

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*

**Université Mentouri - Constantine**  
*Faculté des Sciences*  
*Département de Physique*

N° d'ordre : .....  
Série : .....

**Mémoire**

**Présenté Pour Obtenir Le Diplôme de Magister en**  
**PHYSIQUE**

*Option:* **CRISTALLOGRAPHIE**

**Par**

*Melle :* **Aicha BENSOUICI**

**THÈME**

**Etude des propriétés optiques linéaires des nanocristaux de ZnSe et CdTe dispersés dans la matrice cristalline de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$**

Soutenue le : ... / ... /2004

*Devant le Jury :*

<b>Président :</b>	<b>A.Boultif</b>	<b>M.C</b>	<b>Univ. Constantine</b>
<b>Rapporteur :</b>	<b>M. SEBAIS</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. Constantine</b>
<b>Examineurs :</b>	<b>N.Boukheit</b>	<b>M.C</b>	<b>Univ. Constantine</b>
	<b>C.Boudaren</b>	<b>M.C</b>	<b>Univ. Constantine</b>
	<b>Z.Ouili</b>	<b>M.C</b>	<b>Univ. Constantine</b>

*Ce travail est dédié à :*  
*Mes*  
***TRES CHERS PARENTS***  
*Mes sœurs*  
***MOUNA et KARIMA***  
*Mes frères*  
***MOUNIR et AKRAM***

## Remerciements

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Cristallographie, du département de Physique Faculté des sciences Université Mentouri sous la Direction du professeur Miloud Sebais. Je tiens donc à le remercier vivement pour m'avoir accueilli au sein de son équipe, sa compétence et son sens de responsabilité m'a largement aidé à réaliser le présent travail dans les meilleures conditions. Merci Professeur pour votre disponibilité, votre gentillesse, et vos conseils toujours précieux.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur A.Boultif Maître de conférence à l'Univ. Mentouri Constantine qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.*

*J'exprime mes remerciements à Monsieur N.Boukeit Maître de conférence à l'Univ. Mentouri Constantine pour avoir accepté de participer au jury de ce mémoire.*

*Mes remerciements son aussi adresser à Monsieur C.Boudaren Maître de conférence à l'Univ. Mentouri Constantine qui a bien voulu d'accepter de juger ce travail.*

*J'adresse également mes remerciements à Monsieur Z.Ouili Maître de conférence à l'Univ. Mentouri Constantine pour avoir accepté d'évaluer ce travail.*

*Je tien aussi à remercier vivement les membres du laboratoire de Cristallographie B.Boudine et O.Halimi pour l'aide scientifique qu'ils m'ont accordés pendant la préparation de ce travail.*

*Je n'oublie pas d'adresser mes remerciements à mes collègues étudiantes N.Boularas, F.Bouaicha, L.Boumaza, M.Ayadi pour toute l'aide morale qu'elles m'ont accordées durant la préparation de ce travail.*

# **INTRODUCTION GENEGALE**

La technologie des semi-conducteurs joue un rôle extrêmement important dans notre vie quotidienne. La recherche de la miniaturisation et de la rapidité des circuits électroniques intégrés est à la base des efforts scientifiques et technologiques. Malheureusement, la diminution des dimensions augmente la résistance de ces circuits et leur échauffement. Pour pouvoir surmonter ces obstacles, la recherche s'oriente actuellement vers l'utilisation des photons à la place des électrons. La lumière a de grands avantages par rapport au courant électrique ; en effet, elle se propage dans un milieu diélectrique plus rapidement que les électrons dans les milieux conducteurs. Cet avantage est un facteur important dans la diffusion de l'information surtout à l'heure actuelle; car celui qui maîtrise le traitement de l'information par cette voie photonique dans tous les domaines va être le plus fructueux. Malgré ces avantages les circuits optiques ne sont pas utilisés à grande échelle. La raison principale est l'absence d'un matériau équivalent aux semi-conducteurs pour les photons. Il s'agit de matériaux avec une modulation de la constante diélectrique, laquelle crée une bande de fréquences interdites appelée bande photonique interdite. Les photons dans cette bande ne peuvent pas se propager, sauf si des défauts de la périodicité, opportunément choisis, créent des états permis dans cette bande. Une autre grande différence par rapport aux électrons est que ces matériaux photoniques sont pratiquement inexistant dans la nature ; il faut donc les réaliser artificiellement, ce qui explique la diversité des projets de recherche fondamentale pour synthétiser des matériaux photoniques pouvant conduire à des applications à grande échelle.

Avec l'invention du laser en 1960 par Théodore Harold Maiman, l'optique a fait un grand pas en avant. On dispose à l'heure actuelle de sources de lumière d'une pureté spectrale extrêmement grande et d'une grande intensité dans le domaine visible ultraviolet. De ce fait, l'optique s'est enrichie d'un grand nombre de nouvelles méthodes et d'instruments plus précis pour la caractérisation des matériaux. Ces acquis ont permis de trouver des réponses à des hypothèses physiques fondamentales, telles que par exemple la validité de la mécanique quantique [1].

L'optique est liée à l'électronique, l'acoustique et la mécanique. Il existe des déviateurs acousto-optiques et des systèmes électro-optiques comme les cellules de Pockles. Dans ce qu'on appelle l'optique adaptative, on utilise des miroirs mécaniquement déformables, en particulier en astronomie pour obtenir des images haute résolution de la voûte céleste. L'optique est «intégrée» c'est-à-dire miniaturisée, et s'installe de plus en plus dans le domaine des techniques de l'information. Les informations sont transportées à travers des fibres de verre et peuvent être stockées optiquement (lecteurs de CD, platines magnéto-optiques).

Outre l'optique réfractive qui exploite des différences d'indice de réfraction des matériaux, on voit se développer de plus en plus l'optique diffractive, qui utilise la diffraction de la lumière par des structures fines. Il existe une foule de structures diffractantes différentes, et il en résulte des quantités insoupçonnées d'effets provoqués par la lumière. L'optique diffractive joue un rôle entre autres dans le domaine des rayons X, car on ne connaît pas de matériaux fortement réfractifs dans ce domaine de longueur d'onde des rayons X. On fabrique de plus en plus de composants d'optique diffractive pour beaucoup d'utilisations particulières, sous forme d'hologrammes digitaux (composants optiques holographiques), comme par exemple des partageurs de faisceaux et des lentilles holographiques à plusieurs foyers [1].

De ce fait, l'optique diffractive, l'optique adaptative et l'optique intégrée acquièrent une importance particulière. Vu que les photons contrairement aux électrons n'interagissent pas entre eux, on peut donc réaliser des connexions optiques beaucoup plus complexes que les connexions électroniques (surtout en parallèle).

Les premiers modèles de démonstrations de calculateurs optiques digitaux prouvent qu'il est possible de réaliser un ordinateur à photons.

D'un point de vue physique, il faut s'attendre à parvenir à une nouvelle compréhension de la nature grâce à l'optique non linéaire, incluant la physique des lasers et l'optique quantique. Réaliser des expériences en physique des lasers et en optique non linéaire sera sans doute la meilleure méthode, pour comprendre le monde peut intuitif de la physique quantique.

Comme nous savons l'étape de l'application d'un matériau dans la technologie de nos jours est l'étape finale. La première étape est celle consacrée à la recherche fondamentale y compris l'élaboration et l'étude des propriétés physiques du nouveau matériau par les moyens de caractérisation. S'il y a un résultat intéressant le chercheur aborde la deuxième étape qui consiste en l'optimisation des résultats obtenus pour pouvoir utiliser le matériau élaboré à l'échelle industrielle et technologique.

C'est dans cette optique que s'inscrit le présent travail qui s'intéresse à la première étape dont le but est l'étude des propriétés optiques linéaires des semi-conducteurs ZnSe et CdTe dispersés dans la matrice cristalline minérale  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) qui est un matériau possédant des propriétés optiques non-linéaires.

Le premier chapitre de ce mémoire présente une étude bibliographique sur les centres de luminescence de quelques matériaux inorganiques et particulièrement la luminescence des lacunes d'hydrogène dans la matrice cristalline de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

Le deuxième chapitre expose une étude bibliographique sur les semi-conducteurs II-VI massifs et nanocristallins.

L'élaboration et la caractérisation structurale et optique de KDP font l'objet des chapitres III et IV.

En fin, ce travail est terminé par une conclusion générale.

**CHAPITRE I : CENTRES DE LUMINESCENCE  
DANS QUELQUES SOLIDES INORGANIQUES**

## Sommaire

I.1 INTRODUCTION.....	3
I.2 LUMINESCENCE.....	3
I.2.1 Définition.....	3
I.2.2 Caractéristiques liées à la luminescence des matériaux inorganiques.....	5
I.2.3 Conséquences de la diminution de l'intensité d'émission.....	9
I.2.3.1 Extinction liée à la concentration en dopant.....	9
I.2.3.2 Extinction liée à la température.....	9
I.2.3.3 Piégeage de l'énergie.....	9
I.2.4 Mesures expérimentales.....	10
I.2.4.1 Spectres d'excitation.....	10
I.2.4.2 Spectre d'émission.....	10
I.2.4.3 Déclins de fluorescence.....	10
I.2.5 Le centre luminescent et le réseau hôte.....	10
I.2.5.1 Electronégativité des ligands.....	11
I.2.5.2 Transfert énergétique via la formation d'un exciton.....	11
I.2.5.3 Capture séquentielle des paires électron/trou.....	11
I.3 LUMINESCENCE DANS LE KDP.....	12
I.3.1 Luminescence intrinsèque.....	12
I.3.2 Luminescence des défauts intrinsèques de KDP.....	13
I.4 Addition des colorant au KDP .....	14
Références.....	16

## I.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous donnerons un aperçu plus ou moins détaillé sur les centres de luminescence que l'on peut rencontrer dans les matériaux solides inorganiques. La luminescence étant une conséquence à une excitation externe, son intensité dépend non seulement de l'énergie d'excitation mais aussi du type de centre de luminescence d'où la nécessité de distinguer ces centres et d'étudier leur nature physique.

## I.2 LA LUMINESCENCE

### I.2.1 Définition

On définit la luminescence comme un processus au cours duquel est engendrée une émission radiative non thermique. Ce rayonnement représente, en termes simplifiés, la restitution d'une fraction de l'énergie absorbée issue d'une source extérieure. Autour de la luminescence gravite toute une terminologie caractérisant l'excitation (radio, cathodo, photo, tribo...) et l'émission (fluorescence, phosphorescence) [2]. La luminescence peut prendre naissance dans toutes les formes de matière: Condensée ou non, organique ou inorganique, cristalline ou amorphe. On réserve habituellement le terme de luminophores aux solides inorganiques.

Dans la classe la plus répandue des luminophores, le siège de l'émission est une impureté (dopant ou activateur (A)) dans le réseau d'un matériau (matrice hôte (M)). D'autres centres peuvent également intervenir (codopant ou sensibilisateur (S)) dans la luminescence. Ces luminophores sont représentés par la formule  $M : A, S$ . Les matrices sont typiquement des oxydes (oxysulfures, sulfures...) et le dopant des ions terres rares ou des éléments de transition.

Le rayonnement émis a généralement son origine dans les centres A et résulte des transitions électroniques entre les états d'énergie caractéristiques du dopant. Par contre, il existe plusieurs voies pour amener le dopant dans une configuration excitée (figure 1.1) :

- § Le centre absorbe directement l'énergie d'excitation ; pour le photon (a) le retour à l'état fondamental se traduit par une luminescence (a') et une dissipation de chaleur (a'').
- § Le centre absorbe indirectement l'énergie d'excitation ; par la matrice (b) (ou le codopant (c)), l'énergie est transférée vers le dopant (b') (ou (c')). Le retour du dopant dans son état fondamental entraîne la luminescence.
- § D'autres voies de recombinaison sont possibles: Transition non radiative du codopant (c'') ou de la matrice (b'').

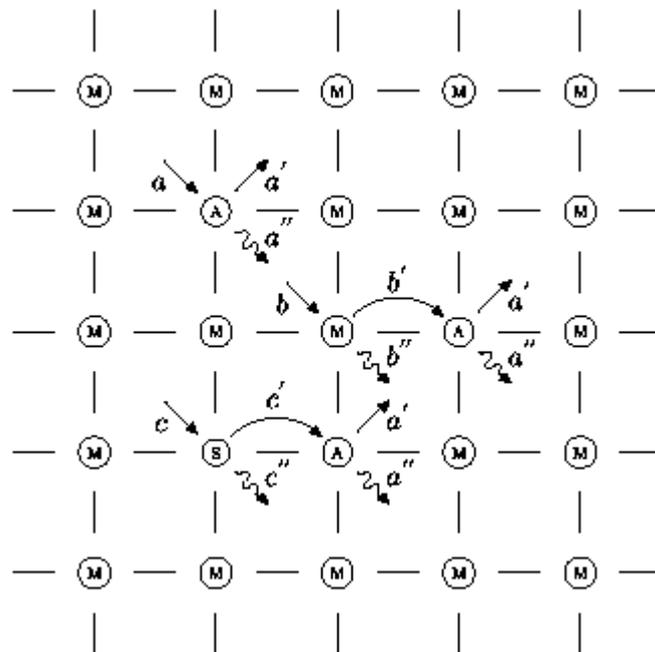


Fig. I.1 – Mécanismes liés à la luminescence au sein d'un matériau M : A, S [3]

## I.2.2 Caractéristiques liées à la luminescence des matériaux inorganiques

Les spectres de l'absorption et de l'émission des matériaux solides, diffèrent des spectres atomiques par deux aspects :

a) On peut observer des bandes larges et non des raies en absorption et/ou en émission.

b) Les radiations émises sont parfois décalées vers les grandes longueurs d'onde par rapport aux radiations absorbées.

Ces deux phénomènes sont dus à l'interaction entre le centre luminescent et le réseau cristallin. Le modèle des courbes de configuration est l'un des plus adaptés pour décrire les processus qui mettent en jeu une impureté et son environnement [4,5].

Dans ce modèle, on définit l'énergie potentielle du centre actif (modes de vibrations) en fonction d'une coordonnée  $R$  (en première approximation, mode respiratoire,  $R$  peut être considérée comme la distance moyenne entre l'ion et les ligands). Cette énergie (forme parabolique  $E = \frac{1}{2} k (R - R_0)^2$ ) dérive de l'interaction entre le centre et son environnement proche (force proportionnelle au déplacement  $F = -k (R - R_0)$ ). Les états vibrationnels de l'ion sont déduits de la mécanique quantique (oscillateur harmonique) :  $E_v = (v + \frac{1}{2}) h\nu$  avec  $v = 0, 1, 2, \dots$  et  $\nu$  la fréquence de vibration. Cette description est valable pour tous les états du dopant: état fondamental avec  $(k, R_0)$ , mais également pour un état excité avec  $(k', R'_0)$ . Les valeurs  $k'$  et  $R'_0$  sont caractéristiques du système centre excité/environnement et peuvent être différentes de  $k$  ou  $R_0$ , et ce, en fonction des conditions d'équilibre du système dans sa configuration fondamentale ou excitée. Le centre excité peut ressentir plus fortement l'interaction de son environnement que dans son état fondamental entraînant un décalage de  $R'_0$  par rapport à  $R_0$ . Le système est en définitif décrit par les valeurs  $R_0$  et  $R'_0$ , valeurs des minima de l'énergie potentielle du système pour chaque niveau énergétique et les constantes de force  $k$  et  $k'$ . Généralement on remplace la donnée des minima  $R_0$  et  $R'_0$  par la valeur du décalage  $\Delta R = R'_0 - R_0$ , donnant une mesure qualitative de l'interaction entre les électrons et les vibrations du centre. Cette différence de position d'équilibre induit une différence entre le maximum de l'énergie d'absorption et celui de l'émission :

$$\Delta E = E_{\text{absorption max}} - E_{\text{émission max}} \quad \text{appelé décalage de Stokes.}$$

Ce type de diagramme permet de suivre, étape par étape, les processus liés à la luminescence (figure 1.2). Le centre en absorbant un photon est promu de son état fondamental dans un de ses états excités. Cette étape est matérialisée sur le diagramme par une transition verticale entre les deux paraboles  $f$  (fondamental) et  $e$  (excité) et correspondent à une transition électronique (étape 1 sur la figure 1.2). La mobilité des électrons étant plus importante que celle des noyaux, ces transitions se font dans un environnement statique : principe de Franck-Condon. Les noyaux évoluent ultérieurement vers leur position d'équilibre, émission de phonons (étape 2 sur la figure 1.2). La probabilité d'absorption entre le niveau vibrationnel  $v$  de l'état fondamental et  $v'$  de l'état excité est proportionnelle à  $\langle e|o|f\rangle \langle \Phi_{v'} | \Phi_v \rangle$

avec  $|f\rangle$  et  $|e\rangle$  respectivement les fonctions d'onde électroniques de l'état fondamental et excité, responsables de la transition.  $\Phi_{\nu}$  et  $\Phi_{\nu'}$  les fonctions d'onde vibrationnelles du centre et  $\hat{o}$  est l'opérateur associé à la transition.

Les parties électroniques et vibrationnelle sont décorréélées. La première est liée aux transitions électroniques. La deuxième tient compte du recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles entre les états  $\nu$  et  $\nu'$ .

La forme des spectres d'absorption va être essentiellement liée au décalage  $\Delta R$ : Pour un décalage nul les spectres d'absorption et d'émission sont représentés par des bandes étroites : spectre de raies (probabilité de transfert  $\langle \Phi_{\nu'} | \Phi_{\nu} \rangle$  maximale pour  $\nu = \nu' = 0$  et nulle pour  $\nu \neq \nu'$ ).

Pour des décalages de Stokes élevés les bandes s'élargissent : spectres à bande large (probabilité de transfert  $\langle \Phi_{\nu'} | \Phi_{\nu} \rangle$  non nulle pour plusieurs couples de  $(\nu, \nu')$  avec  $\nu \neq \nu'$ ). Les spectres d'absorption vont donc se regrouper en deux catégories :

**les spectres de raies** correspondant à des transitions entre niveaux électroniques protégés de leur environnement ou faiblement perturbés avec  $\Delta R = 0$ . On peut citer les transitions intra-configurationnelles entre niveaux électroniques  $4f^n$  des terres rares trivalentes.

**les bandes larges** correspondant à des transitions entre niveaux électroniques fortement perturbés par leur environnement. On peut citer les transitions inter-configurationnelles entre les niveaux  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} 5d$  des terres rares ou les transitions mettant en jeu les électrons des niveaux d des métaux de transition.

La description des spectres d'absorption présentée ci-dessus est également valable pour les spectres d'émission. L'émission est matérialisée sur les courbes de configuration par une transition verticale de l'état excité vers l'état fondamental et un retour de l'ion vers sa position d'équilibre (étapes 3 et 4 sur la figure I.2).

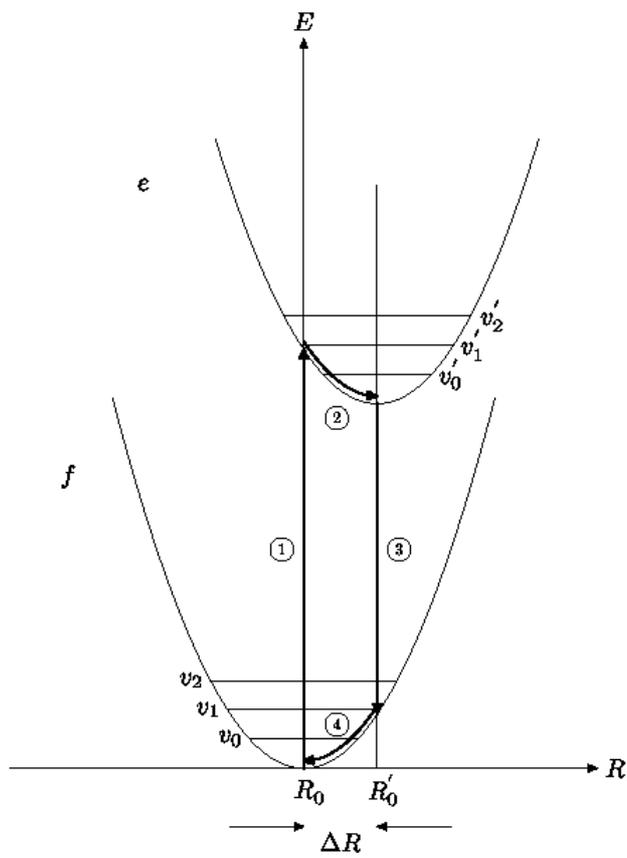


Fig. I.2 – Courbe de configuration des niveaux d'énergie [3]

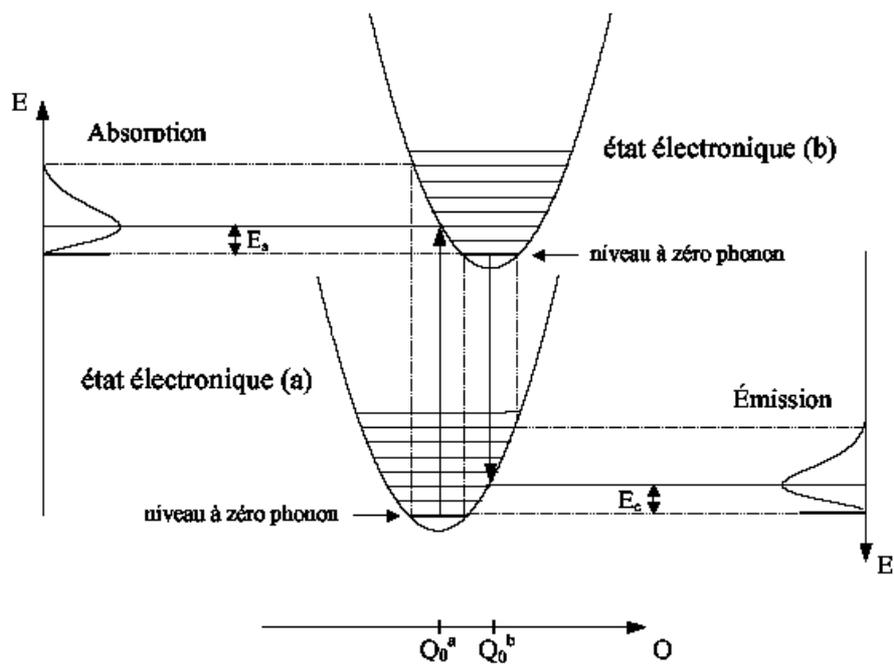


Figure I.3 Diagramme des courbes de configuration pour des états (a) et (b). Représentation schématique des transitions à basse température entre ces états [6].

### **I.2.3 Conséquences de la diminution de l'intensité d'émission :**

Comme la plupart des propriétés de l'état solide, la luminescence ne peut se réduire à un mécanisme unique. D'autres processus jouent un rôle non négligeable tel que l'excitation indirecte, le transfert énergétique et la recombinaison non radiative [7]. Ces processus influent sur le phénomène de l'émission optique.

#### **I.2.3.1 Extinction liée à la concentration en dopant**

Il peut exister un optimum de concentration en centres actifs, généralement inférieur à 10% atomique. Au delà, l'intensité d'émission décroît par effet d'extinction par concentration, la probabilité de transfert énergétique entre les ions du dopant devient importante aboutissant de proche en proche à une transition non radiative [3].

#### **I.2.3.2 Extinction liée à la température**

Il existe une température critique. Au dessus de laquelle la probabilité de désexcitation non radiative devient prépondérante sur la probabilité de désexcitation radiative [3].

#### **I.2.3.3 Piégeage de l'énergie**

Les luminophores sont très sensibles à la présence d'impuretés (ions chrome, fer...) et de défauts (centres F, V...). Ces impuretés sont des poisons pour la luminescence. Ils perturbent les transferts énergétiques dans le matériau (piégeage de l'énergie) durant la migration des charges libres (paires e-/trou) dans les bandes de valence et de conduction [3].

## I.2.4 Mesures expérimentales [3]

L'expérimentateur a difficilement accès à une mesure caractéristique ou représentative de chaque mécanisme lié à la luminescence. C'est l'interprétation et les évolutions de données globales qui permettent de relier les hypothèses théoriques aux mesures expérimentales.

**I.2.4.1 Spectres d'excitation :** Ils traduisent l'efficacité avec laquelle l'énergie incidente est convertie en énergie lumineuse ; celle-ci est habituellement exprimée par un rendement de conversion, soit énergétique :  $\eta_E = E_{\text{émise}}/E_{\text{incidente}}$  soit quantique externe:  $\eta_{\text{externe}} = \text{nombre de photons émis}/\text{nombre de photons incidents}$  soit interne  $\eta_{\text{interne}} = \text{nombre de photons émis}/\text{nombre de photons absorbés}$ .

**I.2.4.2 Spectres d'émission :** Ils sont liés aux niveaux énergétiques du dopant et à l'influence de l'environnement sur ces niveaux. Les spectres sont décalés vers les grandes longueurs d'onde par rapport à l'énergie d'excitation. La forme des spectres d'émission (bande large ou raie) est directement liée à l'influence de l'environnement sur le centre actif et au décalage de Stokes.

**I.2.4.3 Déclins de fluorescence** qui concernent la cinétique des processus. Ils sont reliés à toutes les étapes de conversion énergétique : excitation, transferts énergétiques et aux probabilités de transition radiative ou non radiative entre les différents états énergétiques. Les constantes de déclin de fluorescence peuvent varier dans une fourchette extrêmement large (de la nanoseconde à plusieurs dizaines de millisecondes) et peuvent correspondre à des lois exponentielles ou non.

## I.2.5 Le centre luminescent et le réseau hôte

Les mécanismes d'excitation sont différents lorsque l'énergie des photons devient supérieure à celle de l'absorption fondamentale de la matrice. Le modèle théorique permettant de comprendre et d'interpréter ces mécanismes repose essentiellement sur la théorie des bandes. Les bandes sont induites par le recouvrement des orbitales des ions qui constituent le réseau. L'application du principe de Pauli conduit dans le cas des semi-conducteurs et des isolants à des bandes électroniques séparées par une bande interdite plus ou moins importante. Ce gap correspond à l'énergie nécessaire pour promouvoir un électron appartenant au ligand dans les orbitales du cation. Plus l'interaction électrostatique entre les ions de charges opposées est élevée plus la largeur de la bande interdite est importante.

### **I.2.5.1 Electronégativité des ligands :**

Les orbitales des ligands formant la bande de valence sont d'autant plus stabilisées que ces ions sont avides d'électrons ; le gap est élevé si les ligands sont fortement électronégatifs. Comparativement avec l'absorption directe du rayonnement par le centre luminescent, l'absorption intrinsèque du réseau est de deux ou trois ordres de grandeur supérieure. La quasi-totalité des photons est absorbée, si l'on néglige la réflexion, à la surface du matériau. L'excitation du dopant est provoquée via la création de porteurs de charges (paire électron et trou libre, exciton), leur migration à travers le réseau et les processus de thermalisation ou de relaxation (diffusion inélastique des électrons, interaction électron/phonon). Ces processus vont être essentiellement contrôlés par les caractéristiques d'excitation (énergie) et par celles du dopant (position des niveaux énergétiques par rapport aux bandes de valence et de conduction). Quel que soit le mécanisme, le centre retourne dans sa configuration fondamentale par l'émission de photons [3].

### **I.2.5.2 Transfert énergétique via la formation d'un exciton**

La création d'une paire électron/trou est un mécanisme rapide, de l'ordre de  $10^{-16}$  s. Cette excitation peut entraîner, selon les conditions ( $E \sim E_{\text{exciton}}$ ), la création d'un exciton libre ou piégé. Dans les deux cas l'exciton peut migrer à travers le réseau (durée de vie de l'ordre de  $10^{-9}$  s entraînant une diffusion sur une dizaine de nanomètres. La longueur est proche de la distance moyenne entre deux ions terres rares dans un luminophore uniformément dopé à 0.1% [3]. Fréquemment, les états énergétiques de l'exciton et ceux du dopant se recouvrent, entraînant le transfert de l'énergie de l'exciton sur le centre luminescent : processus excitonique. Le dopant retourne dans son état fondamental en émettant un photon. Quand l'énergie des photons incidents devient supérieure à celle nécessaire à la formation d'un exciton ( $E > E_{\text{exciton}}$ ), la probabilité de création de l'exciton diminue en faveur de la formation de porteurs libres : paires électron/trou. C'est alors la capture séquentielle des charges libres qui va contrôler les mécanismes d'excitation des centres luminescents.

### **I.2.5.3 Capture séquentielle des paires électron/trou**

Lors de la création de paires électron/trou libres, les deux charges migrent indépendamment l'une de l'autre. Pour des énergies de photons comprises entre  $E_{\text{exciton}}$  et  $2E_{\text{gap}}$ , le nombre de paires créées est constant, seule l'énergie cinétique des charges augmente. C'est seulement après la thermalisation que les charges vont se recombiner sur le dopant. La probabilité de capture des particules avec une énergie cinétique élevée est faible. Selon les caractéristiques du système matrice/dopant, la capture séquentielle peut s'effectuer de deux façons [8] :

- § le dopant capture dans un premier temps un électron et dans une deuxième étape un trou

§ le dopant capture dans un premier temps un trou et dans une deuxième étant un électron

La séquence de capture va dépendre de la probabilité de capture de l'ion. Il peut devenir soit un piège à électron soit un piège à trou. Selon la position du niveau fondamental du centre luminescent dans le gap, l'ion se comportera comme un piège à électron ou à trou.

### **I. 3 LA LUMINESCENCE DANS LE KDP**

#### **I.3.1 Luminescence intrinsèque**

Des recherches complexes sur la dynamique des excitations électroniques dans le cristal minéral KDP ont été réalisées par la spectroscopie de photoluminescence à temps résolu à basse température sous vide et dans le domaine UV avec une photoexcitation par une radiation synchrotron utilisée pour la première fois par le professeur Igor Ogorodnikov et son équipe [9]. Pour les cristaux de KDP, les données sur la cinétique de délabrement de photoluminescence, les spectres de PL à temps résolu (2-6.2 eV) et les spectres d'excitation de PL à temps résolu (4-24 eV) à 10 K ont été obtenus pour la première fois par cette équipe. En plus, ils ont montrés la photoluminescence intrinsèque de KDP est au voisinage de 5.24 eV, qui est causé par l'annihilation radiative des excitons auto piégés.

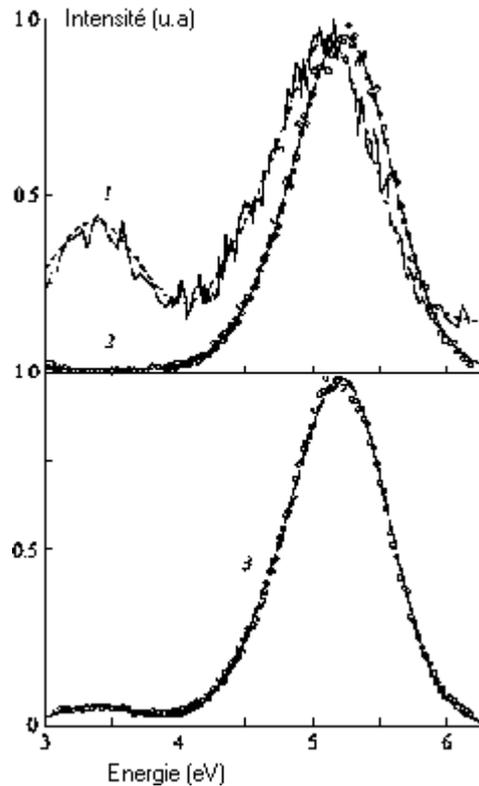


Fig. I.7 Spectres de PL du cristal de KDP à 10 K après une excitation sélective par des photons d'énergie de 8.0 eV (1) enregistrement lent, (2) enregistrement rapide et (3) à temps intégré [9]

### I.3.2 Luminescence des défauts intrinsèques de KDP

Les bandes de luminescence dues aux défauts intrinsèques de maille ont été identifiées par I. N. Ogorodnikov et al [10]. La bande à 2.6 eV est assignée aux défauts L qui sont les lacunes d'hydrogène et la bande à 3.5-3.6 eV est attribuée aux défauts D qui sont bilacunes d'hydrogène. A basse température il y a un transfert efficace d'énergie dû au sous réseau de l'hydrogène. Ce transfert résulte de l'excitation efficace des centres de luminescence L et D dans la région fondamentale d'absorption où il y a des transitions électroniques au dessous des niveaux de la bande de conduction qui correspondent aux états électroniques de l'atome d'hydrogène. En plus l'excitation du KDP par une énergie photonique inférieur à 7.5 eV induit la génération des défauts L et D suite à l'interaction rayonnement matière donc on a une augmentation de la concentration des centres luminescents. Or l'utilisation d'une énergie excitatrice supérieure à 7.5 eV ne permet que la contribution à la luminescence des centres intrinsèques [9].

#### I.4 Addition des colorants au KDP

La coloration des cristaux a été souvent considérée comme un moyen pour préparer des matériaux photoréfractifs. Dans le cas du KDP, les premiers travaux consacrés à la coloration de ce dernier ont été effectués par des colorants organiques (Fig. I.8), néanmoins l'addition de ces colorants n'a pas montré une efficacité quantique de la fluorescence du matériau coloré [11].

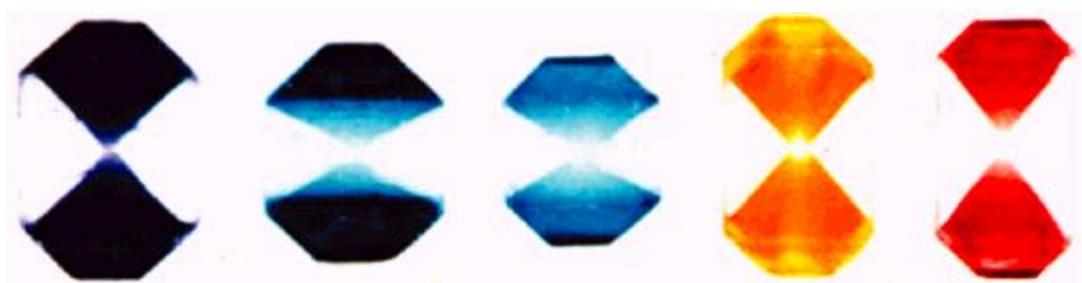


Fig. I.8 Cristaux de KDP colorés dans les secteurs de croissance (101). (De gauche à droite: Chicago sky blue, zinc phthalocyanine tetrasulfonate, cobalt phthalocyanine tetrasulfonate, sunset yellow, amaranth). Cristaux préparé par J. A. Subramony [11]

Pour cette raison Subramony et al [10] ont préparés des cristaux de KDP avec l'addition des dérivées du colorant coumarin dans le but de coupler les propriétés du colorant avec les propriétés optiques non linéaires de la matrice hôte [12].

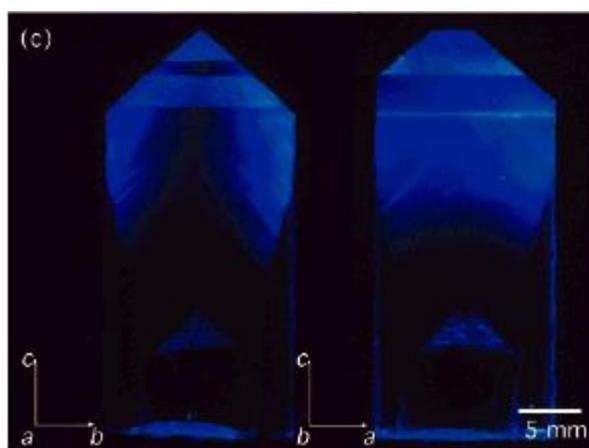


Fig I.9 Fluorescence de KDP dopé par l'adénosine de phosphate (Le germe est vu dans la base) [12]

Zaitseva et al ont utilisés un autre colorant qui est amaranth pour la coloration de KDP.



Fig. I.10 Cristal de KDP coloré par le colorant amaranth [13].

### Références :

- [1] Werner Lauterborn, Thomas Kurz et Martin Wiesenfeldt «Optique cohérente», ED MASSON (1997)
- [2] P.Maestro et P.Dougier. *L'actualité chimique*, pages 15–26, **1982**.
- [3] Grégory BIZARRI, Doctorat d'état l'Université Claude Bernard - LYON I **2003**
- [4] G.Blasse et B.C.Grabmaier. *Luminescent materials*. Springer-Verlag, **1994**.
- [5] D.Curie. *Luminescence cristalline*. Monographie Dunod, **1960**.
- [6] Annabelle OLLOMBET, Doctorat d'état l'Université CLAUDE BERNARD – LYON I **2003**
- [7] G.Boulon. *Revue de Phys. Appl.*, 21 :689, **1986**.
- [8] A.J.Wojtowicz. In *SCINT'00*, **2000**.
- [9] I. N. Ogorodnikov, M. Kirm, V. A. Pustovarov, and V. S. Cheremnykh, Optics and Spectroscopy, Vol. 95, No. 3, 2003, pp. 385–389. Translated from Optika i Spektroskopiya, Vol. 95, No. 3, **2003**, pp. 413–417.
- [10] I. N. Ogorodnikov, V. A. Pustovarov, B. V. Shul'gin, et al., Opt. Spektrosk. 91, 243 (2001) [Opt. Spectrosc. 91, 224 (**2001**)].
- [11] Bart Kahr, Sei-Hum Jang, J.Anand Subramony, Michael P.Kelley, and Loyd Bastin, Adv.Mater.**1996**, 8, No.11
- [12] Werner Kaminsky, Eiken Haussuhl , Loyd D.Bastin, J.Anand Subramony, Bart Kahr, Journal of Crystal Growth 234 (**2002**)523 –528
- [13] Bart Kahr, and Richard W. Gurney, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 893-951

## **CHAPITRE II : LES SEMICONDUCTEURS II-VI**

## Sommaire

II.1 INTRODUCTION.....	17
II.2 Les nanocristaux semiconducteurs.....	17
II.2.1 Définition.....	17
II.2.2 Les différentes synthèses .....	17
II.2.3 Propriétés physiques des nanocristaux semiconducteurs.....	18
II.3 Les semiconducteurs II-VI.....	23
II.3.1 Les Tellurures.....	23
II.3.1.1 Propriétés générales de CdTe .....	25
II.3.1.2 Propriétés cristallographiques .....	26
II.3.1.3 Propriétés électriques et optiques.....	26
II.3.2 Les séléniures.....	27
II.3.2.1 Propriétés générales de ZnSe.....	27
II.3.2.2 Propriétés cristallographiques.....	28
II.3.2.3 Propriétés électriques et optiques.....	28
II.4 PROPRIETES ELECTRONIQUES DES NANOCRISTAUX.....	29
II.4.1 Confinement quantique.....	29
II.4.2 Effet de taille sur la structure électronique.....	30
II.4.3 Quelques méthodes de calcul de la structure électronique.....	31
II.4.3.1 Méthode de la masse effective.....	31
II.4.3.2 Modèle des liaisons fortes.....	31
II.5 VARIATION DE LA LARGEUR DE LA BANDE INTERDITE .....	32
II.5.1 Modèle de relaxation de surface.....	33
II.6 PROPRIETES OPTIQUES DES NANOCRISTAUX.....	35
II.6.1 Absorption optique.....	35
II.6.1.1 Principe.....	35
II.6.1.2 Spectre d'absorption.....	36
II.6.1.3 Effet quantique de taille.....	37
II.6.2 Diffusion Raman.....	38
II.6.2.a Introduction .....	38
II.6.2.b Principe.....	38
II.6.2.c Origine de la diffusion Raman.....	38
§ Cas d'une molécule.....	38
§ Cas d'un monocristal.....	40
§ Cas d'un nanocristal.....	41
II.6.3 Photoluminescence.....	41
II.6.3.a Introduction.....	41
II.6.3.b Principe.....	42
II.6.4 Le décalage de PL des nanocristaux.....	43
Références.....	44

## **II.1 INTRODUCTION**

Parmi les nanomatériaux, les nanocristaux des semi-conducteurs ont une importance particulière vu les précieuses propriétés qu'ils possèdent. Ces propriétés ont stimulé une recherche intensive sur ces matériaux. D'où le développement de différents procédés permettant leur élaboration et la mise en œuvre de plusieurs techniques permettant leur caractérisation. Vu leur large bande interdite, les nanocristaux des semi-conducteurs II-VI présentent des propriétés optiques très intéressantes qui font actuellement l'objet de très nombreux travaux de recherche [1,2,3].

Le présent chapitre expose les résultats d'une large recherche bibliographique sur les propriétés structurales et optiques des semiconducteurs II-VI.

## **II.2 LES NANOCRISTAUX SEMICONDUCTEURS**

### **II.2.1 Définition:**

Les nanostructures sont des "super molécules" qui ont des tailles nanométriques. Elles peuvent contenir de quelques atomes à quelques dizaines de milliers d'atomes. Ces derniers peuvent être d'origine organique (carbone, hydrogène, oxygène, azote), inorganique (platine, nickel, silicium ...) ou d'un mélange des deux. L'intérêt principal pour ce type de structures réside dans le fait qu'elles peuvent être construites pratiquement atome par atome.

De façon générale, les propriétés chimiques et physiques de ces nanostructures sont très différentes de celles des matériaux massifs. En effet, les nanocristaux se comportent comme des "super molécules" qui répondent directement aux lois de la mécanique quantique. Leurs propriétés, comme la résistance électrique, ne varient plus de manière continue et monotone en fonction de la taille, comme dans les matériaux massifs, mais elle varie de façon abrupte et par sauts réguliers qui dépendent du nombre précis d'atomes dans le système [1].

### **II.2.2 Les différentes procédés d'élaboration :**

Les premiers nanocristaux, ont certainement été élaborés il y a plusieurs centaines d'années, lors des premières expérimentations destinées à la coloration de matrices vitreuses. Ces colorations étaient réalisées par le mélange de verres en fusion avec des matériaux semi-conducteurs tels que le ZnS ou le ZnSe. Ces verres absorbaient ainsi une partie de la lumière, ce qui les rendait colorés. Cette synthèse de nanoparticules en matrice vitreuse résulte d'une transition de phase d'une solution visqueuse sursaturée. Cette formation peut être divisée en trois phases : La nucléation, la croissance normale et la croissance en compétition. La première étape consiste en la formation des germes, soit au regroupement de quelques atomes ; puis la croissance des cristaux se poursuit grâce à la formation de liaisons chimiques entre les germes et

les atomes présents à l'interface germe/matrice. Cette croissance s'accompagne ainsi d'un effondrement du degré de sursaturation ; quand celui-ci devient négligeable, la plupart des ions sont alors incorporés dans les nanocristaux. Les plus petits d'entre eux diffusent dans la matrice et sont absorbés par les plus gros. Ces différentes étapes nécessitent de travailler avec des températures assez élevées, généralement comprises entre 550°C et 700°C, suivant la taille moyenne désirée. Par cette technique, de nombreuses variétés de nanocristaux semi-conducteurs ont été élaborées. Pour les II-VI, on peut citer le CdS, le CdSe, et le CdTe, pour les I-VIII, le CuCl, le CuBr et le CuI et aussi des composés binaires et ternaires tels que le Cu<sub>2</sub>O, le Cu<sub>2</sub>S, le CuIn<sub>2</sub>S<sub>2</sub>...

Cette méthode est à la base de la mise en oeuvre de nombreuses autres variantes comme l'utilisation de verres ioniques, de verres poreux ou de zéolites [2].

Ces différentes méthodes d'élaboration sont complétées par des procédés de chimie organique. Une de ces méthodes repose sur l'utilisation de solutions colloïdales (un colloïde étant un assemblage moléculaire organisé spontané de particules solides) [3]. L'avantage principal de cette méthode réside dans la quantité considérable de nanocristaux pouvant être élaborée. La difficulté majeure de cette technique est dans la maîtrise du processus extrêmement rapide d'agglomération des colloïdes. Afin d'y parvenir, l'ajout d'agent stabilisants dans la solution est souvent utile. Deux autres procédés chimiques sont également souvent employés :

- La précipitation par micelle inverse

- L'injection instantanée de réactifs organométalliques dans un solvant.

Cette dernière a permis d'aboutir à la formation de nucléides qui croissent uniformément. Une précipitation partielle de la solution, suivant la taille des nanoparticules, est obtenue. Le séchage de ce précipité donne une poudre constituée de nanocristaux quasi monodispersés. Cette poudre est ensuite dissoute dans un autre solvant pour obtenir une solution de nanocristaux, dont la distribution de taille est très fine [4].

Ces divers procédés sont actuellement les plus utilisés pour la fabrication de nanocristaux, cependant, d'autres synthèses sont possibles par la méthode du broyage mécanique. Le principe de cette méthode est de faire subir des contraintes mécaniques à une poudre dont les grains sont de taille moyenne. Après un temps de broyage approprié, les grains deviennent de taille plus petite [5]. Par cette méthode de mécanosynthèse on peut obtenir des poudres dont la taille des cristallites est de l'ordre de quelques nanomètres.

### **II.2.3 Propriétés physiques des nanocristaux semi-conducteurs**

Les dispositifs semi-conducteurs de basses dimensions permettent l'étude des propriétés électroniques dans des milieux confinés. Ils sont généralement regroupés, en trois classes, en fonction de la dimensionnalité du confinement spatial des électrons dans la structure:

- a) Le nom de puits quantique est associé au système dont le confinement est unidimensionnel.

b) Les structures dont le confinement spatial est réalisé sur deux dimensions sont appelées des fils quantiques.

c) Deux types de structures permettent un confinement spatial suivant les trois directions de l'espace : les boîtes quantiques et les nanocristaux.

La figure II.1 rappelle ces trois géométries.

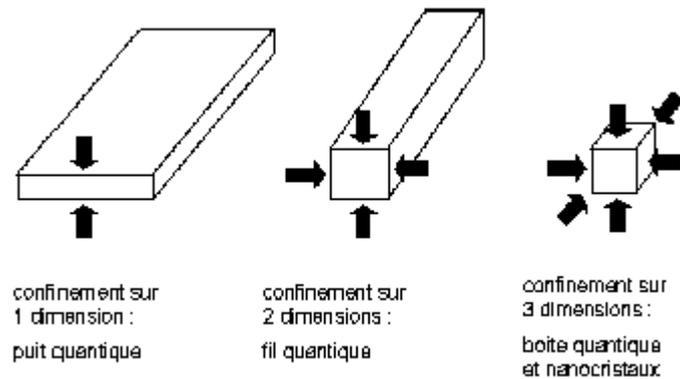


Fig. II.1 : les trois systèmes de confinement quantique : les puits quantiques (à gauche), les fils quantiques (au centre), les boîtes quantiques et les nanocristaux (à droite)

Les propriétés électroniques particulières des nanocristaux semi-conducteurs sont dues à leur taille qui induit un effet de confinement des excitations. Un nanocristal se présente donc comme un état intermédiaire entre le cristal massif et la molécule. Il va ainsi hériter de propriétés originales.

Un cristal semi-conducteur est défini par une discontinuité énergétique entre la bande de valence des électrons et leur bande de conduction. Cette discontinuité, appelée gap, est de l'ordre de l'électron-volt. Lors d'une excitation d'énergie supérieure au gap, comme une absorption de photon, un électron peut passer de la

bande de valence à la bande de conduction. Il laisse alors place à un « trou » dans la bande de valence. La conservation de la charge électronique impose d'associer au trou la charge opposée de l'électron. Ces deux particules de charges opposées sont alors liées par l'interaction coulombienne pour former un exciton. Les porteurs de charge générés lors de l'excitation du système, sont libres de se déplacer dans tout le volume d'un cristal semiconducteur massif ; par contre dans un nanocristal, ils se trouvent limités par le confinement spatial.

Comme dans un matériau massif, l'absorption d'un photon par un nanocristal peut conduire à la création d'un exciton ; cependant le confinement de cette quasi-particule induit un décalage vers les hautes énergies du seuil d'absorption, se traduisant par un élargissement du gap.

La figure 2 met en évidence les états énergétiques d'un électron et d'un trou dans les deux configurations ci-dessus considérées : à droite le cas d'un cristal massif et à gauche le cas d'un nanocristal ou d'une boîte quantique. Si dans un cristal massif, les énergies des deux particules, séparées par la discontinuité énergétique du gap (noté  $E_g$ ), sont décrites par des fonctions continues, elles prennent des valeurs discrètes dans un milieu confiné sur les trois dimensions de l'espace. Les niveaux du trou (h) et de l'électron (e) sont alors caractérisés par des énergies discrètes. Le trou et l'électron sont en interaction coulombienne et forment un système hydrogénoïde.

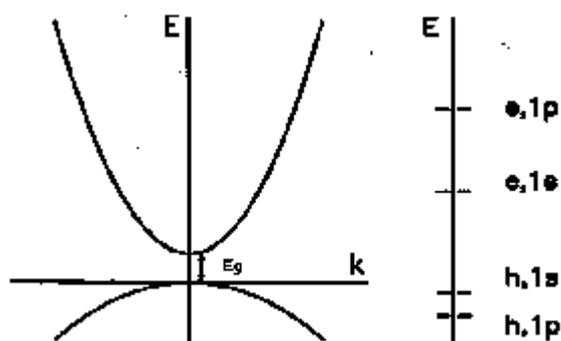


Fig.II.2 : énergies de l'électron (e) et du trou (h) dans un cristal massif (à gauche) et dans une boîte quantique ou un nanocristal (à droite)

Comme tout système hydrogénoïde, l'exciton est caractérisé par un rayon d'équilibre, le rayon de Bohr  $a_B$ . Lorsque ce dernier est plus grand que le rayon du nanocristal semi-conducteur, on dira que l'excitation est fortement confinée. Dans cette hypothèse, l'énergie de la première bande d'absorption, associée à la formation d'un exciton, est donnée par la relation suivante [6] :

$$E_{labs} = E_g + p \left( \frac{a_B}{a} \right)^2 R_y^* - 1.786 \frac{a_B}{a} R_y^* - 0.248 R_y^* \dots\dots\dots \text{II.1}$$

où  $a$  est le rayon du nanocristal et  $R_y^*$  l'énergie de Rydberg, correspondant à l'énergie d'ionisation de l'exciton.

De cette équation, il ressort que la position spectrale de la première bande d'absorption dépend de la taille du nanocristal ; la position sera d'autant décalée vers les hautes énergies que le rayon du nanocristal sera petit.

Si l'on se place toujours dans le régime de fort confinement, il a été montré que la force d'oscillateur par unité de volume  $f$  de la première transition, augmente lorsque le volume du nanocristal diminue. La force d'oscillateur d'une transition donnée dans un nanocristal est alors exprimée par [7] :

$$f = \frac{3}{4} \left( \frac{a_B}{a} \right) f_{exm} \dots\dots\dots \text{II.2}$$

où  $f_{exm}$  est la force d'oscillateur de l'exciton par unité de volume dans le cristal massif. Pour des confinements forts, la première bande d'absorption devient alors plus intense lorsque le rayon décroît.

Les bandes d'absorption et d'émission d'une collection de nanocristaux sont caractérisées par un élargissement qui trouve son origine dans deux processus distincts :

- a) L'interaction d'un exciton avec le réseau ou les défauts présents dans le nanocristal conduit à un élargissement homogène
- b) Le fait que les nanocristaux ne sont pas tous de la même taille génère un élargissement qui est inhomogène.

En effet, tout procédé d'élaboration génère une distribution de taille. Pour la plupart des nanocristaux, l'élargissement homogène est très inférieur à l'élargissement inhomogène, cette configuration est schématisée sur le graphique de la figure II.3.

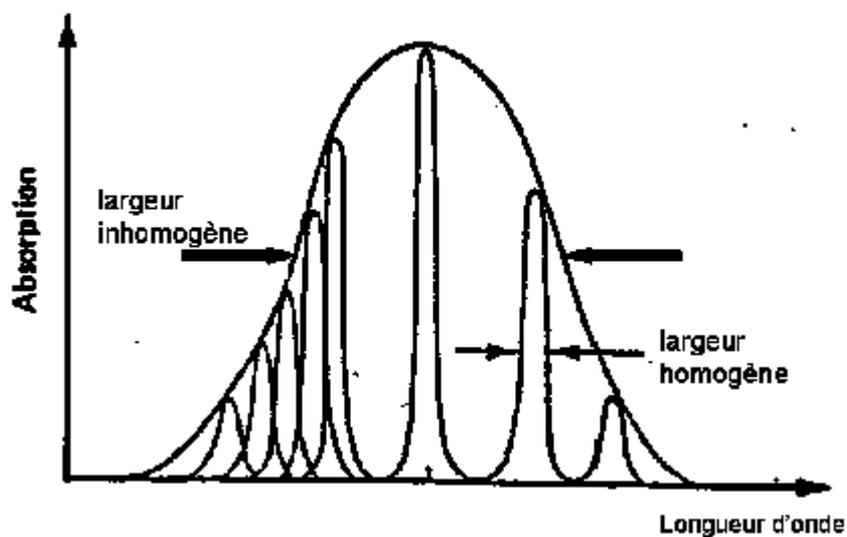


Fig.II.3 : largeurs homogènes et inhomogènes constituant une bande d'absorption en fonction de la longueur d'onde [9]

Dans de nombreuses études portant sur les nanocristaux, on voit que ces derniers sont insérés dans des matrices vitreuses, diélectriques ou semi-conductrices à large gap qui leur sert de support. Pour observer une désexcitation radiative, la bande interdite de la matrice hôte doit être énergétiquement plus large que celle du nanocristal et le gap de la matrice supérieur à celui du nanocristal [8]. Cette condition est schématisée sur la figure.II.4

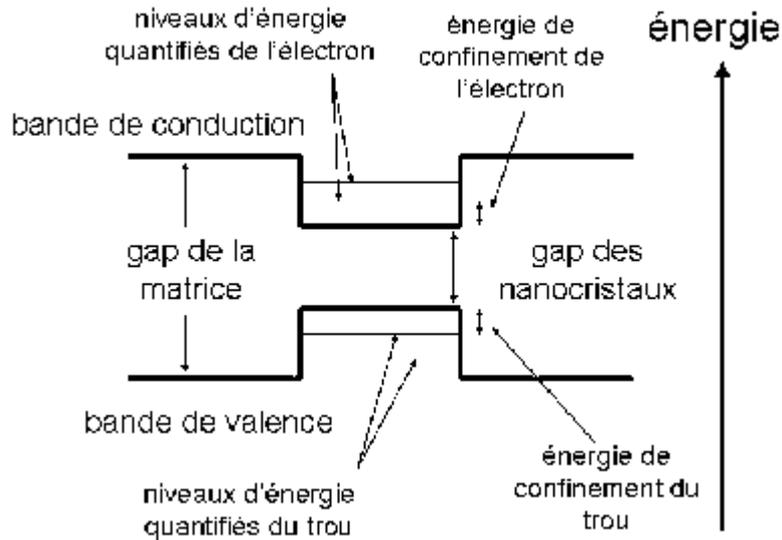


Fig.II.4 : diagramme énergétique de la conservation des propriétés de confinement quantique d'un nanocristal dans une matrice [9]

### II.3 Les semi-conducteurs II-VI :

Les éléments de base Cd, Te, Zn et Se constituent les deux semi-conducteurs II-VI CdTe et ZnSe étudiés dans le présent travail.

#### II.3.1 Les Tellurures

Les tellurures (semi-conducteurs II-VI formés d'un ou plusieurs éléments de la colonne II -cadmium, zinc, magnésium - et d'un élément de la colonne VI, le tellure) cristallisent généralement dans la structure cubique blende de zinc (Fig. II.5).

Ils possèdent un gap direct, c'est à dire que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent au centre de la zone de Brillouin. La bande de valence est dédoublée en deux bandes de courbures différentes, à cause du couplage spin orbite. Celle de plus grande courbure est la bande dite de trous légers (ou light hole, lh,  $s_z = 1/2$ ) et celle de moindre courbure est appelée bande de trous lourds (ou heavy hole, hh,  $s_z = 3/2$ ), en référence aux masses effectives [9].

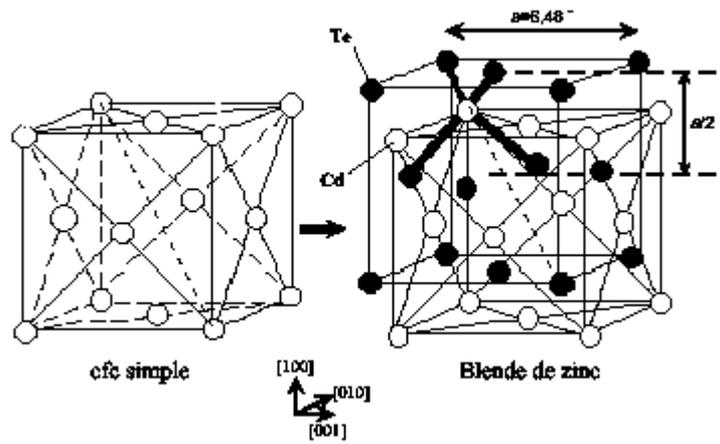


Fig.II.5: Structure cubique Blende de Zinc dans laquelle cristallisent les semi-conducteurs II-VI. Cas du CdTe [9]

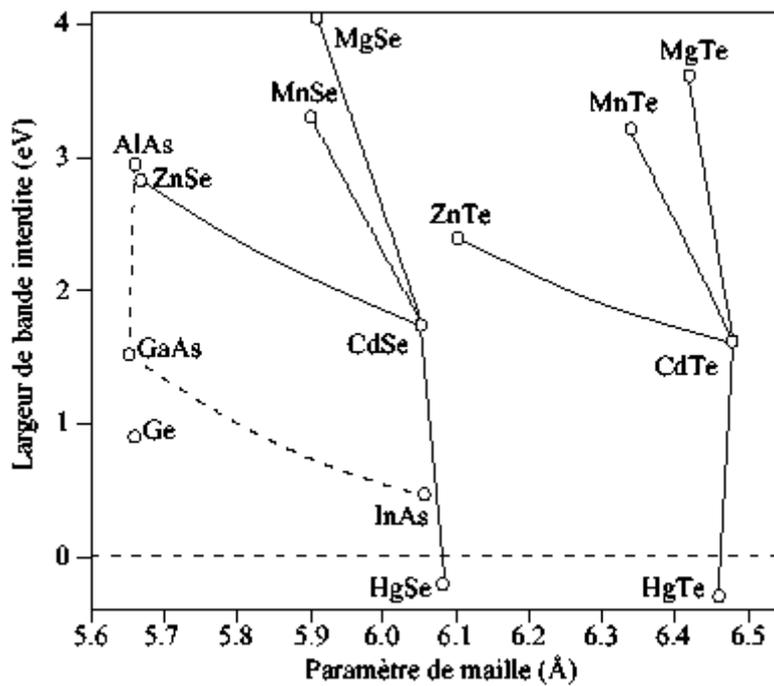


FIG.II.6: Paramètres de maille et largeur de bande interdite des semi-conducteurs II-VI à 300 K [9]

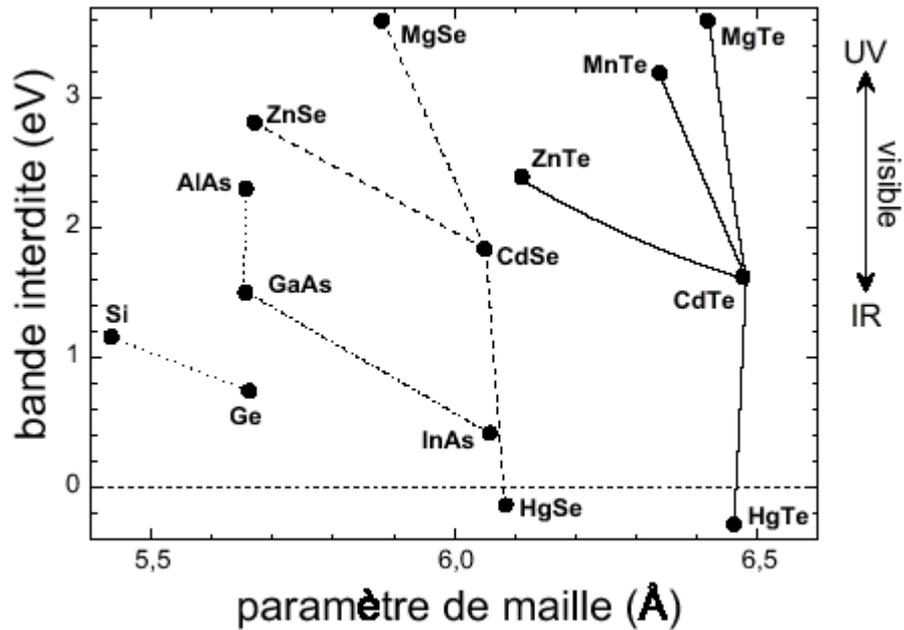


Fig.II.9 : Energie de bande interdite à 2 K en fonction du paramètre de maille pour différents semi-conducteurs [11]

### II.3.1.1 Propriétés générales de CdTe :

Dans la famille des semiconducteurs II-VI, le CdTe est le plus recommandé. Il sert pour la détection X et  $\gamma$ . Dans le domaine de l'infrarouge, le CdTe et ses dérivés sont employés pour fabriquer divers dispositifs électro-optiques et détecteurs infrarouge de haute performance [12]. Il est aussi utilisé en imagerie médicale.

### II.3.1.2 Propriétés cristallographiques

Les semiconducteurs II-VI, excepté CdO, cristallisent soit dans la structure sphalerite (cubique) soit dans la structure wurtzite (hexagonale) [13].

CdTe cristallise suivant la structure de la blende de zinc (ZnS), constituée par l'enchevêtrement de deux sous réseaux (Cd et Te) cubiques à faces centrées, imbriqués et décalés par rapport à l'autre du  $\frac{1}{4}$  de la diagonale principale du cube. Dans cette structure, chaque atome de Te (Cd) est au centre d'un tétraèdre, et a pour proches voisins les quatre atomes de Cd (Te) situés aux sommets du tétraèdre. CdTe possède la symétrie du groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ . Vu la disposition alternée des atomes, la structure blende de zinc de CdTe présente une polarité cristallographique le long de l'axe [111].

### II.3.1.3 Propriétés électriques et optiques

Le CdTe possède un gap direct, qui lui permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction et donc d'avoir des transitions radiatives. Cette propriété est la cause principale de l'application de CdTe dans le domaine de l'optoélectronique [13].

Concernant l'absorption optique A. Rolo et al ont trouvé que les nanocristaux de CdTe de forme sphérique et de taille de 5 nm présentent une bande d'absorption située à 620 nm [14].

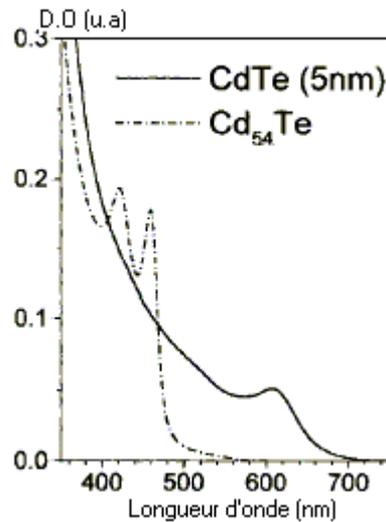


Fig.II.10 ; Spectres d'absorption optique des couches minces des nanocristaux de CdTe (5 nm) et de Cd<sub>54</sub>Te clusters [14].

## II.3.2 Les séléniures

### II.3.2.1 Propriétés générales de ZnSe

Le deuxième semiconducteur de type II-VI étudié dans notre travail est le ZnSe. L'intérêt du ZnSe est sa complète intégration avec la technologie basée sur les composants III-V. Les hétérostructures à base de ZnSe sont récemment devenues de grands candidats pour le commerce viable des lasers bleu solides. L'étude des états électroniques responsables de l'émission dans ces matériaux et la relaxation thermique des excitons chauds dans ces matériaux est particulièrement nécessaire pour aboutir à une haute efficacité des dispositifs électro-optiques [15]. De plus il est connu depuis longtemps que lorsque des couches métalliques du Fe, du Ni, du Pd ou du Pt sont déposées sur semi-conducteur, les inter-diffusions interviennent à plus haute température pour le ZnSe que pour le GaAs. Enfin, ces semi-conducteurs permettent l'utilisation de températures plus élevées pour la croissance du FePd par rapport aux composés à base de Te.

### II.3.2.2 Propriétés cristallographiques

Le ZnSe cristallisent dans la structure blende de zinc. Il s'agit de deux sous réseaux cubiques à faces centrées décalés de  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ , l'un par rapport à l'autre, le long de la diagonale principale du cube. Son paramètre de maille est  $a_{\text{ZnSe}}=5.66 \text{ \AA}$  [16] possède la symétrie du groupe d'espace  $F\overline{43m}$ .

### II.3.2.3 Propriétés électriques et optiques

Le CdTe possède un gap direct, qui lui permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction et donc d'avoir des transitions radiatives. Cette propriété est la cause principale de l'application de ZnSe dans le domaine de l'optoélectronique. Son gap d'énergie est égal à 2.72 eV à 100 K [17] et 2.80 à 300 K [18].

Concernant l'absorption optique V. Leppert et al ont trouvé que les nanocristaux de ZnSe de forme sphérique et de taille de 1,9 nm présentent une bande d'absorption au voisinage de 400 nm [19].

### II.3.3 Morphologie des nanocristaux :

La majorité des nanocristaux ont une forme sphérique ; toutefois ils peuvent présenter des faces marquées ou avoir une forme elliptique [20]. Dans d'autres cas, les nanocristaux peuvent développer des faces extérieures, en leur donnant une forme prismatique ou octaédrique [21].

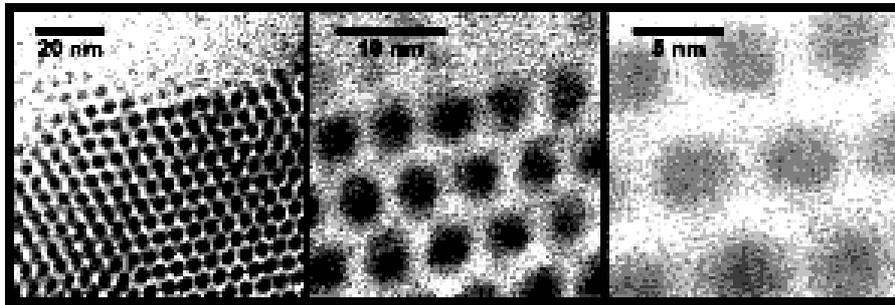


Figure II.11 Images par MET des nanocristaux de CdSe (diamètre 3.6 nm), préparés par évaporation du solvant d'une solution colloïdale dans du toluène [22]

## II.4 PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DES NANOCRISTAUX

### II.4.1 Confinement quantique

Les propriétés électroniques particulières des nanocristaux semi-conductrices sont dues à leur taille où il y a une contraction des liaisons de la surface ce qui induit un effet de confinement quantique [23]. Lorsque l'on confine une charge (électron ou trou) à l'aide de barrières de potentiel, et que la distance séparant les barrières est de l'ordre du nanomètre, on a l'apparition de phénomènes quantiques, qui se traduisent par une discrétisation des niveaux d'énergie autorisés (niveaux de confinement), et par un changement de la forme de la densité d'état en fonction de l'énergie [24]. Dans les couches minces et les super-réseaux, les électrons sont libres de se déplacer dans deux directions. Le confinement est alors unidimensionnel. Dans les fils quantiques, les électrons sont libres de se déplacer dans une seule direction ; et dans le cas des structures quasi-zéro dimensionnelles (nanocristaux, boîtes quantiques), les électrons sont confinés dans les trois dimensions de l'espace. Ce confinement se traduit par l'apparition de transitions électroniques d'énergie discrètes et par un décalage du seuil d'absorption vers les hautes énergies entraînant l'élargissement du gap [25].

## II.4.2 Effet de taille sur la structure électronique

Du fait que les porteurs de charges sont libres en mouvement dans le cadre de l'approximation du cristal infini et que le vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  de l'électron peut prendre toutes les valeurs possibles de la première zone de Brillouin le cristal a un spectre d'énergie cinétique continu et l'énergie cinétique de l'électron est donnée par :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2 m_e} \dots\dots\dots \text{II.3}$$

Avec la diminution de la taille, les électrons deviennent confinés et leur mouvement se produit dans un espace réduit. Le vecteur d'onde ne peut prendre que des valeurs discrètes [27] :

$$K = N \frac{\pi}{L} \quad N = 1, 2, 3 \dots\dots\dots \text{II.4}$$

Et le spectre d'énergie cinétique est alors discret.

La réduction de la taille des cristallites entraîne une augmentation de l'énergie cinétique des cristallites confinées et donc le déplacement de l'énergie fondamentale vers les hautes énergies.

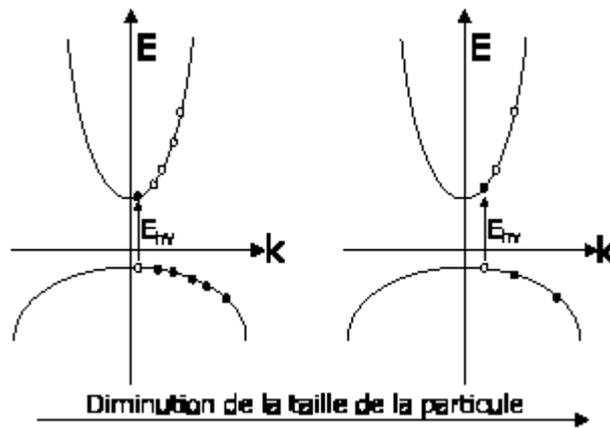


Fig. II.12: Schéma récapitulatif de la discrétisation des niveaux d'énergie lorsque la taille du semi-conducteur diminue. Les points indiquent les états quantiques accessibles [27]

### II.4.3 Quelques méthodes de calcul de la structure électronique

#### II.4.3.1 Approximation de la masse effective

Dans l'approximation de la masse effective le mouvement des particules chargées électrons et trous est présenté par deux potentiels. Les fonctions d'onde des porteurs sont le produit d'une fonction de Bloch variant faiblement et d'une fonction enveloppe. L'énergie cinétique de l'électron et du trou est quantifiée par un potentiel sphérique d'un puits de potentiel de rayon R, cette interaction est représentée par le potentiel Coulombien. Les Hamiltoniens effectifs de l'électron et du trou d'un nanocristal sont alors donnés par :

$$H_e = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e^*} + V_e(r) + E_g, \quad \dots\dots\dots \text{II.5}$$
$$H_t = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_t^*} + V_t(r),$$

où  $m_e^*$ ,  $m_t^*$  sont les masses effectives de l'électron et du trou respectivement,  $V_e(r)$  le potentiel de l'électron,  $V_h(r)$  le potentiel du trou et  $E_g$  l'énergie du gap du matériau massif [29].

#### II.4.3.2 Modèle des liaisons fortes

Ce modèle est défini en utilisant un nombre minimal d'atomes, et en négligeant le chevauchement des nuages électroniques. On ne prend en compte que les orbitales des couches externes des atomes responsables de la liaison chimique. Un électron subit le champ moyen généré par toutes les autres particules. Le hamiltonien H d'un électron subissant l'interaction du champ moyen généré par toutes les autres particules s'écrit :

$$H = -\left(\frac{\hbar^2}{2m_e}\right)\Delta + V_{\text{cri}}(r) \dots\dots\dots \text{II.6}$$

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

L'équation de Schrödinger relative à cet électron d'un électron s'écrit :

$$H \Psi(k, r) = E(k, r) \Psi(k, r) \dots\dots\dots \text{II.7}$$

### II.5 VARIATION DE LA LARGEUR DE LA BANDE INTERDITE

La taille très réduite des nanocristaux induit un changement des propriétés physiques de ces derniers. Cependant, d'un point de vue fondamentale, l'origine de ce changement n'est pas assez claire. On expose une approche donner par Chang et al [18] qui dit que la contraction spontanée de la liaison et la dominance des effets de surface par rapport aux effets du volume du nanosolide sont responsables de l'élargissement du gap des semi-conducteurs.

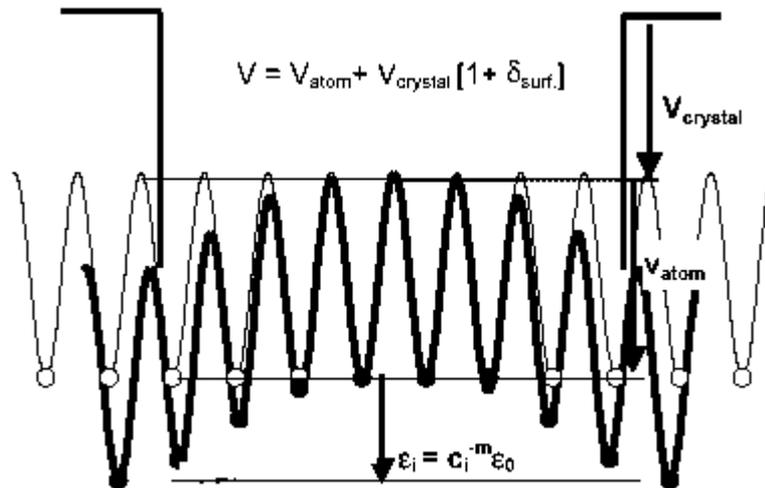


Fig II.13 Illustration schématique du modèle de contraction de surface. ( $c_i$  est le coefficient de relaxation et  $\epsilon_i$  l'énergie de liaison inter atomique) [24]

Le nanosolide a les propriétés suivantes :

- § L'énergie du gap augmente, ce qui induit un décalage de la photoluminescence (blue-shift).
- § Les niveaux d'énergie au centre des bandes subissent un décalage vers les grandes énergies.
- § La constante diélectrique diminue ce qui cause un décalage dans la photo absorption.

Parmi les modèles qui étudient le phénomène d'expansion du gap, la théorie du confinement quantique a eu un grand succès. Elle a adopté le potentiel interatomique du nanosolide qui a été traité comme une boîte de potentiel, ou boîte quantique, ensuite sont ajoutés les termes de l'interaction Coulombienne électron-trou et la corrélation au massif des porteurs de charges libres dans la boîte quantique. Selon la théorie de confinement quantique, les électrons dans la bande de conduction et les trous dans la bande de valence sont confinés spatialement par la barrière de potentiel de la surface. A cause du confinement des électrons et des trous, la transition radiative allant du niveau qui a la plus faible énergie de la bande de valence vers la bande de conduction augmente en énergie et effectivement le gap s'élargit. L'énergie des porteurs de charges libres est responsable de l'expansion de l'énergie du gap et la largeur de la bande interdite augmente lorsque la taille des cristallites diminue.

### Modèle de relaxation de surface :

On peut écrire le Hamiltonien des électrons en mouvement dans le nanosolide par l'addition de l'effet de relaxation de surface au terme conventionnel pour un solide étendu :

$$H(D) = H_0(\infty) + H'(D) = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_{atom}(r) + V_{cris}(r) [1 + d_{surf}] = H(\infty) + V_{cris}(r) d_{surf}, \dots \text{II.8}$$

où  $v_{\text{atom}}(r)$  est le potentiel interatomique d'un atome isolé, qui confine les électrons en mouvement autour du cœur de l'ion sous la forme des ondes stationnaires avec des niveaux d'énergie discrets. La fonction périodique :

$$H' = V(r) = V(r + R) \dots\dots\dots\text{II.9}$$

est le potentiel des liaisons interatomiques du cristal,  $R$  est la constante de maille,  $\delta$  présente la perturbation due à la relaxation de surface [18].

L'approximation des liaisons fortes indique que la dispersion des électrons au centre de la bande dépend de la relation :

$$E(k) = E_v - b - 2g + 4g \times \Psi(k, R_l) \dots\dots\dots\text{II.10}$$

où

- §  $E_v = -\langle f_v(r) | H_0 | f_v(r) \rangle$  est l'énergie d'un électron du cœur d'un atome isolé.
- §  $b = -\langle f_v(r) | V_{\text{cristal}}(r) | f_v(r) \rangle$  est l'effet du champ du cristal sur les électrons du cœur
- §  $g = -\langle f_v(r - R) | V_{\text{cristal}}(r - R_l) | f_v(r - R_l) \rangle$  est l'effet du champ du cristal sur les électrons voisins
- §  $\Psi(K, R_l)$  est la fonction dépendant de la structure.

Cette équation indique que le décalage du niveau central est égal à :  $\Delta E_c = \beta + 2\gamma$  et la largeur de la bande est donnée par :  $4\gamma \times \Psi(k, R)$ .

## II.6 PROPRIETES OPTIQUES DES NANOCRISTAUX

### II.6.1 Absorption optique :

#### II.6.1.1 Principe

L'expression de l'intensité traversant un milieu absorbant peut s'écrire :

$$I = I_0 \exp(-\alpha e) \dots\dots\dots\text{II.11}$$

où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption linéaire et  $e$  est l'épaisseur du milieu traversé. L'absorption associée à une transition peut être caractérisée par sa force d'oscillateur, définie par [30]:

$$f = \frac{P a_b^3}{V} |u^2| f_{ex} \dots\dots\dots\text{II.12}$$

Où  $V$  est le volume du nanocristal considéré supposé sphérique,  $|u^2|$  représente le recouvrement des fonctions d'onde des électrons et des trous,  $f_{ex}$  est la force d'oscillateur de l'exciton par unité de volume dans le cristal massif.

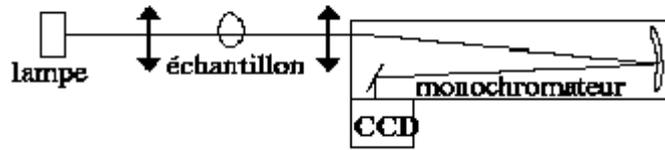


Fig. II.14 Représentation schématique du montage d'absorption haute résolution [29].

La densité optique est définie comme suit [30]:

$$D_0 = \log \left( \frac{I_0}{I_t} \right) \dots\dots\dots \text{II.13}$$

Si on a la valeur de la densité optique, le coefficient d'absorption est donné par [31] :

$$a = \frac{2.3}{e} \log \left( \frac{I_0}{I_t} \right) \dots\dots\dots \text{II.14}$$

où e est l'épaisseur de l'échantillon sondé.

### II.6.1.2 Spectre d'absorption

La mesure d'absorption optique constitue une caractérisation indispensable, car elle permet la détermination des zones de résonances excitoniques de l'échantillon.

Le confinement conduit à l'apparition des transitions excitoniques discrètes, à partir duquel, il est possible de déterminer la taille des nanocristaux.

La transition est traduite dans le spectre par un pic très fin dans le cas idéal où toutes les cristallites ont la même taille. La zone de résonance apparaît comme un épaulement si la distribution de taille est large. La forme du pic est ainsi le reflet de la distribution des tailles [31].

### II.6.1.3 Effet quantique de taille

Avec la réduction de la taille, les spectres d'absorption optique se déplacent vers les grandes énergies c'est-à-dire vers les courtes longueurs d'onde, ceci est le résultat de l'effet de taille quantique. La figure II.17 met en évidence le décalage du bord d'absorption des cristallites de CdTe. Ainsi pour les cristallites de rayon 3.2nm, le bord d'absorption est à  $\lambda= 525\text{nm}$  ( $E = 2.36\text{eV}$ ), par contre pour les nanocristaux dont le rayon est 9.1nm le bord est à  $\lambda= 725\text{nm}$  ( $E = 1.71\text{eV}$ ).

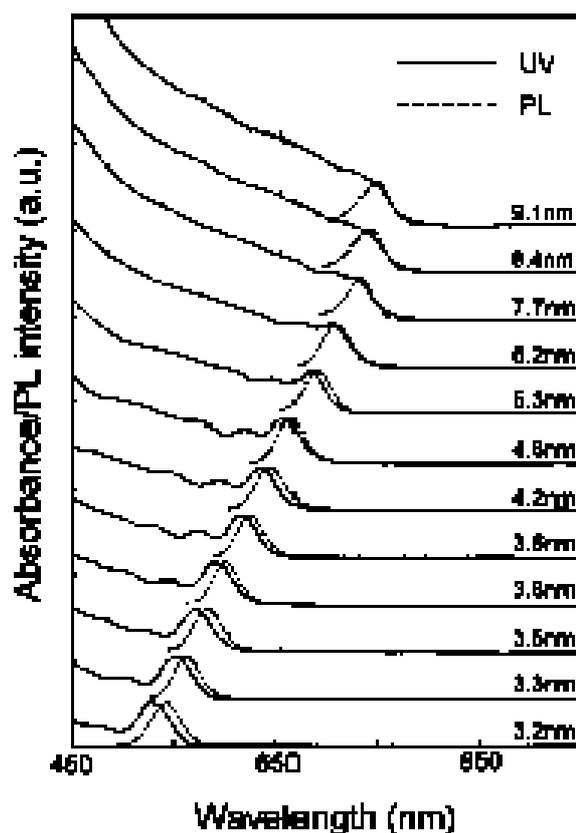


Fig II.15 Spectres UV et PL des nanocristaux de CdTe [32]

## II.6.2 Diffusion Raman

### II.6.2.a Introduction

L'effet Raman est un phénomène de diffusion de la lumière mis en évidence expérimentalement en 1928 par le physicien indien Chandrasekhara Venkata Raman, lauréat du prix Nobel en 1930. Cependant, si la découverte expérimentale revient à Raman, le phénomène avait été envisagé théoriquement dès 1923 par l'Autrichien A.Smekal. La spectroscopie Raman a été utilisée en 1970 pour l'étude des semi-conducteurs. Elle permet l'identification de la matière et elle donne une information sur les fréquences des phonons, les énergies des états électroniques et l'interaction électron phonon, l'existence des impuretés, la composition et la structure cristalline [33]

### II.6.2.b Principe

Lorsqu'on éclaire un cristal par un faisceau de lumière monochromatique, cette radiation excitatrice peut être transmise, réfléchi, absorbée ou diffusée par le milieu. Il peut y avoir alors une diffusion élastique (diffusion Rayleigh) pour laquelle la fréquence de la lumière diffusée est égale à celle de la lumière incidente. Pour une moindre fraction du faisceau incident, la diffusion est inélastique et se traduit par un échange d'énergie entre le rayonnement et la matière: les photons incidents sont en interaction avec la matière et il résulte des photons diffusés et une création (processus stokes) ou un détruit (processus anti-stokes) des phonons dans l'échantillon. Ce processus correspond à la diffusion Raman.

### II.6.2.c Origine de la diffusion Raman

#### a) Cas d'une molécule

La diffusion Raman est un processus de diffusion inélastique de photons. Elle utilise la modulation de la polarisabilité due aux mouvements nucléaires des vibrations et rotations internes de la molécule. La polarisabilité de la molécule peut être développée de la manière suivante :

$$a = a_0 + \frac{d a}{d q} (q - q_0) + \dots \dots \dots \text{II.15}$$

où  $q$  est une coordonnée normale,  $\alpha_0$  et  $q_0$  sont les valeurs à l'équilibre de la polarisabilité et des positions nucléaires. Pour une molécule vibrant avec la fréquence  $\omega_0$ , on a :

$$q = q_0 + q_1 \cos(\omega_u t), \dots\dots\dots \text{II.16}$$

où  $q_1$  est l'amplitude de la vibration dépendant de la température et  $E = E_0 \cos \omega t$  le champ électromagnétique éclairant le système.

Le dipôle induit dans la molécule s'écrit alors :

$$p = a E = a_0 E_0 \cos \omega t + \frac{1}{2} q \frac{d a}{d q} E_0 [\cos(\omega - \omega_u) t + \cos(\omega + \omega_u) t] \dots\dots\dots \text{II.17}$$

Il apparaît un rayonnement dipolaire aux fréquences  $(\omega - \omega_0)$  et  $(\omega + \omega_0)$ , dites respectivement fréquence Stokes et fréquence Anti-Stokes. Cependant, la théorie classique ne rend pas compte des intensités observées. L'intensité observée des raies Anti-Stokes tend vers zéro quand la température décroît, alors que l'intensité des raies Stokes tend vers une limite.

Une description quantique des états d'énergie et du champ électromagnétique est nécessaire. Le rapport d'intensité entre les raies Stokes et Anti-Stokes est proportionnel au rapport des populations à l'équilibre [29]:

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \dots\dots\dots \text{II.18}$$

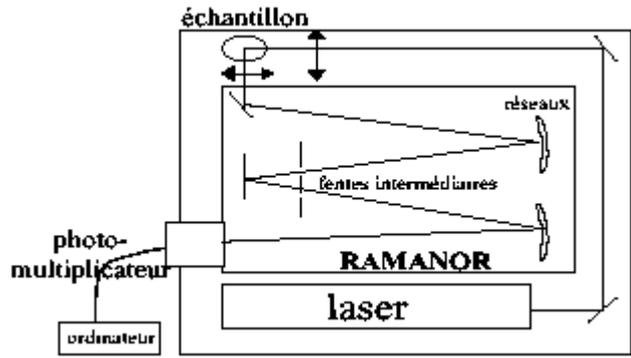


Fig. II.16 Représentation schématique du montage de diffusion Raman [29].

**b) Cas d'un monocristal**

Les édifices cristallins ne vibrent pas indépendamment les uns des autres et l'énergie d'un mode de vibration est quantifiée. Par analogie du terme photon lié à la quantification des ondes électromagnétique, l'onde vibrationnelle est appelée phonon. Les phonons sont caractérisés par leur fréquence et leur vecteur d'onde. Il existe  $3N$  modes de vibration : 3 branches acoustiques et  $3N-3$  branches optiques [35]. Les ondes acoustiques, dont la fréquence tend vers zéro quand  $k$  tend vers zéro, sont des ondes propagatrices tandis que les ondes optiques sont limitées à la maille, laquelle subit une déformation périodique.

L'absorption d'une énergie  $\hbar\omega_i$  est suivie de l'émission d'un second photon  $\hbar\omega_e$  qui se fait avec un gain ou perte d'énergie pour le cristal selon le processus Stokes ou anti-Stokes mis en jeu. La diffusion inélastique s'accompagne par la création ou l'annihilation d'un phonon d'énergie  $\hbar\omega_0$  :

$$\vec{K}_e = \vec{k}_i \pm \vec{k}_0 \quad \dots\dots\dots\text{II.19}$$

### c) Cas d'un nanocristal

Un cristal de taille nanométrique présente des propriétés particulières liées à sa dimension [35]. Les vibrations sont localisées dans un petit volume où les défauts peuvent perturber la propagation des ondes. La localisation conduit à une condition  $k_0 = 0$  qui n'est pas stricte et plusieurs phonons d'énergies différentes peuvent donc participer à la diffusion Raman. On observe alors un élargissement des pics de diffusion et on observe l'apparition d'un pic dans le régime de très basses fréquences, qui est absent dans le spectre d'un monocristal. Ce pic a un mode de vibration macroscopique des nanoparticules dont la fréquence dépend de la taille :

$$w(\text{cm}^{-1}) = S_{n,l} \frac{v}{2R(\text{cm})} \dots\dots\dots \text{II.20}$$

Où  $S$  est le facteur dépendant de la vitesse du son.  
 $v$  est la vitesse du son dans le matériau.  
 $2R$  des nanocristaux.

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

## II.6.3 Photoluminescence

### II.6.3.a Introduction

La photoluminescence est l'émission radiative de la lumière par un corps soumis à une sollicitation excitatrice lumineuse. Elle peut être générée dans tout corps solide, liquide ou gaz, cristallin ou amorphe.

### II.6.3.b 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 on détecte la lumière émise par cette dernière. La photoluminescence est donc une lumière émise par un matériau après qu'il ait été excité par un faisceau optique (un laser). On envoie sur l'échantillon des photons d'énergie supérieure à l'énergie de la transition que l'on veut observer; il s'agit typiquement d'une énergie supérieure au gap du matériau étudié. Ces photons créent des paires électron-trou excitées qui perdent rapidement de l'énergie sous forme de phonons en interagissant avec le réseau. Ainsi les électrons atteignent en quelques picosecondes leur niveau d'énergie fondamental (à basse température) ou des niveaux parmi les plus bas. C'est alors que les électrons et les trous se recombinent de manière radiative avec des durées de vie de l'ordre de la nanoseconde. Dans le cas d'un puits quantique, la lumière est émise à partir du niveau fondamental du puit, au plus bas de la densité d'état. A basse température, la photoluminescence permet essentiellement de repérer les niveaux fondamentaux des puits quantiques. Sous forte densité d'excitation ou à plus haute température, on peut voir les premiers états excités en modifiant l'occupation des états. Contrairement à la réflectivité ou à la transmission, la photoluminescence ne donne pas une image de la densité d'états, mais du produit de la densité d'état par la population des niveaux. C'est pour cela que l'on voit en photoluminescence tous les effets liés aux défauts et impuretés dans un échantillon (même en très faible concentration  $10^{12}$  à  $10^{13}$  /cm<sup>3</sup>): les excitons liés à une impureté ou localisés sur un défaut de structure apparaissent sur les spectres à plus basse énergie que les excitons libres [36].

Outre la photoluminescence, qui résulte d'une excitation lumineuse, il existe plusieurs autres formes de luminescence utilisant d'autres sources d'excitation. 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 fait suite à une réaction chimique.

## II.6.4 Le décalage de la photoluminescence des nanocristaux

Le décalage de la photoluminescence (ou blue-shift) des nanocristaux est un axe de recherche attractif à cause de ces applications. Le décalage de PL est généralement interprété en utilisant la théorie de confinement quantique ou par la convention du phonon chaud assisté par la recombinaison électron-trou (HPAEH 'hot-phonon-assisted-electron-hole pair recombination') [37] peut être résumée comme suit :

$$\Delta E_G(D) = E_G(D) - E_G(\infty) \quad \text{II.21}$$

$$\propto \begin{cases} D^{-x} & (QC) \\ \exp(D^{-1}) - 1 \cong D^{-1} & (HPAEH) \end{cases}$$

Où  $D$  est le diamètre de la boîte quantique  $l$  est un paramètre ajusté librement pour l'ajustement des données expérimentales. D'après la théorie de confinement quantique, les électrons dans la bande de conduction et les trous dans la bande de valence sont confinés spatialement par la barrière de potentiel de surface. L'énergie des porteurs libres dans la boîte quantique est suggérée pour être responsable de l'expansion de l'énergie du gap et de l'élargissement des bandes confinées à mesure que la dimension des cristallites diminue.

## Références :

- [1] B.I. Yakobson, R.E. Smalley, *Des matériaux pour le troisième millénaire*, La Recherche, no.307, mars **1998**, page 50-56.
- [2] « Semiconductors Quantum Dots », L. Banyai, S.W. Koch, World Scientific Publishing, Singapore (**1993**)
- [3] V. Ptatschek, T. Schmidt, M. Lerch, G. Müller, L. Spanhel, A. Emmerling, J. Fricke, A. Foitzik, E. Lang, B. Bunsenges. Phys. Chem, 102, 85 (**1998**)
- [4] C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi, J. Am. Chem. Sc. 115, 8706 (**1995**)
- [5] R. Kampmann et al, Sov. Phys. Crystallography, 27, (**1982**)
- [6] « Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals », S.V. Gaponenko, Cambridge University Press, Cambridge (**1998**)
- [7] Y. Kagaruma, Phys. Rev. B 38, 14, 9797 (**1988**)
- [8] « Fundamentals of semiconductors physics and material properties », P. Yu, M. Cardona, 3rd rev. and enlarged Ed. Berlin, New York, Springer (**2001**)
- [9] Christophe BOURGOGNON, Thèse de Doctorat d'état, Université Joseph Fourier - Grenoble 1 (**1999**)
- [10] Frédéric FOSSARD DOCTEUR EN SCIENCES UNIVERSITE DE PARIS-SUD UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY **2002**
- [11] Laurent Marsal, Doctorat d'Etat, Université Joseph Fourier - Grenoble I, **2001**
- [12] Vitaliy V. Godlevsky, Manish Jain, Jeffrey J. Derby, and James R. Chelikowsky, PHYSICAL REVIEW B VOLUME 60, NUMBER 12, **1999**.
- [13] K. Zanio, " Semiconductors and Semimetals- Cadmium Tellured ", Vol.13, Academic Press, New York (1978)
- [14] A.G. Rolo, M.I. Vasilevskiy, N.P. Gaponik, A.L. Rogach, and M.J.M. Gomes, phys.stat.sol.(b)229 ,No.1,433 –437 (**2002**)
- [15] C. D. Poweleit and L. M. Smith, B. T. Jonker, PHYSICAL REVIEW B , VOLUME 55, NUMBER 8, **1997**
- [16] N SANKAR and K RAMACHANDRAN. Bull. Mater. Sci., Vol. 25, No. 4, August 2002, pp. 329–334. © Indian Academy of Sciences.
- [17] J. Hübner, M. Klude, D. Hommel, R. D. R. Bhat, J. E. Sipe, H. M. van Driel, and W. W. Rühle, phys. stat. sol. (b) 238, No. 3, 548– 551 (**2003**)
- [18] C. D. Poweleit, L. M. Smith and B. T. Jonker. PHYSICAL REVIEW B 15 FEBRUARY 1997-II VOLUME 55, NUMBER 8
- [19] [15] N. Kumbhojkar, S. Mahamuni, V. Leppert and S.H. Risbud, NanoStructured Mater&&. Vol. 10, No. 2, PP. 117-129, 1998
- [20] V. Albe, C. Jouanin, D. Bertho, J. Crystal Growth. 184/185, 388 (**1998**)
- [21] W. Polak, K. Sangawal, J. Crystal Growth 203, 434 (**1999**)
- [22] Peter Reiss, Joel Bleuse, and Adam Pron, NANO LETTERS, Vol. 2, No. 7, 781-784, **2002**
- [23] Chang Q. Sun, B. K. Tay, S. Li, X. W. Sun, S. P. Lau and T. P. Chen. Mater. Phys. Mech. 4 (**2001**) 129-133
- [24] Alexandre ARNOULT, thèse de Doctorat, UNIVERSITE JOSEPH FOURIER-GRENOBLE 1, SCIENCES & GEOGRAPHIE, **1998**
- [25] Chang Q Sun, T P Chen, B K Tay, S Li, H Huang, Y B Zhang, L K Pan, S P Lau and X W Sun. J. Phys. D: Appl. Phys. 34 (**2001**) 3470–3479

- [26] M. Chamarro, C. Gourdon, and P. Lavallard, O. Lublinskaya and A. I. Ekimov. PHYSICAL REVIEW B 15 JANUARY **1996-I** VOLUME 53, NUMBER 3 **TH**
- [27] M. Nicola Pinna, Thèse de Doctorat, l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), **2001**
- [28] Seungwon Lee, thèse de Doctorat, Ohio State University, **2002**
- [29] M. Plazanet, thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, 23 Octobre **2000**
- [30] P. Lefebver, P. Christol, H. Mathieu, Superlattices and Microstructures, Vol. 17, N°. 1 (**1995**)
- [31] M.A.Chamarrow, V.Voliotis, R.Grousson, P.Lavallard, T.Gacoin, G.Counio, J.P.Boilot, R.Cases, J. Crystal Growth 159, 853 (**1996**)
- [32] W. William Yu, Y. Andrew Wang, and Xiaogang Peng, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4300-4308
- [33] M. Cardona, *SPIE* **822**, 2 (**1987**).
- [34] Physique de l'état solide, Charles Kittel. Dunod Université, **1983**
- [35] Chang Q Sun, X W Sun, B K Tay, S P Lau, H T Huang and S Li , J. Phys. D: Appl. Phys. 34 (**2001**) 2359–2362
- [36] H.Kalt, J.Collet, S.D.Baranovskii, Rosari Saleh, P.Thomas, Le Si Dang and J.Cibert, Phys. Rev. B 45 (**1992**) 4253-4257.
- [37] Chang Q. Sun, S. Li, B.K. Tay, T.P. Chen, Acta Materialia 50 (**2002**) 4687–4693

**CHAPITRE III : ELABORATION DES MATRICES  
CRISTALLINES DE KDP DOPEES PAR ZnSe ET CdTe**

## Sommaire

III.1.INTRODUCTION.....	46
III.2 LA METHODE DE CROISSANCE EN SOLUTION.....	47
III.2.1 Principe de la méthode.....	48
III.2.2 Appareil de croissance .....	48
III.3 Le cristal de KDP (KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ).....	51
III.3.1 Croissance rapide des cristaux de KDP .....	53
III.4 ELABORATION DES MONOCRISTAUX DE KDP.....	53
III.4.1 Elaboration des monocristaux de KDP dopés par les semi-conducteurs ZnSe ou CdTe.....	54
Références.....	55

### III.1. Introduction

Les plus parfaits des cristaux trouvés dans la nature sont des minéraux. Leur croissance s'effectue dans les couches profondes de la terre sous des conditions de température et de pression élevées. Ils peuvent apparaître dans une variété de formes et couleurs. L'application principale des cristaux jusqu'au 19<sup>ème</sup> siècle a été dans la bijouterie. Les pierres précieuses et les pierres semi-précieuses ont été découpées et polies pour obtenir des pierres de belle apparence.

Aujourd'hui les cristaux peuvent être synthétisés sous plusieurs formes et tailles à l'aide de différentes techniques de croissance. La cristallisation des produits communs comme le sel et le sucre, les produits des teintures de coloration, les poudres luminescentes sont juste quelques exemples. La croissance de gros monocristaux du silicium est essentielle pour la technologie de l'électronique. De plus, la cristallisation est importante pour la purification des matériaux.

Une autre propriété importante des cristaux est leur structure cristalline spécifique. La structure cristalline détermine les propriétés physiques et chimiques. Plusieurs substances peuvent cristalliser dans plusieurs structures cristallines, ce phénomène est appelé polymorphisme. Le graphite et le diamant sont un exemple assez connu, les deux composés contiennent que des atomes de carbone mais cristallisent dans des structures différentes..

La compréhension des propriétés spécifiques des cristaux débute avec la structure cristalline puisque la connaissance de la structure cristalline nous permet d'influencer et de contrôler le processus de croissance cristalline [1].

Pour caractériser optiquement des structures microscopiques, il faut des supports transparents dans le domaine de caractérisation. Le choix de ce support se fait selon les objectifs visés et les moyens disponibles.

Le choix du cristal minéral KDP, comme support, est basé sur le fait qu'il vérifie les critères définis ci dessus. L'énergie du gap du KDP est située entre 8.0 et 8.8 eV [2] donc il est transparent dans le visible et le proche ultraviolet. Il est transparent de 176nm jusqu'à 1550nm [2]. Cette caractéristique rend le cristal de KDP très intéressant pour le dopage avec des semi-conducteurs absorbants dans ce domaine des longueurs d'onde.

Le choix d'une méthode de croissance se fait en se basant sur les propriétés physico-chimiques de la matrice à cristalliser. Le fait que le KDP soit très soluble dans l'eau, même à température ambiante, a favorisé l'utilisation de la méthode de croissance en solution aqueuse.

## **III.2 LA METHODE DE CROISSANCE EN SOLUTION**

La croissance à partir d'une solution est utilisée pour la fabrication des produits commerciaux sous forme de petits grains monocristaux, elle est aussi utilisée pour l'étude des phénomènes de la croissance cristalline, elle est simple, elle permet l'observation ainsi que le contrôle de la croissance.

L'état de sursaturation nécessaire à la croissance est obtenu par différentes manières selon la solubilité de la substance dans le solvant :

- § Elimination d'une partie du solvant par évaporation.
- § Abaissement de la température de la solution.
- § Addition du soluté.

Pour le choix du procédé adéquat il faut revenir aux courbes de solubilité [4].

### **Croissance par abaissement de température**

La solubilité de plusieurs substances dans différents solvants est fonction de la température, si cette température est changée dans le sens approprié, une solution saturée devient sursaturée et l'excédant de la matière permet la croissance des petits cristaux. Dans cette technique un thermostat est nécessaire pour le contrôle de la température.

### III.2.1 Principe de la méthode

Le principe de cette méthode est simple et il consiste à faire dissoudre le matériau à cristalliser dans de l'eau bidistillée contenue dans un récipient. La taille du cristal désiré détermine la concentration et la température de la solution de départ, une fois l'état de saturation atteint on introduit dans la solution un germe obtenu préalablement et on entame un abaissement progressif de la température de la solution. Cette dernière passe à l'état de sursaturation et dans ces conditions le cristal germe commence à croître. Pour des raisons d'homogénéisation le germe est animé d'un mouvement d'oscillations. Au fur et mesure que la température diminue le cristal continue à croître. Une fois la taille désirée du cristal est atteinte on arrête le processus de croissance en retirant le cristal de la solution et en le maintenant à une température proche de celle de la solution pour éviter les chocs thermiques.

### III.2.2 Appareil de croissance

L'appareil de croissance, à partir d'une solution aqueuse, réalisé dans notre laboratoire (Fig.III.9) se compose de deux parties essentielles : l'une thermique et l'autre mécanique.

**La partie thermique** : elle comporte

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

§ Un moyen de chauffage représenté par une résistance électrique plongée dans le bain. Cette dernière est commandée par un circuit électrique pour permettre une variation et une régulation de la température du bain. A cette résistance est associée une pompe d'agitation assurant la circulation continue de l'eau et par conséquent l'homogénéisation de sa température. A l'intérieur d'un canal plongé dans le bain, peut circuler de l'eau froide permettant l'abaissement rapide de la température de ce dernier en cas de nécessité.

§ Un cristalliseur de forme cylindrique en verre d'un volume d'un litre et contenant la solution saturée de croissance est plongé dans le bain thermostaté.

§ Des thermomètres testeurs (précision 1/10 °C) plongés dans le bain en différents points pour contrôler en permanence sa température.

**La partie mécanique** : elle comporte

§ Un moteur électrique à vitesse variable est fixé au-dessus du bain à l'aide d'une armature métallique.

§ Un système de bielle lié l'axe du moteur pour transformer son mouvement de rotation en un mouvement de translation vertical oscillant.

§ Un support du cristal germe représenté par une tige en verre capillaire dont une extrémité est reliée à la bielle alors que la seconde est usinée sous forme de boulette pour renforcer l'adhésion et la fixation du cristal germe à l'aide d'un tube en plastique. Pour éviter les vibrations qui peuvent être engendrées pendant le mouvement d'oscillation, ce support est guidé par des bagues fixées sur l'armature métallique. A ce support est aussi associé un bracelet en caoutchouc au niveau du couvercle du cristalliseur pour assurer l'étanchéité (contamination de la solution saturée).

§ Un système de sécurité (coupe courant). Car le temps nécessaire à la production d'un monocristal du KDP de dimensions convenables est assez long (une dizaines d'heures). Il est nécessaire en cas d'évaporation excessive de l'eau du bain.

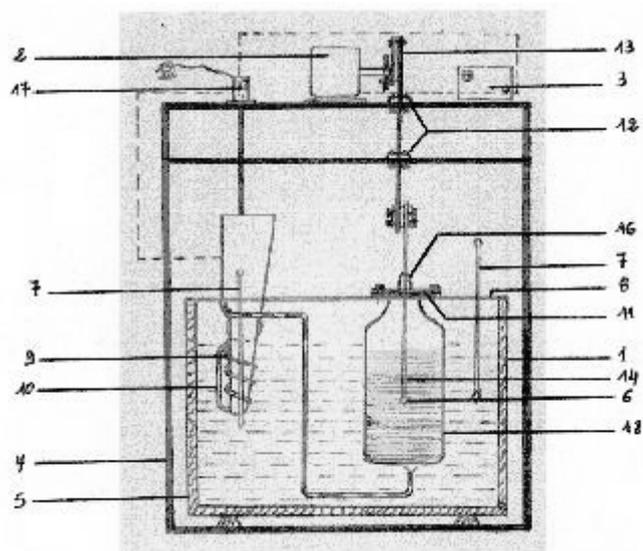


Fig.III.1 Représentation schématique de l'appareil de croissance : 1.cuve en verre ; 2.moteur ; 3.rhéostat ; 4. armature métallique ; 5. armature en bois ; 6. germe ; 7. thermomètre ; 8. couvercle étanche ; 9.pompe d'agitation ; 10. résistance chauffante ; 11. couvercle en plexiglas ; 12. bagues de guidage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

### III.3. Le cristal de KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )

La figure III.2 présente la structure quadratique du KDP où les atomes d'hydrogènes sont localisés dans deux positions d'équilibre avec un taux d'occupation de 50 %.

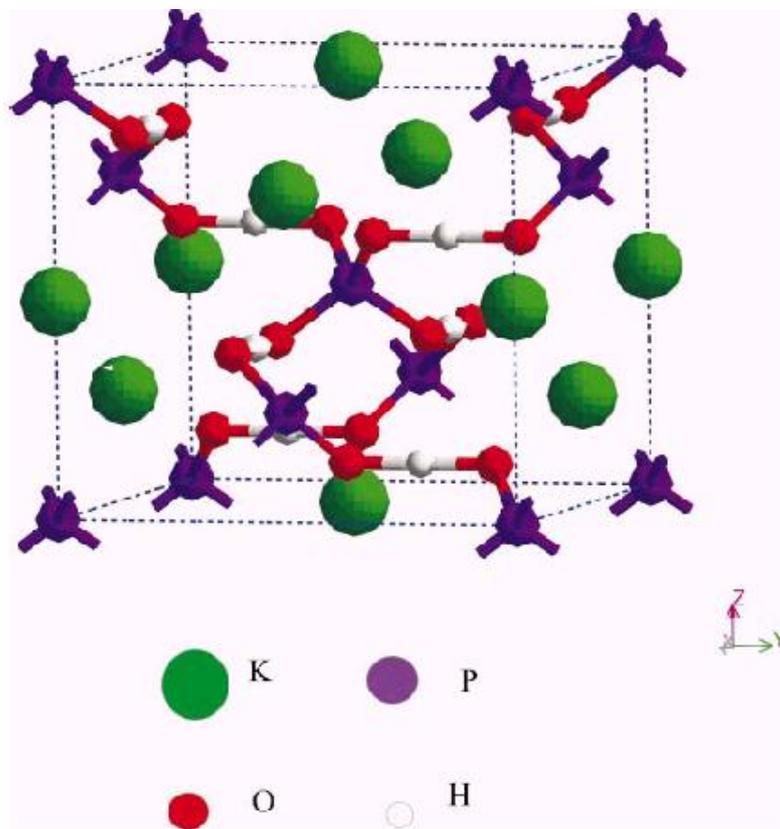


Fig. III.2 La structure quadratique de KDP [4]

La matrice cristalline du dihydrogénophosphate de potassium  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP), utilisée comme support des nanocristaux des semi-conducteur étudié ZnSe et CdTe, est un matériau transparent dans le domaine UV-visible. Le KDP est l'un des cristaux ferroélectriques à liaisons d'hydrogène qui montre un grand effet isotopique [5]. C'est un matériau diélectrique [6] et il est l'un des premiers matériaux inorganiques non-linéaires [7]. En raison de ces propriétés optiques non-linéaires, il a été utilisé dans divers systèmes lasers pour la génération d'harmoniques, la commutation optoélectronique, la fabrication des guides d'onde [6,7] ainsi que pour la conversion de fréquences [8].

L'étude de KDP par la diffraction de rayons X de surface en utilisant une source de rayonnement synchrotron a permis de déterminer la structure de surface des faces (101) et (100), E.Vlieg et al [9] ont trouvés que les faces (101) se terminent par les ions  $\text{K}^+$  ce qui confirme l'hypothèse de Dam et al [10] qui dit que l'attachement des cations dans les faces pyramidales est moins favorable par rapport à leur adsorption dans les faces prismatiques.

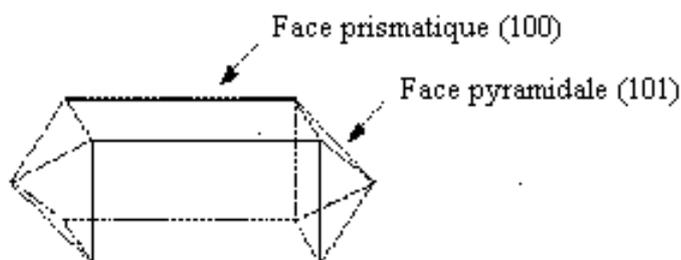


Fig. III.3 Morphologie externe des monocristaux du KDP [11]

### **III.3.1 Croissance rapide des cristaux de KDP**

Le développement des systèmes laser demande de gros cristaux comme dans le cas de KDP pour les cellules de conversion de fréquence [13], pour cette raison beaucoup de recherches ont été consacrées pour l'étude de la croissance de KDP et pour l'obtention de gros cristaux de haute qualité. Pendant la croissance rapide de KDP les vitesses de croissance peuvent atteindre 54 mm/jour. Les énergies thermique et acoustique sont utilisées pour éliminer les clusters des molécules. L'abaissement de température favorise l'augmentation de la vitesse de nucléation entraînant l'obtention de la sursaturation. Au début de la croissance il existe des clusters des molécules dans la solution. En s'appuyant sur l'approximation qui dit que l'addition de l'énergie thermique détruit les clusters dans la solution, Masahiro Nakatsuk et al [14] ont montré comment le réchauffement a un effet sur l'augmentation de la sursaturation de la solution mère. Ainsi, l'application de l'énergie acoustique comme les ondes ultrasonores a été testé comme une deuxième énergie additionnée aux clusters. L'énergie de vibration des molécules des clusters a été étudiée pour être efficace à la destruction de la connexion entre les molécules dans la solution. Le rôle des vibrations est de détruire l'agglomération des molécules comme dans le cas de l'activation par l'agitation thermique.

### **III.4 ELABORATION DES MONOCRISTAUX DE KDP**

Les monocristaux purs du KDP ont été obtenus dans des solutions aqueuses neutres rendues sursaturées à différents degrés de sursaturation par la technique de refroidissement lent de 50 à 20 °C. Le monocristal croît autour d'un germe, transparent et sans défauts macroscopiques, plongé dans la solution sursaturée. Le germe est animé d'un mouvement d'oscillations vertical pour homogénéiser la température de la solution. Les germes sont obtenus à température ambiante dans des solutions rendues sursaturées par évaporation du solvant (eau) et pendant une durée de deux semaines. Pour avoir des cristaux de taille appréciable (1.5 x 1.5 x 40 mm) en moyenne une durée de 24 heures est nécessaire.

### III.4.1 Elaboration des monocristaux de KDP dopés par les semiconducteurs ZnSe ou CdTe

Lors de la croissance de la matrice cristalline KDP pur on introduit dans la solution une poudre très fine des cristallites du semi-conducteur ZnSe ou CdTe obtenu par broyage mécanique. Les monocristaux du KDP obtenus présentent une morphologie simple formée par une combinaison des faces prismatiques (100) et pyramidales (101) ce qui est en accord avec le principe de Hartman-perdok [11] (fig.III.).

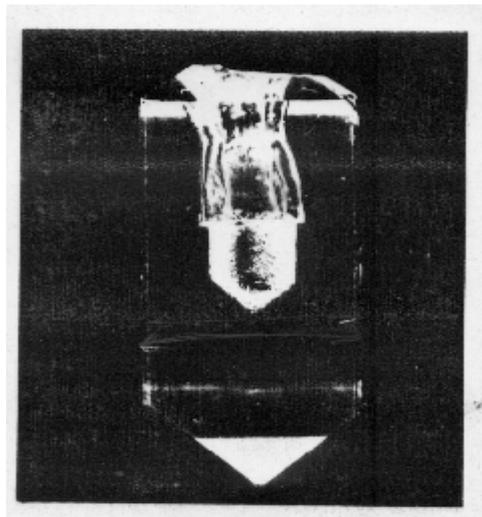


Fig.III.4 Monocristal de KDP dopé par les nanocristaux de CdTe

## Références

- [1] Jelena Arsic, thèse de Doctorat, Katholieke Universiteit Nijmegen, (2003)
- [2] I. N. Ogorodnikov, V. A. Pustovarov, B. V. Shul'gin, *et al.*, Opt. Spektrosk. 91, 243 (2001) [Opt.Spectrosc.91, 224 (2001)].
- [3] Crystal Growth : a Tutorial Approach. W.Bardsley, D.T.Hurle and J.B.Mullin. North Holland Publishing Company-Amsterdam. New York. OXFORD. 1979
- [4] Qing Zhang, F. Chen, and Nicholas Kioussis, S. G. Demos and H. B. Radousky, PHYSICAL REVIEW B, VOLUME 65, 024108, 2001
- [5] S. Yoshioka, Y. Tsujimi and T. Yagi, Solid State Communications, Vol. 106, No. 9, pp. 577-580. 1998
- [6] A.J. Nelson, T. van Buuren, Eric Miller, T.A. Land, C. Bostedt, N. Franco, P.K. Whitman, P.A. Baisden, L.J. Terminello, T.A. Callcott "X-ray absorption analysis of KDP optics", journal of Electron spectroscopy and related phenomena (2000).
- [7] N. Zaitseva, L. Carman, I. Smolsky, (Habit control during rapid growth of KDP and DKDP crystals), USA, (2002).
- [8] Xun Sun, Xinguang Xu, Zhangshou Gao, Youjun Fu, Shenglai Wang, Hong Zeng, Yiping Li, (Effect of EDTA on the light scatter in KDP crystal), china, (2000).
- [9] S.A. de Vries, P. Goettkindt, W.J. Huisman, M.J. Zwanenburg, R. Feidenhans, S.L. Bennett, D.-M. Smilgies, A. Stierle, J.J. De Yoreo, W.J.P. van Enkevort, P. Bennema, E. Vlieg, Journal of Crystal Growth 205 (1999) 202-214
- [10] B. Dam, P. Bennema, W.J.P. van Enkevort, J. Crystal Growth 74 (1986) 118.128
- [11] Steven de Vries, these de Doctorat, Katholieke Universiteit Nijmegen, 1999
- [12] Wang Shenglai, Gao Zhangshou, Fu Youjun, Sun Xun, Zhang Jieguo, Zeng Hong, Li Yiping. Journal of Crystal Growth 223 (2001)415 –419
- [13] Masahiro Nakatsuka, Kana Fujioka, Tadashi Kanabe, Hisanori Fujita. Journal of Crystal Growth 171 (1997) 531-537

**CHAPITRE IV : CARACTERISATION STRUCTURALE  
ET OPTIQUE DES ECHANTILLONS ELABORES**

## Sommaire

IV.1 INTRODUCTION .....	56
IV.2 CARACTERISATION STRUCTURALE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X DES ECHANTILLONS ELABORES.....	57
IV.2.1 Spectre de diffraction des monocristaux de KDP pur.....	57
IV.2.2 Spectre de diffraction de la poudre des cristallites de ZnSe.....	58
IV.2.3 Spectre de diffraction des rayons X à partir d'une pastille monocristalline de KDP dopés par ZnSe.....	61
IV.2.4 Spectre de diffraction de la poudre des cristallites de CdTe.....	64
IV.2.5 Spectre de diffraction des monocristaux de KDP dopés par CdTe.....	66
IV.3 IMAGERIE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.....	68
IV.3.1 Microscope électronique à balayage.....	68
IV.3.1.1 Principe.....	68
IV.3.1.2 Appareillage.....	68
IV.3.1.3 Résultats expérimentaux.....	69
IV.4 CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.....	73
IV.5 CARACTERISATION OPTIQUE DES ECHANTILLONS OBTENUS.....	79
IV.5.1 Spectre d'absorption optique du KDP pur.....	79
IV.5.2 Spectre d'absorption optique du KDP dopé par ZnSe.....	79
IV.5.3 Spectre d'absorption optique du KDP dopé par CdTe.....	82
IV.5.4 Calcul du rayon moyen des cristallites.....	84
IV.6 CARACTERISATION PAR PHOTOLUMINESCENCE.....	85
IV.6.1 Montage expérimental.....	85
IV.6.2 Résultats expérimentaux.....	87
CONCLUSION GENERALE.....	88
Références.....	89

## IV.1 INTRODUCTION

Afin de vérifier la bonne qualité cristalline des échantillons élaborés (monocristaux de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  dopés par des cristallites de ZnSe ou bien CdTe) et de mettre en évidence leurs propriétés physiques, plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées telle que la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, l'absorption optique et la photoluminescence

Les spectres de diffraction des rayons X utilisés pour la caractérisation structurale des échantillons élaborés ont été réalisés à l'aide d'un diffractomètre du type SIEMENS D8 advanced avec un faisceau de RX de longueur d'onde  $\lambda_{\text{K}\alpha}(\text{Cu})=1.54 \text{ \AA}$  et un monochromateur en graphite.

L'analyse par spectroscopie infrarouge a été effectuée en utilisant un spectromètre infrarouge de marque Shimadzu FT.IR-8201 PC dont la gamme spectrale couvre le domaine  $400 \text{ cm}^{-1}$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . La source lumineuse d'un spectromètre infrarouge se compose d'une aiguille de Nerst (en céramique) qui par chauffage électrique à  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$  émet des rayonnement IR. Ce rayonnement sera séparé en deux faisceaux d'intensité égale. Le faisceau de mesure et le faisceau de référence seront dirigés alternativement sur un monochromateur situé derrière les cuves, avec un miroir tournant. Le détecteur utilisé est un thermocouple.

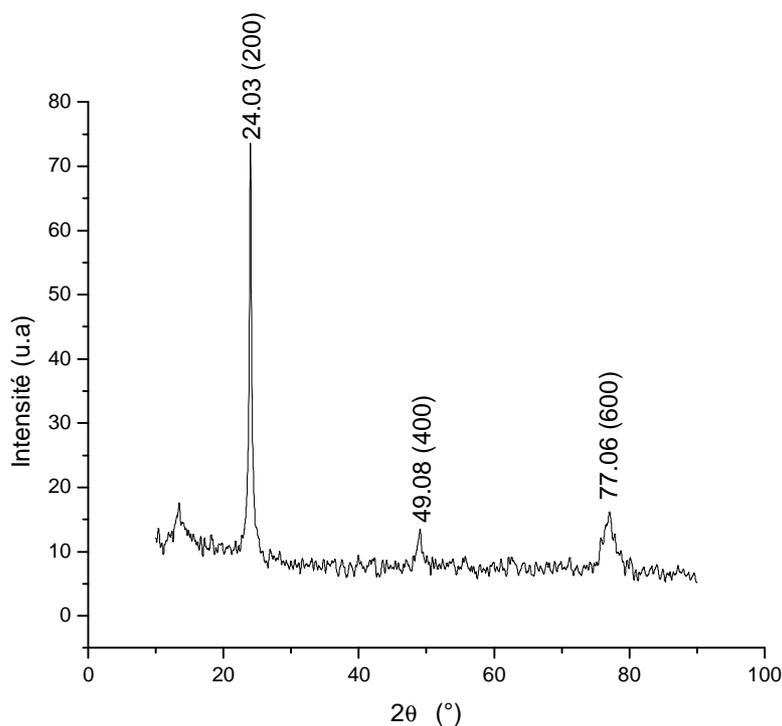
Les mesures d'absorption optiques ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre du type Shimadzu UV-3101 PC et dont la gamme spectrale s'étend de l'ultra violet  $190\text{nm}$  au proche infrarouge  $3200\text{nm}$ . Dans un spectrophotomètre, on peut produire à l'aide d'un monochromateur (à réseau ou à prisme) une lumière pratiquement monochromatique aussi bien dans le domaine visible que dans l'ultraviolet. Il est possible d'enregistrer les spectres automatiquement. Dans un spectre d'absorption, on représente l'absorption A en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ .

La photoluminescence linéaire a été excitée par un laser à Argon dont le faisceau est spectralement filtré par passage à travers un filtre interférentiel centré à  $365 \text{ nm}$  ( $3,40 \text{ eV}$ ). Chacun des faisceaux, dont l'intensité est modulée temporellement par un hacheur à une fréquence d'environ  $420 \text{ Hz}$ , est focalisé sur la surface de l'échantillon.

## IV.2 CARACTERISATION STRUCTURALE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X DES ECHANTILLONS ELABORE

### IV.2.1 Spectre de diffraction des monocristaux de KDP pur

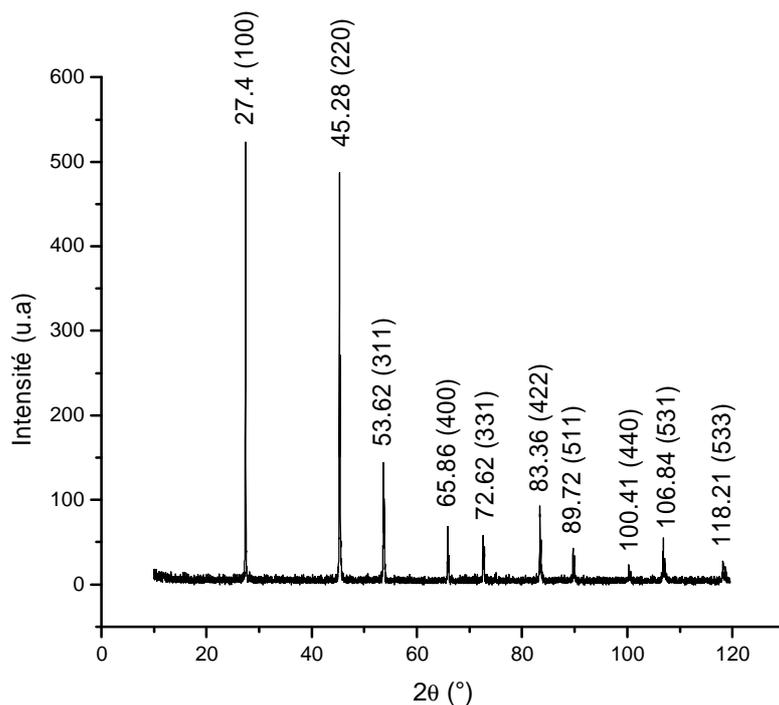
La figure VI.1 montre un spectre de diffraction des rayons X obtenu à partir d'une pastille monocristalline de KDP pur (rayons X incidents sur les faces parallèles au plan (100)). Ce spectre présente 3 pics à  $2\theta = 24^\circ$ ,  $2\theta = 49.08^\circ$  et  $2\theta = 77.06^\circ$  qui correspondent respectivement aux plans (200), (400) et (600) du KDP (Tab. IV.1). Ces pics sont des harmoniques et témoignent du caractère monocristallin de la pastille de KDP.



**Fig. IV.1 Spectre de Diffraction des rayons X à partir d'une pastille monocristalline de KDP pur (RX incidents sur la face (100))**

#### IV.2.2 Spectre de diffraction de la poudre des cristallites de ZnSe

La figure VI.2 montre le spectre de diffraction des rayons X obtenu à partir de la poudre des cristallites de ZnSe obtenue par broyage mécanique et utilisée dans le dopage des monocristaux de KDP.



**Fig. IV.2** Spectre de diffraction des rayons X à partir de la poudre des cristallites de ZnSe

Après comparaison des angles de diffraction et des intensités des pics avec ceux rapportés sur les fiches ASTM de ZnSe (Tabl.IV.2) on a pu déduire que la poudre utilisée est cristallisée dans le système cubique et le groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ .

	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
	17.422	14	1	0	1	76.655	2	6	0	0
	23.874	100	2	0	0	79.493	6	4	2	4
	29.674	14	2	1	1	79.855	8	5	3	2
Archerite, syn	30.721	83	1	1	2	81.648	5	6	2	0
	33.995	23	2	2	0	82.329	1	6	0	2
	35.214	8	2	0	2	83.557	<1	3	2	5
	38.143	5	3	1	0	85.485	2	1	1	6
	38.439	15	3	0	1	86.892	1	5	1	4
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 21, 101 (1985)	40.635	5	1	0	3	89.175	<1	6	3	1
	45.739	14	3	2	1	94.222	1	4	4	4
	46.454	51	3	1	2	95.275	4	3	1	6
	47.664	4	2	1	3	96.358	2	6	4	0
	48.845	2	4	0	0	99.157	4	6	0	4
	52.237	1	4	1	1	99.536	7	7	1	2
	53.954	1	3	0	3	100.449	<1	6	3	3
Ref: Ibid.	55.041	10	4	2	0	102.045	<1	6	4	2
	58.377	8	2	0	4	104.156	2	6	2	4
	58.821	9	3	3	2	105.234	1	3	3	6
	59.816	5	3	2	3	109.680	2	7	3	2
	61.628	<1	4	2	2	111.541	1	8	0	0
	63.620	2	5	1	0	115.706	2	5	1	6
	63.791	3	4	3	1	116.918	2	8	2	0
Ref: Swason, H., Fuyat. Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3, 69 (1953)	63.972	7	2	2	4					
	65.354	<1	4	1	3					
	66.009	1	3	1	4					
Color: Colorless.	68.365	2	1	0	5					
Peak height intensity. The mean temperature of data collection was 24.3 C. The sample was obtained from Allied Chemical Corp., Morristown, New Jersey, USA. CAS #: 7778-77-0. $\rho_{\text{calc}} = 3.02$ . Biphosphammite is the N H4 analogue. Also called: potassium dihydrogen phosphate. Silicon us	69.128	<1	5	2	1					
as an internal stand. PSC: t132. To replace 5-385 and 31-1030. Mwt: 138.09. Volume[CD]: 387.42.	69.700	7	5	1	2					
	71.548	3	4	4	0					
	73.544	1	2	1	5					
	74.137	2	5	3	0					
	74.449	9	4	0	4					
	75.755	1	4	3	3					

Tab.IV.1 Fiche ASTM de KDP

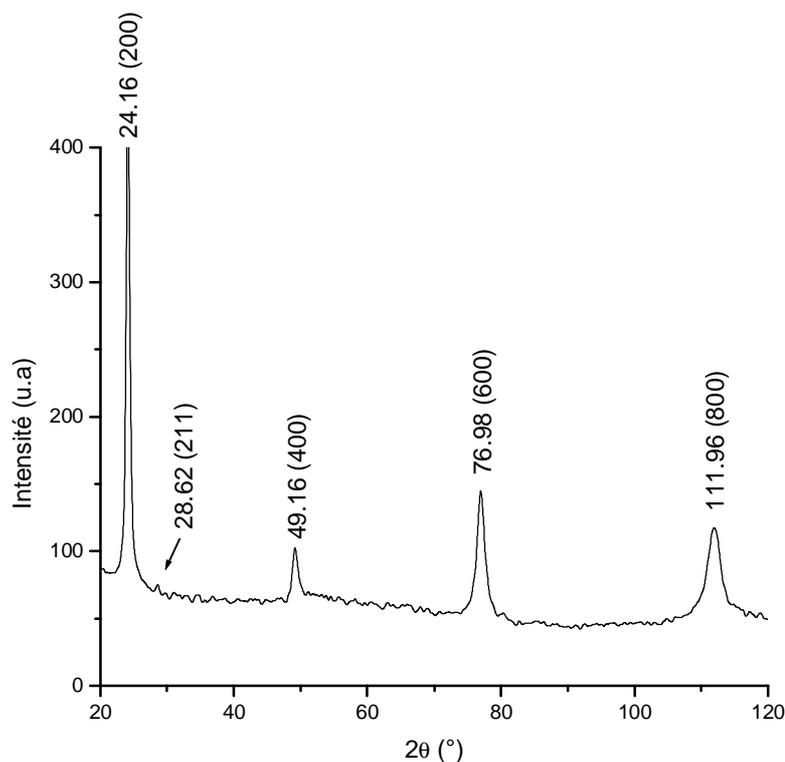


JCPDS		Wavelength= 1.54056			
ZnSe	2 $\theta$	int	h	k	l
Zinc selenide	27.224	100	1	1	1
	31.532	<1	2	0	0
	45.195	65	2	2	0
Sphalerite, synth	52.468	37	3	1	1
	56.153	<1	2	2	2
Rad.: CuKa1, 1.540598 Filter: Graph Mono d-ep. Diff.	65.850	6	4	0	0
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/cor.:	72.632	12	3	3	1
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 345 (1986)	74.832	<1	4	2	0
	83.463	13	4	2	2
	89.024	7	5	1	1
	100.463	4	4	4	0
Sys.: Cubic	8.0.: F43m (216)	107.001	7	5	3
a: 5.66882(8)b:	c:	A:	C:	108.237	<1
				116.500	6
				126.003	2
				128.662	<1
Ref. Ibid.				140.574	<1
				152.049	3
Dx: 5.263	Om:	SS/FOM: F <sub>00</sub> = 171(0.058, 18)			
Color: Yellow					
Peak height intensity. The mean temperature of data collection was 25.2 C. The sample was obtained from Aesar, a branch of Johnson Matthey, Inc., Seabrook, NH, USA. It was labelled as 99.9% pure. CAS #: 1315-08-9. References to other early patterns will be found in Swanson et al., (3). $\rho(20^\circ\text{C}) = 5.672$ . A metastable hexagonal polymorphic form was found by Pashinkin et al. (2). The structure was determined by Zachariasen (1). Sphalerite group, sphalerite subgroup. Tungsten used as an internal stand. P9G: cF8. To replace 5-822, Swanson et al. (3). Unit: 144.34. Volume[CD]: 162.17.					

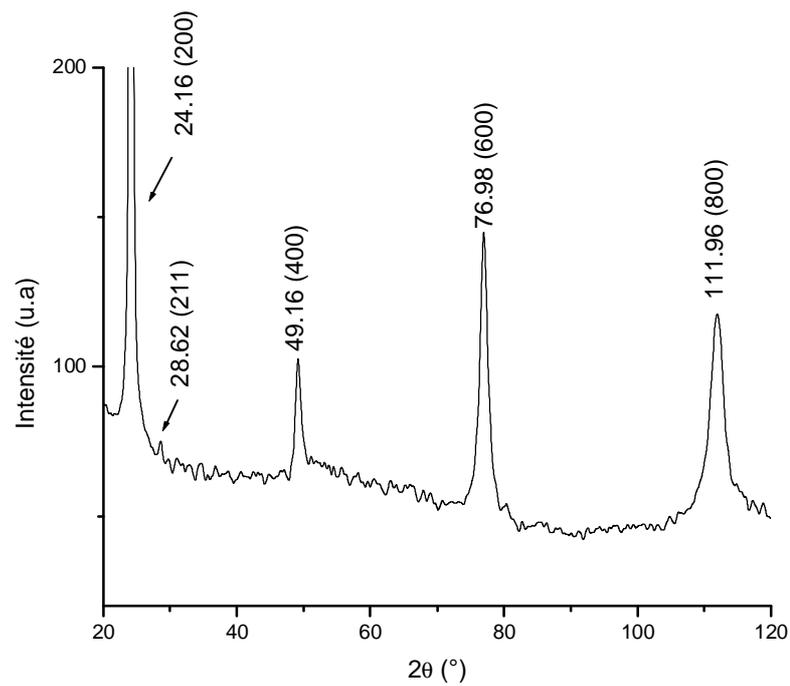
Tab.IV.2 Fiche ASTM de ZnSe (cubique)

### IV.2.3 Spectre de diffraction des rayons X obtenu à partir d'une pastille monocristalline dopée par des cristallites de ZnSe

Le spectre de diffraction des rayons X (Fig.VI.3) d'une pastille monocristalline de KDP ( Rayons X incidents sur la face parallèle au plan (100)) dans laquelle ont été dispersées des cristallites de ZnSe, présente en plus des pics situés à  $2\theta = 24.16^\circ$ ,  $2\theta = 49.16^\circ$ ,  $2\theta = 76.98^\circ$ ,  $2\theta = 111.96^\circ$  spécifiques respectivement à la famille du plan (200) ainsi qu'à ses harmoniques (400), (600) et (800) du KDP, on trouve un autre pic relativement faible à  $2\theta = 28.62^\circ$  qui correspond d'après les fiches ASTM (Tab.IV.3) au plan (211) de ZnSe (structure hexagonale)



**Fig. IV.3.a Spectre de diffraction des rayons X à partir d'un monocristal de KDP dopé par des cristallites de ZnSe (RX incidents sur la face (100))**



**Fig. IV.3.b Spectre de diffraction des rayons X à partir d'un monocristal de KDP dopé par des cristallites de ZnSe (RX incidents sur la face (100))**

Il y a eu un décalage de la position du pic à cause de la contraction des paramètres de la maille qui est induite par la très faible taille des cristallites. La présence de ce pic signifie que nous avons réussi à introduire des cristallites de ZnSe dans la matrice cristalline de KDP.

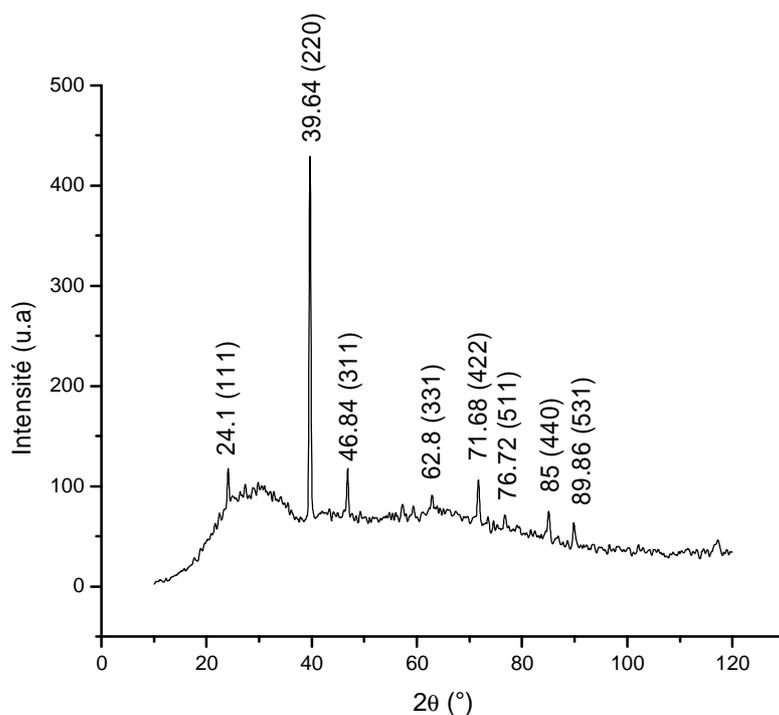
15 qtd5		Wavelength= 1.54056				
ZnSe		2θ	h	k	l	
ZnSelenide		25.355	100	1	0	0
		27.420	01	0	10	0
		29.257	01	1	0	0
		37.265	01	1	1	0
		45.377	100	1	1	0
Ref: Kameeva, Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.) 6, 505 (1961)		49.495	01	1	1	1
		53.794	10	1	1	1
		60.586	10	0	0	0
		65.405	01	0	0	0
		72.158	01	0	0	1
		79.151	01	0	0	1
		83.835	01	0	0	1
		87.002	01	0	0	1
		90.247	01	0	0	1
		95.332	01	0	0	1
		100.756	01	0	0	1
		107.352	01	0	0	1
		113.133	01	0	0	1
		122.540	01	0	0	1
		125.60	01	0	0	1
System: Hexagonal		S.G. P6 <sub>3</sub> mc (185)				
a: 3.456	b: 3.456	c: 6.54	A: 120°	C: 120°		
α: 90°	β: 90°	γ: 90°	Z: 2	mp:		
Ref: Dic.						
DK # 292	Dist.	S.S./DM: F 20 = 40.0 137 , 42				

CAUTION: 1315-29-0. See 5-522 for details of cup4. In publication, the type obtained by decomposing ZnSe (N7-44 at 480°C). Cup grown crystals have a=4.005, c=6.540, β=1.634. B Zn type. P6<sub>3</sub>mc. Dwt: 144.34. Volume(CO): 90.53

Tab.IV.3 Fiche ASTM de ZnSe (hexagonale)

#### IV.2.4 Spectre de diffraction de la poudre des cristallites de CdTe

La figure IV.4 montre le spectre de diffraction des rayons X obtenu à partir de la poudre de CdTe obtenue par broyage mécanique et utilisée dans le dopage de KDP.



**Fig. IV.4 Spectre de diffraction des rayons X à partir de la poudre des cristallites de CdTe**

Les pics du spectre obtenu sont situés à des positions de diffraction comparables à celles indiqués sur la fiche ASTM de CdTe (Table IV.4) ce qui montre que les cristallites de la poudre utilisée cristallisent dans le système cubique avec le groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ .

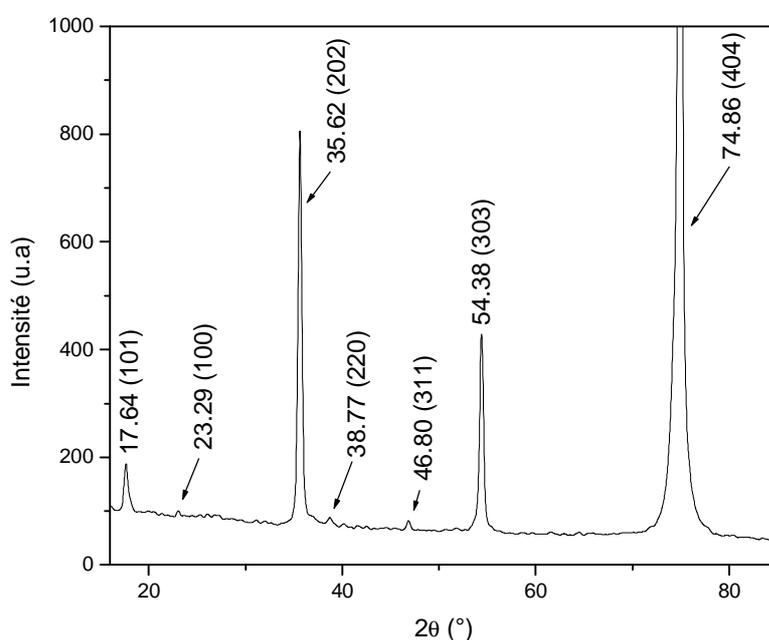
15-0770		Wavelength= 1.5405	
CdTe	2 $\theta$	Int	h k l
Cadmium Telluride	29.757	100	1 1 1
	39.310	60	2 2 0
	46.491	30	3 1 1
	56.517	8	4 0 0
Rad: CuK $\alpha$ 1.5405	Filter: Ni Beta	U-sp	
		02.348	10 3 3 1
Cut off:	Int.: Diffract.	75.211	10 4 2 2
	Ucorr: 6.50	78.384	4 5 1 1
Ref: Mail Bur Stand (U.S.) Monogr 25, 3, 21 (1964)		94.432	2 4 4 0
		99.405	4 5 3 1
		97.435	4 6 2 0
		102.391	2 6 3 2
Sys: Cubic	S.G.: F $\bar{4}3m$ (216)	110.527	4 4 4 4
a: 6.481	b:	c:	A:
			C:
			118.134
			125.575
			131.80
Ref: Irid			1 7 3 1
Dic: 5.856	Om:	SB/FOM.F 15	31(0.023, 21)
<p>Color: Black          Photo taken at 25 C. Sample was obtained from          Semi Elements Inc., Saxtonburg, Pennsylvania, USA. CAS #          1306-25-1. Spectrographic analysis: 0.01-0.1% Si,          0.0001-0.061% each of Ba, Fe, and Pb. 97% zinc. Tungsten          used as an internal stand. PSC-1F8. Met. 240-01. Volume 100          272-22.</p>			

Tab.IV.4 Fiche ASTM de CdTe (cubique)

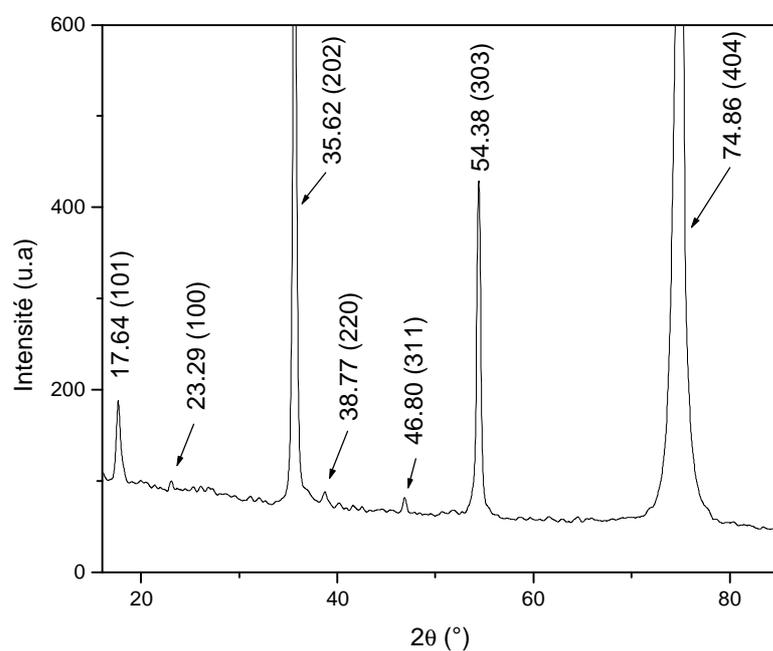
#### IV.2.5 Spectre de diffraction des monocristaux de KDP dopés par CdTe

La même procédure de caractérisation structurale a été adoptée pour les pastilles monocristallines de KDP dopées par des cristallites de CdTe.

La figure IV.5 montre le spectre de diffraction X d'une pastille monocristalline de KDP dopé par des cristallites de CdTe (RX incidents). On observe la présence de pics supplémentaires qui correspondent aux plans (100), (220) et (311) du CdTe structure cubique (Table.IV.4).



**Fig. IV.5.a Spectre de diffraction des rayons X à partir d'une pastille monocristalline de KDP dopé par des cristallites de CdTe (RX incidents sur la face (101))**



**Fig. IV.5.b** Spectre de diffraction des rayons X à partir d'une pastille monocristalline de KDP dopé par des cristallites de CdTe (RX incidents sur la face (101))

## **IV.3 IMAGERIE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE**

### **II.3.1 Microscopie électronique à balayage :**

#### **II.3.1.1 Principe :**

C'est grâce aux progrès techniques de la télévision, que c'est développé la microscopie électronique à balayage. Cette technologie a permis, du fait de sa très grande profondeur de champ, l'observation du relief d'échantillons massifs

Les microscopes électroniques à balayage utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions des particules qui sont analysées à l'aide de détecteurs appropriés : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons diffusés, électrons transmis, émission de rayons X,... Captée de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon, l'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité d'écrans de télévision donnant des images en noir et blanc. Les images de nos échantillons sont obtenus à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type Philips XL 30, la tension d'accélération, le diamètre de la sonde, la distance de travail, le type d'électrons détectés et l'échelle sont montrés sur les images obtenues.

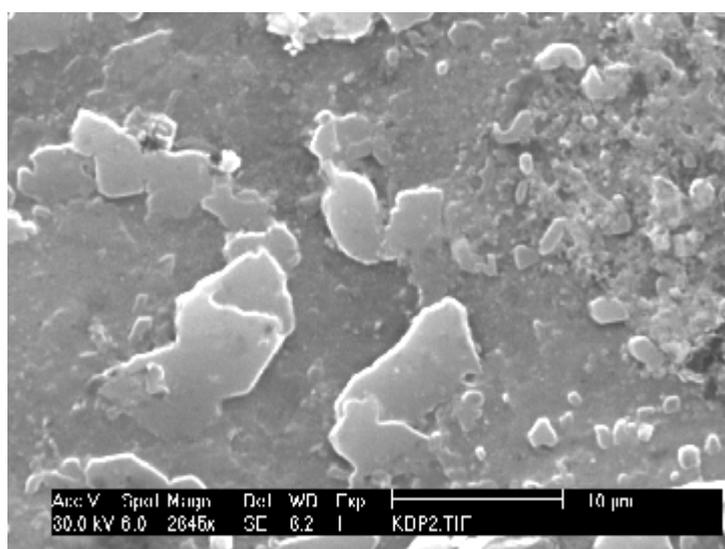
#### **II.7.2 Appareillage :**

Le faisceau d'électrons se propage dans un vide de  $10^{-5}$  torr; il est produit par un canon à électron constitué d'une cathode émettrice -le filament- d'un wehnelt et d'une anode. Les électrons sont alors accélérés sous une tension pouvant être réglée à volonté de quelques centaines d'électrons volts à 40 KeV.

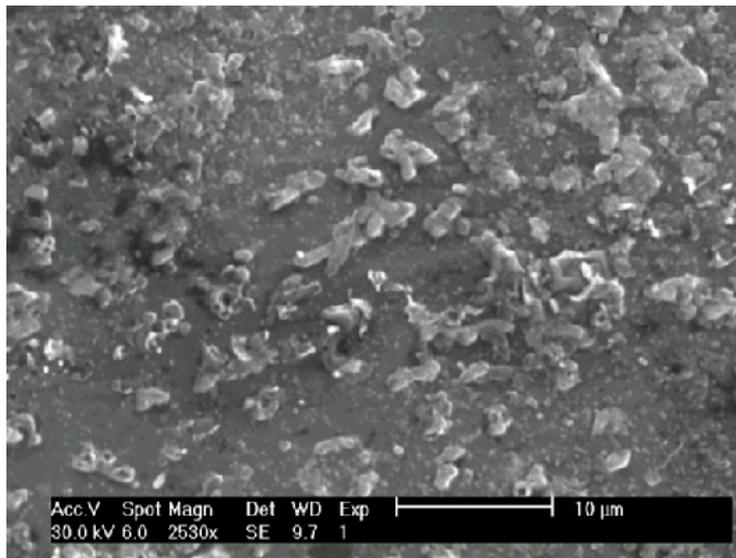
Le faisceau d'électrons frappe la surface de l'échantillon et interagit avec l'échantillon produisant différentes particules. Les plus utilisés sont les électrons secondaires émis par la surface de l'échantillon. Ils sont détectés par un ensemble scintillateur-photomultiplicateur-amplificateur. Le signal module alors l'intensité du spot d'un écran cathodique en synchronisme avec le balayage sur l'objet et donne une image de la surface ligne par ligne comme en télévision. L'échantillon, de forme quelconque et pouvant atteindre quelques centimètres, est placé sur une platine goniométrique permettant la rotation, l'inclinaison et la translation dans les trois dimensions de l'espace. Généralement massif, c'est-à-dire non transparent aux électrons, l'échantillon doit pouvoir subir les dégâts d'irradiation induits par le faisceau et résister au vide. Dans le cas où il n'est pas conducteur, on évapore une fine couche conductrice (C, Au...) sur sa surface afin d'écouler vers la masse les électrons provenant du faisceau et éviter les charges électriques de surface qui détériorent l'image.

#### **IV.6.2 Résultats expérimentaux**

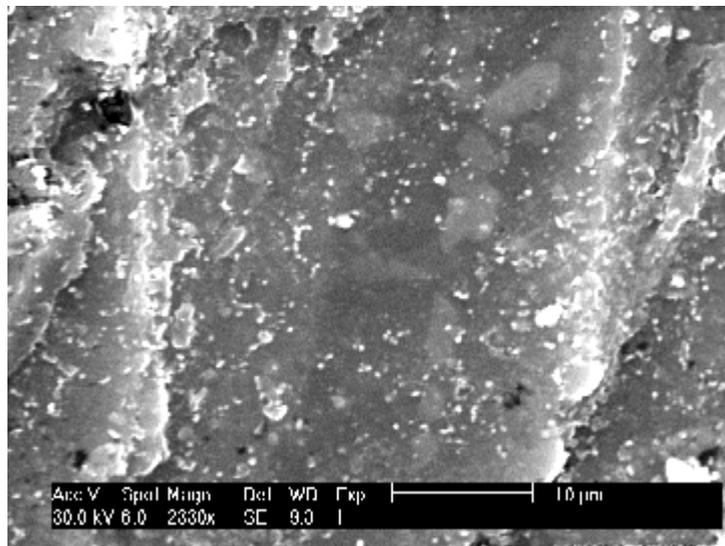
Les images obtenues par MEB des échantillons de KDP pur (non dopé) et des échantillons dopés par ZnSe et CdTe montrent une influence du dopage sur le mécanisme de croissance de KDP. L'image relative au KDP non dopé montre une surface plus ou moins rugueuse. Dans le cas du KDP dopé par CdTe il existe une variation du contraste de gris et dans celui du KDP dopé par ZnSe il existe une apparition d'agglomération de différentes formes. Ce changement dans l'état de surface des pastilles de KDP dopé et non dopé vient une fois de plus confirmé l'incorporation des cristallites des semiconducteurs de dopage (ZnSe et CdTe) dans la matrice cristalline de KDP pendant le processus de croissance.



**Fig.IV.6** Image obtenue par MEB de la surface d'une pastille monocristalline de KDP pur



**Fig.IV.7** Image obtenue par MEB de la surface d'une pastille monocristalline de KDP dopé par les cristallites de ZnSe



**Fig.IV.8** Image obtenue par MEB de la surface d'une pastille monocristalline de KDP dopé par les cristallites de CdTe

#### IV.4 CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE

Le spectre infrarouge obtenu à partir des échantillons de KDP pur (Fig.IV.9) est similaire à celui de Eric Miller [1]. L'analyse par infrarouge de KDP pur en mode de réflexion dans la gamme de 500 à 650  $\text{cm}^{-1}$  a montré une seule bande à 550  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration de la liaison P-O [1].

Par contre sur le spectre infrarouge correspondant au KDP dopé par les cristallites du semiconducteur II-VI ZnSe (Fig.IV.10), nous remarquons la présence des bandes situées à 451 et 520  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent au semiconducteur ZnSe. Cette affirmation est confirmée par le spectre infrarouge obtenu à partir de la poudre de ZnSe pure (Fig.IV.11).

Alors que le spectre infra rouge du KDP dopé par les cristallites de CdTe (Fig.IV.10), présente des bandes situées à 492 et 580  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent au semiconducteur CdTe (Fig.IV.12) [2].

Ces deux résultats confirment bien la présence des cristallites soit de ZnSe soit de CdTe dans le KDP. Nous signalons que les semiconducteurs ZnSe et CdTe sont transparents dans le domaine de nombre d'onde en allant de 650 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  [2,3].

Les spectres infrarouge, obtenus à partir des échantillons de KDP pur et dopé par CdTe (Fig.IV.14 et Fig.IV.15 respectivement), dans le domaine infrarouge lointain montre l'apparition de deux bandes dans le spectre des échantillons dopés par CdTe. Ces bandes sont situées à 168 et 138  $\text{cm}^{-1}$ . d'après les travaux de A.G.Rolo et al [4] ces bandes sont relatives aux vibrations du phonon optique longitudinal (LO) et aux vibrations du phonon optique transversal (TO) du CdTe massif. Les auteurs ont ajoutés que ces même pics apparaissent lorsque les nanocristaux de CdTe ont une taille de quelques nanomètres. Donc les cristallites de CdTe que nous avons introduit dans la matrice de KDP ont au moins une taille de quelques nanomètres.

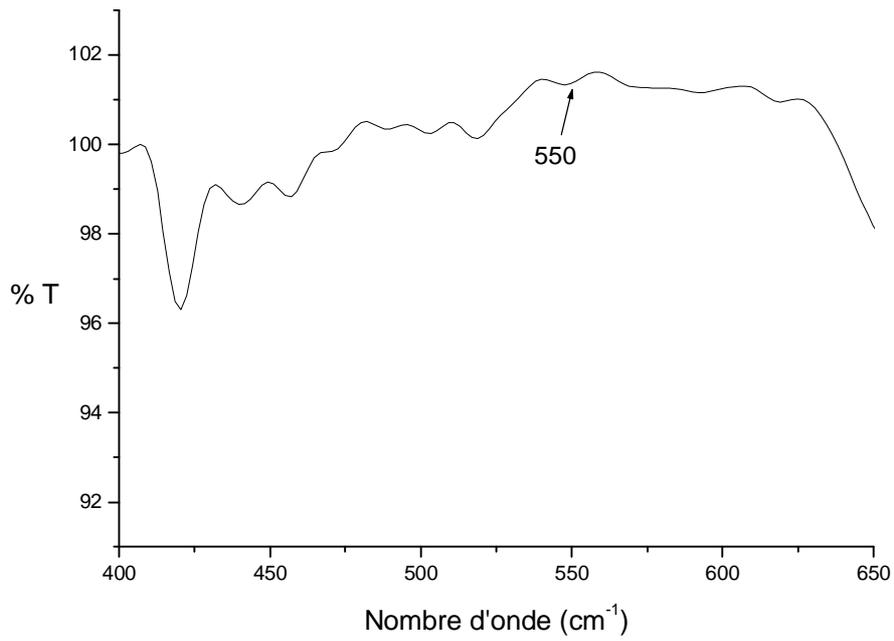


Fig. IV.9 Spectre infrarouge obtenu à partir d'un monocristal de KDP pur (face (001) exposée au faisceau IR)

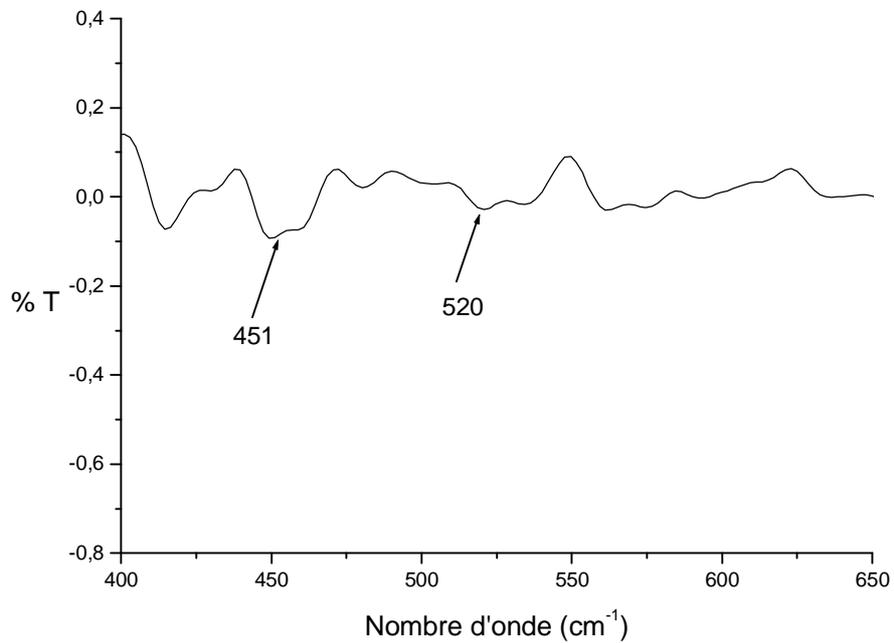
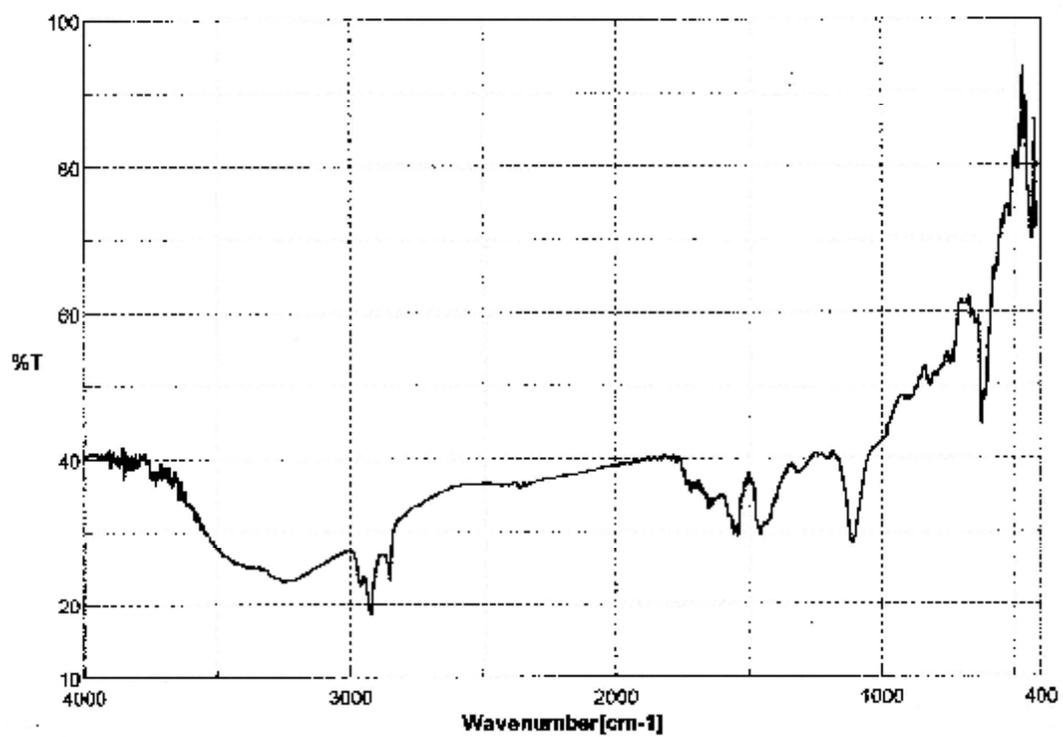


Fig. IV.10 Spectre infrarouge obtenu à partir d'un monocristal de KDP dopé par ZnSe (face (001) exposée au faisceau IR)



**Fig.IV.11 Spectre infrarouge de la poudre de ZnSe pure**

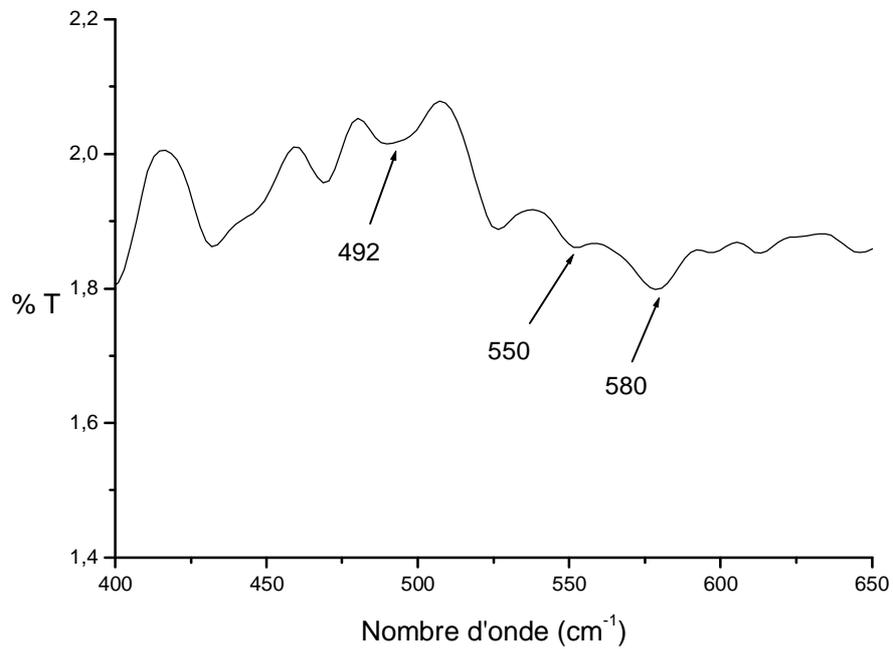
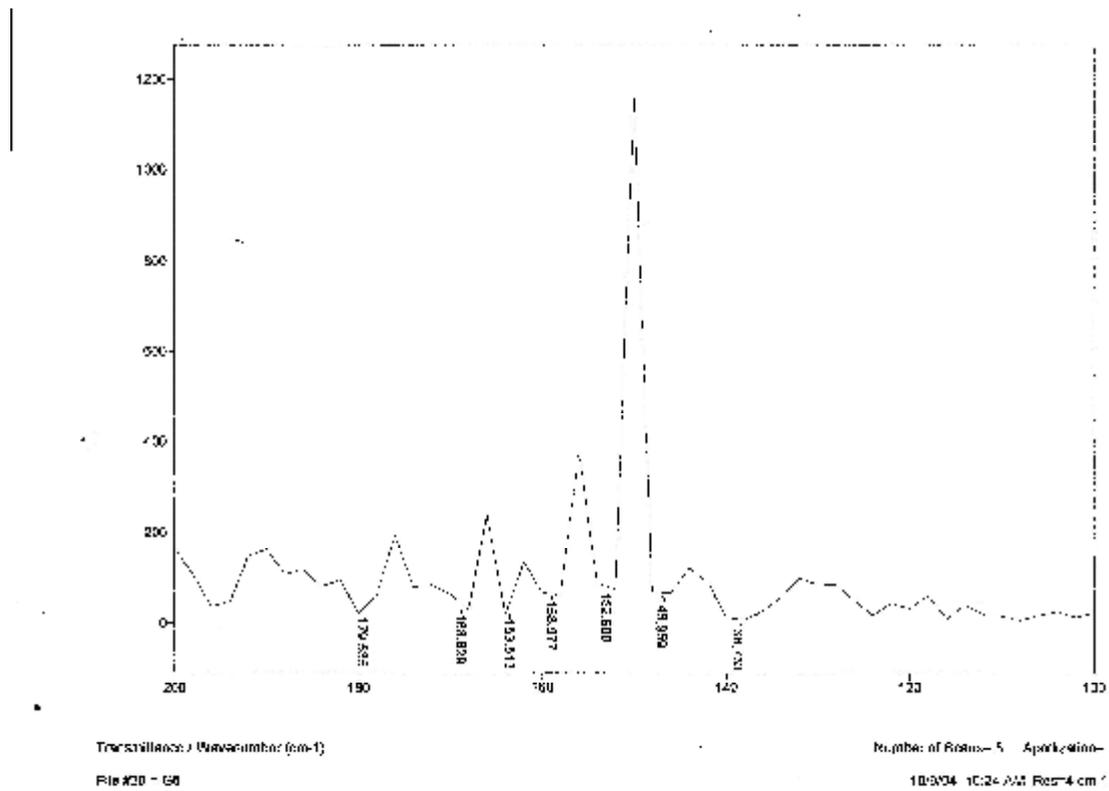


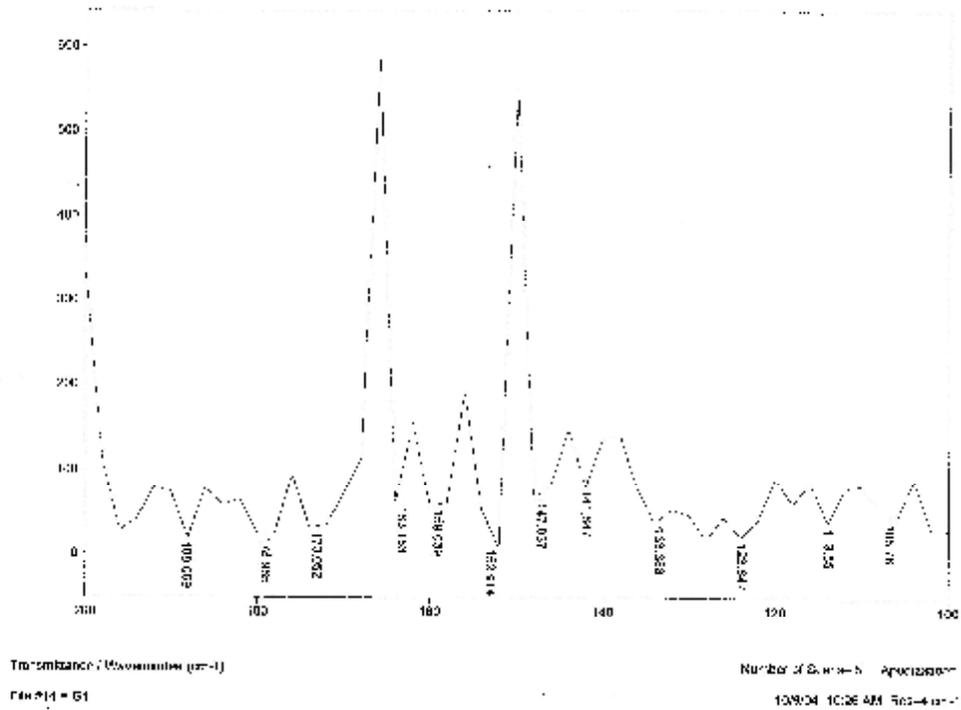
Fig. IV.12 Spectre infrarouge obtenu à partir d'un monocristal de KDP dopé par CdTe (face (001) exposée au faisceau IR)



Fig. IV.13 Spectre infrarouge de CdTe massif [2].



**Fig.IV.14 Spectre infrarouge (FIR) obtenu à partir d'un monocristal de KDP pur (face (001) exposée au faisceau IR)**

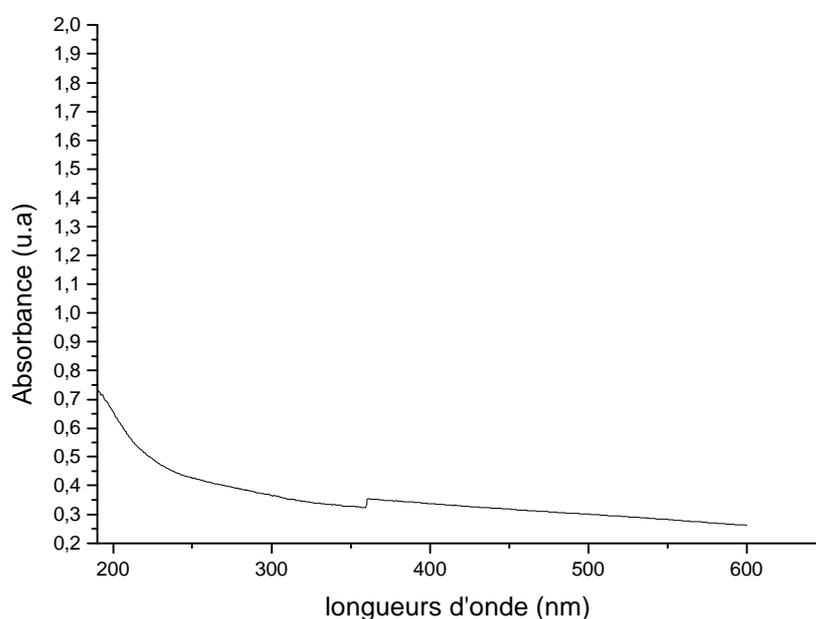


**Fig. IV.15 Spectre infrarouge (FIR) obtenu à partir d'un monocristal de KDP dopé par CdTe (face (001) exposée au faisceau IR)**

## VI.5 CARACTERISATION OPTIQUE DES ECHANTILLONS OBTENUS

### IV.5.1 Spectre d'absorption optique du KDP pur

La figure IV.11 montre le spectre d'absorption optique d'un échantillon monocristallin de KDP non dopé. On remarque une légère absorption entre 250 et 190 nm, due à la présence de quelques défauts de structure. Ce même résultat a été observé par N.Garces et al [5]



**Fig.IV.61: Spectre d'absorption optique (UV-Visible) d'une pastille monocristalline de KDP non dopé**

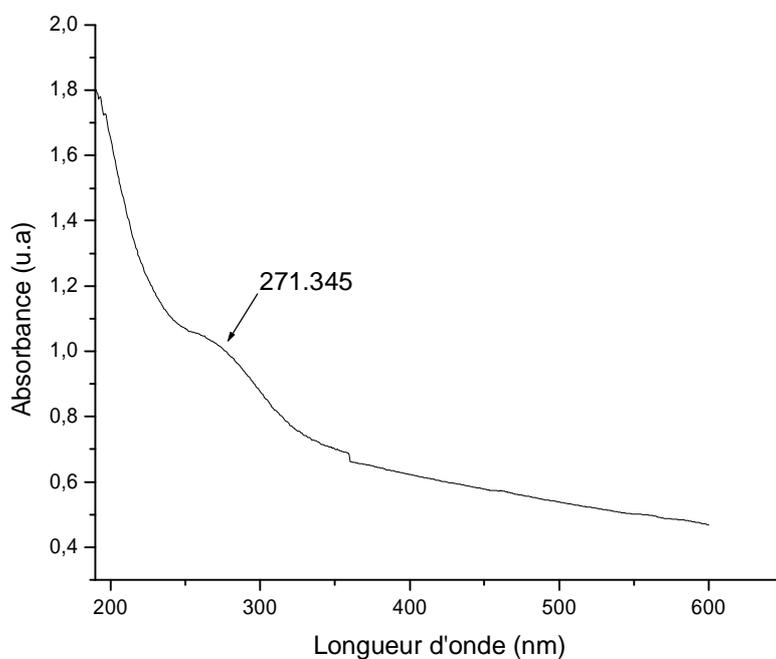
### IV.4.2 Spectre d'absorption optique du KDP dopé par ZnSe

Le spectre d'absorption d'une pastille monocristalline dans laquelle sont dispersées les cristallites de ZnSe est donné sur la figure IV.12. On peut remarquer la présence du pic indicateur de l'impureté du KDP au voisinage de 270 nm et selon son intensité on peut déduire qu'il y a eu une incorporation des impuretés additionnée à la solution pendant la croissance et ça non seulement dans les spectres d'absorption des échantillons dopés par ZnSe mais encore dans tous les spectres d'absorption des échantillons dopés par CdTe, et ce pic est d'autant plus intense lorsque la concentration des impuretés incorporés est plus élevée. N.Y.Garces et al ont aussi

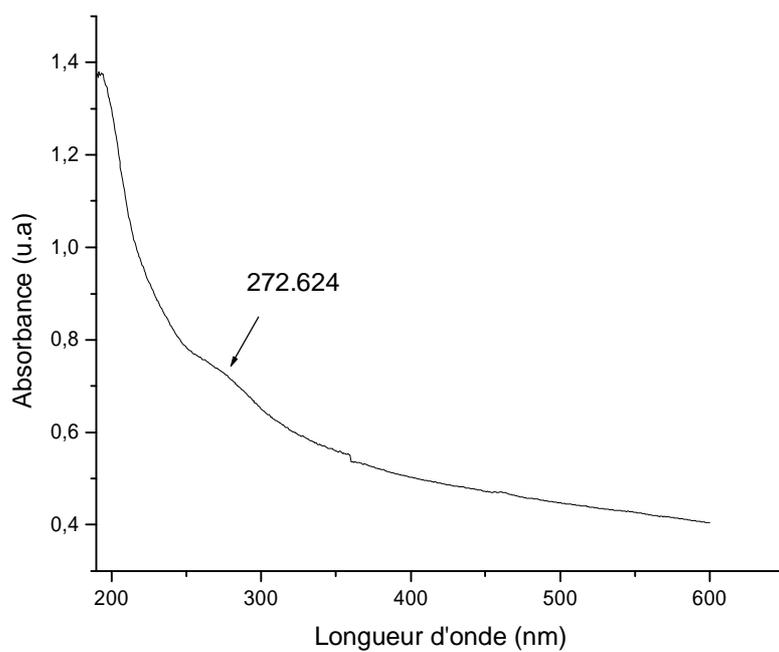
observés ce pic pour des échantillons de KDP dopés par des ions trivalents de  $Fe^{3+}$  [5]. Cette différence entre le spectre d'absorption optique de KDP pur et dopé nous informe sur la présence des cristallites de ZnSe dans la matrice de KDP.

En plus il est connu d'après Ryabov et al. [6] que les cristaux de la famille de KDP présentent cette bande à cause des transitions radiatives des centres colorés dans les lacunes d'hydrogène. Les lacunes d'hydrogène sont causées par la compensation de la charge électrique additionnée suite à l'incorporation des impuretés pendant le processus de croissance cristalline. Dieguez et al. [7] et Pritula et Velikhov [8] ont aussi observés la bande d'absorption située à 270 nm et ils ont attribués cette bande au dopage de KDP par les ions de Fe.

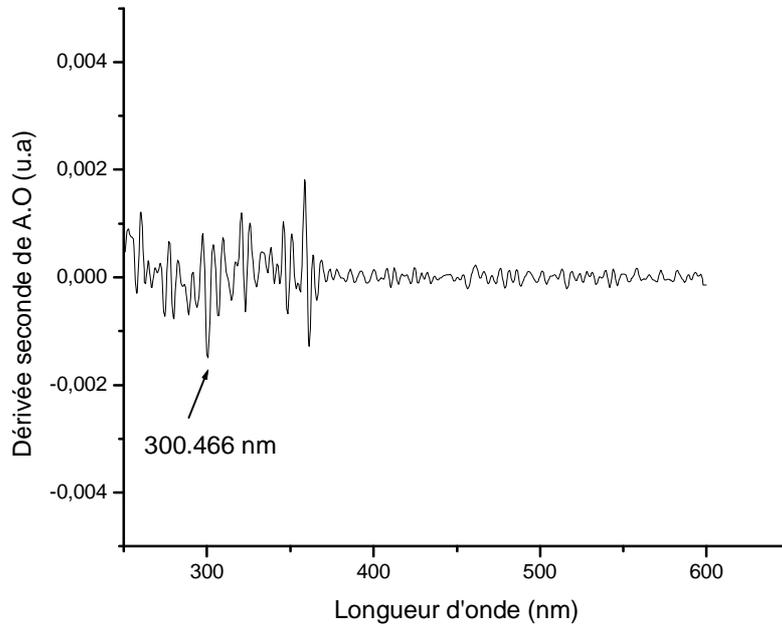
Si on compare les spectres d'absorption optique des pastilles de la face pyramidale // (101) aux spectres des pastilles de la face prismatique // (100) on constate que le pic de 270nm est plus intense dans le premier cas c'est-à-dire que les cristallites de ZnSe s'incorporent plus facilement dans la face pyramidale.



**Fig.IV.17 Spectre d'absorption optique (UV-Visible) d'une pastille monocristalline de KDP // (101) dopé par ZnSe**



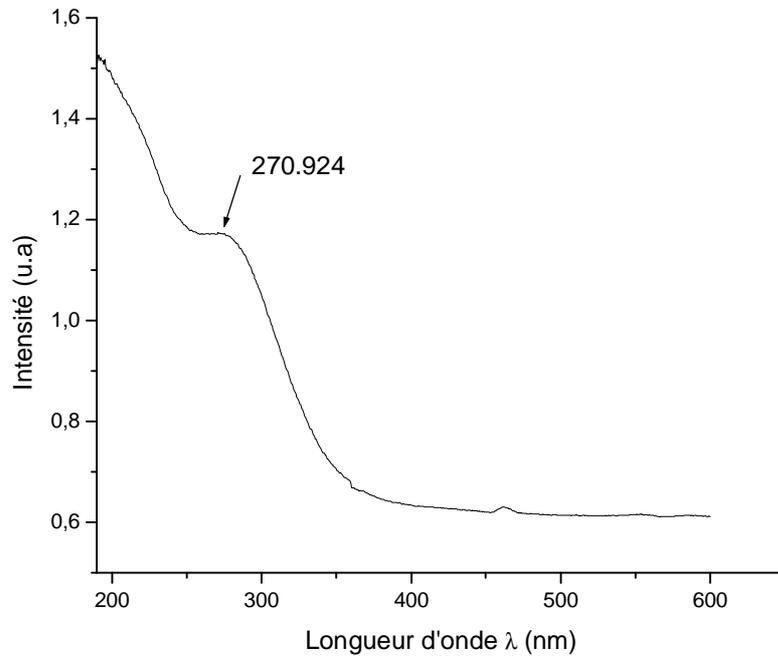
**Fig.IV.18 Spectre d'absorption optique (UV-Visible) d'une pastille monocristalline de KDP // (001) dopé par ZnSe**



**Fig. IV.19** Gap optique des cristallites de ZnSe

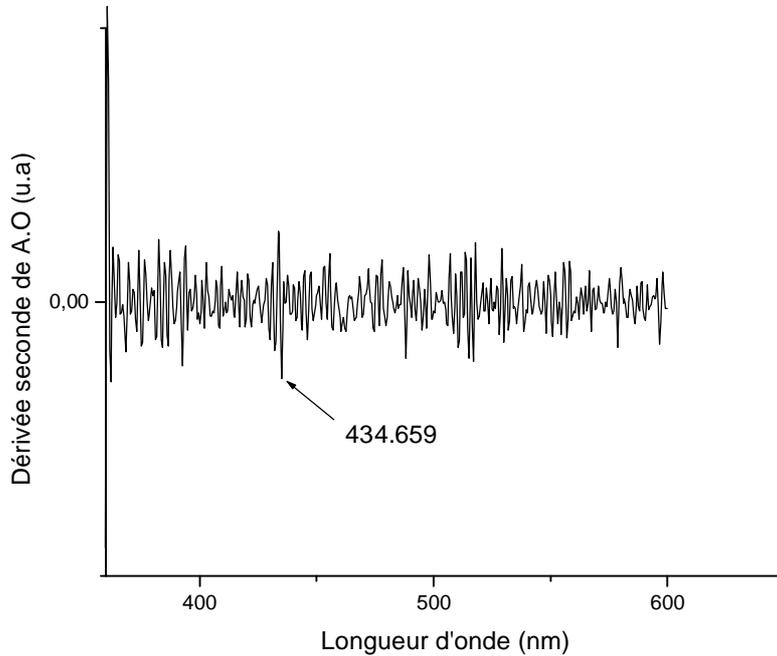
#### **IV.4.3** Spectre d'absorption optique du KDP dopé par CdTe

Le spectre d'absorption d'une pastille monocristalline dans laquelle sont dispersées les cristallites de CdTe est présenté sur la figure IV.20.



**Fig. IV.20 Spectre d'absorption optique (UV-Visible) d'une pastille monocristalline de KDP dopée par CdTe (faces // (001))**

On peut remarquer la présence du pic indicateur de l'impureté du KDP au voisinage de 270 nm comme dans le cas du KDP dopé par ZnSe.



**Fig. IV.21 Gap optique des cristallites de CdTe**

#### IV.5.4 Calcul du rayon moyen des cristallites

Selon l'approximation de la masse effective on a la relation [9] :

$$E(R) = E_g + \frac{\hbar^2 p^2}{2mR^2} - \frac{1.786e^2}{\epsilon R}$$

où  $E(R)$  est le gap optique des nanocristaux,  $E_g$  est le gap du cristal massif,  $\mu$  est la masse effective ( $\frac{1}{m} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$ ),  $\epsilon$  est la constante diélectrique et  $R$  le rayon des cristallites.

#### 1<sup>er</sup> cas cristallites de ZnSe dispersés dans la matrice cristalline de KDP :

Dans le cas des cristallites de ZnSe dispersés dans la matrice de KDP on a :

$$E_{10}(R) = 2.80 + \frac{5.23}{R^2} - \frac{0.411}{R}$$

$E_g = 2.80$  eV,  $E_x(\text{ZnSe}) = 4.13$  eV donc  $R_{\text{ZnSe}} = 1.82$  nm

**2<sup>ème</sup> cas cristallites de CdTe dispersés dans la matrice cristalline de KDP :**

Dans le cas des cristallites de CdTe dispersés dans la matrice de KDP on a :

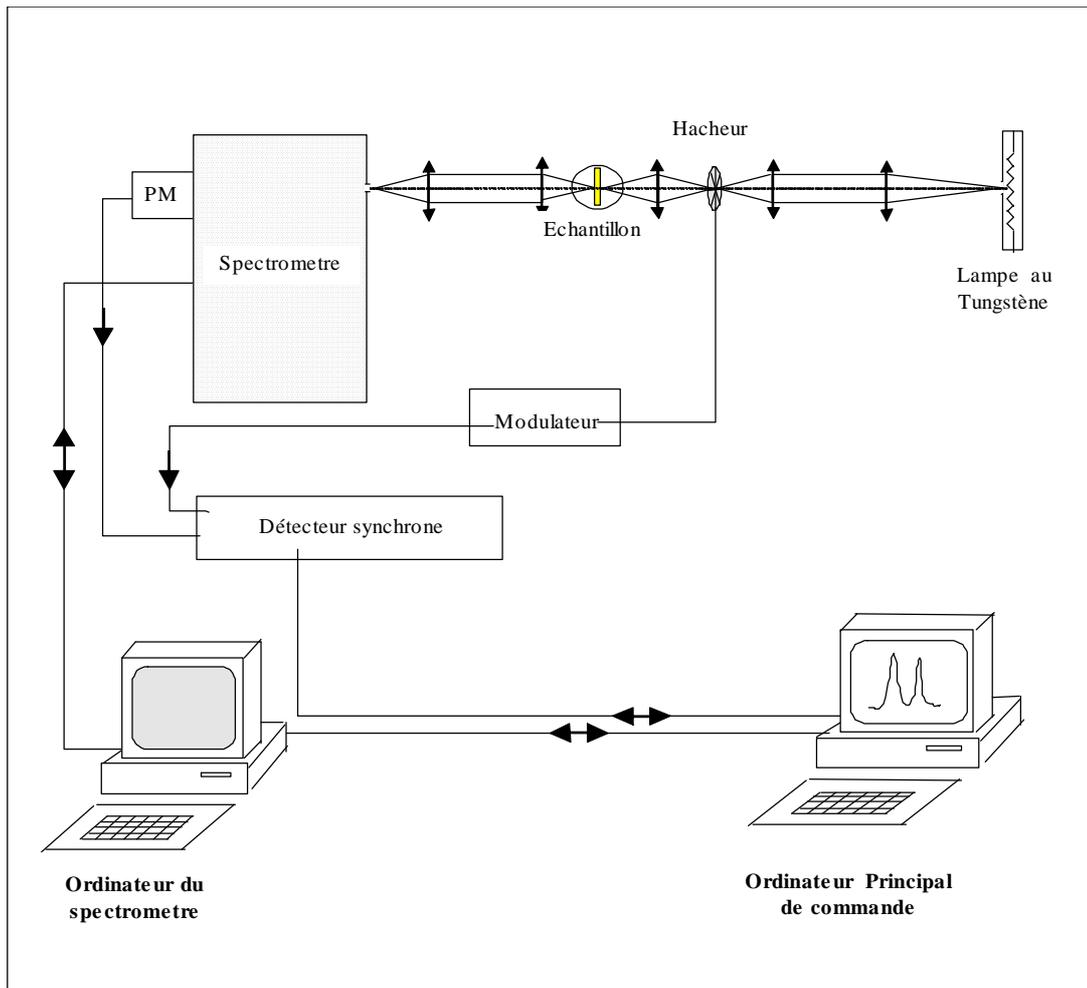
$$E_{10}(R) = 1.60 + \frac{3.125}{R^2} - \frac{0.875}{R}$$

$E_g = 1.60$  eV,  $E_x(\text{CdTe}) = 2.85$  eV donc  $R_{\text{CdTe}} = 1.34$  nm

## IV.5 CARACTERISATION PAR LA PHOTOLUMINESCENCE

### IV.5.1 Montage expérimental

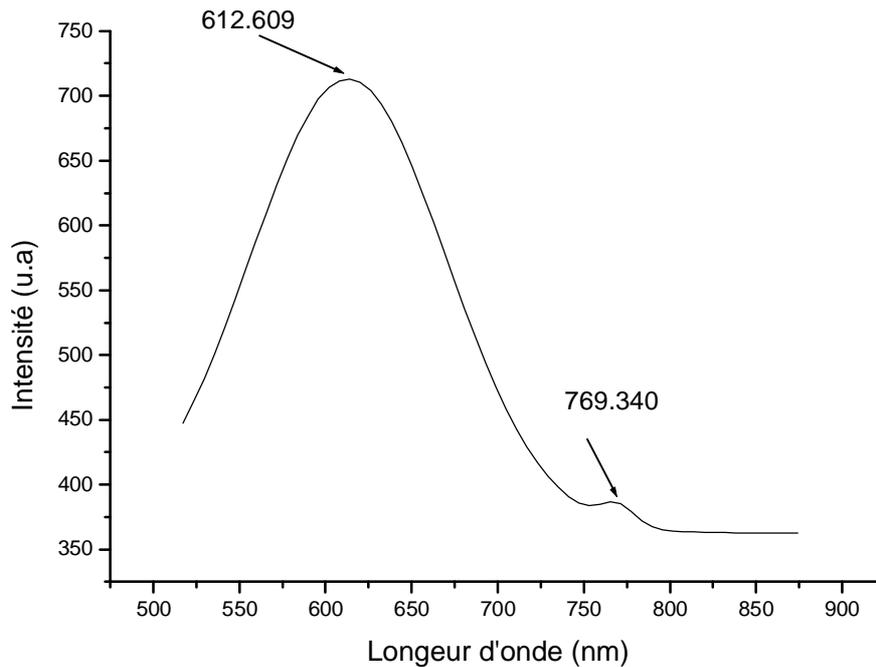
La photoluminescence linéaire a été excitée par un laser à Argon dont le faisceau est spectralement filtré par passage à travers un filtre interférentiel centré à 365 nm (3,40 eV). Chacun des faisceaux, dont l'intensité est modulée temporellement par un hacheur à une fréquence d'environ 420 Hz, est focalisé sur la surface de l'échantillon. La photoluminescence a été mesurée dans une configuration dite "en arrière" à 60°. La lumière transmise à travers l'échantillon, réfléchi ou émise par le même échantillon, est dispersée spectralement par le réseau (blasé dans le bleu) d'un monochromateur (HUET M65, résolution 0,2 Å), puis détectée par un photomultiplicateur (de photocathode S20).



**Fig. IV.22 Schéma de principe du montage de caractérisation par photoluminescence**

## IV.5.2 Résultats expérimentaux

Le spectre de photoluminescence à température ambiante d'une pastille monocristalline de KDP dopée par des cristallites de CdTe est représenté sur la figure IV.23.



**Fig. IV.23 Spectre de Photoluminescence d'une pastille monocristalline de KDP dopé par des cristallites de CdTe**

Le spectre de photoluminescence à température ambiante de la pastille monocristalline de KDP dopé par les cristallites de CdTe ( $E_x = 2.85$  eV) montre l'existence de deux bandes de luminescence au voisinage du gap optique des nanocristaux CdTe. La première bande est située à 612.609 nm ( $E = 2.026$  eV) a aussi été observée par Frank Caruso et al [10] qui l'ont associée aux nanocristaux de CdTe dispersés dans les couches minces polyélectrolytes et ils ont attribué cette bande à la photoluminescence excitonique. La deuxième bande est située à 769,340 nm ( $E = 1.61$  eV) a été observée par A.K.Pal et al [11] qui l'ont associée aux nanocristaux de CdTe dans les couches minces de  $\text{SiO}_2/\text{CdTe}/\text{SiO}_2$  et ils ont attribués cette bande au bord d'absorption de CdTe. La première bande confirme la création des excitons dans les nanocristaux de CdTe dispersés dans la matrice cristalline de KDP.

## **CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

Le présent travail rassemble plusieurs et différents importants résultats concernant l'élaboration ainsi que la caractérisation structurale et optique des nanocristaux de ZnSe et CdTe dispersés dans la matrice cristalline du composé minéral KDP. Cette matrice est utilisée nouvellement comme support pour les semi-conducteurs nanocristallins.

On a pu utiliser la méthode de croissance en solution par abaissement de température avec succès pour l'élaboration de nos échantillons (monocristaux purs et dopés par des poudres très fines des semi-conducteurs).

La caractérisation structurale par diffraction des rayons X a mis en évidence l'incorporation de ces semi-conducteurs (ZnSe et CdTe) dans la matrice de KDP par l'apparition sur les spectres, en plus des pics propres à la matrice de KDP, des pics relatifs aux semiconducteurs (ZnSe et CdTe).

La caractérisation par MEB a mis en évidence l'influence des cristallites des semiconducteurs de dopage (ZnSe et CdTe) sur le processus de croissance de la matrice de KDP et ce par les perturbations observées sur l'état de surface des monocristaux de KDP.

La caractérisation par spectroscopie infrarouge a confirmée les résultats de la diffraction X relatifs à l'incorporation des cristallites du semiconducteur CdTe et ce par l'apparition de pics relatifs aux vibrations du phonon optique LO et TO de CdTe.

La caractérisation par absorption optique des échantillons élaborés dans le domaine UV-Visible a montré l'existence du pic (270nm) indicateur de l'impureté de KDP et l'apparition d'un bord d'absorption qui peut être du à la création de centres colorés (lacunes d'hydrogène). Pour CdTe dont le gap est de 1.6 eV une bande de faible intensité est observée à  $\lambda = 434.659$  nm.

Les rayons des cristallites des semiconducteurs de dopage sont estimés, en se basant sur les gaps optiques  $E_X$  (ZnSe) = 4.13 eV et  $E_X$  (CdTe) = 2.85 eV déterminés à partir des spectres d'absorption, à  $R_{ZnSe} = 1.82$  nm et  $R_{CdTe} = 1.34$  nm.

Le spectre de photoluminescence à température ambiante de la pastille monocristalline de KDP dopé par les cristallites de CdTe a montré l'existence des pics de luminescence au voisinage du gap du cristal massif de CdTe. Ces pics révèlent la création des excitons dans les nanocristaux de CdTe.

Ces résultats montrent que nous avons réussi à élaborer des matériaux dont les propriétés optiques sont prometteuses.

## Références :

- [1] A.J. Nelson , T. van Buuren , Eric Miller , T.A. Land , C. Bostedt , N. Franco , P.K. Whitman , P.A. Baisden , L.J. Terminello , T.A. Callcott. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 114–116 (2001) 873–878
- [2] [http://: www.sttic.com](http://www.sttic.com)
- [3] Lisa M.Miller. Infrared Microscopy and Imaging, National Synchritron Light Source Broukhaven National Laboratory.
- [4] A.G.Rolo, M.T.Vasilevskiy, N.P.Gaponik, A.L.Rogach, and M.J.M.Gomes. Phys.stat.sol. (b) 229, N° 1, 433-437 (2002)
- [5] N.Y.Garces, K.T.Stevens, L.E.Halliburton, M.Yan, N.P.Zaitseva, J.J.DeYoreo, Journal of Crystal Growth 225 (2001)435 –439
- [6] Ryabov,A.,Stelmakh,N.,Pirogova,G.,Voronin,Y.,Zakharkin,B.,1991.Peculiarities of the radiation induced coloration of non-linear crystals at low temperatures.Fiz.Tverd.Tela.33, 2660 –2662 (in Russian).
- [7] E.Dieguez,A.Cintas,P.Hernandez,J.M.Cabrera, J.Crystal Growth 73 (1985)193.
- [8] I.M.Pritula,Yu.N.Velikhov,Some aspects of UV-absorption of NLO KDP crystals, in:R.B.Lal, D.O.Frazier (Ed.),Operational Characteristics and Crystal Growth of Nonlinear Optical Materials,Proceed-ings of SPIE,Vol.3793,1999 pp.202 –208.
- [9] G.D.Stucky, J.E.Mac Dougali, science 247, 669 (1990)
- [10] Andrei S. Susha, Frank Caruso, Andrey L. Rogach, Gleb B. Sukhorukov, Andreas Kornowski, Helmuth Mo¨ hwald, Michael Giersig, Alexander Eychmuller, Horst Weller. Colloids and Surfaces Physicochemical and Engineering Aspects 163 (2000) 39–44
- [11] S.K.Bera,S.Chaudhuri,A.K.Pal. Thin Solid Films 415 (2002)68 –77

## ملخص

### دراسة الخصائص الضوئية الخطية لنانوبلورات أنصاف النواقل من النوع ZnSe و CdTe منتشرة في المصفوفة البلورية للمركب KDP

من خلال هذا العمل قمنا بإنماء البلورات الأحادية لمركب KDP المطعمة بنانوبلورات اتصاف النواقل من الصنف ZnSe و CdTe. طريقة النمو المتبعة هي طريقة المحلول بتخفيض درجة الحرارة و التطعيم نم بواسطة السحق.

الدراسة البنيوية باستخدام الأشعة السينية سمحت لنا بتأكيد وجود نانوبلورات ZnSe و CdTe داخل الوسط البلوري لمركب KDP.

الصور المتحصل عليها بالمجهر الالكتروني للمسح سمحت بإظهار تأثير نانوبلورات ZnSe و CdTe علي حالة سطح بلورات KDP المطعمة.

أطياف الإرسال في مجال الأشعة تحت الحمراء البعيدة أظهرت وجود القمتين الخاصتين بالفونون الضوئي الطولي و العمودي ل CdTe.

الدراسة الضوئية للعينات في المجال فوق البنفسجي و المرئي أثبتت وجود البلورلت ZnSe و CdTe الجد صغيرة داخل المصفوفة البلورية للمركب KDP بظهور حافة الامتصاص المبينة لوجود الشوائب داخل KDP. حسابات أبعاد النانوبلورات أعطت النتائج نق (ZnSe) = 1.82 و نق (CdTe) = 1.34 نانومتر.

الدراسة بواسطة الوهج الضوئي في درجة حرارة الغرفة بينت وجود قمتين بالقرب بجوار النطاق الممنوع لنانوبلورات CdTe. طيف الوهج الضوئي للعينات يبين وجود امكانات للتطبيقات العملية.

---

**الكلمات المفتاحية:** نانوبلورات ZnSe و CdTe , الأشعة السينية , الامتصاص الضوئي , الوهج الضوئي.

## Abstract

### **Study of the linear optical properties of ZnSe and CdTe nanocrystals dispersed in the crystalline matrix of KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>**

In this work, we made monocrystals of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) doped with semiconductors nanocrystals II-VI (ZnSe and CdTe). KDP crystals were grown by lowering method, from the aqueous solution added with ZnSe and CdTe.

The structural characterization by X ray diffraction (XRD) confirm the presence of ZnSe and CdTe in KDP matrix.

Pictures obtaining by scanning electronic microscopy show an influence of nanocrystals of ZnSe and CdTe to the surface state of crystals of KDP doped.

The transmittance in FIR region shows the peaks relative to longitudinal optical phonon frequency and transversal optical frequency of CdTe.

Characterization by optical absorption of samples in UV-Visible region confirms the presence of ZnSe and CdTe nanocrystals. The size were estimated to  $R_{\text{ZnSe}} = 1.82$  nm and  $R_{\text{CdTe}} = 1.34$  nm for ZnSe and CdTe nanocrystals.

The characterization by photoluminescence at room temperature shows two peaks in the vicinity of the gap of CdTe nanocrystals. The luminescence of our samples shows possibilities in practical applications.

---

**Key words:** nanocrystals of ZnSe and CdTe, XRD, optical absorption, photoluminescence.

### **Résumé**

**Etude des propriétés optiques linéaires des nanocristaux de ZnSe et CdTe dispersés dans la matrice cristalline de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$**

Dans ce travail, on a élaboré les monocristaux du cristal minéral  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) dopés par des cristallites des semiconducteurs II-VI (ZnSe et CdTe). La méthode de croissance utilisée est la croissance en solution aqueuse par abaissement de température et le dopage est réalisé par ensemencement.

La caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX), nous a permis de mettre en évidence l'existence des nanocristaux de ZnSe et CdTe dans la matrice cristalline de KDP par l'apparition sur les spectres de pics de diffractions additionnels relatifs à ZnSe et CdTe.

L'imagerie par MEB a permis de constater l'influence des cristallites de ZnSe et CdTe sur l'état de surface des monocristaux de KDP dopés.

La caractérisation par spectroscopie infrarouge a confirmé les résultats de la diffraction X relatifs à l'incorporation des cristallites du semiconducteur CdTe et ce par l'apparition de pics relatifs aux vibrations du phonon optique LO et TO de CdTe.

La caractérisation par absorption optique des échantillons dans le domaine UV-Visible a souligné l'existence des cristallites de ZnSe et CdTe dans le KDP par l'apparition d'un bord d'absorption indicateur de l'impureté de KDP. La taille des cristallites a été estimée à  $R_{\text{ZnSe}} = 1.82 \text{ nm}$  et  $R_{\text{CdTe}} = 1.34 \text{ nm}$  pour les cristallites de ZnSe et CdTe.

La caractérisation par photoluminescence à température ambiante présente deux bandes au voisinage du gap des nanocristallites de CdTe. La luminescence de nos échantillons donne des possibilités pour les applications pratiques.

---

**Mots clés** : nanocristaux de ZnSe CdTe, DRX, absorption optique, photoluminescence.