

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

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

**N° d'ordre :  
Série :**

**MEMOIRE**

**PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE**

**OPTION**

**CRISTALLOGRAPHIE**

**THEME**

**CARACTERISATION STRUCTURALE ET OPTIQUE DES  
NANOCRISTAUX DU SEMI-CONDUCTEUR CdSe DISPERSES  
DANS LA MATRICE CRISTALLINE DU  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP)**

**Par**

**Melle ADDALA Samiya**

**Soutenue le        /        / 2007**

**Devant le jury :**

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

## **REMECIEMENTS**

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

**Je tiens à remercier vivement ma directrice de mémoire Mme O. HALIMI Maître de Conférence à l'Université Mentouri-Constantine, pour m'avoir proposé ce travail de recherche. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour l'aide et les conseils utiles qu'elle m'a prodigués tout au long de la réalisation de ce travail.**

**Je remercie très respectueusement le Professeur M. SEBAIS, de l'Université Mentouri – Constantine, pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.**

**J'exprime mes sincères remerciements à Mr B. BOUDINE Maître de Conférence à l'Université Mentouri-Constantine pour avoir accepté d'évaluer le travail de ce mémoire.**

**J'adresse mes remerciements à Mr C. BOUDAREN Maître de Conférence à l'Université Mentouri-Constantine pour avoir accepté d'examiner ce travail.**

**Mes remerciements respectueux sont adressés à Mme R. AMICHI Maître de Conférence à l'Université Mentouri-Constantine pour avoir accepté de participer au jury de ce travail.**

**Je suis très reconnaissante à Mr A. CHAIB et Melle A. BENSOUICI membres de l'équipe de recherche de Laboratoire de Cristallographie pour l'aide scientifique et morale qu'ils m'ont accordées pendant la réalisation de ce travail.**

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

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b> .....	1
---------------------------	---

### **CHAPITRE I : généralités les propriétés optiques de CdSe**

I.1 Introduction .....	3
I.2 Propriétés du semiconducteur CdSe massif .....	4
I.2.1 Structure électronique .....	4
I.2.2 Propriétés optiques .....	6
I.3 Propriétés des nanocristaux du semiconducteur CdSe.....	7
I.3.1 Définition.....	7
I.3.2 Propriétés structurales .....	8
I.3.3 La fluorescence.....	9
I.3.4 Effet de taille.....	9
I.3.5 Confinement quantique.....	10
I.3.6 Structure électronique .....	11
I.3.7 Observation par MET.....	13
I.3.8 Propriétés physiques .....	13
I.3.9 Propriétés optiques .....	15
I.4 Détermination de la taille.....	17
I.5 Applications des nanocristaux .....	19
I.6 Méthodes d'élaborations du semiconducteur CdSe.....	19
Conclusion.....	20

### **CHAPITRE II : Elaboration**

II.1 Technique de croissances .....	21
II.2 Croissance à partir d'une solution aqueuse .....	21
II.2.1 Croissance par évaporation du solvant .....	22
II.2.2 Croissance par addition du soluté .....	22
II.2.3 Croissance par abaissement de température .....	22
II.2.4 Les étapes de la croissance à partir d'une solution aqueuse.....	23
II.2.4.1 Préparation d'une solution sursaturée .....	23

II.2.4.2 Préparation du germe .....	23
II.2.4.3 Introduction du germe dans la solution .....	23
II.2.4.4 Croissance du cristal.....	24
II.2.4 .5 Observation de la croissance du cristal.....	24
II.3. Mécanisme de l'obtention des cristaux extra gros.....	25
II.4. Croissance du $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .....	25
II.4.1. Généralité sur le $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .....	25
II.4.2. Propriétés optiques du $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .....	27
II.5. Elaboration des monocristaux du KDP purs et dopés.....	27
II.5.1 Principe de la méthode de croissance en solution aqueuse .....	27
II.5.2 -Croissance en solution aqueuse par abaissement de la température.....	28
II.5.3. Description de l'Appareil de croissance utilisé.....	28
II.5.4 Obtention des monocristaux du KDP purs et dopés par les cristallites de CdSe30	
Conclusion.....	32

### **CHAPITRE III : Principe des techniques de caractérisation structurale et optique**

III.1. Les méthodes de caractérisation structurale .....	33
III.1.1. Diffraction X.....	33
III.I .2 Spectroscopie infrarouge .....	35
III.I .3 Diffusion Raman.....	39
III.1.3.1. Principe de la spectroscopie Raman.....	39
III.1.3.2. Origine de la diffusion Raman .....	39
III.2. Les méthodes de caractérisation optiques .....	41
III.2.1. Spectroscopie Ultraviolet-Visible .....	42
III.2.2. Photoluminescence .....	43
Conclusion.....	44

### **CHAPITRE IV : Caractérisation structurale**

IV.1 Introduction.....	45
IV.2. Caractérisation par la diffraction des rayons X .....	45
IV.2.1 Spectre de diffraction X des monocristaux de KDP purs.....	45
IV.2.2 Spectre de diffraction de la poudre des cristallites de CdSe .....	47

IV.2.3 Spectre de diffraction des rayons X obtenu à partir d'une pastille monocristalline de KDP dopé par des cristallites de CdSe .....	49
IV.3. Caractérisation par la spectroscopie infrarouge.....	50
IV.3.1 Spectre infrarouge d'une pastille monocristalline de KDP pure .....	50
IV.3.2 Spectre infrarouge des nanocristaux de CdSe .....	51
IV.3.3 Spectre infrarouge d'un monocristallin de KDP dopé par des nanocristaux de CdSe .....	52
IV.4. Caractérisation par la spectroscopie Raman .....	53
IV.5. Conclusion.....	56

## **CHAPITRE V : Caractérisation optique**

V.1- Introduction.....	57
V.2. Caractérisation optique du composite $\text{KH}_2\text{PO}_4 / \text{CdSe}$ .....	57
V.2.1. Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP pure.....	57
V.2.2 Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de CdSe .....	58
V.2.3 Détermination du gap optique des cristallites de CdSe.....	61
V.2.4. Estimation de la taille de cristallites de CdSe de dopage dans la matrice hôte de KDP .....	61
V.3. Caractérisation par la photoluminescence.....	62
V.4 Spectre de photoluminescence d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de CdSe.....	63
Conclusion.....	65
<b>CONCLUSION</b> .....	66
<b>Références</b> .....	68

# **INTRODUCTION**

## Introduction

Depuis le début des années 90, la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique connaît un développement important et régulier. A l'aide de la mise en oeuvre de méthodes de synthèse variées ; il est en effet, maintenant, possible de réaliser des architectures diverses présentant au moins une dimension nanométrique (nanostructures, nanotubes, nanoparticules..).

Les propriétés physiques de ces nanomatériaux, (quelles soient mécaniques, électriques ou optiques) diffèrent notablement de celles de la matière sous forme massive. En particulier, de profonds bouleversements ont été prédits et observés concernant les propriétés dans le domaine de l'optique linéaire et non linéaire.

Pour une classe de matériaux tels que les semi-conducteurs sous forme de nanocristaux, ces modifications des propriétés peuvent être ajustées par la taille des cristallites et par leur structure. Il est ainsi possible de modifier les excitations et les absorptions caractéristiques par des effets de confinements.

De plus en raison d'une surface spécifique importante à cette échelle de taille, la surface externe des nanocristaux contribue de façon prépondérante aux propriétés physiques des nanoparticules [1].

Ces dernières années les propriétés optiques et électroniques des boîtes quantiques sont intensivement étudiées. L'intérêt accordé à ces nanoparticules est dû principalement à leurs applications potentielles dans le domaine de l'optique et de l'optoélectronique (lasers, détecteurs d'infrarouge lointain, mémoires de stockage, commutateurs optiques, diodes électroluminescentes et diodes.....

L'incorporation des nanocristallites de semi-conducteurs dans des matrices à larges bandes interdites tels que les verres, les monocristaux d'halogénures alcalins a permis de disposer de matériaux dont il est possible de contrôler l'absorption par la concentration et la taille des nanocristallites introduites.

Dans ces nanocristallites, les quasi-particules tels les paires électron-trou, les excitons et les biexcitons se trouvent confinés dans les trois dimensions et paraissent devoir être le siège de non-linéarités géantes. Ces caractéristiques ont été utilisées pour l'élaboration de matériaux optoélectroniques disponibles à présent.

La matrice cristalline hôte utilisée pour abriter les nanocristallites du semi-conducteur étudié CdSe est le dihydrogénophosphate de potassium (KDP)  $[KH_2PO_4]$ . Cette matrice a une

large bande interdite ( $>7.5$  eV) et la longueur d'onde transparente dans le domaine spectral s'étalant sur le visible et le proche ultraviolet (UV-Visible) [2].

Le travail présenté dans cette thèse s'inscrit dans ce contexte général. Il a un caractère expérimental. Il consiste en l'élaboration par la croissance en solution aqueuse et la caractérisation structurale et optique des monocristaux de KDP purs et dopés par les nanocristallites de CdSe.

Le présent mémoire est divisé en cinq chapitres. Dans le premier chapitre, on a présenté les propriétés structurales, électroniques et optiques du semi-conducteur CdSe.

Dans le deuxième chapitre est donné un aperçu sur le principe de la croissance en solution aqueuse et une description détaillée des étapes suivies (germination, croissance et dopage) pour l'élaboration des matériaux étudiés : monocristaux de KDP purs et dopés par les nanocristallites de CdSe.

Le troisième chapitre présente la description de l'appareillage utilisé pour la fabrication des échantillons à étudier.

Les résultats et la discussion de la caractérisation structurale par rayons X et par spectroscopie FTIR (Fourier transform infrared) sont présentés dans le quatrième chapitre.

Le cinquième chapitre traite les résultats et les discussions de la caractérisation optique par la spectroscopie UV-Visible et la photoluminescence.

Enfin, le mémoire est terminé par une conclusion générale qui regroupe les principaux résultats obtenus.

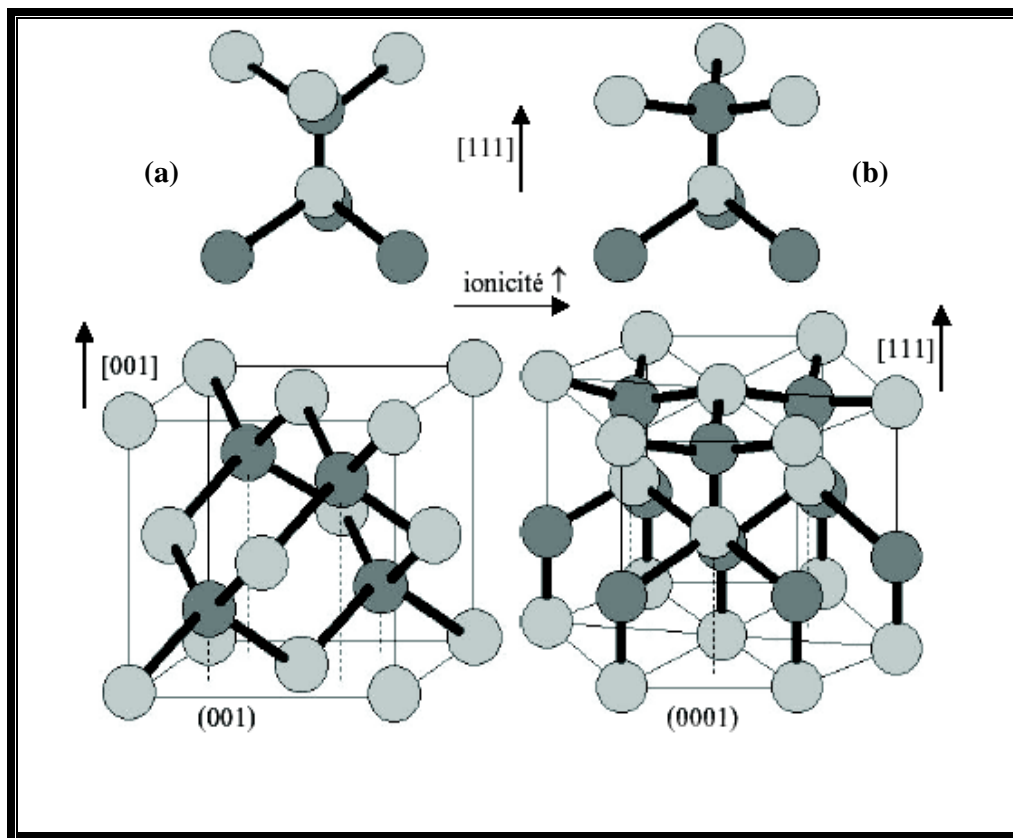


# **CHAPITRE I**

## **GENERALITES SUR LES PROPRIETES OPTIQUES DE CDSE**

## I.1 Introduction

Le séléniure de cadmium (CdSe) appartient aux semi-conducteurs II-VI ayant un gap direct égale à 1.73 eV [3], un coefficient d'absorption élevé et une photosensibilité élevée [4]. Avec quelques additifs, CdSe peut trouver des applications dans beaucoup de dispositifs peu coûteux, tels que les diodes électroluminescentes [5], piles solaires [6], détecteurs photoélectriques [7], photographie d'électro [8], et des lasers [9]. Il cristallise dans une maille hexagonale de type wurtzite [10], comme il peut cristalliser dans une maille cubique de type zinc-blende [11] (Fig. I.1).



**Fig I.1** : Structure cristalline de semi-conducteur CdSe [8]

(a) Maille blende

(b) Maille wurtzite

Le tableau suivant rassemble l'énergie du gap et les paramètres de la maille élémentaire de CdSe [12].

Paramètre	Valeur
Le gap de CdSe cubique (ev)	1.90
Le gap de CdSe hexagonal (ev)	1.83
Paramètre de la maille cubique ( $\text{Å}$ )	6.05
Paramètre de la maille hexagonal a ( $\text{Å}$ )	4.29
Paramètre de la mail hexagonal c ( $\text{Å}$ )	7.01

Tableau I.1 Quelques paramètres de la maille élémentaire de CdSe

## I.2 Propriétés du semiconducteur CdSe massif

### I.2.1 Structure électronique

Le semi-conducteur CdSe est de II-VI, c'est à dire qu'il est constitué d'un élément de la colonne II de la classification périodique de Mendeleïev et d'un élément de la colonne VI. L'atome de cadmium étant de type II, Il possède deux électrons de valence sur une orbitale s : [Cd]= [Kr] 4d<sup>10</sup> 5s<sup>2</sup>. L'atome de sélénium étant de type VI, il possède six électrons de valence sur des orbitales s et p : [Se]= [Ar] 3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup> 4p<sup>4</sup>. Ainsi, la bande de valence du cristal CdSe massif est essentiellement constituée d'orbitales p du sélénium et la bande de conduction, d'orbitales s du cadmium. La figure I.2 illustre une simple présentation de la structure de bande d'un semiconducteur massif, en fonction du vecteur d'onde  $\vec{k}$ , en ne tenant compte que des niveaux s et p.  $E_g$  est la largeur de bande interdite [13].

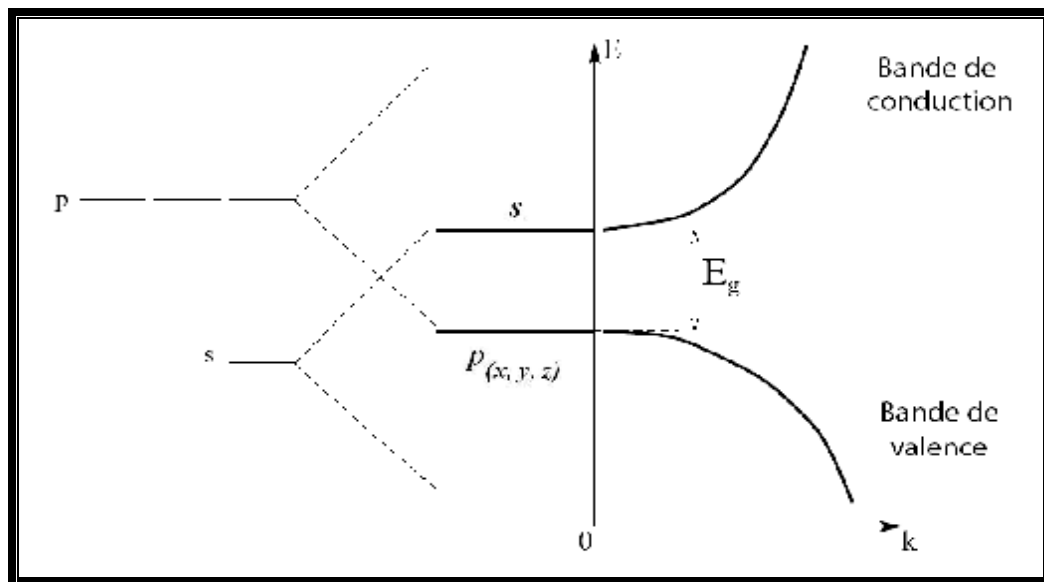


Fig. I.2 Représentation simple de la structure de bande d'un semiconducteur massif [13].

Les niveaux de conduction sont dégénérés deux fois par le spin des électrons et la courbe de dispersion de cette bande peut être considérée comme parfaitement parabolique

pour calculer les niveaux d'énergie électronique. En revanche, la bande de valence est dégénérée six fois en  $\vec{k} = 0$  ( $\vec{k}$  étant le vecteur d'onde) et sa courbe de dispersion est plus complexe.

Cette dégénérescence est partiellement levée par l'importante interaction spin-orbite dans le sélénium. En effet, la description des bandes d'énergie doit tenir compte du moment orbital

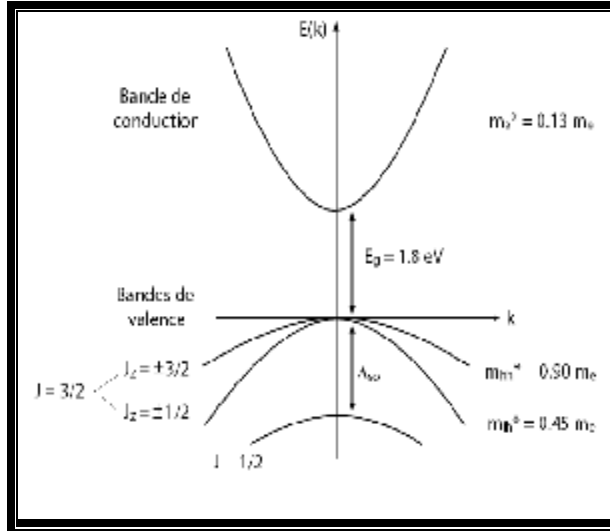
$l\hbar = 1$ , auquel il faut ajouter le moment de spin  $s\hbar = 1/2$ , ce qui donne un nouveau nombre quantique : le moment angulaire  $J$ .

D'après les valeurs de  $l\hbar$  et  $s\hbar$ ,  $J$  peut prendre les valeurs  $1/2$  ou  $3/2$ , auxquelles correspondent deux bandes séparées, en  $\vec{k} = 0$ , par la constante de couplage spin-orbite  $\Delta_{so}$  (Fig. 1.6), pour CdSe on a  $\Delta_{so} = 420\text{meV}$ . La bande  $J = 3/2$  est dégénérée quatre fois en  $\vec{k} = 0$ , et se dédouble pour  $\vec{k} \neq 0$ , donnant naissance à deux bandes de courbure différente. Ces bandes se distinguent par leur projection du moment angulaire total sur l'axe cristallin :  $J_z = \pm 1/2$  pour celle de plus forte courbure et  $J_z = \pm 3/2$  pour celle de courbure moindre [13]. La première bande est dite bande de trous " légers " ( $lh$ , pour light-holes) et la seconde, bande de trous " lourds " ( $hh$ , pour heavy-holes) (Fig. I.3)

On introduit la notion de masse effective  $m^*$  afin de tenir compte de la courbure de bande de valence et de conduction. Dans l'approximation du potentiel parabolique, chaque bande  $i$  possède, au voisinage de  $\vec{k} = 0$ , une énergie :

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_i^*} \quad (I.1)$$

où  $\hbar$  est la constante de Planck réduite. On définit  $m^*$  par rapport à la masse de l'électron au repos  $m_e$ . Par exemple, les électrons dans la bande de conduction de CdSe ont une masse effective :  $m_e^* = 0,13 m_e$ . La figure I.3 illustre une présentation simple de la structure de bande du CdSe massif, en ne tenant compte que des niveaux  $s$  et  $p$ . Les valeurs de la largeur de bande interdite  $E_g$ , du couplage spin-orbite  $\Delta_{so}$ , des moments angulaires  $J$  et des masses effectives  $m^*$  sont indiquées au dessous.



**Fig. I.3** Représentation simple de la structure de bande du CdSe massif[13].

Pour l'atome d'hydrogène, l'énergie de liaison  $E_0$  et le rayon de Bohr  $a_0$  sont donnés par :

$$E_0 = \frac{m_e e^4}{8e_0^2 h^2} = -13.6 \text{ eV} \quad (\text{I.2})$$

$$a_0 = \frac{e_0 h^2}{\pi m_e e^2} = 0.529 \text{ \AA} \quad (\text{I.3})$$

où seule la masse  $m_e$  de l'électron intervient, puisque la masse réduite  $\mu$  de l'ensemble proton-électron est environ égale à  $m_e$  (la masse du proton étant nettement plus grande).

En ce qui concerne l'exciton, les masses effectives du trou et de l'électron sont du même ordre de grandeur. Il faut donc prendre en compte la masse réduite  $\mu$  telle que

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_p^*} \quad (\text{I.4})$$

De plus, il faut faire intervenir la constante diélectrique du semi-conducteur  $\epsilon_r$ .

Pour l'exciton on obtient :

$$E_x = \frac{\mu e^4}{8(e_0 \epsilon_r)^2 h^2} = \frac{\mu}{m_e} E_0 \quad \text{et} \quad a_x = \frac{e_0 \epsilon_r h^2}{\pi \mu e^2} = \frac{m_e}{\mu} a_0 \quad (\text{I.5})$$

Pour CdSe [10]:  $E_x = -16 \text{ meV}$  et  $a_x = 56 \text{ \AA}$

La différence entre ces valeurs d'ordre de grandeur et celles de l'atome d'hydrogène ( $E_x \approx 10^{-3} E_0$  et  $a_x \approx 100 a_0$ ) provient essentiellement de  $\epsilon_r$  et, de façon plus modeste, de la masse réduite  $\mu$  ( $\epsilon_r \approx 10$ ,  $\mu \approx 0,1 m_e$  pour les semi-conducteurs) [14].

## I.2.2 Propriétés optiques

Le CdSe massif est un semiconducteur à gap direct. Pour exciter optiquement ce semiconducteur, des photons d'énergie égale (excitation résonante) ou supérieure (excitation non-résonante) au gap sont utilisés. L'électron et le trou (respectivement dans la bande de conduction et dans la bande de valence), résultant d'une excitation non-résonante relaxent par émission de phonons optiques et acoustiques jusqu'aux niveaux d'énergie les plus bas (Fig.1.4). La paire électron-trou peut se recombiner alors de façon radiative : c'est la photoluminescence.

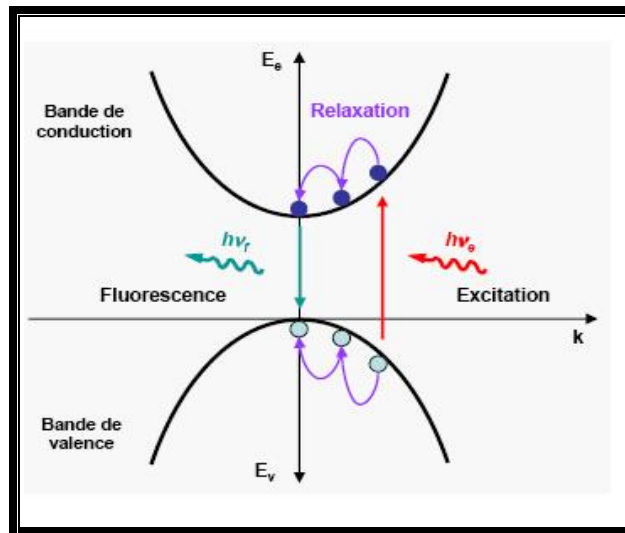
D'après la valeur du gap, la longueur d'onde à laquelle les photons devraient être émis est  $\lambda = 690$  nm. En pratique, les photons sont émis à plus haute longueur d'onde ( $\lambda = 700$  nm), correspondant à plus basse énergie. En fait, l'électron et le trou interagissent par interaction coulombienne pour former un état lié : l'exciton. Le potentiel coulombien est donnée par :

$$V_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{e-h}} \quad (\text{I.6})$$

Où  $\epsilon_r$  est la constante diélectrique du semi-conducteur en question

$r_{e-h}$  est la distance entre le trou et l'électron.

Cette interaction abaisse l'énergie de la paire électron-trou d'une quantité égale à l'énergie de liaison de l'exciton  $E_x$ . Les photons émis ont donc une énergie  $\hbar\omega = E_g + E_x$ , avec  $E_x < 0$ . Par analogie avec l'atome d'hydrogène, formé par l'interaction entre un proton et un électron, on définit le rayon de Bohr de l'exciton  $a_x$ . [15]



**Fig I.4** : Phénomène de photoluminescence dans un semiconducteur massif [14].

## **I.3 Propriétés des nanocristaux du semi-conducteur CdSe**

### **I.3.1 Définition**

Les nanocristaux semiconducteur sont des objets de taille comprise entre 1 et 100 nm et formé de quelques dizaines de milliers d'atomes arrangés selon un ordre cristallin [16]. Ils sont réalisés par synthèse chimique [17] en mélangeant dans une solution les éléments (par exemple des atomes de cadmium et sélénium) qui composent le matériau semiconducteur. A des températures de quelque centaine de degrés, les différents éléments s'assemblent pour démarrer la nucléation et la croissance du matériau.

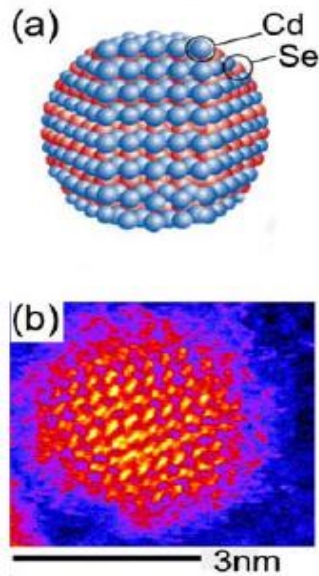
A cette échelle de taille intermédiaire entre l'échelle atomique et macroscopique, les charges électroniques sont confinés à l'intérieur du nanocristal de manière analogue aux particules dans une boîte. Cet effet de confinement quantique entraîne une modification fondamentale de la structure électronique par rapport à celle du matériau massif.

Au lieu d'un continuum d'états tel qu'on observe dans un matériau massif, les niveaux d'énergies sont discrétisés. Leurs positions dépendent de la taille du nanocristal et l'écart entre niveaux augmente à mesure que l'on réduit la dimension du matériau [18].

### **I.3.2 Propriétés structurales**

Les expériences de diffusion de rayons X aux grands angles (WAXS) et les observations à l'échelle de la particule individuelle en microscopie électronique à transmission (MET) montrent que les nanocristaux synthétisés par la méthode de décomposition de précurseurs organométalliques ont un cœur monocristallin, de structure cristalline wurtzite fig (1. 5) [19].

La forme des nanocristaux peut être contrôlée en modifiant les conditions de synthèse (contrôle cinétique, température). Il est alors possible d'obtenir des nanocristaux prolates suivant l'axe de symétrie hexagonal (axe c) [20].



**Fig. I.5 :** (a) Vue schématique d'un nanocristal de CdSe.

(b) Image de microscopie électronique haute résolution d'un nanocristal de CdSe [19].

### **I.3.3 La fluorescence:**

Les nanocristaux fluorescents émettent une certaine lumière en fonction de leur taille. La couleur de leur fluorescence est également fortement liée à la taille des nanocristaux [21].

### **I.3.4 Effet de taille**

Lorsque les matériaux sont amenés à des tailles nanométriques, le nombre d'atomes d'une nanoparticule devient très faible. Ainsi une particule de 3 nm de diamètre contient typiquement quelques centaines d'atomes (la valeur exacte va dépendre de la composition de la nanoparticule). A ces tailles deux grands types d'effets sont susceptibles de se manifester :

Effet de confinement

En physique du solide on considère en général que l'on a en première approximation un cristal infini et en faisant cette hypothèse on est capable de prévoir assez bien les propriétés optiques ou thermiques du matériau. Dans le cas de nanocristaux l'hypothèse n'est plus tenable et les dimensions réelles du cristal doivent être prise en compte ainsi que la composition de la surface. Il s'ensuit que toutes les excitations élémentaires d'un solide (électrons, trous, phonons, plasmons...) sont confinés dans le nanocristal. D'autre part ces mêmes excitations vont plus facilement être sensible à la surface de la particule.

Un certain nombre d'effet de confinement ont déjà été observés, en particulier dans les métaux et dans les semi-conducteurs [22].



### I.3.5 Confinement quantique

Dans toute structure semi-conducteur (massive ou nanométrique), l'absorption d'un ou plusieurs photons est susceptible de créer des paires électrons trous, communément appelées excitons. Dans le cas d'un semi-conducteur massif, la cohésion des excitons<sup>1</sup> est uniquement due à l'interaction coulombienne. L'exciton a donc une énergie inférieure au gap du semi-conducteur massif. L'électron et le trou constituent un système hydrogénoïde dont le rayon de Bohr excitonique est donné par :

$$a_{exc} = \epsilon \frac{m_e}{m^*} a_0 \quad (\text{I. 7})$$

où  $\epsilon$ ,  $m_e$ ,  $a_0$  sont respectivement la constante diélectrique du semi-conducteur massif, la masse de l'électron et le rayon de Bohr de l'atome d'Hydrogène.

La masse réduite  $m^*$  de l'exciton est donnée par:

$$m^* = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \quad (\text{I. 8})$$

Où  $m_e^*$  et  $m_h^*$  sont les masses réduites respectives de l'électron et du trou.

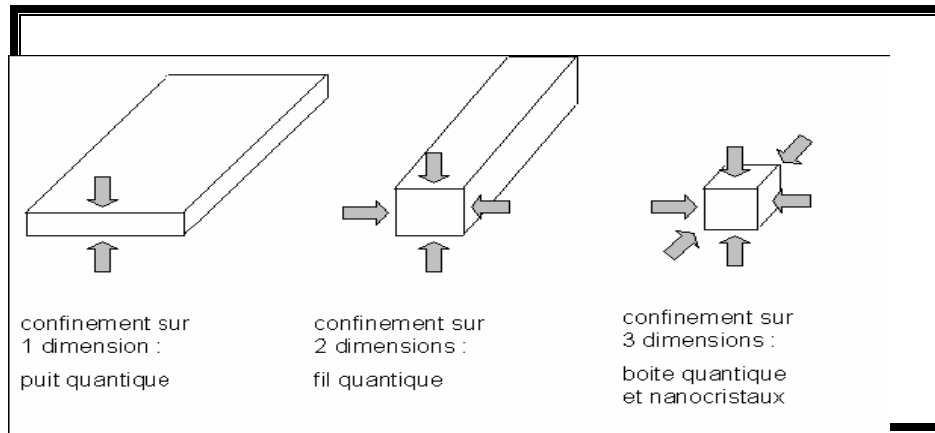
Dans un semi-conducteur de taille nanométrique, le confinement des paires électron-trou est dû aux dimensions réduites du nanocristal. Cet effet se traduit par une énergie de confinement

$$v_c \propto \frac{1}{a^2} \text{ qui s'ajoute au potentiel attractif coulombien } v_{coul} \propto \frac{1}{a}.$$

La fonction d'onde du système excitonique s'étend sur des dimensions qui sont de l'ordre de grandeur du rayon  $a$  du nanocristal fig (I. 6). En fonction des dimensions, on distingue deux régimes de confinement [23]:

- **Le régime de confinement faible** : pour  $a \gg a_{exc}$  : L'effet liant de l'interaction coulombienne domine l'effet du confinement quantique qui peut être traité comme une perturbation.
- **Le régime de confinement fort** : pour  $a \ll a_{exc}$ , où l'effet du confinement quantique est prépondérant. L'interaction coulombienne n'est alors traitée que comme une correction. Le confinement fort se traduit l'apparition de niveaux d'énergie excitoniques discrets situés en bas de la bande de conduction (niveaux électroniques) et au sommet de la

bande de valence (niveaux de trous). Contrairement au cas du matériau massif, l'énergie d'un exciton est alors supérieure au gap. L'énergie des excitons et l'écart entre niveaux excitoniques sont d'autant plus importants que la taille du nanocristal est faible. Les nanocristaux de CdSe ont un rayon allant de  $1\text{ nm}$  à  $5\text{ nm}$  et sont donc dans le régime de confinement fort.

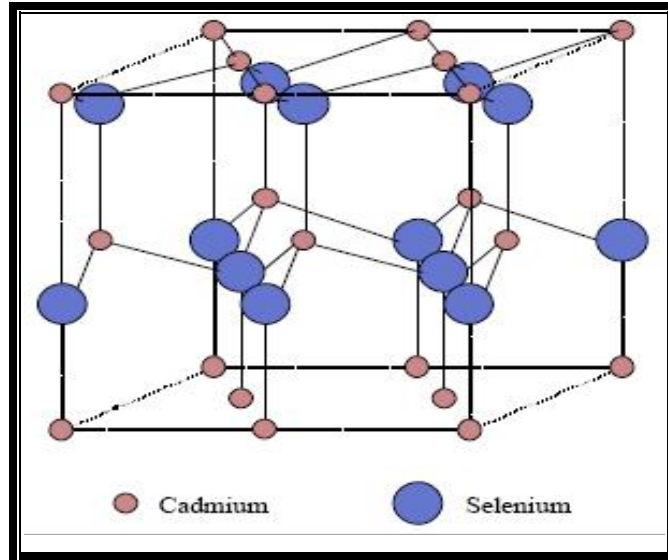


**Figure I.6 :** Les systèmes de confinement [23].

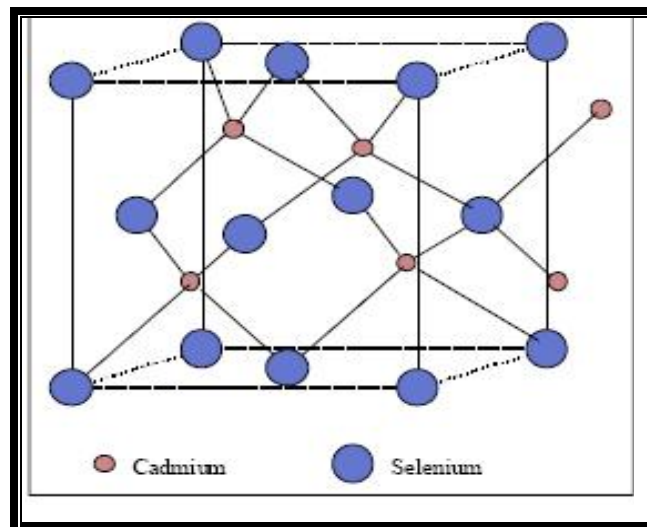
Notons que la discrétisation des niveaux d'énergie n'affecte que les crêtes supérieures et inférieures des bandes de valeurs et de conduction. Aux énergies d'excitation élevées, typiquement à plus d'un  $ev$  au-dessus du gap, l'effet du confinement quantique est faible. Dans chaque bande, la forte densité de niveaux d'énergie peut être assimilée à un continuum. L'effet du confinement diélectrique est alors dominant et l'expérience montre que les nanocristaux se comportent comme des sphères absorbantes. Leur réponse optique peut alors être évaluée en utilisant l'approximation dipolaire de la théorie de Mie[19].

### 1.3.6 Structure électronique

Les quantum dots de séléniure de cadmium ont une structure de zinc-blende ou de wurtzite à la température ambiante, suivant les indications du schéma 5 et du schéma 6, respectivement [14]. La structure des différents points dépend du mécanisme, de la pression, et de la température de croissance appliquée. La tension superficielle produite en raison de la surface élevée au rapport de volume inhérent aux nanoparticules tord la surface du nanoparticle, lui faisant un polyèdre presque sphérique.



(a)



(b)

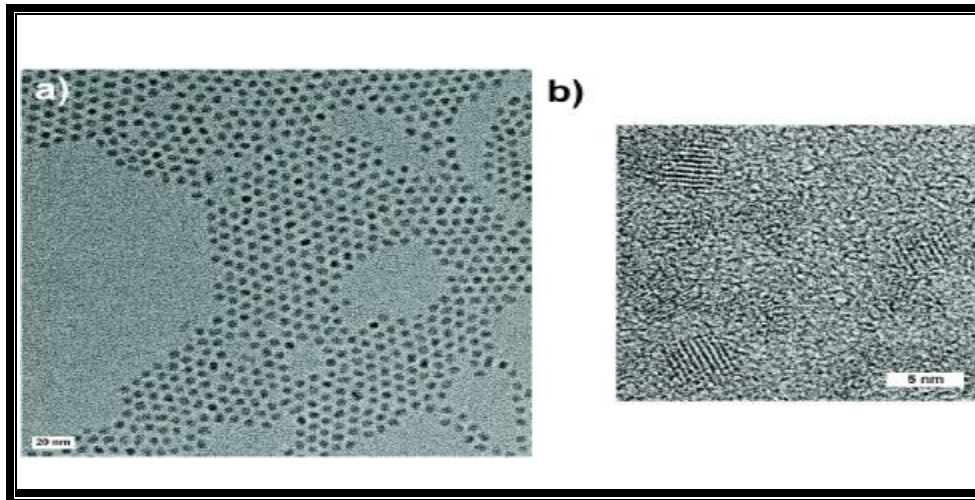
**Fig.I.7** la structure de CdSe [24]

(a) structure de wurtzite

(b) structure de zinc-blende

### I.3.7 Observation par MET

Sur l'image de METHR (microscopie électronique à transmission à haute résolution) présentée sur la figure 1.6, il est possible de distinguer les plans cristallins de chaque nano-objet, ce qui montre que le coeur de CdSe est bien monocristallin. Les nanocristaux se trouvent principalement sous la forme wurtzite, avec un paramètre de maille proche de celui du matériau massif [25]. La forme des nanocristaux est sphérique, légèrement allongés suivant l'axe de symétrie hexagonale de leur structure cristalline. Sur ces images de METHR, on mesure une ellipticité d'environ 1,1 ce qui constitue une valeur standard pour ce type de particules. L'ellipticité dépendant des conditions de synthèse, il est possible de l'accroître jusqu'à obtenir ce que l'on appelle des "nanorods", dont le rapport d'aspect peut être supérieur à 3 [26].



**Fig. 1.8– a)** Image de nanocristaux CdSe de rayon moyen 2, 4 nm déposés sur un substrat de carbone amorphe, par microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM).

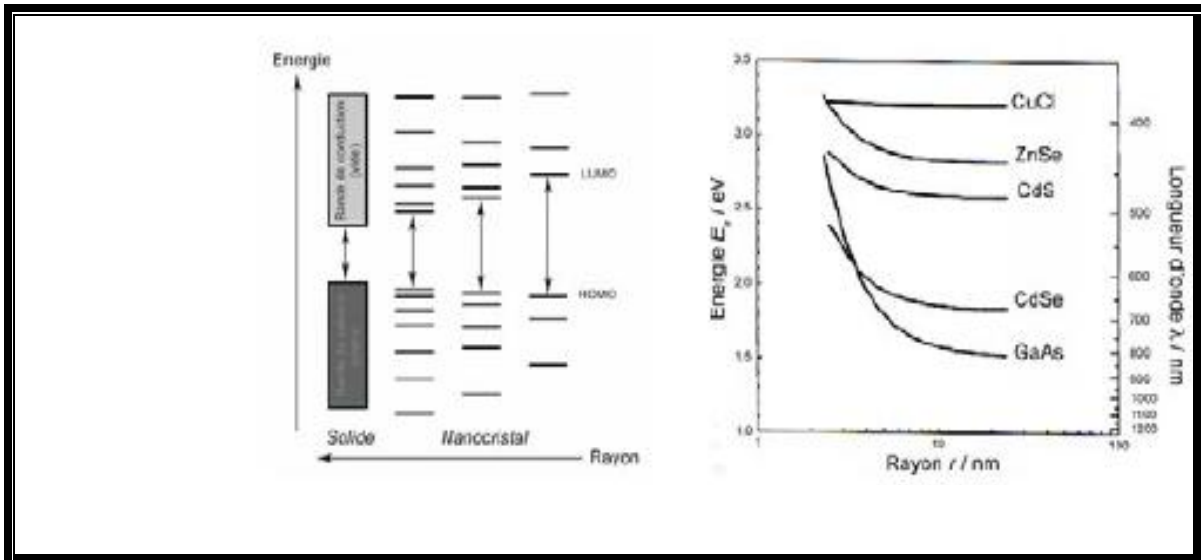
**b)** Agrandissement de quelques nanocristaux [27]

### I.3.8 Propriétés physiques

La caractérisation principale des nanocristaux semi-conducteurs est que leurs propriétés physiques dépendent de leur taille. Par exemple, la température de fusion est inversement proportionnelle au rayon est donc proportionnelle au rapport de surface/volume car le nombre de coordination est diminué à la surface, ce qui réduit l'énergie moyenne de liaison et par conséquent la température de fusion [28]. La propriété des nanocristaux qui a suscité le plus vif intérêt de chercheurs est la possibilité de changer la largeur de bande interdite  $E_g$ , c'est-à-dire la différence d'énergie entre la bande de valence (VB) remplie

d'électrons et la bande de conduction (CB) qui est vide; par changement de taille des cristallites .

Dans un semi-conducteur massif, on peut exciter un électron  $e^-$  de bande de valence (VB) par absorption d'un photon d'énergie approprié ( $h\nu \geq E_g$ ) en créant un trou  $h^+$  dans VB. Ressentant la présence de charge de l'autre, l'électron et le trou ne peuvent pas bouger indépendamment en raison de l'interaction coulombienne. Ils forment ainsi un exciton c'est-à-dire une paire électron-trou, (qui est appelé premier état excité en terminologie moléculaire). Cette paire  $e^-h^+$  possède une énergie légèrement inférieure à celle de la CB. En même temps sa fonction d'onde est une étendue sur une région large, son rayon est très large car les masses effectives des porteurs de charge sont petites et la constante diélectrique est grande. La diminution de la taille de la particule à quelques nanomètres conduit à la situation atypique de l'exciton qui est plus grand que les dimensions du cristal. Pour rentrer dans le nanocristal, les porteurs doivent accepter une énergie cinétique plus élevée, ce qui conduit à une augmentation du gap et à un confinement des niveaux énergétiques en valeurs discrètes (fig.I.9) (confinement quantique). En raison de cette diminution de la taille, la structure énergétique passe d'une structure de bande à une structure à niveaux discrets [29; 30;27].

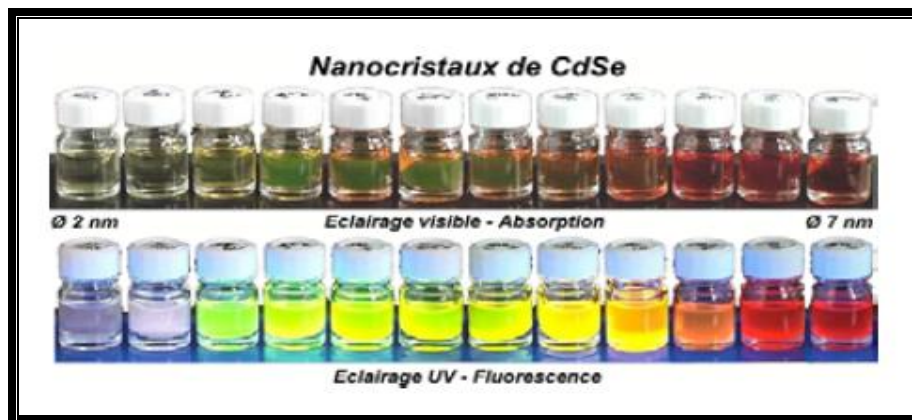


**Fig I-9** Effet de taille dans les nanocristaux de semi-conducteurs fluorescents :a) Evolution schématique de la structure électronique entre le solide massif et des nanocristaux de tailles décroissantes (le remplissage des niveaux électroniques et des bandes d'énergie n'est pas indiqué); b) Variation théorique du gap calculé pour des nanocristaux de différents semi-conducteurs [31].

### I.3.9 Propriétés optiques

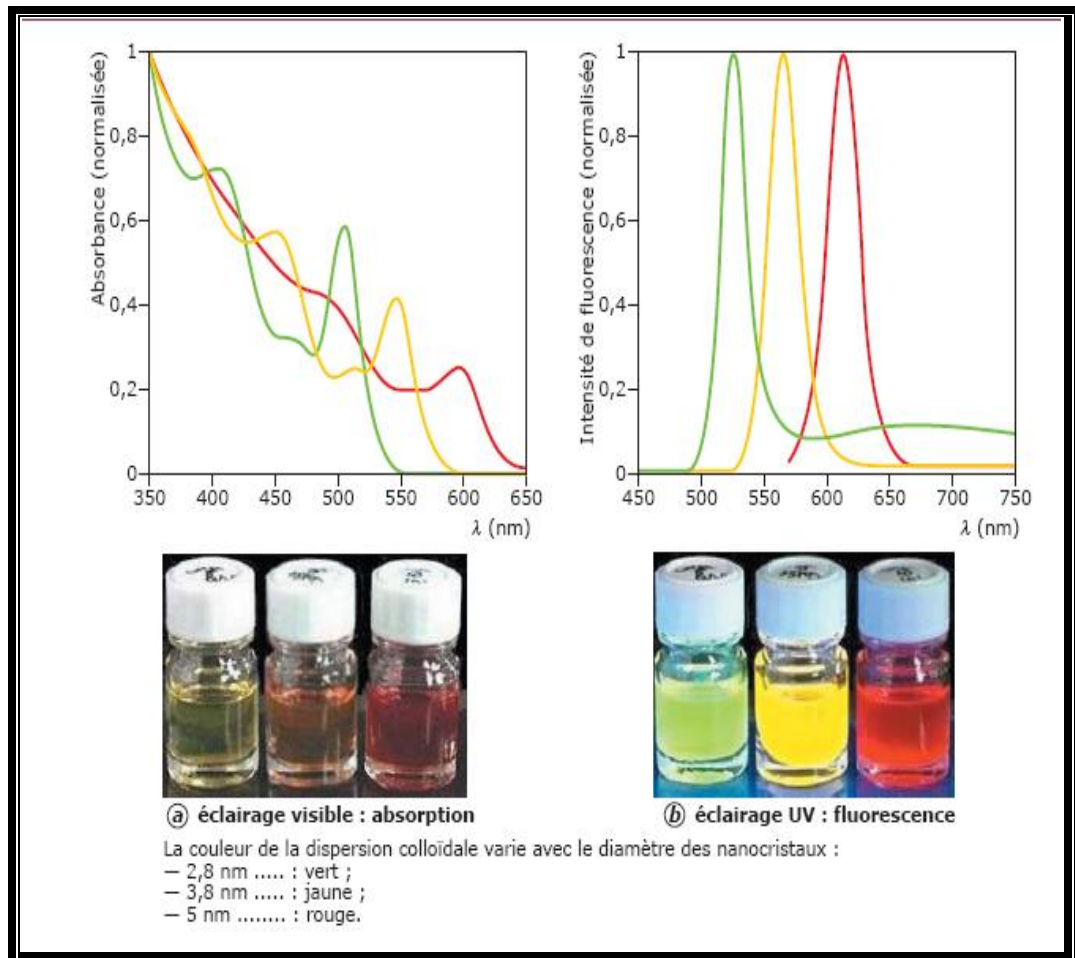
Il a déjà été constaté que l'absorption d'un photon par le nanocrystal a lieu si son énergie est supérieure au gap. En raison du confinement quantique, une diminution de la taille entraîne un déplacement hypsochromique (c'est à dire vers des énergies plus élevées) du seuil d'absorption [14] [32]. De plus, on observe l'apparition d'un maximum bien défini près du seuil qui correspond au pic excitonique (la transition optique du premier état excitonique). La position de ce pic dépend du gap et donc de la taille des nanocristaux, sa forme et sa largeur sont influencées par la distribution de taille.

C'est pourquoi des échantillons polydisperses ne présente généralement qu'un épaulement dans leur spectre à la position de la transition excitonique. Des bandes d'absorption moins définies aux énergies plus élevées (longueurs d'ondes plus petites) correspondent à des états excités de plus haute énergie, leur résolution dépend également de la polydispersité de l'échantillon [33].



**Fig I.10** : Dépendance des propriétés optiques (absorption en haut et fluorescence en bas) en fonction de la taille des nanocristaux pour des nanocristaux de semi-conducteur CdSe (la taille entre 2 et 7 nm)[33]

Après l'absorption d'un photon par le nanocrystal, c'est-à-dire après la formation d'un exciton, le système peut retourner à son état fondamental via recombinaison radiative d'électron et trou. Le spectre de photoluminescence correspondant présente une raie fine et symétrique qui se décale selon la taille des nanocristaux. En théorie cette fluorescence correspond à l'émission d'un photon d'énergie égal au gap  $E_g$  (fig. I.11).

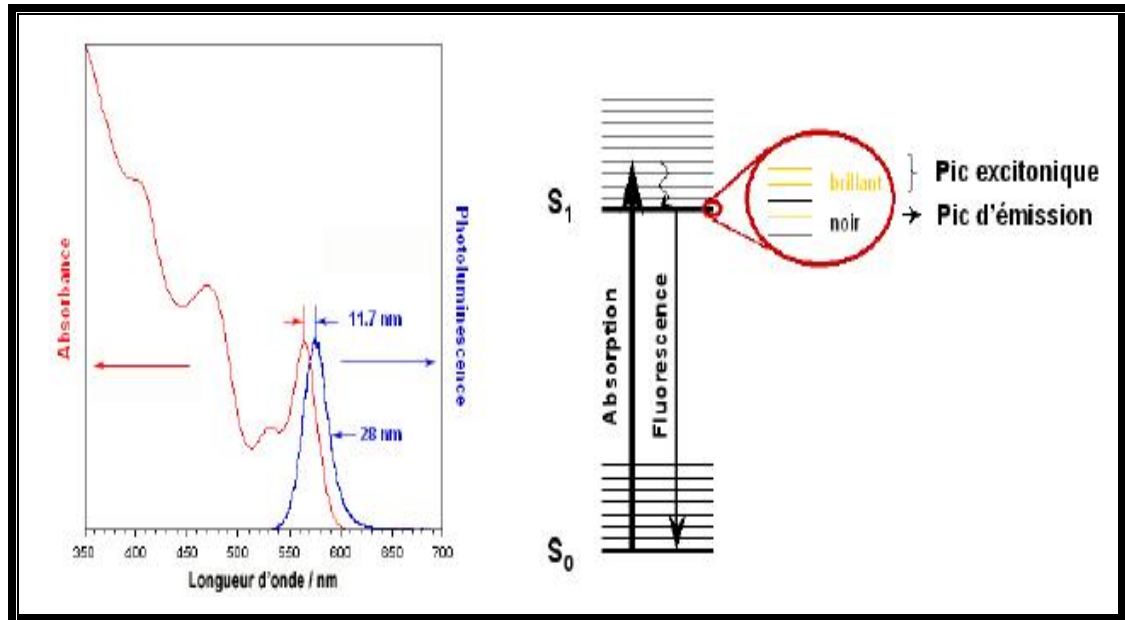


**Fig I.11** Absorption et fluorescence à température ambiante de dispersions colloïdales des nanocristaux de CdSe [30]

Dans la réalité, la raie de la photoluminescence se trouve déplacer de quelque nanomètres vers les grandes longueurs d'ondes. Ce «décalage de STOKES » a son origine dans la structure particulière des niveaux énergétiques [34] [35]. En bref, il y a plusieurs états excités très proches dont certains sont «noirs». Parmi les états« brillants » ou« radiatifs», la position des deux niveaux le plus en énergie détermine la position du pic excitonique.

En revanche, seul la recombinaison à partir de l'état brillant de plus basse énergie conduit à la photoluminescence (fig.I.12). Le décalage STOKES correspond donc à la différence d'énergie de ces états, qui est inversement proportionnelle à la taille des nanoparticules.

la photoluminescence correspond à l'émission d'un photon d'énergie égale au gap  $E_g$ , l'excès d'énergie du photon exciteur étant dissipé sous forme de phonons.[17]



**Fig I.12. a)** Spectres d'absorption UV-visible et d'émission pour un échantillon de nanocristaux de CdSe de 3,3 nm.

**b)** Représentation schématique des niveaux énergétiques des nanocristaux [17].

#### I.4 Détermination de la taille

Etant donnée que la taille des nanocristaux et sa distribution influencent fortement leurs propriétés, ce paramètre doit être déterminé pour chaque échantillon synthétisé. Grâce aux nombreux modèles publiés, il existe des relations empiriques pour estimer la taille des nanocristaux directement à partir de la position du pic excitonique dans le spectre de l'absorption UV-Visible [36]. Ces relations ont été établies sur la base de résultats obtenus par microscopie électronique à transmission (MET) en comparaison avec les spectres de d'absorption correspondantes. Bien que ces relations empiriques permettent une première estimation de la taille, la microscopie reste la méthode standard pour la caractérisation de la taille, la dispersion des tailles, et surtout pour déterminer la forme, ainsi que la structure cristalline des nanocristaux individuelles, si la microscopie permet de travailler à haute résolution (MET-HR).

Une autre méthode qui donne accès à la structure cristalline de l'ensemble des nanocristaux d'un échantillon est la diffraction aux rayons X des poudres [37].



En utilisant la formule de SCHERRER, on peut estimer la taille des cristallites à partir de la largeur des pics du spectre de la diffraction X [38,39]

$$R = \frac{0,9I}{B \cos q_B} \quad (\text{I. 9})$$

Où  $I$  est la longueur d'onde du faisceau diffracté.

$q_B$  La position du pic de diffraction correspondant aux cristallites.

$B$  est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction.

De cette relation on remarque que la largeur des pics de diffraction augmente avec la diminution de la taille de cristallites.

Où bien on peut calculé la taille des nanocristallites à partir du spectre d'absorption optique en utilisant la formule relative à la masse effective [39]

$$E(R) = E_{gap} + \frac{\hbar^2 p^2}{2mR^2} - \frac{1.786e^2}{eR} \quad (\text{I.10})$$

Où  $E(R)$  est l'énergie de la première transition éxitonique,  $m$  est la masse réduite de la paire électron-trou,  $e$  est la constante diélectrique du semi-conducteur massif,  $R$  le rayon de la cristallite supposé sphérique et  $E_g$  est l'énergie de la bande interdite du cristal massif.

Théoriquement la taille du nanocristal est liée au nombre d'atomes que contient l'amas atomique. Ainsi, le modèle multibande de la masse effective estime que le rayon  $a$  est lié au nombre d'atomes  $N$  par la relation [39] :

$$R = \left( \frac{3N}{16p} \right)^{1/3} a \quad (\text{I.11})$$

Dans le modèle des liaisons fortes, cette relation devient [40] :

$$R = \left( \frac{3N_{at}}{4p} \right)^{1/3} a \quad (\text{I.12})$$

D'autre part l'estimation de la taille des nanocristaux peut se faire à partir des spectres de diffusion de Raman en utilisant la formule :

$$w(\text{cm}^{-1}) = S_{n,1} \frac{V}{2a(\text{cm})} \quad (\text{I.13})$$

Où  $s$  : est le facteur dépendant de la vitesse de son.

$V$  : la vitesse de son dans le matériau.  $a$  : le diamètre des cristallites.

$w$  : est la position de pic caractéristique des nanocristaux qui apparaît dans le régime des basses fréquence.

### **I.5 Applications des nanocristaux**

L'application des nanocristaux semi-conducteurs II-VI la plus développée à l'heure actuelle est celle du marquage fluorescent d'objets biologiques [41].

Les nanocristaux peuvent ainsi remplacer les fluorophores organiques (phycoérythrine, cyanine, Alexafluor,.....) notamment grâce à leur stabilité augmentée jusqu'à plusieurs jours [42], et à leur couleur d'émission pure permettant l'utilisation simultanée de plusieurs types de nanocristaux de taille différentes pour visualiser par exemple plusieurs parties d'une cellule [43].

Suivant les biomolécules auxquelles ils sont conjugués, les nanocristaux se fixent sur les membranes cellulaires et on cible des composants du cytoplasme ou du noyau à l'intérieur de la cellule. Les nanocristaux peuvent être utilisés pour l'imagerie in-vitro [44, 45,46, 47] où in-vivo [48] de métaux lourds.

Pour l'instant les études ne montrent aucune toxicité lorsque l'enrobage du nanocristal est suffisamment robuste pour éviter la libération d'ion  $\text{Cd}^{+2}$  [49].

Il existe dans la littérature de nombreuses autres applications proposées pour les nanocristaux fluorescents, on citera entre autres :

- les diodes électroluminescentes qui profitent notamment de la pureté de la couleur des nanocristaux
- les diodes barres dans les quelles on utilise un mélange de nanocristaux de couleurs différentes en quantité contrôlée dans des billes de polystyrènes [50,51]
- les nanocristaux comme des matériaux actifs pour l'optique tels que des interrupteurs optiques, -les matériaux amplificateurs des lasers [52, 53], comme source de photon unique pour la cryptographie quantique en incorporant un nanocristal dans une microstructure optique [54] ou encore comme matériaux actifs pour des capteurs, en utilisant la variation de la fluorescence en présence d'autre composantes (gaz, soluté ...) [55]

### **I.6 Méthodes d'élaborations**

Il existe plusieurs méthodes pour obtenir les nanoparticules de CdSe. La synthèse des nanocristaux de CdSe a été faite par des techniques chimiques standards à l'air libre. Un mélange de CdO (1,8 mmole, 0,2311 g), acide oléique (OA, 6,0 mmole) et diphényléther (8 ml) a été chauffé jusqu'à 180°C pendant 2 heures. Ensuite, une solution de 3,2 g de sélénium-

TOP, qui contient 0,32 g, 4,0 mmole de sélénium, a été injectée très rapidement dans cette solution chaude.

La synthèse a été effectuée sous flux de N<sub>2</sub>OA un temps de réaction donné (1 h), un aliquote a été sorti du flacon de réaction par une petite seringue et a été rapidement transféré dans une ½ mole avec du chloroforme. Le refroidissement rapide de l'aliquote chaud par le chloroforme froid a stoppé la croissance des nanocristaux.

Les nanocristaux de CdSe obtenus par cette technique ont une forme sphérique et constituent l'échantillon A. De plus, il a été trouvé que des nanocristaux de CdSe ayant une forme de tétrapode pouvaient être obtenus en suivant la même procédure que celle décrite précédemment en ajoutant 0,2 mmole en plus de MnC<sub>12</sub>, FeC<sub>12</sub> et HCl (solution aqueuse de 37%), respectivement, au mélange de CdO, OA et diphényléther avant de chauffer[56]

## **CONCLUSION :**

Dans ce chapitre on s'est intéressé particulièrement à l'importance du semi-conducteur CdSe et aux propriétés physique, optique et électronique du semi-conducteur massif CdSe et des nanocristallites de CdSe .

Ainsi à partir de cette recherche bibliographique, il a été retenu que quand la taille des cristallites de ce semi-conducteur diminue jusqu'à atteindre l'ordre nanométrique l'ensemble des propriétés physico-chimiques de ce semi-conducteur changent considérablement par rapport à celles de l'état massif.

Les limites des propriétés sont poussées à l'extrême, ce qui a permis diverses nouvelles applications.

# **CHAPITRE II**

# **ELABORATION**

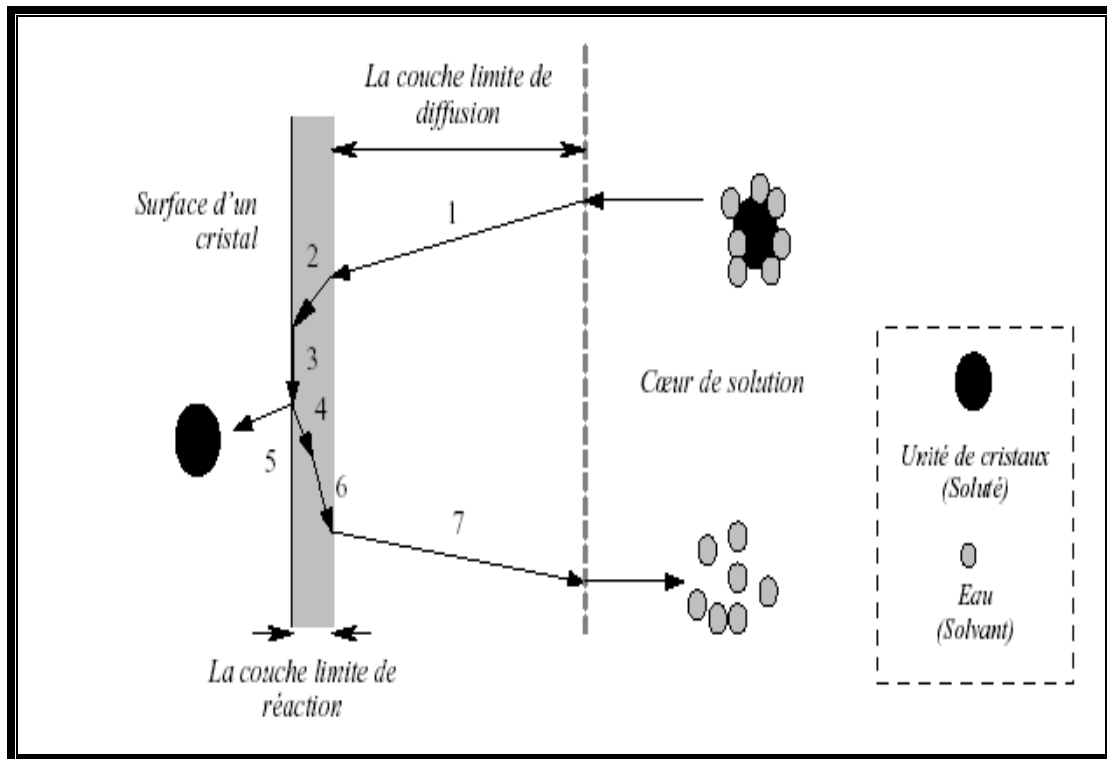
## II.1 Techniques de croissance

La nécessité d'élaborer des matériaux nouveaux pour répondre au besoin de l'évolution des sciences et des nouvelles technologies a stimulé le développement de diverses techniques de fabrication des matériaux. Ces dernières reposent sur des principes très variés. Elles peuvent être à caractère physique, chimique ou mécanique et les mécanismes de synthèse et de croissance varient d'une catégorie à l'autre.

## II.2. Croissance à partir d'une solution aqueuse

L'agglomération d'un certain nombre de molécules de la substance à faire croître donne naissance un germe. Lorsque la taille du germe dépasse la taille critique, il se met à croître. La croissance est la seconde étape de la cristallisation. Plusieurs théories classiques permettent de décrire la croissance d'un cristal à partir d'une solution aqueuse [57] [58] [59].

Au cours de la croissance d'un cristal à partir d'une solution aqueuse, il existe une couche limite d'adsorption à la surface du cristal, appelée la couche limite de réaction ou la couche limite de la diffusion (Fig. I.1) [60].



**Fig II.1.** Etapes de la croissance d'une substance en solution aqueuse [60].

- (1) La diffusion des unités (les espèces) constitutives des cristaux dans la couche limite entourant le cristal. Les unités de cristaux sont entourées d'une couche d'hydratation.
- (2) L'adsorption des unités accompagnées de leur couche d'hydratation à la surface du cristal.

- (3) La diffusion des unités de cristaux à la surface du cristal, à la recherche d'un site favorable (Position avec l'énergie minimale).
- (4) La déshydratation des unités de cristaux.
- (5) L'insertion des unités à la surface du cristal.
- (6) La désorption de la couche d'hydratation vers la couche limite de diffusion.
- (7) La diffusion de la couche d'hydratation vers le coeur de la solution.

Pratiquement, il est difficile d'étudier la cinétique de croissance selon les sept étapes de la figure II-1. Dans la littérature, la théorie de la croissance réduite à deux étapes (la théorie de diffusion-réaction) est largement utilisée pour analyser la croissance d'un produit inorganique en solution aqueuse. Dans ce cas, la croissance se résume à la combinaison d'une étape de diffusion et d'une étape de réaction :

- L'étape de diffusion : la diffusion des ions ou des molécules de soluté dans la couche limite de diffusion vers la couche limite de réaction.

- L'étape de réaction : l'incorporation des molécules de soluté dans un cristal.

### **II.2.1 Croissance par évaporation du solvant**

Elle représente l'une des plus anciennes techniques utilisées pour la croissance de monocristaux. Elle est utilisée, si le coefficient de solubilité en fonction de la température est relativement petit.

### **II.2.1 Croissance par addition du soluté**

Dans le cas de cette méthode, le soluté est additionné à la solution quand il y'a diminution de la concentration. Les exigences marquées de la croissance par évaporation du solvant sur le coefficient de solubilité en fonction de la température et de la solubilité totale sont assez réduites.

### **II.2.3 Croissance par abaissement de température**

La solubilité de la majorité des solutés (dans plusieurs solvants) est en fonction de la température. Le coefficient de solubilité est déterminé par les propriétés thermodynamiques du système et peut être positif ou négatif. Par conséquent, si la température d'une solution saturée est changée dans une direction appropriée, cette dernière devient sursaturée et le cristal germe peut croître. Cette propriété a permis à cette méthode d'être la plus utilisée quand la croissance cristalline s'effectue à haute température où le contrôle de l'évaporation du solvant d'un côté ou de l'addition de soluté d'un autre sont difficiles à contrôler.

Etant facile à mettre en oeuvre, cette méthode n'exige qu'un thermostat de contrôle de la température [61] pour la quelle plusieurs modèles sont proposés. Ces mêmes modèles ne diffèrent que par la manière dont le cristal germe est maintenu et où l'homogénéisation de la

solution est assurée par agitation, et ainsi empêchant les différences de concentration sur les faces du cristal en croissance causées par le flux de la solution le moins concentré vers le haut concentré. Les cristaux croissant facilement sont ceux pour qui les nucléus se forment avec une sursaturation considérable, et par conséquent l'obtention de cristaux de bonne qualité cristalline s'étend sur un large intervalle de sursaturation [62].

Cette méthode est adoptée pour la croissance des cristaux du potassium dihydrogenophosphate  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  qui fait l'objet d'étude de ce travail. Car le  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  est soluble dans l'eau et vu la qualité des cristaux obtenus auparavant par d'autres chercheurs.

#### **II.2.4 Les étapes de la croissance à partir d'une solution aqueuse**

On commence par fabriquer un petit monocristal aussi parfait que possible, qui sera ensuite suspendu dans une solution sursaturée pour croître lentement.

##### **II.2.4.1 Préparation d'une solution sursaturée**

IL faut vérifier la solubilité du produit à cristalliser . Dissoudre dans un récipient de y litres d'eau chaude cette quantité (donc x gr. dans y litres à une température T donnée). Mélangez soigneusement jusqu'à dissolution complète (cela peut prendre quelques minutes). Couvrir le récipient pour éviter que de la poussière n'y pénètre. Laisser refroidir à température ambiante et puis filtrer [63].

##### **II.2.4.2 Préparation du germe**

On Place une petite quantité de la solution sursaturée dans un verre à montre ou dans une boîte de Pétri, et on laisse évaporer lentement (de préférence pendant une nuit). Lorsque la solution s'est en partie évaporée, de petits cristaux se forment sur le fond. On choisit le plus gros et le mieux formé (au besoin une loupe est nécessaire) comme germe. Il est isolé de la solution et conservé dans un lieu non humide.

##### **II.2.4.3 Introduction du germe dans la solution**

Il existe deux méthodes pour attacher le cristal-germe à un fil :

- nouer l'extrémité du fil autour du cristal, ou
- coller l'extrémité du fil au cristal à l'aide de super glu (faire attention à la contamination).

Lorsque le cristal est bien fixé, on attache l'autre extrémité du fil à une baguette ou à une paille. Le cristal est suspendu au milieu de la solution (il ne doit toucher ni le fond ni les parois du récipient). On peut aussi fixer le fil au centre d'un morceau de carton, qui servira de couvercle au récipient. (FigureII.2).



**Fig.II.2** Image de la croissance statique.

#### **II.2.4.4 Croissance du cristal**

A condition que la solution soit suffisamment sursaturée, le germe cristallin croîtra lentement. Il est important de contrôler la température donc d'entreposer le récipient dans un lieu où la température varie aussi peu que possible et le couvrir de façon à le protéger de la poussière. Si la température monte de façon trop brutale, le cristal peut commencer à se redissoudre. Dans ce cas on le retire de la solution et on le replace quand la température atteint à nouveau sa valeur désirée. Pour éviter les fluctuations de température on peut placer le récipient dans une boîte isotherme.

#### **II.2.4.5 Observation de la croissance du cristal**

- Quand s'arrête la croissance cristalline ?

Un cristal ne peut croître que lorsque la solution est sursaturée. Quand celle-ci devient saturée, plus aucune matière ne se déposera sur le cristal (en fait, la cristallisation se poursuit, mais à l'équilibre, une quantité équivalente de matière quittera la surface).

- Pourquoi le cristal diminue-t-il ou disparaît-il ?

Lorsque la solution environnante est non saturée, le cristal commence à se redissoudre. Ceci peut se produire lorsque la température s'élève (même de quelques degrés).

- Comment redémarre la croissance cristalline ?



Retirez le cristal et sursaturez à nouveau la solution. Réchauffez-la quelque peu jusqu'à diminution de son volume (vous pouvez aussi la laisser évaporer lentement). Laissez-la refroidir jusqu'à la température de départ. Vous pouvez aussi réchauffer la solution et ajouter un peu d'eau. Laissez ensuite refroidir.

- Il se forme d'autres cristaux...

Retirez le cristal et réchauffez la solution jusqu'à ce qu'ils se dissolvent. Laissez refroidir jusqu'à la température de départ. Éliminez les cristaux qui se seraient éventuellement attachés au fil.

### **II.3. Mécanisme de l'obtention des cristaux extra gros**

Pour faire croître de plus gros cristaux, il faut régulièrement sursaturer la solution (par exemple chaque jour). Pour ce faire, nous procédons comme indiqué ci-dessus, sans oublier d'écarter le cristal. C'est aussi une bonne idée de nettoyer la surface du cristal en croissance chaque fois qu'on le replonge dans la solution - le sécher prudemment (par exemple avec du papier de ménage - le toucher le moins possible avec les doigts - éliminer les impuretés et les irrégularités présentes à la surface) [63].

### **II.4. Croissance du $\text{KH}_2\text{PO}_4$**

#### **II.4.1. Généralité sur le $\text{KH}_2\text{PO}_4$**

Le dihydrogénophosphate de potassium ou phosphate diacide de potassium, dont la formule est  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  en abrégé KDP, est le prototype de la famille des matériaux ferroélectriques à ponts d'hydrogène. Par ferroélectricité on entend la propriété que possèdent certains cristaux de présenter, à une température déterminée, une polarisation électrique spontanée qui peut être inversée ou réorientée par l'application d'un champ électrique extérieur. L'état à une température plus élevée que la température de transition est appelé para électrique. Pour cette propriété le KDP est très utilisé dans la physique du laser.

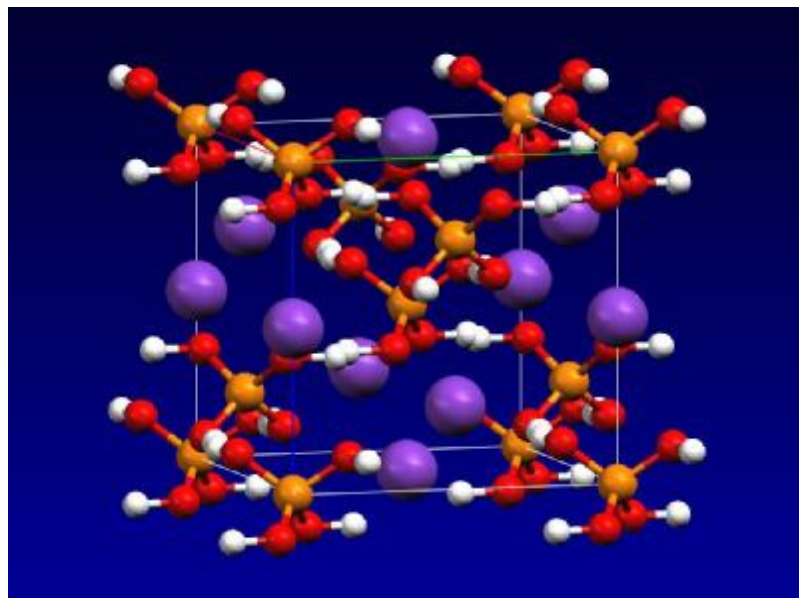
A la température ordinaire le KDP est para électrique. et ses cristaux appartiennent au système tétragonal et à 1.23°K le KDP présente une transition vers le système orthorhombique et devient ferroélectrique. Le KDP se comporte comme paraélectrique ou ferroélectrique [64].

Dans la nature le KDP se rencontre sous la forme d'archerite, un minéral blanc beige, que l'on trouve notamment dans les stalactites. Une partie des ions potassium (environ un quart) est remplacée par des ions ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ). Du point de vue industriel le KDP est utilisé dans la nourriture (sous forme de poudre dans les desserts) comme tampon, émulsifiant et pour intensifier l'effet des anti-oxydants. Il est répertorié sous le code E340.

Le KDP cristallise dans le système tétragonal sous le groupe d'espace  $I\bar{4}2d$  [65] avec une maille de paramètres a et b égaux valant 7,497 Å et de paramètre c valant 7,471 Å. Aux sommets et au milieu de maille unité tétragonale se trouvent les groupements phosphate. Entre ceux-ci se trouvent encore quatre groupements phosphate supplémentaires avec chaque fois les atomes de phosphore situés dans les faces latérales de la maille unité.

Dans chaque groupement phosphate un atome de phosphore est entouré tétraédriquement par quatre atomes d'oxygène. Les groupements phosphate sont liés par un réseau de ponts d'hydrogène. Les ions de potassium se trouvent au milieu des faces supérieure et inférieure, dans les quatre faces latérales et au milieu des arêtes c.

Dans la figure II.3 les atomes P sont en orange, O en rouge, K en pourpre et H en blanc, l'axe vertical est l'axe c. Pour chaque groupe phosphate quatre atomes d'hydrogène sont représentés. Entre deux atomes d'oxygène qui sont liés l'un à l'autre via un pont d'hydrogène, on remarque aussi deux atomes d'hydrogène qui sont trop proches l'un de l'autre. En réalité, il n'y a qu'un seul atome d'hydrogène entre deux atomes d'oxygène. Suivant que l'atome d'hydrogène se trouve d'une manière désordonnée ou ordonnée entre deux atomes d'oxygène.



**Fig.II.3** Schéma d'une maille cristalline de KDP.

## II.4.2. Propriétés optiques du $\text{KH}_2\text{PO}_4$

La matrice cristalline du KDP utilisée comme support des nanocristaux du semi-conducteur étudié CdSe, est un composé non organique soluble dans l'eau et transparent dans le domaine UV-Visible.

Le KDP est un matériau diélectrique [66] et il est l'un des matériaux inorganiques non linéaires [67]. Il est mieux connu pour ces propriétés optiques non linéaires et électro-optiques. En raison de ces propriétés optiques, il a été utilisé dans de divers systèmes lasers pour la génération d'harmoniques, la commutation optoélectronique, la fabrication des guides d'onde [66,67] et aussi comme cristal doubleur ou tripleur de fréquence [68,69].

Le tableau suivant présente quelques propriétés optiques et électriques du KDP [70].

Formule chimique	$\text{KH}_2\text{PO}_4$
classe de symétrie	tétragonal
Groupe d'espace	$I\bar{4}2d$
Paramètres de la maille ( $\text{Å}^\circ$ )	a=7.4529, c=6.9751
Densité $\text{g/cm}^3$	2.332
Clivage	non
Gamme de transmission, ( $\mu\text{m}$ )	0.18-1.5
Indice de réfraction (1064 nm)	$n_o=1.4944$ $n_e=1.46035$
Coefficient d'absorption (1064), $\text{cm}^{-1}$	0.03
Température de curie, K	122
Température de fusion, K	523-525
Coefficient électro-optique (statique) $r_{63}$ , pm/v	10.5
Seuil de dommages (à 1064), $\text{Gw/cm}^2$	14.4 (15ns)
Susceptibilité NOL $d_{36}$ $10^{-12}\text{m/v}$ (6943 nm)	0.70
Résistivité ( $10^6$ ohm-cm)	10-20

TabII.1 quelque propriété électronique et optique de KDP [70].

## II.5. Elaboration des monocristaux du KDP purs et dopés

### II.5.1 Principe de la méthode de croissance en solution aqueuse

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

Le principe de cette méthode est simple et il consiste à faire dissoudre le matériau à cristalliser dans l'eau bidistillée contenue dans un récipient. La taille du cristal désiré détermine la concentration et la température de la solution de départ.

### **II.5.2 -Croissance en solution aqueuse par abaissement de la température**

Le solvant, contenu dans un récipient plongé dans un bain thermostaté, est porté à une température donnée (50 à 60 °C). Une quantité suffisante de la matière à cristalliser (soluté) est ajoutée au solvant jusqu'à atteindre l'état de saturation. A ce stade un germe obtenu préalablement est introduit dans la solution.

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

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

Une fois que le cristal a atteint la taille désirée environ de 5-6 cm, ce dernier est retiré de la solution et est maintenu à une température proche de celle de la chambre pour éviter tout choc thermique.

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

### **II.5.3. Description de l'Appareil de croissance utilisé**

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

#### **La partie thermique comporte :**

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

- Un moyen de chauffage représenté par une résistance électrique plongée dans le bain. Cette dernière est commandée par un circuit électrique pour permettre une variation et une régulation de la température du bain. A cette résistance est associée une pompe d'agitation assurant la circulation continue de l'eau et par conséquent l'homogénéisation de sa

température. A l'intérieur d'un canal plongé dans le bain, peut circuler de l'eau froide permettant l'abaissement rapide de la température du bain en cas de nécessité.

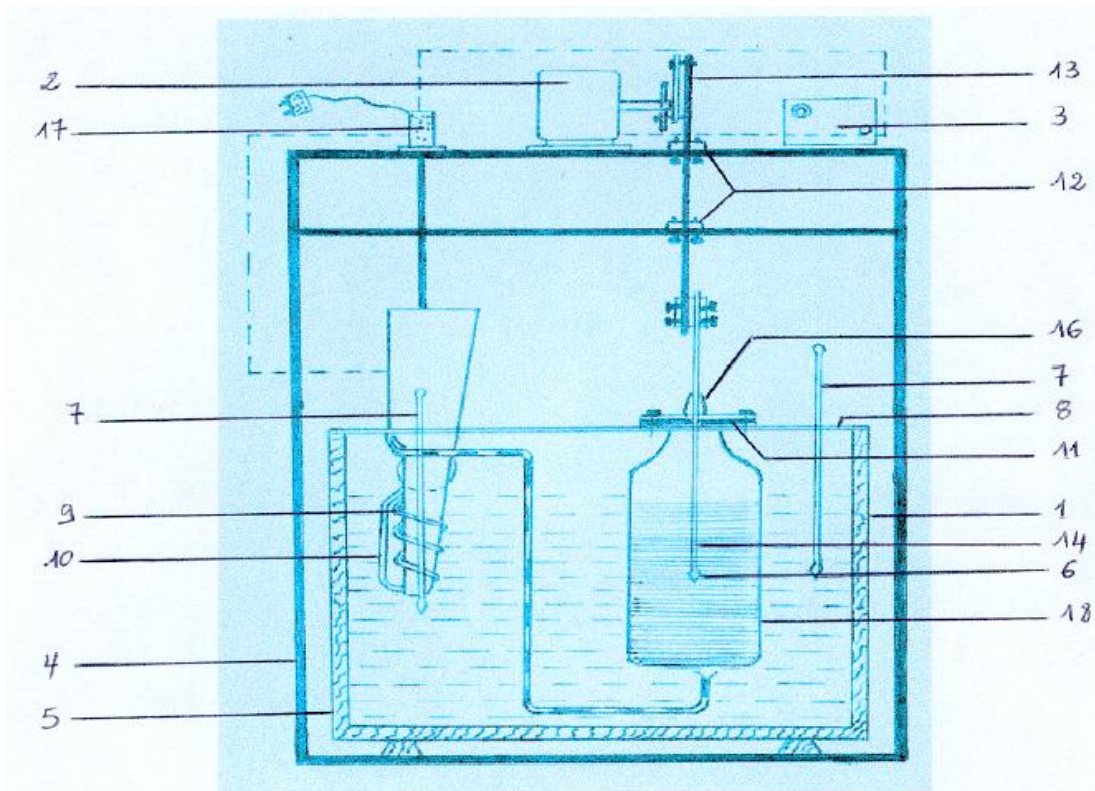
- Un cristalliseur de forme cylindrique en verre d'un volume d'un litre et contenant la solution saturée de croissance est plongé dans le bain thermostaté.
- Des thermomètres témoins (précision 1 / 10 °C) plongés dans le bain en différents points pour contrôler en permanence sa température.

**La partie mécanique comporte :**

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

Ce système est nécessaire en cas d'évaporation excessive de l'eau du bain.





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

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

#### **II.5.4. Obtention des monocristaux du KDP purs et dopés par les cristallites de CdSe**

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

##### **§ Préparation des cristaux germes**

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

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

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

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

##### **§ Préparation des solutions saturées**

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

##### **§ Croissance des cristaux**

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

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

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

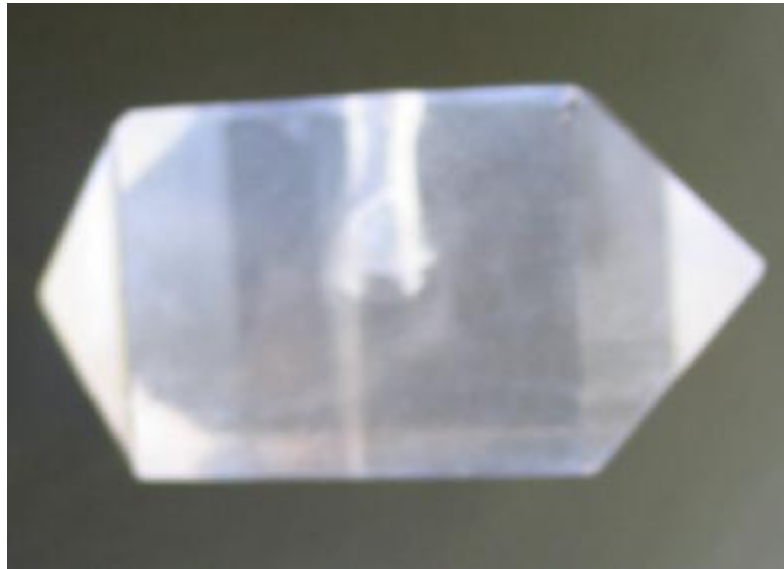
Une fois les faces du cristal croissant sont obtenues et la taille du cristal souhaitée est atteinte ( Fig. II. 6 ), le cristal est retiré de la solution et est délicatement essuyé avec du papier filtre, pour éviter toute cristallisation superficielle sur les faces du cristal mouillé.

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

Pendant la croissance, les faces du KDP adsorbent les cristallites du semi-conducteur de dopage et ainsi on obtient des monocristaux de KDP dopés.

Seules les cristallites de très faible taille sont adsorbées alors que les plus grands restent dans la solution.

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



**Fig.II.6** : Image d'un monocristal élaboré.

## **Conclusion**



Dans ce chapitre on a vu les méthodes de croissances à partir d'une solution aqueuse et les propriétés structurales et optiques du KDP. Ainsi on a donné un aperçu sur les conditions d'élaboration adopter pour l'obtention d'un monocristal du KDP pur ou dopé par les cristallites du semiconducteur CdSe.

A cause des propriétés optiques intéressantes de ce matériau et leur utilisation large dans la photonique nous nous sommes intéressés à son étude.

Nous avons à la fin réussi à obtenir des monocristaux du KDP purs et dopés par des cristallites du semi-conducteur CdSe de qualité appréciable.

# **CHAPITRE III**

## **PRINCIPE DES**

### **TECHNIQUES DE**

#### **CARACTERISATION**

# **STRUCTURALE ET OPTIQUE**

### **III.1. Les méthodes de caractérisation structurale**

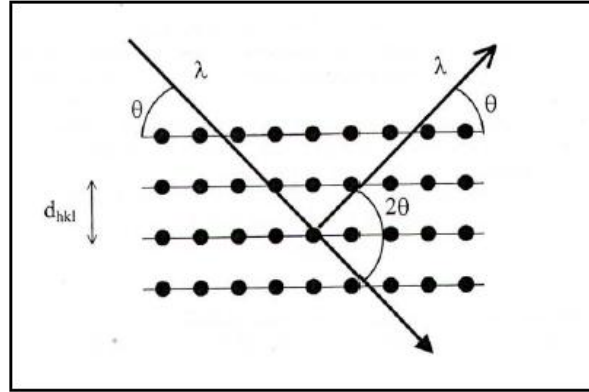
#### **III.1.1. Diffraction X**

Après toute élaboration d'un nouveau matériau, la première de la caractérisation qui s'impose est sa caractérisation structurale car elle permet de l'identifier et de déterminer ses paramètres cristallographiques qui sont souvent indispensables pour expliquer plusieurs propriétés physiques du matériau. Ces informations peuvent être déduites à partir des spectres de diffraction des rayons X réalisés à l'aide d'un diffractomètre.

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires et sont identifiés par les indices de Miller ( $h\ k\ l$ ). Ces indices caractéristiques du cristal peuvent être calculés grâce à la diffraction des rayons X.

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier.

Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré sur la figure.III.I.



**Fig. III.1.** Famille de plans cristallins en condition de diffraction de Bragg

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

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

Où  $d_{hkl}$  est la distance interréticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k et l),  $\theta$  l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans et enfin  $\lambda$  la longueur d'onde des photons X.

Le diffractogramme (spectre) est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales du matériau étudié telles que les structures cristallines, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, les macro et micro-contraintes et la présence d'une texture.

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances interréticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de maille.

Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un

diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature chimique de chaque phase constitutive de l'échantillon.

Dans le cadre de notre travail nous avons utilisé un diffractomètre (Fig. III.2) Siemens D8 advanced. Les rayons X sont produits à partir d'une source de radiation  $\lambda$   $\text{Cu}_{K\alpha}$ , ayant une longueur d'onde de  $1.541838 \text{ \AA}$ , avec une tension d'accélération de  $30\text{kV}$  et un courant de  $40 \text{ mA}$ . Le balayage a été fait par pas, entre  $10^\circ$  et  $120^\circ$ .



**Fig. III .2** : Image du diffractomètre Siemens D8 advanced [71]

### **III.I .2 Spectroscopie infrarouge**

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

L'absorption par la surface d'un échantillon du rayonnement infrarouge affecte les niveaux énergétiques des liaisons interatomiques des phases présentes [72].

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

Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $2.5 - 25\ \mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

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

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

La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

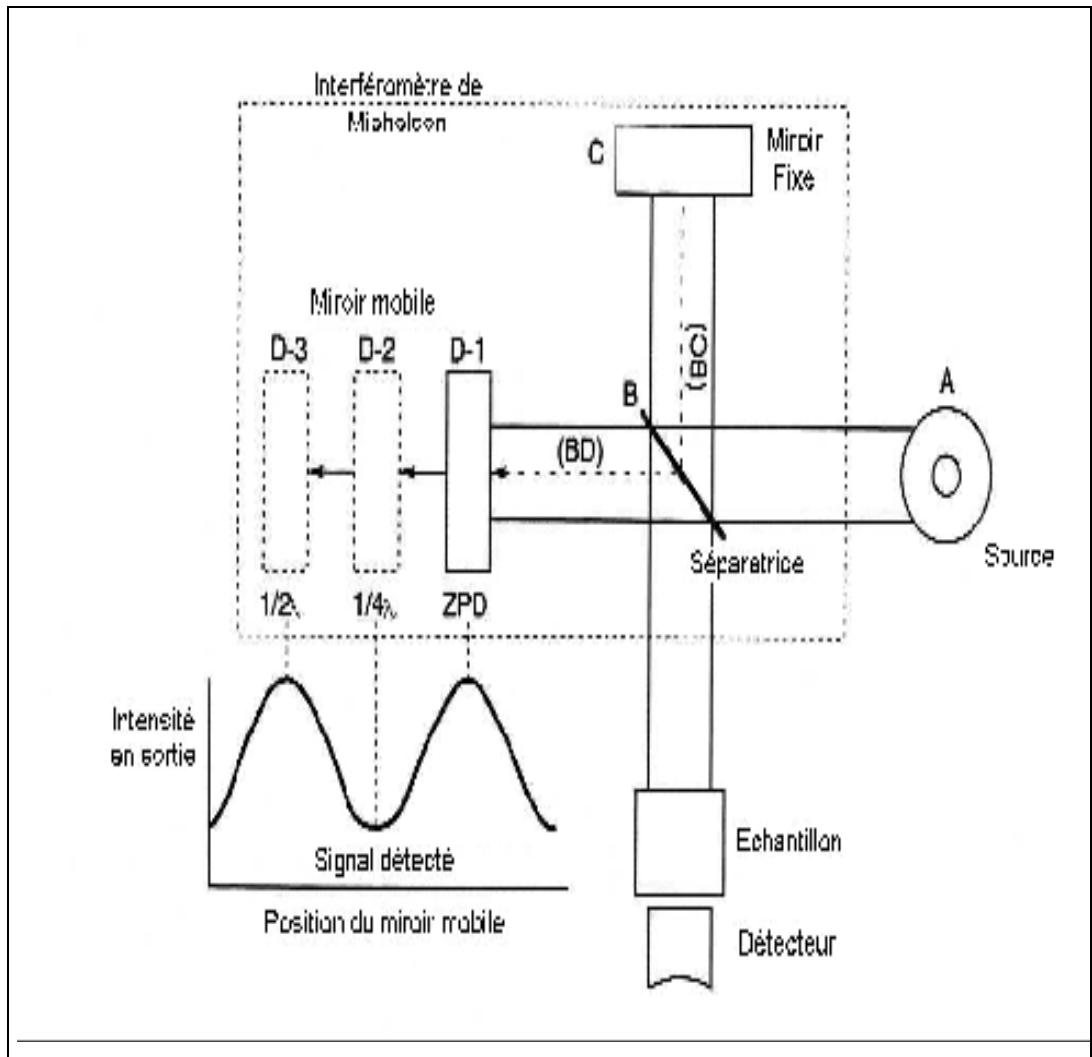
Par conséquent ; un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre à un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

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

La figure 1 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier. Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente.

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

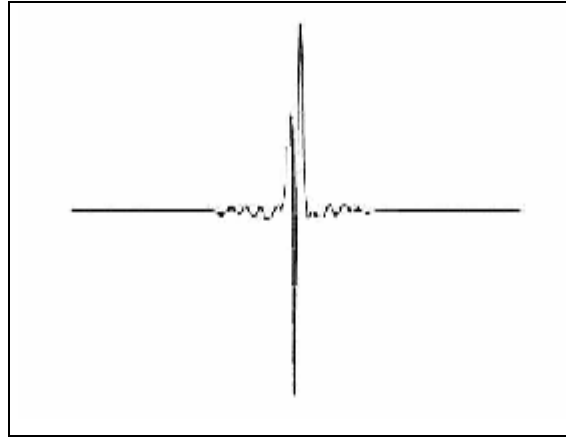
Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.



**Fig III.3** : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme (Figure III.4.), c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir.

L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau.



**Fig III.4.** : Interférogramme en sortie du détecteur.

Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier. Des exemples de spectres ainsi obtenus sont montrés sur la Figures III.5.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

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

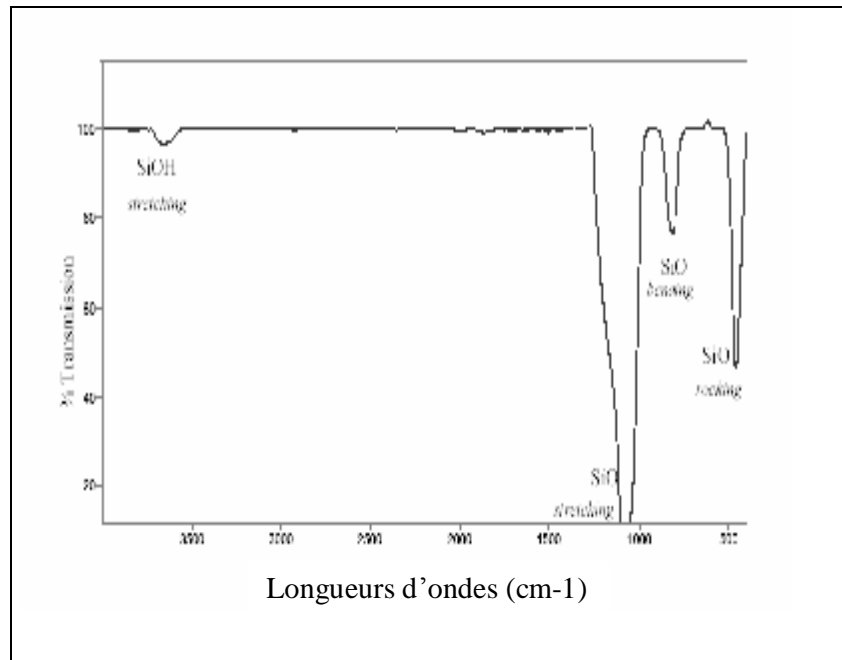
Ainsi le silicium lié à 4 atomes d'oxygène de la silice donne trois type de vibrations : Si-O stretching (1080  $\text{cm}^{-1}$ ), Si-O bending (805  $\text{cm}^{-1}$ ), Si-O rocking (450  $\text{cm}^{-1}$ ) comme le montre la figure III.5.

- Informations quantitatives : L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption.

En mesurant l'aire du signal caractéristique, on peut, si on connaît l'épaisseur de la couche, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons ou, si on a une composition constante, avoir une idée de l'épaisseur des films les uns par rapport aux autres.

Pour avoir une mesure absolue il convient d'étalonner auparavant, les couches par une autre technique pour pouvoir établir une relation expérimentale entre l'intensité du signal et la proportion ou l'épaisseur [73].





**Fig III .5** : Spectre infrarouge d'une couche de silice.

### III.I .3 Diffusion Raman

Le spectre Raman est utilisé pour l'analyse chimique des matériaux [74]. Le phénomène fut découvert en 1928 par le physicien indien Chandrasekhara Venkata Raman. Lorsqu'une lumière monochromatique, celle d'un laser par exemple, traverse un matériau, une partie de celle-ci est diffusée. Le spectre de la lumière diffusée obtenu porte le nom de spectre Raman.

#### III.1.3.1. Principe de la spectroscopie Raman

Le principe de la spectroscopie Raman est relativement simple. Il consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. Le processus mis en jeu est le suivant : les photons incidents sont absorbés et leur énergie sert à créer des photons diffusés et à créer (processus Stokes) ou détruire (processus anti-Stokes) des vibrations dans les échantillons étudiés [74]. Deux types de règles régissent ce processus : la conservation de l'énergie et des règles de symétrie qui dépendent des matériaux étudiés.

#### III.1.3.2. Origine de la diffusion Raman

##### Cas d'une molécule

Sous l'action du champ électrique  $E$  du rayonnement électromagnétique incident, la molécule acquiert un moment dipolaire induit, qui oscille donc avec la même fréquence  $\omega_0$  que le champ  $E$ . de plus, son amplitude varie également par l'intermédiaire de la susceptibilité diélectrique  $\chi(\omega, r)$ , qui dépend de la distance  $r$  entre les atomes. Or, la molécule possède des

modes propres de vibration qui créent des variations liées à cette distance interatomique. Cette dépendance spatio-temporelle de la susceptibilité, et par conséquent du moment dipolaire, est à l'origine de la diffusion Raman.

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

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

Le nombre de modes propres de vibration d'une molécule isolée est  $3N-6$  modes pour une molécule à  $N$  atomes [75].

### **Cas d'un monocristal**

Les édifices ne vibrent pas indépendamment les uns des autres. L'énergie d'un mode de vibration est quantifiée. L'onde élastique est appelée phonon. Les phonons sont caractérisés par leur fréquence et leur vecteur d'onde. Il existe  $3N$  modes de vibration : 3 branches acoustiques et  $3N-3$  branches optiques. Les ondes acoustiques, dont la fréquence tend vers zéro quand  $k$  tend vers zéro, sont des ondes propagatrices, tandis que les ondes optiques sont limitées à la maille, une déformation périodique [74].

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

$$K_e = k_i \pm k_0$$

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

La relation sur les vecteurs d'onde impose une règle de sélection des modes. En effet, la longueur d'onde du rayonnement incident «dans le visible» est grande devant la dimension de la maille cristalline  $c_i \ll k_0$  limite de zone. Par conséquent, seuls les modes à  $k_0 \gg 0$  seront

actifs en Raman. Ce qui, de plus, conduit à une autre sélection : seuls les modes optiques sont observables et les modes acoustiques ont une énergie nulle à  $k_0$  nul.

### Cas de nanocristal

Cas intermédiaire entre un monocristal et une molécule, un cristal de très petite taille présente des propriétés particulières liées justement à sa dimension [74,76]. Les vibrations sont localisées dans un petit volume où les défauts peuvent perturber la propagation des ondes. La localisation conduit à une condition  $k_0 = 0$ , plusieurs phonons d'énergies différentes peuvent donc participer à la diffusion Raman, on observe alors un élargissement des pics de diffusion, et l'on peut s'attendre également à un déplacement des pics de diffusion, il y a ainsi l'apparition d'un pic dans le régime de très basses fréquences, qui est absent du spectre d'un monocristal. Ce pic a un mode de vibration macroscopique des nanoparticules dont la fréquence dépend de la taille [76].

$$w(cm^{-1}) = S_{n,l} \frac{v}{2a(cm)} \quad (I.11)$$

Où  $S$  : est un facteur dépendant de la vitesse du son.

$N$  : la vitesse du son dans le matériau.

$2R$  : le diamètre de ces entités.

La largeur du pic est par conséquent liée à la dispersion de la taille des nanoparticules. La position de ce pic à très basses fréquences va donc nous permettre de déterminer la taille moyenne des nanoparticules présentes dans l'échantillon.

### III.2 les méthodes de caractérisation optiques

La spectroscopie optique utilise les processus d'absorption ou de diffusion de photons par le matériau. Le choix de la source lumineuse détermine la gamme d'énergie des photons utilisés et le type d'expérience réalisable. Il est aisé d'avoir des sources lumineuses dans une gamme d'énergie de l'ordre de celle des mouvements atomiques ou moléculaires, nucléaires (infra rouge) comme électroniques (UV, visible) ; par contre pour atteindre une longueur d'onde de l'ordre des distances atomiques il faut utiliser des énergies beaucoup plus élevées (rayons X).

L'objectif des spectroscopies optiques est d'obtenir des informations sur la matière à partir de son interaction avec le rayonnement. Selon la fréquence du rayonnement incident (c'est-à-dire son énergie), typiquement l'ultraviolet (UV), le visible ou l'infrarouge (IR), l'interaction matière-rayonnement concerne divers types de niveaux d'énergie de la matière.

Le type d'information obtenu dépendra de la sensibilité de l'appareillage et de la nature

de l'échantillon. En pratique, l'analyse peut être qualitative : l'identification d'un composé est recherchée à partir de sa signature spectrale, celle-ci dépendant des niveaux d'énergie 'sondés' par le rayonnement [78].

### III.2.1. Spectroscopie Ultraviolet-Visible

Le domaine du spectre ultraviolet utilisé en analyse s'étend entre 190nm à 400 nm, alors que le domaine du spectre visible s'étend environ de 400 à 800 nm (760nm).

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue. En analyse spectrophotométrique à l'aide d'un spectrophotomètre (Fig.III.6) on utilise une lumière sensiblement monochromatique.

Ces méthodes d'analyse sont intéressantes car elles permettent de travailler sur de faibles quantités de substances et sont non destructrices vis-à-vis de l'échantillon. Elles s'appliquent à un très grand nombre de dosages. [79].

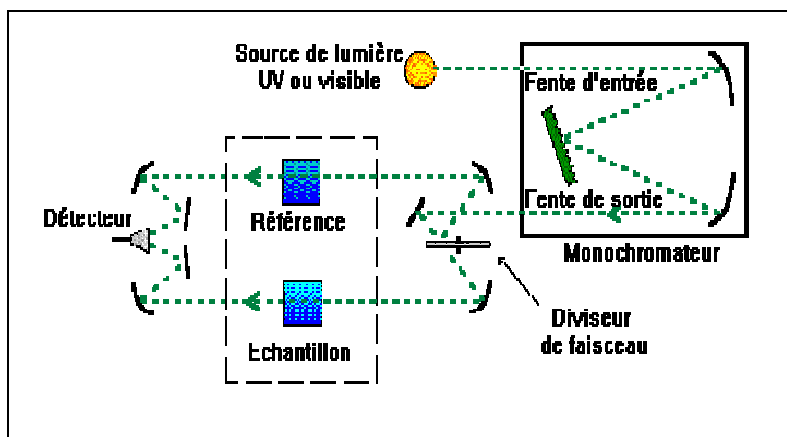


Fig .III.6 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [79]

### III.2.2. Photoluminescence

La photoluminescence est une puissante technique optique permettant de caractériser surtout les matériaux semi-conducteurs et les isolants. Son principe de fonctionnement est simple : on excite les électrons de la substance étudiée à l'aide d'un rayonnement (généralement monochromatique) et l'on détecte la lumière émise par cette dernière.

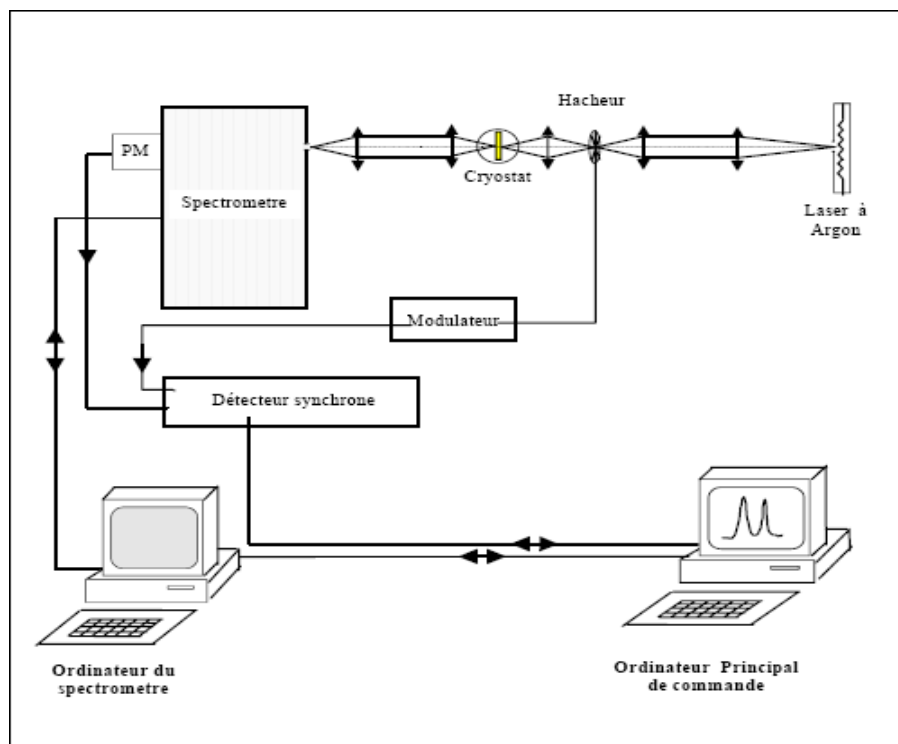
En général, l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement

utilisé pour l'excitation. En pratique, l'intensité émise par les solides est souvent très faible. Il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation de même qu'un système de détection performant (Fig.III.7).

La photoluminescence est une caractérisation qui a connue beaucoup d'expansion et de raffinement depuis les années 70. 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 catholuminescence 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 [80].

La spectroscopie de photoluminescence (PL) nous permet d'étudier la distribution en énergie des photons émis par un ensemble de nanocristaux. La position du maximum du spectre de photoluminescence nous renseigne sur la valeur moyenne de l'énergie des excitons présents dans les nanocristaux et la forme du spectre donne des indications sur leur dispersion en taille [15].



**FigIII.7** : Schéma de principe du montage de caractérisation optique linéaire

**Conclusion**

Ce chapitre est consacré aux techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation structurale ( Diffraction X ; Spectroscopie infrarouge ; Diffusion Raman) et optique (Spectroscopie Ultraviolet-Visible ; Photoluminescence) de nos échantillons élaborés.

Les différentes caractérisations utilisées sont essentielles pour identifier et mettre en évidence la qualité cristallines et les propriétés physiques des échantillons élaborés dans notre travail.

**CHAPITRE IV**  
**CARACTERISATION**  
**STRUCTURALE**

## **IV.I Introduction**

Pour la caractérisation des matériaux élaborés (monocristaux de KDP purs et dopés par les cristallites de CdSe), on a eu recours à la réalisation et à l'interprétation de spectres de diffraction X, de spectroscopie Infrarouge et de spectroscopie Raman.

Ces méthodes complémentaires permettent d'avoir un certain nombre d'informations concernant la symétrie structurale, la composition chimique, le type de liaisons chimiques et les modes de vibration possibles.

## **IV.2. Caractérisation par la diffraction des rayons X**

La diffraction des rayons X nous a permis de faire une analyse structurale du composite élaboré (matrice cristalline de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  dopée par des cristallites de CdSe).

Cette technique nous renseigne sur l'incorporation des cristallites du semi-conducteur de dopage CdSe dans la matrice hôte utilisée ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), et donne la possibilité d'estimer leur dimension ainsi que leur distribution en taille.

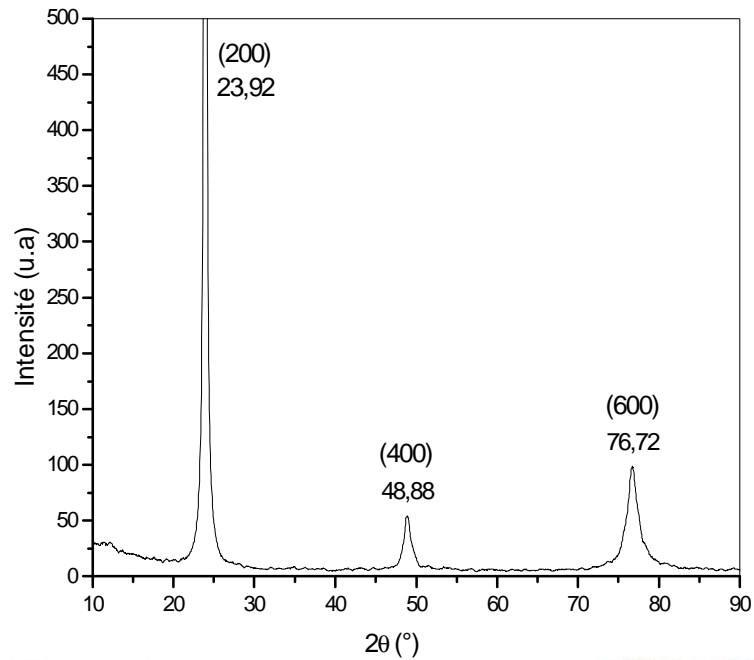
### **IV.2.1. Spectre de diffraction X des monocristaux de KDP purs**

La figure VI .1 montre le spectre de diffraction des rayons X obtenu à partir d'une pastille monocristalline de KDP pure (rayons X incidents sur la face parallèle au plan cristallographique (100)).

Le spectre présente trois pics de diffraction situés à  $2\theta = 23.92^\circ$ ,  $2\theta = 48.88^\circ$  et  $2\theta = 76.72^\circ$  qui correspondent respectivement aux réflexions des plans (200), (400) et (600) du KDP (Tab. IV. 6). Ces réflexions sont des harmoniques et témoignent du caractère monocristallin de la matrice de KDP.

Le non respect de la décroissance de l'intensité des pics harmoniques est certainement dû aux distorsions causées par les défauts de structure générés lors de l'élaboration des monocristaux de KDP.





**Fig. IV. 1** Diagramme de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  pure (rayons X incidents sur la face (100))

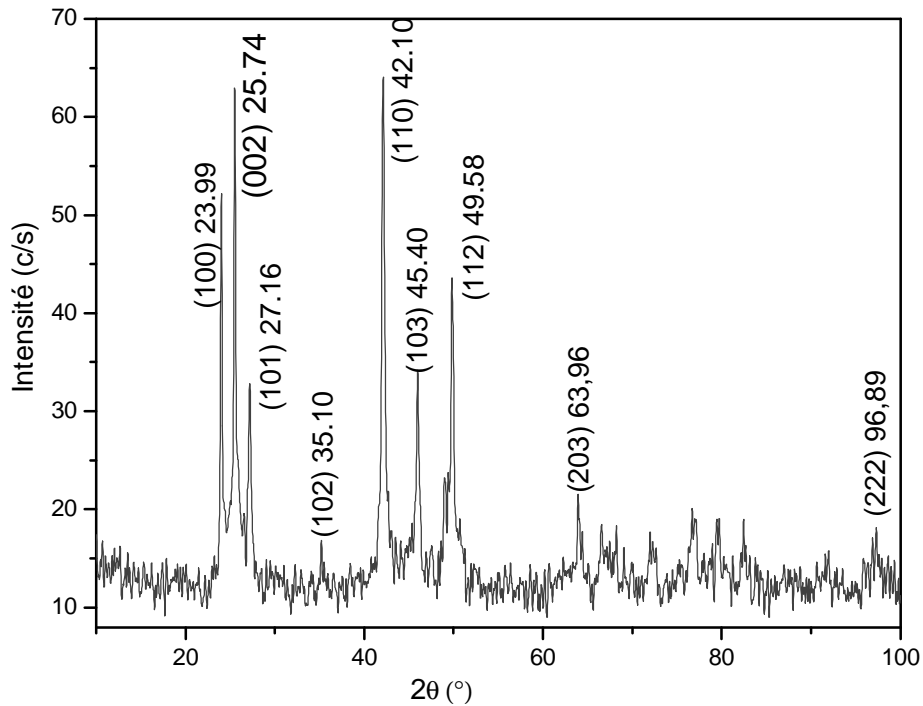
Rad: CuKα1 λ: 1.540598 Filter: Graph Mono d: sp: Diff:	34.023	23	2	2	0	81.728	5	6	2	0
Cut off: 17.3 Int: Diffract. 1: Scan:	35.243	8	2	0	2	82.410	1	6	0	2
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 21, 101 (1985)	38.175	5	3	1	0	83.638	<1	3	2	5
	38.471	15	3	0	1	85.571	2	1	1	6
	40.670	5	1	0	3	86.979	1	5	1	4
	45.778	14	3	2	1	89.268	<1	6	3	1
Sys: Tetragonal	46.494	51	3	1	2	94.322	1	4	4	4
SG: $I4_1A$ (132)	47.705	4	2	1	3	95.376	4	3	1	6
a: 7.4092(3) Å	48.887	2	4	0	0	96.461	2	6	4	0
b: 6.9742(1) Å	52.282	1	4	1	1	99.265	4	6	0	4
c: 4.913 Å	54.001	1	3	0	3	99.645	7	7	1	2
Ref: Ibid.	55.009	10	4	2	0	100.560	<1	6	3	3
	58.429	8	2	0	4	102.159	<1	6	4	2
	58.873	9	3	3	2	104.275	2	6	2	4
	59.869	5	3	2	3	105.355	1	3	3	6
Gr: (231) Sm: $23-P2_1$ $P_{21} = 96(1005 - 32)$	61.683	<1	4	2	2	108.811	2	7	3	2
	63.677	2	5	1	0	111.677	1	8	0	0
	63.849	3	4	3	1	115.855	2	5	1	6
Ref: Swason, H. Phys. Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3, 69 (1953)	64.030	7	2	2	4	117.069	2	8	2	0
	65.413	<1	4	1	3					
	68.750	1	3	1	4					
Color: Colorless	68.448	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 #	69.192	<1	5	2	1					
7778-77-0, d(abc) = 10.02. Biphosphammite is the NH4 analogue. Also called: potassium dihydrogen phosphate. Silicon used as an internal stand. PSC: U32. To replace 5-385 and 31-1030.	69.754	7	5	1	2					
Mwt: 138.09. Volume[CP]: 387.42	71.615	3	4	4	0					
	73.613	1	2	1	5					
	74.207	2	5	3	0					
	74.519	9	4	0	4					

**Tab.IV.1** Fiche ASTM de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

#### IV.2.2 Spectre de diffraction de la poudre des cristallites de CdSe de dopage

La figure VI.2 montre le spectre de diffraction des rayons X obtenu à partir de la poudre des cristallites de CdSe utilisée pour le dopage de la matrice monocristalline de KDP. Cette poudre est obtenue préalablement par broyage mécanique pendant plusieurs heures.

Après comparaison des angles de diffraction et des intensités des pics, observés sur le spectre, avec ceux rapportés sur les fiches ASTM de CdSe (Tabl.IV.2) on a pu déduire que la poudre utilisée est cristallisée dans le système hexagonal avec le groupe d'espace  $P6_3mc$  et des paramètres de maille de l'ordre de  $a=4.299\text{\AA}$  et  $c=7.010\text{\AA}$ .



**Fig.IV.2.** diagramme de diffraction des rayons X de la poudre des cristallites de CdSe.

01-0759		Wavelength=1.54056										
CdSe		2 $\theta$	Int.	h	k	l	2 $\theta$	Int.	h	k	l	
<b>Cadmium Selenide</b>		23.001	100	1	0	0	102.091	0	0	1	2	
		24.544	70	0	0	1	109.265	0	1	1	1	
		27.040	75	1	0	1	111.715	0	1	0	0	
Cadmioselenite, syn		28.107	35	1	0	2	113.211	0	1	0	1	
Kudr. Cuzkalt. 1.34059 Filoz. Fil. Boln. d'op.		31.068	85	1	1	0	115.630	2	2	1	0	
Cartoff		45.788	70	1	0	2	121.607	0	1	0	2	
Tol. Trolina		48.845	12	0	0	0	123.090	0	0	0	4	
Tren		49.009	50	1	1	1	125.925	4	1	0	1	
Bach. Natl. Bur. Stand. (U.S.). Circ. 539. 7. 13. (1957)		50.673	13	0	0	1	128.260	0	1	0	0	
		55.812	8	2	0	2	129.994	2	0	0	0	
		62.881	20	2	0	2	132.737	0	0	1	2	
Syst. Hexagonal		S.G. Rhombo (180)										
a=1.999		b=	c=7.010	A=	B=	C=1.6306						
a'		b'	c'	A'	B'	C'						
Ref. Jbid.		76.726	10	0	0	0						
		78.169	0	1	0	1						
		79.430	18	2	1	0						
		82.350	8	1	0	1						
Dye 4.005		85.895	8	0	0	5						
Dye		87.451	7	1	0	0						
Color: Black		91.261	0	2	2	0						
Patterson 7541 Sample from the Metallurgical Chemical		96.471	4	0	1	0						
Works, New York, U.S.A. Pattern was recorded at 200 C. in atmosphere.		97.180	0	2	2	2						
Spectrographic analysis showed +0.01% Cu, Au, Fe		97.724	1	1	1	0						
Mn, +0.001% Al, Bi, Ni, Pb, Si, Sn, S Zn type. Waxite group		97.856	0	1	1	1						
waxite subgroup RSC. LP4. Mser. 191.37. Nomenclature		101.211	10	0	1	0						
112.20												

**Tab.IV.2** : fiche ASTM de CdSe de structure hexagonale

En appliquant la relation de Scherrer aux différents pics de diffraction (eq I.9), on a pu déterminer la taille moyenne des cristallites qui forment la poudre de CdSe :

$$R = \frac{0,9I}{B \cos q_B}$$

Où  $I$  est la longueur d'onde du faisceau diffracté ;

$q_B$  la position du pic de diffraction correspondant aux cristallites ;

et  $B$  la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction.

Les résultats sont reportés sur le tableau suivant IV.3 :

2 $q$ (°)	FWMH (°)	Orientations des cristaux (hkl)	Taille moyenne (nm)
24.02	0.179	(100)	47.75
25.52	0.19	(002)	42.8
27.18	0.33	(101)	27.52
42.13	0.29	(110)	29.34
45.98	0.38	(103)	22.7
49.85	0.31	(112)	28.2

**Tabl IV.3** : Différentes tailles des nanocristallites qui constitue la poudre de CdSe.

Ces résultats permettent de constater que les cristallites qui constituent la poudre du semi-conducteur de dopage CdSe ont des tailles (diamètres) nanométriques comprises dans le domaine 22.7- 47.75nm et donc le rayon est compris entre 11.3nm et 23.8nm.

#### **IV.2.3 Spectre de diffraction des rayons X obtenu à partir d'une pastille monocristalline de KDP dopé par les cristallites de CdSe**

Le spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de CdSe est illustré sur la figure IV.3.

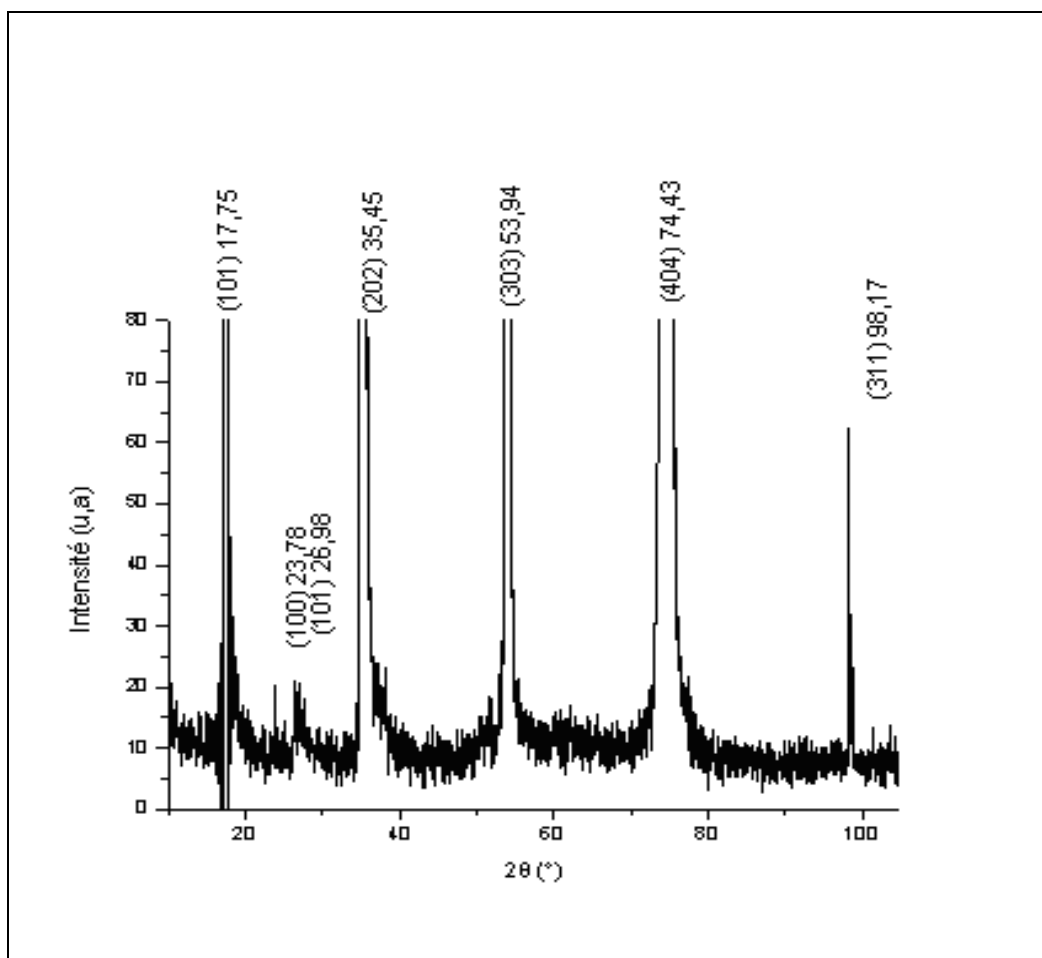
Il montre la présence des pics des quatre raies harmoniques du KDP (101), (202), (303) et (404) situées respectivement à  $2q = 17.75^\circ$ ,  $2q = 35.16^\circ$ ,  $2q = 54.09^\circ$  et  $2q = 74.75^\circ$ . Ces réflexions confirment le caractère monocristallin de KDP.

En plus de ces quatre raies on constate aussi l'existence de trois raies situées à  $2q = 23.94^\circ$ ,  $2q = 26.82^\circ$  et  $2q = 98.40^\circ$ . Ces dernières correspondent respectivement aux plans (100), (101) et (311) de CdSe de structure hexagonale du type wurzite avec un groupe d'espace  $P6_3mc$  [fiche (Tab.IV.3)].

Ce résultat permet de déduire l'incorporation des cristallites de CdSe dans la matrice cristalline de KDP.

Malgré l'introduction des cristallites de CdSe, le KDP a conservé son caractère monocristallin.

On constate aussi qu'il y a un décalage entre les positions des pics de diffraction observés sur les spectres et celles rapportées dans le tableau IV. 3, ce décalage est en partie dû à la contraction des paramètres de la maille induite par la réduction de la taille des cristallites de CdSe et en partie aux déformations causées par les contraintes des réseaux cristallins de KDP et de CdSe.



**Fig. IV.3** : Spectre de diffraction des rayons X de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  dopé par les cristallites de CdSe.  
(rayons X incidents sur la face (101) du KDP)

### IV.3. Caractérisation par la spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique qui permet de reconstituer la nature chimique d'un produit par identification de certaines bandes d'absorption. Chaque bande d'absorption correspond à un mode de vibration d'une liaison entre deux éléments chimiques. La spectroscopie infrarouge des nanostructures semi-conductrices est une étape essentielle dans leur caractérisation.

Les spectres infrarouges à transformé de Fourier, réalisés pour caractériser nos échantillons ont été obtenus à l'aide d'un appareil de type FTIR 8400S SHIMADZU  $100\text{-}400\text{cm}^{-1}$ .

### IV.3.1 Spectre infrarouge d'une pastille monocristalline de KDP pure

Le spectre infrarouge d'une pastille monocristalline de KDP pure en mode de réflexion dans la gamme de 400 à 650  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. IV.4) présente une bande à 550  $\text{cm}^{-1}$  que nous avons attribuée à la vibration de la liaison P-O [81]. Ce même pic a été observé sur le spectre infrarouge de KDP pur enregistré en mode de transmission.

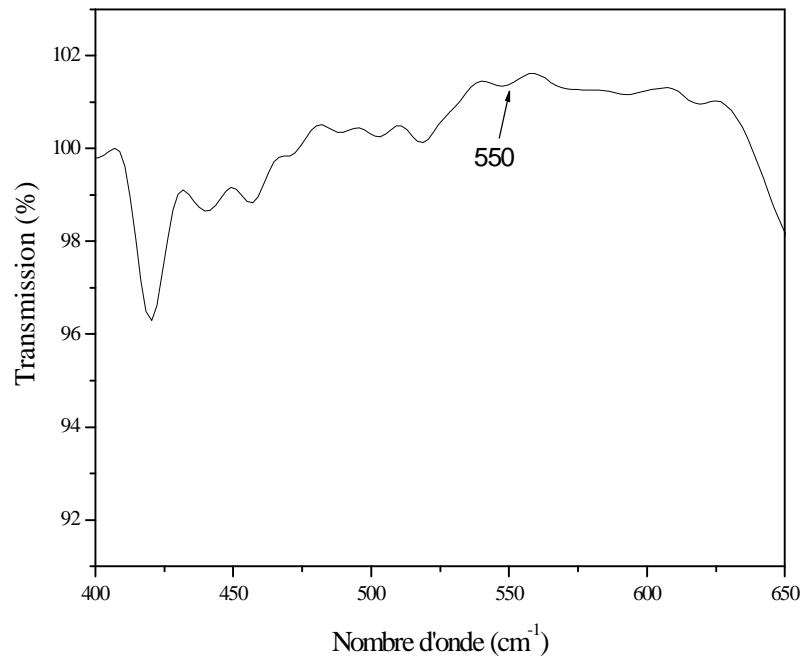


Fig. IV.4 : Spectre d'absorption infrarouge d'une pastille monocristalline de KDP pure.

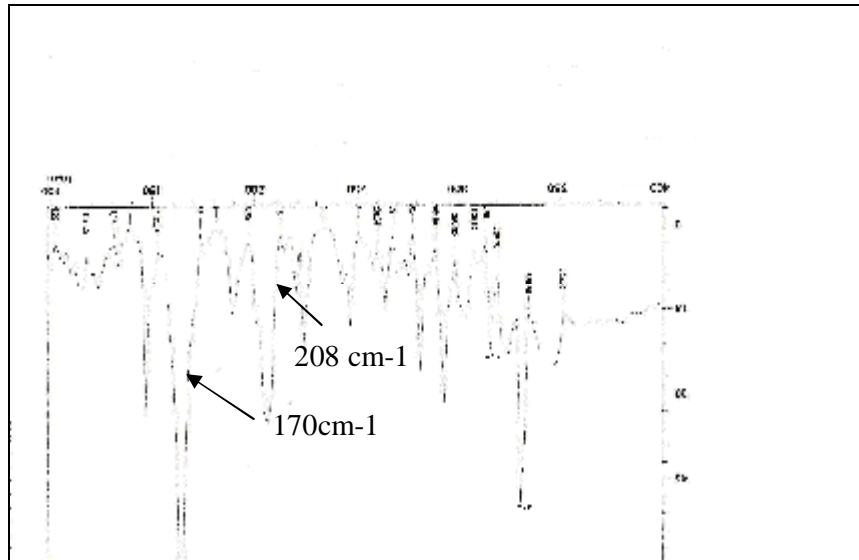
### IV.3.2 Spectre infrarouge des nanocristaux de CdSe

Le spectre infrarouge des cristallites de CdSe dans la gamme 400-100  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. IV.5) présente une bande à 173,58  $\text{cm}^{-1}$  que nous avons attribuée à la vibration (transverse optique) TO en comparaison avec les travaux de Vasilie et al [82] qui ont trouvé la vibration TO de CdSe à 170  $\text{cm}^{-1}$ .

On observe un deuxième pic situé à 212,16  $\text{cm}^{-1}$ , lequel correspond d'après Vasilie et al [82] à la bande de vibration LO de CdSe qu'ils ont localisé à 210  $\text{cm}^{-1}$ .

Le décalage remarqué est dû à la taille nanométrique des cristallites de CdSe.

Cette concordance confirme les résultats trouvés pour nos échantillons.



**Fig.IV.5** : Spectre infrarouge des cristallites de CdSe.

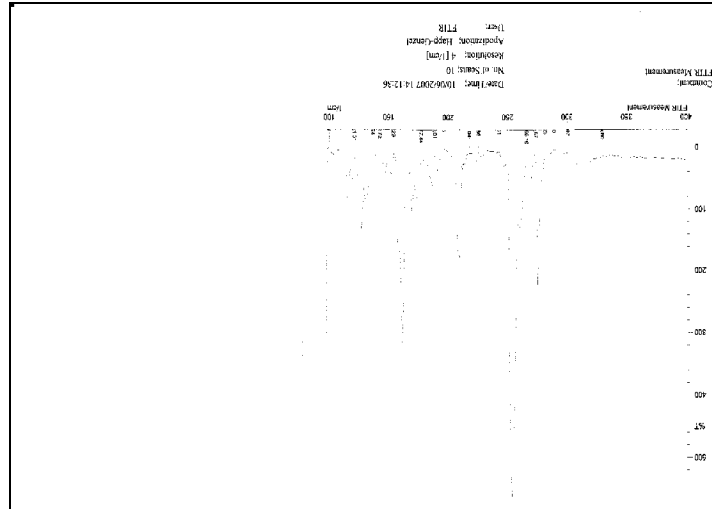
### IV.3.3 Spectre infrarouge d'un monocristal de KDP dopé par des nanocristaux de CdSe

Le spectre infrarouge d'un monocristal de KDP dopé par les cristallites de CdSe (Fig.IV.6) est donné par la figure IV.6.

En comparant ces trois spectres on peut déduire que les bandes situées à 177.44 et 217.94  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à l'absorption due aux modes vibrationnels des liaisons dans les cristallites CdSe.

L'apparition de pics propres aux cristallites CdSe de dopage confirme les résultats de la diffraction des rayons X sur l'incorporation des cristallites de CdSe dans le monocristal de KDP.

Ces derniers sont décalés vers les grands nombres d'onde par rapport au spectre de la poudre des cristallites de CdSe de dopage. Ce décalage est dû à l'effet de l'interaction de la matrice hôtes de KDP avec les nanomateriaux de CdSe.



**Fig.IV.6** Spectre infrarouge des nanocristaux de CdSe dispersées dans la matrice cristalline de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

#### **IV.4. Caractérisation par la spectroscopie Raman**

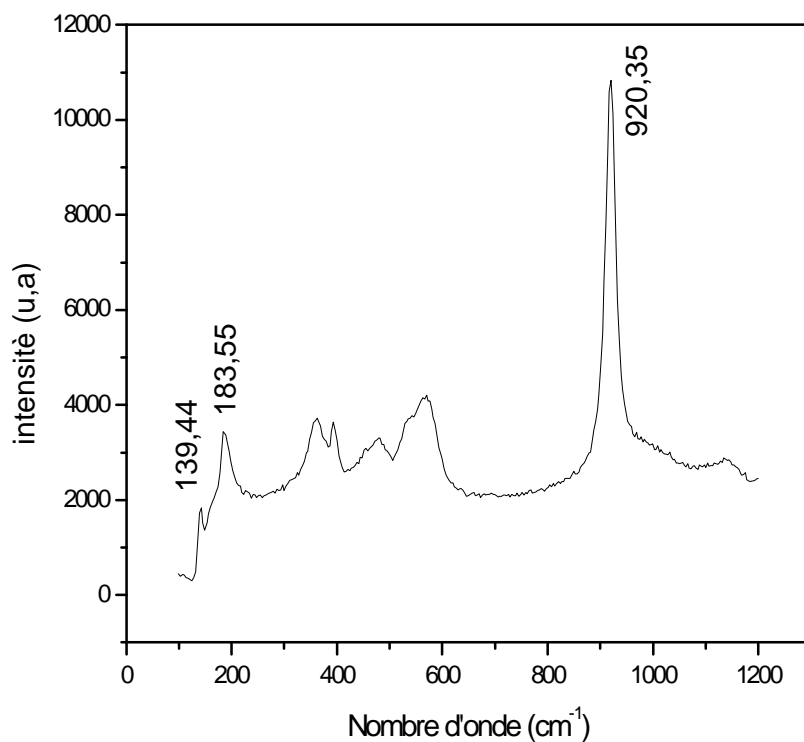
Afin de voir la réponse des échantillons élaborés à une excitation optique nous avons enregistré les spectres de la diffusion Raman pour la matrice cristalline de KDP dopée par les cristallites du semi-conducteur CdSe. La longueur d'onde du rayonnement laser utilisé est 638 nm avec une puissance de 20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

La figure.IV.6 présente le spectre de diffusion Raman de la pastille monocristalline de KDP pure. On peut observer sur le spectre des pics ayant les nombres d'onde 139.44, 183.55 et 920.35  $\text{cm}^{-1}$ . Ils sont identiques à certains pics du spectre de KDP dopé par les cristallites de CdSe donné sur la figure IV.7. Donc ces pics correspondent certainement à la matrice commune de KDP.

D'après les travaux de Vasilie et al [82] ; ces deux pics de nombre d'onde 139.44 et 183.55  $\text{cm}^{-1}$ , appartiennent bien aux modes de vibration de la maille du cristal du KDP.

La bande à 920.35  $\text{cm}^{-1}$  résulte d'après Liu et al [83] de l'interaction entre les anions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ; car les vibrations de la maille de KDP résultent principalement des vibrations internes de l'anion  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .





**Fig.IV.6** : Spectre Raman de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  pur

La figure. (IV.7a, b) présente le spectre de diffusion Raman de la pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de CdSe .

Sur ce spectre on peut remarquer, en plus des pics correspondant au KDP, des pics additifs à  $206.39, 422.39, 2236.02, 365.44, 420.14, 625.61 \text{ cm}^{-1}$ . Ils ont été attribués aux cristallites de CdSe.

A.J. Sievers [84] a trouvé que les modes de vibration :

LO de CdSe absorbe à  $208 \text{ cm}^{-1}$

2TO de CdSe absorbe à  $420 \text{ cm}^{-1}$

2SO de CdSe absorbe à  $420 \text{ cm}^{-1}$

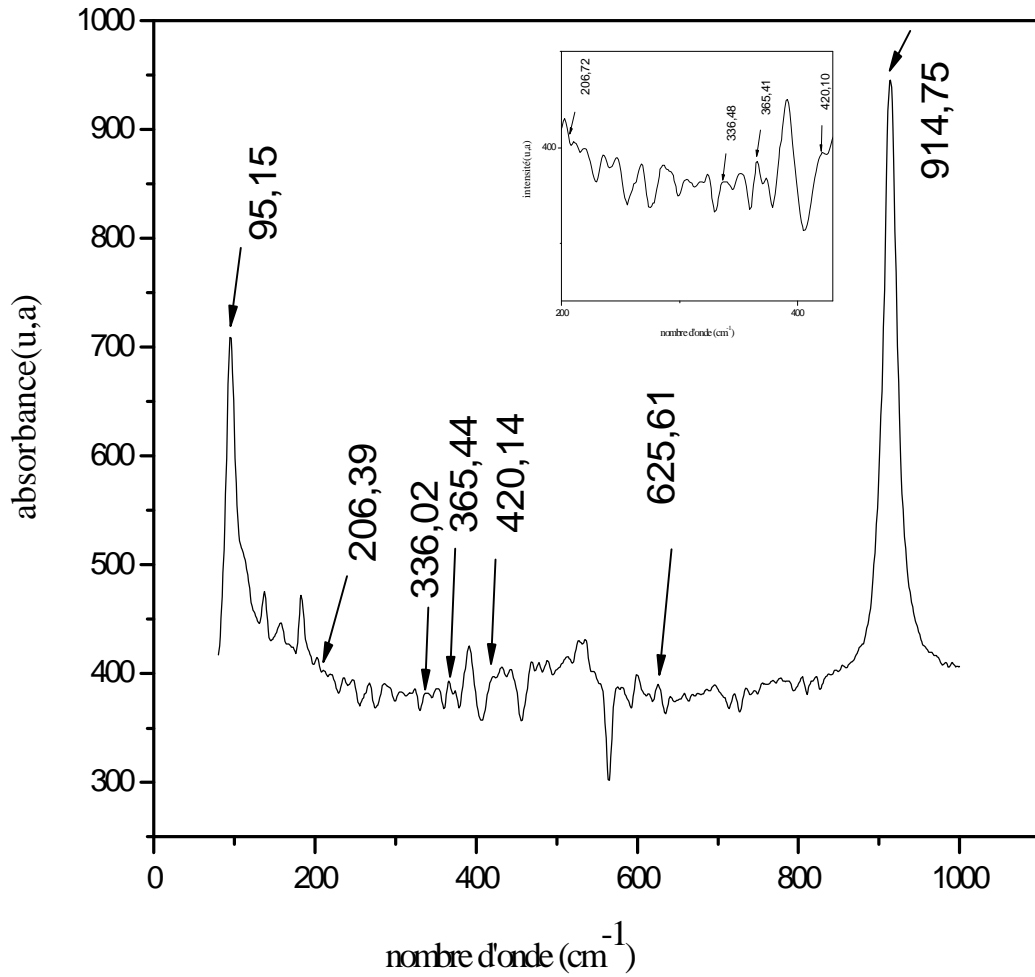
Raevskaya et al [85] ont trouvé que :

2LO de CdSe absorbe à  $420 \text{ cm}^{-1}$

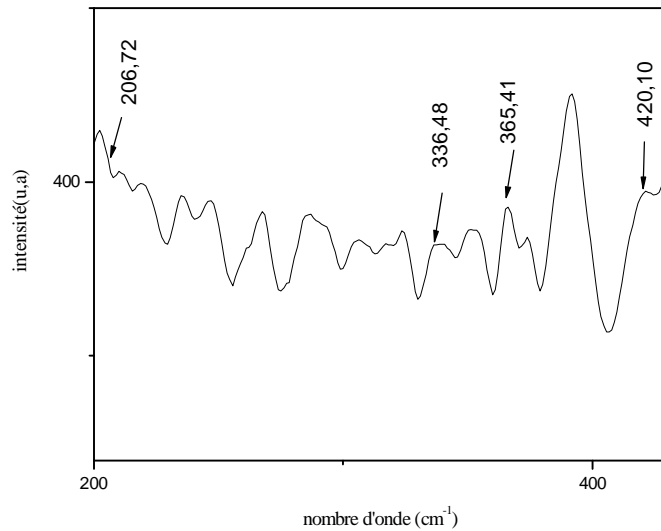
3LO de CdSe absorbe à  $620 \text{ cm}^{-1}$

Ce décalage peut être attribué à l'effet de la taille des cristallites de CdSe et à l'influence

Nos résultats sont en accord avec ceux de la littérature et confirment la présence des cristallites de CdSe dans la matrice monocristalline de KDP.



**Fig. IV.7.a** : Spectre Raman de KDP dopé par les cristallites de CdSe dans le domaine 200-435cm<sup>-1</sup>



**Fig. IV.7b:** Spectre Raman de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  dopé par les cristallites de CdSe (domaine  $200\text{-}435\text{cm}^{-1}$  )

**Conclusion :**

La méthode de croissance à partir d'une solution aqueuse nous a permis d'obtenir des monocristaux purs et dopés de dimensions convenables et de qualité appréciable.

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

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

Le résultat de la spectroscopie Raman et infra rouge viennent confirmer les résultats de la diffraction X concernant l'incorporation des cristallites de CdSe dans la matrice cristalline de KDP.

Les trois méthodes utilisées pour la caractérisation structurale de nos échantillons sont complémentaires et ont donné des résultats qui concordent.

# **Chapitre IV**

## **Caractérisation OPTIQUES**

## **V.1- Introduction**

Ce chapitre est consacré à la caractérisation optique des nanocristaux de CdSe dans la matrice  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Les techniques de caractérisation utilisées sont l'absorption optique dans le domaine UV-visible et la photoluminescence. Les mesures sont effectuées à température ambiante. Notre objectif est de mettre en évidence l'effet de confinement quantique dans les cristallites de CdSe et de discuter la réussite de la méthode d'élaboration, suivie ainsi que leurs avantages technologiques.

## **V.2. Caractérisation optique du composite $\text{KH}_2\text{PO}_4 / \text{CdSe}$**

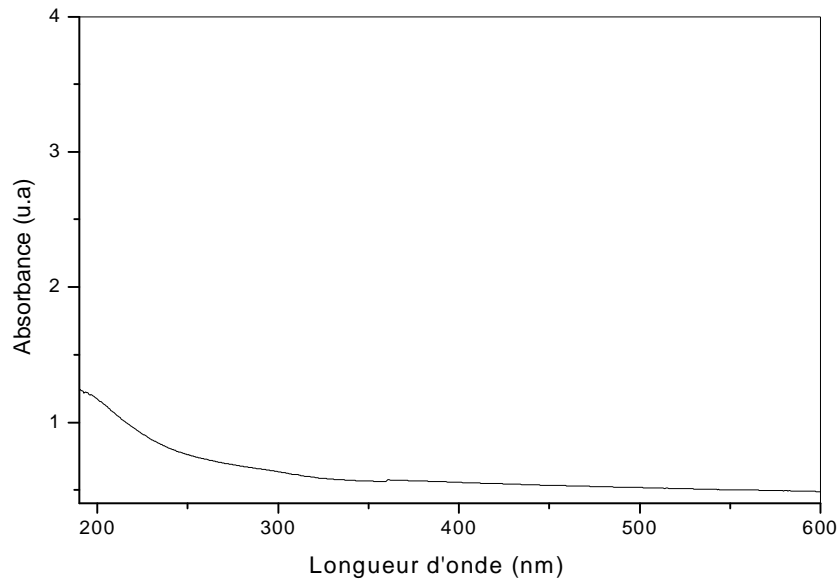
Les mesures de l'absorption optique ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre du type Shimadzu UV 3101 PC dont la gamme spectrale s'étend de 190 à 3200nm.

La mesure de l'absorption optique est indispensable pour la caractérisation des matériaux à propriétés optiques ; car elle permet la détermination de la bande interdite des échantillons et le calcul du rayon des cristallites dans le cas des nanocristaux [81].

### **V.2.1. Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP pure**

Le spectre de l'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP pure (Fig.V.1) montre seulement une légère augmentation de l'absorption vers les courtes longueurs d'onde ( $E_g > 7.5 \text{ eV}$ ).

Les défauts présents dans le monocristal sont responsables de cette absorption optique. Ces défauts peuvent être des sites vacants d'hydrogène ou bien divers défauts de la structure cristalline. Ce même résultat a été déjà observé par N.Garces et al [86]



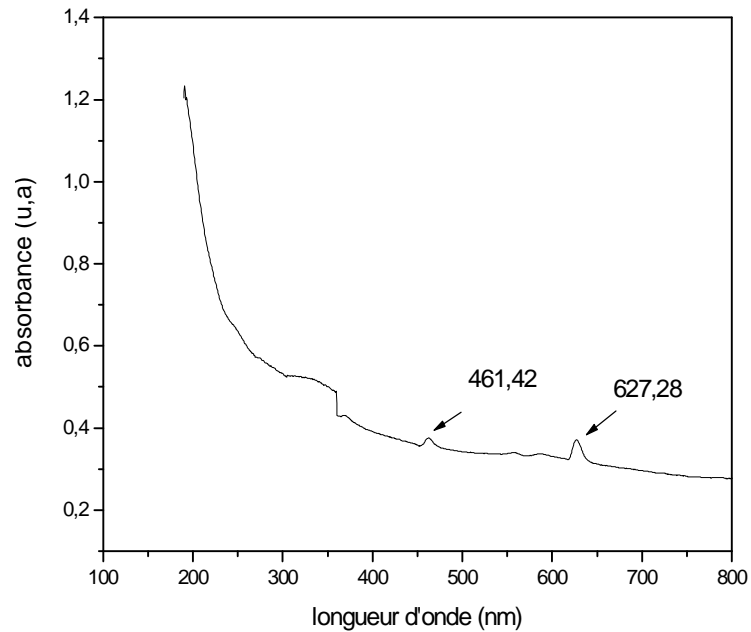
**Fig. V. 1** : Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP pure

### **V.2.2 Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de CdSe**

Le spectre d'absorption d'une pastille monocristalline de KDP dans laquelle sont dispersées les cristallites de CdSe (incidence sur la face (101)) est donné sur la figure V.2. La différence entre le spectre de KDP dopé et de KDP pur est due à l'effet du dopage par les cristallites de CdSe.

On peut observer une première bande d'absorption, de faible intensité, au voisinage de 627.28 nm et une deuxième bande d'absorption, relativement plus intense, située au voisinage de 461.42nm. Ces bandes sont dues à l'absorption par les cristallites de CdSe dispersées dans la matrice de KDP. Donc ces deux bandes nous informent sur l'incorporation des cristallites dans la matrice cristalline de KDP lors de l'opération de croissance.

La bande à 627,28nm a été aussi observée par Suganthi et al [87]. Elle a été assignée à une transition bande à bande (bande de valence et bande de conduction). De même la bande située à 461.42nm a été trouvée par Frédéric [25]. Elle a été attribuée à une transition excitonique dans les cristallites de CdSe.

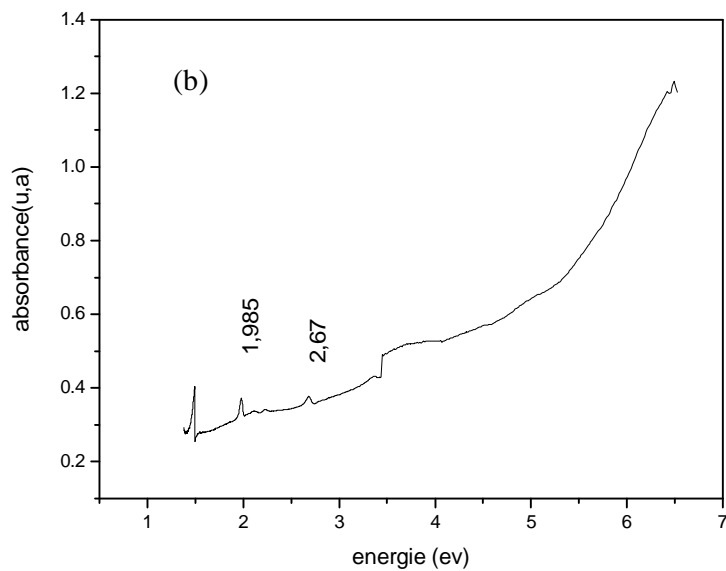
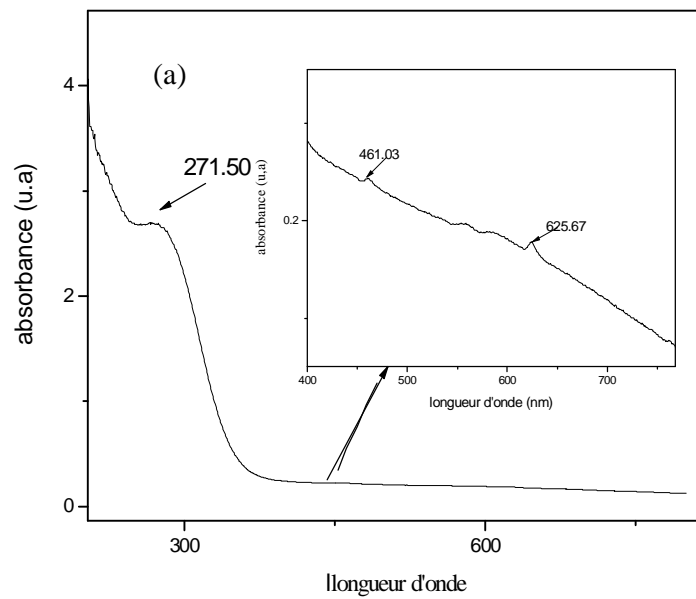


**Fig.V.2** : Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de CdSe (Faisceau incident sur la face (101)).

La figure V.3 présente le spectre de l'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de CdSe (incidence sur la face (100)). Sur ce spectre on remarque la présence des deux bandes observées dans le cas de l'incidence sur la face (101) du monocristal de KDP. Leurs positions sont conservées mais elles ont diminué d'intensité à cause de la nature de la face d'incidence et de l'effet de l'anisotropie des propriétés optiques des cristaux.

On peut aussi remarquer, sur ce spectre, un large épaulement d'absorption. D'après N.Garces et al [86] l'apparition de cet épaulement est le témoignage d'une présence d'impuretés. Dans notre cas c'est l'incorporation des cristallites de CdSe dans la matrice de KDP qui joue le rôle des impuretés.

La largeur de cet épaulement peut être interprétée par la large distribution de la taille des cristallites de CdSe.



**Fig.V.3** : Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de CdSe (Faisceau incident sur la face (100)).

A – en fonction de la longueur d'onde

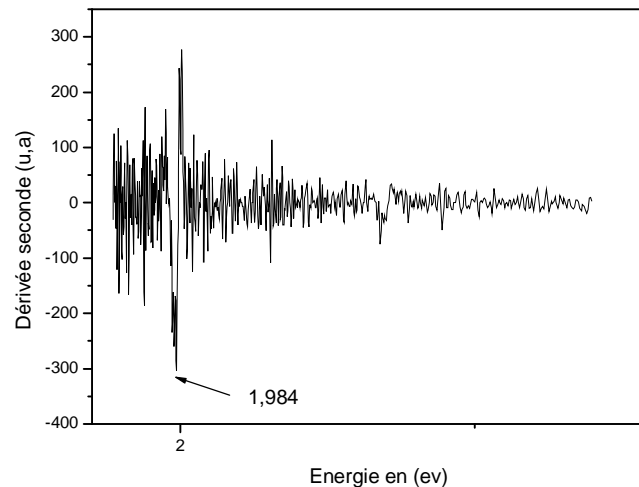
B - en fonction de l'énergie



### V.2.3 Détermination du gap optique des cristallites de CdSe

Le gap optique des cristallites de CdSe dispersées dans la matrice cristalline de KDP est déterminé par la méthode de la dérivée seconde (Fig.V.4). Ce gap est égal à 1.984 eV soit un décalage de 0.254 eV par rapport à celui du CdSe massif.

Ce décalage est le résultat du confinement quantique des excitations qui apparaît lorsque la taille des cristallites devient de l'ordre du nanomètre.



**Fig.V.4:** gap optique des cristallites de CdSe incluses dans la matrice du KDP

### V.2.4. Estimation de la taille des cristallites de CdSe de dopage dispersées dans la matrice hôte de KDP

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

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 p^2}{2mR^2} - \frac{1.786e^2}{eR}$$

Pour le cas du semi-conducteur CdSe nous avons :

$$e = 10, \quad E_g = 1.73, \quad m_e^* = 0.13m_0, \quad m_h^* = 0.45m_0, \quad E = 1.984.$$

La relation devient alors :

$$E = E_g + \frac{23.36}{R^2} - \frac{1.786}{R}$$

Après application numérique on trouve  $R = 6.698 \text{ nm}$ .

Donc on peut retenir que les cristallites incorporées dans la matrice cristalline de KDP sont de taille nanométrique.

Et vu le rayon de Bohr du semi-conducteur CdSe à l'état massif ( $a_B = 5,6 \text{ nm}$ ) on peut déduire que nous avons un régime de confinement intermédiaire.

### **V.3. Caractérisation par la photoluminescence**

La photoluminescence linéaire est excitée par un laser continu dont la longueur d'onde est de  $514.5 \text{ nm}$ . Le faisceau laser est réfléchi par un miroir semi-réfléchissant avant d'arriver sur l'échantillon (Fig.V.5).

Le signal diffusé est recueilli parallèlement au plan de l'échantillon ; puis il est dispersé par un monochromateur et détecté par un photomultiplicateur. Après il est mis en forme par un analyseur et en suite il est enregistré.

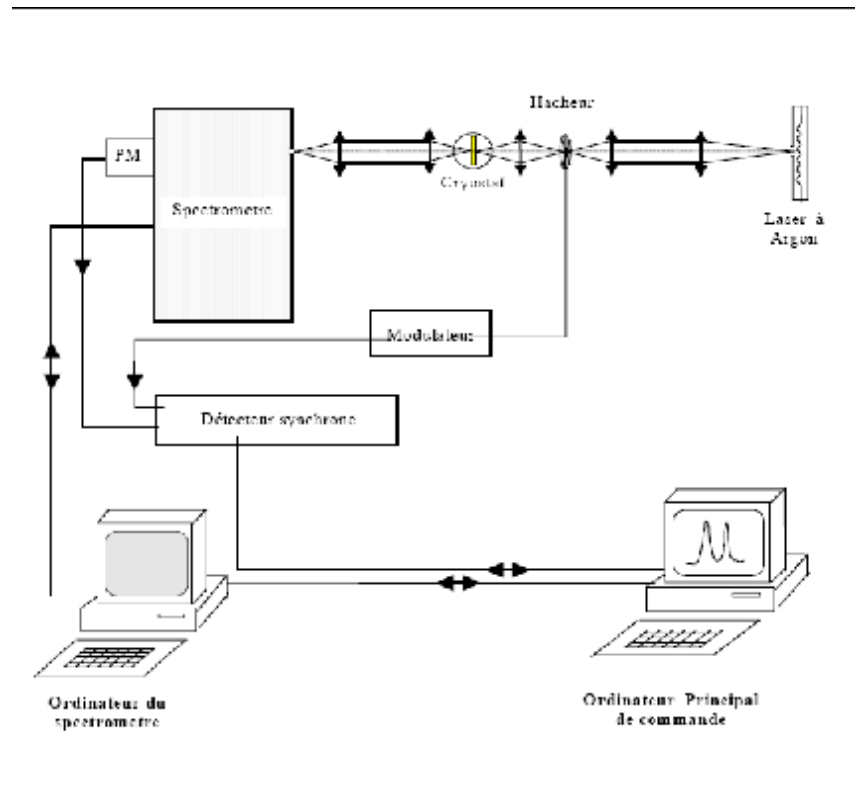


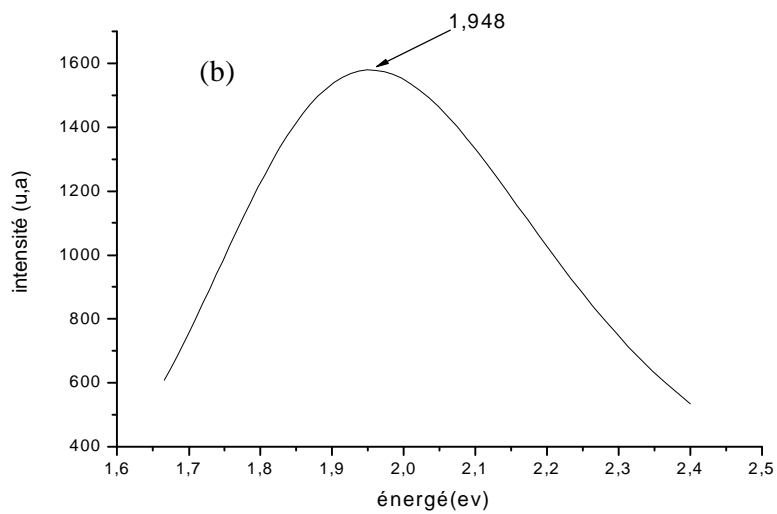
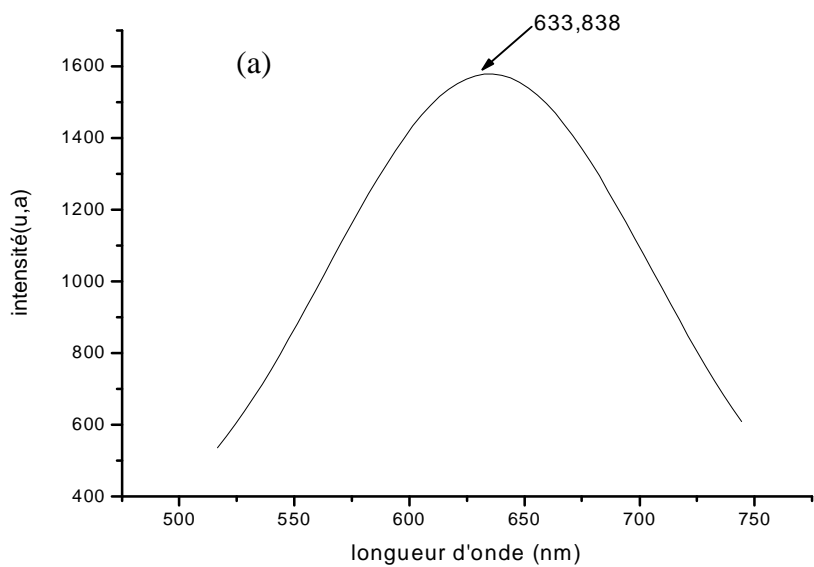
Fig V.5 : Schéma de principe du montage de caractérisation optique par la photoluminescence linéaire

#### V.4 Spectre de photoluminescence d'une pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites de CdSe

Le spectre de photoluminescence (fig.V.6) à température ambiante de la pastille monocristalline de KDP dopé par les cristallites de CdSe montre l'existence d'une bande de luminescence assez intense, à 635 nm, au voisinage du gap optique des nanocristaux de CdSe. Zhou et al [88] ont trouvée une bande de luminescence de CdSe à 631 nm.

Cette luminescence est due à une transition entre la bande de conduction et la bande de valence du semi-conducteur CdSe.

La position des bandes de luminescence est décalée vers les hautes énergies à cause du confinement quantique induit par la faible taille des nanocristallites.



**FigV.6** : Spectre de photoluminescence de KDP dopé avec les cristallites de CdSe

a - en fonction de la longueur d'onde.

B - en fonction de l'énergie.

## **Conclusion**

La caractérisation optique des matériaux élaborés a permis de constater une différence importante dans les spectres des matrices pures (transparentes) et des matrices dopées.

Elle est caractérisée par l'apparition d'un bord d'absorption abrupte accompagné par des bandes d'absorption dans le domaine du visible et du proche ultraviolet. Cette absorption est due à la présence des cristallites des semi-conducteurs de dopage.

La caractérisation par mesure de l'absorption optique dans le domaine UV – visible a montré un déplacement du seuil d'absorption du semi-conducteur CdSe vers les hautes énergies (courtes longueurs d'ondes) par rapport à celui du cristal massif du CdSe.

Ce décalage est dû au confinement quantique induit par l'effet de réduction de la taille.

Les tailles des cristallites de CdSe dispersées dans le monocristal de KDP sont du même ordre de grandeur que le rayon de Bohr du CdSe massif et donc elles conduisent à un confinement intrmédiaire.

Le composite élaboré CdSe/KDP présente une luminescence assez intense dans le domaine du visible et donc c'est un matériau qui peut éventuellement entrer dans la fabrication de composants pour les systèmes optiques.

# CONCLUSION

## CONCLUSION

L'élaboration et la caractérisation des nanomatériaux font ces derniers temps l'objet de très nombreux travaux scientifiques à cause des propriétés physico-chimiques inhabituelles de ces derniers.

Le présent travail rassemble plusieurs et différents importants résultats concernant l'élaboration ainsi que la caractérisation structurale et optique des nanocristaux de CdSe dispersés dans la matrice cristalline du composé minéral  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . 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 KDP purs et dopés par des cristallites de semi-conducteur CdSe).

La caractérisation structurale par diffraction des rayons X a mis en évidence l'incorporation de ce semi-conducteur CdSe dans la matrice de KDP par l'apparition sur les spectres, en plus des pics propres à la matrice de KDP, des pics relatifs au semi-conducteur CdSe.

Le décalage observé dans les positions des pics de diffraction est dû : pour la matrice KDP à des distorsions dans le réseau créé par l'incorporation des cristallites du semi-conducteur CdSe et pour les pics relatifs aux cristallites de CdSe le décalage est dû à la contraction des paramètres de la maille à cause de la réduction de la taille des cristallites du semi-conducteur CdSe.

Le calcul de la taille moyenne des cristallites du semi-conducteur CdSe par la relation de Scherrer a donné des valeurs de tailles d'ordre nanométriques.

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

La caractérisation par la spectroscopie Raman a permis de constater que la réponse des échantillons de KDP dopés par les cristallites de CdSe n'est pas identique à la réponse la matrice KDP non dopées.

La diffusion Raman est influencée par la présence des cristallites de dopage qui se manifeste par l'apparition de pics propres aux cristallites dans le spectre des pastilles dopées. Ces pics sont décalés vu la très faible taille des cristallites du semi-conducteur CdSe.

Les spectres de l'absorption optique ont mis en évidence l'apparition d'un bord d'absorption décalé vers les courtes longueurs d'onde par rapport à celui du semi-conducteur

CdSe de dopage à l'état massif et vers les grandes longueurs d'onde par rapport à celui de la matrice cristalline hôte KDP.

Les résultats confirment l'hypothèse de l'incorporation des cristallites du semi-conducteur CdSe de dopage dans la matrice cristalline hôte KDP et mettent en évidence les propriétés de l'absorption optique des échantillons élaborés.

L'estimation de la taille des cristallites des semi-conducteurs de dopage, en utilisant le modèle de la masse effective, a donné une valeur moyenne de rayon des cristallites d'environ  $R = 6.698 \text{ nm}$ .

Le spectre de photoluminescence à température ambiante de la pastille monocristalline de KDP dopée par les cristallites du semi-conducteur de CdSe a montré l'existence des pics de luminescence au voisinage du gap optique des cristallites du semi-conducteur de CdSe. Ces pics révèlent la création des existons dans les nanocristaux de CdSe.

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



# Références

## Références

- [1] A.PALVISTOS, *Science* 271(5251), 933, 1996.
- [2] N.BOULAARAS, thèse de magistère, Université de MENTOURI, Constantine, 2004.
- [3] A. FASOLI, A. COLLI, S. KUDERA, L. MANNAB, S. HOFMANN, C. DUCATI, J. ROBERTSON, A.C. FERRARI, *Physica E* 37 138–141, 2007.
- [4] R. J. WALDAU, N. STUCHELI, M. BRAUN, M. L. STEINER, E. BUCHER, R. TENNE, H. FLAISHER, W. KERFIN, R. BRAUN, and W. KOSCHEL, *J. APPL. Phys.* 64, 2601, 1988.
- [5] N. MATSUMURA, H. ENDO, J. SARAIE, *Phys. Status Solidi B.* 229, 1039, 2002.
- [6] K. W. FRESE, *J. APPL. Phys. Lett.* 40, 275, 1982.
- [7] C. F. HERMANDEZ, D. J. SUH, B. KIPPELEN, S. R. MARDER, *J. APPL. Phys. Lett.* 85, 534, 2004.
- [8] S. UTHANA, REDDY P *J Phys. Status Solidi A.*65, 269, 1981.
- [9] M. KLUDE, T. PASSOW, H. HEINKE, D. HOMMEL, *Phys. Status Solidi B.* 229, 1029, 2002.
- [10] F. TINJOUX, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I, 2003
- [11] I-CRISTOPHE ROBIN, thèse de doctorat, Université de Joseph Fourier Grenoble I, 2005.
- [12]K.-H. HELLWEGE, O. MADELUNG (Eds.), *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology Landolt-Boörnstein, New Series, Group III vols. 17a and 22a*, Springer, New York, 1982.
- [13]C. KITTEL.*Quantum theory of solids*, Chapter 14, Wiley, New York, 1987.
- [14] CARAYON, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, 2005
- [15] S S. GAPONENKO, Cambridge university press, Cambridge, 1998.
- [16] X BROKMANN, J-P. HERMIER, P. DESBIOLLES, M. DAHAN, 2004.
- [17] N. CHEVALIER, thèse de doctorat, Université de Joseph Fourier, 2004.
- [18] X. BROKMANN, J-P HERMIER, P. DESBIOLLES, M. DAHAN, *Images de la physique* 00, 00-00, 2005.
- [19] S. BERCIAUD, thèse de doctorat, Université de BORDEAUX 1, 2006.
- [20] [www.okra.acom/@fr/5/17/5800/arth.aspverslenanomonde.inpj.fr/index-fixe.htm](http://www.okra.acom/@fr/5/17/5800/arth.aspverslenanomonde.inpj.fr/index-fixe.htm)
- [21] [pcml.univ-lyon1.fr/raman/petites.htm/](http://pcml.univ-lyon1.fr/raman/petites.htm/)
- [22] S. RABASTE, thèse de doctorat, Université de CLAUDE BERNARD - LYON 1,2003.

- [23] J.R. MCBRIDE, T.C. KIPPENY, S.J PENNYCOOK, S.J. ROSENTHAL. *Nano Lett.* 4, 1279, 2004.
- [24] Q, LIANHUA, Z. ADAM PENG, X PENG. *Nano Letters* Vol. 1 No.6, American Chemical Society, 2001.
- [25] B. O. DABBOUSI, J. RODRIGUEZ-VIEJO, F. V.MIKULEC, J. R. HEINE, H.MATTOUSSI, R. OBER, K. F. JENSEN, M. G. BAWENDI. *J. Phys. Chem.*101, 9463, 1997.
- [26] X. PENG, A. MATER. 15, 459, 2003.
- [27] F. CHANDEZON, P. REISS Les nanocristaux semiconducteurs fluorescents-des nanocristaux aux applications multiples *Technique de l'ingénieur, Traité de physique de chimie*, RE22, 1-15, 2004.
- [28] A. PAUL ALIVISATOS *J. Phys Chem*, 100 (31), 13226-13239, 1996.
- [29] L. E. BRUS *J. Chem. Phys*, 80 (9), 4403-4409, 1984.
- [30] H. WELLER *Chem. Int. Ed. Engl*, 32 (1), 41-53, 1993.
- [31] M. G. BAWENDI, M. L. STEIGERWALDI, L. E. BRUS. *Rev. Phys. Chem*, 41, 477-496, 1990.
- [32] U. WOGGON Springer Verlag, Berlin, 1997.
- [33] D. J. NORRIS, A. SACARA, C. B. MURRAY, M. G. BAWENDI *phys. Rev. Lett*, 72.(16), 2612-2615, 1994.
- [34] P. REISS, A. PRON. (Ed.H.S.Nalwa). American Scientific publishers, 6, 578-604, 2004.
- [35] A. I. EKIMOV, F. HACHE, M.C. SCHANNE-KLEIN, D. RICARD, A. V. RODINA, I. A. KURDRYAVETSEV, T. V. YAZEVA, A. L. EFROS *J. Opt. Soc. Am. B*, 10(1), 100-107, 1993.
- [36] W. W. YU, L. QU, W. GUO, X. PENG, *chem. Mater.* 2003. 15 (14), 2854-2860.
- [37] C. B. MURRAY, D. J. NORRIS, M. BAWENDI, *J. Am. Chem. Soc*, 115(19), 8706-8715, 1993.
- [38] A.VANDIJEKEN, A. H. JANSSEN, M. H. P. SMITSMANS, D. VANMAEKELBERGH, A. MEIJERKINK; *Chem. Mater*, 10, 3513-3522, 1998.
- [39] D. NSHEVA, C. RAPITS, Z. LEVI, Z. POVIC, I. HINIC, *J.LUMIN* 82,233, 1999.
- [40] V.ALBE, C. JOUANIN, D. BERTH, *J. Growth*.84/185, 388, 1998.
- [41] T. PELLEGRINO, S. KUDERA, T. LIEDL, A. MUNOZ JAVIER, L. MANNA, W. J. PARAK, *small* 1(1), 48-63, 2005.
- [42] W. GUO, J. J. LI, Y. A. WANG, X. PENG, *Chem. Mater*, 15 (16), 3125-3133, . 2003.

- [43] X. GAO, Y. CUI, R. M. LEVENSON, L. W. K. CHUNG, S. NIE, *Nature Biotechnol*, 22 ( 8 ) 969-976, 2004.
- [44] W. C. W. CHAN, S. NIE, *Science*, 281(5385), 2016-2018, 1998.
- [45] X. WU, H. LIU, J. LIU, K. N. HALEY, J. A. TREADWAY, J. Peter. LARSON, Nianfeng. GE, Frank. PEALE, Marcel P. BRUCHEZ, *Nature biotechnol*, 21(1)41-46, 2003.
- [46] W. J. PARAK, T. PELLEGRINO, C. PLANK, *Nanotechnol*, 16(2), R9-R25, 2005.
- [47] M. BRUCHEZ JR, MORRONNE, P. GIN, S. WEISS, A. P. ALIVISATOS *Science*,281(5385) ,2013-2016, 1998.
- [48] B. DUBERTRET, P. SKOURIDES, D. J. NORRIS, V. NOIREAUX, A. H. BRIVANLOU, A. LIBCHABERIN, *Science*,298(5599),1759-1762, 2003.
- [49] Austin M. DERFUS, Warren C. W. CHAN, S. N. BHATEA, *Nano Lett*, 4(1), 11-18, 2004.
- [50] Mingyong HAN, Xiaohu GAO, J. Z. SU, S. NIE *Nature Biotechnol*, 19(7), 631-635, . 2001.
- [51] S. CHANG, M. ZHOU, C. P. GROVER, *Optics Express*, 12 (1), 134-148, 2004.
- [52] M.A. PETRUSKA, A. V. MALKO, P. M. VOYLES, V. I. KLIMOV, *Adv. Mater*, 15 (7-8), 610-613, 2003.
- [53] H. J. EISLER, V. C. SUNDAR, M. G. BAWENDI, M. WALSH, H. I. SMITH, V. KLIMOV, *Appl. Phys. Lett*, 80 (24), 4614-4616, 2002.
- [54] P. MICHILER, A. IMAMOGLU, M. D. MASON, P. J. CARSON, G. F. STOURSE, S. K. BURATTO, *Nature*, 406, 968-970, 2000.
- [55] A. Y. NAZZAL, L. QU, X. PENG, M. XLAO, *Nano Lett*, 3 (6), 819-822, 2003.
- [56] D. PHUONG NGUYEN, thèse de doctorat, université Paris VI, 2005.
- [57] R. BOISTELLE, J. P. ASTIER, *journal of crystal growth*, 99, 14-3, 1988.
- [58] J.A DIREKSEN, T. A RING, *Chemical Engineering Science*, 46(10), 2389-2427, 1991.
- [59] A. MERSMAN, *crystallization technology handbook*, second edition, I. MARCEL DEKKER., New York, 2001.
- [60] J.W. MULLIN, *crystallization* (forth Edition), Butterworth-Heinemann, Oxford, 2002.
- [61] K. LARK-OKONIZ, VIVAN A.JOSON ; *Methods of experimental Pysics6(A)*, London 1959.
- [62] P. H. EGLI, S. ZERFOSS; *J. of crystal Growth; Discussion of the faraday Society N°5*, 61, 1949.
- [63] Luc Van Meervelt, *Université de Katholieke Leuven*, 2007

- [64] R.H. CHEN, C.C YEN, C.S. SHERN, T. FUKAMK, Solid State Ionics 177, 2857–2864, 2006.
- [65] Luc Van Meervelt, Université de Katholieke Leuven, 2006
- [66] A.J. NELSON, T. VAN BUUREN, E. MILLER, T. A. CALLOT; J. of electron Spectroscopy and Related Phenomena 114-116, k873-878, 2001.
- [67] N.ZAITESEVA, L. CARMAN, I. SNOLESTY; J.of Crys Growth 241,363-373, 2002.
- [68] O. SAUT, thèse de doctorat; Université Paul Sabatier Toulouse3, INSA Toulouse, 2003.
- [69] G. LU, C. LI, W. WANG, Z. WANG, J. GUAN, H. XIA, 116 (2005) 47–53, 2004.
- [70] [www.clevelandcrystals.com#table](http://www.clevelandcrystals.com#table).
- [71] <http://cadalpha.univ-lyon1.fr/materiel/d8/d8brag.htm>.
- [72] T. HAURE, thèse de doctorat, Université de LIMOGES, 2003
- [73] B. Boudine, thèse de doctorat, Université de Mentouri Constantine, 2004.
- [74] M. CAZAYOUS, thèse de doctorat ; Université Paul Sabatier, Toulouse (sciences), 2002.
- [75] C. Kitell, Introduction à la physique du solide ; Ed Dunod, Paris, 1983.
- [76] M. ABULKHADAR, B. TOMAS; Nanostructured Materials, Vol. 5, N° 3, pp. 289-298, India, 1995.
- [77] L. SAVIOT, B. CHAMPAGNON, E. DUVAL, A. I. EKIMOV, J. CrystalGrowth184/185, 370, 1998.
- [78] M. PLAZANET, thèse de doctorat, université de Joseph Fourier, 2003.
- [79] <http://www.chez.com/dalmeyda/cours/spectro/IRspectro.htm>
- [80] [www.physique.usherbrooke.ca/~pfournie/Photoluminescence.pdf](http://www.physique.usherbrooke.ca/~pfournie/Photoluminescence.pdf)
- [81] O. HALIMI, thèse de doctorat, Université de Mentouri, Constantine, 2005.
- [82] R. B. VASILIEV, V. S. VINOGRADOV, S. G. DOROFEEV, S. P. KOZYREV, I. V. KUCHEREN, N. N. NOVIKOVA, Physics of the Solid State, Vol. 49, No. 3, pp. 547–551, 2007.
- [83] W.L. LIU , H.R. XIA , X.Q. WANG , Z.C. LING , J. XU, Y.L. WEI , Y.K. LIU , H. HAN, Physicochem, 290, 304–309, 2006.
- [84] A.J. SIEVERS, S. TAKENO, Phys. Rev. Lett. 61, 970, 1998.
- [85] A.E. RAEVSKAYA, A.L. STROYUK, S.YA. KUCHMIY, YU.M. AZHNIUK, V.M. DZHAGAN, V.O. YUKHYMCHUK, M.YA. VALAKH, Physicochem. Eng. Aspects 290, 304–309, 2006.

[86]N.Y.GARCES, K.T.STEVENS, L.E.HALLIBURTON, M.YAN, N.P.ZAITSEVA, J.J.DEYOREO, *Journal of Crystal Growth* 225, p435-439, 2001.

[87] S. DEVADASON, M. RASAT MUHAMAD, *Physica B* 393, 125–132, 2007.

[88] X. ZHOU, Z.SHAO, Y. KOBAYASHI, X. WANG, N. OHUCHI, M. TAKETA, A. KASUYA, *Optical Materials* 29 1048–1054, 2007.

## **ABSTRACT**

### **STRUCTURAL AND OPTICAL CHARACTERIZATION OF NANOCRYSTALS OF the CdSe SEMICONDUCTOR DISPERSED IN THE CRYSTALLINE MATRIX OF KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (KDP)**

In this work, we made monocrystals of KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (KDP) doped with semiconductors nanocrystals II-VI (CdSe). KDP crystals were grown by lowering method, from the aqueous solution added with CdSe.

The structural characterization by X ray diffraction (XRD) confirms the presence of CdSe in the matrix.

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

Characterizations by optical absorption of samples of UV-Visible region confirm the presence of CdSe nanocrystals.

Raman Scattering spectroscopy has reveals a response of our KDP samples to a luminous excitation. According to the results, samples can be considered as laser active mediums.

Characterization by photoluminescence at room temperature show two peaks in the vicinity of gap of CdSe

---

Key words: nanocrystals of CdSe, monocrystals of KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Growth crystals, X-ray diffraction, Raman spectroscopy and IR, photoluminescence, optical absorption.

## ملخص

تحضير بلورات نانومترية لنصف ناقل (CdSe) موزعة داخل مادة بلورية ((KDP) (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)).

في هذا العمل تم تحضير أحاديات بلور ذات طبيعة معدنية ((KDP) (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>))، مشابهة ببلورات من نصف الناقل (CdSe) الذي ينتمي للعائلة (II-VI). تصنيع أحاديات البلور تمت وفقا لما يعرف بطريقة الإنماء انطلاقا من محلول مائي في درجة حرارة منخفضة أما عملية الإشابة فتتم بطريقة الإضافة المنتظمة.

مكنتنا الدراسة البنيوية بواسطة انعراج أشعة (X) من التأكيد على تواجد بلورات (CdSe) داخل المادة الأم ((KDP) (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)) وذلك من خلال تواجد قمم انعراج الخاصة ب(CdSe).

كما أثبتت الدراسة لأطياف الأشعة ما تحت الحمراء للعينات الننانج التي خلصنا إليها باستخدام انعراج أشعة (X) وهي أن المادة الأم ((KDP) (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)) مشابهة فعلا ببلورات (CdSe)، هذا الإثبات مؤسس على ظهور نمطي الاضطراب الطولي (LO) والعرضي (TO) المميزين لنصف الناقل (CdSe).

من خلال نتائج مطيافيه الدراسة الضوئية في المجال فوق البنفسجي والمرني أثبتت وجود بلورات داخل المادة الأم راما ن تم إثبات وجود فرق بين البلورة النقية و البلورة المطعمة من خلال ظهور خطوط لا تنتمي إلى المادة الأم.

---

الكلمات المفتاحية: بلورات نانومترية CdSe، أحادي بلور (KDP) (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)، النمو البلوري، انعراج أشعة X، أطياف رامان و الأشعة ماتحت الحمراء، الامتصاص الضوئي، التحريض الضوئي Photoluminescenc.



## Résumé

### CARACTERISATION STRUCTURALE ET OPTIQUE DES NANOCRISTAUX DU SEMI-CONDUCTEUR CdSe DISPERSÉS DANS LA MATRICE CRISTALLINE DU $\text{KH}_2\text{PO}_4$ (KDP)

Le présent travail consiste à élaborer des nanocristaux du semi-conducteur CdSe et à les disperser dans un monocristal de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) pour obtenir le composite  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  / CdSe. Les monocristaux de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  sont obtenus à l'aide de la croissance en solution aqueuse par abaissement de température vu la bonne solubilité du  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  dans l'eau. Le dopage est réalisé lors de la croissance par addition à la solution d'une poudre des cristallites de CdSe obtenue préalablement par broyage mécanique.

La caractérisation structurale par diffraction des rayons X, a permis de mettre en évidence l'incorporation des nanocristaux de CdSe dans la matrice cristalline de KDP par l'apparition sur les spectres de pics relatifs à CdSe de structure hexagonale (wurtzite).

La caractérisation par la spectroscopie infrarouge a confirmé les résultats de la diffraction X concernant la présence des cristallites du semi-conducteur CdSe dans KDP et ce par l'apparition de pics dus aux vibrations des phonons optiques LO et TO relatifs à CdSe.

La caractérisation par la spectroscopie Raman a révélé une réponse des échantillons de KDP dopés par les cristallites de CdSe à une excitation lumineuse d'où la possibilité de les considérer comme milieu actif pour le laser.

La caractérisation par absorption optique dans le domaine UV-Visible, a fait apparaître des bandes d'absorption excitoniques dues à la création d'excitons dans les cristallites de CdSe et a montré un déplacement du seuil d'absorption vers les hautes énergies. Ce décalage est dû au confinement optique induit par la très faible taille des cristallites de CdSe. L'estimation de la taille des cristallites de CdSe a donné des valeurs de l'ordre de quelques nanomètres.

La caractérisation par la photoluminescence à température ambiante présente une bande d'émission au voisinage du gap des nanocristallites de CdSe.

---

**Mots clés :** Nanocristaux CdSe, monocristaux  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , croissance cristalline, diffraction X, spectroscopie infrarouge, spectroscopie Raman, absorption optique, photoluminescence.