

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

N<sup>o</sup> d'ordre: .....  
Série: .....

**MEMOIRE**  
Présenté pour obtenir le diplôme de magister en physique

**OPTION**  
Cristallographie

**THEME**

**ELABORATION ET CARACTERISATION DE MATRICES  
AMORPHES DOPEES PAR LE SEMI-CONDUCTEUR GaAs**

**Par : NASSIM TOUKA**

Soutenu le :     /     /2007

**Devant le jury :**

<b>Président :</b>	<b>M. SEBAIS</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. Mentouri - Constantine</b>
<b>Rapporteur :</b>	<b>B. BOUDINE</b>	<b>M. C</b>	<b>Univ. Mentouri - Constantine</b>
<b>Examineurs :</b>	<b>O. HALIMI</b>	<b>M. C</b>	<b>Univ. Mentouri - Constantine</b>
	<b>C. BOUDAREN</b>	<b>M. C</b>	<b>Univ. Mentouri – Constantine</b>

# ***Remerciements***

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Cristallographie, au sein de l'équipe « propriétés optiques des cristaux », département de Physique, Faculté des Sciences, Université Mentouri de Constantine.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur B. Boudine, Maître de Conférences à l'Université Mentouri de Constantine, le directeur de mon travail, pour m'avoir permis de mener à bien ce mémoire, et aussi pour sa disponibilité durant la période de ce travail.

Je remercie vivement le Professeur M. Sebais, pour sa présidence du jury de ce mémoire et pour les conseils qu'il m'a donnés.

Mes sincères remerciements sont adressés à Madame O. Halimi, Maître de Conférences à l'Université Mentouri de Constantine pour son jugement de mon travail et pour son aide pendant la réalisation du projet.

Merci à Monsieur C. Boudaren, Maître de Conférences à l'Université Mentouri de Constantine, pour sa participation au jury.

Par ailleurs je veux exprimer mes remerciements à tous les membres de l'équipe « propriétés optiques des cristaux » du laboratoire de cristallographie et particulièrement R. Boulkroune, qui m'ont apporté aide pendant toute la durée de réalisation de ce travail.

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

# *Dédicaces*

*A MA MERE, A MON PERE*

*A MES FRERES ET SŒURS*

*A MES AMIS*

## TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE 1 ETUDE THEORIQUE .....	3
1.1 Introduction .....	3
1.2 Semi-conducteurs III-V .....	3
1.2.1 Structure cristalline .....	4
1.2.2 Structure des bandes d'énergie.....	6
1.2.3 Propriétés optiques .....	8
1.2.3.1 Absorption .....	8
1.2.3.2 Indice de réfraction.....	10
1.2.3.3 Recombinaison des porteurs. Transitions radiatives.....	11
1.2.3.4 Bilan des phénomènes lors de l'excitation lumineuse d'un semi-conducteur .....	12
1.3 Nanocristaux semi-conducteurs .....	13
1.3.1 Confinement quantique dans les nanocristaux .....	13
1.3.2 Différents Régimes de Confinement .....	14
1.3.3 Propriétés Morphologiques et structurales des nanocristaux .....	18
1.3.4 Propriétés électroniques et électriques .....	21
1.3.5 Propriétés optiques .....	24
1.4 Méthodes d'élaboration des nanocristaux .....	25
1.4.1 Méthodes chimiques.....	26
1.4.1.1 Méthode sol-gel .....	26
1.4.1.2 Elaboration par implantation ionique.....	27
1.4.2 Méthodes mécaniques .....	27
1.4.2.1 Broyage mécanique par billes .....	27
1.4.2.2 Mécanosynthèse .....	28
1.4.3 Méthodes physiques .....	28
1.4.3.1 Méthode d'évaporation par étincelle électrique.....	28
1.4.3.2 Méthode d'évaporation par rayons solaires .....	29
1.5 Conclusion.....	30
CHAPITRE 2 ELABORATION DES ECHANTILLONS .....	31
2.1 Introduction .....	31
2.2 Les couches minces et les méthodes de dépôt.....	31

2.2.1	Définition .....	31
2.2.2	Méthodes de dépôt .....	32
2.2.2.1	Centrifugation ou spin –coating : .....	32
2.2.2.2	Trempe-tirage ou dip coating .....	34
2.2.2.3	L'enduction laminaire .....	35
2.2.2.4	L'aérosol-gel .....	36
2.3	Les polymères .....	37
2.3.1	Définition .....	37
2.3.2	Synthèse .....	37
2.3.3	Structure des polymères .....	38
2.3.3.1	Polymères linéaires .....	38
2.3.3.2	Polymères non linéaires .....	39
2.3.4	Les microstructures des polymères .....	41
2.3.4.1	Les polymères amorphes .....	41
2.3.4.2	Les polymères semi-cristallins .....	41
2.4	Elaboration des échantillons étudiés .....	42
2.4.1	Préparation de la matrice .....	42
2.4.1.1	Dissolution du polymère .....	43
2.4.1.2	Choix des substrats .....	44
2.4.1.3	Nettoyage des substrats .....	45
2.4.2	Compatibilité avec la technique de spin coating .....	45
2.4.3	Elaboration des couches minces pures .....	46
2.4.4	Elaboration de couches minces dopées par les nanocristaux d'arséniure de gallium (GaAs) .....	47
2.4.4.1	Les nanocristaux d'arséniure de gallium GaAs .....	47
2.4.4.2	Synthèse colloïdale des nanocristaux de GaAs .....	48
2.4.4.3	Dopage de la matrice .....	49
2.4.4.4	Elaboration des couches minces dopées .....	49
2.5	Conclusion .....	50
CHAPITRE 3 CARACTERISATION STRUCTURALE .....		51
3.1	Introduction .....	51
3.2	Diffraction des rayons X .....	51
3.2.1	Principe .....	51

3.2.2	Diffraction des rayons X sur la poudre nanocristalline de GaAs utilisée pour le dopage .....	53
3.2.3	Diffraction des rayons X sur les films de matrices pures de polystyrène.....	56
3.2.4	Diffraction des rayons X sur les films de polystyrène dopé par des cristallites de GaAs .....	56
3.3	Effet du vieillissement de la solution polystyrène nanocristaux de GaAs sur les diagramme de diffraction des rayons X des films dopés.....	59
3.4	Spectroscopies Raman.....	60
3.4.1	Principe.....	60
3.4.2	Caractérisation par spectroscopie Raman d'un film de polystyrène pur.....	63
3.4.3	Caractérisation d'un film de polystyrène dopé par les nanocristaux de GaAs.....	63
3.5	Conclusion.....	64
CHAPITRE 4 CARACTERISATION OPTIQUE.....		66
4.1	Introduction .....	66
4.2	Absorption optique.....	66
4.2.1	Principe.....	66
4.2.2	Caractérisation par absorption optique des échantillons élaborés.....	68
4.2.2.1	Spectre d'absorption optique d'une couche de polystyrène pur .....	68
4.2.2.2	Spectre d'absorption optique d'une couche mince de polystyrène dopé par des cristallites de GaAs .....	69
4.3	Effet du vieillissement de la solution polystyrène / GaAs sur la valeur du gap et la taille des cristallites.....	72
4.4	Photoluminescence.....	74
4.4.1	Principe.....	75
4.4.2	Caractérisation par photoluminescence des échantillons élaborés.....	77
4.4.3	Effet du vieillissement du film composite Polystyrène / GaAs sur la photoluminescence.....	78
4.5	Conclusion.....	82
CONCLUSION GENERALE.....		84
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....		85

Au cours des vingt dernières années, les chercheurs ont appris à structurer la matière à l'échelle du nanomètre, en particulier pour les besoins de la microélectronique. Rappelons qu'un nanomètre, c'est un milliardième de mètre, c'est à dire cinquante mille fois plus petit que le diamètre d'un cheveu. On parle donc ici d'une échelle extrêmement petite, de l'ordre de quelques distances inter-atomiques au sein des molécules ou des corps solides. A l'échelle du nanomètre, les propriétés physiques sont très différentes de celles qui sont observables dans notre monde macroscopique et sont gouvernées, pour l'essentiel, par la mécanique quantique. Il a été montré qu'il est particulièrement intéressant de fabriquer des objets de taille nanométrique à partir de matériaux semi-conducteurs. Ces nanostructures semi-conductrices nous ouvrent des perspectives d'application originales et importantes, grâce à leurs propriétés très particulières dues au confinement quantique et aux effets de surface.

Nous utilisons tous au quotidien des composants nanométriques, souvent sans le savoir. A titre d'exemple, lorsque nous écoutons notre lecteur de disque compact, nous mettons en œuvre un laser semi-conducteur à puits quantique pour lire l'information stockée sur le disque. Le cœur de ce composant est constitué par un empilement de couches semi-conductrices, qui comporte notamment une couche très fine, le puits quantique, dont l'épaisseur est de l'ordre de 10 nanomètres. Ce composant a été développé il y a une vingtaine d'années et a aujourd'hui de très nombreuses applications.

Les semi-conducteurs constituent une famille de matériaux particulièrement commodes pour fabriquer des nanocristaux et exploiter leurs propriétés originales, l'incorporation de ces nanocristaux dans des matrices à large bande interdite telles que : les verres [13-15] et le polystyrène [16-23] qui ont permis de disposer de matériaux dont il était possible de contrôler l'absorption par la concentration et la taille des cristallites introduites. Dans ces nanocristallites, les quasi-particules telles les paires électron-trou, les excitons et les biexcitons se trouvent confinées dans les trois dimensions et paraissent devoir être le siège de non-linéarités géantes.

Le travail présenté dans ce mémoire a un caractère expérimental. Il consiste en l'élaboration de nanocristaux du semi-conducteur GaAs dispersés dans des films minces de polystyrène. Les matériaux ainsi obtenus sont soumis à une caractérisation structurale et optique pour mettre en évidence l'effet de la taille des cristallites et l'effet de l'influence de l'interaction matrice hôte - nanocristallites sur les propriétés optiques des échantillons élaborés.

Les principaux résultats que nous avons obtenus sont présentés dans ce mémoire dans quatre chapitres.

Le premier chapitre regroupe les résultats d'une recherche bibliographique sur les semi-conducteurs et un rappel sur les nanocristaux semi-conducteurs. Ensuite, on rapporte différentes méthodes d'élaboration des nanocristallites.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons quelques méthodes d'élaboration des couches minces, puis nous présenterons la préparation de nos échantillons : le choix de la matrice hôte, le broyage du dopant et la technique de centrifugation (spin coating) utilisée.

Les résultats des caractérisations structurales par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman des échantillons élaborés sont exposés dans le troisième chapitre.

La caractérisation par l'absorption optique et par la photoluminescence fait l'objet du quatrième chapitre.

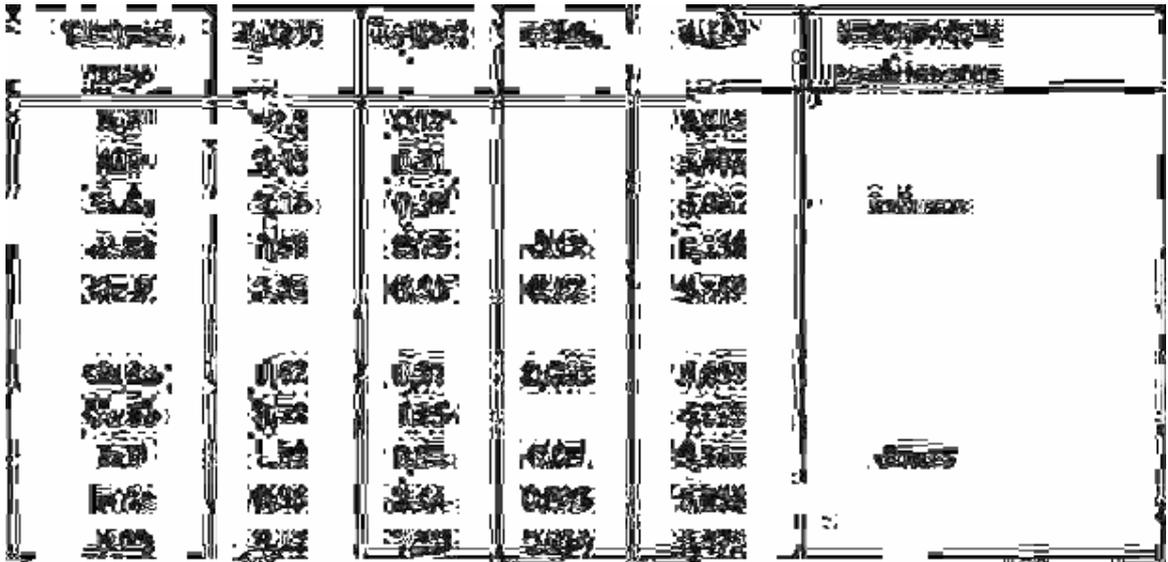
Le mémoire est terminé par une conclusion générale dans laquelle sont regroupés les principaux résultats obtenus.

## **1.1 Introduction**

L'intérêt technologique actuel se concentre sur les nanocristallites et les films minces à base de composés semi-conducteurs à gap direct élaborés par différentes méthodes de croissance, car l'ensemble des propriétés physico-chimiques des nanomatériaux sont généralement affectés par le confinement énergétique induit par la taille nanométrique des cristallites. Les nanocristaux des semi-conducteurs manifestent un changement important lorsque leurs tailles se rapprochent de celle des molécules en comparaison aux cristaux massifs [1,2]. On présente dans ce chapitre un rappel sur les nanocristaux semi-conducteurs III-V. Ainsi que les différentes méthodes d'élaboration des nanocristallites.

## **1.2 Semi-conducteurs III-V**

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des corps composés formés à partir d'un élément de la 3<sup>ème</sup> colonne et d'un élément de la 5<sup>ème</sup> colonne de la classification périodique. Parmi tous les composés binaires possibles, tous n'ont pas le même intérêt potentiel. L'étude de leurs propriétés, et en particulier de la structure de bandes, montre que les éléments les plus légers donnent des composés à large bande interdite, dont les propriétés se rapprochent de celles des isolants, et à structure de bande indirecte. Les composés incluant du bore, de l'aluminium, ou de l'azote, et le phosphure de gallium GaP entrent dans cette catégorie; ils ont en général peu d'intérêt pour l'électronique rapide [3], qui demande des semi-conducteurs à forte mobilité de porteurs, ou pour l'optoélectronique où une structure de bande directe est nécessaire pour que les transitions opaques soient efficaces [4]. A l'autre extrémité, les éléments lourds comme le thallium ou le bismuth donnent des composés à caractère métallique. On considérera donc essentiellement les composés à base de gallium (GaAs, GaSb, GaN), ou d'indium (InP, InAs, InSb), dont les propriétés sont les plus intéressantes. Le tableau 1-1 résume quelques paramètres pour les différents composés III-V.



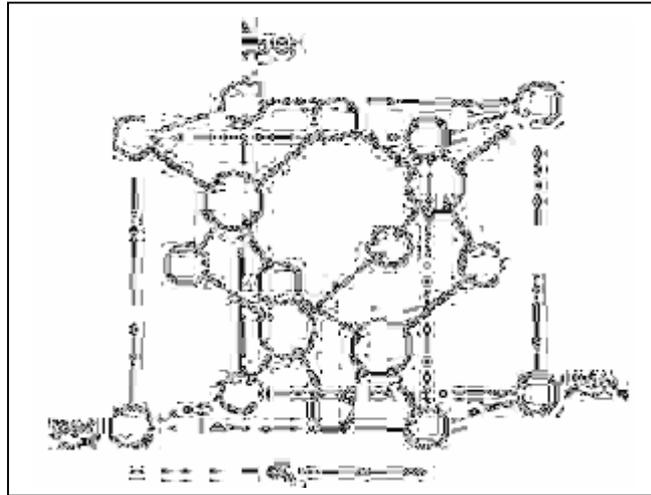
**Tableau 1-1** : Paramètres caractéristiques pour les principaux composés III-V.

$E_g$  : Energie de bande interdite;  $\lambda_g$  : longueur d'onde du seuil d'absorption ;

$m^*$  : masse effective des électrons;  $a_0$  : paramètre de maille du cristal.

### 1.2.1 Structure cristalline

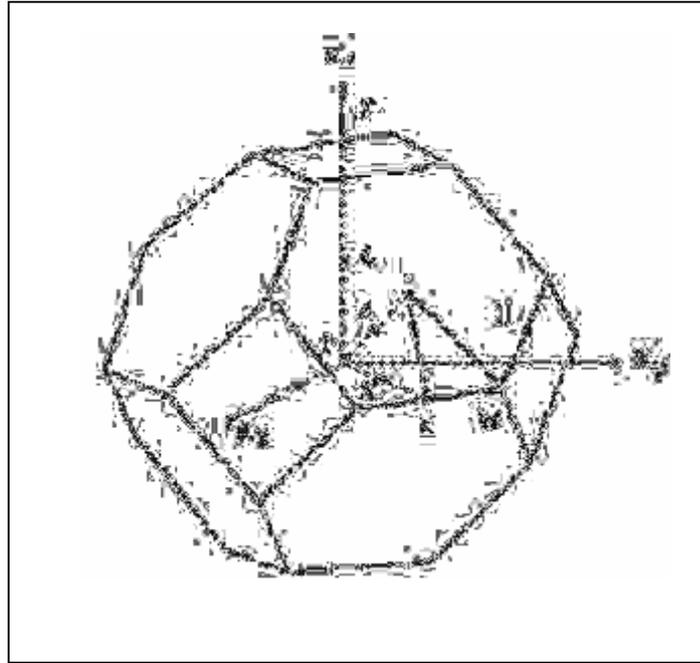
Les semi-conducteurs III-V formés à partir de Al, Ga, ou In d'une part, P, As, ou Sb d'autre part ont tous une structure de type zinc-blende [5]. Leur réseau cristallin est formé par deux sous-réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés, l'un étant constitué des atomes de l'élément III, l'autre des atomes de l'élément V (fig. 1-1). Ces deux sous-réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale du cube, d'une quantité  $(a_0/4, a_0/4, a_0/4)$ ,  $a_0$  étant le paramètre cristallin. Chaque atome se trouve donc au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par un atome de l'autre espèce. La maille élémentaire, à partir de laquelle on peut reconstituer le cristal entier par un ensemble de translations, est formée par un atome de chaque type.



**Figure 1-1** : Réseau cristallin de la structure zinc-blende.

A partir du réseau cristallin, on définit le réseau réciproque, qui est le système de coordonnées [énergie - vecteur d'onde] dans lequel on représente les variations des fréquences de vibrations du réseau cristallin ou de l'énergie des états électroniques en fonction du vecteur d'onde  $\vec{k}$  caractérisant la propagation de l'onde considérée (de nature vibrationnelle ou électronique) [6].

Le réseau réciproque associé à la structure de type zinc-blende est cubique centré. Sa maille élémentaire, qui correspond à la première zone de Brillouin est représentée sur la figure 1-2 [7]. Elle présente un centre de symétrie  $\Gamma$  à l'origine ( $\vec{k}=0$ ), et un certain nombre d'axes de symétrie : il existe trois axes équivalents  $\langle 100 \rangle$  coupant le bord de la zone de Brillouin aux points X, et quatre axes équivalents  $\langle 111 \rangle$ , avec les points correspondants L.



**Figure 1-2** : Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrées

### 1.2.2 Structure des bandes d'énergie

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde. On les représente donc dans l'espace réciproque, et, pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin décrites ci-dessus. Elles se décomposent en bandes de valence et bandes de conduction (Fig. 1-3). Ce sont la bande de valence la plus haute, la bande de conduction la plus basse, et la bande interdite qui les sépare qui déterminent principalement les propriétés de transport du semi-conducteur, et ce sont celles-ci que nous considérerons par la suite.

L'allure générale des bandes est la même pour tous les composés III-V considérés [8], dont la structure de bande est directe, c'est à dire pour lesquels le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au centre de la zone de Brillouin, en  $k=0$ . Le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Il existe par ailleurs des minima secondaires en bordure de la zone de Brillouin : quatre vallées L équivalentes, et trois vallées de type X. Ces minima sont beaucoup plus plats, les électrons y ont une masse effective beaucoup plus grande, et donc une faible mobilité. Le tableau 1-2 donne les valeurs des masses effectives dans les

différentes vallées et les écarts en énergie entre le minimum principal et les minima secondaires L et X pour le semi-conducteur GaAs, à la température ambiante et à basse température. Notons que la largeur de bande interdite augmente lorsqu'on abaisse la température.

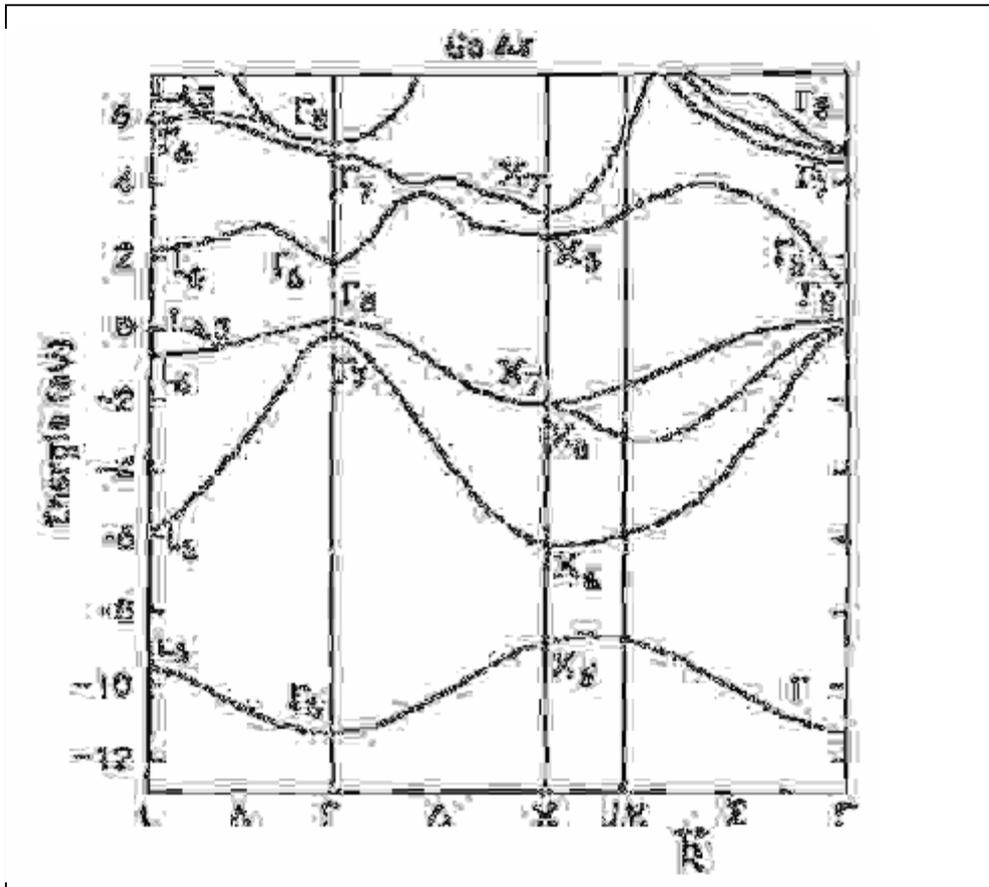


Figure 1-3 : Structure de bandes du GaAs

Tableau 1-2 : Paramètres de la bande de conduction dans GaAs.

### 1.2.3 Propriétés optiques

#### 1.2.3.1 Absorption

Lorsqu'un photon d'énergie  $h\nu$  supérieure à la largeur de bande interdite  $E_g$  est envoyé sur le semi-conducteur, il est absorbé en induisant la transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, c'est à dire en créant une paire électron-trou [9]. Le coefficient d'absorption  $\alpha$  est proportionnel à la densité d'électrons dans l'état initial  $n_1$ , et à la densité de places disponibles dans l'état final  $n_2$  :

$$\alpha = A \sum p_{12} \cdot n_1 \cdot n_2 \quad 1-1$$

ou  $p_{12}$  est la probabilité de transition.

La transition associe un état de la bande de valence à un état de la bande de conduction de même vecteur d'onde  $\vec{k}$ . En supposant que les bandes paraboliques, on a donc :

$$h\nu = \varepsilon_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_1^*} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad 1-2$$

Cette relation définit l'ensemble des états de vecteur d'onde  $\vec{k}$  qui interviennent sous l'excitation par un rayonnement de fréquence  $\nu$ , à partir seuil d'absorption donné par l'énergie  $\varepsilon_g$ .

Sous fort éclairage à une longueur d'onde  $\lambda$  donnée, les états du bas de la bande de conduction se remplissent, la probabilité de transition à cette fréquence chute, et le matériau devient transparent: c'est le phénomène de saturation d'absorption, qui s'accompagne d'une augmentation de la largeur de bande interdite apparente. Plus l'énergie des photons incidents est supérieure au gap, plus il faut une densité d'énergie lumineuse élevée pour observer ce phénomène [10].

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

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

La largeur de la bande interdite étant fonction de la température, le seuil d'absorption en dépend également (fig. 1-4) [11]. On voit par ailleurs apparaître à basse température un pic au voisinage du seuil, qui correspond à l'absorption excitonique (les excitons sont des paires électron-trou non encore dissociées, l'énergie de liaison entre les deux particules introduisant un niveau légèrement inférieur au bas de la bande de conduction [12]).

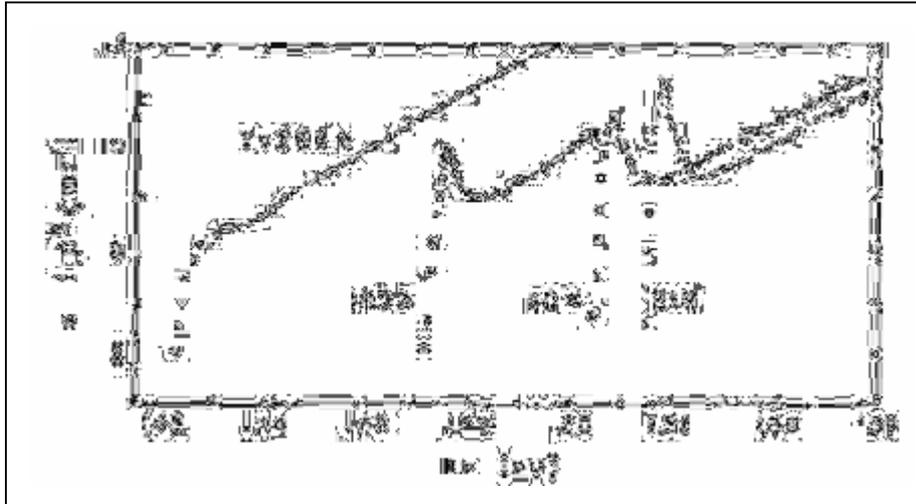


Figure 1-4 : Spectre d'absorption du GaAs pour différentes températures.

### 1.2.3.2 Indice de réfraction

Dans un semi-conducteur, le constant diélectrique s'écrit en fonction de la fréquence sous la forme :

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m^* (-\omega^2 - j\Gamma\omega)} \quad \text{avec} \quad \omega = 2\pi\nu \quad 1-3$$

où  $\Gamma$  caractérise l'absorption du milieu.  $\varepsilon$  est une grandeur complexe.

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

$$\bar{n} = n - j\chi \quad 1-4$$

où  $\chi$  est le coefficient d'extinction, relié au coefficient d'absorption  $\alpha$  par l'expression :

$$\alpha = \frac{4\pi\nu\chi}{c} \quad 1-5$$

Les parties réelles et imaginaires de l'indice de réfraction sont liées par les relations de Kramers-Kronig :

$$n(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \chi(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad 1-6$$

(P = partie principale).

### 1.2.3.3 Recombinaison des porteurs. Transitions radiatives

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

Le taux de recombinaison est proportionnel à la densité de porteurs dans l'état haut  $n_2$ , et à la densité de places libres dans l'état bas  $n_1$ :

$$R_{21} = P_{21} n_2 n_1 \quad 1-7$$

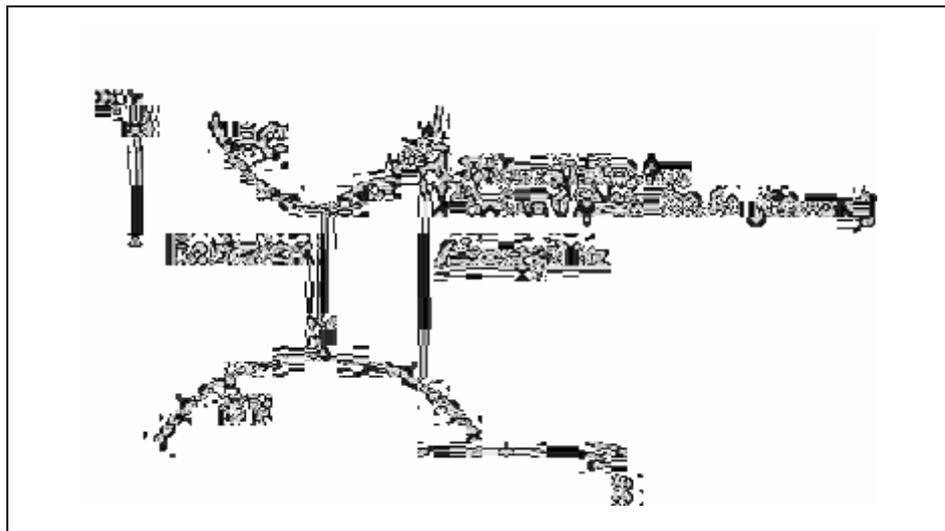
$P_{21}$  étant la probabilité de transition par porteur libre.

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

Les recombinaisons radiatives ne sont pas les seuls possibles. En effet, l'énergie libérée par la recombinaison peut être communiquée à un autre porteur, qui passe à un niveau plus excité dans la bande (effet Auger). Par ailleurs, les niveaux profonds existant dans la bande interdite peuvent jouer le rôle de centres de recombinaison : l'électron et le trou ayant des probabilités voisines de venir peupler ce niveau se recombinent alors par son intermédiaire (transition indirecte). Certains de ces niveaux peuvent accepter préférentiellement un électron ou un trou, jouant le rôle de pièges qui modifient la durée de vie effective des porteurs en fonction du coefficient d'émission du niveau.

### 1.2.3.4 Bilan des phénomènes lors de l'excitation lumineuse d'un semi-conducteur

Les différents processus mis en jeu sont résumés sur la figure 1-5. L'absorption optique de photons d'énergie  $h\nu$  crée une population d'électrons dans la bande de conduction, avec une énergie moyenne dans cette bande définie à partir de la relation (1-2). Les électrons se thermalisent très vite entre eux, et on peut donc définir une température électronique supérieure à celle du réseau cristallin : il s'agit d'électrons "chauds". Ces électrons relaxent vers le bas de la bande de conduction, en émettant des phonons optiques polaires, en des temps qui sont de l'ordre de quelques picosecondes. De la même façon, les trous relaxent vers le sommet de la bande de valence. Il y a ensuite recombinaison des électrons et des trous, par les processus décrits plus haut. Dans un matériau GaAs de bonne qualité, dans lequel les transitions radiatives sont prédominantes, le temps caractéristique de recombinaison est de l'ordre de quelques nanosecondes.



**Figure 1-5** : Transitions optiques entre la bande de valence et la bande de conduction.

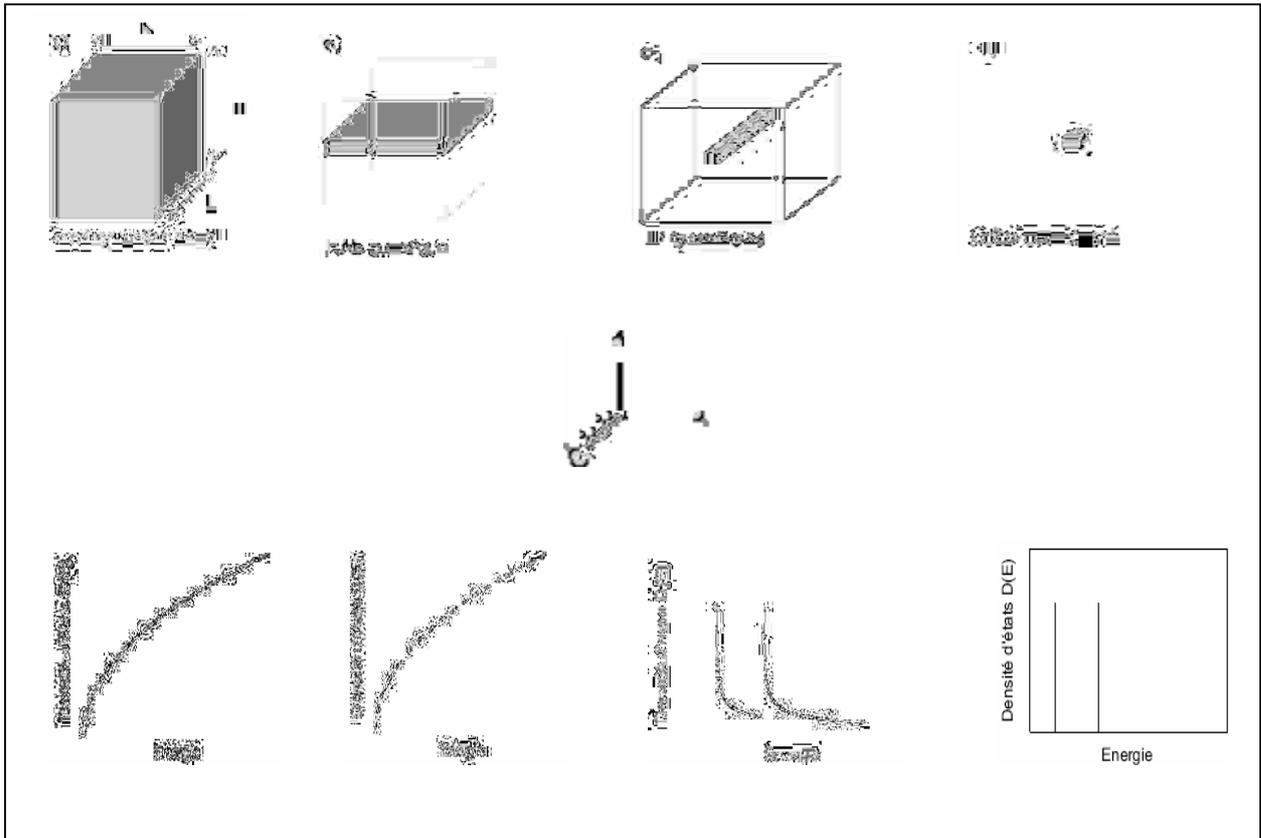
### **1.3 Nanocristaux semi-conducteurs**

Les nanocristaux semi-conducteurs sont des cristaux de taille nanométrique de matériaux semi-conducteurs simple (Si) ou composés de type II-VI (CdSe), III-V (GaAs) ou autres qui, sous éclairage ultraviolet, réémettent une lumière de fluorescence dont la « couleur » (longueur d'onde) dépend de la taille du nanocristal, une conséquence d'un phénomène appelé « confinement quantique » lié à leur petite taille [13], les effets quantiques deviennent importants et donnent lieu à des propriétés physiques particulières. Les physiciens s'intéressent à ces propriétés depuis les années 1980.

#### **1.3.1 Confinement quantique dans les nanocristaux**

La réduction de dimensionnalité dans un matériau produit une quantification de l'énergie des électrons. La fig. 1-6 représente les différents systèmes quantiques et leurs directions de confinement et de la densité d'états électroniques associée.

Dans les structures 2D (b) : films minces, puits quantiques, super-réseaux, les électrons sont libres de se déplacer dans deux directions, le confinement est uni-dimensionnel. Dans les fils quantiques(c), les électrons sont libres de se déplacer dans une direction, et dans les structures quasi-zéro dimensionnelles (d) : colloïdes, cristallites, boîtes quantiques, les électrons sont confinés dans les trois dimensions de l'espace.



**Figure 1-6** : système de confinement quantique

Ce confinement quantique tri-dimensionnel modifie fortement la structure électronique et les propriétés optiques des cristallites. Ces nouvelles propriétés, que nous étudierons en détail dans les chapitres suivants, présentent un grand intérêt technologique avec des applications possibles comme composants dans le domaine des communications optiques [14,15]. Les nanocristaux dispersés dans une matrice de verre ont été utilisés, par exemple, comme absorbants saturables [16,17] ou pour réaliser des guides d'ondes [18,19], des dispositifs bistables [20,21] et des lasers [22]. Dans ce but, de nombreuses recherches ont été menées sur les différentes techniques de fabrication des nanocristaux.

### 1.3.2 Différents Régimes de Confinement

La réduction de taille du semi-conducteur conduit l'exciton à un état de confinement. Les effets seront plus ou moins importants suivant la taille du nanocristal considéré. Le rayon de Bohr  $a_B$  étant la longueur de référence, permet de caractériser ce domaine de forte évolution pour un matériau donné. Il correspond à la distance moyenne entre l'électron et le

trou et peut être calculé dans le cadre du modèle « planétaire » de Bohr de l'atome d'hydrogène avec les paramètres du matériau semi-conducteur constitutif du nanocristal.

Les trois régimes de confinement possibles sont alors définis par comparaison du rayon  $R$  du nanocristal et du rayon de Bohr  $a_B$  : *l'effet du confinement quantique sera d'autant plus important que le rayon du nanocristal sera petit devant le rayon de Bohr de l'exciton.* Différents régimes existent alors selon l'importance relative des deux énergies suivantes :

-L'énergie cinétique d'une paire électron-trou dans un puits de rayon  $R$  varie comme suit :

$$E_{ex} \left( \frac{q_b}{R} \right)^2 \quad 1-8$$

$$E_{ex} = \frac{\hbar^2}{2\mu q_B^2} = \frac{13.6\mu}{m_0(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2} \quad 1-9$$

où  $E_{ex}$  est l'énergie de liaison de l'exciton.

-L'énergie coulombienne:

$$E_{ex} \left( \frac{a_B}{R} \right) \quad 1-10$$

Ces deux potentiels dépendent de la taille des nanocristaux, mais aussi de la constante diélectrique du nanocristal [23].

**-Confinement faible**  $R \succ a_B$

Dans le cas où le rayon  $R$  est supérieur à  $a_B$ , le terme d'interaction coulombienne est dominant devant l'énergie de confinement et pour de grandes valeurs de  $R$ , on parle de confinement faible.

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

$$E_l = E_g - E_{ex} + \frac{\hbar^2\pi^2}{2MR^2} \quad 1-11$$

où  $M = m_e^* + m_h^*$  désigne la masse totale de l'ensemble électron et trou et  $E_g$  représente l'énergie de la bande interdite dans le matériau massif.

Les énergie des transitoins suivantes s'écrivent sous la forme

$$E_n = E_g + E_{ex} + \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2MR^2} \quad 1-12$$

où n est un entier.

### **-Confinement fort** $R < a_B$

Dans le cas où le rayon des cristallites R est inférieur à  $a_B$ , l'énergie coulombienne est inférieure à l'énergie de confinement et on parle alors de régime de confinement fort. Lorsque le rayon R est très inférieur à  $a_B$ , électrons et trous sont confinés séparément. On ne parle plus d'excitons mais de paires électrons/trous. L'énergie de confinement fournit le terme principal et l'énergie coulombienne, ignorée dans beaucoup de modèles [24,25] à cause de sa moindre contribution, peut être traitée comme une perturbation. Il est impératif de prendre en compte cette interaction, bien que faible, pour certains semi-conducteurs comme par exemple le CdTe de structure zinc blende [26,27].

L'énergie fondamentale est donnée par la formule asymptotique de Kayanuma[28] :

$$E(R) = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.786e^2}{\epsilon R} + 0.218E_R \quad 1-13$$

où  $\mu$  désigne la masse réduite de la paire électron/trou,  $E_R$  est l'énergie de Rydberg de l'exciton pour le matériau massif et  $E_g$  est l'énergie de la bande interdite du cristal massif.

Le deuxième terme représente l'énergie cinétique de l'électron et du trou et le terme suivant leur attraction coulombienne. Le dernier terme correspond à l'énergie de corrélation spatiale entre l'électron et le trou. Pour des nanocristaux en régime de fort confinement, on constate une forte augmentation du gap énergétique et un déplacement des spectres optiques vers les hautes énergies [29].

**-Confinement intermédiaire**  $a_{\text{Be}} \succ R \succ a_{\text{Bh}}$ 

C'est le cas où le rayon du nanocristal est de l'ordre du rayon de Bohr de l'exciton. En général, la masse effective du trou est plus importante que celle de l'électron. Le mouvement de l'électron est alors seul quantifié et le trou interagit avec l'électron dans le potentiel coulombien. On définit le rayon de Bohr de l'électron par:

$$a_{\text{Be}} = \frac{4\pi\hbar^2 \varepsilon_0 \varepsilon}{m_e^* e^2} \quad 1-14$$

et le rayon de Bohr du trou par:

$$a_{\text{Bh}} = \frac{4\pi\hbar^2 \varepsilon_0 \varepsilon}{m_h^* e^2} \quad 1-15$$

tels qu'ils obéissent à la relation :

$$a_{\text{Be}} + a_{\text{Bh}} = a_{\text{B}} \quad 1-16$$

On est ainsi dans le cas où le rayon du nanocristal est plus faible que le rayon de Bohr de l'électron, mais plus large que le rayon de Bohr du trou. Le confinement est important pour le mouvement des électrons, particules les plus légères. Cependant, l'énergie coulombienne n'est plus négligeable devant l'énergie de confinement et on parle alors de régime de confinement intermédiaire. L'interaction coulombienne non négligeable entre électrons et trous va influencer le mouvement des trous. Ceux-ci se déplacent essentiellement dans un nuage d'électrons fortement confinés qui produisent un potentiel coulombien moyen. Cette situation a lieu pour beaucoup de semi-conducteurs à gap direct, comme les composés III-V où l'énergie de liaison de l'exciton  $E_{\text{ex}}$  n'est pas très importante et  $a_{\text{B}}$  peut être appréciable [30]. (Tableau 1-3). Les nanocristaux de CdS et de CdSe de rayon moyen 10-15 Å, dont les rayons de Bohr valent respectivement 30 et 51 Å fournissent ainsi de bons exemples de confinement intermédiaire.

<b>Matériaux</b>	<b><math>a_B</math> (Å)</b>
Si	43
Ge	115
GaAs	124
InSb	600
ZnO	13
ZnS	22
ZnSe	38
ZnTe	67
CdS	30
CdSe	54
CdTe	75
PbS	180
CuBr	12.5

**Tableau 1.3:** Rayon de Bohr de l'exciton pour quelques semi conducteurs massifs [31]

### **1.3.3 Propriétés Morphologiques et structurales des nanocristaux**

Les nanocristaux dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm possèdent des propriétés physico-chimiques particulières [32]. Les propriétés électroniques et structurales des nanocristaux des semi-conducteurs ont été intensivement étudiées pendant les 15 dernières années. L'intérêt croissant pour cette classe de matériaux est dû aux propriétés optiques dépendantes de la taille dans le cas où le nanocristal est plus petit que l'exciton massif [33].

**-Morphologie des nanocristallites**

La majorité des nanocristaux sont sphériques ; Toutefois ils peuvent présenter des faces marquées ou posséder une forme elliptique [43]. Dans d'autres cas, les cristallites peuvent développer des faces extérieures, en leur donnant une forme prismatique ou octaédrique [35].

**-Propriétés structurales**

Pour la caractérisation des structures, les méthodes utilisées doivent être adaptées aux nanomatériaux. Ainsi, la structure peut être identifiée par diffusion aux petits angles des rayons X [36,37] et des neutrons, par diffraction des rayons X [38,39]. La microscopie électronique à transmission peut fournir des informations sur la structure, les défauts de réseau, la morphologie, la distribution de taille et la dimension des cristallites [40]. La taille des cristallites peut être estimée expérimentalement par observation par microscopie électronique à transmission de haute résolution (METHR) ou à partir des spectres de diffraction des rayons X sur les poudres formées par ces cristallites. Dans ce cas on utilise la formule de Scherrer [41,42]

$$R = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad 1-17$$

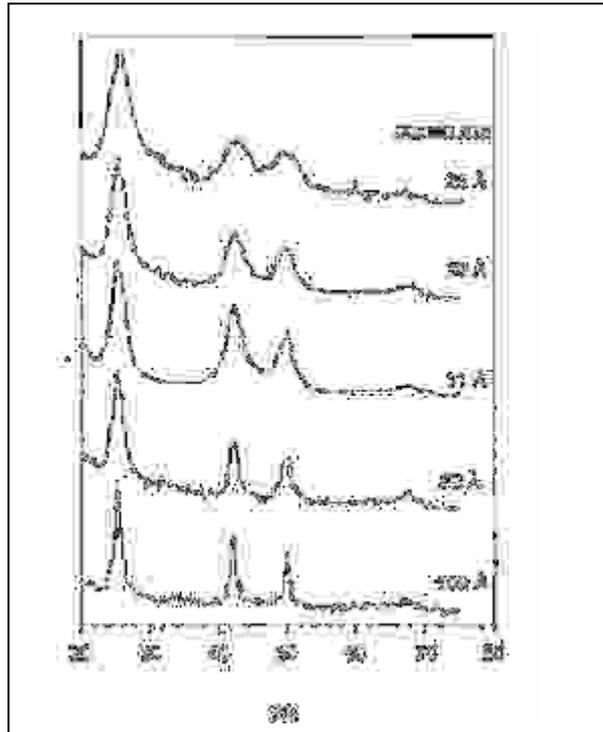
où

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

$\theta_B$  : est la position angulaire du pic de diffraction correspondant aux cristallites orientées dans la direction correspondant à  $\theta_B$ .

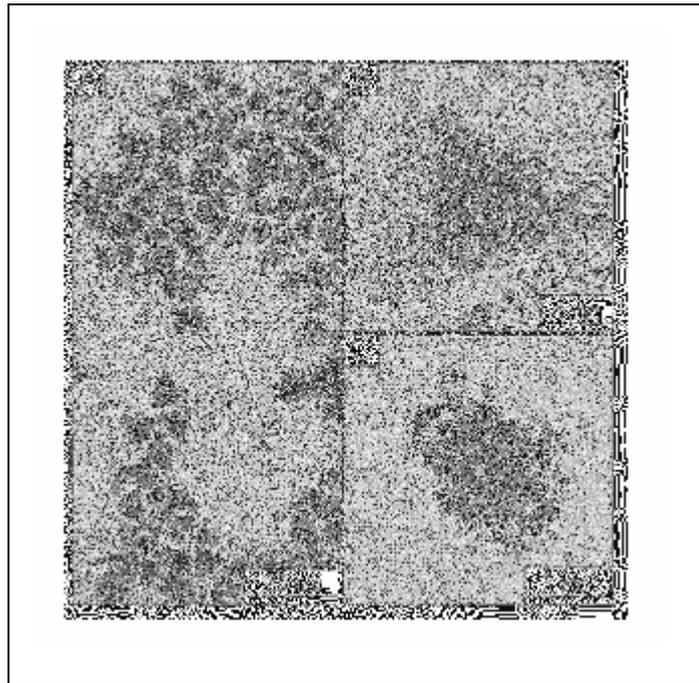
B : est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (FHMW).

La figure 1-7 présente les spectres de diffraction d'une poudre de InAs de différentes tailles. On remarque bien l'élargissement des pics de diffraction augmente avec la diminution des tailles des grains [43]. On déduit que la taille des cristallites et la largeur des pics de diffraction sont inversement proportionnelles.



**Figure 1-7** : Spectre de diffraction des nanocristaux de InAs pour différentes tailles

La taille et la structure des nanocristaux, dépendent beaucoup du procédé d'élaboration et en particulier de la matrice hôte, du recuit, de la méthode de croissance. Par exemple, les nanocristaux de CdS (fig. 1-8) synthétisés dans des colloïdes présentent une structure cubique type Zinc blende (groupe d'espace :  $Fm\bar{3}m$ , avec  $a=0.5818$  nm) dès les premiers stades de la croissance. Dans les stades ultérieurs ils sont stables dans la structure hexagonale de type wurtzite ( $a=0.4136$  nm, et  $c=0.6713$  nm). Pendant les étapes intermédiaires, les deux structures coexistent [44]. En utilisant la méthode des solutions colloïdales on obtient des nanocristaux sphériques ; par contre la méthode d'élaboration par micelle inverse favorise la formation des nanocristaux de forme triangulaire [45].



**Figure 1– 8 :** A) Image TEM des nanocristaux de CdS de forme triangulaire  
B) HRTEM d'un nanocristal.  
C) PS de ce nanocristal

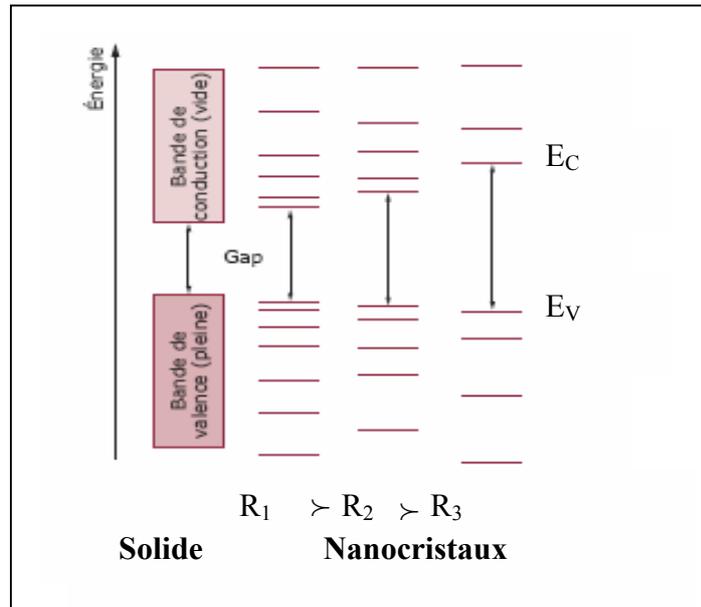
### 1.3.4 Propriétés électroniques et électriques

À l'état massif, la structure électronique d'un semi-conducteur massif non dopé présente une bande de valence ( $B_V$ ) pleine et une bande de conduction ( $B_C$ ) vide, séparées par une bande interdite, le gap, de largeur  $E_g$ . Par excitation laser avec des photons d'énergie  $h\nu \geq E_g$ , on peut transférer un électron de la  $B_V$  à la  $B_C$  et créer une vacance (un trou) dans la  $B_V$ .

Dans un nanocristal, les bandes se séparent en niveaux discrets, du fait du nombre fini d'atomes (fig. 1-9). Par ailleurs, un nanocristal peut être considéré comme un puits de potentiel de taille nanométrique où sont confinés les électrons. Cette taille étant du même ordre de grandeur que la longueur d'onde associée aux électrons (principe d'équivalence particule ; onde de De Broglie), cela joue sur la structure électronique et tend à écarter les niveaux électroniques les uns des autres, d'autant plus que le rayon du nanocristal  $R$  est faible: c'est le confinement quantique. En particulier, les niveaux  $E_C$  et  $E_V$  qui déterminent le gap du nanocristal ( $E_g = E_C - E_V$ ) qui s'écartent lorsque  $R$  diminue. D'une certaine manière, on peut dire que les nanocristaux sont des semi-conducteurs à gap ajustable.

Il est possible d'évaluer le gap  $E_g$  de nanocristaux de rayon  $R$  de différents matériaux à partir des paramètres du solide massif, on utilise la formule suivante [46] :

$$E_g (eV) = E_g^{solide} (eV) + \frac{2.6}{\epsilon_r \cdot R(nm)} \left( 2.74 \frac{a_B}{R(nm)} - 1 \right) \quad 1-18$$



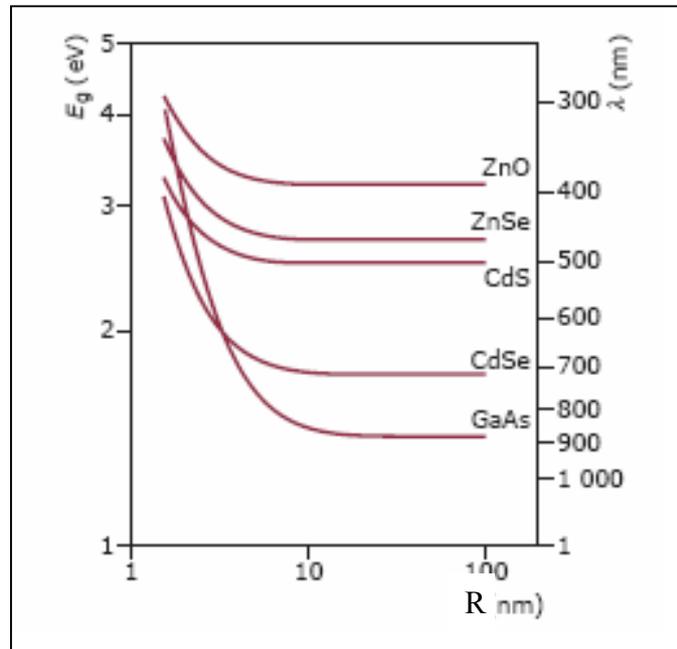
**Figure 1-9** : Évolution de la structure électronique entre le solide massif et dans des nanocristaux de taille décroissante.

Le tableau 1-4 donne les paramètres à température ambiante de quelques semi-conducteurs III-V et II-VI courants et la figure 1-10 montre l'évolution du gap  $E_g$  avec  $R$  de nanocristaux de ces matériaux. On voit ainsi qu'avec différents matériaux semi-conducteurs, on peut couvrir une large gamme de gap d'énergies, ce qui correspond à une gamme spectrale allant du proche infrarouge au proche ultraviolet.

Matériau	Structure	Type	$E_g^{solide} (eV)^{(1)}$	$m_e^*$	$m_h^*$	$\epsilon_r$	$a_B$ (nm)
ZnO	Wurtzite	II-VI	3.2	0.28	0.54	8.2	2.4
ZnSe	Cubique	II-VI	2.96	0.157	0.935	8.7	3.4
CdS	Wurtzite	II-VI	2.49	0.2	1.3	8.8	2.7
CdSe	Wurtzite	II-VI	1.74	0.13	0.74	9.5	4.6
CdTe	Cubique	II-VI	1.43	0.1	0.48	7.2	4.6
GaAs	Cubique	III-V	1.43	0.067	0.49	12.9	11.6
InAs	Cubique	III-V	0.35	0.025	0.41	14.9	33.5

(1) à 300 k.

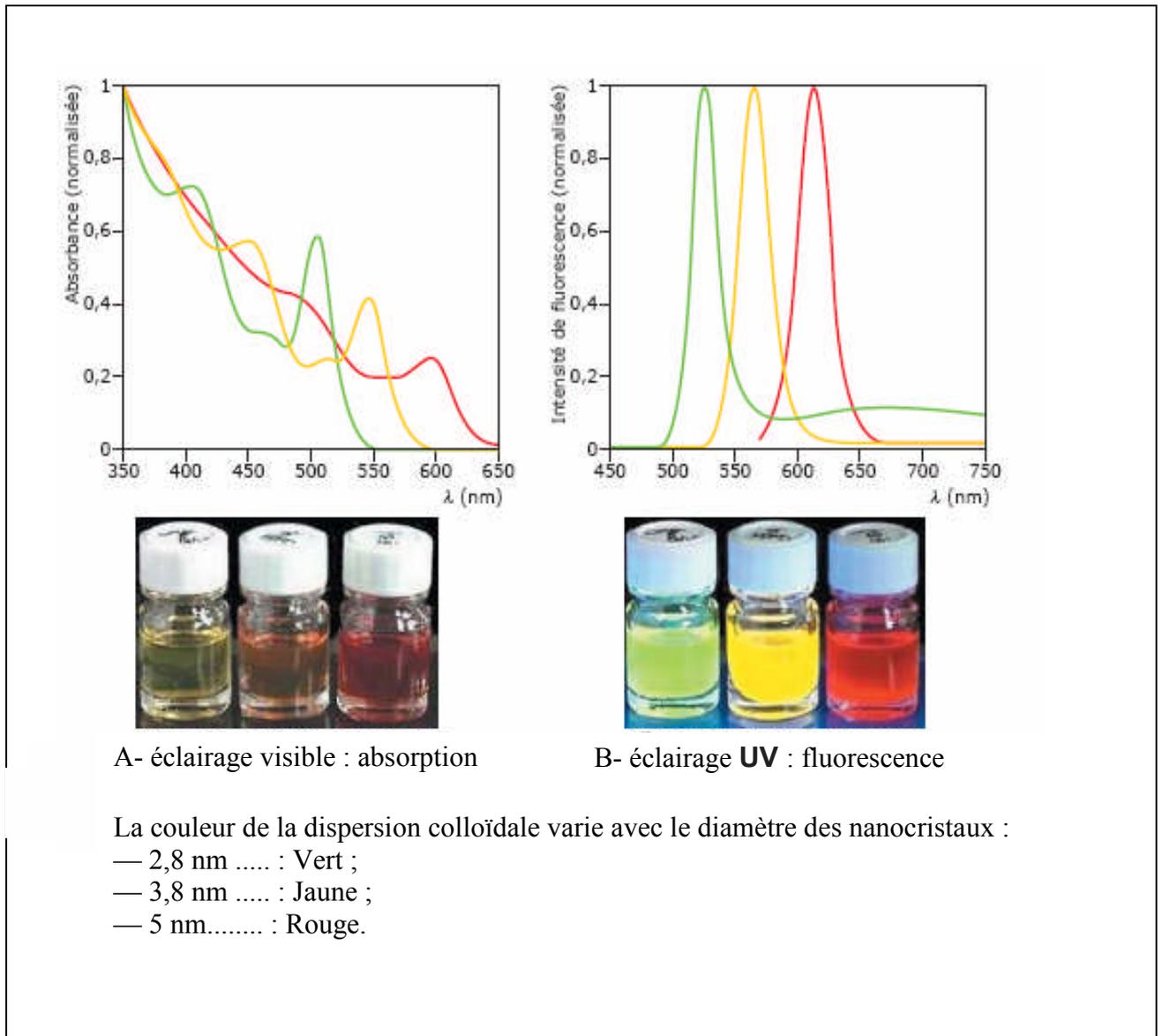
**Tableau 1-4** : Paramètres de quelques semi-conducteurs III-V et II-VI [47]



**Figure 1 –10** : Variation théorique du gap calculée pour des nanocristaux de différents semi-conducteurs à partir de la formule (1-12) et des paramètres du tableau 1-3

### 1.3.5 Propriétés optiques

Le spectre d'absorption d'un nanocrystal présente une longueur d'onde de seuil  $\lambda_g$ , déterminée par le gap ( $\lambda_g = hc/E_g$ ), ce seuil dépend de la taille du nanocrystal, d'où un décalage des spectres avec la taille (fig. 1–11 A). Les spectres présentent une succession de pics correspondant aux différents états électroniques excités, pics dont la résolution dépend essentiellement de la dispersion de taille des nanocristaux. La couleur d'une dispersion colloïdale de nanocristaux observée en lumière visible est déterminée par ce spectre d'absorption. Le spectre de fluorescence présente, lui, une raie fine et symétrique qui se décale elle aussi avec la taille (fig. 1–11 B). Cette fluorescence correspond à l'émission d'un photon d'énergie égale au gap par recombinaison de la paire électron - trou, l'éventuel excès d'énergie du photon d'excitation étant dissipé sous forme de chaleur. Cette émission étant très sélective en longueur d'onde, une dispersion colloïdale de nanocristaux sous éclairage ultraviolet présente une couleur pure. Les nanocristaux de sélénure de cadmium (CdSe) sont les plus emblématiques à ce titre (et les plus étudiés) car leur couleur de « fluorescence » varie du bleu au rouge avec la taille.



**Figure 1–11** : Absorption et fluorescence à température ambiante de dispersions colloïdales de nanocristaux de CdSe

### 1.4 Méthodes d'élaboration des nanocristaux

Différentes méthodes d'élaboration des nanocristallites ont été développés [48]. Elles permettent d'avoir des nanocristallites de tailles comparables à celles des excitons libres des cristaux massifs des semi-conducteurs. Plusieurs milieux de croissances de ces nanocristaux ont été choisis tels que les milieux amorphes [49] (les verres, les polymères..) et les milieux cristallins [50] (les halogénures alcalins (KCl et KBr), oxyde de zirconium  $ZrO_2$ , la silice

SiO<sub>2</sub>, L'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>...). L'enjeu majeur est de faire croître à l'intérieur de ces matrices des nanocristaux de ces semi-conducteurs possédant une très faible dispersion de tailles.

Les méthodes d'élaboration des nanocristaux peuvent être regroupées en trois catégories: Méthodes physiques, chimiques et mécaniques dont le but final est de préparer des nanomatériaux en grande quantité et avec une taille et une composition chimique des cristallites bien définies.

### **1.4.1 Méthodes chimiques**

#### **1.4.1.1 Méthode sol-gel**

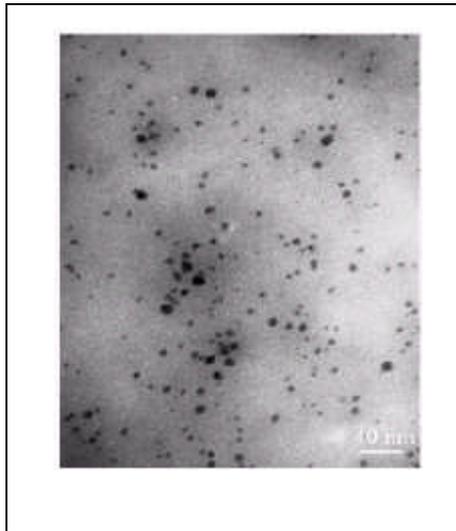
Le principe de base du procédé sol- gel «solution- gélification » est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante. Le processus sol-gel s'effectue en trois étapes:

-La première étape consiste à doper une solution d'alcoxyde métallique par exemple par un acétate de cadmium dissous dans le méthanol (cas de CdS).

-La deuxième étape est un vieillissement à température ambiante pendant une semaine (séchage); puis le gel humide est traité quatre heures à 500°C pour le densifier.

-La troisième est la dernière étape consiste en un traitement sous H<sub>2</sub>S pendant deux heures qui permet au gaz de diffuser et de réagir avec le cadmium pour former des cristallites de CdS.

A titre d'exemple la figure 1.12 représente la micrographie d'une couche de SiO<sub>2</sub>, dopée par des nanocristaux de CdSe préparée par la méthode sol-gel à température de 170°C. Les nanocristaux apparaissent très contrastés, leur forme étant plutôt sphérique. Le fond gris clair correspond à la matrice de silice amorphe. On peut remarquer que les zones agrégées sont très peu nombreuses [51].



**Figure 1-12** : Répartition des nanocristaux de CdSe dans une matrice de SiO<sub>2</sub> amorphe.

#### **1.4.1.2 Elaboration par implantation ionique**

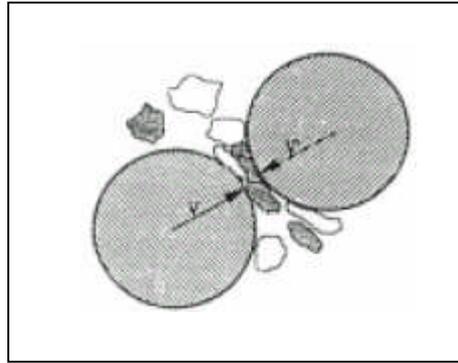
L'implantation ionique est une technique largement utilisée depuis plus de vingt ans dans l'industrie des semi-conducteurs; elle s'est ensuite développée au niveau de la métallurgie, du biomédical et du spatial. Cette technique, qui consiste à accélérer des ions pour les faire pénétrer dans une cible, permet d'implanter tous types d'ions dans tous les matériaux (aciers, aluminium, céramiques). Pour une énergie comprise entre quelques keV et 1 MeV, la pénétration des ions reste faible (inférieure au micron), mais entraîne une modification des propriétés de surface sans altérer celles du volume.

#### **1.4.2 Méthodes mécaniques**

##### **1.4.2.1 Broyage mécanique par billes**

Le broyage mécanique par billes est utilisé pour préparer des nanomatériaux avec une grande quantité. Son principe est illustré par la figure 1-13. Les billes de carbure, de tungstène, d'un acier dur ou de céramique entrent en collision avec les grains de la poudre et appliquent donc une déformation mécanique sur cette poudre. Ces collisions répétées des grains de la poudre avec ces billes et les parois de l'enceinte facilitent leur fragmentation, ce

qui permet la réduction de leurs tailles jusqu'à l'obtention des tailles de l'ordre de quelques nanomètres [52].



**Figure 1-13** : Principe d'obtention des nanoparticules par broyage mécanique.

#### **1.4.2.2 Mécanosynthèse**

La mécanosynthèse ou broyage à haute énergie ne se ramène pas au seul broyage considéré comme une opération de réduction de la taille des particules ; mais comme son nom l'indique, en plus de la réduction de la taille elle permet la synthèse des matériaux. La difficulté actuelle réside dans la détermination des mécanismes fondamentaux gouvernant le procédé de la synthèse. En effet pour expliquer ou prédire l'évolution des systèmes au cours du broyage, des broyeurs ont été instrumentés et de nombreux modèles physiques ont été développés, utilisant de nombreuses hypothèses simplificatrices (chocs inélastiques, modèle à une bille, sans poudre...).

Cette technique permet de synthétiser des matériaux (composés alliages) nanostructurés par cobroyage soit à sec soit en présence d'un agent de contrôle du procédé ou d'un mélange de poudres d'éléments purs ou pré-alliés dans un broyeur à haute énergie [53].

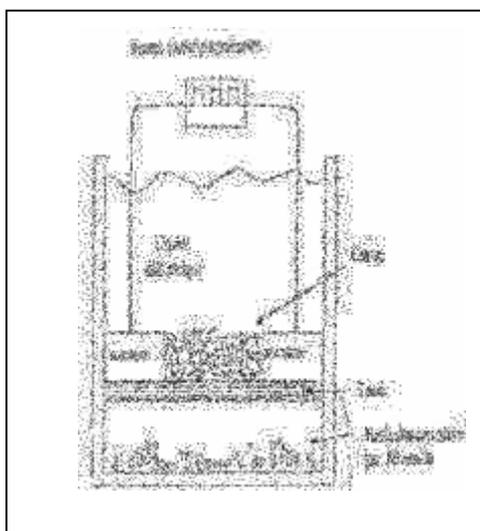
#### **1.4.3 Méthodes physiques**

##### **1.4.3.1 Méthode d'évaporation par étincelle électrique**

Cette méthode est utilisée pour la production des nanocristaux de matériaux cristallins

ainsi que les alliages amorphes. Plusieurs oxydes ont pu être synthétisés sous forme de poudre fine tels que:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}$  [54].

Le principe de cette méthode consiste à submerger deux électrodes du matériau à étudier dans un fluide diélectrique et appliquer une tension (fig. 1-14), le fluide réagit avec le matériau et une étincelle se produit. En un temps infiniment petit une très haute température sera atteinte et il se forme alors dans le fluide diélectrique des bulles dans lesquelles la vapeur du matériau et le diélectrique seront confinés et on obtient enfin des poudres de grains très fins de 10 à 100 nm. Des nanocristaux de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  élaborés par cette méthode ont des tailles très petites et présentent une morphologie sphérique [55].



**Figure 1-14** : Dispositif de l'évaporation par étincelle électrique.

#### 1.4.3.2 Méthode d'évaporation par rayons solaires

Le principe de cette méthode se base sur la focalisation des rayons solaires par un miroir parabolique sur la poudre placée sur un support refroidi à l'eau (fig. 1-15). Après évaporation, la poudre se condense sur les parois internes d'un ballon en verre. Le processus d'évaporation s'effectue soit sous atmosphère contrôlée ou en présence d'un réducteur, un oxydant ou sous atmosphère neutre (vide) [56]. A la fin de l'évaporation, la poudre nanométrique est rassemblée par un simple grattage.

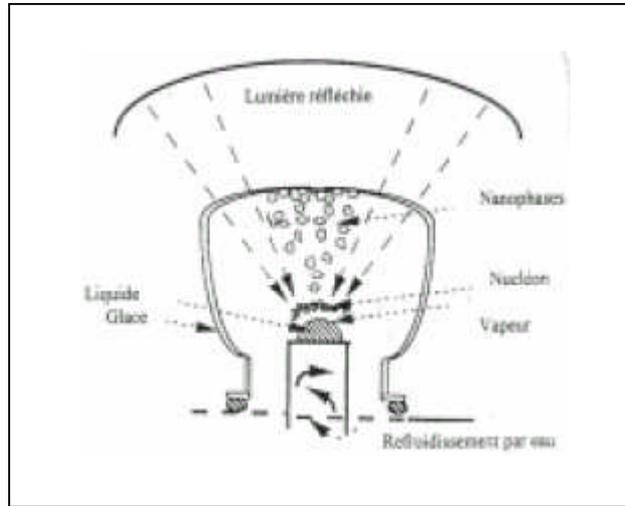


Figure 1– 15 : Dispositif d'évaporation par rayons solaires.

### 1.5 Conclusion

A partir de cette recherche bibliographique, il a été retenu que quand la taille des cristallites d'un matériaux diminue jusqu'à atteindre l'ordre nanométrique l'ensemble des propriétés physico-chimiques de ce nanomatériau changent considérablement par rapport à celles du matériau massif. C'est un état intermédiaire entre le cristal et la molécule. Les limites des propriétés sont poussées à l'extrême, ce qui a permis diverses nouvelles applications. Ces précieuses propriétés ont suscité une recherche intense autour de ces nanomatériaux, ce qui a permis de développer de nombreuses méthodes d'élaboration et de caractérisation et donner lieu à la naissance d'une nouvelle science: la nanotechnologie.

## **2.1 Introduction**

Les récentes méthodes utilisées pour l'élaboration des nouveaux matériaux en forme de couches minces sont parfois très complexes et nécessitent des moyens sophistiqués pour leur mise en œuvre. Pour obtenir des matériaux avec des propriétés bien définies, il faut une bonne maîtrise des conditions expérimentales de l'élaboration à laquelle il faut rajouter un savoir faire particulier. Les polymères organiques ont été naturellement les premières matrices solides à être utilisées comme hôte de colorants laser. Ce choix a été largement favorisé par la compatibilité matrice-dopant et par la disponibilité de ces matrices largement utilisées par ailleurs. Les matrices organiques ont été utilisées pour des applications concrètes, par exemple dans la fabrication d'une sonde spectroscopique.

## **2.2 Les couches minces et les méthodes de dépôt**

### **2.2.1 Définition**

Par principe une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprimera habituellement en nanomètres. Cette très faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement avec raison, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnalité sera exacerbé, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement sur les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle

sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.

Il résulte cependant de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince (bidimensionnalité et présence d'un substrat support de fabrication sur lequel la couche est construite par empilement successif d'atomes), la conséquence suivante: une couche mince est anisotrope par construction [57].

## 2.2.2 Méthodes de dépôt

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches sur un substrat donné. Ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille.

### 2.2.2.1 Centrifugation ou spin –coating :

Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases [58] :

1) le dépôt de la solution (fig 2-1)

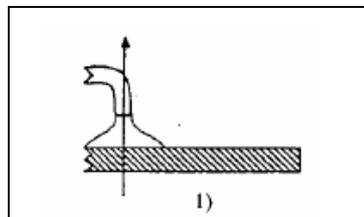


Figure 2-1

2) le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat (fig 2-2)

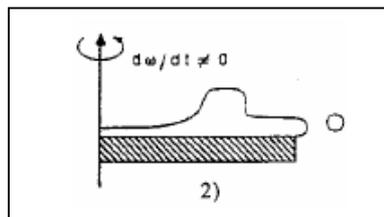


Figure 2-2

3) la rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme (fig 2-3)

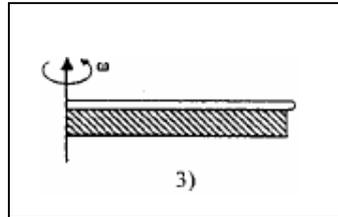


Figure 2-3

4) l'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé (fig 2-4).

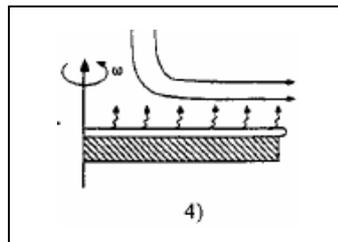


Figure 2-4

Il est possible de calculer l'épaisseur du film déposé : Meyerhofer a publié un modèle prenant en compte les paramètres entrant en jeu lors du dépôt [59], l'épaisseur est alors donnée par la relation suivante :

$$h = c \cdot \left( \frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad 2-1$$

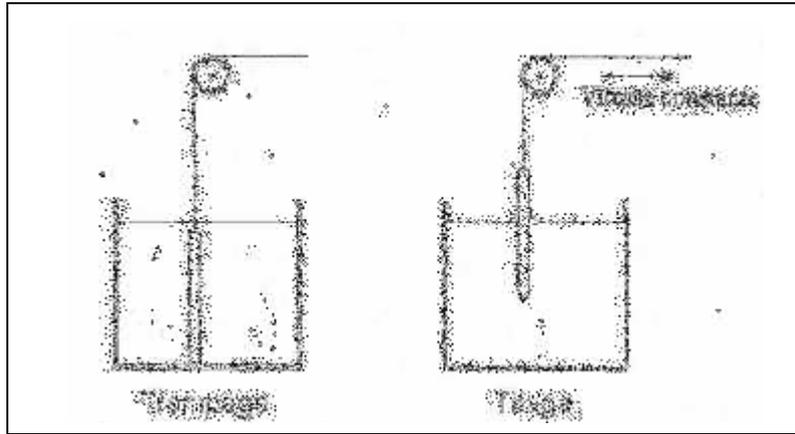
avec :

- c une constante
- e la vitesse d'évaporation
- $\eta$  la viscosité de la solution
- $\omega$  la vitesse de rotation
- $\rho$  la densité de la solution

Il est alors possible pour une solution dont la viscosité est donnée, de maîtriser l'épaisseur des films en fixant la vitesse de rotation.

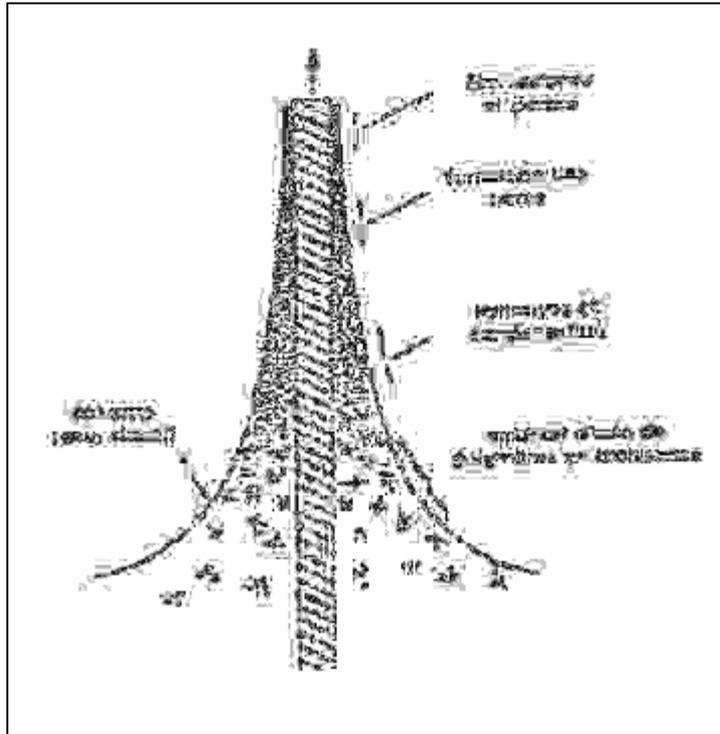
### 2.2.2.2 Trempage-tirage ou dip coating

Ceci consiste à immerger le substrat dans la solution et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière (fig. 2-5). Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme.



**Figure 2-5** : Dépôt de couches minces par trempage-tirage

La figure 2.6 montre les changements structuraux du film déposé par dip-coating, changements produit par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires [60]. Tous ces phénomènes physico-chimiques sont simultanés.



**Figure 2-6** : Schéma de la formation de la couche par la méthode du trempage- tirage.

L'épaisseur des couches, notée  $h$ , résulte de six forces : la viscosité de la solution, la pression, la force de tirage, la force de gravitation, la résultante des forces de tension superficielles, et le gradient de tension de surface. Elle est donnée par la relation suivante :

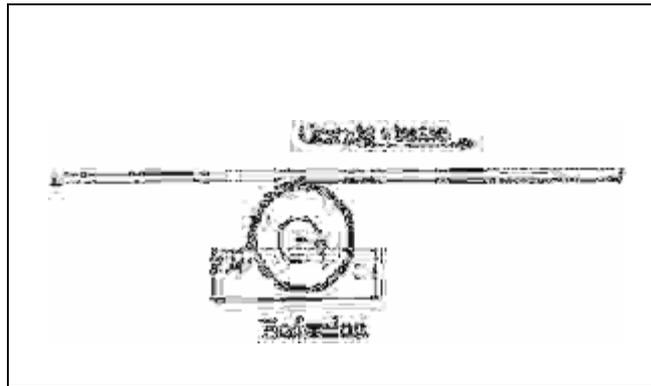
$$h = c \sqrt{\frac{\eta v_0}{\rho g}} \quad 2-2$$

avec :

- $c$  une constante
- $v_0$  la vitesse de tirage
- $\eta$  la viscosité de la solution
- $g$  la constante de gravité
- $\rho$  la densité de la solution.

### 2.2.2.3 L'enduction laminaire

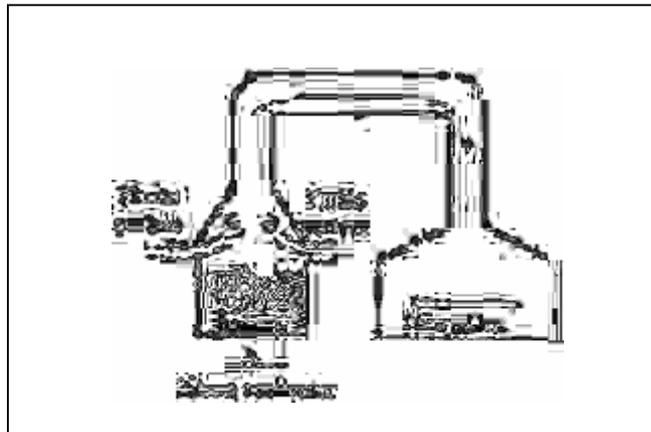
On fait défiler le substrat sur un rouleau dont la moitié baigne dans la solution [61]. Ce procédé permet de traiter de grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans le domaine industriel (fig. 2-7).



**Figure 2-7** : Dépôt de couches minces : enduction laminaire

#### 2.2.2.4 L'aérosol-gel

Ce procédé consiste à générer un brouillard de solution et de l'amener jusqu'au substrat où il se dépose [62]. Cette technique offre des possibilités particulières très intéressantes, principalement lorsque le substrat possède des surfaces complexes. Cependant son utilisation est difficile pour des grandes surfaces (fig. 2-8).



**Figure 2-8** : Dépôt de couches minces : Aérosol-gel

## 2.3 Les polymères

### 2.3.1 Définition

Les polymères sont des substances constituées de grandes molécules formées par la répétition d'un même motif composé d'un ou de plusieurs unités de base. Le nombre moyen de ces unités de base (monomères) dans les molécules finales (polymères) est le degré de polymérisation. Si ce degré de polymérisation est élevé on parle de hauts polymères, lorsqu'il est faible, le composé est un oligomère.

### 2.3.2 Synthèse

Le terme polymérisation désigne l'ensemble des procédés de formation de chaînes à partir de molécules plus petites (monomères). Il existe deux types de polymérisation : la polycondensation et la polymérisation en chaîne :

**-Polycondensation :** Au cours de la polycondensation, les monomères s'associent avec élimination simultanée d'atomes ou de groupes d'atomes. Les polymères polyester et certains polyuréthanes sont des exemples typiques de polymères obtenus par polycondensation [63]. Dans ce cas, les réactions qui démarrent la polymérisation, appelées réactions d'initiation, sont de types ioniques. Par un choix judicieux du groupement ionique initiateur, on peut dans certains cas obtenir une réaction stéréospécifique, c'est à dire que la disposition des monomères dans le polymère n'est pas aléatoire, mais au contraire orientée [64].

**-Polymérisation en chaîne :** Dans la polymérisation en chaîne, les monomères s'associent sans réaction d'élimination simultanée. C'est le procédé le plus utilisé dans l'industrie : le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, l'alcool polyvinylique et le polytétrafluoroéthylène (téflon) sont des exemples de polymères obtenus par polymérisation en chaîne. Comme toute réaction en chaîne, cette polymérisation comporte les étapes suivantes : l'amorçage (formation des centres actifs à partir du monomère) ; la propagation (croissance des chaînes de polymères par addition successive) ; la terminaison (destruction du centre actif et interruption de la croissance des chaînes) .La polymérisation peut être radicalaire, cationique ou anionique selon la nature de l'espèce active. Dans le cas des polymérisations radicalaire, l'amorçage s'effectue sous l'action de la chaleur, par irradiation

ou par des molécules spécifiques. Les espèces actives sont des radicaux libres. Le polymère ainsi obtenu est dit actif, il a une structure totalement désorganisée, ou amorphe.

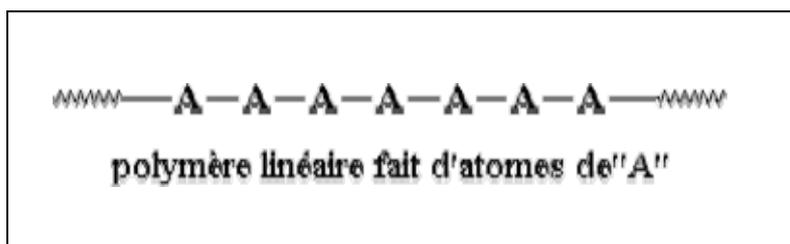
En 1983, a été découverte une nouvelle méthode de polymérisation par addition : la polymérisation par transfert de groupe, ou télomérisation [65]. Un groupe activant dans la molécule initiant le procédé établit une réaction de transfert aux extrémités des chaînes en croissance, et limite ainsi la longueur des chaînes. La télomérisation est par exemple utilisée pour synthétiser les plastiques acryliques.

Il existe quatre techniques principale de mise en œuvre des réactions de polymérisation : les polymérisations en solution, en masse, en suspension et en émulsion.

### 2.3.3 Structure des polymères

#### 2.3.3.1 Polymères linéaires

Un polymère linéaire est un polymère dans lequel les molécules sont constituées de plus ou moins longues chaînes d'atomes. Cette chaîne est appelée chaîne principale. En général sur certains atomes de cette chaîne sont attachées de petites chaînes. Ces dernières sont appelées chaînes secondaires, et sont beaucoup plus courtes que la chaîne principale. Elles ont normalement quelques atomes, alors que la chaîne principale en a quelques centaines ou quelques milliers.



**Figure 2-9** polymères linéaires fait d'atome de type "A "

La plupart des polymères sont des polymères linéaires, c'est à dire que se sont des molécules dont les atomes sont reliés en une longue ligne pour former une immense chaîne. La plupart du temps, cette chaîne n'est pas raide et droite, mais elle est flexible. Elle tourne et se plie et finit par être emmêlée. De plus les chaînes s'emmêlent les unes aux autres et sont finalement toutes enchevêtrées. Les chaînes sont toutes emmêlées et il est difficile de les démêler. C'est ce qui rend les polymères si résistants dans des matériaux tels que les plastiques, les peintures, les élastomères et les composites.

Toutes les molécules, aussi bien les grosses que les petites, s'attirent les unes des autres grâce aux forces électrostatiques. Certaines molécules sont plus attirées les unes par les autres que d'autres. Les molécules polaires se fixent mieux ensemble que les molécules non polaires. Les forces intermoléculaires agissent sur les polymères comme sur les petites molécules. Mais avec les polymères ces forces sont très complexes. Plus la molécule est grosse plus elle exerce une force intermoléculaire forte.

Même les faibles forces de Van der Waals entrent en jeu et sont suffisantes pour lier solidement les différentes chaînes de polymères. C'est une autre raison pour laquelle les polymères peuvent être des matériaux très résistants

### 2.3.3.2 Polymères non linéaires

Beaucoup de polymères sont construits de façon que leurs molécules soient constituées de plusieurs milliers d'atomes arrangés en une chaîne linéaire, mais ce n'est pas le cas de tous les polymères. Il existe d'autres arrangements tels que les polymères ramifiés et les polymères tridimensionnels.

**Polymères ramifiés :** Parfois des chaînes dont longueur comparable à la chaîne principale sont attachées à cette chaîne principale. On appelle cela un polymère ramifié. Certains polymères, comme le polyéthylène, existe sous forme linéaire et sous forme ramifiée.

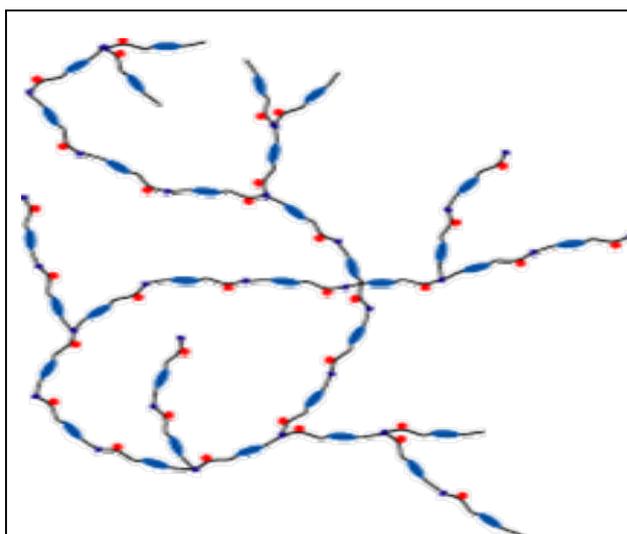
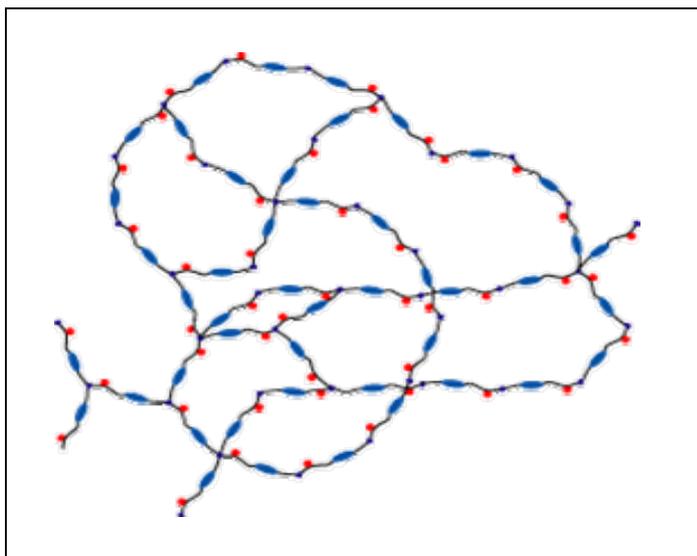


Figure 2-10 Schéma d'une macromolécule ramifiée [66].

Quelques fois les deux extrémités des ramifications sont attachées aux chaînes principales des molécules différentes. Si suffisamment de chaînes secondaires sont attachées aux bouts, il peut arriver que toutes les molécules d'un échantillon soient liées les unes aux autres en un gigantesque réseau. Quand cela se produit le polymère devient en fait une seule molécule, suffisamment grosse pour qu'elle soit prise entre les doigts. Ces polymères sont dits réticulés.



**Figure 2-11** Schéma d'une macromolécule en réseau ou réticulée [67]

**Polymères tridimensionnels :** Dans les polymères tridimensionnels, plusieurs chaînes principales sont reliées à des chaînes latérales au niveau de « nœuds ». Avec un faible degré de co-liaisons latérales, un réseau est obtenu et le polymère reste essentiellement bidimensionnel. Dans les polymères tridimensionnels lamellaires, la cohésion reste faible dans certaines directions de l'espace. Certains de ces composés peuvent se trouver sous forme de cristaux liquides, de liants pour les colles, peintures ou vernis.

Avec des degrés élevés de co-liaisons latérales, on obtient une structure fortement tridimensionnelle. Parmi ces derniers composés, on peut citer les produits fibreux, les élastomères, les matières plastiques et les thermoplastiques, les résines, certains revêtements de surface. Par exemple, dans le caoutchouc vulcanisé, les liaisons latérales sont formées par des atomes de soufre. Les plastiques thermostables (comme l'ébonite ou les résines thermodurcissables) sont des exemples de polymères tridimensionnels ; leur structure est tellement rigide que, par chauffage, ils se décomposent ou brûlent, mais ne ramollissent pas.

D'une façon générale, en jouant sur le degré de polymérisation, la composition chimique des monomères et les transformations thermiques, on peut obtenir toute une gamme de produits depuis l'état presque liquide à l'état de solide semi-cristallin.

### 2.3.4 Les microstructures des polymères

Les polymères sont réparties en deux catégories principales (les semi-cristallines et les amorphes) selon leur différence de structure moléculaire.

#### 2.3.4.1 Les polymères amorphes

Les polymères amorphes ont une structure moléculaire disposée aléatoirement, et n'ayant pas de point de fusion précis, se ramollissent progressivement à mesure que la température augmente. Ces matières changent de viscosité lorsqu'elles sont chauffées, mais ont rarement un flux aussi aisé que les matières semi-cristallines [68]. On peut distinguer trois types de ces polymères qui sont :

**-Les thermoplastiques :** Comme les plastiques plus faciles à mouler et à mettre en forme quand ils sont chauds, et fondent quand ils sont assez chauds, on les appelle thermoplastiques. Les plastiques ont une température au dessus de laquelle ils sont mous et déformables, et au dessous de laquelle ils sont durs et fragiles. Cette température s'appelle température de transition vitreuse  $T_g$  [69].

**-Les thermodurcissables :** Sont des matériaux réticulés qui ne fondent pas et qui une fois moulés, ne peuvent plus être ramollis par la chaleur.

**-Les élastomères :** Sont des caoutchoucs tels que le polyisoprène (caoutchouc naturel et synthétique) et le polybutadiène. Leur température de transition vitreuse  $T_g$  est en-dessous de la température ambiante. Ce qui rend les élastomères spéciaux, c'est qu'ils peuvent être étirés de plusieurs fois leur longueur d'origine, et reprendre leur forme initiale sans déformation permanente.

#### 2.3.4.2 Les polymères semi-cristallins

La structure cristalline n'est pas réservée au monde minéral. Elle est largement présente dans les polymères thermoplastiques, mais elle se révèle sous des aspects spécifiques

aux polymères à cause de leurs longues molécules : les cristallites et les sphérolites. Le polyéthylène en est un bon exemple. Dans une cristallite de polyéthylène, les chaînes macromoléculaires linéaires non ramifiées sont repliées en accordéon. Les parties rectilignes des repliements s'ajustent les unes contre les autres en empilements réguliers (fig. 2-12). C'est la définition même d'un cristal. Sa particularité est qu'une direction d'empilement (ici celle qui est représentée verticalement) est concrétisée par la chaîne elle-même.

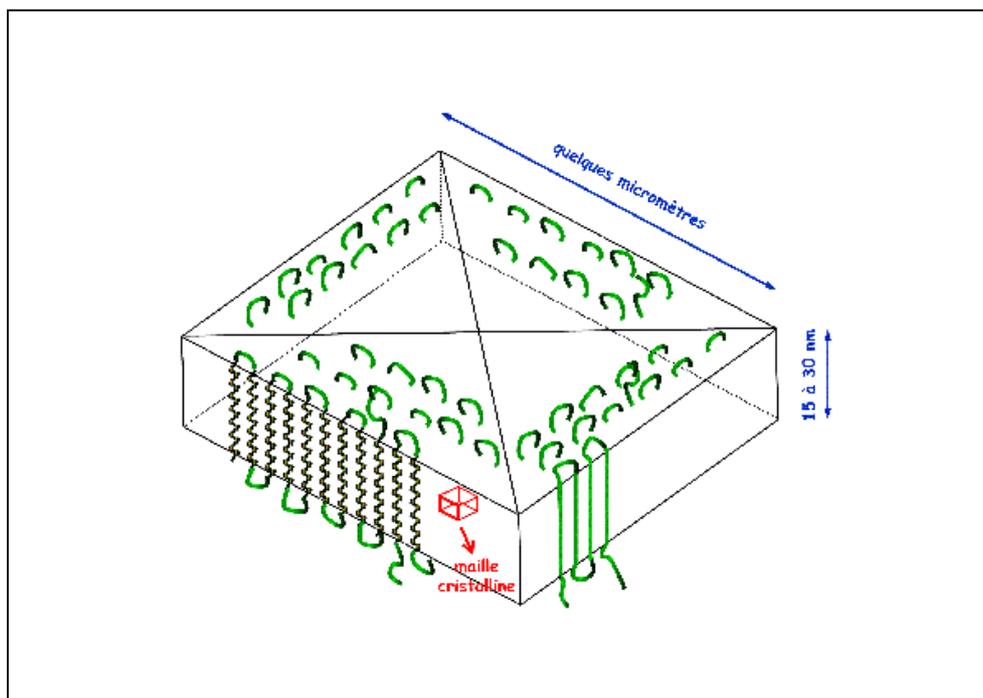


Figure 2-12 Cristallisation du polyéthylène. [70]

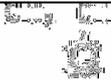
## 2.4 Elaboration des échantillons étudiés

### 2.4.1 Préparation de la matrice

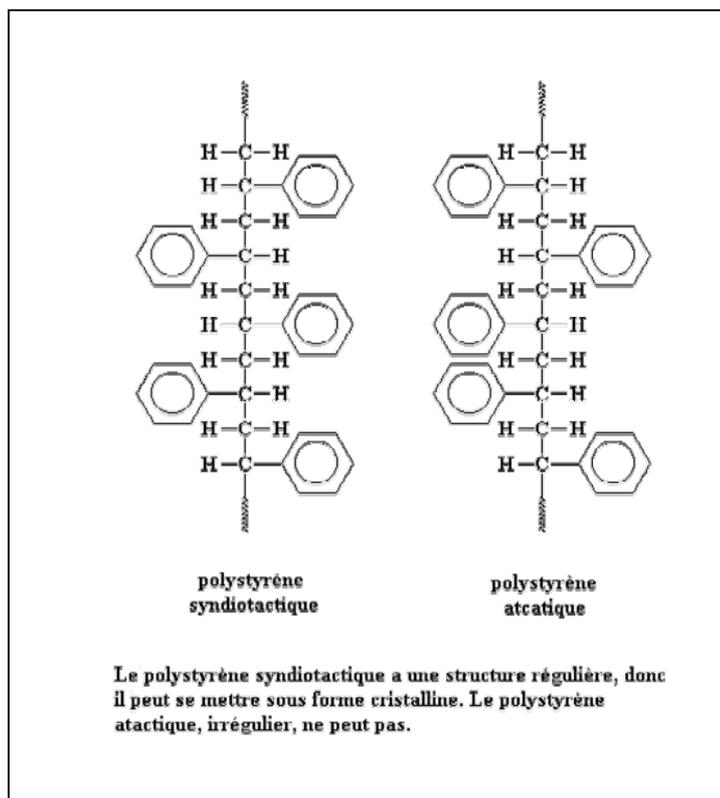
Les polymères organiques ont été tout naturellement les premières matrices solides à être utilisées comme milieu hôte pour des colorants laser [71]. Ce choix a été largement favorisé par la compatibilité matrice - dopant et par la disponibilité de ces matrices largement utilisées dans divers domaines. Les polymères organiques sont généralement formés par l'association de monomères qui se lient entre elles par réaction de polymérisation et donnent lieu à de longues chaînes carbonées plus ou moins complexes. Les matrices organiques ont été utilisées pour des applications concrètes, par exemple dans la fabrication d'une sonde spectroscopique [72].

### 2.4.1.1 Dissolution du polymère

Le solvant utilisé doit permettre la dissolution du polymère. Le polymère utilisé pour cette étude est le polystyrène dont la formule chimique est  $(CH_2=CH-C_6H_5)$ . Il est insoluble dans l'eau mais soluble dans plusieurs solvants organiques tel que le toluène, le tétrahydrofurane (THF), le chloroforme, l'acétone ou encore le benzène. Les paramètres physico-chimiques du polystyrène sont reportés dans le tableau 2-1 :

Usages :	Thermoplastiques
Monomère :	Styrène ( $CH_2 = CH - C_6H_5$ )
Structure :	
Polymérisation :	Polymérisation radicalaire en chaîne (atactique), polymérisation Ziegler-Natta (syndiotactique)
Morphologie :	Très amorphe (atactique), très cristallin (syndiotactique)
Température de fusion :	$270^{\circ}C$ (syndiotactique)
Température de transition vitreuse :	$100^{\circ}C$

**Tableau 2-1:** Propriétés physico-chimiques du polystyrène



**Figure 2-13:** Schéma du mode de polymérisation des deux variantes ( cristalline et amorphe) du polystyrène [73]

### 2.4.1.2 Choix des substrats

Le choix des substrats est dicté par les propriétés physico-chimiques des couples substrat / sol et substrat / matériau à déposer. Pour le premier couple, il faut bien entendu que l'adhésion du sol liquide sur le substrat soit bonne. Pour le second couple, la première caractéristique à vérifier correspond au fait que la composition chimique du substrat ne doit pas entraîner la contamination du film mince déposé par diffusion d'espèces chimiques.

- **Les lames de verre** : Ces substrats sont ceux que nous avons couramment utilisés; l'indice de réfraction, est de 1,513 pour une longueur d'onde de 632.8 nm. Cependant leur utilisation est limitée par la température de ramollissement de ce type de verre qui est de 500°C.

- **les lames de pyrex** : Les lames de pyrex sont les substrats transparents ; le pyrex étant un verre borosilicaté, sa température de ramollissement se situe vers 650°C. Son indice optique est plus faible que celui des lames de verre puisqu'il est de 1,472 à une longueur d'onde de 632.8 nm.

- **Les lames de silice pure** : Elles seront utilisées pour des recuits supérieurs à 650°C puisque leur température de fusion est de 1200°C. L'indice optique de ce type de substrat est légèrement plus faible que le pyrex, il est de 1.457, toujours à une longueur d'onde de 632.8 nm.

- **Le silicium monocristallin (100)** : Ces substrats présentent un excellent état de surface et de plus, ils permettent d'effectuer des recuits à des températures aussi élevées que la silice pure. Ces substrats étant complètement opaques dans le domaine visible, leur emploi compliquent parfois la caractérisation optique de la couche mince déposée à étudier dans ce domaine de longueur d'onde.

#### **2.4.1.3 Nettoyage des substrats**

Le nettoyage des substrats est une étape critique de la fabrication des couches minces. En effet, un nettoyage insuffisant laisse des impuretés sur la surface du substrat qui empêchent le bon étalement de la solution. Si la couche mince est inhomogène, alors les propriétés optiques de la couche mince seront aussi inhomogènes et perturbées, et on obtiendra des résultats peu concluants et non-reproductibles. Le nettoyage est d'autant plus efficace que l'environnement de travail est propre, et se fait en plusieurs étapes :

- Lavage au détergent, avec une brousse douce ;
- Rinçage à l'eau distillée ;
- Rinçage au méthanol ;
- Séchage à l'abri de la poussière.

Enfin, juste avant de déposer la solution : on dépose une goutte de méthanol sur le substrat, puis on la tire lentement sur toute sa surface, de façon à enlever les dernières poussières.

#### **2.4.2 Compatibilité avec la technique de spin coating**

La technique de dépôt par spin coating, dont les caractéristiques ont été développées dans le paragraphe précédent, nécessite un solvant possédant un taux d'évaporation

suffisamment élevé afin d'obtenir des films minces d'épaisseur homogène et de haute qualité optique.

Les solvants organiques précédemment cités présentent dans la plupart des cas des caractéristiques compatibles avec cette technique (viscosité appropriée et bon écoulement). Le tétrahydrofurane (THF), qui répond aux deux critères, a été choisi comme solvant pour le polymère utilisé. Ce solvant permet en effet l'obtention de films minces présentant une surface plus lisse que dans le cas des autres solvants cités (phase de tests réalisée préalablement par l'observation sous microscope optique de la qualité des films déposés).

### 2.4.3 Elaboration des couches minces pures

Le polymère de base (le polystyrène), qui se trouve à l'état massif est dissout dans un récipient adéquat par un solvant (dans notre cas : le tétrahydrofurane (THF)); il est maintenu sous agitation magnétique pendant trois jours. Une fois que le polymère est totalement dissout, des couches minces sont préparées par la méthode spin coating (centrifugation). Les quatre étapes de préparation sont schématisées dans les figures 2-1,2-2 ,2-3,2-4 ci-dessus. Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du  $\text{cm}^2$ . La vitesse de rotation est 2200 tours/min. La figure 2-14 présente un échantillon du polystyrène pur (échantillon témoin).



**Figure 2-14** Couche mince du polystyrène pure (échantillon témoin)

#### **2.4.4 Elaboration de couches minces dopées par les nanocristaux d'arséniure de gallium (GaAs)**

Le dopage du sol est conditionné premièrement par le fait que la solution de nanocristaux et le sol en question doivent être compatibles chimiquement, deuxièmement, le gap de la matrice hôte doit être supérieur à celui du dopant.

##### **2.4.4.1 Les nanocristaux d'arséniure de gallium GaAs**

Les nanocristaux d'arséniure de gallium (GaAs) sont des corps composés formés à partir d'un élément de la 3<sup>ème</sup> colonne (Ga) et d'un élément de la 5<sup>ème</sup> colonne (As) du tableau périodique. Le GaAs cristallise dans la structure cubique zinc blende. Son réseau cristallin peut se décomposer en deux sous réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés, l'un étant constitué des atomes de l'élément Ga, l'autre des atomes de l'élément As. Chaque atome Ga (As) se trouve donc au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par un atome de l'autre espèce As (Ga). L'arséniure de gallium est un semi-conducteur à gap direct dont l'énergie de gap est  $E_g = 1.42 \text{ eV}$  ( $\lambda=870\text{nm}$ ) [tableau 1-1]. Sa structure cristalline et sa structure électronique lui donne des propriétés spécifiques dont certaines sont regroupées dans le tableau 2-2.

Nom	Symbole et Unités	Valeurs
Structure cristalline		Zinc blende
Paramètre cristallin	a (Å)	5.63
Masse molaire	M (g.mole <sup>-1</sup> )	144.63
Masse volumique	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	5.32
Nombre atomes par unité de volume	N (cm <sup>-3</sup> )	4.4 10 <sup>22</sup>
Hauteur de la bande interdite	Eg (eV)	1.42
Mobilité des électrons	$\mu_n$ (cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	8.5 10 <sup>3</sup>
Mobilité des trous	$\mu_p$ (cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	4.0 10 <sup>2</sup>
Coefficient de dilatation thermique	$\alpha_l$ (K <sup>-1</sup> )	6.86 10 <sup>-6</sup>
Chaleur spécifique	C (J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	0.35
Conductivité thermique	$\lambda$ (W.cm <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	0.46
Température de fusion	T <sub>f</sub> (C°)	1240

**Tableau 2-2** : Quelques propriétés physiques de l'arséniure de gallium [74].

#### 2.4.4.2 Synthèse colloïdale des nanocristaux de GaAs

La poudre nanocristalline de GaAs utilisée pour le dopage des films minces du polystyrène est élaborée par broyage mécanique à billes. La poudre initiale de GaAs est introduite dans une enceinte cylindrique sous une atmosphère d'argon avec des billes en alumine. L'enceinte est placée sur une enceinte animée d'un mouvement planétaire. Le broyage est effectué à la température ambiante pendant 48 heures. Les collisions répétées des microcristaux de GaAs avec les billes et les parois de l'enceinte facilitent la fragmentation de ces microcristaux. On obtient à la fin une poudre nanocristalline.

Pour élaborer les échantillons de polystyrène dopé par des nanocristaux de GaAs, il faut d'abord préparer la solution du dopant, soit le GaAs dans notre cas; on verse du tétrahydrofurane (THF) (solvant) dans un récipient et on y ajoute une quantité de poudre de GaAs obtenue préalablement par broyage mécanique; on mélange bien pour avoir une

homogénéisation des particules de la poudre. Le mélange est laissé au repos pendant quelques jours pour que les particules légères restent en suspension et les grosses particules se sédimentent au bas du récipient. On aspire juste la solution proche de la surface contenant les plus petites cristallites de GaAs

#### **2.4.4.3 Dopage de la matrice**

Les concentrations en polymère et en nanoparticules de GaAs dans le solvant tétrahydrofurane (THF) sont choisies de façon à obtenir des solutions non agglomérées, stables et présentant des viscosités compatibles avec la technique de dépôt des films par spin coating.

L'influence des nanocristaux de GaAs sur les propriétés rhéologiques des solutions est très limitée (faible concentration utilisée) car les concentrations relatives en polymère et cristallites de GaAs doivent être choisies afin d'obtenir des taux de dopage du composite final bien adaptés. Typiquement, les concentrations en polymère par rapport au solvant sont comprises entre 20 et 100 mg/ml [75]. (Soit entre 1.32 et 6.3% en masse par rapport au solvant) pour des taux de dopages en GaAs dans le polymère de l'ordre de 0.5 à 3%.

La solution finale GaAs/polymère/solvant utilisée pour la préparation des films minces de polystyrène dopé par les cristallites de GaAs est obtenue par mélange des deux solutions : polystyrène /solvant et GaAs/solvant dans des proportions bien définies, le mélange obtenu est agité pendant 30 minutes.

#### **2.4.4.4 Elaboration des couches minces dopées**

Les nanocristaux étant en solution, il est relativement aisé de les introduire dans le sol de polystyrène, pour obtenir un matériau dopé par ces nanocristaux. La solution résultante est déposée sur les substrats en verre (25X25 mm), leur nature chimique, leur rugosité et la propreté de la surface sont des facteurs dont il faut tenir compte pour obtenir des films minces de qualité et avec une bonne adhérence. On effectue le dépôt des couches de polystyrène dopé par des nanocristaux de GaAs, en utilisant la technique de spin coating, de la même manière que pour les échantillons témoins. La figure 2-15 présente un échantillon du polystyrène dopé.



**Figure 2-15** Echantillon de polystyrène dopé par des cristallites de GaAs.

## **2.5 Conclusion**

La grande diversité des polymères et les différences importantes soit dans leur composition chimique, soit dans leur comportement physique permettent d'élaborer des matériaux composites à base de polymère dont les propriétés peuvent être ajustés selon le besoin en agissant sur les différents facteurs qui contribuent à leur fabrication. Après plusieurs tentatives avec à chaque fois changement et adaptation des conditions d'élaboration nous avons à la fin réussi à obtenir des films minces purs et dopés par des cristallites du semi-conducteur GaAs de qualité appréciable.

### **3.1 Introduction**

Plusieurs techniques sont utilisées pour la caractérisation structurale des échantillons élaborés. Cette caractérisation a pour but d'identifier les matériaux élaborés et de mettre en évidence leurs paramètres structuraux qui sont généralement responsables des propriétés physiques de ces derniers. Les nanocristaux de GaAs dispersés dans la matrice du polystyrène ont fait l'objet d'une étude structurale en utilisant la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman.

### **3.2 Diffraction des rayons X**

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roche, cristaux, minéraux, pigment ; argiles.....) présentant les caractéristiques de l'état cristallin. La méthode permet ainsi de distinguer clairement les produits amorphes des produits cristallisés. En plus de la détermination des phases en présence, l'analyse du profil des raies de diffraction permet de déterminer la taille et la forme des grains cristallisés ainsi que les distorsions de réseau (ou microdéformations).

#### **3.2.1 Principe**

La Figure 3-1 montre le schéma du principe d'un diffractomètre. L'identification des phases existantes est effectuée en comparant les pics du spectre de diffraction à une banque de donnée classés sous forme de fichiers par American Society for Testing Materials (fichier ASTM).

Chaque diagramme de diffraction des rayons X est caractéristique d'un composé donné; donc les intensités et les positions angulaires des raies sont propres au matériau. La position angulaire  $\theta_{hkl}$  des raies de diffraction obéit à la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad 3.1$$

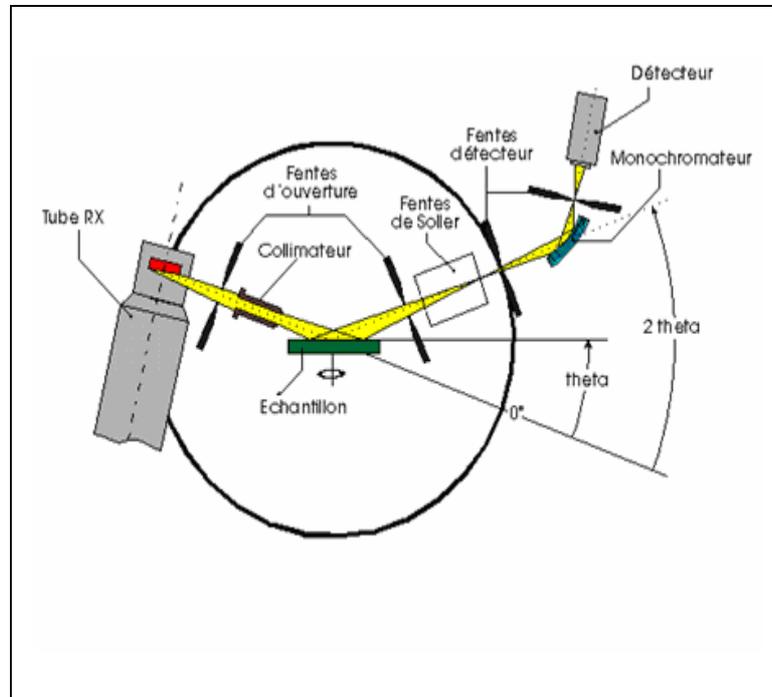
où

$\lambda$ : longueur d'onde des rayons X incidents;

$d_{hkl}$  : distance entre les plans réticulaires;

n: ordre de la réflexion.

$\theta_{hkl}$  : angle d'incidence des rayons X ;



**Figure 3-1** : Principe de la diffraction des rayons X

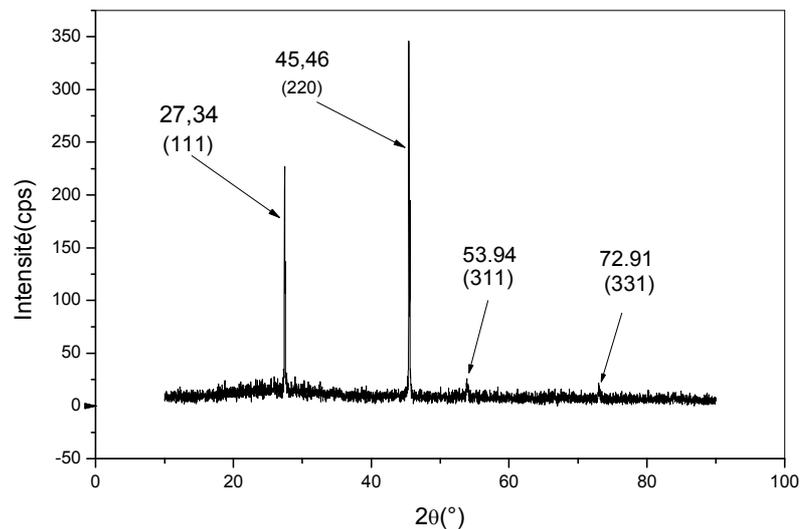
la connaissance des angles de diffraction permet donc de calculer les distances inter-réticulaires  $d_{hkl}$  et permet de déduire qualitativement les phases en présence par comparaison des distances inter-réticulaires calculées avec celles stockées dans la base des données (fichiers JCPDS par exemple) pour les composés déjà connus et répertoriés.

Les spectres de diffraction des rayons X, utilisés pour la caractérisation des matériaux élaborés, ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre du type SIMENS D8 advanced du Département de Physique de la Faculté des Sciences exactes de l'Université Mentouri de

Constantine. Les rayons X incidents proviennent de l'émission  $K\alpha$  d'une anticathode de cuivre, de longueur d'onde  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$  filtrée par un monochromateur en graphite.

### 3.2.2 Diffraction des rayon X sur la poudre nanocristalline de GaAs utilisée pour le dopage

La figure 3 -2 représente le diagramme de diffraction sur la poudre nanocristalline de GaAs. En comparant le diagramme de diffraction à la banque de données de diffraction des rayons X, on remarque que la poudre présente une structure cubique de paramètre  $a=5.653\text{A}^\circ$  et une symétrie du groupe d'espace  $F\bar{4}3m$  (JCPDS 32-0389). On note un faible élargissement des pics de diffraction, cet élargissement est dû aux faibles tailles (tailles submicroniques) des cristallites qui forment la poudre nanométrique du GaAs. En examinant le diagramme, on remarque que la poudre présente une orientation préférentielle (texture) suivant le plan (220) du GaAs ; Dans le GaAs massif de structure cubique le pic le plus intense est situé à  $2\theta = 27.309^\circ$  et correspond à la raie (111); mais sur notre diagramme le pic le plus intense est situé à  $2\theta = 45.460^\circ$ . Ce pic correspond à la raie (220) du GaAs de symétrie cubique. On peut dire que la poudre nanocristalline du GaAs présente une orientation préférentielle (texture) selon le plan (220).



**Figure 3-2** : Spectre de diffraction des rayons X de la poudre de GaAs

En appliquant la relation de Scherrer aux différents pics de diffraction (eq. 3-2), on a déterminé la taille des cristallites qui forment la poudre nanocristalline de GaAs :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\Delta(\theta)\cos\theta} \quad 3-2$$

D: diametre des nanocristaux ;

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

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

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

Les résultats sont reportés dans le tableau 3 - 1.

$2\theta$ (°)	<i>FWMH</i> (°)	<i>Orientations des cristaux</i>	<i>Taille moyenne (nm)</i>
27.446	0.10399	111	78.61 nm
45.501	0.17109	220	66.24 nm
53,902	0,22940	311	58.77 nm
73,047	0,57249	331	47.58 nm

**Tableau 3 - 1** : Tailles des nanocristallites qui forment la poudre nanocristalline de GaAs.

On remarque que les nanocristallites ont des tailles qui sont comprises dans le domaine 47.58 – 78.61 nm.

32-0389	Quality: *	GaAs														
CAS Number:		Gallium Arsenide														
Molecular Weight: 144.64		Ref: Gong, P., Polytechnic Inst. of Brooklyn, NY, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1981)														
Volume[CD]: 180.73																
Dx: 5.316 Dm: 5.310																
S.G.: F43m (216)																
Cell Parameters:																
a 5.653 b c																
$\alpha$ $\beta$ $\gamma$																
SS/FOM: F15=85(.0103, 17)																
I/cor:																
Rad: CuK $\alpha$ 1																
Lambda: 1.54056																
Filter: Ni																
d-sp:		2 $\theta$	int-v	h	k	l	2 $\theta$	int-v	h	k	l	2 $\theta$	int-v	h	k	l
		27.309	100	1	1	1	66.037	18	4	0	0	100.84	16	4	4	0
		31.646		1	2	0	72.855	25	3	3	1	107.44	17	5	3	1
		45.348		82	2	2	75.071	<3	4	2	0	119.01	11	6	2	0
		53.729		73	3	1	83.747	25	4	2	2	126.60	8	5	3	3
		56.330		<2	2	2	90.131	18	5	1	1	141.41	1	4	4	4

**Tableau 3-2** : Fiche ASTM du GaAs

### 3.2.3 Diffraction des rayons X sur les films de polystyrène pur

La diffraction des rayons X sur le polystyrène pur (fig. 3-3) ne présente aucun pic de diffraction. On peut dire que les films de polystyrène pur préparés par le procédé de centrifugation (spin coating) sont amorphes.

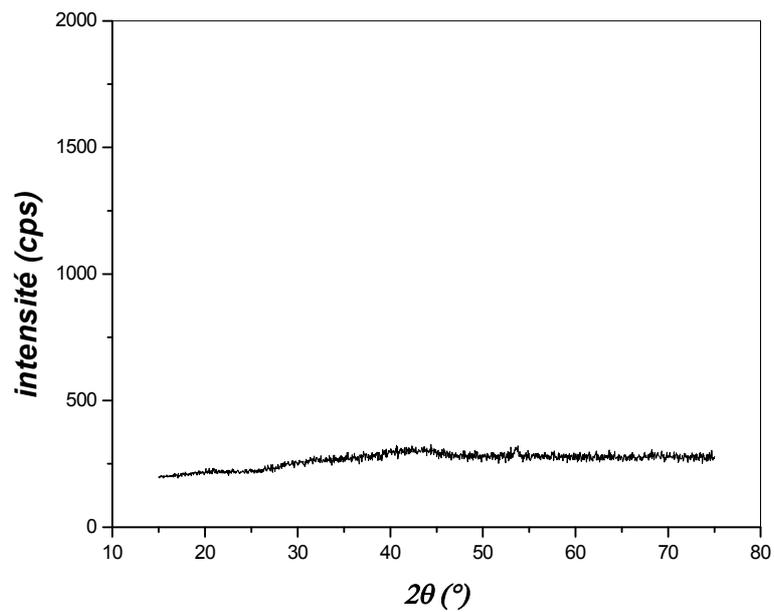


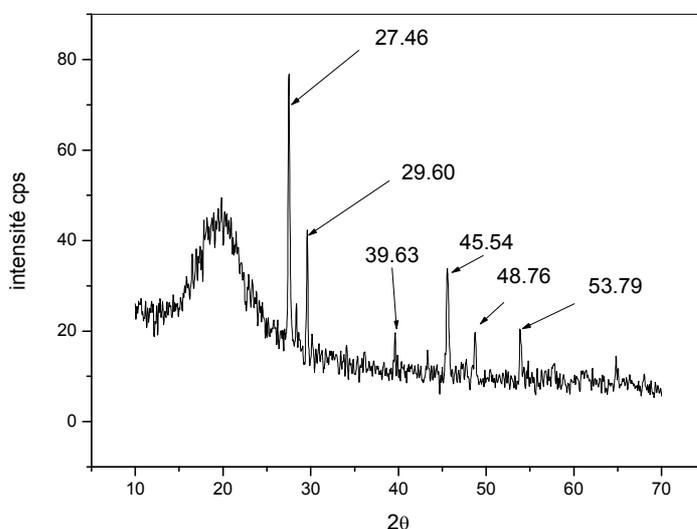
Figure 3-3 : Spectre de diffraction des RX du polystyrène pur.

### 3.2.4 Diffraction des rayons X sur les films de polystyrène dopé par des cristallites de GaAs

On observe sur le diagramme de la diffraction des rayons X sur les films de polystyrène dopé par les nanocristaux de GaAs (fig. 3-4) des pics situés à  $2\theta = 27.46^\circ$ ,  $29.60^\circ$ ,  $39.63^\circ$ ,  $45.54^\circ$ ,  $48.76^\circ$  et  $53.79^\circ$ .

Les pics de diffraction situés à  $2\theta = 27.46^\circ$ ,  $45.54^\circ$ ,  $53.79^\circ$  correspondent respectivement aux plans (111), (220), (311). Leurs positions angulaires sont identiques à

celles de la poudre de GaAs reportées sur la fiche ASTM (JCPDS 32-0389). Cependant le pic le plus intense des nanocristaux de GaAs introduits dans le polystyrène correspond à la raie (111). On remarque la disparition de l'orientation privilégiée observée sur le diagramme des rayons X de la poudre nanocristalline de GaAs. On note aussi l'augmentation de l'élargissement des pics de diffraction. On peut dire qu'il y'a réduction de la taille lors de la préparation des films minces de polystyrène dopés par les nanocristaux de GaAs. On constate un léger décalage dans la position des pics de diffraction par rapport à leurs positions mentionnées sur la fiche ASTM. Ce décalage est du probablement à la contraction du paramètre de maille à l'intérieur du film de polystyrène.



**Figure 3-4** : Spectre de diffraction des RX des nanocristaux de GaAs dispersés dans une couche mince de polystyrène.

Les pics de diffraction situés à  $2\theta = 29.60^\circ$ ,  $39.63^\circ$  et  $48.76^\circ$  ont été attribués aux composés  $AsH_3$  (fiche ASTM de  $AsH_3$  JPCDS 02-0334 en Tab. 3-3) et/ou  $CH_3As$  (fiche ASTM de  $CH_3As$  JPCDS 26-1569 en Tab. 3-4). On pense que lors de l'élaboration du composite polystyrène / nanocristaux de GaAs une faible partie du dopant (GaAs) se dissocie pour permettre à As de former avec l'hydrogène et/ou  $CH_3$  les composés  $AsH_3$  et  $CH_3As$

02-0334					Wavelength= 1.54056			O	
AsH3	2 $\theta$	Int	h	k	l				
<b>Arsenic Hydride</b>	24.032	100	1	1	1				
	27.857	80	2	0	0				
	39.855	80	2	2	0				
	47.045	80	3	1	1				
	49.211	60	2	2	2				
Rad.:	$\lambda$ :	Filter:	d-sp:						
Cut off:	Int.:	Estimation	I/Icor.:						
Ref: Natta, Casazza, Gazz. Chim. Ital., 60, 851 (1930)	57.557	40	4	0	0				
	63.202	80	3	3	1				
	65.185	60	4	2	0				
	72.350	60	4	2	2				
	77.547	60	5	1	1				
	90.995	40	5	3	1				
Sys.: Cubic	S.G.:Fn $\bar{3}$ (201)								
a: 6.40	b:	c:	A:	C:					
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 4	mp: -113.5					
Ref: Wyckoff, The Structure of Crystals, 1st Ed.									
Dx: 1.975	Dm: 3.484	SS/FOM $_{1\bar{1}} = 1(0.064, 26)$							
Color: Colorless									
O assigned because of limited intensity spread. (Ed.) CAS #: 7784-42-1. Measured density, melting point and color from Handbook of Chemistry and Physics. Wyckoff suggests S.G.=P213 (198) for N H3. Boiling point °. Decomposes at 230 °. PSC: cP16. Mwt: 77.95. Volume[CD]: 262.14.									

Tableau 3-3 : Fiche ASTM de AsH<sub>3</sub>

26-1569					Wavelength= 1.54056				
(CH3As)n	2 $\theta$	Int	h	k	l				
<b>Arsenomethane</b>	12.819	100	0	0	2				
	16.525	10	0	1	1				
	21.765	-5	1	1	0				
	25.063	5	0	1	3				
	25.651	-5	1	1	2				
Rad.:	$\lambda$ :	Filter:	d-sp:						
Cut off:	Int.:	Estimation	I/Icor.:						
Ref: Daly, Sanz, Helv. Chim. Acta, 53, 1879 (1970)	26.188	15	0	0	4				
	30.840	30	0	2	0				
	33.510	15	2	0	2				
	34.088	5	1	1	4				
	39.599	15	0	0	6				
	40.739	5	2	0	4				
	41.483	-5							
Sys.: Orthorhombic	S.G.:Ima2 (46)								
a: 5.81	b: 5.79	c: 13.64	A: 1.0035	C: 2.3558					
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 8	mp: 204					
Ref: Ibid., Helv. Chim. Acta	44.096	5	2	2	0				
	47.331	5	0	3	1				
	51.037	15	0	2	6				
	53.546	5	0	0	8				
	62.963	5	2	0	8				
	64.029	5	4	0	0				
Dx: 2.600	Dm: 2.450	SS/FOM $_{1\bar{1}} = 3(0.104, 50)$							
Color: Violet									
CAS #: 26403-94-1. A polymer structure of endless ladder-like chains of (C H3 As)n. C.D. Cell: a=5.810, b=13.640, c=5.790, a/b=0.4260, c/b=0.4245, S.G.=Im2a(46). PSC: oI1024. Mwt: 0.00. Volume[CD]: 458.85.									

Tableau 3-4 : Fiche ASTM de CH<sub>3</sub> As

### 3.3 Effet du vieillissement de la solution polystyrène nanocristaux de GaAs sur les diagrammes de diffraction des rayons X des films dopés

Dans ce paragraphe nous allons présenter l'effet du vieillissement de la solution polystyrène nanocristaux de GaAs. On s'est intéressé dans cette partie à l'élargissement des pics de diffraction; l'effet sur les tailles sera développé dans le quatrième chapitre. On a préparé une série de cinq échantillons de polystyrène dopé au GaAs ; ces échantillons ont été élaborés à intervalle de temps de trois jours. Les résultats de la largeur à mi-hauteur sont reportés sur le tableau 3- 5.

Echantillon N° 1		Echantillon N° 2		Echantillon N° 3		Echantillon N° 4		Echantillon N° 5	
2θ°	FMWH(°)								
27,524	0,16077	27,527	0,15128	28,418	0,14729	27,559	0,13490	27,542	0,12581
45,598	0,23644	45,491	0,19512	45,625	0,19465	45,596	0,18954	45,593	0,17735
53,916	0,38923	53,819	0,32489	53,832	0,22378	53,999	0,20295	53,124	0,15982

**Tableau 3- 5** : Valeurs de la largeur à mi-hauteur de chaque pic de GaAs.

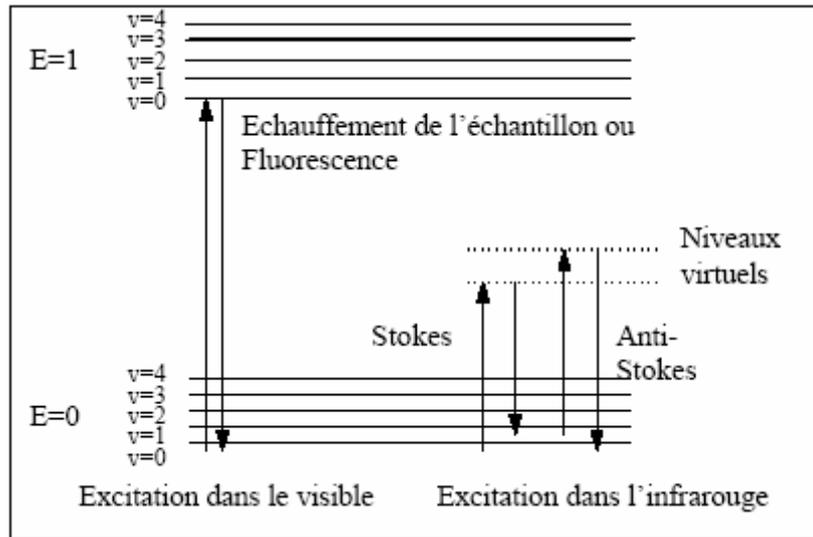
Au fur et mesure que le temps du vieillissement augmente, la largeur à mi hauteur diminue. On peut expliquer cette constatation par le faite que l'évaporation du solvant favorise le grossissement des cristallites du GaAs. Ce qui conduit à la diminution de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction.

### 3.4 Spectroscopie Raman

En 1928, en Inde, Sir C.V. Raman a été le premier à s'intéresser au phénomène d'émission lumineuse *inélastique* [78]. Le rayonnement émis par des molécules bombardées contient des photons de même fréquence que ceux du rayonnement incident, mais aussi des photons de fréquences différentes. Cet effet est très faible - approximativement 1 photon sur 1 million (0.0001%) sera émis avec une longueur d'onde légèrement différente de la longueur d'onde incidente. Ce processus a été ensuite appelé d'après le nom de son découvreur, et le changement de fréquence est appelé effet Raman. A la fin des années 1930, la spectroscopie Raman était devenue la principale méthode *non-destructive* d'analyse chimique.

#### 3.4.1 Principe

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh [79]: la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Toutefois, des photons dans un nombre très limité de cas, peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes) [80]. La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée.



**Figure 3-5** : Evolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser.  
(Diagramme de Jablonski)

Dans la spectrométrie Raman, on s'intéresse aux énergies de vibration et de rotation, très faibles, en comparaison de celles des photons incidents. Comme l'indique la figure ci-dessus (fig. 3-5) cette dernière ne correspond pas à un saut entre deux niveaux énergétiques et l'explication du phénomène Raman doit faire intervenir des niveaux énergétiques virtuels.

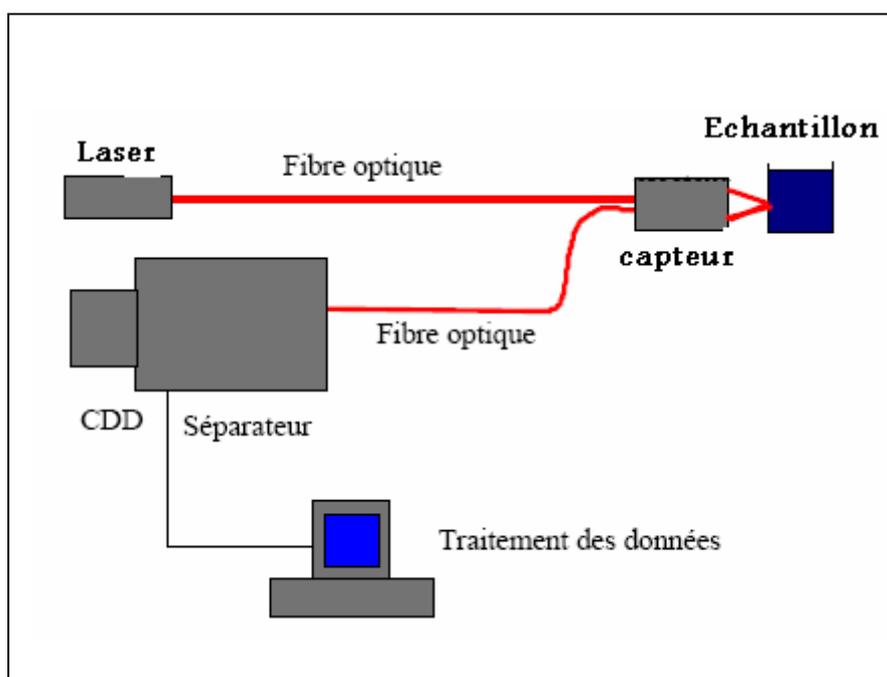
Pourtant une molécule ne peut à priori absorber un photon pour passer à un état plus excité que si l'énergie de ce dernier correspond à l'écart entre le niveau énergétique actuel de la molécule et un autre niveau "permis". C'est le système de la quantification des niveaux d'énergie. On observe que la molécule absorbe quand même une partie du rayonnement incident, juste ce qu'il faut pour sauter sur un niveau d'énergie possible. Du point de vue quantique, on peut l'expliquer en utilisant la relation d'incertitude d'Heisenberg:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{h}{2\pi} \quad 3-3$$

Comme le laps de temps pendant lequel la molécule s'approprie l'énergie nécessaire est très court, l'incertitude sur l'énergie est très grande. La molécule peut donc utiliser une partie

de l'énergie incidente. Le photon qui a cédé une fraction de son énergie a maintenant une énergie  $h\nu - \Delta E$ , où  $\Delta E$  représente un saut énergétique entre deux niveaux d'énergie permis (de rotation ou de vibration translation). Il est donc caractérisé par une fréquence plus faible (raies Stokes).

Le phénomène aboutissant à la formation des raies Anti-Stockes est similaire: Lorsqu'une molécule est dans un état excité -ce qui est très peu probable - elle peut se désexciter en donnant de l'énergie à un photon incident. Le photon a alors l'énergie  $h\nu + \Delta E$ . Ce qui se traduit en terme spectral par l'apparition de raies symétriques à celles de Stokes. Leur amplitude est toutefois faible (inférieure à celle des raies Stokes notamment) car conformément à la loi de répartition de Boltzmann la probabilité de présence des états excités est très faible.



**Figure 3-6** : Schéma de principe d'un spectromètre Raman.

La figure 3-6 représente le principe de fonctionnement d'un spectromètre Raman : les radiations d'une source laser puissante sont conduites dans une fibre optique jusqu'à l'échantillon à analyser et provoquent son excitation. La lumière produite est recueillie par un capteur, puis acheminée par une fibre optique jusqu'au séparateur. Couplé à un détecteur

celui-ci fournit alors des données sur l'échantillon qui n'ont plus qu'à être traitées informatiquement.

### 3.4.2 Caractérisation par spectroscopie Raman d'un film de polystyrène pur

La figure 3-7 illustre les spectres Raman d'un film de polystyrène pur pour des temps d'exposition de 60s et 180s. Ces spectres montrent l'existence des bandes situées à 178.186, 220.559, 401.462, 616.590, 795.826, 840.409, 905.599 et 996.322  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes sont identiques pour les deux échantillons analysés, seuls les intensités diffèrent ; elles augmentent avec le temps d'expositions des échantillons.

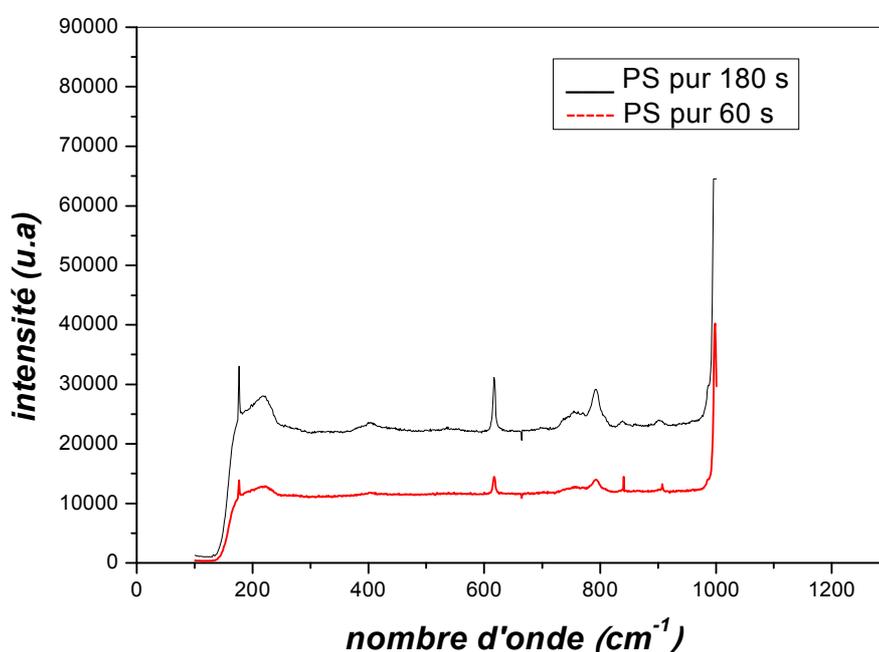
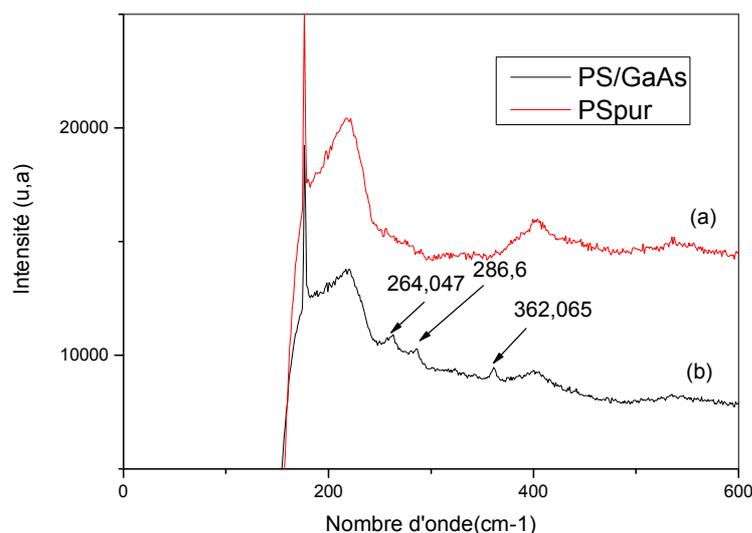


Figure 3-7: Spectres Raman de films du polystyrène pur

### 3.4.3 Caractérisation d'un film de polystyrène dopé par les nanocristaux de GaAs

La figure 3-8 montre les spectres Raman de films de polystyrène pur et de polystyrène dopé par les nanocristallites de GaAs. En comparant le spectre du polystyrène pur avec celui du polystyrène dopé, on peut observer les raies supplémentaires de faible intensité situées à 264.047  $\text{cm}^{-1}$  et 286.6  $\text{cm}^{-1}$ ; elles correspondent aux nanocristaux du semi-conducteur GaAs de dopage.



**Figure 3-8:** Spectres Raman pour une exposition de 180s :

(a) polystyrène pur

(b) polystyrène dopé par GaAs.

Le pic situé à  $264.047 \text{ cm}^{-1}$  est assigné au phonon optique transverse (TO), par contre le pic à  $286.6 \text{ cm}^{-1}$  est attribué au phonon optique longitudinale (LO) [81.82]. Ces modes se ramollissent avec la décroissance de la température [83.84]. Le pic observé à  $362.065 \text{ cm}^{-1}$  correspond probablement à l'effet de la matrice sur les nanocristaux de dopage; cet effet fait également apparaître de nouveaux modes résonants [85]; cela pourrait aussi être dû à un mode vibrationnel de l'un des composés formés ( $\text{CH}_3\text{As}$  et/ou  $\text{H}_3\text{As}$ ) lors de l'élaboration du composite polystyrène / nanocristaux GaAs).

### 3.5 Conclusion

Cette caractérisation par diffraction des rayons X nous permet de déduire l'incorporation des nanocristallites de semi-conducteur GaAs dans la matrice polymère.

L'élargissement des pics obtenus par la caractérisation RX est dû à la faible taille des cristallites.

L'apparition de raies Raman sur les spectres des échantillons de polymère dopé avec du GaAs permet d'affirmer que ce milieu présente une réponse à une excitation optique.

La matrice fait apparaître de nouveaux modes résonants autour d'une nanoparticule qui sont situés au voisinage des modes de la nanocristallite de GaAs.

Le résultat de la spectroscopie Raman vient confirmer les résultats de la diffraction X concernant l'incorporation des cristallites de GaAs dans la matrice de polystyrène.

## **4.1 Introduction**

Les méthodes de caractérisation optique sont des moyens d'analyse très précises et souvent non destructives. Leur principe est basé sur l'interaction entre le rayonnement électromagnétique utilisé et la matière à analyser [86]. Parmi ces méthodes, on peut citer : les spectrophotométries d'absorption dans le visible, dans l'ultraviolet et dans l'infrarouge, et la photoluminescence.

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés optiques des échantillons élaborés. Ces propriétés sont déterminées en particulier par l'étude de l'absorption optique et de la photoluminescence.

## **4.2 Absorption optique**

### **4.2.1 Principe**

La caractérisation par absorption optique permet de vérifier la présence des nanocristaux semi-conducteurs dans le mélange réactionnel puisque ces objets possèdent des niveaux d'énergie discrets [86], ce qui se traduit par la présence de pics d'absorption sur le spectre. La position des pics d'absorption donne ensuite l'énergie des niveaux excités. Cette méthode est devenue un outil important pour mettre en évidence les effets de confinement quantique induits par la faible taille des cristallites.

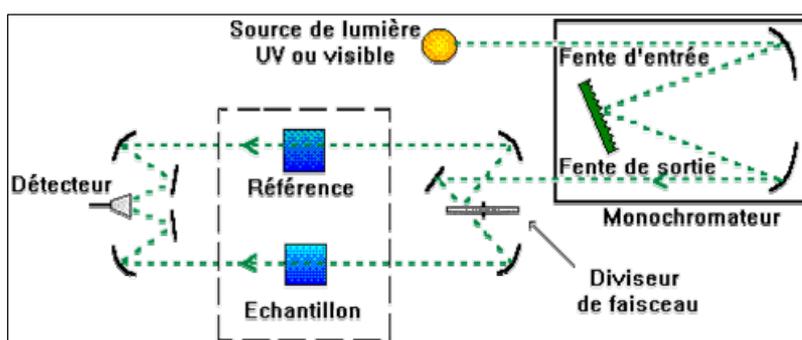
L'analyse spectrophotométrique est fondée sur le changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue [87]. En analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière monochromatique. Ces méthodes d'analyse sont intéressantes car elles permettent de travailler sur de faibles quantités de substances et sont non destructives. Elles s'appliquent à un très grand nombre de dosages.

Pour rendre compte de l'intérêt des mesures d'absorption UV-visible, on examine attentivement les limites des spectres en énergie ; ces limites se situent entre 200 nm et 900 nm, soit entre 6,2 eV et 1,37 eV. Ce qui permet la caractérisation optique de nos échantillons. Cette technique permet d'avoir des informations sur les transitions électroniques élémentaires

qui se situent aux voisinages du bord fondamental d'absorption notamment les transitions excitoniques. Elle nous permet de déterminer la zone de résonance excitonique du matériau. Les mesures d'absorption de nos échantillons nous donne la densité optique pour différentes longueurs d'ondes de l'excitation incidente.

Dans notre travail, on s'intéresse aux cristallites semi-conductrices sous l'effet du confinement. Les niveaux d'énergies sont alors discrets et déplacés vers les hautes énergies. Les raies d'absorption excitoniques correspondantes vont nous permettre ainsi de déterminer la taille moyenne des nanocristaux absorbants. La formation des nanocristaux de différentes tailles, donne lieu à une bande d'absorption excitonique relativement large. La position spectrale et la largeur de cette bande d'absorption nous permettent d'estimer la valeur moyenne de la taille ainsi que la dispersion de taille de nos échantillons.

Les spectres de l'absorption optique de nos échantillons sont réalisés à l'unité de recherche de physique, université Mentouri- Constantine, à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de type UV 3101 PC Shimadzu dont la gamme spectrale s'étale sur le domaine 190 nm à 3200 nm; son principe de fonctionnement est représenté par la figure 4 -1.

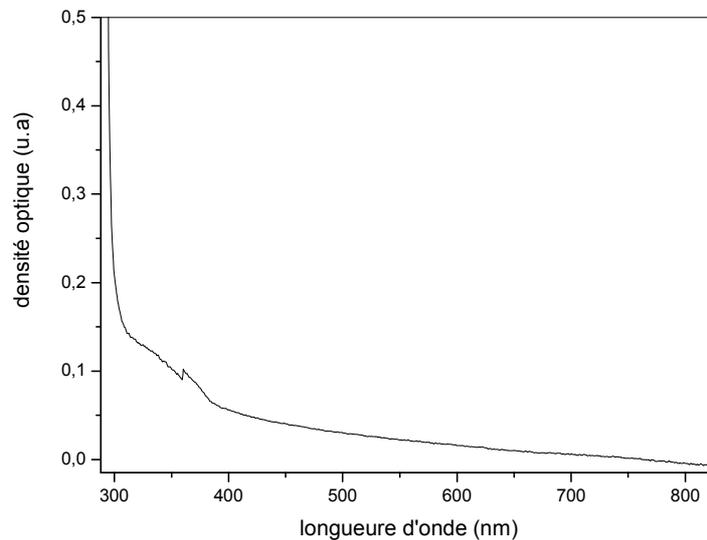


**Figure 4 -1** : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceaux.

## 4.2.2 Caractérisation par absorption optique des échantillons élaborés

### 4.2.2.1 Spectre d'absorption optique d'un film de polystyrène pur

Le spectre de densité optique d'un film de polystyrène pur est représenté sur la figure 4 -2. Dans l'intervalle 880 nm à 270 nm (1.40 eV à 4.59eV), le polystyrène est transparent et ne présente aucune absorption. Pour l'intervalle 400 nm à 300 nm (3.10 à 4.13 eV) on observe une légère absorption qui peut être due aux défauts de la structure créés pendant l'élaboration. Le polystyrène présente un bord d'absorption abrupte à 300 nm. Ce qui le rend un bon milieu pour disperser les nanocristaux de GaAs [89].



**Figure 4 -2 :** Spectre d'absorption optique d'un film de polystyrène pur en fonction de la longueur d'onde.

Le gap optique du polystyrène pur est estimé par la méthode de l'extrapolation [88] de la courbe en équation 4 - 1 représentée en figure 4 -3; on a trouvé un gap de 4.46 eV.

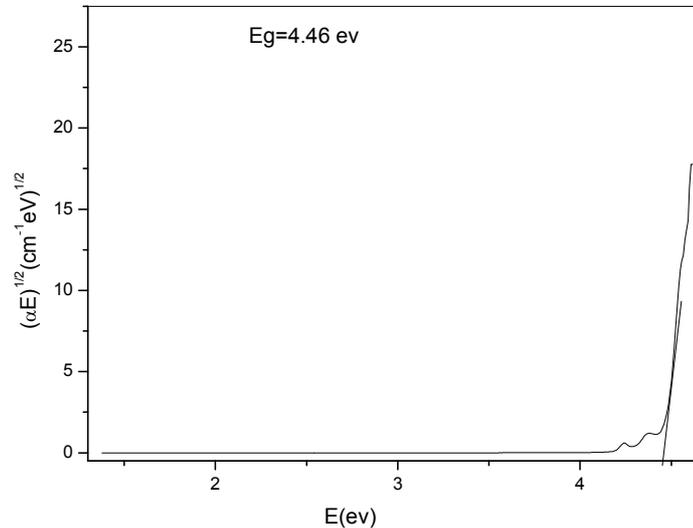
Cette méthode est basée sur l'équation suivante :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^2 \quad 4 - 1$$

où

A et  $\alpha$  sont des constantes (coefficients d'absorption).

$h\nu$  est l'énergie des photons.



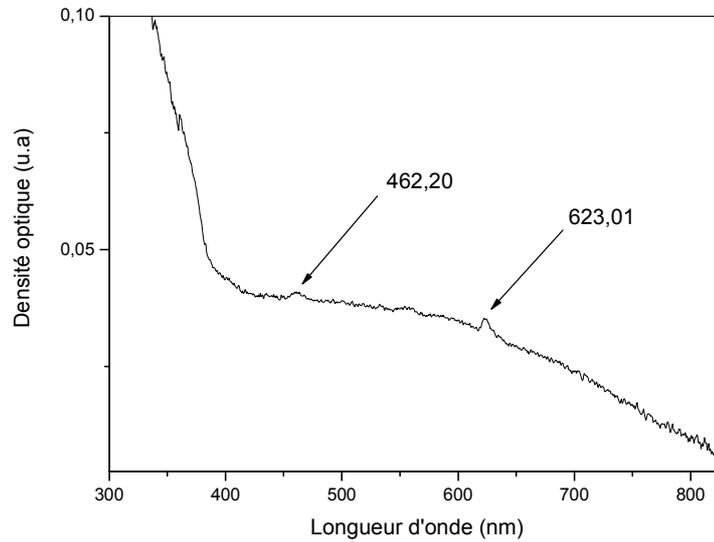
**Figure 4 -3** : Gap optique du polystyrène pur.

#### 4.2.2.2 Spectre d'absorption optique d'un film mince de polystyrène

##### dopé par des cristallites de GaAs

Le spectre de densité optique des cristallites de GaAs dispersées dans un film de polystyrène est illustré sur la figure 4-4. Il présente deux pics situés à 623.01 nm (1.99 eV) et à 462.20 nm (2.68 eV); ces pics correspondent aux transitions excitoniques [89, 90]. La très large bande d'absorption, observée entre 880 nm et 400 nm, est due à l'interaction des cristallites de GaAs avec la matrice polymère [85]. On remarque que le bord d'absorption du polystyrène dopé est déplacé vers les grandes longueurs d'onde (petites énergies) par rapport à celui du polystyrène pur et vers les courtes longueurs d'onde (hautes énergies) par rapport à celui du GaAs massif.

On peut dire que le GaAs est présent dans le polystyrène sous forme nanométrique; l'allure de la courbe de densité optique nous permet de dire que les cristallites de GaAs ont une forte dispersion de taille dans le polystyrène.



**Figure 4-4:** Densité optique des cristallites de GaAs dispersées dans une couche de polystyrène

En utilisant la méthode de la tangente on a pu déterminer le gap optique des cristallites de GaAs dont la valeur est égale à  $2.45 \text{ eV}$  (fig.4-5); cette valeur est supérieure à celle du cristal massif de GaAs ( $E_g=1.42 \text{ eV}$ ) [122]. Cette augmentation de l'énergie du gap ( $\Delta E_g(\text{GaAs}) = 1.03 \text{ eV}$ ) est due à la très faible taille des cristallites qui a induit un phénomène de confinement quantique. On note donc un décalage vers les hautes énergies de  $1.03 \text{ eV}$ .

Pour l'estimation de la taille des cristallites, on a utilisé le modèle de la masse effective qui est basé sur l'équation suivante :

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} \quad 4-2$$

Pour le semi-conducteur GaAs cette relation devient :

$$E_x = 1.48 + \frac{2.10}{R^2} - \frac{0.297}{R} \quad 4-3$$

où

$E_x$  : bord d'absorption optique des nanocristaux de GaAs

$R$  : rayon moyen des nanocristaux de GaAs

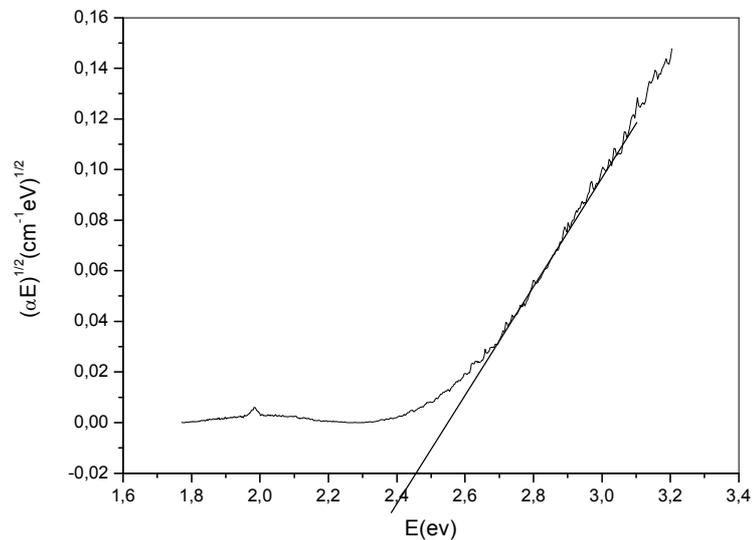
$h$  : constante de Planck ( $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ )

$E_g$  : bord d'absorption du cristal massif de GaAs

$\mu$  : masse réduite de l'exciton libre dans le GaAs massif

$\epsilon$ : la constante diélectrique du GaAs massif.

On trouve une taille moyenne de 1.60 nm, valeur inférieure de celle du rayon de bohr de l'exciton libre du cristal massif du GaAs ( $a_B=12.4$  nm [31]). On peut déduire que le confinement des nanocristaux de GaAs est un confinement fort.



**Figure 4-5** : Gap optique des cristallites de GaAs dispersées dans un film de polystyrène.

### 4.3 Effet du vieillissement de la solution polystyrène / GaAs sur la valeur du gap et la taille des cristallites

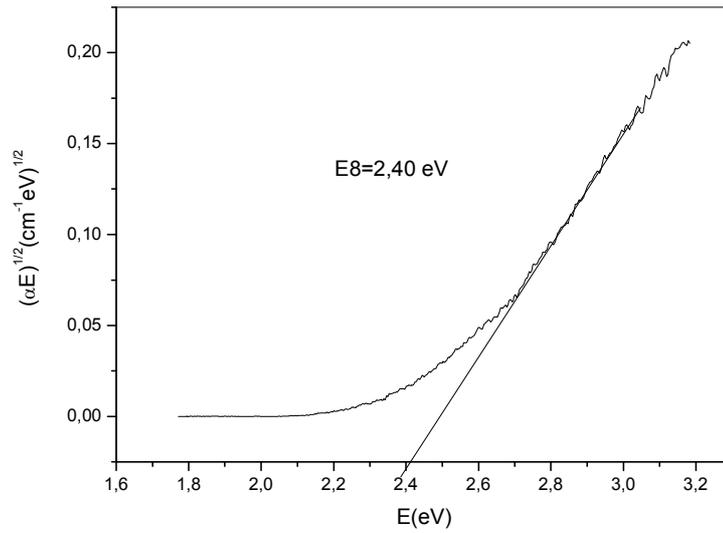
Pour cette étude du vieillissement, on a préparé une série de dix échantillons de polystyrène dopé par des cristallites de GaAs; ces échantillons ont été élaborés à un intervalle de temps de trois jours.

Le tableau 4 -1 regroupe les valeurs des gaps (largeurs de bande interdite  $E_g$ ) et de la taille des nanocristaux de GaAs dispersés dans chaque échantillon.

	Gap (eV)	Taille des grains (nm)
Echantillon 1	2,98	1.06
Echantillon 2	2.97	1.07
Echantillon 3	2.92	1.08
Echantillon 4	2.83	1.12
Echantillon 5	2.82	1.12
Echantillon 6	2.76	1.14
Echantillon 7	2.70	1.17
Echantillon 8	2.40	1.6
Echantillon 9	2.05	1.60
Echantillon 10	1.98	1.68

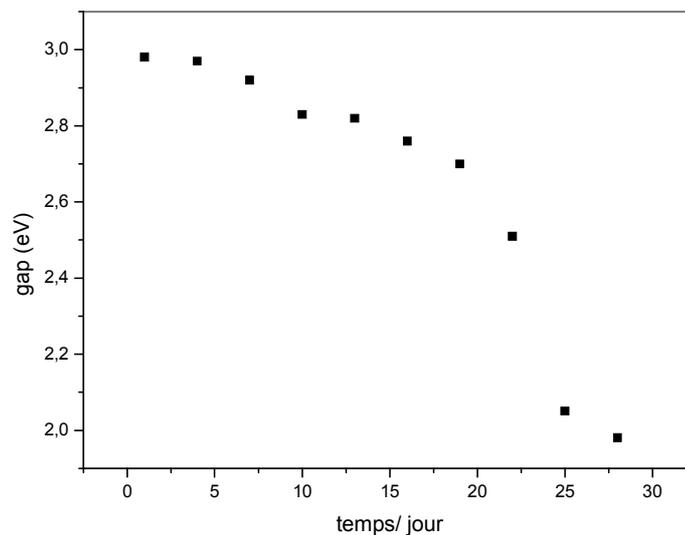
**Tableau. 4 -1** : gap optique et taille des cristallites dans les différents échantillons

On a utilisé la méthode de la tangente pour déterminer le gap optique  $E_g$  des particules de GaAs dispersées dans la matrice de polystyrène (figure 4-6).



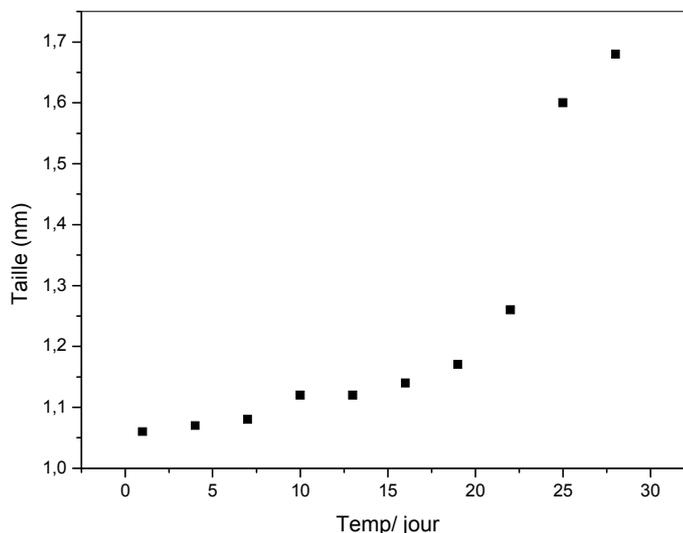
**Figure 4 - 6 :** détermination du gap optique de l'échantillon 8

La figure 4 -7 illustre la variation du gap en fonction du temps de vieillissement de la solution PS/GaAs; on constate que le gap diminue avec le temps ; ce gap varie de 2.98 eV pour le premier échantillon à 1.98 eV pour le dernier : on remarque un écart de 1 eV pendant 28 jours.



**Figure 4 -7 :** variation du gap en fonction du temps

La figure 4 - 8 présente la variation de la taille des nanocristaux dispersés dans la matrice en fonction du temps de vieillissement; on constate qu'il y a un grossissement des grains : la taille des grains a été estimée à 1.06 nm pour le premier échantillon et à 1.68 nm pour le dernier.



**Figure 4 -8:** variation de la taille des grains en fonction du temps

L'effet observé sur les particules de GaAs dispersées dans la matrice de polystyrène est attribué au vieillissement de type Oswald [91] : les particules entrent en collision, elles se rencontrent et grossissent ; les plus petites particules disparaissent en laissant la place aux grandes particules.

#### **4.4 Photoluminescence**

Parmi les méthodes utilisées pour la caractérisation optique des matériaux semi-conducteurs et des isolants, la photoluminescence qui a connu beaucoup d'expansion et de raffinement depuis les années 70, est une technique très efficace permettant d'obtenir des résultats satisfaisants [90]. Selon la source d'excitation, on peut distinguer plusieurs types de luminescence: L'électroluminescence est la lumière émise par un corps traversé par un courant électrique. La cathodoluminescence résulte du bombardement par un faisceau d'électrons. La triboluminescence est due à une excitation mécanique alors que la chimiluminescence est faite suite à une réaction chimique.

### 4.4.1 Principe

La photoluminescence est une puissante technique optique permettant de caractériser les matériaux semi-conducteurs et les isolants. Son principe de fonctionnement est simple: on excite les électrons de la substance étudiée à l'aide d'un rayonnement (généralement monochromatique) et l'on détecte la lumière émise par cette dernière. En général, l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation. En pratique, l'intensité émise par les solides est souvent très faible. Il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation de même qu'un système de détection performant.

Dans le processus de photoluminescence, des électrons sont excités par la radiation incidente (laser). On se sert du coefficient d'absorption  $\alpha(h\nu)$  pour décrire le changement de l'intensité lumineuse  $L(h\nu)$ , lorsque la lumière excitatrice traverse l'échantillon:

$$\alpha = \frac{1}{L(h\nu)} \frac{d[L(h\nu)]}{dx} \quad 4-4$$

La transition bande à bande, en photoluminescence, apparaît progressivement lorsque la température de l'échantillon dépasse celle associée à l'énergie d'activation des impuretés. A haute température (300°K) cette transition, lorsque visible, domine généralement le spectre de luminescence. La figure 4 -9 schématise le processus de photoluminescence.

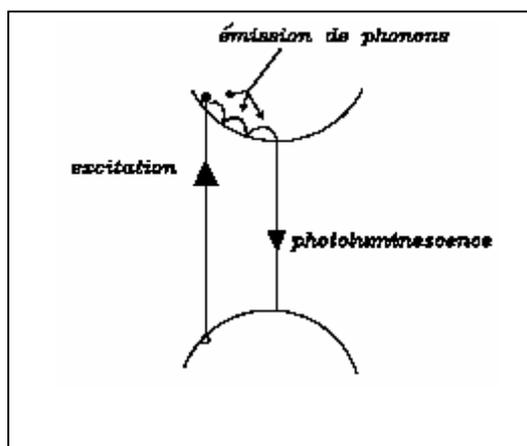
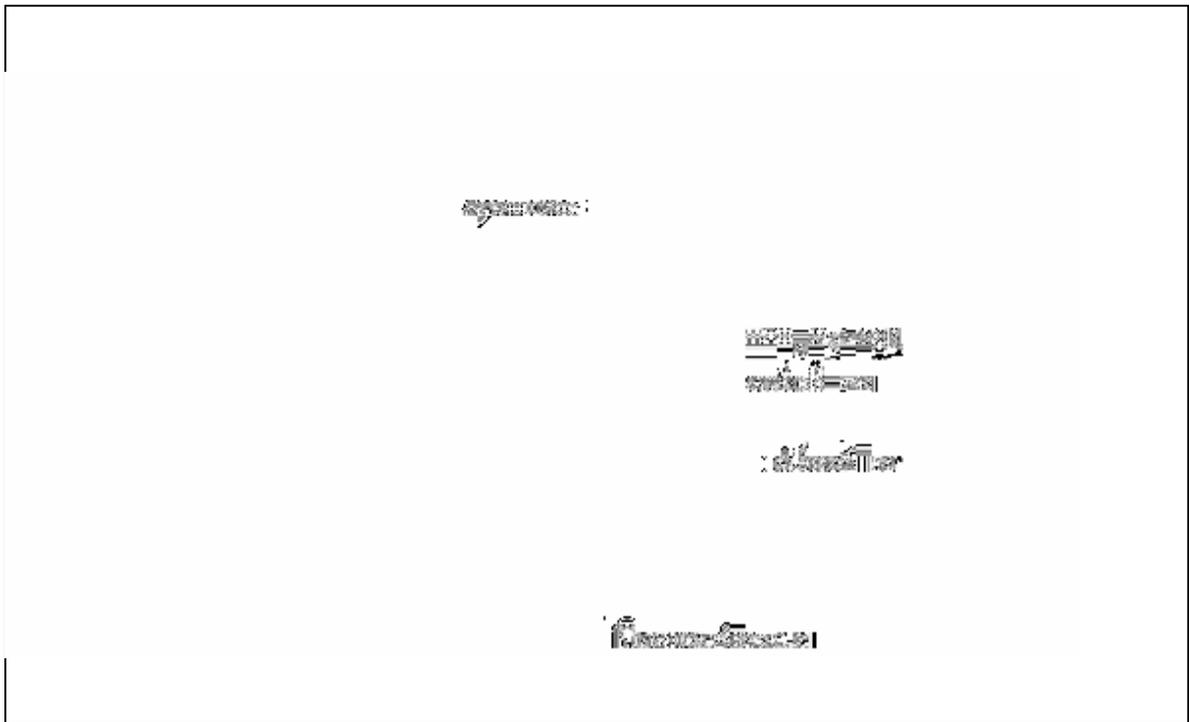


Figure 4 -9: processus de photoluminescence

Lors de l'excitation, un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction. Il redescend rapidement au bas de celle-ci en émettant des phonons (chaleur), puis il émet un photon en retournant à la bande de valence. L'émission de phonons est un processus extrêmement rapide de l'ordre de la picoseconde. Par contre, l'émission d'un photon peut prendre de  $10^{-9}$  seconde à plusieurs secondes. Les matériaux phosphorescents sont ceux dont le temps d'émission est plus long ou de l'ordre de la milliseconde. Les autres matériaux sont dits simplement luminescents.

La figure 4 -10 présente le montage expérimental. On utilise un laser pour exciter l'échantillon qui est collé sur le doigt froid d'un réfrigérateur à cycle fermé. La lumière émise par l'échantillon est récoltée par un système de deux lentilles et est focalisée sur l'entrée d'un spectromètre muni d'un photomultiplicateur. Le courant produit par le photomultiplicateur est converti en tension (par une boîte de résistances) qui est mesurée à l'aide d'un amplificateur synchrone lui-même relié à un ordinateur. La détection synchrone utilisée ici requiert un faisceau d'excitation haché à une fréquence fixe.

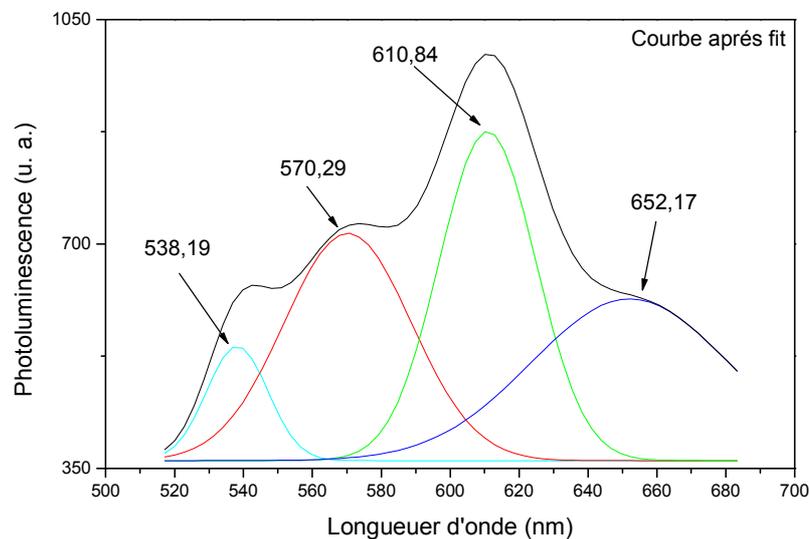


**Figure 4 -10:** Schéma du dispositif utilisé pour les mesures de la photoluminescence [92]

Les spectres d'émission de nos échantillons ont été mesurés par un spectromètre de luminescence de type Perkin-Elmer LS 50B à l'aide d'une porte échantillons solide. Les spectres d'émission sont enregistrés entre 325 et 800 nm sous une longueur d'onde d'excitation égale à 350 nm comme un flux de photons  $\Phi(\lambda)$  par unité de longueur d'onde  $\Delta\lambda$  (nm).

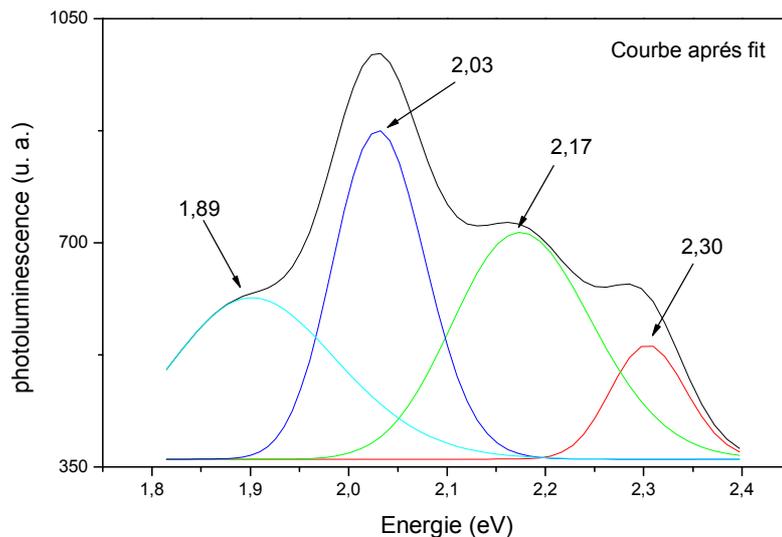
#### 4.4.2 Caractérisation par photoluminescence des échantillons élaborés

Les figures 4-11 et 4-12 représentent les spectres de photoluminescence du composite polystyrène / nanocristaux de GaAs en fonction de la longueur d'onde et de l'énergie. On observe un décalage du signal de photoluminescence vers le rouge par rapport à celui de bord d'absorption. Le spectre de la photoluminescence est constitué par quatre bandes (fig. 4 -11 et 4 -12). Ces bandes sont respectivement centrées autour de 2.30 eV (538.19 nm), 2.17 eV (570.29 nm), 2.03 eV (610.84 nm) et 1.89eV (652.17 nm). Sunghun Lee et al ont trouvé quatre bandes de luminescence de nanocristaux de GaAs dispersés dans la silice [93]. La bande située à 2.30 eV, proches du bord d'absorption, est assignée à la bande relative à la transition bande à bande.



**Figure 4 -11:** Spectre de photoluminescence de couches minces polystyrène/GaAs en longueur d'onde

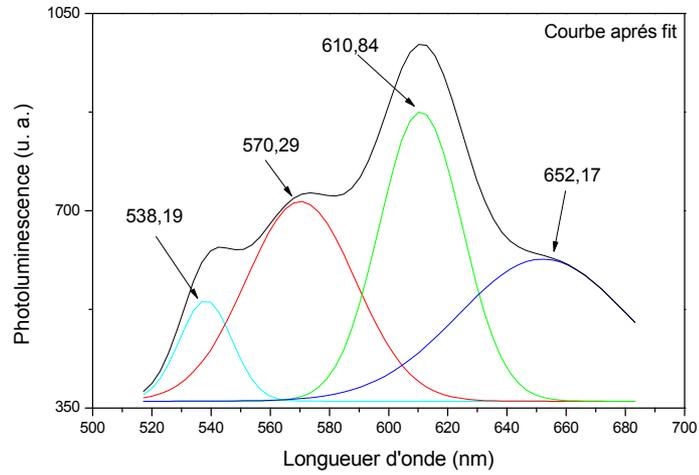
La taille des cristallites du GaAs dans le polystyrène est de 1.06 nm et le rayon de Bohr du GaAs massif  $a_B$  est de 12.4. On peut dire qu'on est en confinement fort. Dans ce régime on assiste au mouvement de l'électron dans une boîte quantique dont l'arrête est égale au rayon de Bohr du cristal massif. La bande de luminescence située à 1.89 eV (651.01 nm) est une bande relative aux transitions radiatives des excitons liés à la surface des cristallites. Ce résultat est en accord avec les travaux de Harada et son équipe [94] et de V. Albe [30]. Lors de l'étude de la caractérisation structurale par rayons X des films composites Polystyrène / GaAs, on a observé des pics de diffraction qui correspondent à la formation de AsH<sub>3</sub> et/ou CH<sub>3</sub>As. On pense que les bandes situées respectivement à 2.17 eV (570.40 nm), 2.03 eV (610.81 nm) sont assignés à la luminescence de ces matériaux.



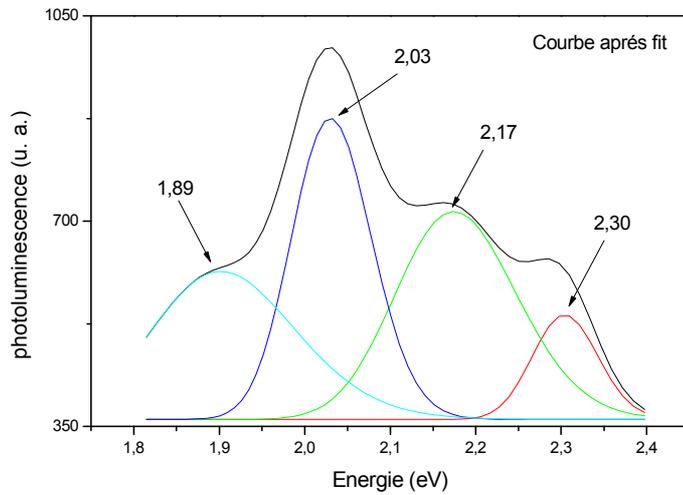
**Figure 4 -12** : Spectre de photoluminescence de film minces polystyrène/GaAs en énergie

#### 4.4.3 Effet du vieillissement du film composite Polystyrène / GaAs sur la photoluminescence

Les figures 4 -13a et b, 4 -14a et b, et 4 -15a et b représentent les spectres de photoluminescence de trois films composites polystyrène / GaAs préparés à trois jours d'intervalle l'un par rapport à l'autre.



(a)

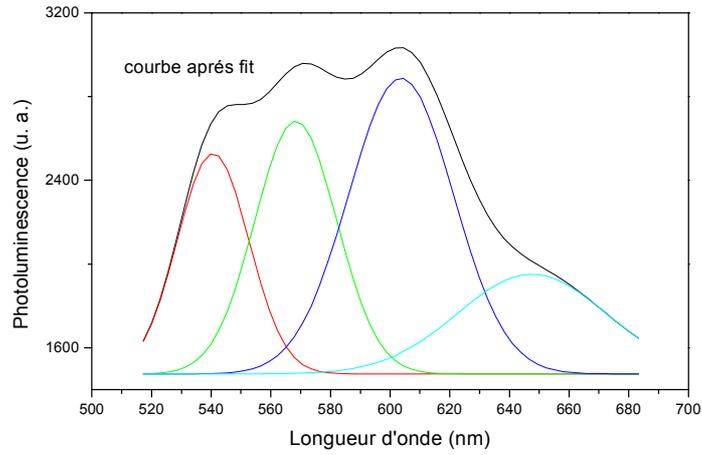


(b)

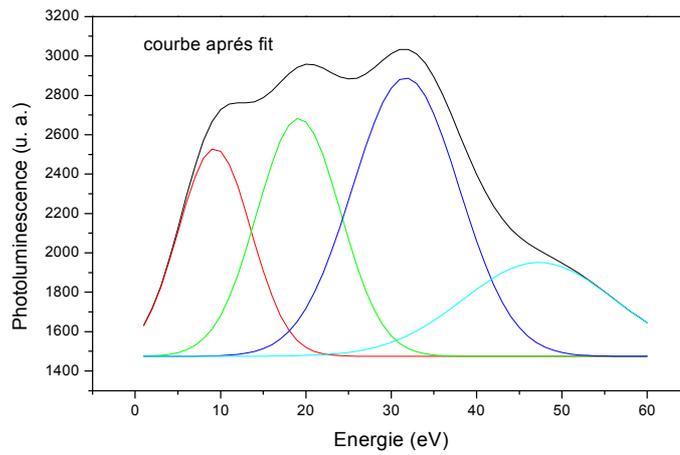
**Figure 4- 13** : Spectre de photoluminescence de film minces polystyrène / GaAs d'échantillon 1 :

(a) en longueur d'onde

(b) en énergie



(a)

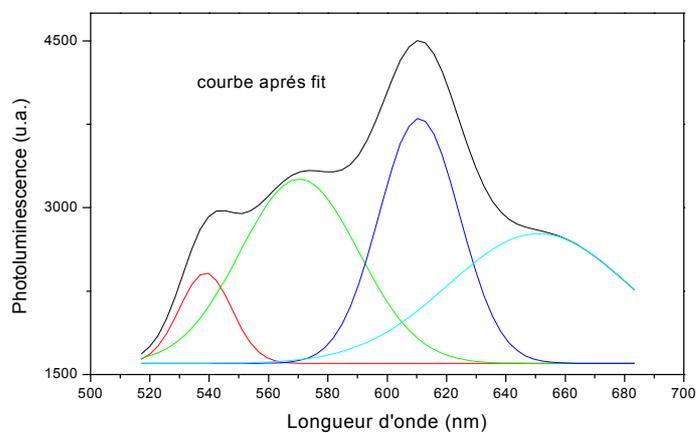


(b)

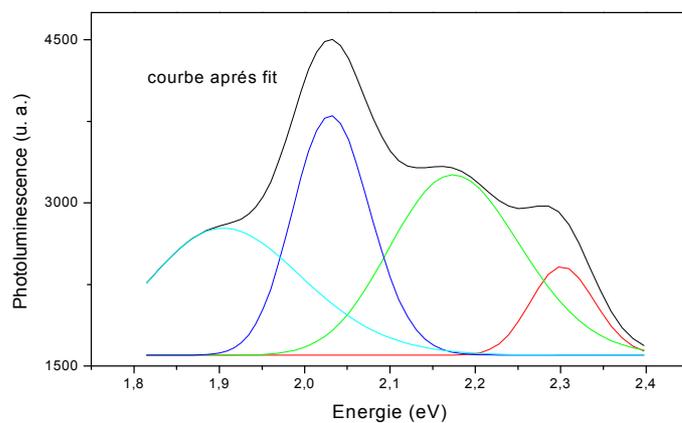
**Figure 4- 15 :** Spectre de photoluminescence de film minces polystyrène / GaAs d'échantillon 2 :

(a) en longueur d'onde

(b) en énergie



(a)



(b)

**Figure 4 - 14** : Spectre de photoluminescence de film minces polystyrène / GaAs d'échantillon 3 :

- (a) en longueur d'onde
- (b) en énergie

On a estimé la taille des nanocristaux de GaAs de chaque film composite par le modèle de la masse effective. On a trouvé les tailles suivantes : 1.06 nm, 1.07 nm et 1.08nm (tableau 2).

Taille des cristallites de GaAs	$E_1$ (eV)	$E_2$ (eV)	$E_3$ (eV)	$E_4$ (eV)
1.06	2.30 (538.19 nm)	2.17 (570.29nm)	2.03 (610.84nm)	1.89 (652.17nm)
1.07	2.30 (538.77 nm)	2.17 (570.40nm)	2.03 (610.81nm)	1.89 (651.01nm)
1.08	2.30 (540.64 nm)	2.17 (568.37nm)	2.03 (603.65nm)	1.89 (647.49nm)

**Tableau 2** : tailles et bandes de luminescences correspondantes.

On remarque que les positions des centres de bandes sont pratiquement les mêmes. La seule différence réside dans l'intensité des bandes. On remarque que l'intensité augmente avec le temps. Ceci peut être expliqué par le fait qu'au fur et mesure que le temps s'écoule, le solvant s'évapore et la concentration du GaAs dans le film composite augmente.

#### **4.5 Conclusion**

La caractérisation par mesure d'absorption optique dans le domaine UV – visible a montré un déplacement du bord d'absorption du semi-conducteur GaAs vers les hautes énergies (courtes longueurs d'ondes) par rapport à celui du cristal massif de GaAs. Ce décalage est dû au confinement quantique induit par l'effet de réduction de taille. Les tailles des cristallites de GaAs dans les films composites obtenus sont très petites par rapport à celle du Bohr du cristal massif. On est donc dans le régime de confinement fort.

On observe un décalage du gap vers les petites énergies (grandes longueurs d'onde ) avec le temps du vieillissement de la solution polystyrène / nanocristaux de GaAs.

Les spectres de photoluminescence des films composites présentent quatre bandes de luminescence. On a attribué la bande proche du gap d'énergie à la transition bande à bande. La bande située à 1.89 eV a été assignée à la transition relative aux excitons liés à la surface des nanocristaux de GaAs (effet de surface). Par contre pour les deux bandes situées à 2.17 eV et 2.03 eV on pense qu'il sont dues à la luminescence de  $\text{AsH}_3$  ou  $\text{CH}_3\text{As}$ . La formation de ces deux composés a été confirmé par rayons X.

Enfin, le vieillissement de la solution polystyrène / nanocristaux de GaAs sur la photoluminescence des films composites polystyrène / nanocristaux de GaAs a influé sur l'intensité des bandes du signal de la photoluminescence.

Le présent travail nous a permis de contribuer au développement des méthodes d'élaboration des nanomatériaux de semi conducteurs par la dispersion de nanocristallites de GaAs dans le polystyrène. L'élaboration des films minces de polystyrène dopés par ces nanocristaux s'est effectuée à température ambiante et à pression atmosphérique. Les couches minces ont été déposées sur des lames de verre par la technique de centrifugation (spin-coating).

Les films obtenus ont été caractérisés structurellement et optiquement. La caractérisation structurale par rayons X a permis de confirmer l'incorporation du GaAs dans la matrice amorphe du polystyrène. L'étude des spectres Raman des films minces a montré, en plus des pics Raman correspondants au polystyrène, l'existence de deux pics correspondants au GaAs. Cette constatation confirme celle des rayons X.

La caractérisation optique des films minces de polystyrène dopé par le GaAs a été faite par la mesure de l'absorption optique et de la photoluminescence. Le polystyrène est transparent dans la région visible- proche UV. On constate sur les spectres d'absorption optique un déplacement du bord d'absorption vers les petites longueurs d'onde (grandes énergies) par rapport à celui du GaAs massif et vers les grandes longueurs d'onde (basses énergies) par rapport à celui du polystyrène pur. Ce décalage est dû à la présence des cristallites de GaAs de très faible taille dans les films de polystyrène. La très faible taille a induit un confinement de l'énergie et par conséquent une augmentation du gap du GaAs. Les spectres de photoluminescence des films minces de polystyrène dopé par les nanocristaux de GaAs présentent des bandes de luminescence dans la région visible. Nos échantillons sont donc susceptibles d'avoir une application dans le domaine de l'opto-électronique.

- [1] B. Boubekeur, thèse de doctorat, Université Mentouri-constantine (2005).
- [2] F. Tinjoux, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I (2003).
- [3] R. Castagne, J. Duchemin, P. Gloannec, M. Rumelhard, Circuits Intègres en Arséniure de Gallium, Collection technique et scientifique des télécommunications, Masson (1989).
- [4] J. Pankove, Optical processes in semiconductors, Dover publications Inc (1971).
- [5] R. Willardson, K. Beer, Semiconductors and semimetals, Academic Press.
- [6] C. Kittel, Introduction & la physique de l'état solide, Dunod (1972).
- [7] J. R. Chelikowsky, M. L. Cohen, Phys. Rev B 14 556 (1976).
- [8] J. S. Blakemore, J. Appl. Phys. 53 R123 (1982).
- [9] M. Naguami, K. Nagaska, E. Kato, J. Am. Ceram. Soc, 73 [7], (1990).
- [10] L. Oudar, Nonlinear Optics: Materials and Devices, FLYTZANIS, Ed., Springer-Verlag (1986).
- [11] M. Sturge, Phys. Rev. LT7 768 (1962).
- [12] C. Kittel, Théorie quantique du solide, Dunod (1967).
- [13] A.P. Alivisatos, J. Phys. Chem., 100, 13226 (1996).
- [14] G. bret, F. Gires, appl. phys. lett, 4, 175 (1964).
- [15] N. sarukura, Y. Ishida, T. Yanagawa, H. Nakano, appl. phys. lett. 57, 229 (1990).
- [16] Y. Wang, W. Maiher, opt. commun. 61, 233 (1987).
- [17] V. S. Dnesproski, V.L Klimov, D. K. Okorov and Y. V. Vandyshev, solid state commun. 81, 227 (1992).
- [18] T. J. Cullen, C. N. Ironside, C. T. seaton and G. L. Stegeman, appl. phys. lett. 49, 1403 (1986).
- [19] B. J. Ainslie, H. P. Girdlestone and D. Cotter, electronic lett. 23, 405 (1987).
- [20] J. Yumoto, S. Fukushima and K. Kubodera, optics letters 12, 832 (1987).
- [21] D. Cotter, H. P. Girdlestone and K. moulding, appl. phys. lett 58, 1455 (1991).
- [22] Y. Miyamoto, M. Cao, Y. Shingai, K. Furuya, Y. Suematsu, K. G. Ravikumar and S. Arai, Jpn. J. Appl. phys. 26, 1225 (1987).
- [23] E.J.C. Dawanay, M. A. Faradad, M. Green, and E. M. Yeatman, J. Mater. Res, Vol. 12, (1997).
- [24] A.L. Efros, Sov. phys. semicond. 16, 772 (1982).
- [25] Y. Kayanuma and H. Morniji, phys. rev. b41, 1026 (1990).
- [26] Y. Z. Hu, M. Lindberg, S.W. Koch, phys. Rev. b42, 1713 (1990).

- [27] B. G. Potter and J. H. Simmons, *phys.rev.b37*, 10883 (1988).
- [28] Y. Kayanuma, *phys.rev.b38*, 9797 (1988).
- [29] A. L. Ekimov, Al. L. Efros and A. Aonushchenko, *solid state commun.* 56,21(1985).
- [30] V. Albe, thèse doctorat, Université MontpellierII, (1997).
- [31] B. Troudi, mémoire de magister, Université Mentouri-constantine, (2006).
- [32] H. Holfman, J. Valmalette; "Optical properties of metal clusters based nanocomposites" *analisis.* 24, pp. M24 (1996).
- [33] V. albe, C. Jouanin, D.Bertho, *J. Crys Growth.* 184/185, 388 (1998).
- [34] J. Claude, A. Monty, "Nanomaterials: the state of the art". CNRS/LEA Simap Font.Romeu, France p113 (1994).
- [35] P. Andre, Thèse de doctorat d'état, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI),(2001).
- [36] V. Vaicaitis, *Optics Communications* 209, 485-490 (2002).
- [37] K. Srinivasan, P. Ramasamy, A. Cantoni, G. Bocelli, *Materials Science and Engineering B52*, 129-133 (1998).
- [38] K. Fujioka, S. Matsuo, T. Kanabe, H. Fujita, M. Nakatsuka, *Journal of Crystal Growth* 181, 265 271 (1997).
- [39] B. Li, Y. Bai, N. Lu, W. Pang, R. Xu, *Surface Science* 441 436- 440 (1999).
- [40] L. E. A Berlouis, A. W. Wark, F. R. Cuickshank, D. Pugh, P. F. Brevet,*Electrochimica Acta*, 45, 623-628 (1999).
- [41] B. S. Murty, M. K. Datta and S. K. Pabi, Vol.28, Parts 1et 2, pp. 23-24 *Sadhana* (2003).
- [42] P. Joyes, "Les agrégats inorganiques élémentaires", Ed physique, Paris (1983).
- [43] Z. Fouzia, thèse de magistère, Université Constantine (1997).
- [44] B. Harieche, mémoire de magister, Université Mentouri-constantine (2006).
- [45] M. Xiyang, W. Shi, *Microelectronic Engineering* 66 153–158 (2003).
- [46] C. Frédéric, R. Peter, *Nanocristaux semi-conducteurs fluorescents. Technique d'ingenieure* ,10 (2004)
- [47] C. Kittel – *Physique de l'état solide.* Dunod (1983).
- [48] A. N. Holden: *Discussions of the Faraday Society*5: 312-315 (1949).
- [49] L. E. A Berlouis, A. W. Wark, F. R. Cuickshank, D. Pugh, P. F. Brevet ; *lectrochimica* 45, 623 (1999).
- [50] A. Aksas, mémoire de magister, Université Mentouri-constantine (2005).
- [51] L. Marot ; thèse Doctorat, Université de Poitiers (2001).
- [52] L. Saviot, B. Champagnon, E. Duval, A. I. Ekimov ; *Phys. Rev. B* 57 1, 341 (1998).

- [53] R. Birringer, H. Gleiter, H. P. Klein and P. Marquardt : *Physics Letters A* 102 (8) : 365-369 (1984).
- [54] B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J.P. Boilot, Y. Levy, V. Alain, L. Ventelon, M. Blanchard-Desce ; *Optical Materials* 9 : 265 (1998).
- [55] S. Sarig , F. Kahana; *Journal of Crystal Growth* 237–239: 55 (2002).
- [56] S. Rabaste ; thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon 1 (2003).
- [57] J. S. Goela and R. L. Taylor : *Journal of Materials Science* 23 (12) : 4331–4339 (1988).
- [58] C.J. Brinker, A.J Hurd, G.C Frye, P.R. Shunkand and C.S. Ashley, *J. Ceram. Soc. Japan* 99, 862 (1991)
- [59] D. Meyerhofer, *J. of Appl. Phys.* 49, 3993 (1978).
- [60] C.J. Brinker, A.J. Hurd and K.J. Ward Machenzie and Ulrich «Fundamentals of Sol-gel thin films formation», Wiley, New York (1988).
- [61] P. Gastaldo, thèse de doctorat, Grenoble (1999).
- [62] M. Langlet, D. Walz, P. Marage, J.C. Joubert, *Thin Solid Films* 238, 218 (1994).
- [63] R. H. Kodama, A.E. Nash, F. E. Spada, and A.E. Berkowitz: *NATO Advanced Study Institute on Nanophase Materials*, G.C. Hadjipanayis and R.W. Siegel (eds.), Kluwer Academic Publishers: 101 (1994).
- [64] E. T. Voiles, L. S. Chumbley, Y. Han and M. Akinc: *Journal of the American Ceramic Society* 77 (12): 3273-3276 (1994).
- [65] Z. Qiao, Y. Xie, Y. Qian and Y. Zhu: *Materials Chemistry and Physics* 62 (1): 88-90(2000).
- [66] C. Ricolleau, L. Audinet, M. Gandais, T. Gacoin, J. P. Boilot and M. Chamarro: *Journal of Crystal Growth* 159 (1-4): 861-866 (1996).
- [67] L. Levya, D. Ingerta, N. Feltina and M. P. Pilenia: *Journal of Crystal Growth* 184-185: 377- 382 (1998).
- [68] S. Hingorani, V. Pillai, P. Kumar, M. S. Multani and D. O. Shah: *Materials Research Bulletin* 28 (12): 1303-1310 (1993).
- [69] Y. Oki, S. Miyamoto, M. Maeda and N. Vasa: *Optics Letters* 27 (14): 1220–1222 (2002).
- [70] T. Turk, U. Resch, M. A. Fox and A. Vogler: *Journal of Physical Chemistry* 96 (9): 3818-3822 (1992).
- [71] D.E. Bornside, C.W. Macosko, L.E. Seriven, *Spin-coating : one-dimensional model*, *J. Appl. Phys.* 66(11) 5185 (1989).
- [72] C.B. Walsh, E.I. Franses, « Ultra thin films spin-coated from toluene solutions », *Thin Solid Films* 429, 71 (2003).
- [73] N. Goule, Thèse de doctorat, Université du Maine (2004).

- [74] <http://fr.wikipedia.org/>
- [75] J. Bouclé, thèse de doctorat, Novembre (2004)
- [76] G. Enrico, thèse doctorat, l'Université Pierre et Marie Curie (2004).
- [77] B.E. Warren, *X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, Massachusetts (1969).
- [78] A.A. Demidenko, A.A. Dunaev, S.N. Kolesnikova and I.A. Mironov *Vysokochist.Veshchestva* 1: 103–109 (1991).
- [79] Z. Qiao, Y. Xie, Y. Qian and Y. Zhu: *Materials Chemistry and Physics* 62 (1): 88-90(2000).
- [80] H.M. Manasevit and W. I. Simpson: *J. Electrochem. Soc.* 118 (4): 644–651 (1971).
- [81] P. Machac, V. Machovic: *Microelectronic Engineering* 71 177–181(2004)
- [82] A.M. Mintairov, P.A. Blagnov, V.G. Melehin, and N.N. Faleev, *A. F. Ioffe Physical Technical Institute, 26 Polytechnicheskaya, St. Petersburg 194021, Russia*
- [83] G. Lu, H. An, Y. Chen, J. Huang, B. Xiang, Q. Zhao, D. Yu and W. Du: *Journal of Crystal Growth* 247: 530-535 (2005).
- [84] N. Sankar and K. Ramachandran: *Bulletin of Materials Science* 25 (4): 329-334(2002).
- [85] D.B. Murray and L. Saviot, Phonons in an inhomogeneous continuum: Vibrations of an embedded nanoparticle, *Phys. Rev. B* 69 (2004).
- [86] M. N. Vladyko, V. I. Dernovskii and V. A. Tatarchenko: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 22 (2): 208–210 (1986).
- [87] M. D. Shirk and P. A. Molian: *Journal of Laser Applications* 10: 18-28 (1998).
- [88] T. Turk, U. Resch, M. A. Fox and A. Vogler: *Journal of Physical Chemistry* 96 (9): 3818-3822 (1992).
- [89] S. Lee, D. Wook Shin, W. Mok Kim, B. Cheong, T. Sung Lee and K. Seok Lee, *Thin Solid Films* 514 296–301(2006).
- [90] N. Beroual, mémoire de magistère, Université Mentouri-constantine (2005).
- [91] J. Nayak, S.N. Sahu, S. Nozaki, *Applied Surface Science* 2867–2874 (2006).
- [92] N. pinna, thèse de doctorat, l'Université Pierre et Marie Curie (2001).
- [93] A. M. Zykov, N. D. Roenkov and S. N. Solovév : *Leningrad* : 34–35 (1989).
- [94] Y. Harada, H. Condo, N. Ichimura, S. Hachimoto, *J. lumin* 87-89, 405 (2000).

## Résumé

### **Elaboration et caractérisation de matrices amorphes dopées par le semi-conducteur GaAs**

Le présent travail rassemble différents résultats concernant l'élaboration ainsi que la caractérisation structurale et optique de nanocristaux de GaAs inclus dans une matrice de polystyrène.

L'élaboration des échantillons a été réalisée par la technique spin coating. L'incorporation des nanocristallites du semi-conducteur GaAs a été effectuée en additionnant une poudre très fine de GaAs obtenue préalablement par broyage mécanique.

L'incorporation des cristallites du semi-conducteur GaAs dans la matrice a été révélée par la diffraction des rayons X, et a été confirmée par les résultats de la spectroscopie Raman.

Une caractérisation par mesure d'absorption optique, dans le domaine UV – visible, du polystyrène dopé par les cristallites de GaAs a montré un déplacement du bord d'absorption du semi-conducteur GaAs vers les hautes énergies (courtes longueurs d'ondes) par rapport à celui du cristal massif. Ce décalage est dû au confinement quantique induit par l'effet de la réduction de taille.

Une deuxième caractérisation optique par mesure de la photoluminescence a montré que les échantillons élaborés présentent des bandes de luminescence dans le domaine visible. Cette luminescence a mis en évidence l'activité optique des échantillons élaborés.

---

**-Mots clés :** nanocristaux de GaAs, diffraction des rayons X, spectroscopie Raman,

absorption optique, photoluminescence, polymère.

## Abstract

### **Elaboration and characterisation of amorphous matrixes doped by the semiconductor GaAs.**

In this work we can find different results about the elaboration, structural and optical characterizations of semiconductor GaAs nanocrystals imbedded in a polystyrene matrix.

The spin coating method was used in the preparation of the samples.

The incorporation of the nanocrystals of the semiconductor GaAs was affected into the matrixe.

The characterization by X – ray diffraction has showed the presence of the semiconductor GaAs in the polymer matrix and has been confirmed by the Raman spectroscopy.

The optical density measurements in the UV-Visible range of the GaAs nanocrystals embedded in the polystyrene show a shift of the GaAs band edge to the height energies (the lowest waves lengths) in comparison with the edge of the bulk crystal. This shift is due to the confinement caused by the nanometric size of the GaAs semiconductor.

A second optical characterization by the Photoluminescence spectroscopy has showed that the elaborated samples have luminescence bands in the visible range. This result gives the possibility to consider these samples as optically active materials.

-----

**Key words:** Nanocrystals of GaAs, X – ray diffraction, Raman spectra, optical

absorption, photoluminescence, polymer.

# ملخص

## تحضير و دراسة خصائص المستقبلات غير البلورية مطعمة بنصف الناقل GaAs

يهدف هذا البحث إلى دراسة الخصائص الكهربائية والبصرية للمستقبلات غير البلورية مطعمة بنصف الناقل GaAs.

تمت دراسة الخصائص الكهربائية والبصرية للمستقبلات غير البلورية مطعمة بنصف الناقل GaAs.

تمت دراسة الخصائص الكهربائية والبصرية للمستقبلات غير البلورية مطعمة بنصف الناقل GaAs باستخدام تقنية spin-coating.

تمت دراسة الخصائص الكهربائية والبصرية للمستقبلات غير البلورية مطعمة بنصف الناقل GaAs باستخدام تقنية spin-coating.

تمت دراسة الخصائص الكهربائية والبصرية للمستقبلات غير البلورية مطعمة بنصف الناقل GaAs باستخدام تقنية spin-coating.

تمت دراسة الخصائص الكهربائية والبصرية للمستقبلات غير البلورية مطعمة بنصف الناقل GaAs باستخدام تقنية spin-coating.

تمت دراسة الخصائص الكهربائية والبصرية للمستقبلات غير البلورية مطعمة بنصف الناقل GaAs باستخدام تقنية spin-coating.

تمت دراسة الخصائص الكهربائية والبصرية للمستقبلات غير البلورية مطعمة بنصف الناقل GaAs باستخدام تقنية spin-coating.

تمت دراسة الخصائص الكهربائية والبصرية للمستقبلات غير البلورية مطعمة بنصف الناقل GaAs باستخدام تقنية spin-coating.

تمت دراسة الخصائص الكهربائية والبصرية للمستقبلات غير البلورية مطعمة بنصف الناقل GaAs باستخدام تقنية spin-coating.

تمت دراسة الخصائص الكهربائية والبصرية للمستقبلات غير البلورية مطعمة بنصف الناقل GaAs باستخدام تقنية spin-coating.

---

تمت دراسة الخصائص الكهربائية والبصرية للمستقبلات غير البلورية مطعمة بنصف الناقل GaAs باستخدام تقنية spin-coating.