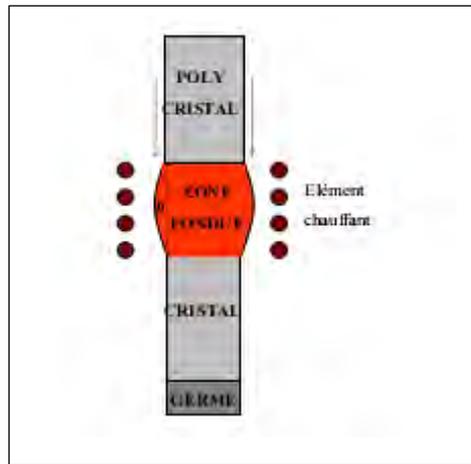


Figure II.4 : Schéma du principe de la méthode de la Zone Flottante [82].

II.4.2. La méthode de Bridgman

La spécificité de la méthode de Bridgman est l'emploi d'un creuset qui contient la charge polycristalline et un germe monocristallin. Cette charge polycristalline est fondue ainsi qu'une partie du germe, puis le creuset est déplacé dans un gradient de température avec une vitesse contrôlée. La solidification s'opère à partir de la partie non fondue du germe orienté. On distingue la méthode de Bridgman verticale (VB) (Figure II.5) et de la méthode de Bridgman horizontale (HB) (Figure II.6).

Il existe plusieurs variantes de la méthode de Bridgman: Quand le creuset est fixe, un simple refroidissement du four permet la solidification. On parle de méthode Vertical Gradient Freeze (VGF) ou Horizontal Gradient Freeze (HGF).

On distingue parmi les méthodes VB et VGF :

- Le procédé « Stockbarger » ou « 3 zones » où une zone chaude et une zone froide sont séparées par une zone à gradient de température constant.
- Le procédé « multi-zones » où le gradient est ajustable, et le profil de température n'est pas forcément linéaire.
- Le procédé « résistor unique » où le gradient est fixé.
- Enfin, les méthodes LE-VB (Liquid Encapsulated-Vertical Bridgman), LE-VGF et LE-HB qui sont des procédés employant un encapsulant.

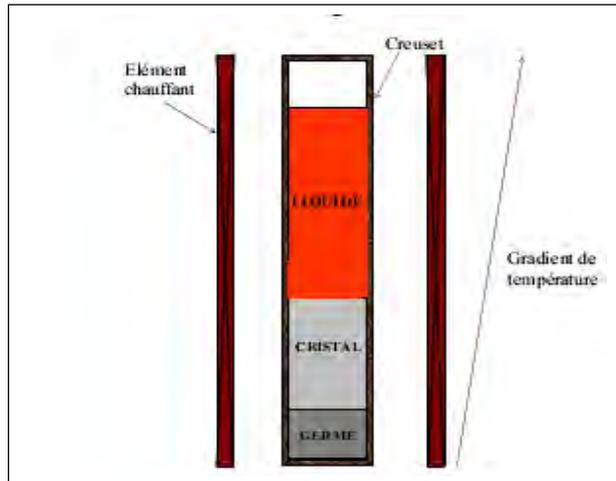


Figure II.5: Schéma du principe de la méthode de Bridgman (version verticale) [82].

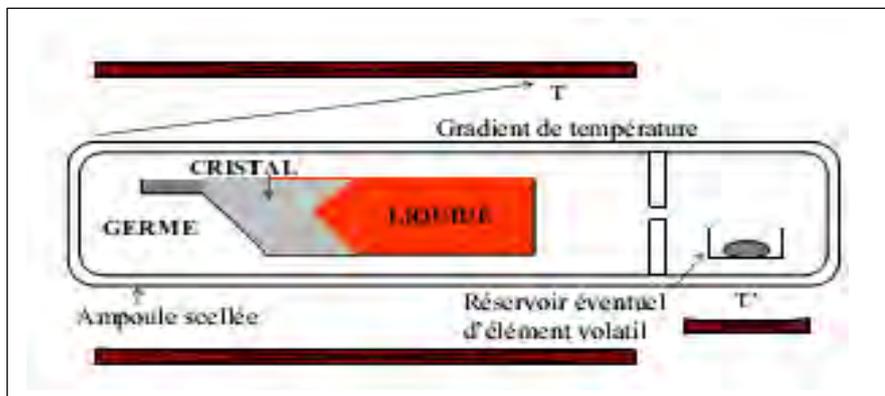


Figure II.6 : Schéma du principe de la méthode Bridgman horizontale (HB) [82].

Le contrôle de la composition chimique du bain peut se faire à l'aide d'un réservoir d'éléments volatils que l'on introduit dans l'enceinte dont la température peut être contrôlée.

La méthode Bridgman présente plusieurs avantages dont le principal est le contrôle du gradient de température indépendamment de la vitesse de solidification. Les gradients de température sont souvent inférieures à 10 °C/cm. Les dimensions et la forme du cristal sont imposées par celles du creuset.

Par contre l'inconvénient majeur du procédé Bridgman est l'emploi d'un creuset qui constitue une source de contamination et qui peut induire des nucléations parasites, des contraintes thermiques dans les cristaux et des contraintes de dilatation différentielle [82].

II.4.3. La méthode de Verneuil:

C'est une technique mise au point par Verneuil (Figure II-7). Le principe de cette méthode est simple, il consiste à faire fondre une poudre par le passage à travers une flamme. La poudre fondue arrive sur le sommet d'un cristal germe qui va croître. Elle ne nécessite

pas de creuset. L'équipement se compose essentiellement d'un distributeur de poudre, d'une source de chaleur et d'un calorifugeage au niveau du cristal germe. Avec l'apparition du laser qui exige de gros cristaux, cette technique a reçu d'importants développements dans le but de réduire ses deux principaux inconvénients qui sont: Le contrôle des gradients thermiques sur le cristal et de l'atmosphère. Les divers procédés proposés se différencient surtout par la nature de la source de chaleur et le mode de distribution de la poudre.

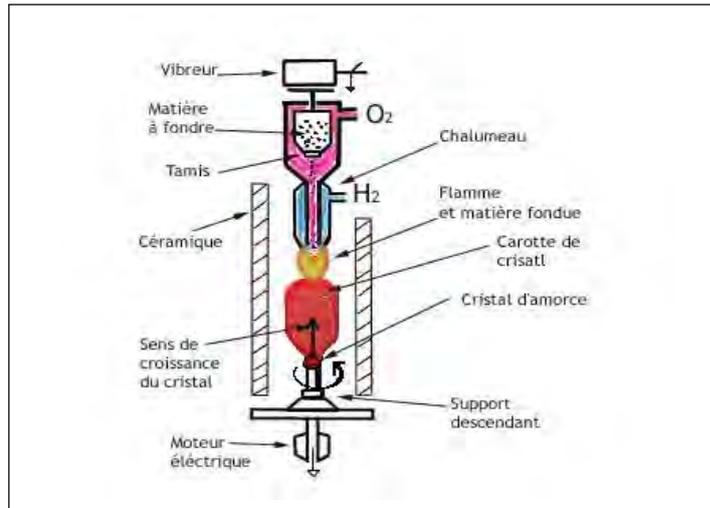


Figure II.7 : Schéma du procédé de croissance de la méthode de Verneuil [83].

II.4.4. La méthode de Czochralski

Le procédé de Czochralski est un procédé de croissance de cristaux monocristallins de grandes dimensions (plusieurs centimètres)

II.4.4.a. Principe

Cette méthode consiste à faire croître un cristal à partir de sa phase liquide sur un germe orienté placé dans un gradient thermique. Elle est adaptée pour des matériaux à fusion congruente. La cristallisation selon une direction privilégiée est réalisée lors de la translation et de la rotation du germe mis en contact avec le bain liquide contenu dans le creuset.

L'isotherme de la température de fusion (T_f) du matériau définit alors une interface solide-liquide (germe-bain en fusion). En dessous de cette interface, la température est supérieure à T_f . A l'inverse au-dessus du bain liquide, la température est inférieure à T_f .

La figure II.8 présente les profils thermiques schématisés typiques d'un four de Czochralski. Ainsi la mise en contact du germe avec la surface est effectuée au point froid du liquide, c'est-à-dire au centre de la surface du bain en fusion.

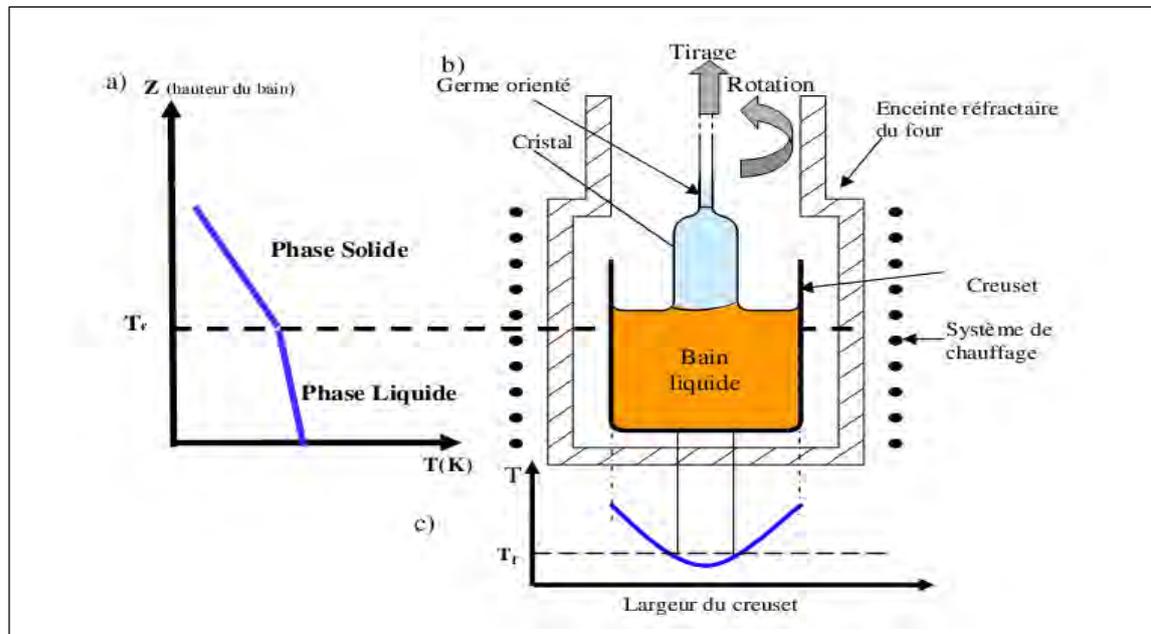


Figure II.8 : Profils thermiques caractéristiques dans un four Czochralski [84]:

a) Profil thermique longitudinal;

b) Schéma d'un four Czochralski; c) Profil thermique transversal

II.4.4.b. Paramètres de la croissance

Il y'a plusieurs paramètres qui influent sur la procédure de croissance par la méthode de Czochralski qui sont : la vitesse de rotation, la vitesse de tirage, la pente de la rampe de refroidissement et les gradients thermiques.

➤ La vitesse de rotation

Il est bien connu que la vitesse de rotation du cristal est un facteur important, qui influe sur l'interface : zone fondue-cristal. En général, la rotation d'un cristal pendant la croissance par la méthode de Czochralski est principalement utilisée pour fournir un profil de température symétrique ; ce dernier facteur a un effet direct sur le diamètre du cristal. La majorité de nos échantillons ont été élaborés avec une vitesse de rotation constante

($v_{rot} = 1$ tr/min). Sauf pour le cristal NaCl:CuO (Figure II. 11.b) on a utilisé deux vitesses de rotation : partie A $v_{rot} = 1$ tr/min, partie B $v_{rot} = 0$ tr/min.

➤ La vitesse de tirage :

Elle est reliée à la vitesse de croissance. Plus celle-ci sera rapide, plus la croissance le sera rapide. Toutefois, celle-ci doit être lente afin d'évacuer correctement l'excédent de la chaleur latente, et aussi pour laisser le temps aux unités de croissance de s'intégrer dans la matrice.

➤ **La pente de la rampe de refroidissement :**

Elle Permet de contrôler la géométrie du cristal. Un contrôle de la prise de masse et un suivi visuel permettent la régulation du diamètre en temps réel.

➤ **Les gradients thermiques :**

Sont liés par trois facteurs de transfert de chaleur : le bain liquide, le cristal et l'atmosphère environnante. De plus, la taille de la zone de cristallisation est liée à la surfusion et aux gradients thermiques.

II.4.4.c. Les différentes étapes d'une croissance par la méthode Czochralski.

La méthode Czochralski nécessite l'utilisation d'un germe monocristallin permettant d'amorcer la croissance. Dans le cas où il n'existe pas de germe du composé à croître, une croissance sur fil de platine est réalisée. La nucléation hétérogène de germes puis la croissance de ceux-ci sont alors effectuées sur le fil de platine. Par la suite, les nucléus obtenus sur le fil de platine servent de germes de croissance. Après la mise en contact du germe avec le bain liquide au point froid, quatre étapes sont distinguées lors de la formation d'un cristal, tel qu'il est décrit par la figure II.9.

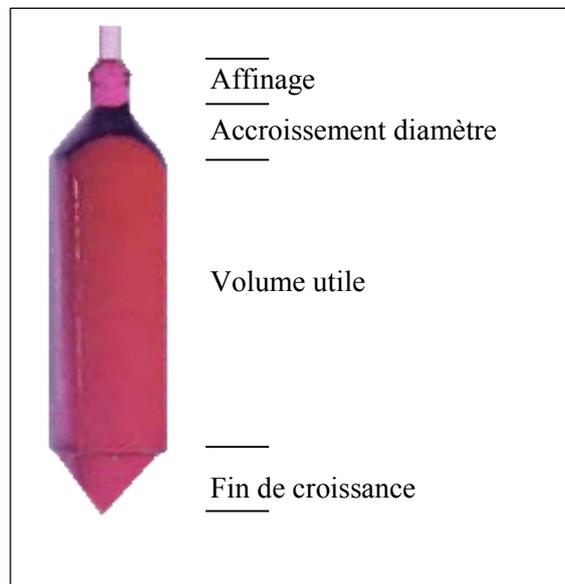


Figure II.9: Schéma de la géométrie d'un cristal tiré par la méthode Czochralski [85].

- ✓ **Affinage:** La croissance s'effectue de manière constante avant d'élargir le diamètre, de façon à éliminer les centres de nucléations parasites apparus lors de la mise en contact du germe avec le bain et aussi de façon à supprimer les dislocations à la surface du germe. Si la croissance est réalisée sans germe, l'affinage est alors primordial pour éliminer le maximum

de nucléus à l'interface et de ne conserver que le plus gros grain afin d'éviter les croissances parasites.

- ✓ **Accroissement du diamètre** : Le diamètre du cristal est augmenté progressivement en contrôlant les paramètres tels que la vitesse de refroidissement et de tirage de façon à obtenir un volume utile suffisant.
- ✓ **Volume utile**: Les paramètres comme la vitesse de tirage, de rotation et de refroidissement sont régulés par le contrôle de la prise de poids de façon à obtenir un diamètre constant avec une forme de révolution plus ou moins cylindrique (due à la rotation). Ce volume, comme l'indique son nom, détermine le volume utile à partir duquel il sera possible de sélectionner des zones de bonne qualité.
- ✓ **Fin de croissance**: Le diamètre du cristal est diminué progressivement par une augmentation lente de la température. Cette diminution permet un décrochement plus aisé du cristal avec un minimum de tension de surface. Ainsi la création et la propagation des dislocations dans le cristal sont minimisées lors de l'extraction. Une fois le cristal séparé du bain, il est refroidi lentement jusqu'à la température ambiante de façon homogène afin d'éviter clivages et fractures [88].

II.5. Partie expérimentale

II.5.1. Appareil de croissance utilisé pour l'élaboration des échantillons

Maintenant, nous allons procéder à une description détaillée de l'appareil de croissance conçu et réalisé au sein du laboratoire de Cristallographie de l'université Mentouri de Constantine. La figure II.10 montre un monocristal de KBr pendant la croissance. On peut constater la morphologie cylindrique assez régulière que présente ce monocristal.

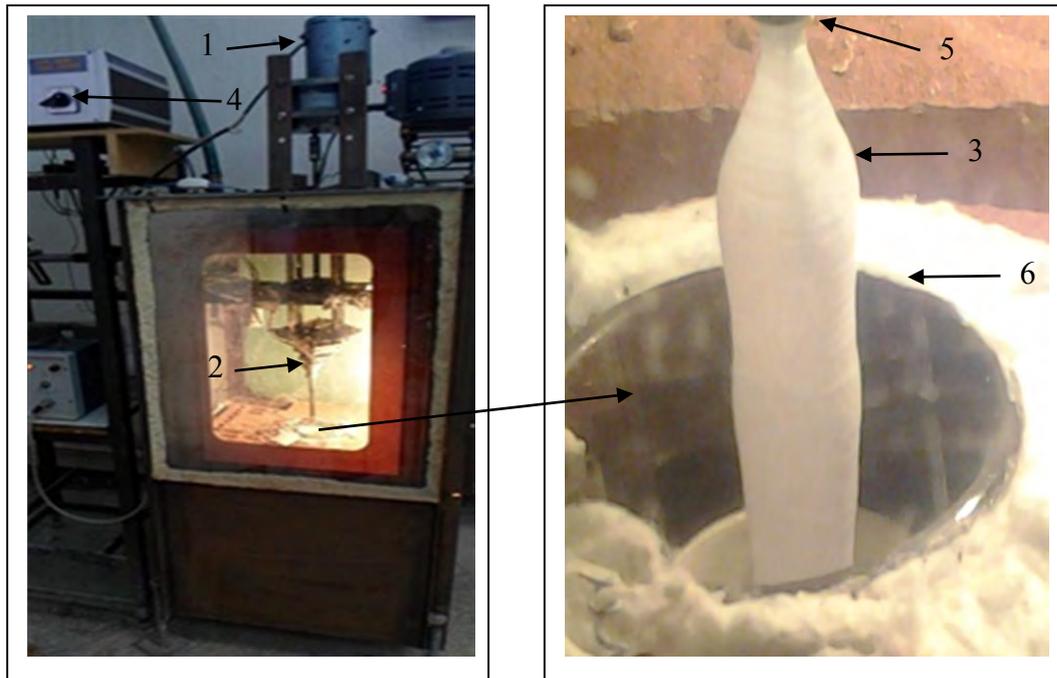


Figure II.10. : L'appareil de croissance de Czochralski utilisé pour l'élaboration des monocristaux de KBr (KCl, NaCl) purs et dopés.

[1]: moteur du mouvement de translation.

[2]: moteur du mouvement de rotation.

[3]: monocristal en cours de croissance.

[4]: régulateur de température.

[5]: port germe.

[6]: four.

L'appareillage est composé des éléments suivants :

- **Enceinte de tirage**

L'enceinte de tirage est constituée d'une petite chambre de forme parallélépipédique dans laquelle sont logés les principaux éléments de l'appareil. La face avant est munie d'une fenêtre permettant d'observer le monocristal et de suivre visuellement en temps réel l'évolution de la croissance et si nécessaire intervenir rapidement pour ajuster le diamètre du cristal. L'expérience se déroule sous atmosphère libre et pression atmosphérique.

- **Dispositif de chauffage**

Le chauffage est assuré par des spires entourant le four contenant en son intérieur le creuset. Ces spires sont constituées de fil résistif alimenté par un courant électrique. Le four est disposé au centre de la chambre dans un matériau réfractaire pour assurer l'isolation

thermique. Il est chauffée par effet Joule et la température est contrôlée et stabilisée par un variateur régulateur de température du type [REX-C100SEPIES] associé à un thermocouple (platine/platine-Radium 10%). Ce système permet d'obtenir un chauffage suffisamment stable et finement réglable pour permettre des opérations de tirage bien contrôlées.

- **Creuset**

Le creuset est en céramique de haute pureté et est de forme cylindrique à fond plat.

- **Dispositif de tirage**

C'est une tige porte-germe en acier inoxydable. Elle est mise en rotation par un moteur muni de réducteurs permettant d'avoir une très faible vitesse de rotation du germe. Le mouvement de tirage est assuré par une vis et un moteur à vitesse variable. La vitesse de tirage peut être réglée de manière continue entre 8 et 20 mm par heure et la vitesse de rotation de la tige à un tour par minute.

- **Germe**

Il est obtenu par clivage d'un cristal suivant les plans (100) de manière à obtenir un germe d'environ 3 mm de diamètre et de 5 à 10 mm de longueur. Ce germe est poli et rectifié pour avoir son axe aussi parallèle que possible à l'axe cristallographique [100] du cristal KBr (KCl, NaCl). Pour la réussite du tirage, l'axe de rotation du germe doit être confondu avec son axe cristallographique pour qu'il soit bien perpendiculaire à la surface du bain fondu. Le germe ainsi préparé est porté par un embout. Cet embout est fixé à la tige porte-germe.

II.5.2. Obtention des monocristaux de KBr, KCl et NaCl purs et dopés

Après les préparatifs habituels qui visent à éliminer la contamination (nettoyage et lavage), le creuset est rempli par la poudre de KBr (KCl, NaCl) à 99% de pureté (LABOSI produits chimiques) et ensuite placé au milieu du four et centré par rapport à la tige porte-germe. On chauffe alors jusqu'à atteindre une température supérieure de 50 à 60°C à la température de fusion des matrices (KBr, NaCl et KCl). Une fois assurés de la fusion totale de la charge, la température de cette phase liquide est ajustée légèrement au-dessus de la température d'équilibre pour maintenir une zone de surfusion et favoriser la croissance. L'apparition dans cette zone d'un anneau circulaire brillant, communément appelé le ménisque, est un signe précurseur de l'amorçage de la cristallisation par le contact entre la surface de la zone fondue et le germe monocristallin orienté du cristal à obtenir. Le liquide fondu s'agglomère et cristallise autour du germe qui est légèrement plus froid. Le cristal formé par gradient de température est extrait progressivement du bain. Pour agir sur le profil

(diamètre) du cristal en croissance, nous pouvons le faire par deux approches complémentaires. En faisant varier soit la température du bain soit la vitesse de tirage de la tige portant le germe.

La vitesse de rotation de la tige est dans notre cas fixée à un tour par minute. Comme il est bien connu, la rotation du cristal est un facteur décisif sur l'interface cristal-liquide. [86].

Les mêmes étapes ont été suivies pour obtenir les cristaux des composites KBr:CuO, KBr:Dy₂O₃, KCl:CuO, KCl:Dy₂O₃, NaCl:CuO et NaCl:Dy₂O₃. Le semi-conducteur CuO est à 99,99% de pureté "Aldrich chemicals" et la poudre nanométrique de Dy₂O₃ (taille < 50 nm) est de chez Aldrich.

Un poids donné de la poudre de NaCl, KCl ou KBr a été mélangé avec 1% en poids de CuO ou 2% en poids de nanopoudre de Dy₂O₃ et le mélange a été chauffé dans un creuset jusqu'à la fusion.

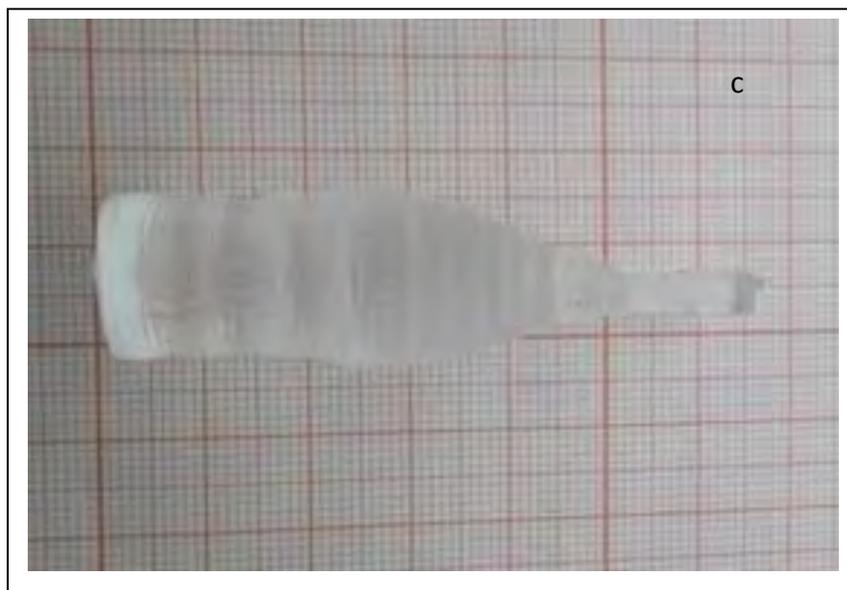
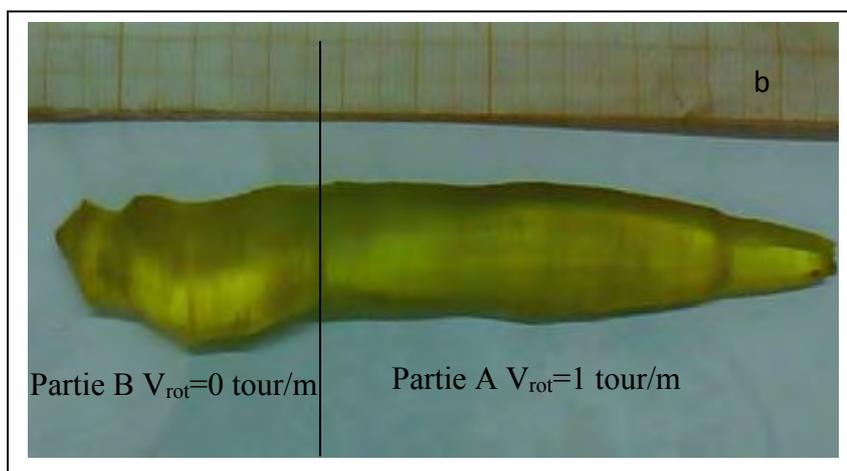
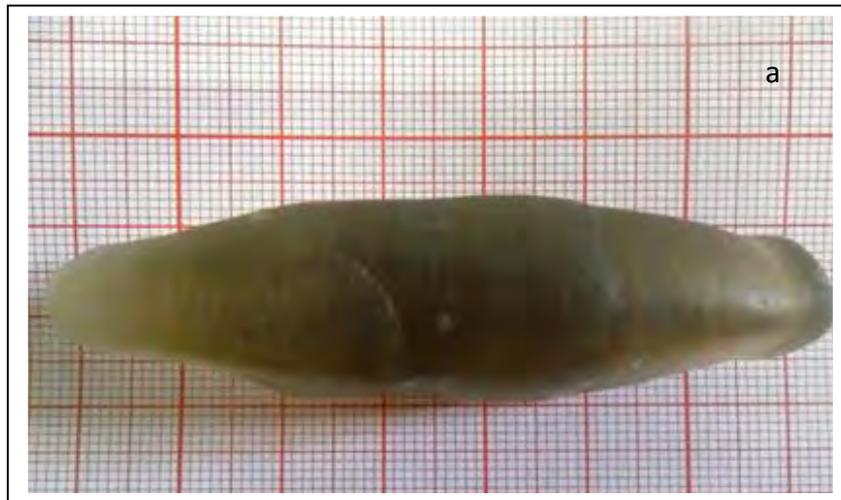
II.5.3. Conditions opératoires

1. Vitesse de tirage : dans la gamme 8 – 10 mm par heure.
2. Vitesse de rotation, Les faibles vitesses semblent favorables; la vitesse retenue est de 1 tour par minute.
3. Conduite de l'opération : La température du bain est réglée de manière à ce que le début du cristal soit très fin pour éviter les germes parasites, puis la température est abaissée progressivement pour obtenir un grossissement assez lent du cristal et atteindre le diamètre désiré. On s'efforce ensuite de maintenir ce diamètre constant. Il est nécessaire, avec notre appareil, d'abaisser progressivement la température jusqu'à la fin de l'opération et ce pour compenser l'énergie (chaleur latente) dégagée pendant la croissance.

II.5.4. Description des échantillons élaborés

L'observation des cristaux élaborés permet de constater que :

1. Les cristaux obtenus ont une morphologie pseudo-cylindrique avec un diamètre variant entre 8 et 20 mm pour la partie constituant le corps du cristal. Ces dimensions sont limitées par celles du creuset décrit plus haut.
2. Les cristaux produits ne présentent pas de défauts macroscopiques. Ils présentent seulement des stries (Figure II.11) qui sont dues à la rotation du germe pendant la croissance.



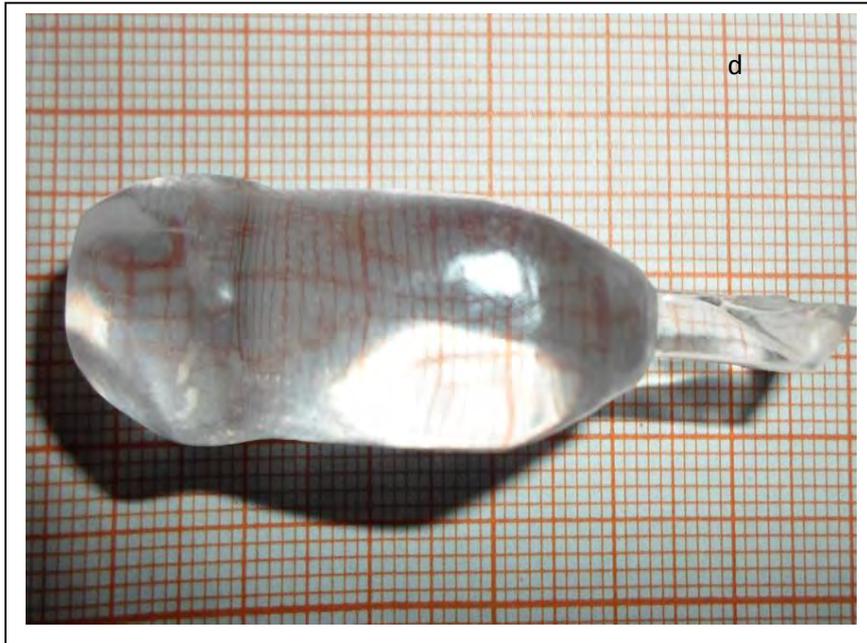


Figure II.11: Photographies de monocristaux (a) KBr:CuO, (b) NaCl:CuO
(c) KCl:Dy₂O₃ et (d) KBr:Dy₂O₃

II.5.6. Clivage et polissage des échantillons

Les monocristaux de KBr, KCl et NaCl obtenus sont sous forme de carottes cylindriques. Pour pouvoir réaliser des caractérisations structurales et optiques sur ces monocristaux, il faut les cliver sous forme de pastilles et les polir. Les monocristaux de KBr, KCl et NaCl cristallisent dans le système cubique (type NaCl), et le clivage se fait à l'aide d'une lame tranchante, en exerçant une certaine pression perpendiculairement à la direction [100]. Car le germe utilisé pour la croissance des monocristaux est usiné sous forme cylindrique et est orienté de telle manière à avoir sa direction cristallographique [100] parallèle et confondue avec l'axe de tirage. L'épaisseur des pastilles obtenues est de l'ordre de 1 à 3 mm (Figure II.12). Le clivage s'effectue facilement suivant les plans denses (100). Un des facteurs qui sert à déterminer si un plan cristallographique est ou non un plan de clivage est son énergie de surface, c'est-à-dire, l'énergie σ par unité d'aire nécessaire pour partager le cristal suivant ce plan. Cette énergie est habituellement définie de telle manière que les aires des deux moitiés du cristal sont comptées séparément.

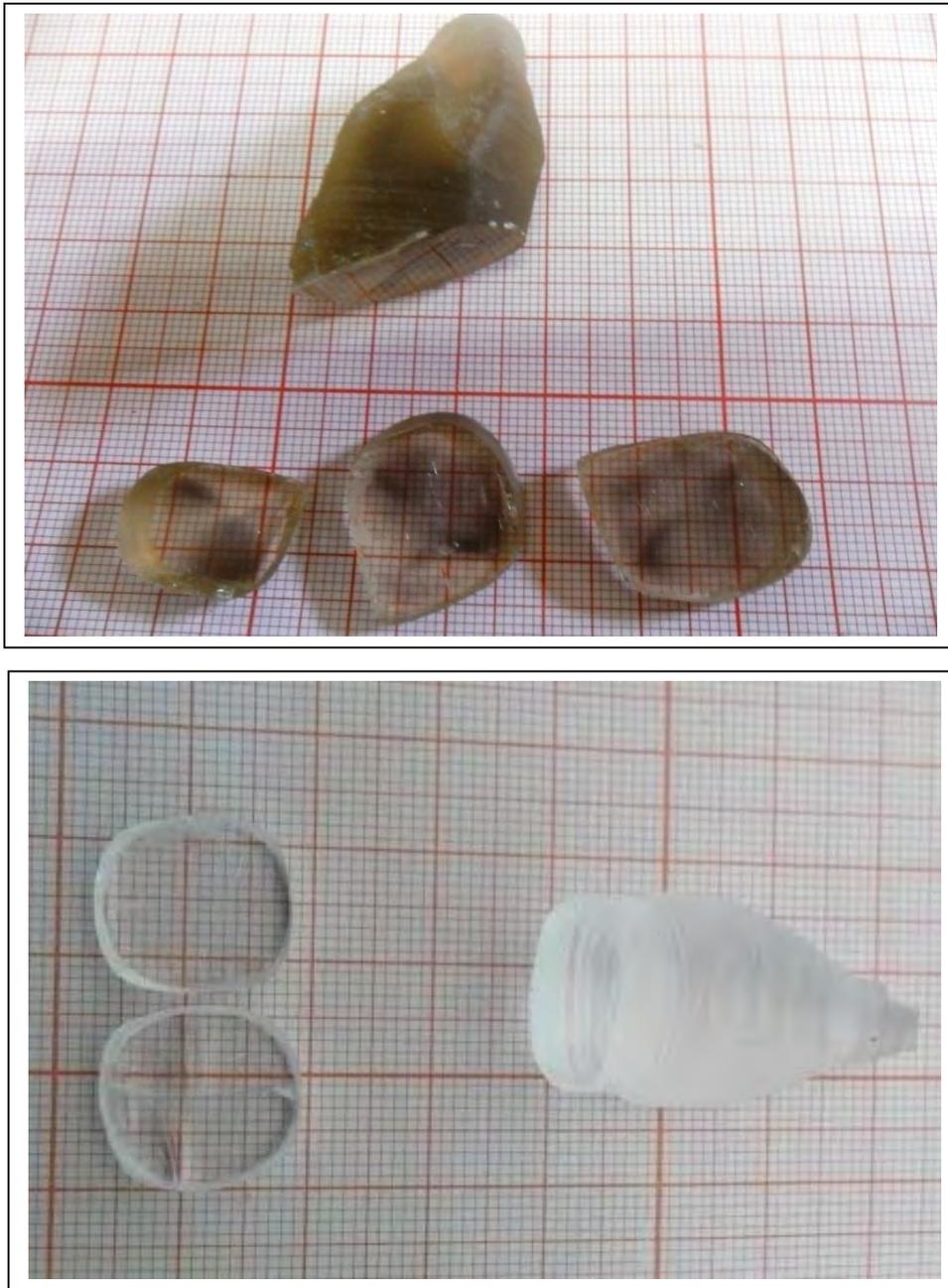


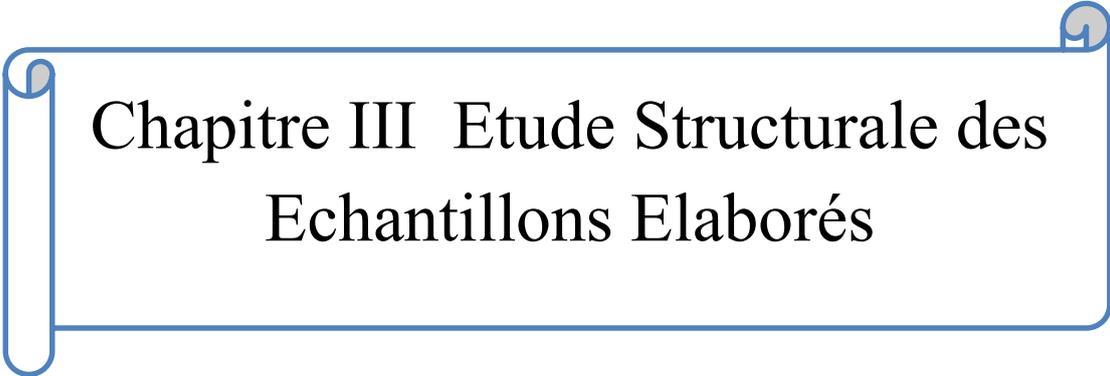
Figure II.13 : Le clivage des cristaux s'effectue suivant les plans (100).

Les énergies de surface des cristaux ayant le réseau cubique du chlorure de sodium ont été calculées sur la base de la théorie ionique par Madelung, Born et Stern et Yamada [87]. Le chercheur Madelung n'a tenu compte que des forces électrostatiques et a trouvé que la surface (100) a une énergie de $0,520 e^2/a^2$ par unité d'aire, où a est le côté du cube formant la maille élémentaire. Born et Stern ont repris ce calcul en ajoutant les forces répulsives et ont trouvé les valeurs suivantes pour les plans (100) et (110).

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

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

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



Chapitre III Etude Structurale des Echantillons Elaborés

III.1. Introduction

Ce chapitre a pour but de rapporter et de discuter les résultats des différentes caractérisations structurales des nanocomposites élaborés.

La caractérisation structurale de matériaux à base de nanoparticules nécessite différentes techniques complémentaires, pour affiner au maximum les informations obtenues et déterminer de manière correcte les propriétés structurales du matériau étudié. Ces propriétés structurales peuvent être amenées à changer selon la taille des nanoparticules et les traitements subis après élaboration. Ainsi, à la difficulté de détection de la réponse d'un nanomatériau se rajoutent les précautions qu'il faut prendre lorsque l'on compare les résultats des mesures effectuées à ceux donnés par un matériau massif.

Pour notre travail, nous avons choisi de nous concentrer sur les techniques expérimentales les plus couramment utilisées pour la caractérisation des nanoparticules, c'est-à-dire la diffraction des rayons X, les spectroscopies Raman et Infrarouge et l'analyse par MEB.

Dans un premier temps, après avoir introduit les notions indispensables à notre argumentation relative à la compréhension du phénomène de diffraction, nous nous attarderons sur les résultats expérimentaux obtenus.

III.2. Caractérisation par la diffraction X :

III.2.1. Généralités

La diffusion élastique est un phénomène d'absorption et d'émission d'une onde par des atomes. Ces derniers constituent des centres de diffusion d'ondes sphériques de nature électromagnétique comme c'est le cas des rayons X. Dans le cas de deux atomes diffuseurs, il peut se produire selon le déphasage une interférence constructive ou destructive entre les deux ondes émises. Cette interférence dépend de plusieurs facteurs : La direction de l'onde incidente, la distance entre les atomes, de la direction considérée, la nature chimique des atomes ainsi que la longueur d'onde utilisée.

Le phénomène de la diffraction est un cas particulier de la diffusion élastique par un ensemble d'atomes (cristal). Dans un cristal les positions atomiques sont réparties de manière périodique, et permettent alors l'apparition de directions selon lesquelles les ondes émises par les atomes sont en phase. Ces ondes donnent une interférence constructive. C'est le phénomène de la diffraction.

La figure III.1 permet de déduire la loi de Bragg (condition de diffraction de Bragg) à partir du calcul de la différence de marche du chemin optique de deux rayons incidents sur deux atomes voisins :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{III.1})$$

Où d : la distance inter-réticulaire

θ : l'angle de diffraction,

λ : la longueur d'onde de l'onde incidente

n : un nombre entier

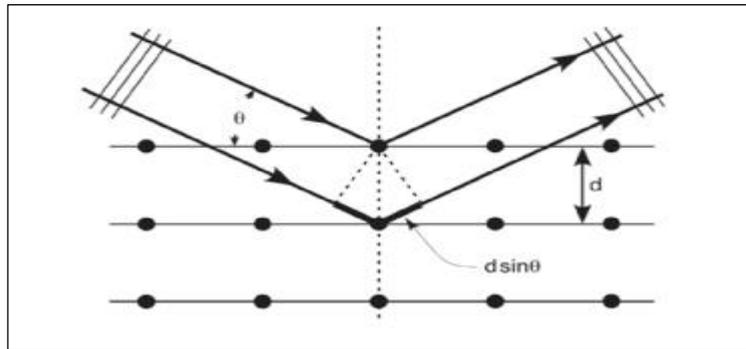


Figure III.1 : Direction de diffraction et condition de Bragg

La loi de Bragg est la loi fondamentale de la diffraction. La présence d'un pic de diffraction à un certain angle permet d'en déduire une distance entre deux plans atomiques. Dans le cas d'un cristal infini, la zone diffusante est aussi infinie et deux ondes diffusées situées à l'infini l'une de l'autre vont interférer. L'angle selon lequel on observe un pic de diffraction est très précis et la largeur du pic ne dépendra que de la largeur angulaire intrinsèque du faisceau incident. À l'inverse, si les cristallites sont très petites, les ondes diffusées sont très proches les unes des autres, et les conditions d'interférence sont moins contraignantes et les pics s'élargissent. La variation de la largeur des pics en fonction de la taille des cristallites est donnée par la formule de Scherrer :

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

Où $\beta(\theta)$ est la largeur angulaire à mi-hauteur (en radians) du pic de diffraction, λ est la longueur d'onde des rayons X et D est la taille (diamètre) moyenne des cristallites (voir Figure III.2).

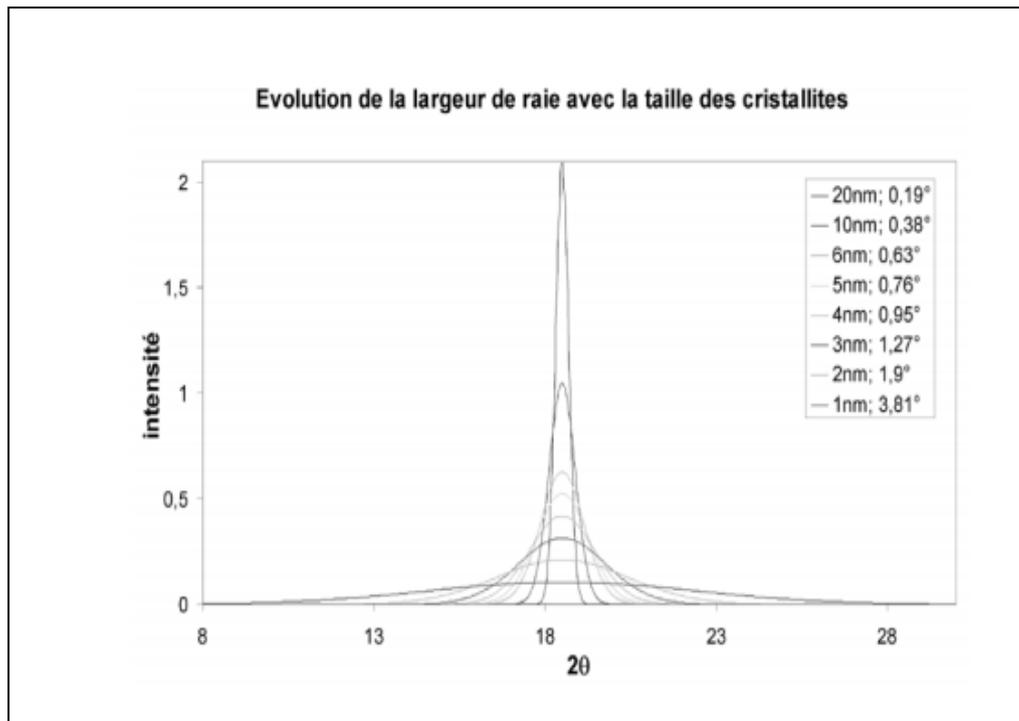


Figure III.2 : Évolution de la largeur de raie avec la taille des cristallites selon la formule de Scherrer, pour la longueur d'onde du Molybdène ($Mo_{K\alpha} = 0,7107\text{\AA}$) [88]

De la figure III.2 on peut constater que plus la raie est large et plus l'intensité est faible; seule l'aire est conservée. Il est ainsi plus difficile de détecter la diffraction par les petites particules [88].

Pour caractériser nos échantillons, nous avons utilisé un diffractomètre du type Bruker D8 Advance (Figure III.3.). Dans ce type de diffractomètre, la source des rayons X est fixe alors que le détecteur est animé d'un mouvement de rotation de vitesse $v=2d\theta/dt$. Le détecteur donc tourne avec un angle 2θ tandis que le goniomètre qui porte l'échantillon tourne avec un angle θ . Un balayage des angles est alors effectué. Lorsqu'un angle correspondant à une famille de plans (hkl) pour qui la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation significative de l'intensité diffractée. Une fois les photons détectés, le compteur les transforme en charge électrique, puis ils sont amplifiés par un système électronique. Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur qui donne l'allure du spectre avec les différents pics de diffraction.



Figure III. 3: Photographie du diffractomètre Bruker D8 Advance (Laboratoire de DRX, Université Mohamed Khider, Biskra)

Les composés ioniques parfaits cristallisent en général dans diverses structures simples. Par exemple la structure du chlorure de sodium (NaCl) est représentée sur la figure (I.18). La structure cubique à faces centrées de NaCl est une caractéristique de tous les halogénures alcalins sauf les modifications à basse température du chlorure, du bromure et de l'iodure de césium qui ont une structure cubique simple [68]. Le groupe d'espace des structures type NaCl est $Fm\bar{3}m$ avec un paramètre de maille $a = 0.564\text{nm}$ pour NaCl (Fiche JCPDS 05-0628), $a = 0.629\text{ nm}$ pour KCl (Fiche JCPDS 41-1476) et $a = 0.660\text{ nm}$ pour KBr (Fiche JCPDS 36-1471).

III.2.2. Diffraction des matrices cristallines utilisées

III.2.2.1. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline pure de KBr

La diffraction des rayons X sur la pastille de KBr, clivée parallèlement aux faces (100) des monocristaux de KBr, a permis d'observer des pics de diffraction situés à $2\theta = 27,12^\circ$; $2\theta = 55,73^\circ$ et à $2\theta = 88,86^\circ$ qui correspondent respectivement aux plans (200), (400) et (600) du monocristal de KBr (Figure III.4). Ces positions angulaires sont très proches de celles rapportées sur la fiche JCPDS36-1471 (Tableau.III.1) en ce qui concerne les pics harmoniques (200), (400) et (600). Le tirage du cristal est donc effectué perpendiculairement à l'axe [100]. La résolution de ces pics témoigne de la bonne qualité cristalline du matériau élaboré.

06-1471		Wavelength= 1.540598			
KBr	2 θ	Int	h	k	l
Potassium Bromide	23.331	13	1	1	1
	26.954	100	2	0	0
	38.528	69	2	2	0
	45.523	8	3	1	1
	47.683	21	2	2	2
	55.664	10	4	0	0
	61.137	2	3	3	1
	62.923	20	4	2	0
	69.737	12	4	2	2
	74.638	2	5	1	1
	82.623	2	4	4	0
	87.329	1	5	3	1
	88.908	5	6	0	0
	95.147	4	6	2	0
	99.874	<1	5	3	3
101.431	3	6	2	2	
107.902	1	4	4	4	
112.903	1	7	1	1	
114.597	2	6	4	0	
121.698	3	6	4	2	
127.380	<1	7	3	1	
138.038	<1	8	0	0	
148.467	2	8	2	0	

Rad.: CuK α	λ : 1.540598	Filter: Graph Mono	θ -res: Diff
Cut off: 17.7			
Instr.: Diffract			
I/scan:			
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 95 (1986)			
Sys: Cubic	S.G.: Fm $\bar{3}m$ (225)		
a: 6.6005(2)	b:	c:	z: 4
Ref: Ibid.			
Dx: 2.749			
Dm: SS/POM: F $_{23}$ = 88(0108 , 24)			
Color: Colorless			
Peak height intensity. The mean temperature of data collection was 25 C. The sample was obtained from Harshaw			

Tableau. III.1 : Fiche JCPDS de KBr structure cubique à faces centrées.

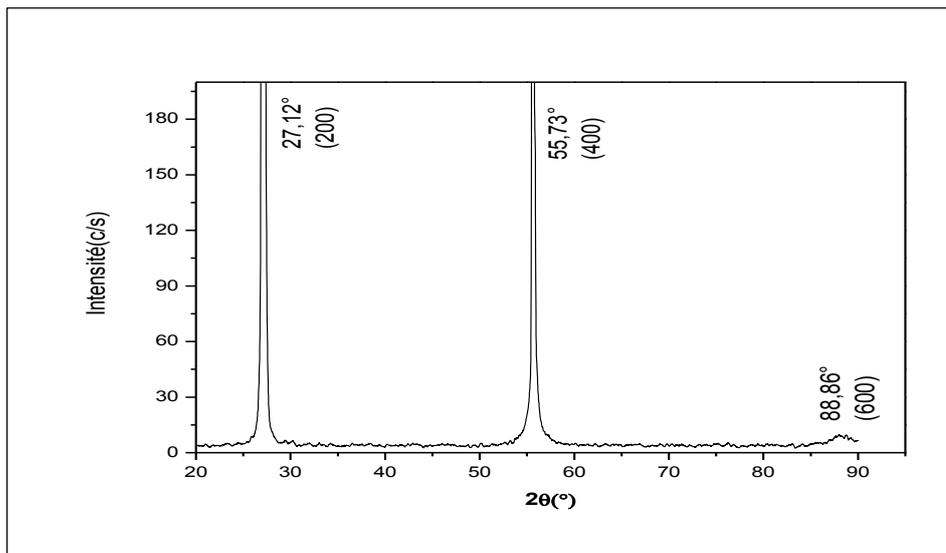


Figure III.4 : Spectre de diffraction des RX sur la face (100) de la pastille monocristalline pure de KBr

III.2.2.2. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline pure de KCl

La figure III.5 montre le spectre de diffraction X obtenu à partir d'une pastille monocristalline pure de KCl dont les faces sont parallèles au plan cristallographique (100) de KCl. Ce spectre présente trois pics à: $2\theta=28,42^\circ$; $2\theta=58,76^\circ$ et à $2\theta=94,56^\circ$ qui correspondent respectivement aux plans (200), (400) et (600) du KCl. Ces positions angulaires

correspondent à celles rapportées par la fiche JCPDS 41-1476 (Tableau.III.2). Ces pics sont des harmoniques et confirment le caractère monocristallin de la pastille de KCl.

41-1476		Wavelength= 1.54056			
KCl	2θ	Int	h	k	l
Potassium Chloride	24.482	1	1	1	1
	28.345	100	2	0	0
	40.507	37	2	2	0
Sylvite, syn	47.909	<1	3	1	1
	50.169	10	2	2	2
Rad.: CuK α λ : 1.54056 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	58.640	5	4	0	0
Cut off: 15.0 Int.: Diffract. I/loop:	66.381	9	4	2	0
	73.733	5	4	2	2
Ref: Welton, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1989)	87.678	1	4	4	0
	94.555	2	6	0	0
	101.484	2	6	2	0
Sys: Cubic S.G.: Fm $\bar{3}$ m (225)	108.604	1	6	2	2
a: 6.2917(3) b: c: A: C:	116.040	<1	4	4	4
	123.974	1	6	4	0
α : β : γ : Z: 4 mp: 790	132.733	1	6	4	2
Ref: Copper, M., Rouse, K., Acta Crystallogr., Sec. A, 29, 514 (1973)					
Dx: 1.988 Dm: 1.990 SS/FOM: F ₁₅ = 66(.0086, 20)					
ω : η : 1.4904 σ : Sign: 2V:					
Ref: Winchell, A., Winchell, H., Microscopic Character of Artificial Inorg. Solid Sub., 15 (1964)					

Tableau.III.2 : Fiche JCPDS 41-1476 de KCl structure cubique à faces centrées

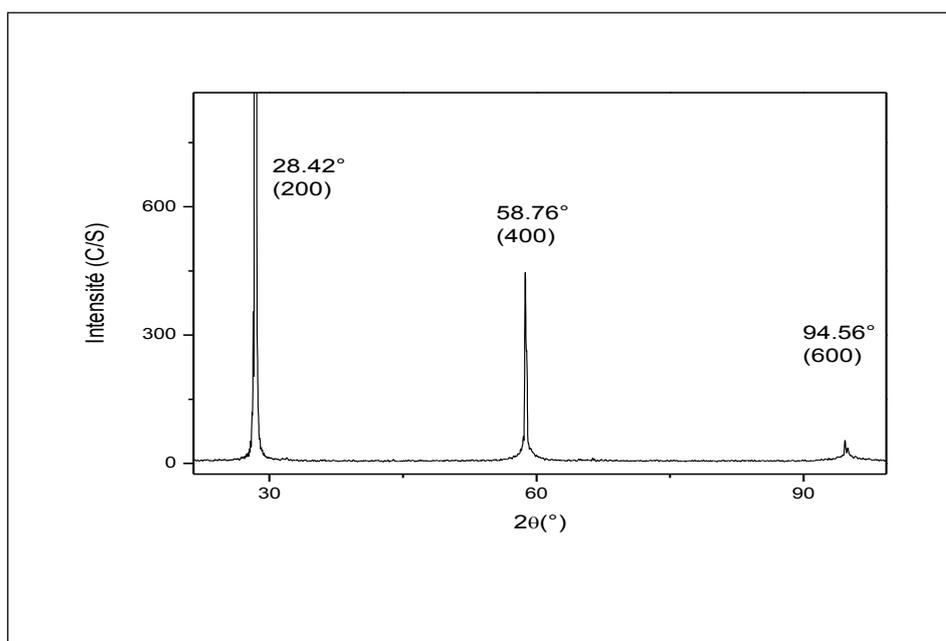


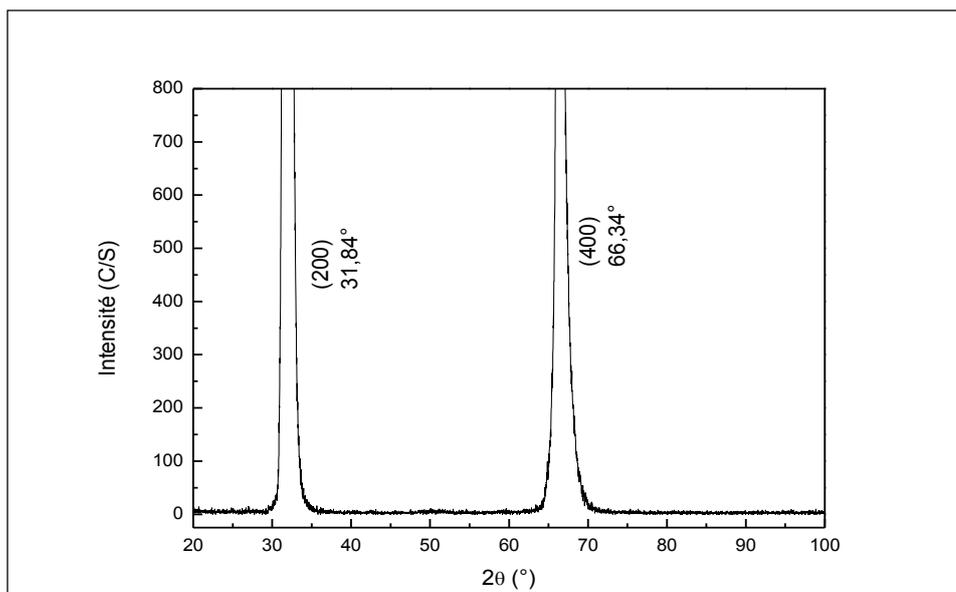
Figure III.5 : Spectre de diffraction des RX sur la face (100) d'une pastille monocristalline pure de KCl

III.2.2.3. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline pure de NaCl

La figure III.6 donne le spectre de diffraction des rayons X sur la pastille pure de NaCl. On remarque l'existence de deux pics de diffraction situés $2\theta = 31,84^\circ$ et $2\theta = 66,34^\circ$. Ces deux pics correspondent respectivement à la raie la plus intense (200) de NaCl et son harmonique (400). Les positions angulaires de ces deux pics sont comparables à celles des plans (200) et (400) de NaCl rapportées par la fiche JCPDS 05-0628 (Tableau.III.3). Ce résultat témoigne que le tirage des monocristaux de NaCl a été effectué parallèlement à l'axe cristallographique [100] (croissance orientée).

05-0628		Wavelength			
NaCl	2θ	Int	h	k	l
Sodium Chloride	27.933	13	1	1	1
	31.691	100	2	0	0
	45.447	55	2	2	0
Halite, syn	53.850	2	3	1	1
	56.475	15	2	2	2
Rad.: CuK α λ : 1.5405 Filter: Ni Beta d-sp:	66.224	8	4	0	0
Cut off: Int: Diffract: I/leor: 4.40	73.061	1	3	3	1
Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, II, 41 (1953)	75.298	11	4	2	0
	83.906	7	4	2	2
	90.402	1	5	1	1
	101.184	2	4	4	0
Sys.: Cubic S.G.: Fm3m (225)	107.799	1	5	3	1
a: 5.6402 b: c: A: C:	110.035	3	6	0	0
α : β : γ : Z: 4 mp:	119.492	4	6	2	0
Ref: Ibid.	127.155	1	5	3	3
	129.878	3	6	2	2
	142.218	2	4	4	4
Dx: 2.183 Dm: 2.168 SS/FOM: $F_1\bar{1}\bar{1} = 93(.0108 \dots 17)$					
zoo: η_{calc} : 1.542 ϵ_r : Sign: 2V:					
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., II, 4					

Tableau.III.3 :Fiche JCPDS 05-0628 de NaCl structure cubique à faces centrées.



Figure

III.6 : Spectre de diffraction des RX sur la face (100) de la pastille monocristalline pure de NaCl.

III.2.3. Diffraction des poudres nanocristallines des matériaux utilisés pour l'élaboration des nanocomposites étudiés

III.2.3.1. Spectre de diffraction des rayons X de la poudre des cristallites du semi-conducteur CuO

La figure III.7 montre le spectre de diffraction des rayons X obtenu à partir de la poudre des cristallites de CuO qui seront dispersées dans les matrices monocristallines de NaCl, KCl et KBr. Cette poudre est obtenue préalablement par broyage mécanique pendant plusieurs heures.

Après comparaison des angles de diffraction et des intensités des pics de diffraction observés sur le spectre avec ceux rapportés par la fiche JCPDS 41-0254 de CuO (voir Tableau III4), on a pu déduire que la poudre utilisée est cristallisée dans le système de structure monoclinique avec le groupe d'espace C2/c et des paramètres de maille de l'ordre de : $a=4,69 \text{ \AA}$; $b=3,42 \text{ \AA}$; $c=5,13 \text{ \AA}$ et $\beta = 99,52^\circ$.

41-0254		Wavelength= 1.5405			
CuO	2 θ	Int	h	k	l
Copper Oxide	32.508	8	1	1	0
	35.437	60	0	0	2
	35.538	100	1	1	1
Tenorite, syn	38.730	100	1	1	1
	38.940	100	2	0	0
Rad.: CuK α λ : 1.54056 Filter: Quartz Mono d-sp: Goulier 114.6	46.263	3	1	1	2
Cut off: Int.: Diffract. I/loop: 2.8	48.742	25	2	0	2
Ref: Geyer, A., Eysel, W., Mineral. Petrograph. Inst., Univ. Heidelberg, Germany, ICDD Grant-in-Aid, (1969)	53.465	7	0	2	0
	58.311	12	2	0	2
	61.547	16	1	1	3
	65.821	12	0	2	2
Sys: Monoclinic S.G.: C2/c (15)	66.275	14	3	1	1
a: 4.685 b: 3.423 c: 5.132 A: 1.3687 C: 1.4993	67.932	9	1	1	3
α : β : 99.52 γ : Z: 4 ρ : 6.0	68.145	14	2	2	0
Ref: Asbrink, S., Norrby, L., Acta Crystallogr., Sec. B, 26, 8 (1970)	72.434	6	3	1	1
	74.988	6	0	0	4
	75.260	7	2	2	2
	80.189	2	2	0	4
Dx: 0.509 Dm: 6.450 SS/FOM: F ₂₃ = 60(.0109, 35)	82.875	4	3	1	3
	83.103	4	2	2	2
Color: Black	83.685	4	4	0	0
Sample from Merck, purity >99.0%. Cu O type. Also called: malenonite C.D. Cell: a=5.192 b=3.423 c=5.132 β =99.52	86.567	2	4	0	2
	89.815	5	1	3	1

Tableau. III.4 : Fiche JCPDS 41-0254 de CuO structure monoclinique

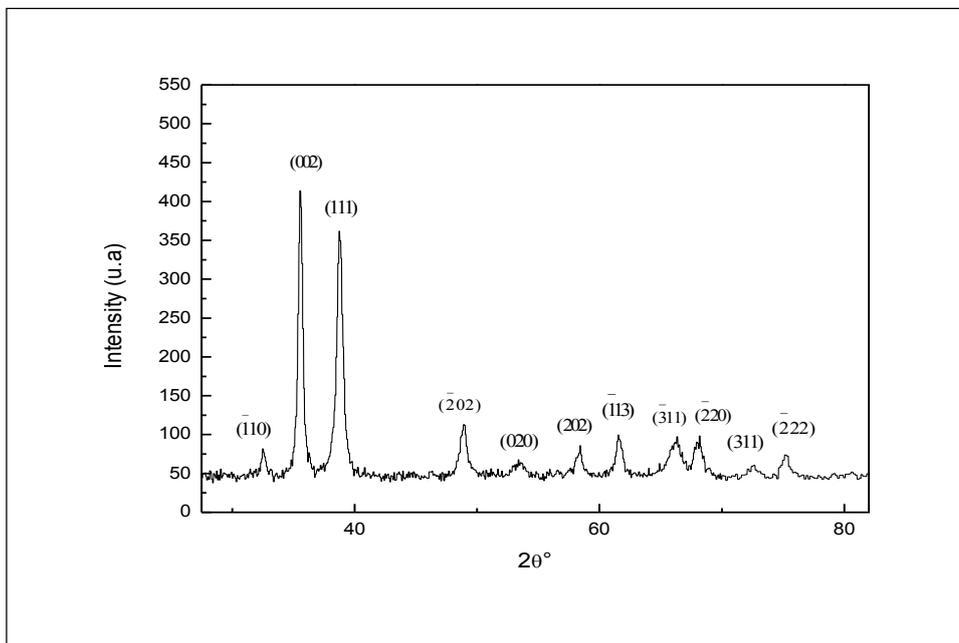


Figure III.7 : Spectre de diffraction des RX de la poudre des cristallites de CuO

En appliquant la relation de Scherrer aux différents pics de diffraction (eq III.2), on a pu déterminer la taille moyenne des cristallites qui constituent la poudre de CuO. Les résultats sont reportés sur le tableau III.5 suivant :

2 θ (deg)	FWHM (deg)	(h k l)	D _{moy} (nm)
32,55	0,36	($\bar{1}$ 10)	23,59
35,57	0,39	(002)	21,95
38,79	0,55	(111)	15,71
48,89	0,61	($\bar{2}$ 02)	14,68
53,42	0,85	(020)	10,73
58,33	0,57	(202)	16,38
61,61	0,56	($\bar{1}$ 13)	16,95
66,19	1,11	($\bar{3}$ 11)	08,76
68,08	0,72	($\bar{2}$ 20)	13,66
72,58	0,63	(311)	16,05
75,20	0,57	($\bar{2}$ 22)	18,05

Tableau. III.5: Tailles moyennes des nanocristallites de la poudre de CuO

Ces résultats permettent de constater que les cristallites qui constituent la poudre du semi-conducteur CuO ont des tailles nanométriques de l'ordre de 16,04nm et donc un rayon moyen de 08,02 nm . Ce résultat peut être prédit vue la largeur des pics de diffraction observés et qui renseigne sur une très faible taille des cristallites.

III.2.3.2. Spectre de diffraction des rayons X de la poudre des cristallites de l'oxyde Dy₂O₃

Avant de les disperser dans les matrices monocristallines de NaCl, KCl et KBr, les cristallites de Dy₂O₃ possèdent une structure cubique comme le montre le spectre de la poudre de l'oxyde Dy₂O₃ présenté sur la figure III.8. La comparaison des positions angulaires et des intensités des pics de diffraction avec les données de la fiche JCPDS 86-1327 (Tableau.III.6) a révélé que les cristallites de Dy₂O₃ cristallisent dans le système cubique avec le groupe d'espace Ia $\bar{3}$ et un paramètre de maille a=10.67Å

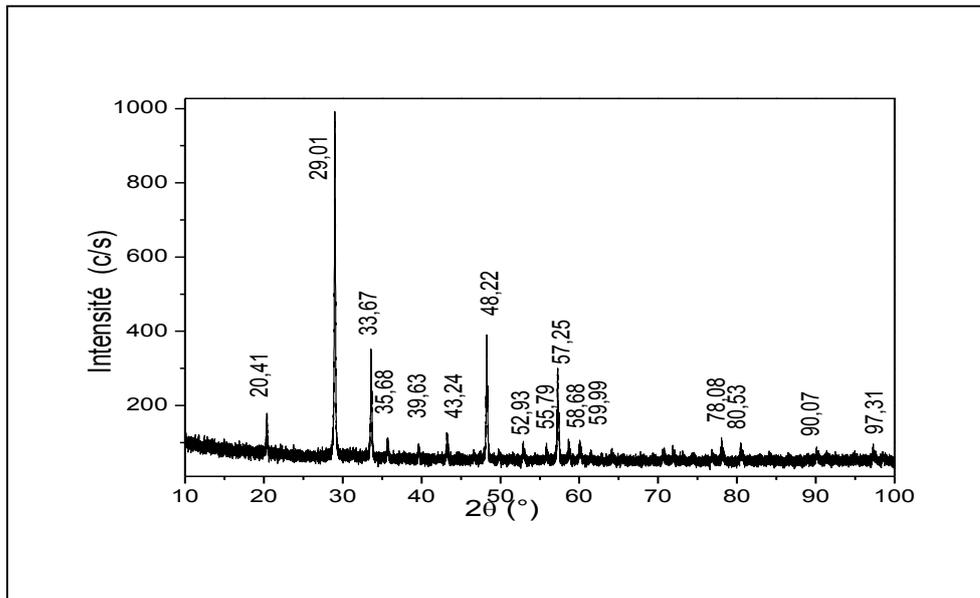


Figure III.8 : Spectre de diffraction des RX de la poudre des cristallites de Dy₂O₃

86-1327		Wavelength= 1.54056				C					
Dy ₂ O ₃		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Dysprosium Oxide		16.802	2	2	0	0	70.550	32	8	0	0
		20.369	108	2	1	1	71.811	27	8	1	1
		23.583	1	2	2	0	73.084	14	8	2	0
		28.983	999*	2	2	2	74.306	16	3	5	6
		31.340	15	1	2	3	75.545	9	8	2	2
		33.566	321	4	0	0	76.775	25	8	3	1
		35.669	51	4	1	1	77.999	58	6	6	2
		37.668	10	4	2	0	79.217	1	7	5	2
		39.582	36	3	3	2	80.431	42	0	4	8
		41.421	7	4	2	2	81.640	7	8	3	3
		43.195	71	1	3	4	82.845	7	8	4	2
		46.580	20	1	2	5	84.047	16	9	2	1
		48.203	339	4	4	0	85.247	1	6	6	4
		49.785	19	4	3	3	86.444	16	1	5	8
		51.332	4	6	0	0	88.835	15	7	6	3
		52.846	42	8	1	1					
		54.330	9	0	2	6					
		55.787	32	5	4	1					
		57.219	252	6	2	2					
		58.628	47	1	3	6					
		60.017	50	4	4	4					
		61.386	17	5	4	3					
		62.738	9	0	4	6					
		64.074	23	1	2	7					
		65.394	11	6	4	2					
		69.278	18	1	5	6					
Rad.: CuKα λ: 1.54060 Filter: d-mp; Calculated											
Cut off: 17.7 Int.: Calculated 1/cor.: 12.76											
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++											
Ref: Maslen, E.N., Streltsov, V.A., Ishizawa, N., Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science, 52, 414 (1996)											
Sys.: Cubic S.G.: Ia $\bar{3}$ (208)											
a: 10.6708(7) b: c: A: C:											
Z: 16 mp:											
Ref: Ibid.											
Dx: 8.157 Dm: ICSD # : 082421											
Peak height intensity, R-factor: 0.056. Single-crystal data used. PSC: c160. Structural reference: Maslen, E.N., Streltsov, V.A., Ishizawa, N., Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science, 52, 414 (1996). Mwt: 373.00. Volume[CD]: 1214.97.											

Tableau. III.6 : Fiche JCPDS 86-1327 de Dy₂O₃ structure cubique

La taille moyenne des cristallites de Dy₂O₃ a été calculée à l'aide de la relation de Scherrer (eq III.2). Les résultats trouvés sont rapportés dans le tableau III.7. On constate que les tailles sont d'ordre nanométrique (32,37 à 63,72 nm). Le rayon moyen est de 23,91 nm.

2 θ (deg)	FWHM (deg)	(h k l)	D (nm)
20,41	0,13	(211)	63,72
29,01	0,15	(222)	56,14
33,67	0,16	(400)	53,21
35,68	0,18	(411)	47,32
39,63	0,17	(332)	50,97
43,24	0,17	(134)	51,58
48,22	0,19	(440)	47,01
52,93	0,21	(611)	43,36
55,79	0,19	(541)	48,55
57,25	0,21	(622)	44,22
58,68	0,16	(136)	58,48
59,99	0,25	(444)	37,65
78,08	0,30	(662)	34,98
80,53	0,33	(048)	32,37

Tableau. III.7: Tailles moyennes des nanocristallites de la poudre de Dy₂O₃

III.2.4. Spectre de diffraction des rayons X des pastilles monocristallines des nanocomposites KBr:CuO, KCl:CuO et NaCl:CuO

III.2.4.1. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline du nanocomposite NaCl:CuO

La figure III.9 présente le spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline du nanocomposite NaCl:CuO. En plus des pics relatifs à la matrice hôte NaCl, il y a deux autres pics situés à $2\theta = 35,60^\circ$ et $2\theta = 59,13^\circ$ qui sont attribués respectivement aux plans(002) et (202) de la phase monoclinique de CuO par comparaison avec les données de la fiche JCPDS 41-0254. Ces pics témoignent de l'incorporation des cristallites de CuO dans la matrice NaCl. Les intensités de ces pics indiquent la bonne qualité cristalline des nanocristallites de CuO. Les autres pics de CuO ne sont pas visibles sur le spectre car les cristallites de CuO ont des orientations préférentielles. Un résultat semblable a été rapporté par Fröhlich et al [89] qui ont montré que les axes des nanocristallites de CuCl, incorporées dans NaCl, sont parallèles aux axes cristallographiques de la maille du NaCl. Par ailleurs l'absence de pics correspondant à une tierce phase montre qu'il n'y a pas eu de réaction chimique entre CuO et NaCl, malgré la température élevée (supérieure à 800°C) durant la croissance des monocristaux NaCl:CuO. Cependant, la taille des nanocristallites de CuO incorporées dans NaCl est presque doublée (30,66nm) par rapport à celle de CuO nanopoudre (16,04nm). Nous pensons que les conditions thermodynamiques durant la croissance étaient favorables et ont contribué au processus de croissance des nanocristallites

de CuO sachant que la température de fusion des nanocristallites de CuO est inférieure à celle de CuO massif qui est de 1021°C.

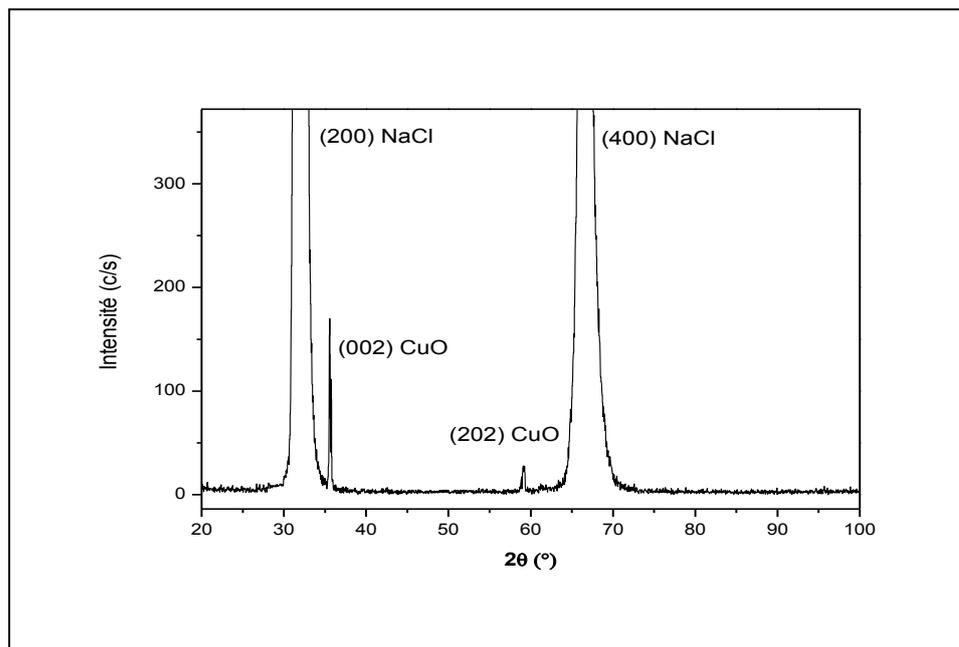


Figure III.9 : Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline du nanocomposite NaCl:CuO.

Le tableau III.8 ci-dessous présente les tailles moyennes des nanocristallites de CuO pour les deux plans de diffraction (002) et (202). Le rayon moyen est d'environ 15,33nm.

2θ(°)	FWHM (°)	(hkl)	D(nm)
35,60	0,26	(0 0 2)	32,93
59,13	0,33	(2 0 2)	28,40

Tableau. III.8: Tailles moyennes des nanocristallites CuO dispersées dans la matrice NaCl.

III.2.4.2. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline du nanocomposite KCl:CuO

Le spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KCl:CuO est donné par la figure III.10. Sur ce spectre on remarque la présence des pics situés à: $2\theta=28,42^\circ$; $2\theta=58,76^\circ$ et à $2\theta=94,56^\circ$ qui sont spécifiques, respectivement, à la diffraction des plans (200), (400) et (600) du KCl. En plus des pics de diffraction relatifs à la matrice KCl, on observe aussi l'apparition de deux autres pics situés à $2\theta=31,89^\circ$; $2\theta=66,24^\circ$ qui ont été attribués aux plans $(\bar{1}10)$ et $(\bar{3}11)$ du CuO. Ces résultats montrent l'incorporation des cristallites de CuO dans la matrice hôte KCl ainsi que la conservation du caractère monocristallin de cette dernière.

Les tailles des cristallites de CuO sont estimées par la méthode de Scherer et le tableau III.9 présente les tailles moyennes des cristallites correspondant à chaque plan de diffraction. Les diamètres trouvés ont une valeur moyenne de 29,62nm ce qui donne un rayon moyen de 14,81nm. Ces résultats indiquent que les cristallites de CuO ont une taille nanométrique.

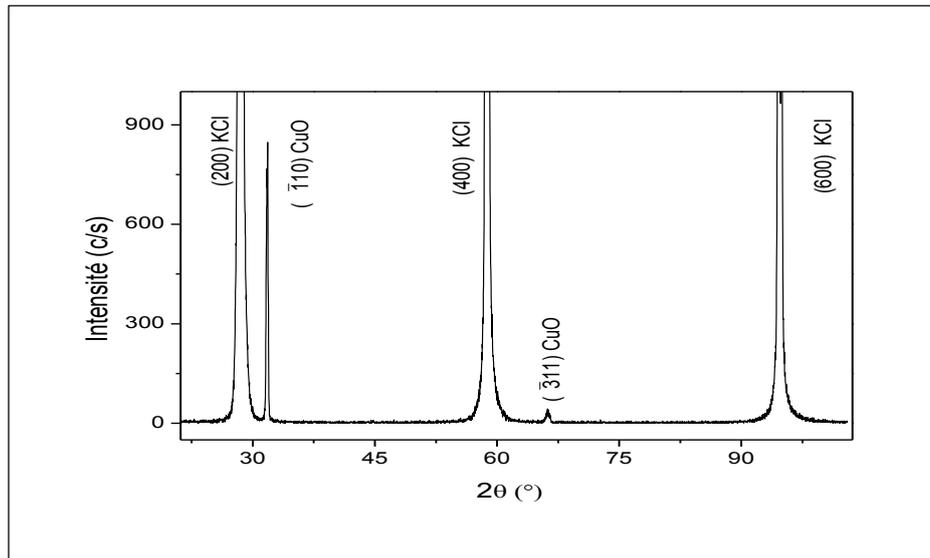


Figure III.11 : Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline du nanocomposite KCl:CuO

2θ(°)	FWHM (°)	(hkl)	D(nm)
31,89	0,22	($\bar{1}10$)	38,54
66,24	0,47	($\bar{3}11$)	20,71

Tableau : III.9 : Tailles moyennes des nanocristallites de CuO dispersées dans la matrice KCl.

III.2.4.3. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline du nanocomposite KBr:CuO :

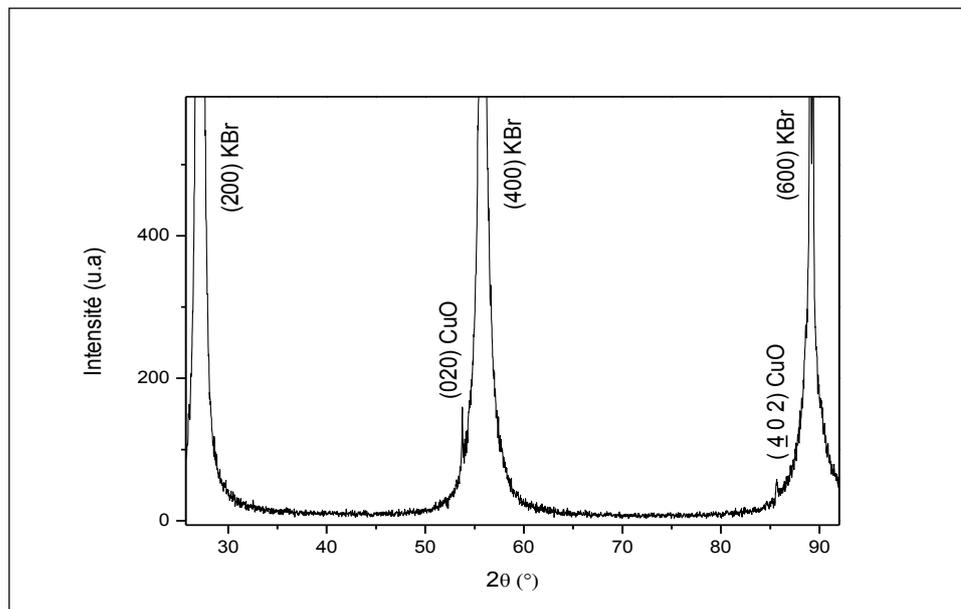


Figure III.11 : Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline du nanocomposite KBr:CuO

Le spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline du nanocomposite KBr:CuO est donné par la figure III.11. Sur ce spectre on remarque la présence des pics situés à $2\theta=27,12^\circ$; $2\theta=55,7^\circ$ et à $2\theta=88,86^\circ$ spécifiques respectivement aux plans (200), (400) et (600) du KBr et deux autres pics situés à $2\theta=53,62^\circ$ et $2\theta=85,77^\circ$ qui ont été attribués aux plans (020) et (402) du CuO. Comme pour les matrices précédentes, ce résultat montre l'incorporation des cristallites de CuO dans la matrice hôte KBr laquelle a conservé son état monocristallin. Les tailles des cristallites de CuO sont estimées par la méthode de Scherer.

Le tableau III.10 présente les tailles moyennes des cristallites correspondant à chaque plan de diffraction. Les diamètres trouvés ont une valeur moyenne de 50,06nm; ce qui donne un rayon moyen nanométrique de 25,03nm.

$2\theta(^\circ)$	FWHM ($^\circ$)	(hkl)	D(nm)
53,62	0,17	(020)	53,73
85,77	0,24	(402)	46,36

Tableau : III.10: Tailles moyennes des nanocristallites CuO dispersées dans la matrice KBr

Remarque :

L'orientation des cristallites de CuO par rapport à l'axe de tirage des monocristaux NaCl, KCl et KBr change d'une matrice à l'autre. Ce changement est probablement dû à la différence d'une part dans la température de croissance et d'autre part dans le paramètre de ces mailles (0,564 nm; 0,629 nm et 0,660 nm) et les distances interatomiques dans les différents plans de la phase monoclinique de CuO

La taille des cristallites de CuO dans les trois composites est plus importante que celle des cristallites de la poudre initiale de CuO ce qui signifie une croissance des cristallites pendant l'opération de tirage.

III.2.5. Spectre de diffraction des rayons X des pastilles monocristallines des nanocomposites KBr:Dy₂O₃, KCl:Dy₂O₃ et NaCl:Dy₂O₃

III.2.5.1. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline du nanocomposite NaCl:Dy₂O₃

Le spectre de la diffraction des RX d'une pastille monocristalline du nanocomposite NaClDy₂O₃ est représenté sur la figure III.12 Sur ce spectre, on remarque la présence des pics situés à $2\theta = 31,84^\circ$ et $2\theta = 66,34^\circ$ qui sont spécifiques au plan (200) et son harmonique (400) de NaCl cubique. On remarque aussi la présence de pics assez intenses situés à $2\theta = 28,58^\circ$; $2\theta = 35,88^\circ$; $2\theta = 45,54^\circ$ et $2\theta = 58,81^\circ$. Ces derniers sont respectivement attribués aux plans (222), (411), (521) et (136) de la phase cubique de l'oxyde de terre rare Dy₂O₃ en se basant sur les données de la fiche JCPDS 43-1006 de Dy₂O₃ de structure cubique.

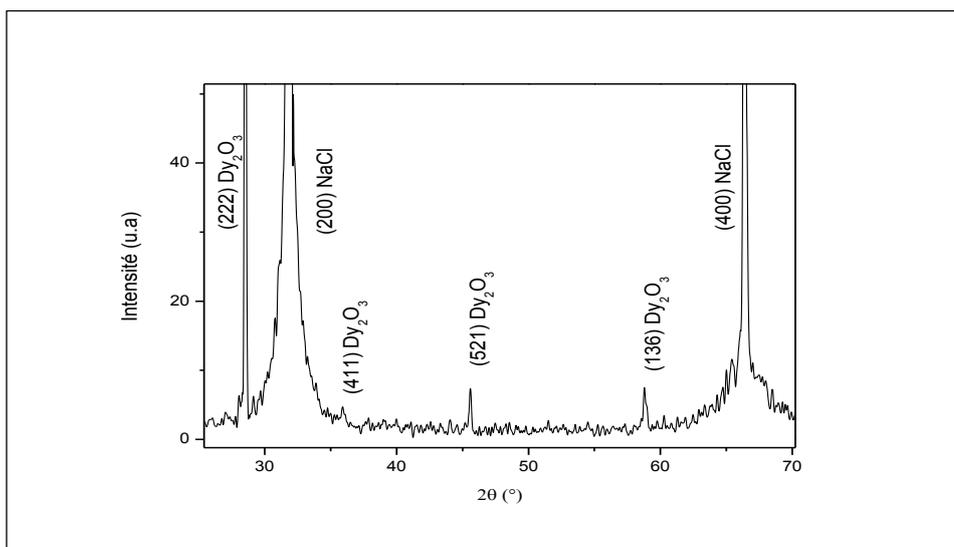


Figure III.12 : Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline du nanocomposite NaCl:Dy₂O₃.

Le tableau III.11 présente les tailles moyennes des cristallites correspondant à chaque plan de diffraction et les diamètres trouvés ont une valeur moyenne de 49,57nm; ce qui donne un rayon moyen d'environ 24,78 nm.

2θ (°)	FWHM (°)	(hkl)	D (nm)
28,58	0,13	(2 2 2)	64,72
35,92	0,20	(4 1 1)	42,85
45,80	0,16	(5 2 1)	53,31
58,83	0,25	(1 3 6)	37,43

Tableau : III.11 : Tailles moyennes des nanocristallites de Dy_2O_3 dispersées dans la matrice NaCl.

III.2.5.2. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline du nanocomposite KCl:Dy₂O₃

Le spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline du nanocomposite KCl:Dy₂O₃ est donné par la figure III.13. Sur ce spectre on remarque la présence des pics situés à : $2\theta=35,95^\circ$; $2\theta=58,71^\circ$ et $2\theta=94,77^\circ$ qui correspondent respectivement au plan (200) de KCl et ses harmoniques (400) et (600) ; en plus de ces pics, apparaissent sept autres pics relativement faibles qui ont été attribués aux cristallites Dy₂O₃ comme illustré dans le tableau III.12. Ce résultat indique l'incorporation des cristallites Dy₂O₃ dans la matrice cristalline KCl.

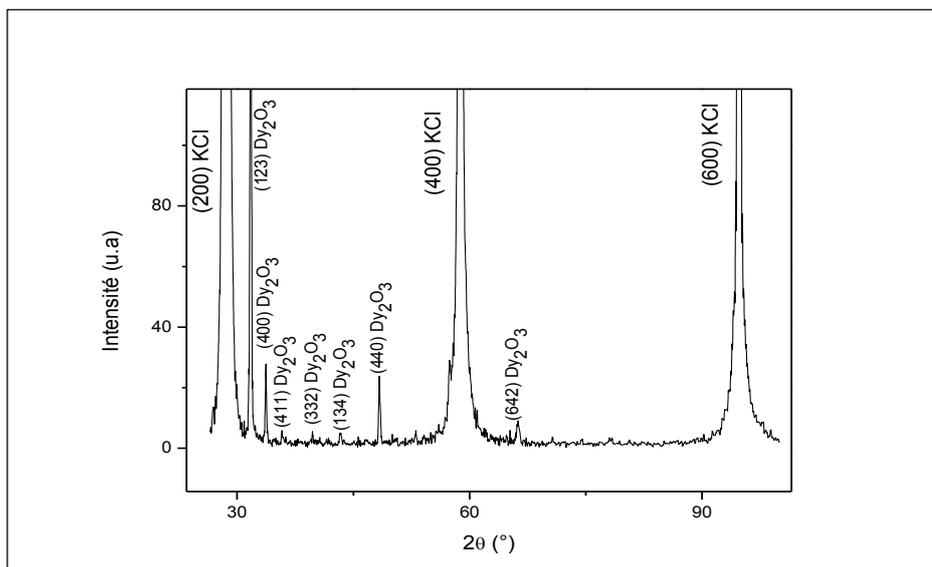


Figure III.13 : Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KCl dopée par les cristallites Dy₂O₃.

Le tableau III.12 présente les tailles moyennes des cristallites de Dy₂O₃ calculées par la relation de Scherrer. Les diamètres trouvés ont une valeur moyenne de 43.49 nm, ce qui

donne un rayon moyen d'environ 21.74 nm. Ce résultat prouve que les cristallites Dy_2O_3 incorporées dans la matrice KCl ont une taille nanométrique.

2θ (°)	FWHM (°)	(hkl)	D (nm)
31,76	0,183	(123)	45,04
33,71	0,161	(400)	51,54
35,80	0,178	(411)	46,88
39,74	0,138	(332)	61,41
43,34	0,235	(134)	36,38
48,37	0,212	(440)	41,07
66,05	0,428	(642)	22,13

Tableau. III.12: Tailles moyennes des nanocristallites de Dy_2O_3 dispersées dans la matrice KCl.

III.2.5.3. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline du nanocomposite KBr: Dy_2O_3

Le spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline du nanocomposite KBr: Dy_2O_3 (monocristal clivé suivant le plan (100)) est donné par la figure III.14. Sur ce spectre on remarque la présence des pics situés à $2\theta=27,83^\circ$, $2\theta=55,9^\circ$ et $2\theta=89,31^\circ$ qui sont respectivement spécifiques aux familles des plans (200), (400) et (600) du KBr. De plus on observe un pic de diffraction de faible intensité situé à $2\theta=78,88$ relatif au plan (662) de la phase cubique de Dy_2O_3 .

La taille moyenne des cristallites Dy_2O_3 calculée en utilisant la formule de Scherrer est de 19,94 nm ; ce résultat démontre l'incorporation des cristallites Dy_2O_3 dans la matrice hôte KBr et confirme le régime nanométrique des cristallites de Dy_2O_3 .

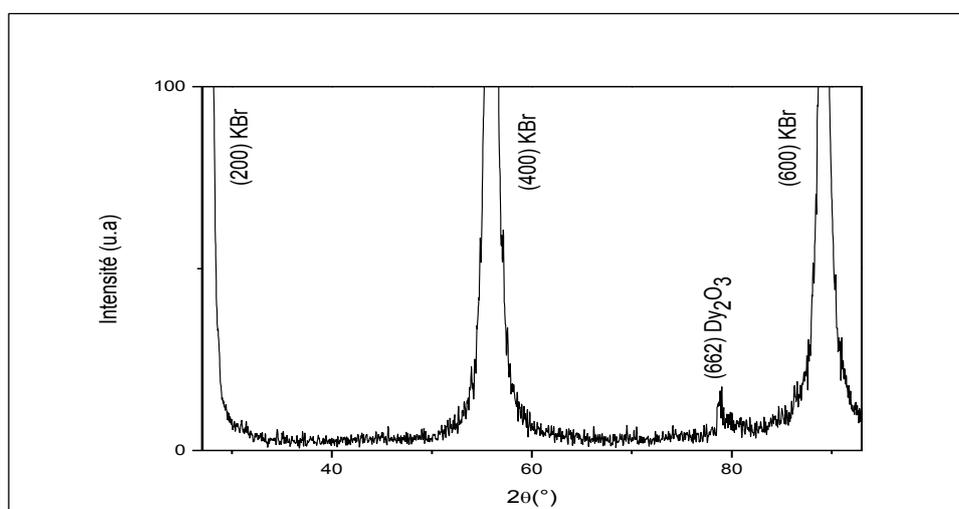


Figure III.14 : Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les nanocristallites Dy_2O_3 .

Remarque :

On constate que malgré la température assez élevée dans laquelle a eu lieu l'élaboration des échantillons, il n'y a pas eu de réaction chimique entre les deux matériaux (matrice et charge) vu l'absence de l'apparition de pics correspondant à une tierce phase cristalline. Aussi on constate une orientation aléatoire des cristallites de Dy_2O_3 dispersées dans les matrices NaCl et KCl qui est probablement due à la symétrie cubique des cristallites de Dy_2O_3 .

III.3. Caractérisation par la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est utilisée pour l'analyse chimique des matériaux [90] et donc elle va nous permettre de confirmer les résultats de l'analyse par la diffraction X. Le phénomène a été découvert en 1928 par le physicien indien Chandrasekhar Venkata Raman. Lorsqu'une lumière monochromatique telle qu'un laser arrive sur un matériau, une partie de celle-ci est diffusée et elle sera enregistrée. Le spectre obtenu de la lumière diffusée porte le nom de spectre Raman[90].

III.3.1. Principe de la spectroscopie Raman

Le principe de la spectroscopie Raman est relativement simple. Il consiste à soumettre l'échantillon à étudier à une lumière monochromatique et à analyser la lumière qui sera diffusée. Dans ce processus les photons incidents sont absorbés et leur énergie conduit à la formation des photons diffusés et à induire des vibrations des molécules qui constituent l'échantillon [90]. Ce phénomène est régi par une conservation de l'énergie et par des règles de symétrie qui dépendent des matériaux étudiés.

III.3.2. Origine de la diffusion Raman**✓ Cas d'une molécule**

L'action du champ électrique E de l'onde électromagnétique incidente provoque un moment dipolaire induit au niveau de la molécule. Ce moment oscille avec la même fréquence ω_0 que le champ E et son amplitude varie également par l'intermédiaire de la susceptibilité diélectrique $\chi(\omega, r)$, qui dépend de la distance r entre les atomes. Or, la molécule possède des modes propres de vibration qui créent des variations liées à cette distance interatomique. Cette dépendance spatio-temporelle de la susceptibilité, et par conséquent du moment dipolaire est à l'origine de la diffusion Raman.

La dépendance temporelle du moment dipolaire est représentée par une sinusoïde de fréquence ω_0 et d'amplitude modulée à la fréquence de vibration

moléculaire $\omega(\omega \ll \omega_0)$. La transformée de Fourier de ce signal donne la répartition en fréquence de la lumière émise : au premier ordre, une raie au centre à la fréquence ω_0 (diffusion élastique) et deux raies latérales situées à $\omega_0 - \omega$ et $\omega_0 + \omega$. Ces changements de fréquences correspondent à un processus d'absorption puis émission de photons.

- Si le photon émis est moins énergétique que le photon absorbé, c'est la diffusion Raman Stokes (raie située à $\omega_0 - \omega$)

- Si le photon émis est plus énergétique que le photon absorbé, c'est la diffusion Raman anti-Stokes (raie située à $\omega_0 + \omega$).

Le nombre de modes propres de vibration d'une molécule isolée est $3N-6$ modes pour une molécule à N atomes [90].

✓ Cas d'un monocristal

Dans un cristal les édifices ne vibrent pas indépendamment les uns des autres. L'énergie d'un mode de vibration est quantifiée. L'onde élastique est appelée phonon. Les phonons sont caractérisés par leur fréquence et leur vecteur d'onde. Il existe $3N$ modes de vibration : 3 branches acoustiques et $3N-3$ branches optiques. Les ondes acoustiques, dont la fréquence tend vers zéro quand k tend vers zéro, sont des ondes propagatrices, tandis que les ondes optiques sont limitées à la maille d'où une déformation périodique [90].

Suite à l'absorption de l'énergie $\hbar\omega_i$ l'émission d'un second photon $\hbar\omega_e$ se fait avec gain ou perte d'énergie pour le cristal suivant le processus Raman mis en jeu. La diffusion inélastique s'accompagne par la création ou par l'annihilation d'un phonon d'énergie $\hbar\omega_0$:

$$K_e = k_i \pm k_0$$

Lors d'un processus Stokes, le photon émis est moins énergétique que le photon incident et il y a donc gain d'énergie pour le cristal (création d'un phonon lors d'un processus Stokes) ou (annihilation d'un phonon lors d'un processus anti-Stokes).

La relation sur les vecteurs d'onde impose une règle de sélection des modes. En effet, la longueur d'onde du rayonnement incident (dans le visible) est grande devant la dimension de la maille cristalline $k_i \ll k_0$. Par conséquent, seuls les modes à $k_0 \gg 0$ seront actifs en Raman. Ce qui, de plus, conduit à une autre sélection : seuls les modes optiques sont observables et les modes acoustiques ont une énergie nulle à $k_0 = 0$.

✓ Cas de nanocristal

C'est un cas intermédiaire entre un monocristal et une molécule. Un cristal de très petite taille présente des propriétés particulières liées justement à sa dimension [93,94]. Les vibrations sont localisées dans un petit volume où les défauts peuvent perturber la propagation des ondes. La localisation conduit à une condition $k_0=0$ et plusieurs phonons d'énergies différentes peuvent donc participer à la diffusion Raman. On observe alors un élargissement des pics de diffusion, et on peut s'attendre également à un déplacement des pics de diffusion. Il y a ainsi l'apparition d'un pic dans le régime de très basses fréquences, qui est absent du spectre d'un monocristal. Ce pic a un mode de vibration macroscopique des nanoparticules dont la fréquence dépend de la taille [91] :

$$\omega(\text{cm}^{-1}) = S_{n,1} \frac{v}{2R(\text{cm})} \quad (\text{III.3})$$

Où S est le facteur dépendant de la vitesse du son.

v est la vitesse du son dans le matériau.

2R est la taille des nanocristaux.

Par conséquent la largeur du pic est liée à la largeur de la distribution de taille des nanoparticules. La position de ce pic à très basses fréquences va donc nous permettre de déterminer la taille moyenne des particules.

La caractérisation par micro-Raman des échantillons étudiés a été réalisée à l'aide d'un spectromètre de type BRUKER 'Senterra' en utilisant un laser du domaine visible de longueur d'onde 532 nm (YAG, vert) et un laser du domaine proche IR de 785 nm (diode laser) de puissance 6mW (Figure III. 15).

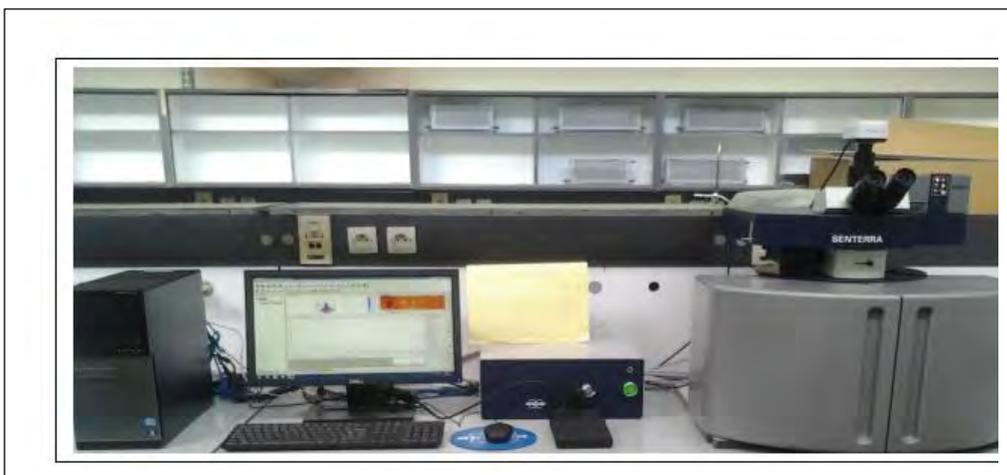


Figure III.15: Spectrophotomètre μ -Raman (laboratoire de cristallographie, Université Mentouri Constantine).

III.3.3. Caractérisation par spectroscopie Raman des nanocristallites de CuO dispersées dans les pastilles monocristallines de NaCl, KCl et KBr

La figure III.16 montre le spectre de diffusion Raman du nanocomposite NaCl:CuO. Ce spectre montre trois modes de vibration des cristallites de CuO situées à 283, 338 et 647 cm^{-1} . Le pic situé à 283 cm^{-1} peut être attribué au mode de vibration A_g , par contre les pics à 338 et 647 cm^{-1} correspondent au mode de vibration B_g . D'autre part, d'après la littérature les spectres Raman de CuO nanopoudre, le mode de vibration A_g est plus intense que les autres modes de vibration B_g [92], alors que dans notre cas l'intensité du mode de vibration B_g situé à 338 cm^{-1} a l'intensité la plus forte. Ce changement peut être dû à des contraintes exercées par la matrice NaCl sur les nanocristaux de CuO. Ces contraintes peuvent ne pas être isotropes et leur action peut dépendre de la direction et sera défavorable à certaines vibrations.

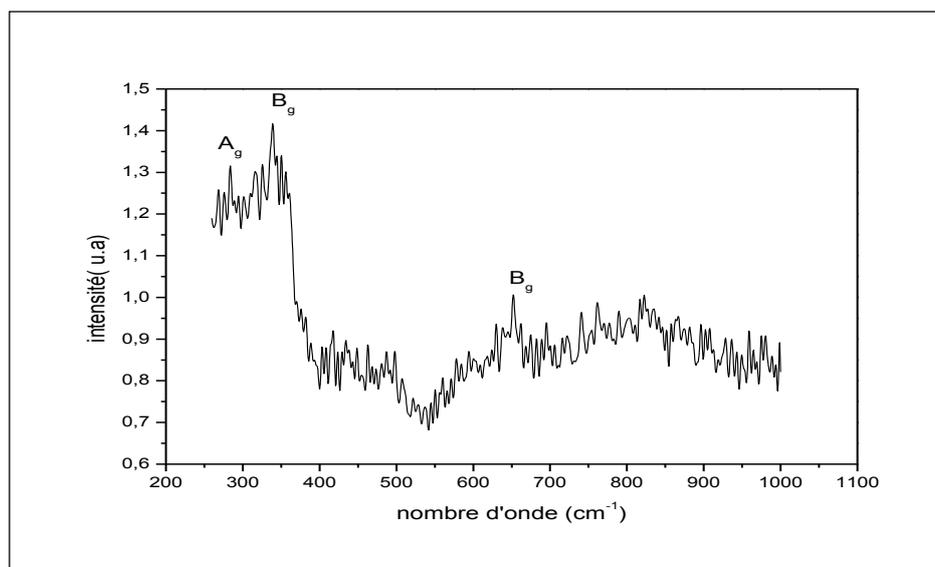


Figure III.16 : Spectre Raman des nanocristallites de CuO dispersées dans la matrice NaCl

Les figures III.17 et III.18 représentent les spectres de la diffusion Raman des nanocomposites KCl:CuO et KBr:CuO. A partir des résultats obtenus par la DRX, on remarque que les nanocristaux de CuO possèdent une structure monoclinique qui appartient au groupe d'espace $C2/c$ avec deux molécules dans la maille primitive.

D'après la littérature, les modes de vibration de CuO sont sous la forme suivante:

$\Gamma_{CuO}^{vib} = A_g(R) + 2B_g(R) + 3A_u(ir) + 3B_u(ir)$ [93] dont six modes actifs dans l'infrarouge : $3A_u + 3B_u$ et seulement trois modes $A_g + 2B_g$ sont des modes Raman actifs [94]. D'après S. K. Majiet et al[94], les études des spectres Raman de nanocristaux de CuO avec différentes

tailles des grains à la température ambiante et aux températures élevées jusqu'à 873K ont montré que l'intensité est en relation avec la taille des grains. Il y'a un shift de la longueur et la forme des pics Raman change avec l'augmentation (ou bien la diminution) de la taille des grains [95]. Nos résultats sont en bon accord avec cette dernière hypothèse (voir Tableau III.13). On note aussi à partir de ces spectres que l'intensité des pics diminue lorsque la profondeur de l'analyse augmente car l'intensité du rayon Raman diffusé peut être diminuée (partiellement absorbée) par la matrice hôte.

Les nombres d'onde des pics Raman des modes de vibration sont répertoriés dans le tableau III.13 en comparaison avec d'autres résultats de la littérature.

NaCl :CuO (cm^{-1})	KCl:CuO (cm^{-1})	KBr:CuO (cm^{-1})	J. F. Xu, (cm^{-1}) [95]	S. K. Maji (cm^{-1}) [94]	M. Rashad (cm^{-1}) [96]	H.Hagemam (cm^{-1}) [93]
283	296,34	296,36	288	296	282	296
338	345,67	345,60	330	346	330	344
647	630,17	630,14	621	631	616	629

Tableau. III.13 : Positions en cm^{-1} des pics Raman des cristallites de CuO dispersées dans les matrices NaCl, KCl et KBr en comparaison avec les résultats de la littérature.

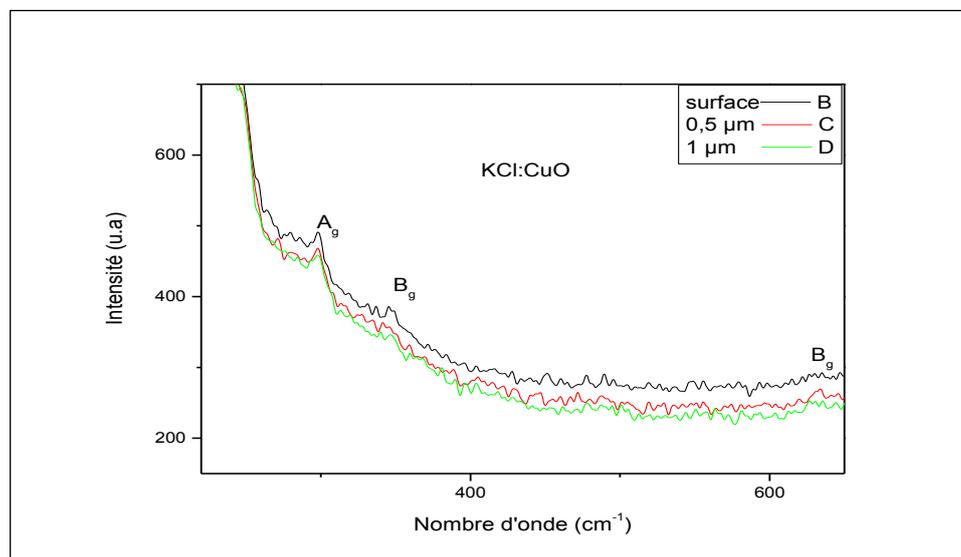


Figure III. 17 : Spectre Raman des nanocristallites de CuO dispersées

dans la matrice KCl.

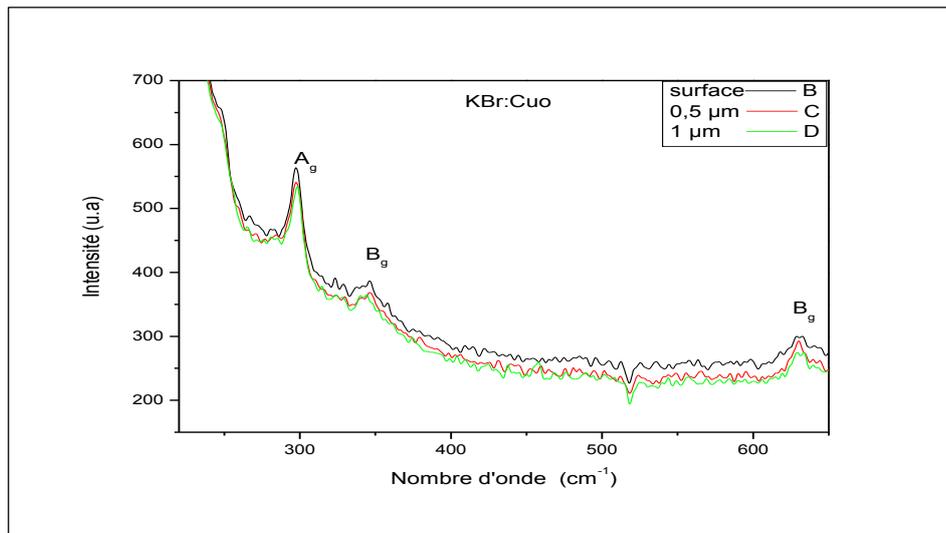


Figure III.18 : Spectre Raman des nanocristallites de CuO dispersées dans la matrice KBr.

Les résultats de la caractérisation par la spectroscopie Raman confirment ceux de la diffraction X concernant l'incorporation des cristallites de CuO dans les matrices NaCl, KCl et KBr

III.3.4. Caractérisation par spectroscopie Raman des nanocristallites de Dy₂O₃ dispersées dans les matrices monocristallines de NaCl, KCl et KBr

Les figures III.19, III.20 et III.21 présentent les spectres de la diffusion Raman des nanocomposites NaCl:Dy₂O₃, KCl:Dy₂O₃ et KBr:Dy₂O₃. Ces spectres montrent l'apparition de trois modes vibrationnels attribués aux cristallites Dy₂O₃. D'après la littérature [100] il y'a 22 modes de vibration, mais seulement trois modes : A_g, E_g et F_g sont des modes Raman actifs et le pic situé à 378cm⁻¹est le plus important à cause la polarisation durant la vibration. Pour nos échantillons, dans les trois matrices ce pic est de très faible intensité. Ce résultat peut être attribué à la contrainte exercée par les trois matrices sur les cristallites de Dy₂O₃.

Le tableau III.14 rapporte les 3 modes de vibration trouvés pour les cristallites de Dy₂O₃ incorporées dans les trois matrices NaCl, KCl et KBr ; et ils sont comparés avec les résultats d'autres travaux

NaCl:Dy ₂ O ₃ (cm ⁻¹)	KCl: Dy ₂ O ₃ (cm ⁻¹)	KBr: Dy ₂ O ₃ (cm ⁻¹)	M.Chandrasekhar (cm ⁻¹) [97]	J.B.Gruber (cm ⁻¹) [98]	N,Dilawar, (cm ⁻¹) [99]
359	336	347	340	340	334
378	383	378	378	375 386	372
440	443	468	468		465

Tableau. III.14 : Positions des pics Raman des cristallites de Dy₂O₃ dispersées dans les matrices NaCl, KCl et KBr en comparaison avec les résultats de la littérature.

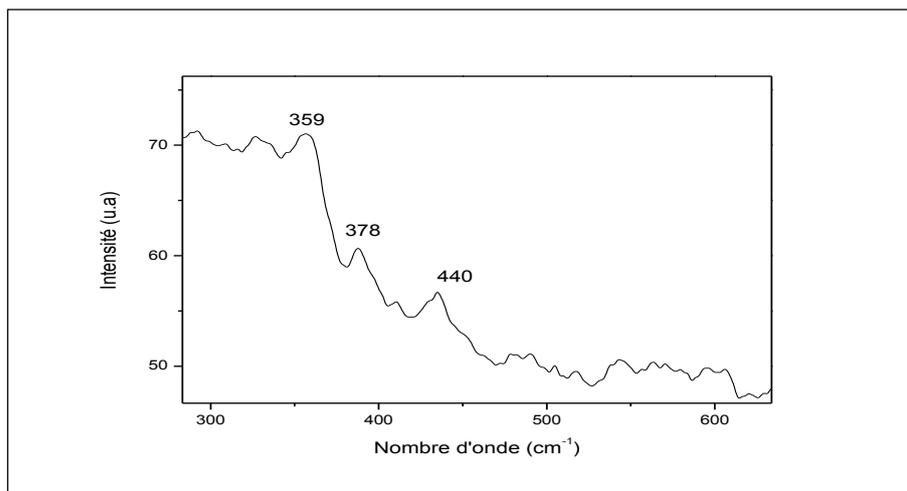


Figure III.19 : Spectre Raman des nanocristallites de Dy₂O₃ dispersées dans la matrice NaCl.

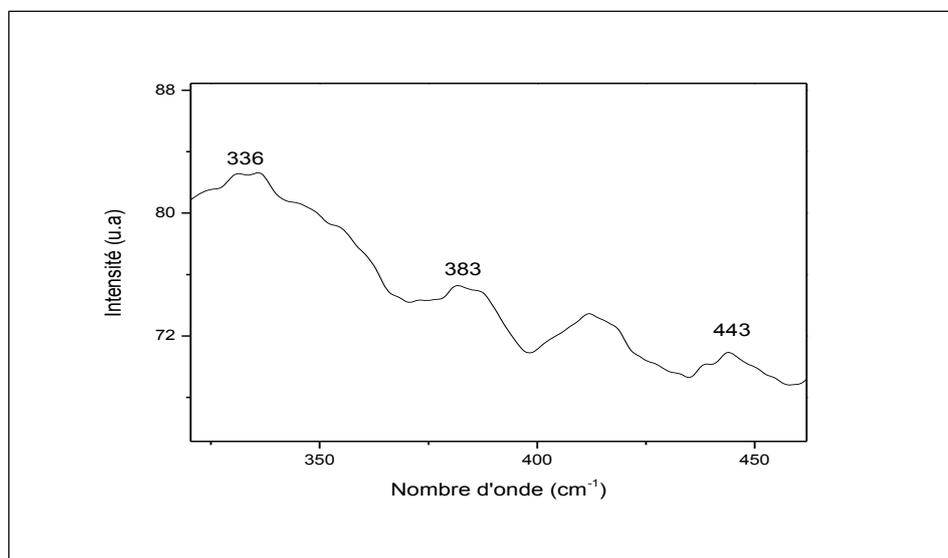


Figure III. 20: Spectre Raman des nanocristallites de Dy₂O₃ dispersées dans la matrice KCl

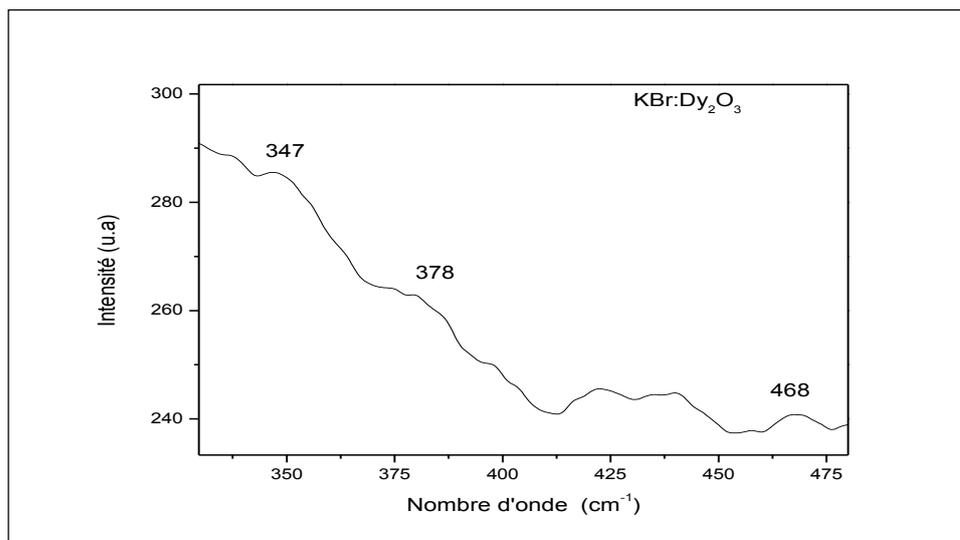


Figure.III.21: Spectre Raman des nanocristallites de Dy₂O₃ dispersées dans la matrice KBr

III.4. Caractérisation par la spectroscopie infrarouge :

III.4.1. Principe de la spectroscopie infrarouge :

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR: Fourier Transformed Infra-Red spectroscopy) est une méthode d'analyse structurale, sensible à la nature de la liaison entre les atomes d'une molécule. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

L'absorption par un échantillon du rayonnement infrarouge affecte les niveaux énergétiques des liaisons interatomiques des phases présentes [100].

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le rayonnement infrarouge est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise.

Le domaine infrarouge entre 4000 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹ (2,5 – 25 μm) correspond au domaine d'énergie de vibration d'un grand nombre de molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier sa symétrie.

Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes.

La position de ces bandes d'absorption sur le spectre va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent ; un

matériau de composition chimique et de structure données va correspondre à un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.

La figure III.22 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier. Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente.

Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice ; La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe et le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives où constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile.

Le faisceau modulé est alors réfléchi par les deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

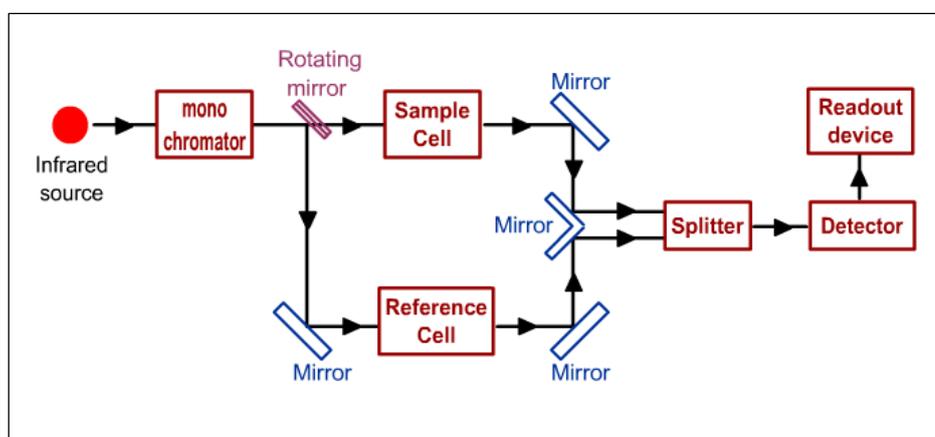


Figure III.22 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

✓ Informations qualitatives : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupements chimiques présents. Un même groupement peut donner lieu à plusieurs types de vibrations et donc à des absorptions à différentes fréquences.

✓ Informations quantitatives : L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption [100].

Pour nos échantillons cette caractérisation a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à double faisceau de type: NICLET_AVATAR 360 FTIR dont la gamme spectrale s'étend de 4500 à 399 cm^{-1} . Pour les oxydes, toutes les bandes ont des fréquences caractéristiques entre 1000 et 400 cm^{-1} [100]. Les halogénures alcalins KBr, KCl et NaCl sont des matrices qui permettent d'étudier les modes de vibration de Dy_2O_3 et de CuO à cause de leur transparence dans le domaine IR.

III.4.2. Caractérisation par la spectroscopie infrarouge des nanocomposites NaCl:CuO, KCl:CuO et KBr:CuO

Les spectres infrarouges (FT-IR en mode transmission) des nanocomposites NaCl:CuO, KCl:CuO et KBr:CuO sont montrés respectivement par les figures III.23, III.24 et III.25. Ces spectres montrent des pics qui sont caractéristiques des vibrations symétrique et antisymétrique des liaisons Cu-O [101]. Ces résultats permettent de confirmer l'incorporation des cristallites de CuO dans les matrices hôtes NaCl, KCl et KBr.

Le tableau III.15 donne les positions des pics des spectres infrarouges obtenus à partir de nos échantillons en comparaison avec des résultats de la littérature :

NaCl:CuO cm^{-1}	KCl:CuO cm^{-1}	KBr:CuO cm^{-1}	H. Hagemam et al cm^{-1} ; [93]	M. Abdul Momin et al ; cm^{-1} [101]
605,53	593	592	583	590
545,67	546	547	542	529
485,98	472	473	483	468
437,27	456		452	

Tableau. III.15 : Positions en cm^{-1} des pics de la spectroscopie IR des cristallites CuO dispersées les trois matrices en comparaison avec des résultats de la littérature.

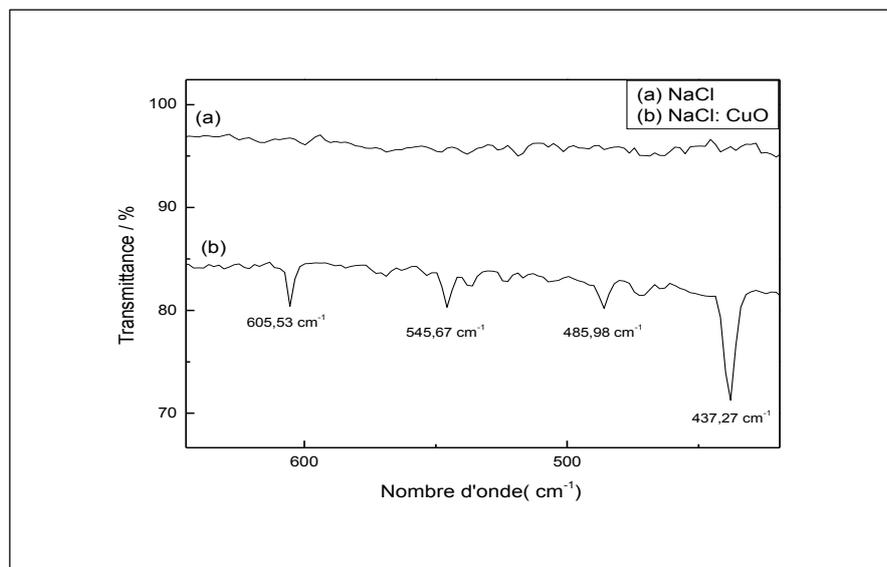


Figure III.23: Spectre infrarouge FTIR du nanocomposite NaCl:CuO.

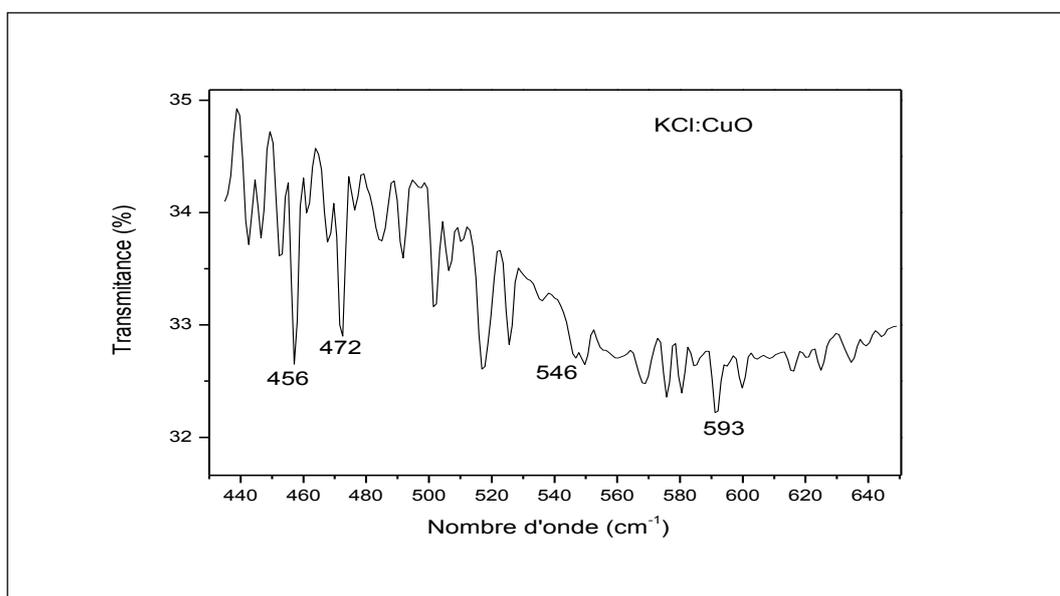


Figure III. 24: Spectre infrarouge FTIR du nanocomposite KCl:CuO

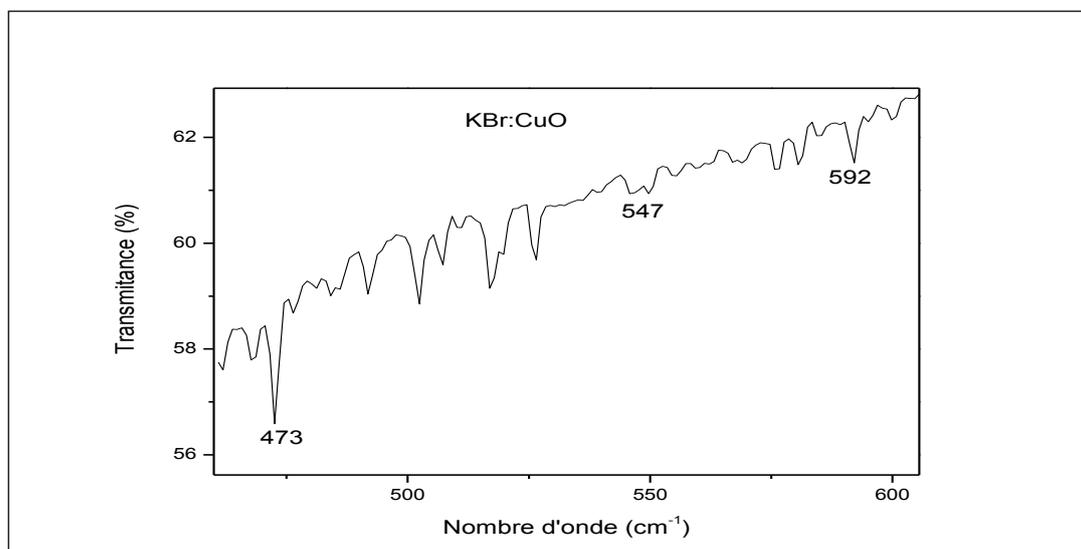


Figure III. 25 : Spectre infrarouge FTIR du nanocomposite KBr:CuO

III.4.3. Caractérisation par la spectroscopie infrarouge des nanocomposites NaCl:Dy₂O₃ et KCl:Dy₂O₃

A partir des figures III.26 et III.27, on peut déduire l'incorporation des cristallites de Dy₂O₃ dans les matrices hôtes NaCl et KCl par l'apparition des pics infrarouges relatifs aux modes de vibration des liaisons Dy-O. Ces derniers sont situés à 559 cm⁻¹ et 558 cm⁻¹ respectivement pour les deux matrices NaCl et KCl. Ces résultats stipulent qu'il n'y a pas d'autres modes de vibrations et donc il n'y a pas eu de réactions chimiques avec les matrices hôtes. Le Dy₂O₃ a gardé sa structure cubique ce qui confirme les résultats de la caractérisation par la diffraction des rayons X.

Le tableau III.16 donne les positions des pics des spectres infrarouges obtenus à partir de nos échantillons en comparaison avec les résultats de la littérature.

NaCl:Dy ₂ O ₃ cm ⁻¹	KCl: Dy ₂ O ₃ cm ⁻¹	Chandrasekhar cm ⁻¹ [97]	Josephine, cm ⁻¹ [102]	Happy cm ⁻¹ [103]	Chandar, cm ⁻¹ [104]
559	558	560	557,52	560	563
			472,2	461	

Tableau.III.16 : Positions en cm⁻¹ des pics de la spectroscopie IR des cristallites de Dy₂O₃ dispersées dans NaCl, KCl en comparaison avec les résultats de la littérature.

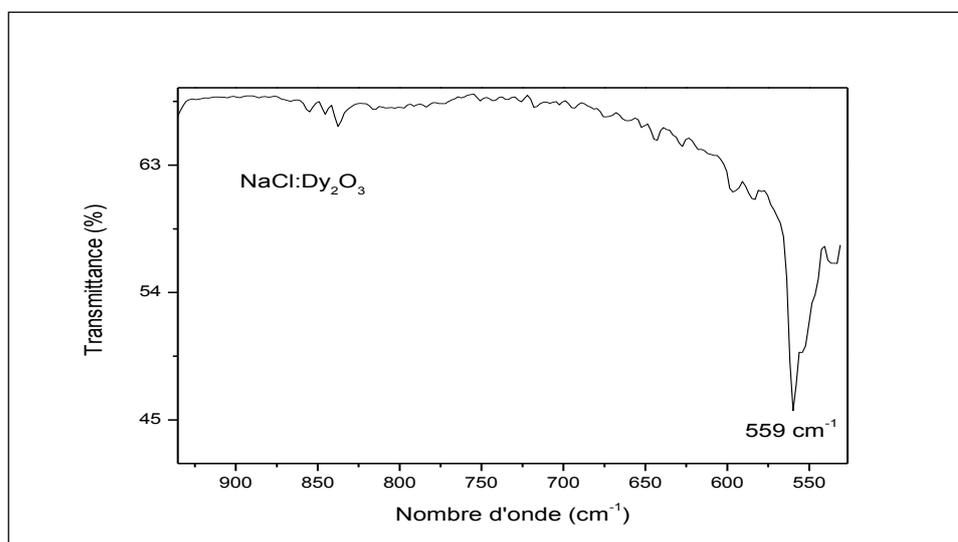


Figure III. 26: Spectre infrarouge FTIR du nanocomposite NaCl:Dy₂O₃

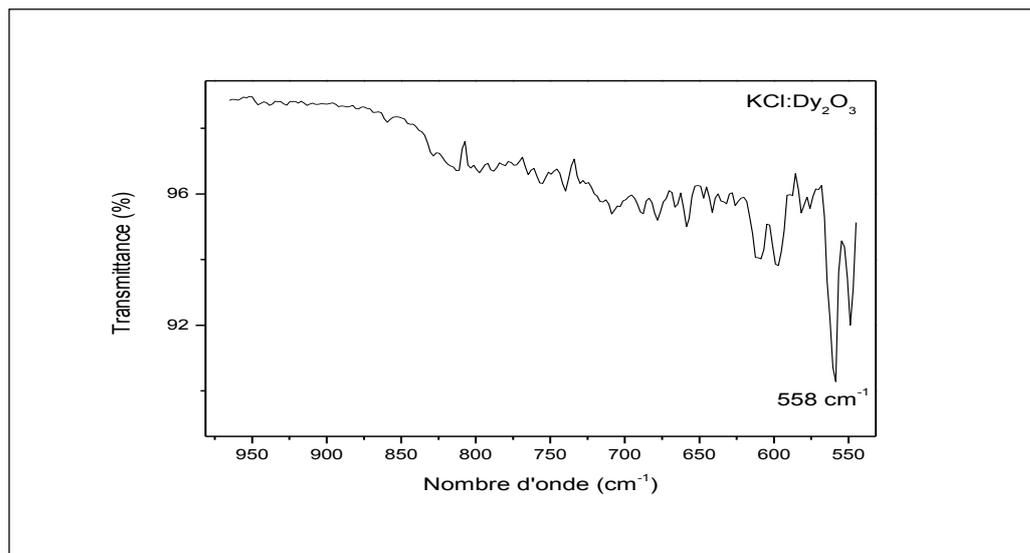


Figure III.27: Spectre infrarouge FTIR du nanocomposite KCl:Dy₂O₃

III.5. Microscopie électronique à balayage et microanalyse électronique par rayons X

III. 5.1. Principe du Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Le MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

La microscopie électronique à balayage est une technique d'observation de la matière utilisant un faisceau d'électrons après avoir mis sous vide l'échantillon. Les électrons primaires, issus du canon à électron, frappent la surface de l'échantillon ; ces derniers sont diffusés de manière élastique et inélastique.

Certains électrons sont diffusés de manière élastique, c'est-à-dire en conservant leur énergie cinétique : ce sont les électrons dits « rétrodiffusés ». Au cours de la rencontre avec la matière, certains électrons primaires cèdent une partie de leur énergie cinétique aux atomes, provoquant l'ionisation de l'atome par éjection d'un électron dit « secondaire ». L'énergie des électrons secondaires est faible (quelques électrons volts) et seuls les électrons venant des couches superficielles ressortent de la matière. L'atome ainsi ionisé se désexcite, un électron d'une couche supérieure descend occuper la place laissée vide, ce qui provoque soit l'émission d'un photon X (émission secondaire), soit d'un électron Auger (Figure III.28).

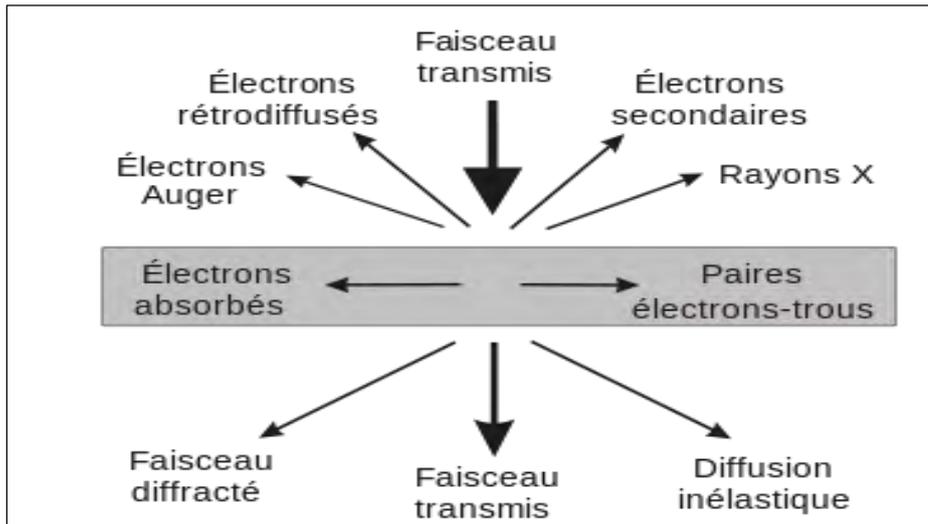


Figure III.28. Schéma des interactions entre le faisceau électronique incident et l'échantillon

Nous nous intéressons aux électrons rétrodiffusés (Figure III.29). Les électrons rétrodiffusés proviennent d'un volume plus important : sa résolution spatiale est d'environ 100 nm. Ils traversent une épaisseur importante de matière (de l'ordre 450 nm) avant de ressortir. La quantité d'électrons rétrodiffusés qui ressortent dépend de la nature chimique des couches traversées. Le taux d'émission électronique sortant augmente avec le numéro atomique. On obtient alors, un contraste chimique, les zones contenant des atomes légers (Z faible) apparaissent en plus sombre. Par contre, le taux d'émission dépend peu du relief, l'image apparaît donc « plate ». Les détecteurs d'électrons rétrodiffusés sont placés au-dessus de l'échantillon, dans l'axe du faisceau primaire, ce qui permet de récupérer le maximum de signal [105].

La technique d'analyse par MEB est employée pour l'étude des métaux, des pierres, et autres matériaux, la préparation des échantillons doit respecter les consignes suivantes :

- L'échantillon doit être représentatif,
- La surface doit être sans rayures, ni déformation,
- Aucun corps étranger ne doit être introduit à la surface de l'échantillon,
- Toutes les préparations devront être reproductibles.

III.5.2. Microanalyse électronique par rayons X (MEB + microsonde)

Cet outil est d'une grande utilité pour l'analyse des surfaces ; il s'agit de la " microsonde à rayons X " installée sur le MEB (figure III.29). Elle consiste en un système EDXRF installé sur un microscope électronique, où le faisceau ponctuel d'électrons envoyé sur l'échantillon génère des rayons X de fluorescence. Ce dispositif permet la microanalyse

chimique du matériau avec une sensibilité qui varie notablement selon qu'il s'agit d'analyse d'éléments légers, moyens, ou lourds (par exemple. 1% pour le bore, 0.1% pour le carbone et 0,01% pour l'uranium). La surface concernée de l'échantillon est de quelques μm^2 et on peut effectuer des balayages pour chaque μm . On peut également, entre autres, établir des cartes de distribution séparées de chaque élément qui seront caractéristiques des différents matériaux.

Ces analyses trouvent des applications particulières dans l'étude des matériaux métalliques, des céramiques, des fibres, des verres, des pierres...En général, la détermination se fait en observant au microscope la zone à analyser et en dirigeant le faisceau électronique de mesure sur la zone retenue pour l'analyse élémentaire.

Le microscope électronique à balayage utilisé dans ce travail est de type JEOL JSM-6300LV Scanning microscope (figure III.29). Les analyses quantitatives ont été obtenues par l'analyse de l'énergie dispersive des rayons X (EDAX) avec un voltage d'accélération de 15 kV.



Figure III.29 : Photographie du microscope électronique à balayage (Laboratoire de DRX, Université Mohamed Khider, Biskra).

III.5.3. Analyse par MEB des pastilles du nanocomposite NaCl:CuO

L'observation au MEB des cristaux NaCl:CuO a permis d'estimer que les cristallites de CuO ont une forme quasi sphérique et sont réparties de manière plus ou moins homogène dans la matrice NaCl (Figure III.30). Les dimensions moyennes des cristallites obtenues par la formule de Scherrer sont dans tous les cas substantiellement plus petites que les dimensions des grains observés sur l'image du MEB. Cette observation indique que ces

grains sont des agrégations de plusieurs cristallites de CuO. L'énergie libre de surface des nanocristaux est habituellement haute, et les nanocristaux ont la tendance à former des agrégats pour diminuer cette énergie libre de la surface [106].

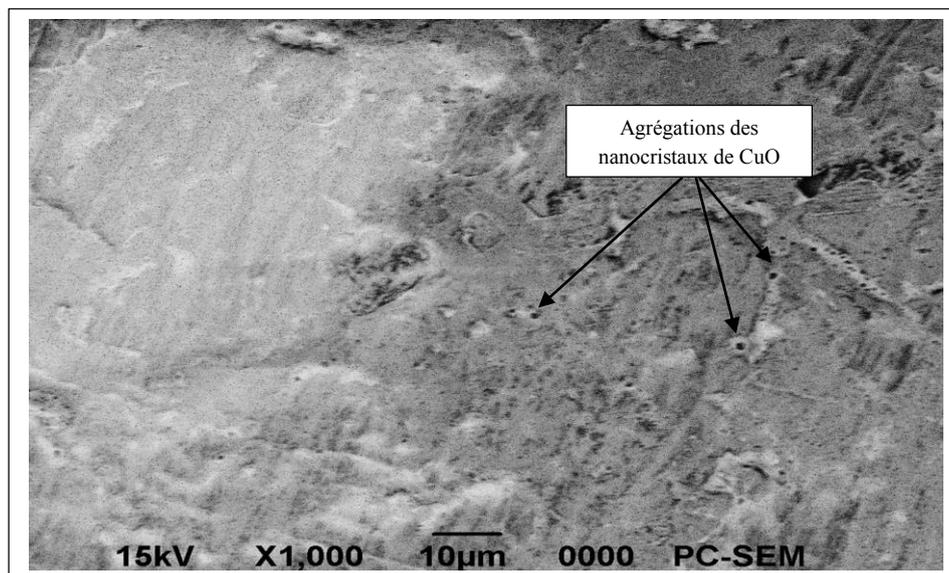


Figure III.30 : Image MEB de la pastille du nanocomposite NaCl:CuO

III.5.4. Analyse par EDX des pastilles du nanocomposite NaCl:CuO

L'analyse des énergies dispersives par rayons X (EDX) de l'échantillon du nanocomposite NaCl:CuO (Figure III.31) indique la présence seulement des éléments Na, Cl, Cu et O et aucun autre élément n'a été détecté. Ce résultat démontre que le monocristal NaCl:CuO a une très haute pureté. Cependant, le pourcentage atomique (Tableau. III.17) montre que le cristal est légèrement riche en l'oxygène. L'excès en oxygène est attribué à la haute solubilité de l'oxygène (O_2) moléculaire dans les cristaux des halogénures alcalins. D'autre part, on note un léger déficit de l'élément Cl, et comme la croissance du cristal a été effectuée sous atmosphère libre on remarque la présence d'une vapeur blanche qu'est due au gaz Cl_2 .

Elément	Wt%	At%
O _K	02.51	04.52
Cu _L	09.55	04.34
Na _K	44.31	55.61
Cl _K	43.63	35.53

Tableau. III.17 : Pourcentage atomique des éléments de l'échantillon NaCl:CuO.

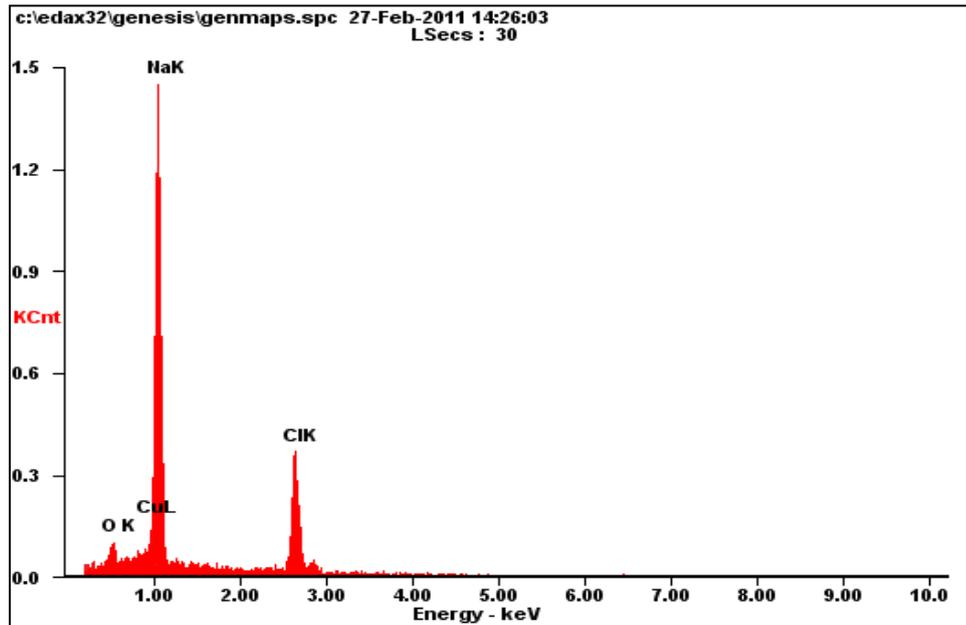


Figure III.31.:EDX du nanocomposite NaCl:CuO

III.5.5. Conclusion :

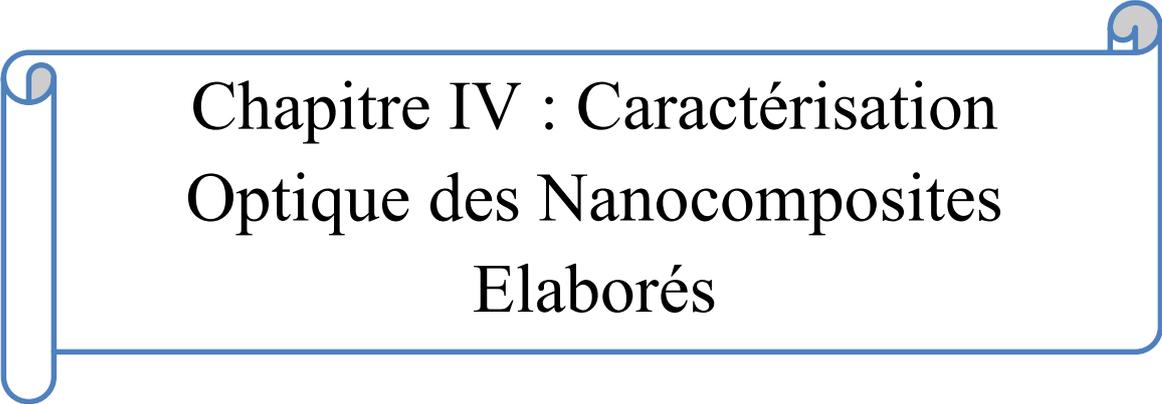
➤ Nous avons pu élaborer à l'aide de la méthode de tirage de Czochralski les nanocomposites NaCl:CuO, KCl:CuO, KBr:CuO, NaCl:Dy₂O₃, KCl:Dy₂O₃ et KBr:Dy₂O₃.

➤ Les monocristaux des matrices NaCl, KCl et KBr sont orientés suivant la direction cristallographique [100].

➤ La caractérisation par diffraction des rayons X a permis de constater :

- La bonne qualité cristalline des matériaux élaborés.
 - L'incorporation des cristallites du semi-conducteur CuO et de l'oxyde Dy₂O₃ dans les matrices hôtes NaCl, KCl et KBr.
 - Malgré l'incorporation des cristallites de CuO et de Dy₂O₃ dans les matrices hôtes, ces dernières ont conservé leur état monocristallin.
 - L'absence de pics de diffraction correspondant à une tierce phase indique qu'il n'y a pas eu de réaction chimique entre les matrices hôtes et les charges CuO et Dy₂O₃.
 - Les tailles des cristallites de CuO et de Dy₂O₃ sont d'ordre nanométrique.
- L'étude des échantillons par les spectroscopies Raman et IR a mis en évidence l'existence des liaisons chimiques C—O et Dy—O et a confirmé les résultats de la diffraction X Concernant l'incorporation des cristallites de CuO et de Dy₂O₃ dans les matrices hôtes.

- Les tailles des particules CuO observées à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB) sont plus grandes que celles calculées par la relation de Scherrer, car ces particules observées sont des agrégats de nanocristaux de CuO.
- L'étude des énergies dispersives des rayons X résultant de la caractérisation des échantillons par le MEB, donne une analyse chimique qui montre que le cristal NaCl:CuO a une haute pureté.



Chapitre IV : Caractérisation
Optique des Nanocomposites
Elaborés

IV.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la caractérisation optique des nanocristaux des oxydes de cuivre CuO et de terre rare Dy₂O₃ dispersés dans les matrices cristallines NaCl, KCl et KBr. Cette investigation est faite pour mettre en évidence les nouvelles propriétés optiques de ces oxydes car les matrices, dans lesquelles ils sont incorporés, sont optiquement transparentes dans le domaine UV-Visible. Sachant que sous l'effet de la réduction de la taille, jusqu'à atteindre l'échelle nanométrique, les matériaux acquièrent des propriétés inhabituelles ; et de même l'interaction entre la matrice hôte et les nanoparticules joue un rôle non négligeable sur les propriétés globales du nanocomposite. Les techniques de caractérisation utilisées sont l'absorption optique dans le domaine UV-visible et la photoluminescence.

IV.2. Spectroscopie de l'absorption optique dans le domaine UV-Visible

La spectroscopie d'absorption optique dans la gamme spectrale de l'ultraviolet et du visible est une méthode très utilisée pour déterminer le gap optique des matériaux et pour mettre en évidence les longueurs d'onde (énergies) absorbées par les matériaux (La présence de défauts peut modifier le gap des matériaux). Elle est basée sur la capacité des molécules à absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. Elle permet de mettre en évidence l'effet de la taille nanométrique des grains sur les propriétés optiques du matériau et donc elle peut confirmer les résultats obtenus par la diffraction des rayons X en ce qui concerne la taille et l'incorporation des cristallites de CuO et de Dy₂O₃ dans les matrices NaCl, KCl et KBr.

IV.2.1. Principe

La spectrophotométrie UV-Visible et proche IR (180-1100nm) repose sur l'interaction entre le rayonnement électromagnétique incident et la matière irradiée. L'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert [107].

$$A = Lc\varepsilon \quad \text{IV.1}$$

Où L : est l'épaisseur de la matière traversée, c : est la concentration, ε : le coefficient d'absorption et l'absorbance $A = -\log(I/I_0)$. (I et I₀ les intensités transmise et incidente).

La méthode s'applique non seulement aux composés qui présentent une absorption dans le visible mais également aux composés dont un dérivé obtenu par une réaction chimique présente une telle absorption.

Au cours du processus de l'absorption optique dans le domaine UV-Visible, un électron absorbe de l'énergie et passe d'une orbitale moléculaire à une autre d'énergie supérieure.

Le spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme des longueurs d'onde du domaine UV-Visible-Proche Infrarouge:

- ❖ Une lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 400 nm (UV).
- ❖ Une lampe au tungstène qui permet de sélectionner des ondes de 400 à 800 nm (Vis).
- ❖ Un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'onde et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement puis le faisceau traverse l'échantillon et ou la référence puis un amplificateur et le détecteur permet de comparer l'intensité à la sortie de l'échantillon par rapport à celle de l'émission. Le principe du spectrophotomètre est schématisé sur la figure IV.1.

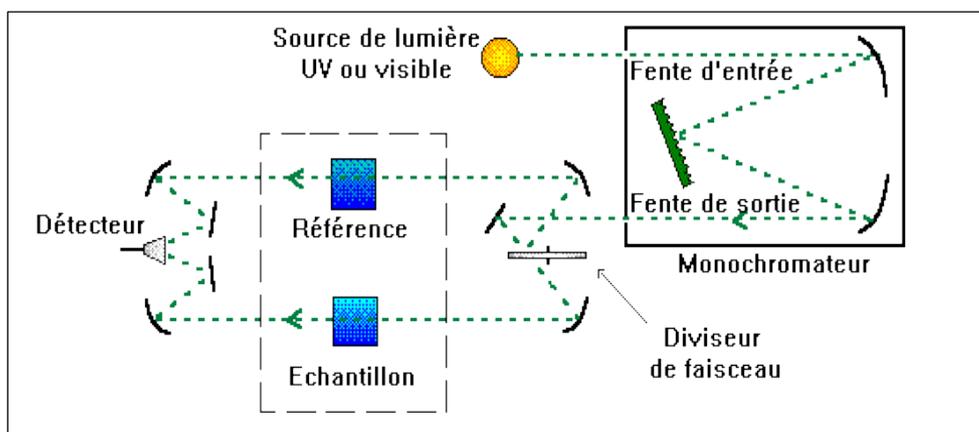


Figure IV.1 : Schéma du principe d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau [108]

Pour les échantillons que nous avons élaborés, les mesures d'absorption optique ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre du type Shimadzu UV 3101 PC dont la gamme spectrale s'étend de 190 à 3200 nm (Figure IV.2).



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

IV.2.2. Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline pure de NaCl

Le spectre d'absorption optique d'un monocristal pur de NaCl est représenté sur la figure IV.3. Il a permis de constater que :

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

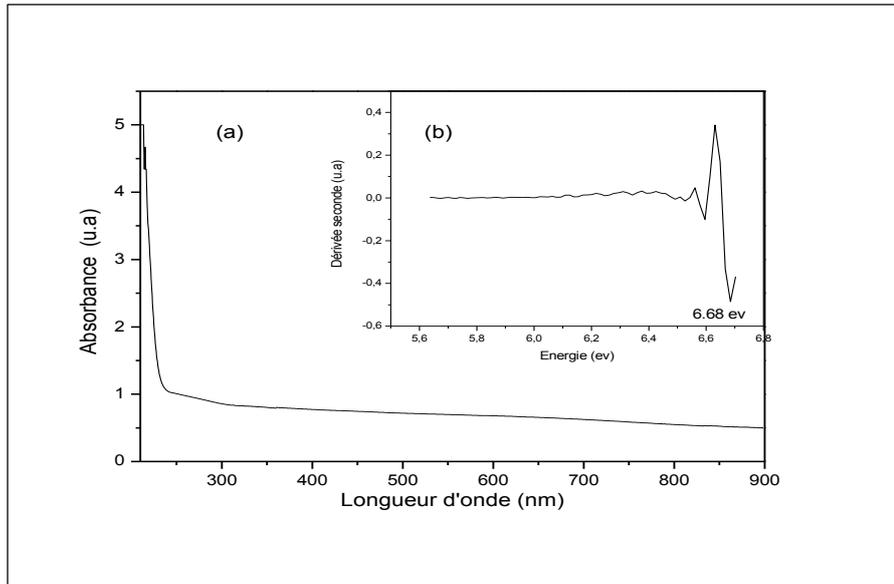


Figure IV.3: (a) Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline pure NaCl
(b) Gap optique de la matrice NaCl pure.

Donc, on peut dire que la matrice de l'halogénure alcalin NaCl est transparente dans l'intervalle spectral UV-Visible et constitue un bon support pour l'étude des propriétés optiques du semi-conducteur CuO ainsi que de l'oxyde de terre rare Dy₂O₃. Le gap optique de la matrice NaCl pure (Figure. IV.4. b), déterminé par la méthode de la dérivée seconde, est estimé à 6,68 eV ; c'est une valeur proche de celle donnée par la littérature [97].

IV.2.3. Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline pure de KCl

A partir de la figure IV.4 (a) qui représente le spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline pure de KCl on peut constater que :

- Ce spectre présente une légère absorption dans le domaine visible et ultraviolet de 800 à 230 nm.
- Cette absorption augmente légèrement vers les courtes longueurs d'onde
- Au-dessous de 230 nm (domaine ultraviolet), on constate une absorption très importante qui indique un seuil d'absorption abrupte.

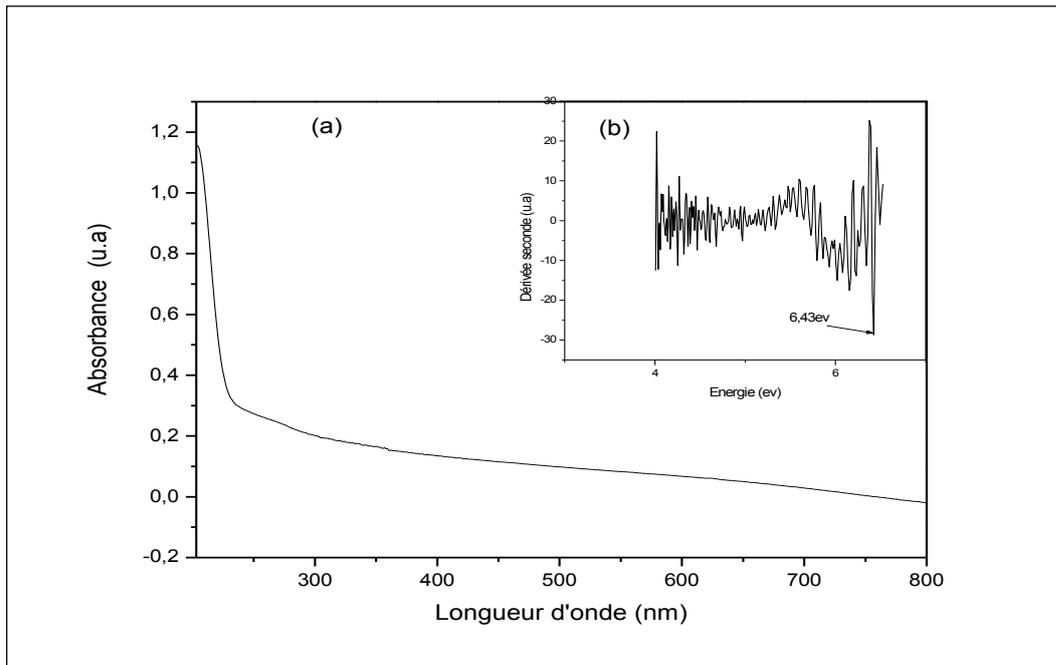


Figure IV.4:(a) Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline pure de KCl
(b) Gap optique de la matrice KCl pure

Donc, on peut estimer que la matrice KCl est transparente dans la gamme visible et proche ultraviolet et qu'elle constitue un bon support pour l'étude des propriétés optiques du semi-conducteur CuO et l'oxyde de terre rare Dy₂O₃ dans l'intervalle spectrale UV-Visible. Pour comparer le gap de notre échantillon à celui donné dans la littérature, nous avons utilisé la méthode de la seconde dérivée de l'absorption optique pour la détermination du gap (Figure IV.4.b). Le gap trouvé est de 6.43 eV ; ce qui est en concordance avec la littérature [109].

IV.2.4. Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr pure

La figure IV.5. (a) représente le spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline pure de KBr. Elle permet de remarquer que :

- Ce spectre ne présente pratiquement aucune absorption dans le domaine du visible
- Une légère absorption entre 250 et 205 nm, due à la présence de quelques défauts de structure.
- Au-dessous de 205 nm (domaine ultraviolet), on constate une absorption très importante qui fait apparaître un bord d'absorption abrupte.

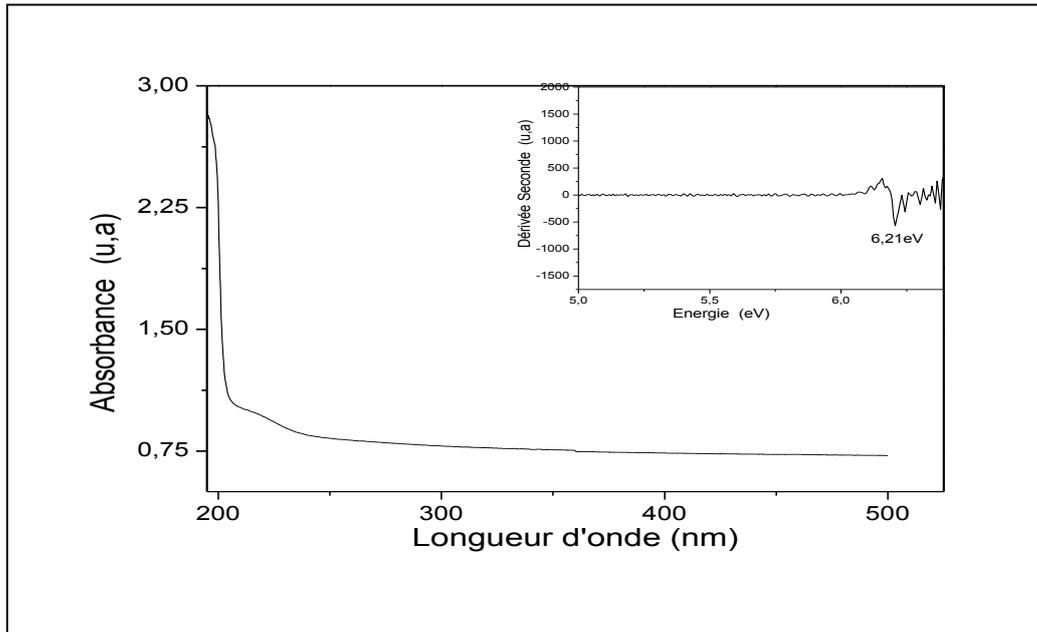


Figure IV.5:(a) Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline pure KBr
(b) Gap optique de la matrice KBr pure

On peut dire que la matrice KBr est transparente dans la gamme visible et proche ultraviolet. Pour comparer le gap de notre échantillon à celui donné dans la littérature, nous avons utilisé la méthode de la seconde dérivée de l'absorption optique pour déduire le gap (Figure IV.5.b). Le gap obtenu est de 6.21 eV ; c'est une valeur proche de celle donnée par la littérature [88]

IV.2.5. Spectre d'absorption optique du nanocomposite NaCl:CuO

Le spectre d'absorption optique du nanocomposite NaCl:CuO (Figure IV.6) montre une bande d'absorption centrée autour de 434 nm. Cette dernière est relative aux cristallites de CuO incorporées dans la matrice NaCl. Le gap optique a été estimé par la méthode de la seconde dérivée à 2.85 eV avec un décalage de 1eV par rapport au gap du CuO massif (1.85 eV). Le résultat obtenu est très proche du gap $E_g=2.9$ eV rapporté par la littérature pour des nanocristallites de CuO qui ont des tailles de 20 nm [109]. Ce bleu-shift est dû au confinement quantique. Le rayon de Bohr pour le semi-conducteur CuO est de l'ordre de 28.27 nm. Et la taille moyenne $D = 29.27$ nm des cristallites de CuO, estimée précédemment à partir la diffraction de RX, est du même ordre de grandeur que le rayon de Bohr. Cette situation conduit à un confinement quantique intermédiaire.

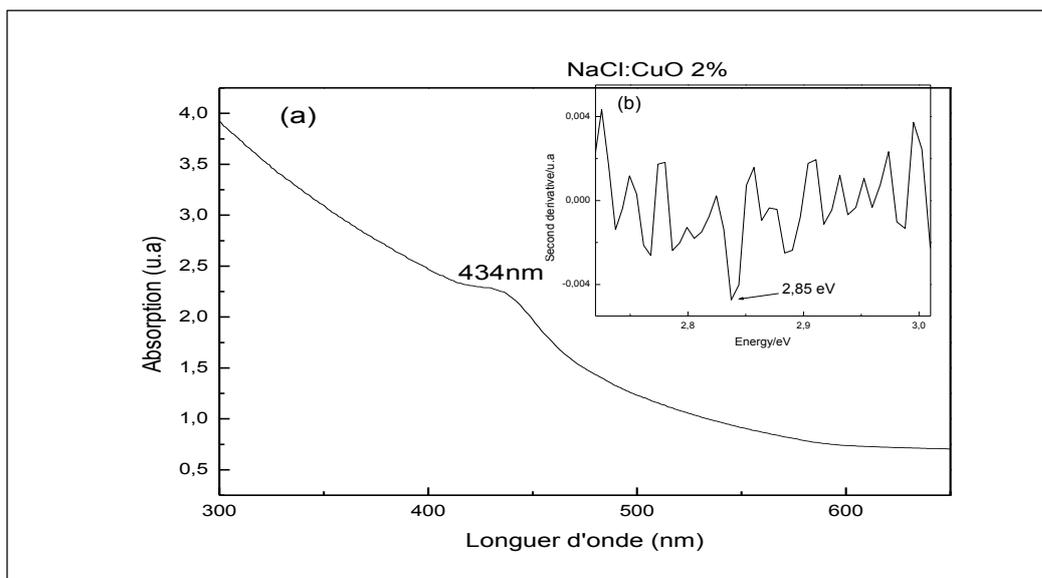


Figure IV.6: Spectre d'absorption optique du nanocomposite NaCl:CuO

IV.2.6. Spectre d'absorption optique du nanocomposite KCl:CuO

Le spectre d'absorption optique du nanocomposite KCl:CuO (Figure IV.7) présente trois bandes d'absorption situées respectivement à : 625 nm (1.98 eV), 594nm (2.08 eV), et 461 nm (2.69 eV). Les deux premiers bands (625 nm et 594 nm) sont relatives au centre coloré de type F dans la matrice halogénure alcaline KCl [87]. Mais pour la troisième bande située à 461 nm nous avons attribué cette bande aux cristallites du semi-conducteur CuO. Le gap optique a été estimé par la méthode de la seconde dérivée à 2.85 eV avec un décalage de 1eV par rapport au gap du CuO massif (1.85 eV). Le résultat obtenu est très proche du gap $E_g=2.9$ eV rapporté par la littérature pour des nanocristallites de CuO qui ont des tailles de 20 nm [109]

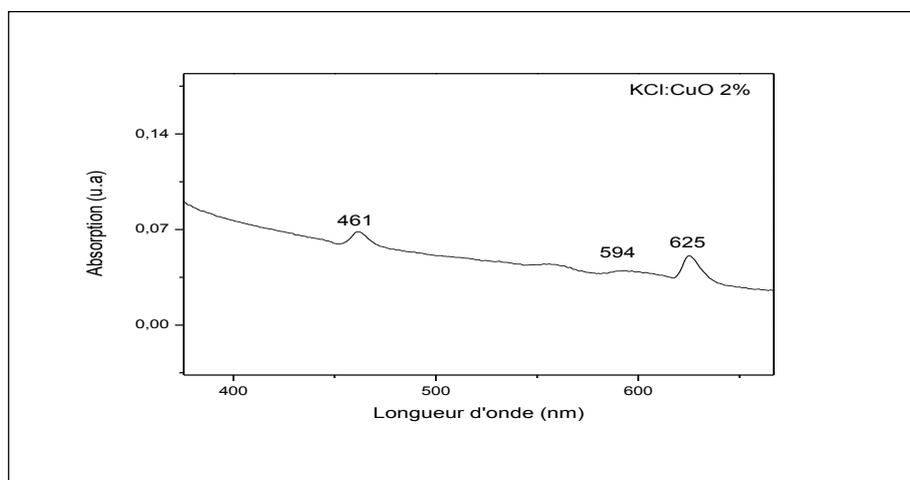


Figure IV.7: Spectre d'absorption optique du nanocomposite KCl:CuO

IV.2.7. Spectre d'absorption optique du nanocomposite KBr:CuO

Le spectre d'absorption optique du nanocomposite KBr:CuO (Fig.IV.8) présente deux bandes d'absorption situées respectivement à : 625 nm (1.98 eV) et 462 nm (2.68 eV). Le premier band (625 nm) est relative au centre coloré de type F dans la matrice halogénure alcaline KBr [87]. Mais pour la deuxième bande située à 462 nm nous avons attribué cette bande aux cristallites du semi-conducteur CuO.

L'augmentation de la largeur de la bande interdite des nanocristallites de CuO (2.68 eV) est attribuée à l'effet quantique de la taille nanométrique; Cet effet est bien connu pour les semi-conducteurs dont les tailles des particules deviennent comparables à la longueur d'onde de Broglie d'un porteur de charge [110].

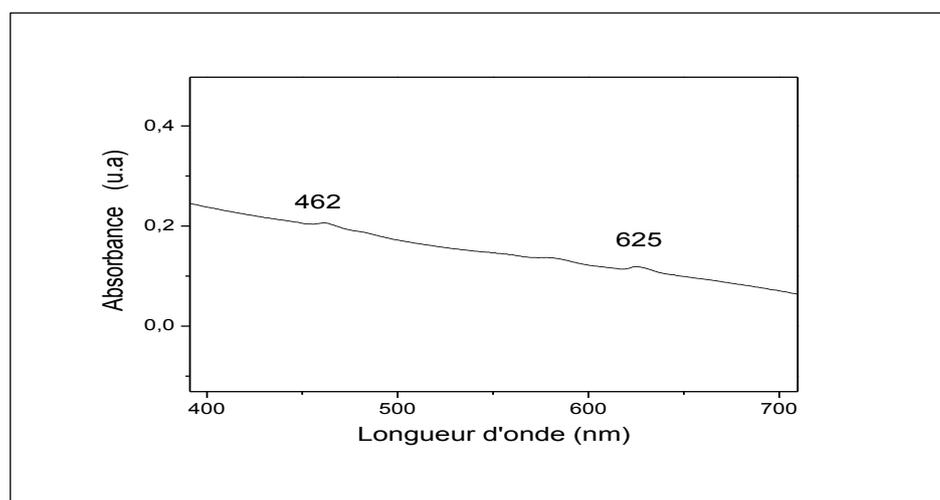


Figure IV.8: Spectre d'absorption optique du nanocomposite KBr:CuO

IV.2.8. Spectre d'absorption optique du nanocomposite NaCl:Dy₂O₃

La figure IV.9 montre le spectre d'absorption optique du nanocomposite NaCl:Dy₂O₃. Ce spectre présente un large épaulement d'absorption autour de 230 nm. L'élargissement de cette bande peut s'expliquer par la présence d'une dispersion de taille des cristallites de Dy₂O₃ dispersées dans la matrice hôte NaCl.

L'estimation du gap optique par la méthode de la dérivée seconde a montré que le gap optique est de 5.43 eV ; et il est plu grand par comparaison avec le gap optique de Dy₂O₃ à l'état massif (4.9 eV) [111]. Ce décalage vers les grandes énergies, nous pensons, est dû à l'effet de confinement induit par les tailles nanométriques des cristallites de Dy₂O₃. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par M.F. Al-Kuhaili et al [111] qui rapportent un gap de 5.2 eV pour des tailles de 25 nm de cristallites de Dy₂O₃.

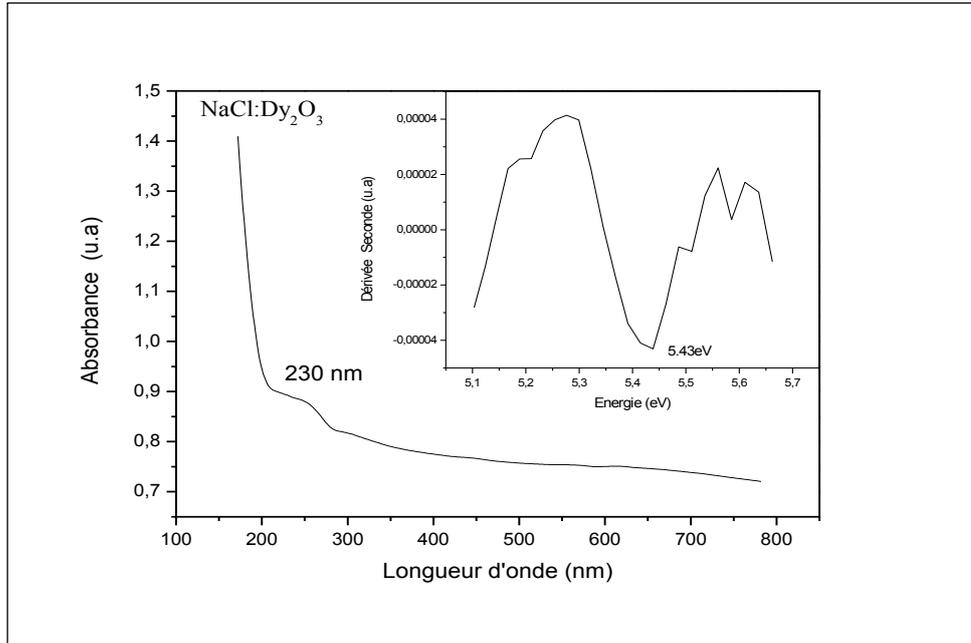
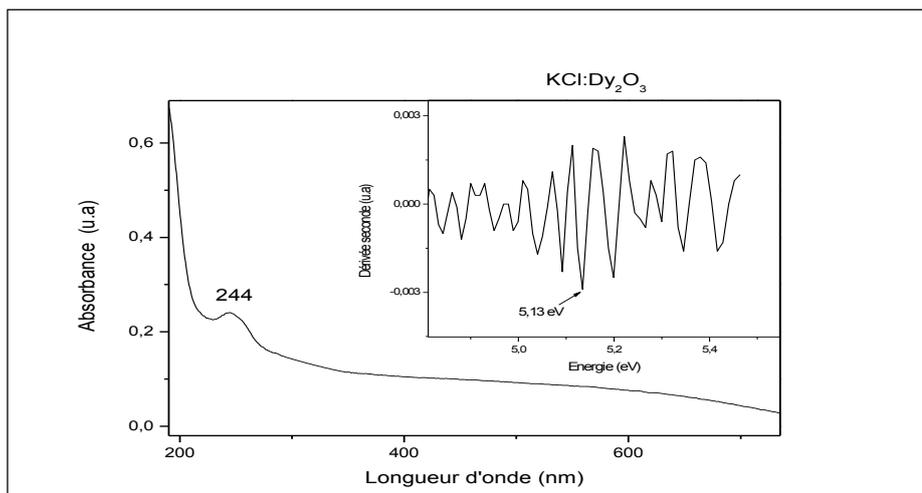


Figure IV.9: Spectre d'absorption optique du nanocomposite NaCl:Dy₂O₃

IV.2.9. Spectre d'absorption optique du nanocomposite KCl:Dy₂O₃

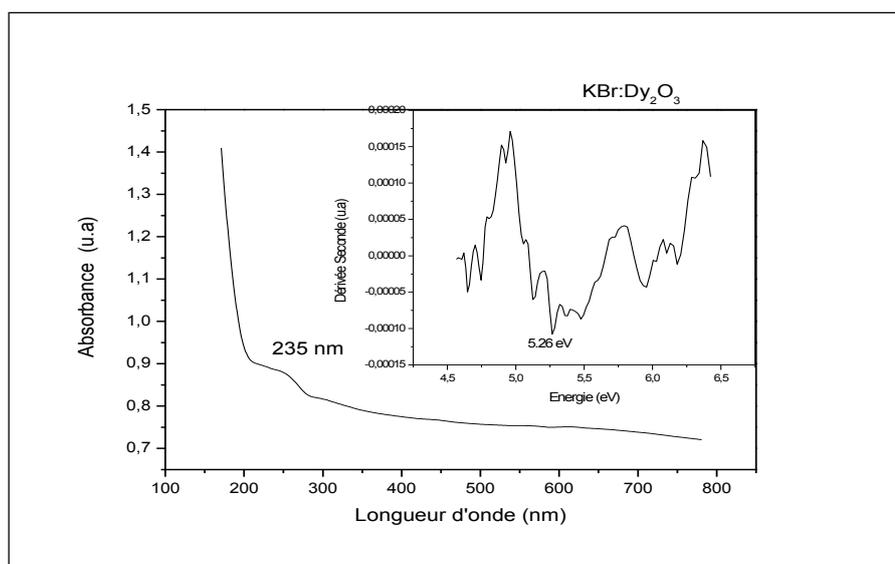
La figure IV.10 présente le spectre d'absorption optique du nanocomposite KCl:Dy₂O₃. A partir de ce spectre on remarque l'apparition d'une bande assez intense et assez large centrée autour de 244 nm. Nous pensons que cet élargissement est dû à la distribution de taille des cristallites de Dy₂O₃ incorporées dans la matrice hôte KCl. L'estimation du gap optique par la méthode de la dérivée seconde a donné la valeur de 5.13 eV. Nous observons un décalage de la bande d'absorption optique de 0,23 eV en raison de la taille nanométrique des cristallites qui induit un phénomène de confinement quantique et augmente le gap des cristallites de Dy₂O₃. Ces résultats sont également en accord avec ceux obtenus par M. Chandrasekhar et al [112] qui rapportent un gap optique de 4.9 eV pour des cristallites de Dy₂O₃ avec des tailles de l'ordre de 36.87 nm.

Figure IV.10: Spectre d'absorption optique du nanocomposite KCl:Dy₂O₃

IV.2.10. Spectre d'absorption optique du nanocomposite KBr:Dy₂O₃

Le spectre d'absorption d'une pastille monocristalline de KBr:Dy₂O₃ est donné par la figure IV.11. Ce spectre présente un large épaulement d'absorption autour de 235 nm. La largeur de cette bande peut être interprétée par la large distribution de la taille des cristallites de Dy₂O₃ dans la matrice hôte KBr.

Sous l'effet du confinement quantique induit par la taille nanométrique des cristallites Dy₂O₃, le gap de ces dernières a augmenté par rapport à celui du cristal massif de $\Delta E_g(\text{Dy}_2\text{O}_3) = 0.36 \text{ eV}$. Le nouveau gap déterminé par la méthode de la dérivée seconde (Figure IV.11) est de 5.26 eV.

Figure IV.11: Spectre d'absorption optique du nanocomposite KBr:Dy₂O₃

IV.3. Caractérisation par la photoluminescence

La photoluminescence (PL) est une puissante technique de spectroscopie optique permettant la caractérisation des matériaux semi-conducteurs et des isolants. Elle sert à étudier la configuration des bandes d'énergie des solides et même leurs niveaux d'impuretés. Elle est basée sur l'étude de la réponse à l'excitation d'un matériau par un rayonnement électromagnétique (photon).

IV.3.1. Principe de la photoluminescence

Le principe de la photoluminescence est simple : on excite les électrons du milieu étudié à l'aide d'un rayonnement (généralement monochromatique) et on détecte la lumière émise par ce milieu. En général, l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation. En pratique, l'intensité émise par les solides est souvent très faible, il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation de même qu'un système de détection performant.

La photoluminescence se produit quand un électron, dans un état excité, revient à l'état initial par l'émission d'un photon dont l'énergie correspond à la différence entre les énergies de l'état excité et de l'état initial. Le processus peut être direct ou indirect selon l'énergie de la bande interdite.

La spectroscopie par photoluminescence peut être utilisée pour déterminer l'énergie de la bande interdite puisque la transition la plus usuelle dans les semi-conducteurs se fait entre les bandes de valence et de conduction. Comme les signaux de photoluminescence proviennent de la recombinaison des excitons (paires électrons-trous), alors les énergies des pics des excitons libres de photoluminescence (les émissions) sont plus faibles que l'énergie de la bande interdite. Les excitons de défaut lié (defect-bound excitons) possèdent également une faible énergie d'émission. En effet, si les excitons sont liés par un niveau profond créé par un défaut localisé, on peut alors observer une émission d'un niveau créé au sein de la bande interdite. La photoluminescence est très sensible aux états des niveaux profonds [113].

Les expériences de photoluminescence ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre de luminescence sous une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{exc} = 270$ nm avec une puissance de 10 mW. L'expérience s'est déroulée à température ambiante.



Figure IV.12 : Spectromètre de photoluminescence Perkin Elmer LS 55
(Centre de recherche nucléaire d'Alger.)

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

IV.3.2. Spectre de photoluminescence du nanocomposite NaCl:CuO

Le spectre de photoluminescence (Figure IV.13) à température ambiante de la pastille monocristalline du nanocomposite NaCl:CuO montre l'existence d'une bande de luminescence assez intense, centrée à 438nm, au voisinage du gap optique de CuO mais avec un décalage (bleu shift) $\Delta E_g(\text{CuO})=0.98 \text{ eV}$ ce qui est en concordance avec le résultat de l'absorption optique.

L'intensité importante de la bande d'émission des cristallites de CuO incorporées dans la matrice NaCl est due à la bonne qualité cristalline et au bon état de surface des cristallites de CuO. Ce résultat concorde avec les résultats de l'étude structurale par la diffraction des rayons X du nanocomposite NaCl:CuO. La largeur de la bande d'émission confirme la dispersion de taille des cristallites de CuO. En conséquence, le monocristal NaCl constitue une matrice (milieu) hôte appropriée pour étudier les propriétés optiques des nanocristaux de CuO dans la gamme UV-Visible.

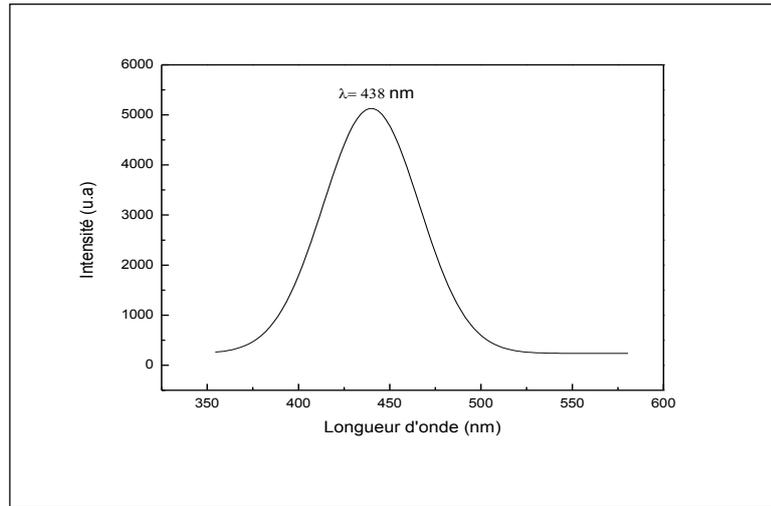


Figure IV.13 : Spectre de photoluminescence à température ambiante du nanocomposite NaCl:CuO.

IV.3.3. Spectre de photoluminescence du nanocomposite KBr:Dy₂O₃

La figure IV.14 présente le spectre de photoluminescence à température ambiante du nanocomposite KBr:Dy₂O₃ obtenu avec une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{exc}=313$ nm. On peut remarquer une bande d'émission à environ 380nm dans le domaine ultraviolet. Cette bande peut être attribuée à la recombinaison d'un électron délocalisé à proximité de la bande de conduction avec une lacune chargée d'un oxygène de surface, selon la proposition de Wang et al [114] . Il est connu que la fluorescence des ions de terres rares provient principalement des transitions électroniques internes de la couche 4f, mais la couche 4f de Dy⁺³ est vide et aucune transition f - f n'est possible pour nos échantillons. La largeur de la bande d'émission des nanoparticules Dy₂O₃ est comprise entre 370 et 400 nm et peut être attribuée à la luminescence des excitons auto-piégés [115]. La luminescence des excitons auto-piégés peut être formée directement à partir de paires électron-trou. Au cours de la diffusion des excitons auto-piégés, ils peuvent donner lieu à une recombinaison radiative, ce qui conduit à la luminescence observée dans le domaine du visible [116].

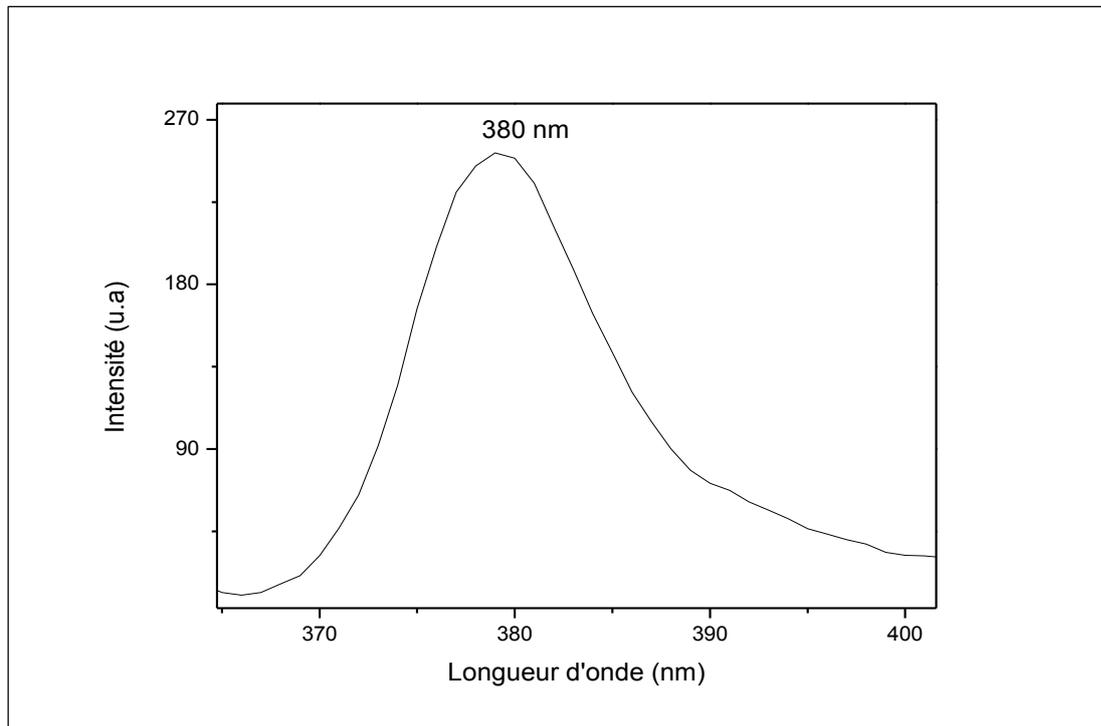


Figure.IV.14 : Le spectre de photoluminescence à température ambiante du nanocomposite KBr:Dy₂O₃.

Conclusion :

- La caractérisation par l'absorption optique et la photoluminescence, dans le domaine UV-Visible, des échantillons élaborés a montré que les trois matrices KBr, KCl et NaCl sont transparentes dans le domaine visible et proche ultraviolet.
- Le calcul de l'énergie du gap E_g pour les matrices pures, en utilisant la méthode de la seconde dérivée, a donné des valeurs qui correspondent au domaine de l'ultraviolet et qui sont en accord avec la littérature.
- Les gaps optiques des matrices dopées par les cristallites de CuO et de Dy₂O₃ présentent un décalage vers les hautes énergies (blue shift) par rapport aux gaps de CuO et Dy₂O₃ à l'état massif.
- Le blue shift est dû à la taille nanométrique des cristallites de CuO et de Dy₂O₃ et il confirme les résultats de la diffraction des rayons X concernant l'incorporation des cristallites de CuO et de Dy₂O₃ sous forme nanométrique dans les matrices hôtes NaCl, KCl et KBr.
- La largeur des bandes d'absorption relatives aux cristallites de CuO et de Dy₂O₃ indique une dispersion dans la taille des cristallites

- L'analyse par photoluminescence à température ambiante, des composites NaCl:CuO et KBr:Dy₂O₃ a révélé une luminescence assez intense dans le domaine de l'ultraviolet-bleu.
- Cette caractéristique (luminescence dans le domaine de l'ultraviolet) fait des matériaux élaborés des candidats pouvant entrer éventuellement dans la fabrication de composants pour les systèmes optiques utilisant les courtes longueurs d'onde.



Conclusion Générale

Conclusion générale:

Le présent travail a porté sur l'élaboration et la caractérisation des monocristaux de NaCl, KCl et KBr purs et dopés par les nanoparticules du semi-conducteur CuO et de l'oxyde de terre rare Dy₂O₃. Les composites élaborés ont fait l'objet d'une caractérisation structurale et optique par différentes méthodes adaptées à l'étude des propriétés des nanomatériaux.

Les échantillons (monocristaux) des matériaux élaborés, à l'aide de la méthode de Czochralski, présentent des morphologies cylindriques avec un diamètre de 08 à 20mm et jusqu'à 80mm de longueur. Pour les besoins de la caractérisation les monocristaux ont été découpés en pastilles d'environ 3 mm d'épaisseur et de faces perpendiculaires à l'axe de croissance qui est confondu avec l'axe cristallographique [100] (croissance orientée).

Plusieurs techniques complémentaires ont été utilisées pour caractériser structurellement et optiquement les matériaux élaborés afin de mettre en évidence leurs particularités structurales et leurs propriétés optiques en sachant que les composites à base de nanoparticules présentent des propriétés inédites à cause du confinement induit par la réduction de la taille des particules. Les techniques utilisées pour l'analyse de nos échantillons sont la diffraction X, la spectroscopie Raman, la spectroscopie infrarouge, la microscopie électronique à balayage, la mesure de l'absorption optique dans le domaine UV-Visible et la photoluminescence.

- La caractérisation par la diffraction des rayons X a montré
 - ✓ que les matrices pures de NaCl, KCl et KBr sont des monocristaux de structure cubique et d'orientation suivant l'axe cristallographique [100].
 - ✓ que les matrices dopées gardaient leur aspect monocristallin malgré l'incorporation des nanoparticules de CuO et de Dy₂O₃.
 - ✓ que les rayons des cristallites de CuO était comprise entre 14,81 nm et 25,03 nm et que celle des cristallites de Dy₂O₃ était comprise entre 21,74 nm et 24,78 nm.
 - ✓ la bonne qualité cristalline des matériaux élaborés vue l'importance de l'intensité des pics de diffraction des rayons X.
 - ✓ l'absence de pics de diffraction appartenant à une phase tierce témoigne de l'absence de réaction chimique des matrices hôtes NaCl, KCl et KBr avec les cristallites de dopage CuO et Dy₂O₃ malgré la haute température qui règne lors de l'obtention des échantillons.
- La caractérisation par les spectroscopies Raman et IR a révélé

- ✓ la présence des modes vibrationnels propres aux structures des composés CuO et Dy₂O₃ ainsi que l'existence des liaisons chimiques Cu—O et Dy—O qui confirment les résultats de la diffraction X concernant l'incorporation des cristallites de dopages CuO et Dy₂O₃ dans les matrices hôtes NaCl, KCl et KBr.
- ✓ des faibles intensités pour les pics Raman, ce qui signifie que pour les cristallites de CuO et de Dy₂O₃ situées en profondeur le rayonnement émis peut être absorbé (diminué) par la matrice.
- La caractérisation par MEB et EDX a permis de déduire
 - ✓ que les cristallites de dopage de CuO et de Dy₂O₃ s'agglomèrent pour former des agrégats de tailles plus importantes.
 - ✓ que la répartition des agrégats est aléatoire.
 - ✓ que l'analyse chimique effectuée sur le cristal NaCl:CuO montre qu'il a une haute pureté (absence d'éléments étrangers) et une stœchiométrie presque parfaite.
- La caractérisation par la mesure de l'absorption optique a révélé
 - ✓ que les matrices hôtes pures KBr, KCl et NaCl sont transparentes dans le domaine proche infrarouge - visible - proche ultraviolet.
 - ✓ que les matrices hôtes dopées par les cristallites de CuO et de Dy₂O₃ présentent des bandes d'absorption dans le domaine du visible et du proche ultraviolet.
 - ✓ que les positions de ces bandes d'absorption sont décalées vers les hautes énergies, par rapport à celles de CuO et de Dy₂O₃ massifs, à cause du confinement induit par la taille nanométrique des cristallites.
 - ✓ que le gap optique des nanocristallites de CuO et de Dy₂O₃ a augmenté respectivement de 1 eV et de 0.53 eV
- La caractérisation par la photoluminescence à température ambiante a montré
 - ✓ que les nanocomposites élaborés NaCl:CuO et KBr:Dy₂O₃ présentent une luminescence assez intense dans le domaine de l'ultraviolet. Cette caractéristique fait de ces matériaux des candidats pouvant entrer éventuellement dans la fabrication de composants pour les systèmes optiques utilisant les courtes longueurs d'onde.

- Les propriétés optiques des halogénures alcalins sont souvent affectées par leur environnement en donnant des centres colorés luminescents. Cette caractéristique fait des matériaux élaborés des candidats pouvant être utilisés comme détecteurs à gaz ainsi que comme détecteurs de rayonnements X.



Publications

Publications

- [1] S. Addala, L. Bouhdjer, A. Chala, A. Bouhdjar, O. Halimi, B. Boudine, and M. Sebais ‘Structural and optical properties of a NaCl single crystal doped with CuO nanocrystals’ Journal of Chin. Phys. B Vol. 22, No. 9 (2013) 098103.
- [2] L.Bouhdjer, S.Addala, A.B.Chala, O.Halimi, B.Boudine, M.Sebais ‘Elaboration and characterization of a KCl single crystal doped with nanocrystals of a Sb₂O₃ semiconductor’ Journal of Semiconductors. Vol. 34, No. 4. (04300)1-4.
- [3] L.Bouhdjer, S.Addala, A.B.Chala, O.Halimi, B.Boudine, M.Sebais, S.Kara “Structural and optical properties of CdSe doped KCl single crystal” Journal of new technology and Materials (JNTM) Vol. 02, N°01(2012)00-00.
- [4] A. Bensouici, J.L.Palaza, E. Diéguez, O. Halimi, B. Boudine, **S. Addala**, L. Guerbous and M. Sebais”**CdTe aggregates in KBr crystalline matrix**”, Journal of luminescence, 129(2009) 948-9510
- [5] O. Halimi,R. Boulakroune,**S. Addala**, A. Bencuici, B. Boudine, S. Halimi, “**Elaboration and optical properties of the ZnS nanocrystals embedded in polystyrene matrix**”, ICTON-MW09-IEEE Xplore- Conference Proceedings. ICTON Mediterranean Winter Conference, 2009. International conference on Transparent optical Networks(3rdICTON) , December 10-12, 2009 Anger, France. ThP18.

Structural and optical properties of a NaCl single crystal doped with CuO nanocrystals*

S. Addala^{a)}, L. Bouhdjer^{a)†}, A. Chala^{b)}, A. Bouhdjar^{b)}, O. Halimi^{a)}, B. Boudine^{a)}, and M. Sebais^{a)}

^{a)}Laboratory of Crystallography, Department of Physics, Mentouri University of Constantine, Constantine 25000, Algeria

^{b)}Laboratory of Applied Chemistry, Department of Physics, Mohamed Khaider University of Biskra, Biskra 07000, Algeria

(Received 22 July 2012; revised manuscript received 4 March 2013)

A cupric oxide (CuO) nanocrystal-doped NaCl single crystal and a pure NaCl single crystal are grown by using the Czochralski (Cz) method. A number of techniques, including X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray (EDX) analysis, Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, Raman spectroscopy, optical absorption in the UV-visible range, and photoluminescence (PL) spectroscopy are used to characterize the obtained NaCl and NaCl:CuO crystals. It is observed that the average radius of CuO crystallites in NaCl:CuO crystal is about 29.87 nm, as derived from the XRD data analysis. Moreover, FT-IR and Raman spectroscopy results confirm the existence of the monoclinic CuO phase in NaCl crystal. UV-visible absorption measurements indicate that the band gap of the NaCl:CuO crystal is 434 nm (2.85 eV), and it shows a significant amount of blue-shift ($\Delta E_g = 1$ eV) in the band gap energy of CuO, which is due to the quantum confinement effect exerted by the CuO nanocrystals. The PL spectrum of the NaCl:CuO shows a broad emission band centred at around 438 nm, which is consistent with the absorption measurement.

Keywords: NaCl single crystal, CuO nanocrystals, Raman spectroscopy, photoluminescence

PACS: 81.10.-h

DOI: 10.1088/1674-1056/22/9/098103

1. Introduction

Recently, interesting optical, electronic, and magnetic size-dependent properties of semiconductor nanocrystals have attracted extensive attention, not only because of their quantum-confinement effects, which are very important for the research of the fundamental physical properties depending on dimensionality, but also because of their potential applications in nano-electronics and nanodevices. Among the nanosemiconductors, cupric oxide (CuO) has attracted increasing interest for both fundamental and practical reasons. It can be widely used in applications such as gas sensors, magnetic storage medium, electronics, solar-energy transformation, semiconductors, catalysis,^[1-4] high- T_c superconductors,^[5] and field emission (FE) emitters.^[6-9] CuO is a p-type semiconductor with a narrow bandgap. It has been studied together with the other copper oxides, especially on its applications as a photothermally active and photoconductive compound. The study of the optical properties of semiconductor nano-crystals (NCs) in ionic solids can be very conveniently carried out on the simplest compound alkali halides AX, where A denotes an alkali cation and X a halogen anion. They offer a number of advantages such as simple structure, high degree of chemical purity, easy manipulation, and wide range of possible doping impurities with different concentrations. On the other hand, their high gap energy (~ 10 eV) provides a large window for optical spectroscopy studies. In addition, their diamagnetism and their high electrical resistance allow the convenient use of

spin resonance methods. There are several studies addressing optical properties of alkali halide single crystals doped with nano-crystals of semiconductors, such as NaCl:CuCl, KCl:AgCl, KBr:ZnO, NaCl:CdS, and KBr:CdTe.^[10-16] In addition, recently, a great number of studies have been stimulated by alkali halides doped with metal ions like KCl:Ag, KCl:Au, NaCl:Cu, and KCl:Cu.^[17-19] In the present paper, we investigate the doping effects of CuO nanocrystals on the structural and optical properties of the NaCl single crystals experimentally.

2. Experimental details

NaCl and NaCl:CuO were prepared using the Czochralski (Cz) method. A given weight of NaCl powder was mixed with 2 wt% CuO nanopowder, and this mixture was heated in a crucible until they fused. The oven temperature was controlled using a [REX-C100 SEPIES] controller and a platinum/platinum radium (10%) thermocouple. The pulling rate was in a range of 8–10 mm/h and a rotation speed of about $V_r = 1$ rpm was used along the part (a) and $V_r = 0$ rpm along the part (b) of NaCl:CuO crystal (see Fig. 1). As is well known, crystal rotation is a dominant factor influencing the crystal-melt interface.^[20] In general, crystal rotation during the Cz growth is mainly used to provide a symmetric temperature profile. The last factor has a direct effect on the diameter of the crystal as indicated in Fig. 1. The growth is carried out following the crystallographic $\langle 100 \rangle$ axis. The obtained crystals

*Project supported by the Crystallography Laboratory of the University of Constantine, Algeria.

†Corresponding author. E-mail: bouhdjerlazar@gmail.com

© 2013 Chinese Physical Society and IOP Publishing Ltd

<http://iopscience.iop.org/cpb> <http://cpb.iphy.ac.cn>

are cleaved into samples, each with face being parallel to the (100) plane.

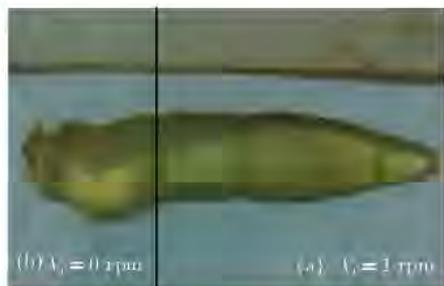


Fig. 1. (color online) Photograph of a NaCl:CuO single crystal.

XRD data were obtained using the Cu K_{α} radiation ($\lambda_{K\alpha} = 1.5402 \text{ \AA}$) and a graphite filter in a BRUKER-AXS D8 diffractometer. The structural analyses of NaCl and NaCl:CuO samples were carried out using a (Jobin-Yvon) μ -Raman spectrometer at room temperature (RT). The FT-IR investigation was performed with Thermo-Nicolet equipment in the $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ range. For oxides, all bands have characteristic frequencies between 1000 cm^{-1} and 400 cm^{-1} . Optical properties were studied using a UV-visible spectrophotometer (Shimadzu, UV-3101). Furthermore, the PL was measured at RT and the samples were excited by an argon laser (ionized light $E_{\text{exc}} = 313 \text{ nm}$) with an output power of 10 mW .

3. Results and discussion

XRD studies have been performed on samples of pure NaCl and NaCl:CuO crystals to determine their crystallographic structure.

Figure 2 shows the XRD spectrum of a pure NaCl single crystal, which exhibits two intense peaks located at $2\theta = 31.73^{\circ}$ and $2\theta = 66.34^{\circ}$. These two peaks correspond respectively to the (200) plane and its harmonic (400). This result indicates that pure NaCl crystallized in the cubic system with the $Fm\bar{3}m$ symmetry space group as reported in the JCPDS 05-0628 card. In addition, it indicates that the sample has a single-crystal character, and confirms that the crystal is cleaved in the direction parallel to the (100) plane.

The XRD spectrum of the CuO nanopowder is presented in Fig. 3. The diffraction peaks are easily indexed as being consistent with the monoclinic structure of CuO with lattice constants $a = 4.69$, $b = 3.42$, $c = 5.13 \text{ \AA}$, $\beta = 99^{\circ}52'$, and the $C2/c$ symmetry space group as reported in the JCPDS 41-0254 card. The broadening of the major peaks indicates the nanometric particle size, which is found to be about 15.5 nm . The crystallite size of CuO is estimated using Scherrer's formula^[21]

$$D = \frac{0.9\lambda}{B(\theta)\cos(\theta)}, \quad (1)$$

where D is the crystallite diameter, λ the wavelength, θ the Bragg angle, and $B(\theta)$ the full width at half maximum (FWHM) of the peak.

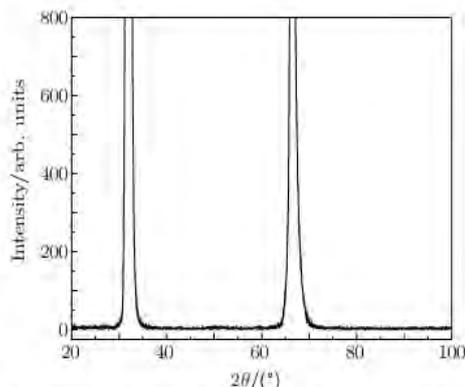


Fig. 2. XRD pattern of a NaCl single crystal (faces are parallel to the (100) plane).

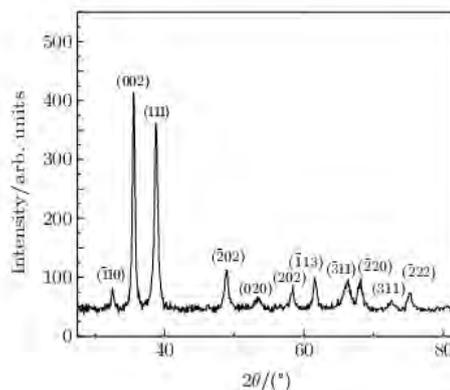


Fig. 3. XRD pattern of the CuO nanopowder.

In Fig. 4, the typical XRD pattern of the NaCl:CuO sample is displayed. Besides the peaks related to the host (NaCl), there are two peaks located at $2\theta = 35.60^{\circ}$ and $2\theta = 59.13^{\circ}$, attributed to the CuO phase. The significant intensities of these peaks indicate the high crystalline quality of CuO NCs. However, the other peaks of CuO are not visible, and this observation indicates that the crystallites of CuO display preferred growth in these two directions. Fröhlich *et al.*^[10] have already proved that the axes of CuCl NCs are parallel to the axes of the NaCl lattice. On the other hand, this result demonstrates the incorporation of CuO NCs into the NaCl host and the absence of peaks corresponding to other phases, such as CuCl, indicating that there is no chemical reaction between CuO and NaCl, in spite of the high temperature of preparation. However, the size of CuO NCs embedded in NaCl is almost doubled (29.87 nm) as compared with that of CuO nanopowder. We speculate that available conditions in environment of crystal growth contribute to the growth process of CuO NCs. Table I

presents the average sizes of the crystallites corresponding to each diffracting plane. The average radius is about 29.87 nm.

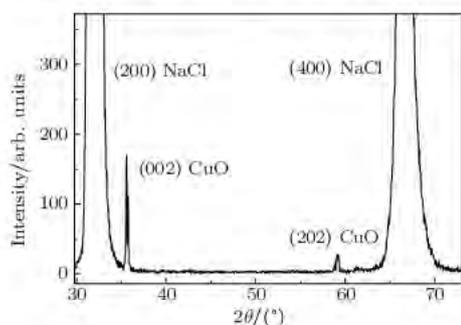


Fig. 4. XRD pattern of a NaCl:CuO crystal.

Figure 5 displays an SEM micrograph of a NaCl:CuO crystal. It exhibits a quasi-spherical shape of CuO crystallites scattered on the surface of NaCl. The mean crystallite size obtained using Scherrer's formula is in all cases substantially smaller than the dimension of the grain observed by the SEM image, indicating that these grains are probably aggregates of many crystallites of CuO. The Gibbs free energy of the surface of NCs is usually high, and the NCs have the tendency toward aggregate formation, thereby reducing the Gibbs free energy of the surface.^[22]



Fig. 5. SEM micrograph of a NaCl:CuO crystal.

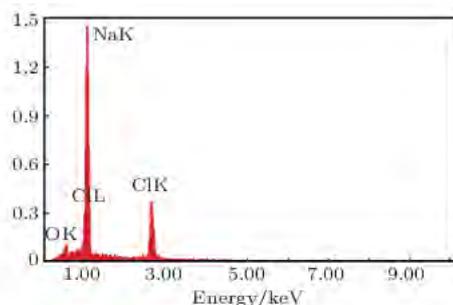


Fig. 6. (color online) Typical EDX pattern of a NaCl:CuO single crystal.

The energy dispersive X-ray analysis (EDX) spectrum (see Fig. 6) indicates the presence of Na, Cl, Cu, and O elements, but the absence of other elements, demonstrating that the NaCl:CuO single crystal has a very high purity.

Table 1. Crystallite sizes calculated from the XRD pattern.

$2\theta/(\circ)$	FWHM/ (\circ)	(hkl)	D/nm
35.60	0.262	(0 0 2)	32.08
59.13	0.332	(2 0 2)	27.67

Raman spectroscopy, which is sensitive to the local atomic arrangements and the vibrations of the material, has been widely used to investigate the structures of nano-sized materials.^[23,24] Figure 7 shows the Raman spectrum of NaCl:CuO at RT. It can be seen from XRD patterns that the CuO NCs have a monoclinic structure, which belongs to the $C2/c$ space group with two molecules per unit cell. There are three Raman modes $1A_g + 2B_g$.^[25,26] It can be seen from the spectrum that there are three Raman peaks located at 283, 338, and 647 cm^{-1} , respectively. The peak at 283 cm^{-1} can be assigned to the A_g mode, while the peaks at 338 and 647 cm^{-1} can be ascribed to the B_g mode. On the other hand, the Raman spectra of CuO nanopowder reported by Wang *et al.*^[27] and Dar *et al.*^[28] exhibit that the intensity of the A_g mode is more intense than those of the $2B_g$ modes. In contrast, the Raman spectrum in this study shows that the B_g mode located at around 338 cm^{-1} has the strongest intensity. This result may be attributed to the constraints exerted by the NaCl matrix on the CuO NCs.

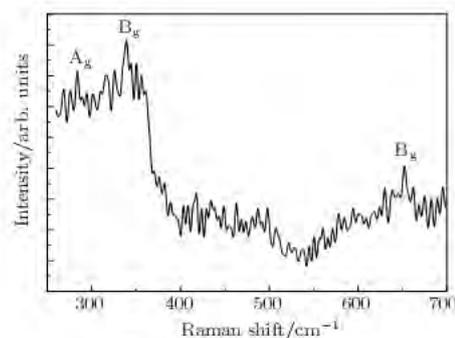


Fig. 7. Raman spectrum of NaCl:CuO.

Figure 8 displays the FT-IR transmission spectra of NaCl and NaCl:CuO crystals. As is well known, the alkali halides are transparent in the IR range, and Fig. 8(a) exhibits this property clearly. However, the FT-IR spectrum of NaCl:CuO in Fig. 8(b) shows four peaks located, respectively, at 437, 485, 546, and 605 cm^{-1} which are characteristics of vibrations along the Cu–O bond.^[29,30] These results confirm the inclusion of the CuO phase in the NaCl host.

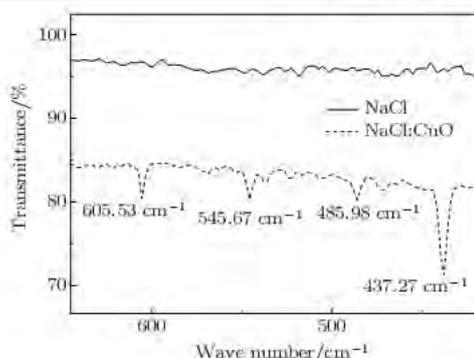


Fig. 8. FT-IR spectra of pure NaCl and NaCl:CuO.

The optical absorption spectrum of a pure NaCl crystal, represented in Fig. 9(a), shows that NaCl is transparent in the visible region and has a strong absorption near ultraviolet, and the optical band gap determined by the second derivative method^[31] is $E_{g\text{NaCl}} = 6.42$ eV (see Fig. 9(b)). On the other hand, Fig. 10(a) shows the optical absorption spectrum of NaCl:CuO, displaying a broad absorption peak centred at 434 nm (2.85 eV, see Fig. 10(b)) relative to the allowed direct transitions which are dominant in the CuO NCs. This band gap energy is consistent with the figure of 2.9 eV reported by Maji *et al.*^[32] for the CuO nanocrystals having a size of 20 nm. As given by Santra *et al.*,^[33] the monoclinic CuO bulk crystal has a band gap energy of 1.85 eV, so CuO NCs has a blue-shift of their absorption edge ($\Delta E_{g\text{CuO}} = 1$ eV). This blue-shift is caused by the well-known quantum confinement effect. The Bohr radius of CuO semiconductor is 28.27 nm.^[34] However, even in the case where the confinement length ($D = 29.87$ nm) is larger than the Bohr radius, there are interesting effects due to the confinement of translational motion of the whole exci-

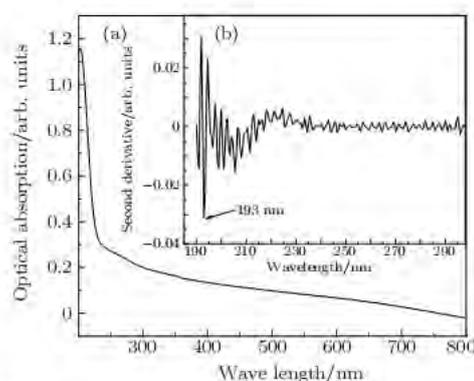


Fig. 9. (a) Optical absorption spectrum of the pure NaCl crystal and (b) E_g of the NaCl crystal, determined by the second derivative.

Figure 11 displays the PL spectrum of NaCl:CuO at RT. It shows a broad emission band centred at 438 nm (2.83 eV) with

a blue-shift $\Delta E_g = 0.98$ eV, which is in consistency with the optical absorption measurement. A similar result is obtained by Maji *et al.*^[32] who observed an emission band centred at 406 nm for a CuO nanocrystal size of 20 nm when the excitation wavelength was 325 nm. Moreover, the strong PL intensity from the CuO NCs embedded in NaCl can be attributed to their high crystallization and to their good surface, which is in agreement with the XRD patterns of NaCl:CuO discussed earlier. In addition, the NaCl single crystal is a suitable host for studying the optical properties of CuO NCs in the UV-visible range.

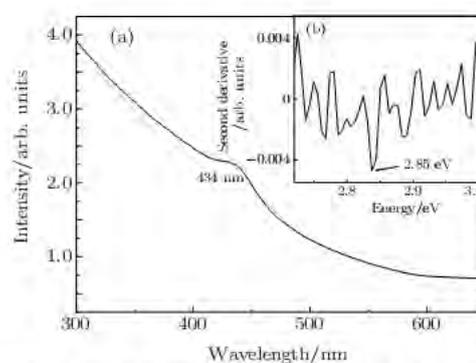


Fig. 10. (a) Optical absorption spectrum of an NaCl:CuO crystal and (b) E_g of CuO NCs determined by the second derivative.

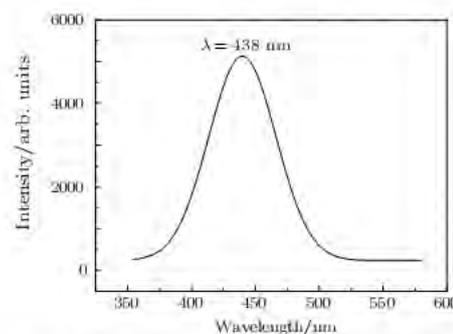


Fig. 11. Photoluminescence spectrum of an NaCl:CuO crystal.

4. Conclusions

In this paper, NaCl and NaCl:CuO crystals are successfully grown by the Cz method. Structural characterization by XRD confirms the incorporation of monoclinic CuO NCs into the NaCl host which retains its monocrystalline character. Furthermore, the SEM image presents large quasi-spherical particles of the CuO NCs and the EDX analyses indicate the high purity of the NaCl:CuO single crystal. On the other hand, Raman and FT-IR spectra verify the Cu-O vibration mode. In addition, the optical absorption exhibits a broadband that indicates a size distribution and a blue-shift of the absorption edge

compared with that from the bulk CuO. The PL spectrum at RT shows a blue luminescence band located at 438 nm with a shift toward the short wavelength. This blue-shift is due to the quantum confinement effects of charges in CuO NCs.

Acknowledgment

The authors thank Prof. A. B. Chala for his assistance.

References

- [1] Frietsch M, Zudock F, Goschniek J and Bruns M 2000 *Sensor: Actuators. B* **65** 379
- [2] Maruyama T 1998 *Sol. Energy Mater. Solar Cells* **56** 85
- [3] Jiang Y, Decker S, Mohs C and Klabunde K J 1998 *Catalysis* **180** 24
- [4] Ao B, Kummerl L and Haarer K 1995 *Adv. Mater.* **7** 495
- [5] Muller K H 2001 *High- T_c Superconductors and Related Materials* (Dordrecht: Kluwer Academic)
- [6] Chen J, Deng S, Xu N, Zhang W, Wen X and Yang S 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 746
- [7] Yeon S C, Sung W Y, Kim W J, Lee S M, Lee H Y, Kim Y H and Vac J 2006 *Sci. Technol. B* **24** 940
- [8] Hsieh C T, Chen J M, Lin H H and Shih H C 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3383
- [9] Zhu Y W, Yu T, Cheong F C, Xu X J, Lim C T, Tan V B C, Thong J T L and Sow C H 2005 *Nanotechnology* **16** 88
- [10] Fröhlich D, Haselhoff M and Reimann K 1995 *Solid State Commun.* **94** 189
- [11] Haselhoff M and Weber H J 1998 *Phys. Rev. B* **58** 5052
- [12] Vogelsang H, Husberg O, Köhler U and Von der Osten W 2000 *Phys. Rev. B* **61** 1874
- [13] Baranov P G, Romanov N G, Khramtsov V A and Vikhnin V S 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* **13** 2651
- [14] Halimi O, Boudine B, Sebais M, Chalfouche A, Mouras R and Boudrioua A 2003 *Mater. Sci. Eng. C* **23** 1111
- [15] Boudine B, Sebais M, Halimi O, Alliouche H, Boudrioua A and Mouras R 2004 *Catal. Today* **89** 293
- [16] Bensouici A, Plaza J L, Diéguez E, Halimi O, Boudine B, Addala S, Guerbous L and Sebais M 2009 *Luminescence* **129** 948
- [17] Taketashi K and Takeshi H 2012 *Luminescence* **132** 513
- [18] Sung M K, Gwang S K and Sang Y L 2008 *Mater. Lett.* **62** 4354
- [19] Daniel D J, Ramasamy P, Madhusoodanan U and Bhagavanarayana G 2012 *J. Cryst. Growth* **353** 95
- [20] Seung-Suk S and Kyung-Woo Y 2005 *J. Cryst. Growth* **275** e249
- [21] Cullity B D 1978 *Elements of X-Ray Diffraction* (2nd edn.) (Reading, MA: Addison-Wesley) p. 102
- [22] Zhu J, Chan H, Liu H, Yang X, Lu L and Wang X 2004 *Mater. Sci. Eng. A* **384** 172
- [23] Yoshikawa M, Obata Y and Maegawa M 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 694
- [24] Jian Z, Buscher H, Falter C, Ludwig W, Zhang K and Xie X 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 200
- [25] Goldstein H F, Kim D S, Yu P Y and Bourne L C 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7192
- [26] Xu J F, Ji W, Shen Z X, Tang S H, Ye X R, Jia D Z and Xin X Q 1999 *Solid State Chem.* **147** 516
- [27] Wang Z, Pischedda V, Saxena S K and Lazor P 2002 *Solid State Commun.* **121** 275
- [28] Dar M A, Ahsanulhaq Q, Kim Y S, Sohn J M, Kim W B and Shin H S 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 6279
- [29] Balaramugan B and Mehta B R 2001 *Thin Solid Films* **396** 90
- [30] Dar M A, Kim Y S, Kim W B, Sohn J M and Shin H S 2008 *Appl. Surf. Sci.* **254** 7477
- [31] Othmani A, Plenet J C, Berstein E and Bouvier C 1994 *J. Cryst. Growth* **144** 141
- [32] Maji S K, Mukherjee N, Mondal A, Adhikary B and Karmakar B 2010 *Solid State Chem.* **183** 1900
- [33] Santra K, Sarka C K, Mukherjee M K and Cosh B 1992 *Thin Solid Films* **213** 226
- [34] Abdul Momin M, Roksana P, Jalal Uddin M, Artufuzzaman Khan G M and Momtazul Islam 2010 *J. Bangladesh Electron.* **10** 57

Elaboration and characterization of a KCl single crystal doped with nanocrystals of a Sb_2O_3 semiconductor*

L. Bouhdjer^{1,†}, S. Addala¹, A. Chala², O. Halimi¹, B. Boudine¹, and M. Sebaïs¹

¹Laboratory of Crystallography, Department of Physics, Mentouri- University of Constantine, Constantine 25000, Algeria

²Laboratory Applied Chemistry, Department of Chemical, Mohamed Khaider- University of Biskra, Biskra 07000, Algeria

Abstract: Undoped and doped KCl single crystals have been successfully elaborated via the Czochralski (Cz) method. The effects of dopant Sb_2O_3 nanocrystals on structural and optical properties were investigated by a number of techniques, including X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray (EDAX) analysis, UV-visible and photoluminescence (PL) spectrophotometers. An XRD pattern of KCl: Sb_2O_3 reveals that the Sb_2O_3 nanocrystals are in the well-crystalline orthorhombic phase. The broadening of diffraction peaks indicated the presence of a Sb_2O_3 semiconductor in the nanometer size regime. The shift of absorption and PL peaks is observed near 334 nm and 360 nm respectively due to the quantum confinement effect in Sb_2O_3 nanocrystals. Particle sizes calculated from XRD studies agree fairly well with those estimated from optical studies. An SEM image of the surface KCl: Sb_2O_3 single crystal shows large quasi-spherical of Sb_2O_3 crystallites scattered on the surface. The elemental analysis from EDAX demonstrates that the KCl: Sb_2O_3 single crystal is slightly rich in oxygen and a source of excessive quantities of oxygen is discussed.

Key words: Sb_2O_3 semiconductor; KCl single crystal; Cz method; XRD; SEM; UV-vis absorption

DOI: 10.1088/1674-4926/34/4/043001

EEACC: 2520

1. Introduction

Research on nano-semiconductors has increased remarkably in the past few years due to their unique chemical, physical and biological characteristics, and thus behaves differently, with respect to materials of a coarser structure, even when the element or molecular composition is the same. The remarkable behavior of a nano-semiconductor demonstrates due to the quantum confinement effect of charges. The term, quantum confinement effect, was introduced to explain a wide range of properties of the nanostructure of semiconductors in response to changes in dimension or shapes within nanoscales^[1–6]. The group V–VI binary compounds are highly anisotropic semiconducting materials^[7]. Among these binaries a few different antimony oxides exist such as Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 and Sb_6O_{13} ^[8]. As an important antimony oxide (Sb_2O_3) has experienced a heightened interest due to its indirect band gap energy of 3.3 eV and has a number of applications in various industries. It can be used as a very good catalyst^[9], efficient fire retardant^[10], fining agent^[11], filler and optical material^[12,13]. Due to higher proton conductivity, hydrous Sb_2O_3 may have a possible application as the humidity sensor^[14]. Moreover, the Sb_2O_3 thin film behaves as an n-type semiconductor which invites photovoltaic applications^[15], and important nonlinear optical properties of glasses doped by Sb_2O_3 ^[16–18].

The study of the optical properties of a nano-semiconductor in ionic solids can be very conveniently carried out on the simplest compounds, alkali halides AX were A: alkali cation and X: halogen anion. They offer a number of advantages such as a simple structure, high degree of chemical purity, easy manipulation and wide range of doping

impurities with different concentrations. On the other hand, their high gap energy (~ 10 eV) provides a large window for optical spectroscopy. However, there is a little research on nano-semiconductors doped in crystalline hosts. In the case of alkali halides, earlier studies have been reported on KBr:ZnO, NaCl:CdS and KBr:CdTe single crystals^[19–21]. Samah *et al.*^[22] have analyzed alkali halides (KBr, NaCl) doped with II–VI and I–VIII semiconductors like ZnO, AgBr and CuCl.

In the present paper, KCl and KCl: Sb_2O_3 single crystals have been successfully elaborated by the CZ method. The structural and optical properties of these crystals were investigated. The doping effects of the Sb_2O_3 nano-semiconductor on structural and optical properties of KCl single crystals were observed and highlighted.

2. Experimental details

KCl and KCl: Sb_2O_3 single crystals were prepared using the CZ method. In the present work, KCl powder was procured from the “LABOSI/Chemicals products and reaction laboratory” with 99.9% purity, and Sb_2O_3 nano-powder was procured from “Aldrich chemicals” with 99.99% purity. The KCl: Sb_2O_3 single crystal was prepared with 1 mol% of Sb_2O_3 nano-powder and 99% mol of KCl, these mixtures were heated in a crucible to melt. The oven temperature has been controlled by the control system: controller [REX-C100 SEPIES] and the platinum/platinum radium (10%) thermocouple, the pulling rate was in the 8–10 mm/h range and the rotation speed was $V_r = 1$ round/min. During the growth, changing the thermal gradient to control the diameter of the KCl and KCl: Sb_2O_3 (1, 5 cm) with length 5 cm.

* Project supported by the Crystallography Laboratory of the University of Constantine, Algeria.

† Corresponding author. Email: bouhdjerlazhar@gmail.com

Received 20 September 2012, revised manuscript received 17 October 2012

© 2013 Chinese Institute of Electronics

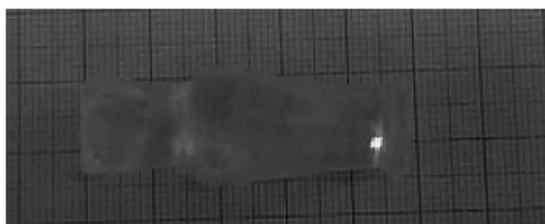
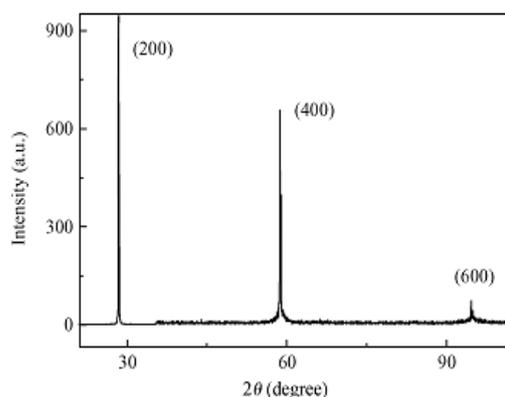
Fig. 1. Photograph of a KCl:Sb₂O₃ single crystal.

Fig. 2. XRD pattern of a pure KCl single crystal.

The growth is carried out following the crystallography [100] axes. The obtained crystals are cleaved parallel to the (100) plane with the required size. Figure 1 displays a photograph of a KCl:Sb₂O₃ single crystal. The thermal treatment of KCl:Sb₂O₃ samples is performed at 550 °C for 24 h under atmospheric air. After the annealing, the samples are cooled slowly at room temperature.

XRD data have been obtained using CuK α radiation ($\lambda_{K\alpha} = 1.5402$ Å) and a graphite filter with the BRUKER-AXS D8 diffractometer. The surface morphology of the samples was analyzed using a scanning electron microscope (SEM) at 15 kV accelerating voltages. Quantitative analyses were obtained by an energy dispersive X-ray analysis (EDAX) with acceleration voltage 15 kV. The optical properties were analyzed using an UV-visible spectrophotometer (Shimadzu, UV-3101). Furthermore, the photoluminescence (PL) was measured at room temperature (RT) and the samples were excited by a laser (ionized light $E_{ex} = 270$ nm) with an output power of 10 mW.

3. Results and discussion

XRD studies have been performed on samples of pure KCl and KCl:Sb₂O₃ crystals to determine their crystallographic structure. Figure 2 shows the XRD diagram of a pure KCl single crystal. It exhibits three intense peaks at $2\theta = 28.48^\circ$; $2\theta = 58.78^\circ$ and $2\theta = 95^\circ$ corresponding to the plan (200) and its harmonics (400) and (600) respectively. This result shows that the KCl crystal has a cubic structure with the symmetry of a Fm $\bar{3}$ m space group. By referring to data from the JCPDS 41-1476 file, it discloses that the sample has a single crystal character and confirms that the crystal was cleaved parallel to the (100) plane.

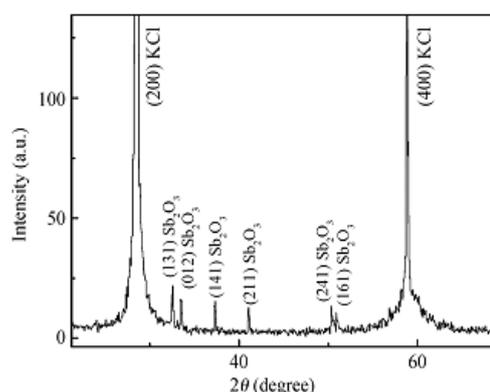
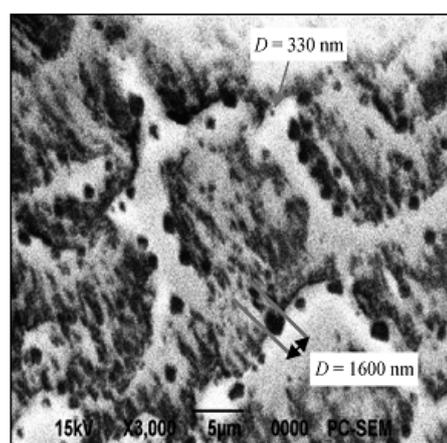
Fig. 3. XRD pattern of a KCl:Sb₂O₃ single crystal.Fig. 4. SEM image of a KCl:Sb₂O₃ single crystal after annealing at 550 °C (24 h) in air atmosphere.

Table 1. Crystallites sizes calculated from the XRD.

2θ (°)	32.56	33.51	37.29	41.07	50.37	50.09
(hkl)	(131)	(012)	(141)	(211)	(241)	(161)
D (nm)	60.17	58.95	60.8	93.26	80.52	74.12

Figure 3 displays the XRD spectrum of the KCl:Sb₂O₃ samples. Aside from the peaks related to the KCl host, it contains six broad peaks indexed the Sb₂O₃ orthorhombic phase with the symmetry of Pccn and cell parameters $a = 4.91$ Å, $b = 12.45$ Å and $c = 5.41$ Å (JCPDS Card No. 11-0691). The appreciate intensity of these peaks indicates a high crystalline quality of Sb₂O₃. This result demonstrates the incorporation of Sb₂O₃ into the KCl host. Moreover, the absence of peaks corresponding to another phase such as Sb₄O₅Cl₂ or SbCl₃ indicates that there was no chemical reaction between Sb₂O₃ and KCl in spite of the high temperature of growth.

Table 1 presents the average sizes of crystallites corresponding to each diffracting plan. The average radius found is about 71.30 nm.

The surface morphology of KCl:Sb₂O₃ is studied by SEM and is shown in Fig. 4. The morphology displays a quasi-spherical shape of Sb₂O₃ crystallites scattered on the surface of KCl. The mean crystallite size obtained using Scheerer's for-

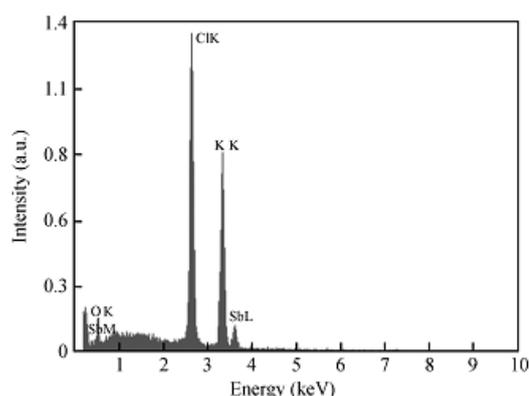


Fig. 5. Typical EDAX pattern of a KCl:Sb₂O₃ single crystal after annealing at 550 °C (24 h) in atmospheric air.

Table 2. Overage atomic percentage of a KCl:Sb₂O₃ single crystal after annealing.

Element	wt%	at%
OK	0.86	2.03
ClK	45.18	48.26
KK	49.98	48.47
SbL	3.98	1.24
Matrix	Correction	ZAF

mula is in all cases substantially smaller than the dimension of grains observed by the SEM image, indicating that these grains are probably an aggregation of many crystallites of Sb₂O₃.

The energy dispersive X-ray analyses (EDAX) spectrum (Fig. 5) indicating the presence of K, Cl, Sb and O elements and no other elements were detected, which demonstrates that the KCl:Sb₂O₃ single crystal has a very high purity. However, the average atomic percentage (Table 2) shows that the crystal is slightly rich in oxygen. The source of the excessive quantities of oxygen are attributed to the high solubility of O₂ molecular in the KCl:Sb₂O₃ crystals after annealing at 550 °C (24 h) in atmospheric air.

Figure 6(a) shows the optical absorption spectra of a pure KCl single crystal (without annealing). It is transparent in the visible region and has a strong absorption in the near ultraviolet, and we have not detected any broad absorption relative to a color center. The absorption edge ($E_g \approx 6.20$ eV) is determined by the second derivative method^[23] presented in Fig. 6(b).

Figure 7 shows the optical absorption spectrum of a KCl:Sb₂O₃ crystal after annealing at 550 °C (24 h) in atmospheric air where two absorption bands appear centered at 334 nm (3.71 eV) and 453 nm (2.74 eV) the first absorption band can be assigned to intra-3d transition of Sb³⁺ in the orthorhombic structure of Sb₂O₃^[24] and the second band indexed O₂⁻ color center respectively^[25]. The Sb₂O₃ nanocrystals have an orthorhombic structure and the orthorhombic Sb₂O₃ bulk crystal has a band gap energy of 3.3 eV^[26]. It is well known that the energy gap of the semiconductor nanocrystals increases with the decrease in grain size, which can be attributed to the quantum confinement effects. In our study, the size of the Sb₂O₃ nanocrystals is not small enough, but the quasi-spherical Sb₂O₃ nanostructures still develop quantum con-

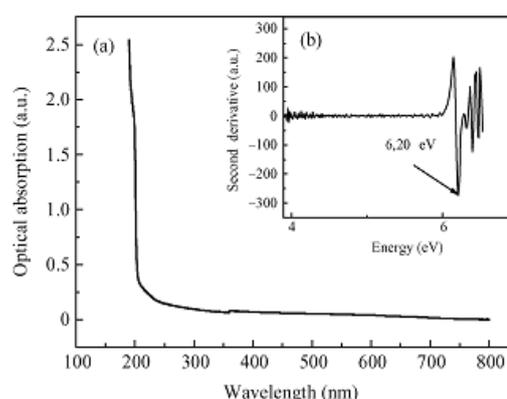


Fig. 6. (a) Optical absorption spectrum of pure KCl crystal (without annealing), and (b) E_g of KCl crystal determined by the second derivative.

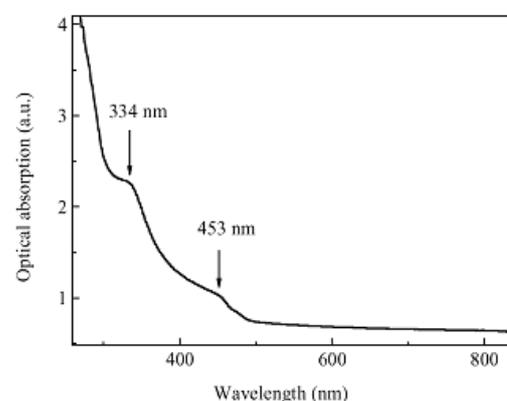


Fig. 7. Optical absorption spectra of a KCl:Sb₂O₃ single crystal after annealing at 550 °C (24 h) in atmospheric air.

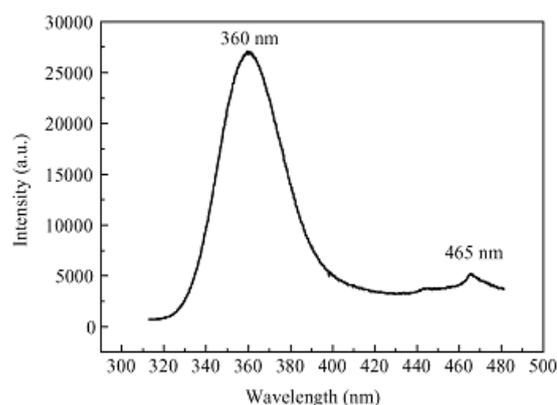


Fig. 8. Room temperature PL of a KCl:Sb₂O₃ single crystal after annealing at 550 °C (24 h) in atmospheric air.

finement effects on the blue-shift of absorption edge $\Delta E_g = 0.41$ eV. Furthermore, the existence of a O₂ color center confirmed the incorporation of the KCl:Sb₂O₃ crystal by O₂ during annealing under atmospheric air which is consistent with EDAX analyses of KCl:Sb₂O₃.

Figure 8 displays the photoluminescence (PL) spectrum of the KCl:Sb₂O₃ crystal at (RT) after annealing at 550 °C (24 h) under atmospheric air, it shows a broad emission band centered at 360 nm (3.44 eV) relative to Sb₂O₃ nanocrystals with a blue-shift $\Delta E_g = 0.14$ eV and another peak located at 456 nm (2.72 eV) indexed the O₂⁻ color center, in concordance with the optical absorption measurement. Moreover, the strong PL intensity from the Sb₂O₃ nanocrystals included in KCl can be attributed to their high crystallization and to their good surface, which is in agreement with the XRD patterns of KCl:Sb₂O₃ discussed earlier. In addition; the enlargement of the band relative to Sb₂O₃ can be explained by the presence of size dispersion of Sb₂O₃ nanocrystals inside KCl (Table 1).

4. Conclusion

Both pure KCl single crystals and crystals doped with Sb₂O₃ nanocrystals were prepared by the Cz method. Structural characterization by XRD shows the incorporation of the KCl host by Sb₂O₃ nanocrystals. Furthermore, SEM images present large quasi-spherical particles of Sb₂O₃ and the (EDAX) analyses indicate the high purity of a KCl:Sb₂O₃ single crystal submitted to annealing in atmospheric air, except for slightly excessive quantities of oxygen it has good stoichiometrics. In addition, the optical absorption spectra of KCl:Sb₂O₃ submitted to annealing shows a band located at 334 nm revealing Sb₂O₃ nanocrystals with a blue shift from the bulk gap of $\Delta E_g = 0.41$ eV and other broadly located at 435 nm due to the O₂⁻ color center. In addition, the photoluminescence spectra at RT shows two luminescence bands, the first located at 360 nm, with displacement e.g. towards the short wavelength due to the nanometric size of Sb₂O₃, and the second band located at 465 nm revealing an O₂⁻ color center which is consistent with optical absorption and EDAX analyses.

Acknowledgements

The authors thank Prof. A. B. Chala for his assistance.

References

- [1] Brus L E. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory. *Chem Phys*, 1986, 90: 2555
- [2] Lieber C M. One-dimensional nanostructures: chemistry, physics and application. *Solid State Commun*, 1998, 107: 607
- [3] Smalley R E, Yakobson B I. The future of the fullerenes. *Solid State Commun*, 1998, 107: 597
- [4] Schneider J J. Nanomaterials: synthesis, properties and applications. *Adv Mater*, 2004, 9: 997
- [5] O'Regan B, Gratzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Letters to Nature*, 1991, 353: 737
- [6] Colvin V L, Schlamp M C, Alivisatos A P. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer. *Letters to Nature*, 1994, 370: 354
- [7] Wyckoff R W G. *Crystal structure*. 2nd ed. New York: Wiley, 1994
- [8] Orosel D, Balog P, Liu H, et al. Sb₂O₄ at high pressures and high temperatures. *Solid State Chem*, 2005, 178: 2602
- [9] Nanda K K, Sahu S N, Behera S N. Liquid-drop model for size-dependent melting of low-dimensional systems. *Phys Rev*, 2002, A66: 013208
- [10] Mahdavian A R, Morshedian J, Rezaei M. The comparison between synergistic effect of Sb₂O₃ and Al(OH)₃ on the flame-retardancy of HIPS in the presence of tetrabromobisphenol-A. *Iranian Polymer*, 2004, 13: 219
- [11] Grund, Jonson B. Compositional effect on firing and oxygen activity in mixed alkali silicate glass. *Journal of Glass Science and Technology Part A*, 2009, 50(1): 62
- [12] Haberland H, Insepov Z, Moseler M. Molecular-dynamics simulation of thin-film growth by energetic cluster impact. *Phys Rev*, 1995, B51: 11061
- [13] Fuchs G, Melinon P, Santos Aires F, et al. Cluster-beam deposition of thin metallic antimony films: cluster-size and deposition-rate effects. *Phys Rev*, 1991, B44: 3926
- [14] Burguer P A, Cuendet P, Gratzel M. Ultrafine and specific catalysts affording efficient hydrogen evolution from water under visible light illumination. *Am J Chem Soc*, 1981, 103: 2923
- [15] Meticos-Hucovic M, Lovric B. Semiconducting properties of anodically formed layer on antimony. *Electrochim Acta*, 1978, 23: 1371
- [16] Nalin M, Poulain M, Riberio J L, et al. Antimony oxide based glasses. *Non-Cryst Solids*, 2001, 284: 110
- [17] Kim H J, Lee S H, Yon S J, et al. Effect of Sb₂O₃ on solarization of photosensitive glasses containing Ag and CeO. *Korean J Ceram*, 2001, 7: 58
- [18] Satyanarayana T, Kityk I V, Ozga K, et al. Role of titanium valence states in optical and electronic features of PbO-Sb₂O₃-B₂O₃:TiO₂ glass alloys. *Alloys Compd*, 2009, 482: 283
- [19] Halimi O, Boudine B, Sebais M, et al. Structural and optical characterization of ZnO nanocrystals embedded in bulk KBr single crystal. *Mater Sci Eng C*, 2003, 23: 111
- [20] Boudine B, Sebais M, Halimi O, et al. Structural and optical properties of CdS nanocrystals embedded in NaCl single crystals. *Mouras R Catalysis Today*, 2004, 89: 293
- [21] Bensouici A, Plaza J L, Diéguez E, et al. CdTe aggregates in KBr crystalline matrix. *Luminescence*, 2009, 129: 948
- [22] Samah M, Khalfane H, Bouhuerra, et al. Optic and structural properties of the aggregations of AgBr in an ionic matrix. *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 2004, 29: 49
- [23] Othmani A, Plenet J C, Berstein E, et al. Nanocrystals of CdS dispersed in a sol-gel silica glass: optical properties. *J Cryst Growth*, 1994, 144: 141
- [24] Ge S, Wang Q, Li J, et al. Controllable synthesis and formation mechanism of bow-tie-like Sb₂O₃ nanostructures via a surfactant-free solvothermal route. *Alloys and Compounds*, 2010, 494: 169
- [25] Zehani F, Sebais M. UV-visible emission of (O₂⁻ F⁺) centers in KBr. *Cryst Res Technol*, 2007, 42: 1123
- [26] Naidu B S, Pandey M, Sudarsan V, et al. Interaction of Sb³⁺ ions with Eu³⁺ ions during the room temperature synthesis of luminescent Sb₂O₃ nanorods: probed through Eu³⁺ luminescence. *Luminescence*, 2010, 113: 177

Structural and optical properties of CdSe doped KCl single crystal

L. Boulhdjer^a, S. Addala^a, A.b. Chala^b, O. Halimi^a, B. Boudine^a, M. Sebais^a and S. Kara^a

^aLaboratory of Crystallography, Department of physics, Mentouri- University of Constantine, Constantine 25000, Algeria

^bLaboratory Applied chemistry, Department of chemical, Mohamed Khaider- University of Biskra, Biskra 07000, Algeria

Received: Feb 28, 2012, revised: June 06, 2012, accepted: June 11, 2012

Abstract

Undoped and doped KCl single crystals by CdSe nanocrystals (NCs) have been grown by Czochralski (CZ) method with pulling rates in the 8-10 mm/h range. The crystals thus obtained were cleaved into samples of required size. The structural investigation of these samples has been deduced from XRD and Raman spectroscopy. The nano-size of CdSe aggregates in KCl host determined from XRD measurements by using the Scherrer formula. The Raman spectroscopy presented the LO mode vibration relative of (Cd-Se) chemical liaison. Moreover, the results of the optical absorption and photoluminescence spectra confirmed the nano-size of CdSe aggregates were observed band absorption located at 622,5nm relative of electronic transition $1s_e-1s_{3/2}$ of CdSe, with a blue shift from the bulk gap of $E_g=0,26\text{eV}$ (E_g (CdSe) bulk=1,73eV), while the photoluminescence showed a band situated at 643, 55 nm, with displacement E_g towards the short wavelength (blue shift), this blue shift due to the nanometric size of CdSe aggregates.

Key words nanocrystals, KCl single crystal, Cz method, XRD, Raman spectrometer, UV-Vis absorption, photoluminescence.

1. Introduction

The II–VI semiconductors and in particular CdSe, with a suitable band gap of 1,74 eV, has attracted considerable attention due to the optical tenability over the entire visible range of the solar spectrum [1,2]. Hence there is a great technological interest in CdSe quantum dots for applications such as light emitting diodes [3], lasers [4], optoelectronic devices [5,6] and biological labels [7]. For their use, CdSe nanocrystals (NCs) can be dispersed into organic or inorganic matrix. The size, distribution and structural properties of nanocrystals strongly affect the performance and reliability of the constructed devices.

In the present paper, we report results of structural and optical study of KCl single crystals doped with CdSe nanocrystals (KCl:CdSe). Samples have been successfully grown using Czochralski method (Cz). The KCl host matrix has a wide band gap ($E_g \approx 6,43\text{ eV}$) which makes it transparent in the UV-Visible spectral range and allows to study the optical properties of CdSe nanocrystals in this range, it has been reported earlier for ZnO and CdS nanocrystals embedded respectively in single crystals of KBr and NaCl [8,9].

The charge carriers (excitons), in the semiconductor nanocrystals, are confined and the effect of confinement leads to fundamental changes in the electronic structure. When the particle size approaches the Bohr radius scale of exciton in bulk semiconductor, new optical properties appear [10]. These properties are highlighted in the present work.

2. Experimental details

KCl and KCl:CdSe single crystals were prepared using Cz method. Chemical reagents are KCl powder procured from "LABOSI/Chemicals products and reaction laboratory" with 99,9% purity, and CdSe nanopowder procured from "Aldrich chemicals" with 99,99% purity. The KCl:CdSe single crystals were prepared with starting materials 1 mol% of CdSe nanopowder (50nm) and 99 mol% of KCl. This mixture was

heated to melting. The oven temperature has been controlled by the control system: Controller [REX-C100 SEPIES] and the platinum/platinum-Radium (10%) thermocouple. During the crystal growth, the pulling rates of 8 -10 mm/h and the rotation speed is about 1 round/min are used along the operation.

The growth is carried out following the crystallographic axis [100]. The obtained crystals, with diameter of 2,5 cm and length of 7,5 to 10 cm, are cleaved parallel to the (100) plane in pellets with required size.

XRD data have been obtained using the $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5402\text{ \AA}$) and graphite filter of BRUKER-AXS D8 diffractometer. The structural composition of pellets was carried out by using a (Jobin-Yvon) μ -Raman spectrometer at room temperature (RT). Optical properties were analyzed using UV-Visible spectrophotometer (Shimadzu, UV-3101). Furthermore, the photoluminescence (PL) was measured at RT and the samples were excited by an argon laser (ionized light $E_{\text{exc}}=514,5\text{ nm}$) with an output power of 10 mW.

3. Results and discussion

XRD studies have been also performed on pure KCl single crystal in order to determine its structural state. Fig.1 shows the XRD diagram of a pure KCl single crystal. It exhibits three intense peaks at $2\theta=28,48^\circ$; $2\theta=58,78^\circ$ and $2\theta=95^\circ$ corresponding to $\text{plan}(200)$ and its harmonics (400) and (600) respectively. This result shows that KCl crystal has cubic structure with the symmetry of $Fm\bar{3}m$ space group by referring to data of JCPDS 41-1476 file, discloses that the sample has single crystal character and confirms that the crystal was cleaved parallelly to the (100) plan.

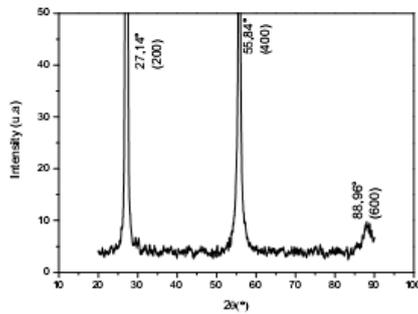


Fig. 1 XRD pattern of pure KCl single crystal

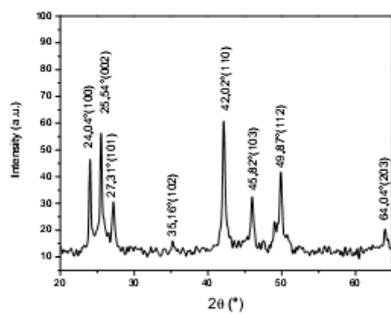


Fig. 2 XRD pattern of CdSe NCs.

The XRD spectrum of CdSe NCs, used for doping, is presented in figure 2. The good resolution and the high intensity of peaks indicate that CdSe NCs are of good crystalline quality. By comparing the positions of peaks with that of JCPDS 08-0459 file, we can deduce that CdSe NCs have hexagonal (wurtzite) structure with symmetry of space group P6₃mc.

Figure 3 displays the XRD spectrum of KCl: CdSe sample. It presents two peaks at 2θ=28,7° and 2θ=59° corresponding respectively to (200) and its harmonic (400) plans of KCl cubic structure. Moreover, it also reveals additional peaks with a weak intensity at 2θ=23,35°, 2θ=25,52° and 2θ=40,80°. They are attributed respectively to the reflections (100), (002) and (110) of CdSe NCs. This result means the incorporation of CdSe NCs in the KCl single crystal.

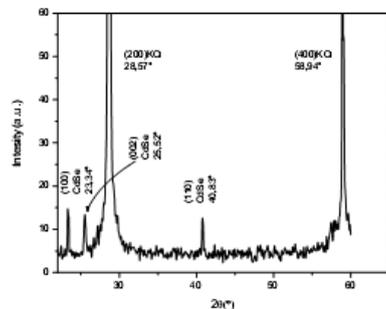


Fig.3 XRD pattern of KCl: CdSe single crystal.

For the size estimation of CdSe NCs, we have used the formula of Scherer (1) and the peaks have been fitted by Gaussian function.

$$D(nm) = \frac{0,9\lambda(nm)}{B(\theta) \cos(\theta)} \quad (1)$$

Where D is the crystallite diameter, λ the wavelength, θ the Bragg angle, B(θ) the full-width at half-maximum (FWHM) of the peak.

Table 1 presents the average sizes of CdSe crystallites embedded in KCl single crystal. The average radius found is about 45,34 nm.

(hkl)	(100)	(002)	(110)
2 θ (deg.)	23,35	25,52	40,80
FWHM (deg.)	00,17	00,23	00,16
D (nm)	47,66	35,41	52,96

Tabl.1: Average sizes of CdSe nanocrystals embedded in KCl single crystal

Fig.4 exposes Raman spectra of pure KCl and KCl: CdSe recorded at RT. They shows three peaks at 93,31 ; 141,12 and 183,87 cm⁻¹ relative respectively to T_{2g}, T_{2g} and A_{1g} Raman modes of KCl [11] these peaks are in the two spectra of KCl and KCl: CdSe. Furthermore there is an additional peak at 202,44 cm⁻¹ in Raman spectrum of KCl: CdSe which is characteristic of phonon mode LO of CdSe [12-15]. It is known that the phonon mode LO of CdSe bulk crystal has a number wave of 213 cm⁻¹. But this peak shifts to the low energy side (up to 202,44 cm⁻¹) with decreasing CdSe NCs sizes due to phonon confinement and strain induced effects [16,17].

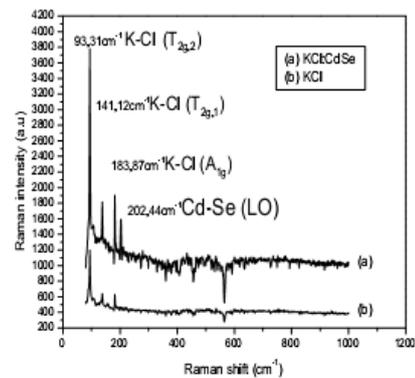


Fig 4: μ-Raman spectra: (a) pure KCl (b) KCl: CdSe.

Optical absorption spectrum of pure KCl single crystal (Fig. 5(a)) shows that it is transparent in the visible region and has a strong absorption in the near ultraviolet. The absorption edge E_a ≈ 6,20 eV is determined by the second derivative method [18] represented in Fig 5(b).

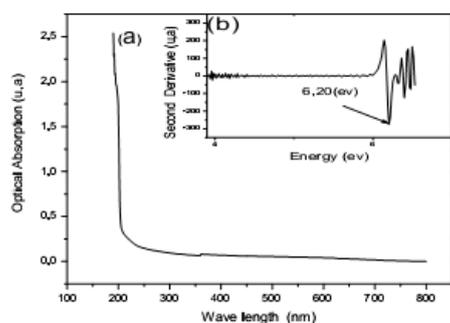


Fig. 5: Optical absorption spectra of KCl single crystal (a) and E_g of pure KCl (b).

Fig. 6(a) exhibits optical absorption spectrum of KCl: CdSe, which presents a band around 1,99 eV (Fig. 6(b)) relative to the first absorption maximum $\lambda_{s-\lambda_{sw}}$ of CdSe according to work of S.V. Gaponenko [19]. It has been concluded from XRD patterns that the used CdSe powder has a wurtzite structure, whose bulk band gap energy is located at $E_g = 1,73$ eV [20]. It appears a blue shift of band gap in value of $\Delta E_g = 0,26$ eV for CdSe NCs in comparison to that of bulk CdSe in wurtzite structure. This shift of band gap energy was caused by the well known quantum confinement effect.

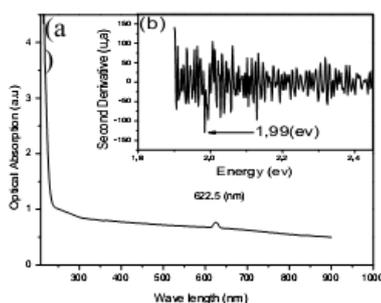


Fig. 6: Optical absorption spectra of KCl: CdSe single crystal (a) and the edge of CdSe NCs (b).

The photoluminescence (PL) spectrum of CdSe NCs embedded in KCl single crystal at RT is presented in Fig.7. It shows a broad emission band centered at 643, 55 nm which is consistent with optical absorption measurement. In comparison to the PL peak from wurtzite bulk CdSe, there is a blue shift $\Delta E_g = 0,19$ eV due to quantum confinement effect. Moreover, the strong PL intensity from the KCl: CdSe can be attributed to the high crystalline quality of CdSe nanocrystals, which is in good agreement with the XRD patterns of CdSe powder discussed earlier. Therefore we can deduce that KCl single crystal is a suitable matrix to study the optical properties of CdSe NCs in UV-Visible range.

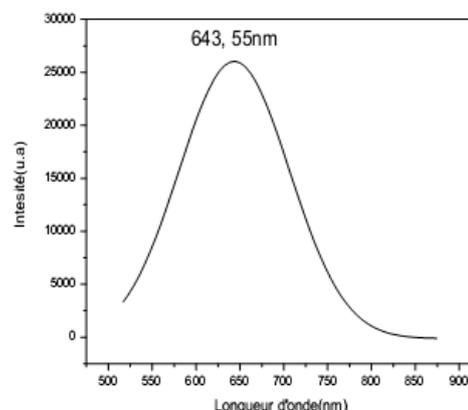


Fig. 7 Room temperature PL of KCl: CdSe single crystal.

4. Conclusion

KCl single crystals, pure and doped with CdSe NCs, were prepared by Cz method. Structural characterization by XRD reveals the inclusion of CdSe NCs in KCl single crystal (host matrix) and shows that CdSe NCs have wurtzite structure. Furthermore KCl preserves its single crystal character. In addition, optical absorption spectra show a band located at 622,50 nm confirming CdSe NCs incorporation in KCl and demonstrates a blue shift of absorption edge ($\Delta E_g = 0,26$ eV) in comparison with CdSe bulk crystal. Photoluminescence of KCl: CdSe at RT shows a red luminescence band located at 643,55 nm, with displacement to the short wavelengths (blue shift) which is due to the nanometric size of CdSe nanocrystals.

References

- [1] D.J. Norris, A. Sacra, C.B. Murray, M.G. Bawendi, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 2612.
- [2] M.G. Bawendi, A.R. Kortan, M.L. Steigerwald, L.E. Brus, J. Chem. Phys. 91 (1989) 7282.
- [3] N. Matsumura, H. Endo, J. Saraie, Phys. Stat. Sol. B 229 (2002) 1039.
- [4] M. Kazes, D.Y. Lewis, Y. Ebenstein, T. Mokari, U. Bannin, Adv. Mater. 14 (2002) 317.
- [5] S. Coe, W.K. Woo, M.G. Bawendi, V. Bulovic, Nature (London) 420 (2002) 800.
- [6] C.F. Hernandez, D.J. Suh, B. Kippelen, S.R. Marder, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 534.
- [7] A. Urbieto, P. Fernandez, J. Piqueras, J. Appl. Phys. 96 (2004) 2210.
- [8] O. Halimi, B. Boudine, M. Sebais, A. Challouche, R. Mouras, A. Boudrioua, J. Materials Science and Engineering C 23 (2003) 1111.
- [9] B. Boudine, M. Sebais, O. Halimi, H. Alliouche, A. Boudrioua, R. Mouras, J. Catalysis Today 89 (2004) 293.
- [10] O. Codo, A.G. Rolo, L.G. Vieira, M.J.M. Gomes, Ricolleau, D.J. Barber, J. Crystal. Growth 247 (2003) 371.
- [11] A. de Andres and J.M. Calleja, J. Solid State Communications, Vol.48, No.11 (1983) 949-953.

Structural and optical properties of CdSe doped KCl single crystal. JNTM(2012)

L. Boudhier et al

- [12] G. Jain-ping, L. Ya-dong, Y. Gou-qiang. Chinese Academy of Science, Beijing100101, China, 2002.
- [13] S. Wageh, Physica E 39 (2007) 8-14.
- [14] A.M. Alcalde, A.A. Ribeiro, N.O. Dantas, D.R. Mendes, G.E. Marques, C. Trallero-giner: J. Non-Crystalline Solids 352 (2006) 3618-3623.
- [15] Y. Badr, M.A. Mahmoud, Physica B 369 (2005) 278-286.
- [16] R.W. Meulenberg, T. Jennings, G.F. Strouse, Phys. Rev. B 70 (2004) 235-311.
- [17] P.A.M. Rodrigues, H. Cerdeira, F. Cerdeira, Int. J. Mod. Phys. B (1989) 1167.
- [18] A. Othmani, J.C. Plenet, E. Berstein, C. Bovier, J. Dumas, P. Riblet, P. Gilliot, R. Levy, J.B. Grun, J. Crystal Growth (1994) 144.
- [19] S.V. Gaponenko, Optical Properties of Semiconductors, Cambridge University Press, Cambridge, 1998, p. 32.
- [20] Y.-T. Nien et al. Materials Letters 62 (2008) 4522-4524.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Luminescence

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jlumin

CdTe aggregates in KBr crystalline matrix

A. Bensouici^{a,*}, J.L. Plaza^b, E. Diéguez^b, O. Halimi^a, B. Boudine^a, S. Addala^a, L. Guerbous^c, M. Sebais^a

^a Laboratory of Crystallography, Department of Physics, Mouloud-Constantine University, Constantine 25000, Algeria

^b Crystal Growth Laboratory (CGL), Departamento de Física de Materiales, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, Spain

^c Centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA), Alger 16000, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 August 2008

Received in revised form

24 March 2009

Accepted 2 April 2009

Available online 9 April 2009

Keywords:

CdTe aggregates

Monocrystal of KBr

Photoluminescence

Optical absorption

XRD

ABSTRACT

In this work, we report the experimental results on the fabrication and optical characterization of Czochralski (Cz) grown KBr single crystals doped with CdTe crystallites. The results of the optical absorption have shown two bands, the first one located at 250 nm demonstrates the incorporation of cadmium atoms in the KBr host followed by a partial chemical decomposition of CdTe, the second band located at 585 nm shows an optical response of CdTe aggregates. Photoluminescence spectra at room temperature before annealing showed a band located at 520 nm (2.38 eV), with a blue shift from the bulk gap of 0.82 eV ($E_g(\text{CdTe}) = 1.56$ eV). While the photoluminescence spectra after annealing at 600°C showed a band situated at 640 nm (1.93 eV), these bands are due to band-to-band transitions of CdTe nanocrystals with a blue shift from the bulk gap at 0.38 eV. Blue shift in optical absorption and photoluminescence spectra confirm nanometric size of dopant. X-ray diffraction (XRD) spectra have shown the incorporation of CdTe aggregates in KBr.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The nanocrystals are supermolecules with nanometric size, arranged periodically in three directions of space. From the technological point of view, the main motivations for studying nanomaterials is to search new applications by controlling their physical properties as a function of size. This is the subject of some specific fields such as electronics and integrated optics. One of the most important parameter in nanomaterials is their size and not the exact number of atoms. This is due to the fact that it is from a critical size where the physical and chemical properties of these particles dramatically change, as the effect of surface atoms dominates. This justifies the efforts of many theoreticians to develop models (the effective mass, the jellium model, the droplet and surface relaxation model..., studying electronic structure of nanoparticles) based on two approaches (bottom-up and top-down) [1,2]. There is a little research on nanocrystals embedded in crystalline lattices. In the case of alkali halides, we have been successful in embedding ZnO nanocrystals in KBr crystals [3]. Samah et al. [4–9] have analysed alkali halides (KBr, NaCl) doped with II–VI and I–VIII semiconductors like ZnO, CuBr and CuCl.

CdTe is an interesting material with technologically important physical properties, used to produce various high-performance

electro-optical and infrared detectors. It is also used in medical imaging [10,11]. It is a direct-gap semiconductor being 1.56 eV at room temperature, allowing vertical transitions between the valence and conduction bands and therefore presenting radiative transitions. Its exciton Bohr radius a_B is 65 Å. CdTe has the largest exciton Bohr radius amongst all the II–VI semiconductors which are already grown as micro-crystallites. Therefore, quantum confinement effects can occur even in the case of large size micro-crystallites [12]. These properties make CdTe a very interesting material for application in optoelectronics [13,14].

The aim of this work is to isolate CdTe nanocrystals in a KBr crystalline lattice, which is a dielectric material, and transparent in the visible and near-ultraviolet range, which is the range of optical response of CdTe nanocrystals. The optical properties of KBr samples have been studied by using optical absorption and photoluminescence. Structural analysis has been studied using X-ray diffraction.

2. Experimental

KBr is optically transparent in the spectral range covering the visible and near-ultraviolet, so it can be used for studying the optical properties of CdTe nanocrystals in the visible region of the electromagnetic spectrum. The samples were prepared in Crystal Growth Laboratory at the University of Autonomia de Madrid by using Czochralski (Cz) technique. CdTe powder added to KBr (0.5% mol) has been obtained by mechanical grinding. The Cz technique in this work is carried out by a standard Czochralski

* Corresponding author. Tel./fax: +213 31818872.

E-mail addresses: bensouici@yahoo.fr (A. Bensouici), joseluis.plaza@uam.es (J.L. Plaza).

chamber under N_2 flow (inert atmosphere), a combination of translation and rotation motion of the seed holder are controlled by changing their speeds according to our crystal growth conditions. The crystal obtained is shown in Fig. 1 (wafers studied in this work are named b, d, f and h). Several wafers were cut perpendicular to the growth axis. After polishing the obtained samples were characterized by optical absorption, photoluminescence and X-ray diffraction.

The optical absorption measurements were carried out by using a spectrophotometer type Shimadzu UV-3101 PC. Room temperature emission spectra were recorded by using a Perkin-Elmer LS 50B luminescence spectrometer. The crystal holder was located at a suitable angle with respect to the excitation beam in order to optimize the fluorescence signal and minimize the scattered incident light. The spectra were corrected considering the wavelength-dependent detection efficiency using the correction curve delivered by the spectrometer supplier. X-ray diffraction data were collected using BRUKER-AXS D8 diffractometer ($\lambda_{CuK\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$) and graphite monochromator.

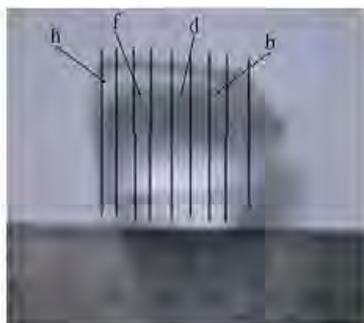


Fig. 1. Photograph of KBr:CdTe: 0.5% mol, (wafers b, d, f and h).

3. Results and discussion

Fig. 2 shows optical absorption spectra before and after annealing of samples named b, d, f and h (Fig. 1). Most of the samples reveal the existence of the 250 nm band due to incorporation of cadmium atoms in KBr matrix revealing the chemical decomposition of CdTe. According to Jain and Radhakrishna [15], Cd-doped KBr introduces several optical absorption bands in UV region. We have also observed a optical absorption band peaking at 250 nm. We associate this band to cadmium incorporation in KBr matrix. This result reveals CdTe chemical decomposition.

Sample b has no significant annealing effect, sample d shows the appearance of a new band located at 270 nm. We also attribute this band to the incorporation of cadmium atoms in KBr lattice. Two bands located at 255 and 585 nm, respectively, appear in sample f. The first band is due to cadmium incorporation in KBr, but the second band reveals the existence of CdTe nanoparticles. Sample f presents macroscopic defects (fissures) with some dark clusters around this defect. These results confirm the existence of CdTe nanoparticles in the KBr host. This defect is due to an annealing effect. During the thermal treatment, the existing aggregates undergo a re-crystallisation resulting in increasing size due to stress effects on the KBr matrix. In our case, the formation of macroscopic defects in KBr allow the diffusion of CdTe aggregates around this region, resulting in a significant absorption band situated at 585 nm. Sample h shows only one band located at 255 nm. The coexistence of Cd and CdTe optical responses in the KBr host confirms the partial chemical decomposition of CdTe during the growth process. However, their concentration is so low in samples named (b, d and h) that their optical response lies below the detection limit of our UV-visible spectrophotometer. In Fig. 4, a well-resolved absorption shoulder is associated to the first electronic transition in CdTe aggregates, thus we can calculate the optical gap from the zero derivative and not from first or second derivative. The widening of

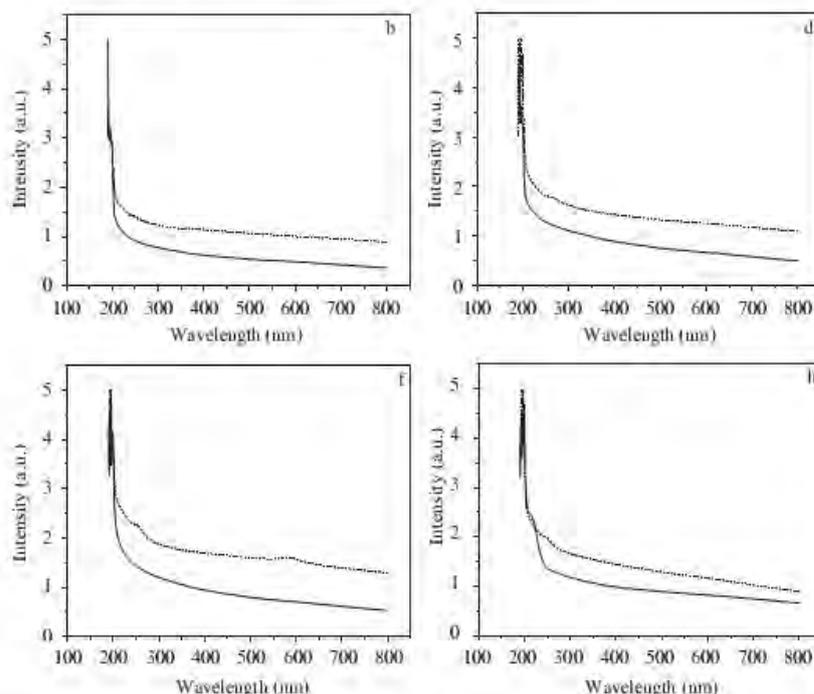


Fig. 2. Optical absorption spectra of KBr:CdTe wafers (named b, d, f and h) 0.5% mol before (solid line) and after annealing (dashed line) at 600°C (12 h).

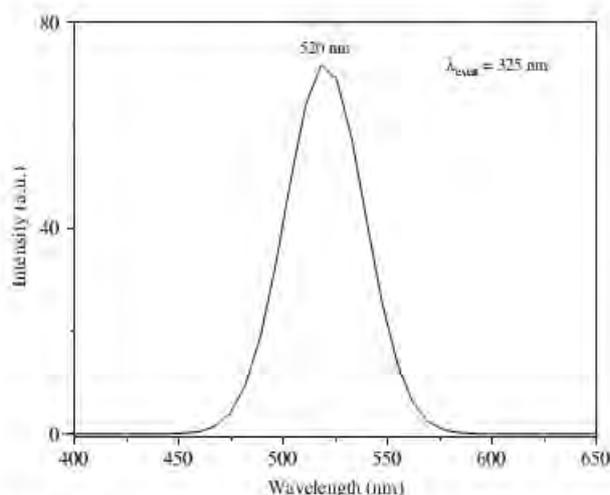


Fig. 3. Room-temperature photoluminescence spectrum of KBr: CdTe (sample f) before annealing.

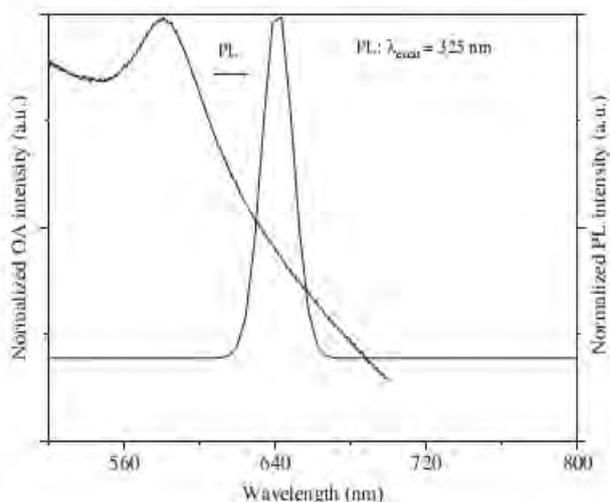


Fig. 4. Room-temperature emission and absorption normalized spectra of KBr: CdTe (sample f) after annealing at 600°C (12 h).

this band reveals the existence of a strong size dispersion of CdTe crystallites in KBr matrix. We may calculate the size of CdTe nanocrystals using Brus's formula [16]

$$E(R) = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.786e^2}{\epsilon R} \quad (1)$$

where $E(R)$ is the optical gap of CdTe nanocrystals, R the radius of particles, being E_g the bulk gap (E_g (CdTe) = 1.56 eV), μ the effective mass ($m_e^* = 0.11 m_e$, $m_h^* = 0.48 m_e$, $\mu = 0.085 m_e$) and ϵ_r the optical relative dielectric constant (ϵ_r (CdTe) = 10.2). The optical gap of CdTe nanocrystals is 2.12 eV (585 nm). We observe a blue shift of optical absorption band around 0.56 eV due to nanometric size of particles. Using Brus's formula, the average radius was R (CdTe) ~ 4 nm.

Fig. 3 shows the emission spectrum of sample named f before annealing at room temperature, showing a luminescence band located at 520 nm (2.38 eV, $\Delta E = 0.82$ eV: blue shift from E_g (bulk) of CdTe). We assign this band to band to band transitions. These results prove the existence of CdTe nanoparticles in KBr matrix. Fig. 4 shows the normalized emission spectrum from sample f after annealing at 600°C during 12 h, showing a luminescence

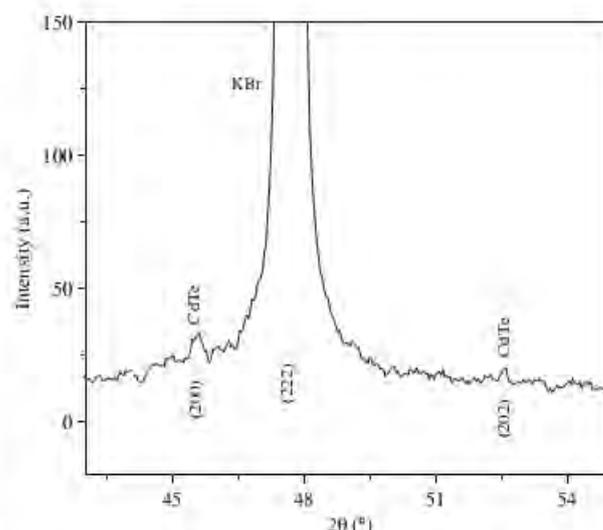


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of KBr: CdTe.

band located at 640 nm (1.94 eV, $\Delta E = 0.38$ eV: blue shift from E_g (bulk) of CdTe). Due to the size increasing of the CdTe aggregates during temperature treatment, this band is shifted to the red compared to PL spectrum before annealing.

These results show optical emission of our samples, nevertheless we have proved an undesirable chemical decomposition of CdTe due to high-temperature effect; which inform us that KBr is not the most appropriate for isolating CdTe nanoparticles and redirecting us to ADT measurements in order to study chemical decomposition of CdTe and simultaneously; using other semiconductors doping, which cannot be influenced by temperature effect, to control the optical properties of the synthesized composite after aggregates embedding in KBr crystalline matrix.

Fig. 5 presents X-ray diffraction patterns for KBr: CdTe sample. The cubic KBr diffraction peak clearly showed up in XRD patterns. They coexist with XRD peaks corresponding to the (200) and (202) lattice planes of hexagonal CdTe structure. Therefore, X-ray diffraction results also confirm the embedding of CdTe nanocrystals in KBr matrix.

4. Conclusion

In this work, we have grown KBr: CdTe crystals by using Czochralski technique. Optical absorption results confirm a partial chemical decomposition of CdTe showing two absorption bands at 250 and 585 nm, revealing, respectively, Cd and CdTe incorporation in the KBr lattice. Photoluminescence spectra at room temperature after annealing show a luminescence band located at 640 nm (1.94 eV, $\Delta E = 0.38$ eV: blue shift from E_g (bulk) of CdTe), due to size increasing of CdTe aggregates during temperature treatment. This band is shifted to the red compared to PL spectrum before annealing. KBr is not the most appropriate for isolating CdTe nanoparticles due to CdTe chemical decomposition. ADT measurements are being currently developed in order to study the partial chemical decomposition of CdTe. X-ray diffraction patterns also confirm CdTe incorporation in the KBr lattice.

Acknowledgments

This work has been supported by the Crystal Growth Laboratory of Autónoma University (Spain) and the Laboratory of Crystallography of Mentouri-Constantine University (Algeria). One of the authors (J.L. Plaza) acknowledges the support under a

Ramon y Cajal Project from the Ministry of Education and Science. This work was also partially supported by the following Projects: ESP2006-09935, Spanish "Ministerio de Educación y Ciencia"; S-0505/MAT-0279, Spanish "Comunidad de Madrid"; FP7-SEC-2007-01, European Commission, and Contract number 14240/00/NL/SH, European Space Agency.

References

- [1] M. Lahmani, C. Bréchnignac, P. Houdy, *Les nanosciences, Tome2: Nanomatériaux et nanochimie*, Editions Belin, 2006.
- [2] C.Q. Sun, B.K. Tay, S. Li, X.W. Sun, S.P. Lau, T.P. Chen, *Mater. Phys. Mech.* 4 (2001) 129.
- [3] O. Halimi, B. Boudine, M. Sebais, A. Chellouche, R. Mouras, A. Boudrioua, *Mater. Sci. Eng. C* 23 (2003) 1111.
- [4] M. Samah, H. Khelfane, M. Bouguerra, A. Chergui, *Ann. Chim. Sci. Mater.* 29 (2004) 49.
- [5] M. Samah, S. Mahtout, M. Bouguerra, M.A. Belkhir, *Phys. Scr.* 96 (2004) 351.
- [6] M. Samah, M. Bouguerra, H. Khelfane, *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* 6 (2003) 496.
- [7] S. Mahtout, M.A. Belkhir, M. Samah, *Acta Phys. Pol.* 105 (2004) 279.
- [8] M. Samah, H. Khelfane, M. Bouguerra, A. Chergui, M.A. Belkhir, S. Mahtout, *Physica E* 23 (2004) 217.
- [9] S. Mahtout, M.A. Belkhir, M. Samah, *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* 7 (2004) 185.
- [10] G. Entine, D.A. Garcia, D.E. Tow, *Rev. Phys. Appl.* 12 (1977) 355.
- [11] L. Verger, A. Drezet, E. Gros d'Aillon, C. Mestais, O. Monnet, G. Montemont, F. Dierre, O. Peyret, *Nuclear Science Symposium Conference Record*, 2004 IEEE, 4, 16–22 October (2004) 2313.
- [12] M.Y. Shen, M. Saito, T. Goto, F. Sato, M. Tanaka, *J. Phys. Condens. Matter* 6 (1994) 8479.
- [13] V.V. Godlevsky, M. Jain, J.J. Derby, J.R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 8640.
- [14] K. Zanio, *Semicond. Semimet.* 13 (1978) 54.
- [15] S.C. Jain, S. Radhakrishna, *Phys. Rev.* 172 (1968) 972.
- [16] G.D. Stucky, J.E. Mac Dougali, *Science* 247 (1990) 669.

Elaboration and Optical Properties of the ZnS Nanocrystals Embedded in Polystyrene Matrix

O. Halimi¹, R. Boulakroune¹, S. Addala¹, A. Bensouici¹, B. Boudine¹, S. Halimi²

¹ Physics Department, Faculty of Science, Mentouri University, Ain El-Bey Road 25000 Constantine, Algeria

² Electronics Department, Mohamed Sadek Ben Yahia University, B.P n°98 Ouled Aissa 18000 Jijel, Algeria

E-mail: o.halimi@yahoo.fr

ABSTRACT

Synthesis of the nanoparticles has made great strides in the field of nanotechnologies particularly in optoelectronics. Reading information by lasers on solid supports, as example, is performed by wide gap semiconductor thin films. From fundamental research, several theories were proposed to explain the physical properties of this new class of materials. Zinc sulfide nanocrystals embedded in polystyrene matrix were successfully prepared by using spin coating method. The structural characterization was performed by X-ray diffraction. The ZnS nanocrystals are single crystals of wurtzite phase. The average diameter of the ZnS nanocrystals embedded in polystyrene is 10.47 nm. The room temperature UV-visible absorption spectra show a displacement towards of higher energies of the absorption edge. The room temperature luminescence is formed by five bands. The band at 385.88 nm is attributed to a band-to-band transition. The second at 408.22 nm is due to the transition of sulfide vacancies trap. The third at 441 nm is assigned to the surface sulfide vacancies, the band at 473.66 is due to the surface states and the last one situated at 524.95 is assigned to the donor-acceptor recombination. The spectroscopic and photoluminescence studies were also carried out and the results are discussed.

Keywords: zinc sulfide, nanocrystals (NCs), polystyrene, spin coating, X-ray diffraction, photoluminescence.

1. INTRODUCTION

Wide band gap semiconductor thin film heterostructures are extensively studied for optoelectronic applications and photonics devices such as laser diodes [1], optical devices [2] and also used as biological tags [3]. Novel optoelectronic materials based on II-VI inorganic/organic low-dimensional heterostructures were successfully grown by chemical deposition techniques [4-5]. With the miniaturization of the particles the band gap expands and the energy levels of the core bands shift towards higher binding energy, and subsequently, some physical properties deviate from the bulk. Generally the optical properties of crystals become extremely different with miniaturization of size [6]. Nanocrystals (NCs) are having an increasing importance due to their influence in the mechanical, electric, optic and magnetic different properties due to the quantum confinement stimulated by size decreasing [7]. The embedding of NCs of semiconductors in wide-gap matrices like glass [8], alkali halide matrices [9, 10], ZrO₂ [11], has allowed huge nonlinear properties devices.

Zinc sulphide (ZnS), a wide band gap II-VI compound semiconductor is very promising material for its wide applications in electroluminescence and optoelectronic devices. The combinations of inorganic and organic species generate new material for the development of new multifunctional devices [12]. Dispersion of inorganic nanoparticles in the polymer matrix is a novel route to synthesize hybrid inorganic-organic nanocomposites. Polymers are very attracting to use as host component due to easy synthesis process. Mutual interactions between inorganic semiconductor and organic polymers may give rise to interesting properties which are significantly different from individual components. In the present work, we investigated the structural and optical properties of polystyrene (PS) in the presence of ZnS nanoparticles.

2. EXPERIMENTAL

The nanocomposites ZnS/polystyrene are obtained by direct inclusion of the ZnS nanosize powder, prepared by ball milling, in the polystyrene matrix. The introduction of these nanocrystallites in the matrix was realized in the liquid state by dissolving basic polymer in chloroform (CHCl₃) and maintaining simultaneously under magnetic stirring. Once the polymer completely dissolved, layers were prepared (Fig. 1) by the spin-coating method on a glass substrate at room temperature and atmospheric pressure. The obtained samples of the order of centimeter square have had a heat treatment at 90 °C during 30 min. for drying. In our study the principle of doping is the host-guest type.

The X-ray diffraction (XRD) of ZnS embedded in polystyrene was performed by using the Copper radiation K_{α} ($\lambda_{K\alpha} = 1.5405 \text{ \AA}$) of Siemens Diffractometer (Advanced D8) generated at 35 kV and 30 mA in the 2θ range (20 – 70°). Film samples were cut into rectangular pieces (1 cm × 2 cm), mounted on the holder and used for analyzes. The optical density was measured at room temperature by a double beam UV-visible/NIR spectrophotometer (Perking Elmer, model Lambda 19) in the spectrum range from 200 to 1000 nm. Finally, the

photoluminescence (PL) spectrum were carried out by exciting the samples at room temperature by a laser ionized light (Perkin-Elmer LS 50B laser) working at 325 nm (3.8 eV).



Figure 1. Image of samples:
(a) Polystyrene (PS) pure.
(b) nanocomposites ZnS/ Polystyrene (PS) .

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Structural characterization

The X-ray diffraction (XRD) patterns of ZnS/Polystyrene show the presence of crystallites of ZnS with hexagonal (Wurtzite) structure in the Polystyrene matrix which is an amorphous material (Fig. 2). We observe distinct diffraction peaks located at $2\theta = 27.16^\circ$, 28.79° , 30.87° , 39.9° , 47.86° , 52.1° and 56.69° , which respectively, correspond to the (100), (002), (101), (102), (110), (103) and (112) diffraction plans of ZnS. However, a slight shift ($\Delta(2\theta) \approx 0.30^\circ$) of the ZnS peak angular position towards higher angles can be noticed in comparison to the standard position indicated in the ASTM file for the phase of ZnS (ICDD n° 36-1452). The peaks are fairly broad suggesting the nanostructure of ZnS and the crystallites are preferentially oriented with the (002) plan parallel to the substrate surface.

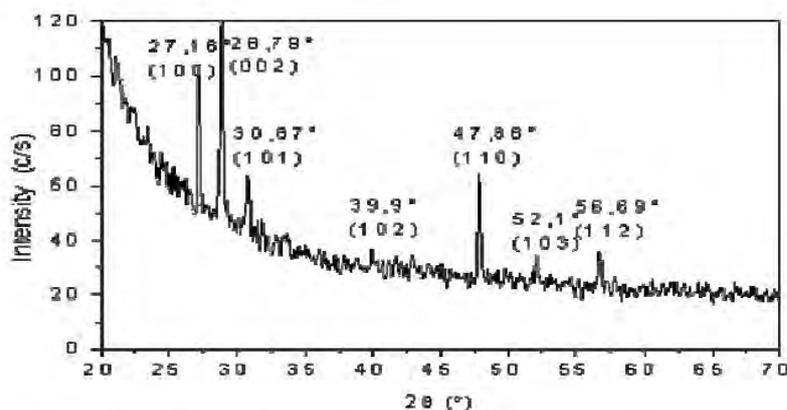


Figure 2. XRD spectrum of nanocomposites ZnS/ Polystyrene (PS).

The average size R of ZnS nanoparticles is calculated following the Scherrer's equation (1) in which the crystallites are assumed to possess a spherical shape.

$$2R = \frac{0.89\lambda}{\Delta\theta(\cos\theta)} \quad (1)$$

Where R is particle radius, λ corresponds to X-rays wavelength, θ is diffraction angle and $\Delta\theta$ the full width at half maximum (FWHM) in radians of diffraction peak. The calculated average value of particles size was about 20.94 nm (Table. 1) justifying hence the nanometric size of the particles.

Table1. Radius of Zn nanocrystallites.

2θ (°)	Diffraction plans	$\Delta\theta$ (°)	Radius size R (nm)
27.16	(100)	0.469	19.00
28.79	(002)	0.511	17.95
30.87	(101)	0.583	15.84
47.86	(110)	0.525	23.31
52.10	(103)	0.584	22.10
56.69	(112)	0.526	27.49

3.2. Optical characterization

The absorption spectra (Fig. 3) of the ZnS NCs embedded in polymer matrix exhibit a small absorption band situated around 520 nm (2.4 eV) -380 nm (3.2 eV) which is due to defects in the film and a prominent absorption band appears at 269nm (4.6 eV). Such trend is in good agreement with the work of Kousik Dutta and al [5]. A low threshold of absorption is observed near 310 nm (4 eV). A significant increase in optical absorption is noticed from 300 nm (4.2 eV) with the appearance of a wide band localized around 4.3 eV. This shoulder indicates the presence of ZnS crystallites in the matrix of polystyrene. The width of the shoulder shows the dispersion in crystallite size. This shoulder results from the superposition of peaks corresponding to different sizes of crystallites of doping. The optical absorption edge is blue-shifted from the absorption edge (345 nm) [13] of bulk ZnS.

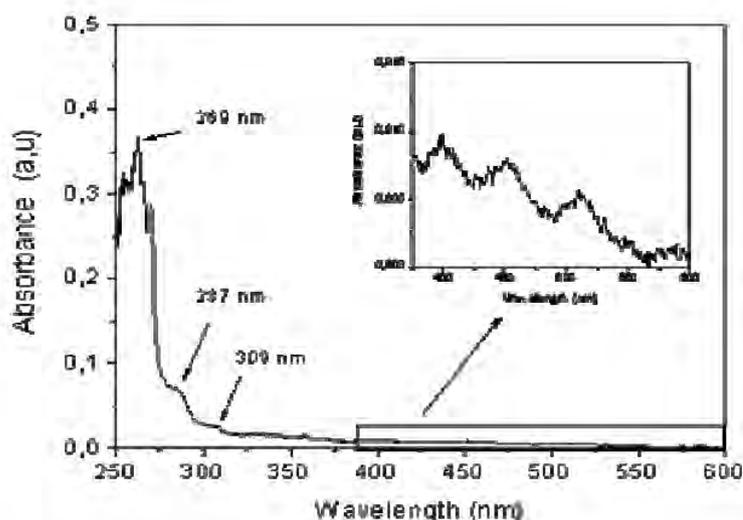


Figure 3. Absorption spectrum of nanocomposites ZnS/ Polystyrene (PS).

The absorption edge determined by the second derivative method [14] is equal to 3.97 eV (Fig. 4). The comparison of this value with that of ZnS bulk crystal (3.54 eV) indicates a blue-shift of 0.43 eV. This increase in energy gap is due to quantum confinement induced by the very small size of crystallites. The average radius of ZnS NCs is estimated by using the effective mass approximation [15]:

$$E_x = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{3.6e^2}{2\epsilon R} \quad (2)$$

where E_x is the absorption edge of ZnS NCs, R the average radius of ZnS NCs, \hbar is the Planck constant, E_g the band gap energy of ZnS bulk crystal (3.54 eV), μ the exciton reduced mass (~ 0.21 , where $m_e = 0.34m_0$, $m_h = 0.23m_0$ and m_0 is the free electron mass)[16], ϵ_r is the bulk dielectric constant of ZnS (~ 9.6) [17] and e is the charge of the electron. The calculated average radius R of ZnS NCs using (2) is 2.26 nm. This value is closed to that of the Bohr radii of the exciton of the ZnS bulk crystal (2.2 nm). Therefore, we can deduce that we are in an intermediate confinement.

The photoluminescence spectrum of ZnS NCs embedded in Polystyrene amorphous matrix is presented in Fig. 5. We can note that the emission lines are very sharp compared to those of the polymer. The spectra show three broad peaks, the first one at 3.22 eV (386 nm) is also observed for undoped ZnS and is attributed to defect-

related emission of the ZnS. This emission was reported in the literature [18] to be a ZnS-related luminescence with a short lifetime. The second band 3.04 eV (-408 nm) is probably allotted to polystyrene matrix. A strong bound exciton emission lines is observed at 2.81 eV (441 nm), which is corresponds to the luminescence of surface vacancies of sulfur like reported by N. Karar [19]. We assigned the band located around 2.62 eV (473 nm) to surface states [20] and the last emission band with peak at 2.6 eV (525 nm) is due to donor-acceptor recombination (DAP) emission [21]. By examining the profile of the obtained lines we can deduce that the polystyrene constitutes a suitable medium to the incorporation of the ZnS nanocrystallites.

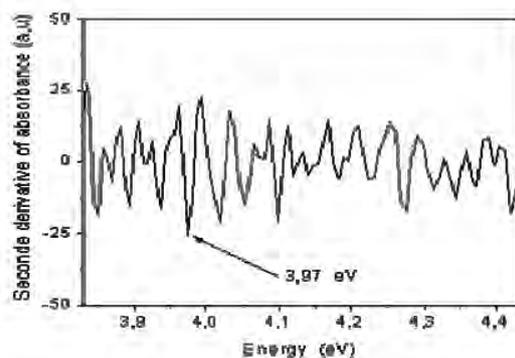


Figure 4. Optical gap of nanocomposites ZnS in Polystyrene (PS) matrix.

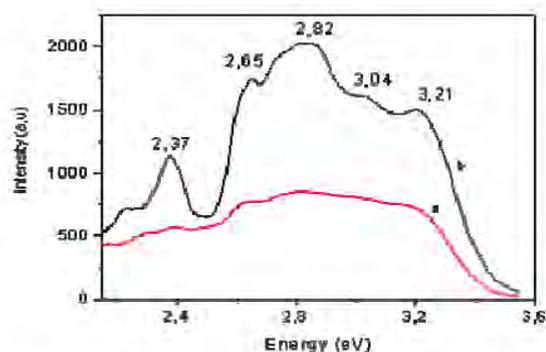


Figure 5. Photoluminescence spectrum at room temperature and excitation with 325 nm:
(a) Pure Polystyrene,
(b) ZnS / Polystyrene nanocomposite thin film.

4. CONCLUSIONS

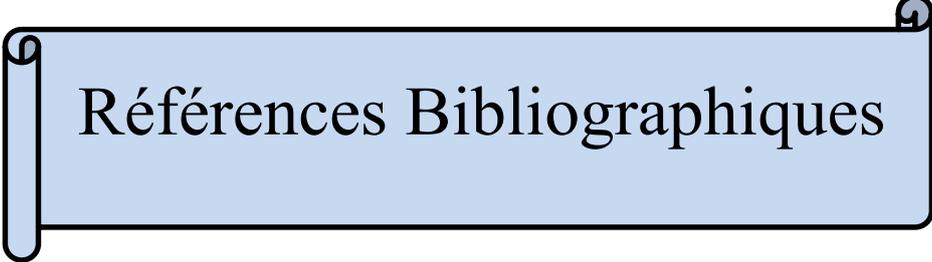
X-ray diffraction has confirmed the incorporation of the ZnS NCs in the Polystyrene matrix prepared using spin-coating method. The optical measurements indicate an edge shifted towards high energies compared to that of bulk ZnS crystal. This is due to quantum confinement induced by the nanosize of ZnS crystallites. The study of photoluminescence at room temperature showed many luminescence bands located in the visible and near ultraviolet with dominated radiative recombination mechanisms of defects and surface states of ZnS NCs embedded in Polystyrene matrix. The investigation of nonlinear optical properties of such varieties of NCs makes them possible to develop optoelectronics devices.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been supported by the Crystallography Laboratory of the Mentouri University of Constantine (Algeria).

REFERENCES

- [1] T.S. Kang, D. Kim and K.J. Kim, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998), 1982.
- [2] L. Brus, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process* 53, 465 (1991).
- [3] C. Nadrian, Seeman and A.M Belcher, *PNAS*, 99, 6451 (2002).
- [4] A. Kathalingam, T. Mahalingam, C. Sanjeeviraja, *Materials Chemistry and Physics* 106 (2007) 215-221.
- [5] K. Dutta, S. Manna, S.K. De, *Synthetic Metals* 159 (2009) 315-319.
- [6] S. Nakamura *et al.*(Eds.) *High Brightness Light Emitting Diodes*, Academic Press, New York, 48, 391 (1997).
- [7] M. Yano *et al.*, *Diamond and Related Materials*, 9, 512 (2000).
- [8] Y. Wang, X. Yao, M. Wang, F. Kong, J. He, *Journal of Crystal Growth*, 268, 580 (2004).
- [9] O. Halimi *et al.*, *Materials Science and Engineering C* 23 (2003) 1111-1114.
- [10] B. Boudine *et al.*, *Optical Materials*, 25, 4, 377, (2004).
- [11] S. Gorer, G. Hodes, Y. Sorek, R. Reisfeld, *Materials Letters*, 31, 209, (1997).
- [12] L. Fan *et al.*, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 12948.
- [13] C. Kittel (Ed.), *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York, 1986 (Chapter 8).
- [14] A. Othmani *et al.*, *J. Cryst. Growth* 144 (1994) 141.
- [15] Y. Kayanuma, *Phys. Rev B* 38 (1988), 9797-9805.
- [16] R. Maity, U.N. Maiti, M.K. Mitra, K.K. Chattopadhyay, *Physica E* 33 (2006).
- [17] X. Zhang, Y. Zhang, Y. Song, Z. Wang, D. Yu, *Physica E* 28 (2005).
- [18] S. Oda, H.J. Kukimoto, *Lumin.* 1979, 18/19, 829
- [19] N. Karar, *Solid State Communications* 142 (2007).
- [20] S. Saravana Kumar *et al.*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 251 (2006).
- [21] Y. Chang, M. Wang, X. Chen, S. Ni, W. Qiang, *Solid State Communications* 142 (2007).



Références Bibliographiques

Références :

- [1] L. Houf, thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2011.
- [2] A. ILLAIK, thèse de doctorat, Université de BLAISE PASCAL, 2008.
- [3] H. Vogelsang, O. Husberg, U. Khöler, W. Von der Osten, *Phy. Rev. B*. Vol.61. 1847-1852. 2000.
- [4] P. G. Baranov, N. G. Romanov, V. A. Khramtsov, V. S. Vikhnin, *J. Phys. Condens. Matter*. Vol.13. 2651-2669. 2001.
- [5] O. Halimi, B. Boudine, M. Sebais, A. Challouche, R. Mouras, A. Boudrioua. *J. Materials Science and Engineering C*. Vol.23. 1111-1114. 2003.
- [6] B. Boudine, M. Sebais, O. Halimi, H. Alliouche, A. Boudrioua, R. Mouras. *J. Catalysis Today* . Vol.89. 293-296. 2004.
- [7] L. Bouhdjer, S.Addala, A.B.Chala, O.Halimi, B.Boudine, M.Sebais . *Journal of Semiconductors*. Vol. 34. 04301-04304. 2013.
- [8] A. Bensouici, J. L. Plaza, E. Diéguez, O. Halimi, B. Boudine, S. Addala, L. Guerbous, M. Sebais, *J. of Luminescence*. Vol.129. 948-951. 2009.
- [9] A.J. Cox, J. G. Louderback, L.A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett*, Vol.71. 923.1993.
- [10] B. V. Reddy, S.N.Khana, I. B. Dunlap, *Phys. Rev. Let*. Vol.70. 3323.1993.
- [11] L. E. Brus, R. W. Siegel, *J. Mater, Res*. Vol 4(3). 704. 1989.
- [12] A. P. Alivisatos, *MRS Bulletin*. 23-35. 1995.
- [13] J. Karch, R. Birringer, H. Gleiter, *Nature*. Vol 330. 556. 1987.
- [14] G. LeCaer, P. Delcroix, M. O. Kientz, B. Malaman, *Mech.All. and Nanocryst .Mat*. Vol 179. 469. 1995.
- [15] Z.L.wang, *Adv.Mater*. Vol 10. 13.1998.
- [16] G.Schmidt, L.F. Chi, *Adv. Mater*. Vol. 10. 515.1998.
- [17] M. Comet, B. Siegert, V. Pichot, P. Gibot, D .Spitzer, *Nanotechnology*. Vol 19. 2008
- [18] T. E. Bell, *National Nanotechnology Initiative, US*, 2009.
- [19] J-L. Lacout, *ORDIMIP*, (tiré de Schmidt 2001). Mars 2008.
- [20] D. Vollath, *Nanoparticles- Nanocomposites- Nanomaterials An introduction for Beginners*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany, 2013.
- [21] Z. Guo, L. Tan, *Fundamentals and applications of nanomaterials*, Artech house 685 Cantonsteet Norwood. MA 02062. 2009.
- [22] A.Eldestein R. C.Cammarata, *Institut of physics* , London, eds . 1998.
- [23] A. Henglein, B. Bunsen, *Chem. Phys*. Vol 99. 903.1995.
- [24] A. P. Alivisatos, *Phys. Chem*. Vol100. 13226. 1996.
- [25] U. Banin, J.C.Lee, A. A.Guzelian, A.V.Kadavanich, A.P. Alivisatos, *Superlattices Microstructures*. Vol 22. 559.1997.

- [26] A. P. Alivisatos, *Endeavour*. Vol 21. 56.1997.
- [27] M. Niederberger, *Colloids Gold*. Vol 22.11. 2006.
- [28] C. Gautier, Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel. 2008.
- [29] G. LEDOUX, Nanocristaux luminescents, Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents - UMR 5620. 2007.
- [30] P. Scherrer, *Göttinger Nachr. Math. Phys.* Vol 98. 100. 1918.
- [31] S.Schlabach, D.V. Szabó, D. Vollath, P.de la Presa, M. Forker, *J. Appl. Phys.* Vol 100. 024305. 2006.
- [32] K. Suzuki, K. Kijima, *J. Alloys Compd.* Vol 419. 234–242. 2006.
- [33] J. Du, Z. Liu, W. Wu, Z. Li, B.Han, Y. Huang, *Mater. Res. Bull.* Vol 40. 928–935. 2005.
- [34] T. H. Tran, V. T. Nguyen, *International Scholarly Research Notices*, 8565926-14. 2014
- [35]. S. C. Ray, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* Vol 68. 307-312. 2001.
- [36]. H. Lin, C. Wang, H. C. Shih, J. Chen, and C. Hsieh, *J. Appl. Phys.* Vol 95. 5889.2004.
- [37] Arregui FJ. *Sensors Based on Nanostructured Materials*. Berlin: Springer US. 2008.
- [38] G. Turky, M. Soliman Selim and G.A. El-Shobaky, *Solid State Ionics*. 140. 395-403 2001.
- [39] J. Medina-Valtierra, J. Ramirez-Orbiz, V.M. Arroyo-Rojas, P. Bosch and J. A. de los Reyes, *Thin Solid Films*. Vol 405. 23-28. 2002.
- [40]. H. M. Kothari, E. A. Kulp, S. Boonsalee, M. P. Nikiforov, E. W. Bohannan, P. Poizot, S. Nakanishi and J. A. Switzer, *Chem. Mater.* Vol 16. 4232-4244. 2004.
- [41] Berger LI. *Semiconductor materials*. Boca Raton, Fla.(u.a.): CRC Press. 1997.
- [42] Ghijsen J, Tjeng LH, Vanelp J, Eskes H, Westerink J, Sawatzky GA, *Phys Rev B*. Vol 38. 11322-30.1988.
- [43] D. P.Singh, O.N. Srivastava, *Nanosci Nanotechno* .Vol 9. 5345-50. 2009.
- [44] O. Madelung *Semiconductors : data handbook*. Berlin ; New York: Springer. 2004.
- [45] K. Baek , H. L. Tuller, *Solid State Ionics*. Vol 75. 179-186 .1995.
- [46] K. Nakaoka and K. Ogura, *J. Electrochem. Soc.* Vol 149. C79-C585. 2002.
- [47] K. Santra, C. K. Sarkar, M. K. Mukherjee, and B. Ghosh, *Thin Solid Films*. Vol 213. 226-229.1992.
- [48]. A. Y. Oral, E. Mensur, M. H. Aslan, and E. Basaran, *Mater. Chem. Phys.*Vol 83. 140-144. 2004.
- [49] Y. S. Chaudhary, A. Agrawal, R. Shrivastav, V. R. Satsangi, and S. Dass, *Inter. J. Hydrogen Energy*. Vol 28. 131-134. 2004.
- [50] A. L. NESTOUR, Thèse de doctorat, Université BORDEAUX 1. 2006.

- [51] F. HASSANI, Thèse de doctorat ; Université de Toulouse. 2009.
- [52] F. Auzel, Techniques de l'ingénieur, Vol. e. 1-18.1980.
- [53] R., Macfarlane, Journal of luminescence. Vol.100.1-20.2004.
- [54] L. Pidol, thèse de doctorat, Université de Pierre et Marie Curie- Paris VI. 2004.
- [55] Z. Wang, Y. Wang, Y. Li, B. Liu, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 509(2). 343-346. 2011.
- [56] Y.C. Kang, H. Kim, E.J. Lee, D. Y. Park, H. Dong. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 347. 266-270. 2002.
- [57] N. Liao, L.Y. Shi, H.J. Jia, X.J. Yu, D.L. Jin, L.C. Wang, Inorganic Materials. Vol. 46(12). 1325-1329. 2010.
- [58] R. J Mears, L. Reekie, M. Jauncy, D.N. Payne, Electron. Lett. Vol. 26. 1026.1987.
- [59] T.W. Moosberg, Optics Letters. Vol. 7. 77-79.1982.
- [60] B. Bertaina, S. Gambarelli, A. Tkachuk, I.N. Kurkin, B. Malkin, A. Stepanov and B. Barbara, Nature nanotechnology. Vol. 2(1). 39-42. 2007.
- [61] N. Ohlsson, R.K. Föhlman, J. Optics Communications. Vol. 201. 71-77. 2002.
- [62] R. Bazzi, thèse de doctorat, Université de CLAUDE BERNARD - LYON1. 2004.
- [63] A. Freeman, R. Watson, Physical Review. Vol. 127(6). 2058-2075. 1962.
- [64] T. Gougousi, M. Jason Kelly, David B. Terry, and Gregory N. Parsons, JAppl. Phys., Vol. 93(3). 2003.
- [65] J. H. Wesenberg, thèse de doctorat, Université de Aarhus, Denmark. 2004.
- [66] L. Petit, A. Svane, Z. Szotek, W. M. Temmerman, Topics Appl. Physics. Vol. 106. 331-343. 2007.
- [67] P. Villars and L. D. Calvert, Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, 2. ed., (ASM International, Ohio. 1991).
- [68] B. Boudine, thèse de doctorat, université de Constantine. 2004.
- [69] Simao P. Pinho and Eugénia A. Macedo, J. Chem. Eng. Vol. 50. 29-32. 2005.
- [70] E. Matijevic. Annu. Rev. Mater. Sci. Vol. 15. 483. 1985.
- [71] E. Matijevic, Langmuir. Vol. 2. 12. 1986.
- [72] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, M. Hanbücken, Nucleation and growth of thin films, Reports on Progress in Physics. 47399. 1984.
- [73] K. Sato, B. Bian, Y. Hirotsu, J. Applied Physics. 918516. 2002.
- [74] K. Sato, Y. Hirotsu. J. Applied Physics. 936291. 2003.
- [75] J.W. Mellor, A. Longmans, C.O. Green, London Vol. III. 1923
- [76] G. Schmid, state Chemical Reviews. 921709. 1992.

- [77] N. Toshima, T. Yonezawa, *New Journal of Chemistry*. 111179. 1998.
- [78] N. Chevalier, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I. 2005.
- [79] V. Monnier, Thèse de Doctorat de l'Université, Joseph Fourier - Grenoble I. 2006.
- [80] D. Carlach, Y. Hemery. *Etude Prospective Sur Les Nanomatériaux. Pour le compte du MINEFI / DIGITIP / SIMAP. Paris. 2004*
- [81] F.M. Herrmann, G. Müller, *J. Crystal Growth* 156, p. 350,1995.
- [82] L. Sylla, thèse de doctorat, institut national polytechnique de Grenoble. 2008.
- [83] <http://www.geminterest.com/synthese.php>
- [84] M. Chavoutier, thèse de doctorat, université de BORDEAUX I. 2010.
- [85] A. BENSALAH, Thèse doctorat, UNIVERSITE CLAUDE BERNARD –LYON. 2002.
- [86] S. S. Son, K.W. Yi, *Crystal Growth*. Vol. 275. e249-e257. 2005.
- [87] C. KITTEL, *Introduction à la physique de l'état solide*. Bordas, Paris.1971.
- [88] V.FAVRE-NICOLIN, Thèse doctorat, Université Grenoble I. 1999.
- [89] D. Frohlich, H. M. Reimann, *Solid State Commun.* 94189.1995.
- [90] M. CAZAYOUS, thèse de doctorat ; Université Paul Sabatier, Toulouse (sciences). 2002.
- [91] M. Abulkhadar, B. Tomas. *Nanostructured Materials*, Vol.5(3).289-298. India. 1995.
- [92] Dar M A, Ahsanulhaq Q, Kim Y S, Sohn J M, Kim W B and Shin H S, *Appl. Surf. Sci.* 255 6279. 2009.
- [93] H. Hagemam, H. Bill', W. Sadowski, E. Walker and M. François, *Solid State Communications*, Vol. 73(6). 447-451. 1990.
- [94] S. K. Maji, N. Mukherjee, A. Mondal, B. Adhikary, B. Karmakar, *Journal of Solid State Chemistry* 183,1900–1904,2010.
- [95] J. F. Xu, W. Ji, Z. X. Shen et al. *J. of Raman Spectroscopy*. Vol.30(5). 413–415. 1999.
- [96] M. Rashad, M. Rüsing, G. Berth, K. Lischka, and A. Pawlis, *Journal of Nanomaterials*, Article ID 714853.2013.
- [97] M. Chandrasekhar, D.V. Sunitha, N. Dhananjaya, H. Nagabhushana, S.C. Sharma, B.M. Nagabhushana Shivakumara, R.P.S. Chakradhar, *Materials Research Bulletin*. Vol.47. 2085–2094. 2012.
- [98] J.B. Gruber, R.D. Chirico, F. Edgar, Jr. Westrum, *J. Chem. Phys.* 76(9). 1982.
- [99] N. Dilawar, S. Mehrotra, D. Varandani, B.V. Kumaraswamy, S.K. Haldar, A.K. Bandyopadhyay, *Materials character*. Vol. 59. 462–467.2008.
- [100] T. Haure, thèse de doctorat, Université de LIMOGES. 2003.

- [101] M. Abdul Momin, R. Pervin, M. Jalal Uddin, G.M. Arifuzzaman Khan, Momtazul Islam, J. Bangladesh Electron. Vol.10 (1-2). 57-63. 2010.
- [102] G.A. S Josephine, A. Sivasamy, *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol.150. 288–229. 2014.
- [103] A.Happy, I.YTok, L.T.Su, F. Y. C. Boey, S. H. Ng, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. Vol.7. 1–9. 2007.
- [104] N. K. Chandar, R. Jayavel *Physica E*. Vol. 44. 1315–1319. 2012.
- [105] H. Fares, thèse de doctorat, Université de Cergy –Pontoise. 2009.
- [106] S. Addala, L. Bouhdjer, A. Chala, A. Bouhdjar, O. Halimi, B. Boudine, M. Sebais, *Chin. Phys. B*. Vol. 22(9) . 098103. 2013.
- [107] A. Othmani, J. C. Plent, E. Berstien, C. Bovier, J. Dumas, P. Riblet P. Gilliot, R. Levy, J. B. Grun ; *J. of Crystal growth*. Vol.144. 14.1994.
- [108] L. Arab, thèse de doctorat, Université de Constantine. 2012.
- [109] K. Santra, C K. Sarka, M K. Mukherjee, B. Cosh, *Thin Solid Films* .Vol.213. 226. 1992.
- [110] J. Zhu, H. Chen, H. Liu, X. Yang, L. Lu, X. Wang, *Materials Science and Engineering A*. Vol. 384. 172–176. 2004.
- [111] M.F. Al-Kuhaili, S.M.A. Durrani, *Journal of Alloys and Compounds*. Vol 591.234–239. 2014.
- [112] M. Chandrasekhar, D.V. Sunitha, N. Dhananjaya, H. Nagabhushana, S.C. Sharma, *Jof Luminescence* Vol.132. 1798–1806. 2012.
- [113] G.D. Gilliland, *Reports, Elsevier Science S.A.* 1997.
- [114] C. Hu, H. Liu, W. Dong, Y. Zhang, G. Bao, C. Lao, Z.L.Wang, *Adv. Mater.* Vol.19. 470–474. 2007 .
- [115] Y. Zhang, K. Han, T. Cheng, Z. Fang, *Inorg. Chem.* Vol.46. 4713–4717.2007.
- [116] Y. Pei, X.F. Chen, R.H. Mao, G.H. Ren, *J. Cryst. Growth*. Vol.279.390–393. 2005.

Abstract

Elaboration and characterization of composite materials based on nanoparticles of the semiconductor CuO and the rare earth oxide Dy₂O₃ dispersed in the dielectric matrix of KBr, KCl and NaCl

In this work copper oxide (CuO) and dysprosium oxide (Dy₂O₃) nanocrystals doped KBr, KCl and NaCl single crystals have been grown by Czochralski (Cz) method. The effects of doping on the structural and optical properties of the host matrices have been studied.

The structural studies of samples were performed by XRD, μ -Raman, IR spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray analysis (EDX). The treatment of XRD spectrum confirms the existence of crystallites of dopants (Sb₂O₃ and Y₂O₃) in the nanometer regime; Studies by μ -Raman and IR confirmed the presence of chemical bonds Dy—O and Cu—O in the different matrices.

The morphological study using the scanning electron microscope (SEM) shows that the micron grains scattered on the surface. The microscopic size of these aggregates is due to the fact that the nanocrystals have a tendency to reduce its free energy (Gibbs energy) of surface. The energy dispersive X-ray analysis (EDX) spectrum indicates that the NaCl:CuO single crystal has a very high purity.

The optical absorption and photoluminescence shows that the optical gaps of the crystallites (CuO and Dy₂O₃) have been shifted to the high energy due to the quantum confinement effect of the charges.

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

Keywords: semiconductor (CuO), rare earth oxide (Dy₂O₃), Czochralski, XRD, IR, μ -Raman, Uvi-Vis.

في خاص

مخصري ودراسة ل مواد لركبة ذات أساس نون وخصري نوص فالنقل CuO أول كسريد Dy_2O_3 ل المشابة
داخل مص فوفات ل اعزلة NaCl و KCl , KBr

في هذا ل عمل مخصري أحاي ايتبلور NaCl و KCl , KBr مخراب لبلوري رات نون وخصري الأبعاد من الأوكسيري ن CuO و Dy_2O_3 . تمت
عمية إنماء أحاي ايتبلور KCl , KBr و NaCl لظاقيية و لخرابة وفق اليطي قة شو وخراب ل ك.

تأهب لخرابة ل مواد الأم KCl , KBr و NaCl لوصول على لركبات $\text{NaCl}:\text{CuO}$, $\text{KBr}:\text{Dy}_2\text{O}_3$, $\text{KBr}:\text{KCl}:\text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{KCl}:\text{CuO}$
و $\text{NaCl}:\text{Dy}_2\text{O}_3$ عن طريقي ان عراج أشعة X كما ان هذه لواسية نون ان بلليرات ل مواد لخرابة ذات حجم نون وخصري، ظهور
لطور أحدي لبلليرات Dy_2O_3 ، عادة هذا لطور غير سمق رتحت لشروط الختي ياية من درجة لحرارة لفض غط لوجوي لكن
تلي ل من حريرة ان عراج أشعة X تظهرب أن هذا لطور مقرر وهذا يؤكد ان بلليرات Dy_2O_3 له حجم نون وخصري، تمبلتي لستواج
لرابطتي ل ك لبلليري ن Cu-O , Dy-O من خلال لواسة أطيا فري مان و أطيا ف لحتحت لحرارة.

تخلت لصور لحصل لعي لواسية لمج در ل لكتوني ل لمسخي نون تتوزع بييات ل مواد لخرابة ش كل عشوائتي على سطح
ل مواد لوصت لخرابة ذات حجمي كرومتر هذ لبلليري بات عارة عن تجمعات للعي د من بلليرات نون وخصري هذ لخريرة لعت ل عارة لى
لتاكتل من أجل لرقاص ل طاقة لحرارة لسطوح. كمليني تدراسة أشعة لالمش تة (EDX) اللعيني ات محل لدراسة ذاتنق اوة
غاية.

تمت دراسة لخصائص لوهئية للركبات (CuO , Dy_2O_3) لواسة دراسة لخصية لخصائص هال لخص و من لمج اللطي في لمري و
لوهقن لفسجي وكذا دراسة طيف لخريرة لوهئية (Photoluminescence) و لخصت هذه لدراسة لى أنعتبة لخصائص
و لصدار لخص و ل هذه لظي بات لخريرة لى الأطوال لوهئية ل لخصية لخريرة مع بلليرات نفس ل مواد لخرابة ذات الأبعاد
الختي ياية، و هذ لخريرة عن ان لخص ح المثل لخريرة و هذ لدراسة لخريرة عن لبلليرات نون وخصري لبلليرات لخرابة.

لللغات لخصتي لبلليري رات نون لخريرة، لوصف ل نقل CuO (وأكسريد) Dy_2O_3 طريقي قة شو وخراب ل ك و عراج أشعة X لخصائص
لوهئية، طي وفسري مان و الأشعة لحتحت لحرارة. لمج در اللختوني ل لمسخ MEB.

Résumé

Elaboration et caractérisation de matériaux composites à base des nanoparticules du semi-conducteur CuO et de l'oxyde de terre rare Dy₂O₃ dispersées dans les matrices diélectriques KBr, KCl et NaCl

Au cours de ce travail des monocristaux KBr, KCl et NaCl purs et dopés par les nanocristaux de CuO et de Dy₂O₃ ont été élaborés à l'aide de la méthode de tirage de Czochralski. Une étude structurale et optique des nanocomposites élaborés a été réalisée par différentes techniques complémentaires pour mettre en évidence leurs propriétés structurales et optiques qui sont très affectées par l'interaction entre les matrices mères et les cristallites de dopage ainsi que par l'effet du confinement induit par la taille nanométrique des cristallites de dopage.

L'étude structurale des échantillons élaborés a été effectuée par DRX, μ -Raman, spectroscopie IR, microscope électronique à balayage (MEB) et l'analyse d'énergie dispersive des rayons X. Les spectres de DRX révèlent l'incorporation de CuO et Dy₂O₃, sous forme de nanocristaux, dans les trois matrices mères (NaCl, KCl, KBr) et montrent que ces matrices conservent leur caractère de monocristaux malgré le dopage.

Les études faites par μ -Raman et IR font ressortir la présence des liaisons chimique Dy—O et Cu—O dans les différentes matrices et confirment ainsi les résultats de la DRX.

L'étude morphologique utilisant le microscope électronique à balayage (MEB) montre que des grains micrométriques des dopants qui sont dispersés dans les matrices. La taille microscopique est due au fait que les nanocristaux (CuO et Dy₂O₃) ont tendance à s'agglomérer pour réduire l'énergie libre (énergie de Gibbs) de surface.

L'absorption optique et la photoluminescence montre que le seuil optique des cristallites (CuO et Dy₂O₃) tend vers les haute énergies à cause de l'effet de confinement quantique des porteurs de charges dans ces cristallites.

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

Mots clés : NaCl, KCl, KBr, semiconducteur (CuO), oxyde de terre rare (Dy₂O₃), Czochralski, DRX, FT-IR, μ -Raman, MEB-EDX, UV-Visible, photoluminescence.