

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

UNIVERSITE DE JIJEL  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DES SCIENCES  
DE LA NATURE ET DE LA VIE

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE

OPTION

PHYSIQUE DES MATERIAUX

THEME

**ELABORATION ET CARACTERISATION DES NANOCRISTAUX  
DU SEMI-CONDUCTEUR AuCl DISPENSES DANS  
LES MONOCRISTAUX DE NaCl ET KCl**

Par

**M<sup>elle</sup> Hanane ZAIOUNE**

Soutenu le : 21 /02/ 2012

Devant le jury :

Président :	Noureddine BRIHI	Prof	Univ. Jijel
Rapporteur :	Fouzia ZEHANI	M.C.A	Univ. Jijel
Examineurs :	Miloud SEBAIS	Prof	Univ. Mentouri-Constantine
	Boubekeur BOUDINE	Prof	Univ. Mentouri-Constantine



## REMERCIEMENT

*Mes remerciements vont tout premièrement à Dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données pour accomplir ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de cristallographie de l'université Mentouri-Constantine. Je le remercie pour m'avoir permis de rencontrer de nombreux chercheurs avec qui j'ai pu collaborer. Cela m'a ouvert l'esprit sur la recherche.*

*Je suis particulièrement reconnaissante envers le département de physique de la faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie de l'université de Jijel, pour m'avoir accueilli dans son équipe et m'avoir fait confiance pendant ces années d'étude.*

*Je remercie vivement Melle Fouzia ZEHANI, maître de conférences A à l'université de Jijel, de m'avoir confiée et dirigé ce travail avec beaucoup d'efficacité, qu'elle soit rassurée de mon estime et ma reconnaissance. Grâce à son esprit pédagogue, elle m'a fait prendre conscience du côté passionné et exaltant de la recherche scientifique.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Noureddine BRJHI, Professeur à l'université de Jijel, qui a bien voulu accepter la présidence du jury de ce mémoire.*

*Mes remerciements sont aussi adressés à Monsieur Miloud SEBAIS, Professeur à Mentouri-Constantine, qui a accepté d'honorer par sa présence le jury de ce mémoire.*

*J'adresse mes respectueux remerciements à Monsieur Boubekeur BOUDINE, Professeur à l'université Mentouri-Constantine, pour avoir accepté de participer au jury de ce mémoire.*

*J'adresse mes remerciements les plus respectueux au Professeur Tadashi ITOH de l'université d'Osaka au Japon, au Professeur Philippe LAVALLARD et au Professeur Carlos BARTHOU de l'institut des nanosciences de Paris (l'INSP) pour m'avoir aidé au cours de la préparation de ce mémoire et la réalisation des mesures optiques.*

*Je remercie également les membres du laboratoire de Biologie (Zoologie) pour leur aide dans la réalisation du traitement thermique des échantillons.*

*Rien de tout cela n'aurait été possible sans le soutien de ma mère, de toute ma famille et de toutes mes amies. Qu'ils sachent simplement qu'ils sont au fond de mon cœur chaque instant et en tout lieu.*



*A la mémoire de mon père*

*A ma mère*

*A mes frères et mes sœurs*

*A mes amis*

*A tous ceux qui me sont chers*

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
<b>CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LE SEMI-CONDUCTEUR AuCl</b>	
I.1 INTRODUCTION .....	3
I.2 PROPRIETES STRUCTURALES DE AuCl.....	4
I.2.1 Structure de AuCl <sub>3</sub> .....	7
I.3. PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DU SEMI-CONDUCTEUR AuCl.....	8
I.4 PROPRIETES ELECTRONIQUES DES SEMI-CONDUCTEURS.....	9
I.4.1 Excitons.....	9
I.4.2 Types des excitons.....	11
I.4.2.1 Exciton de Frenkel.....	11
I.4.2.2 Exciton de Mott-Wannier.....	11
I.4.3 Formation des excitons (exciton de Mott-Wannier).....	11
I.4.3.1 Les transitions directes ou verticales.....	11
I.4.3.2 Les transitions indirectes.....	12
I.4.4 Niveaux d'énergie excitoniques.....	13
I.5 PROPRIETES OPTIQUES.....	14
I.5.1 Absorption optique.....	15
I.5.2 Photoluminescence.....	16

## II.6 NIVEAUX EXITONIQUES DANS LES SEMI-CONDUCTEURS

I-VII.....17

# CHAPITRE II : LES NANOMATERIAUX : ELABORATION ET PROPRIETES

II.1 Introduction .....	20
II.2 CLASSIFICATION DES NANOMATERIAUX.....	23
II.2.1 Classement de Siegel .....	23
II.2.2 Classement de Gouget et Carrière.....	24
II.2.3 Classement de Ricard.....	26
II.3 NANOCRISTAUX SEMI-CONDUCTEURS.....	26
II.4 PROPRIETES MORPHOLOGIQUE.....	27
II.5 METHODES D'ELABORATION DES NANOMATERIAUX.....	28
II.5.1 Méthodes mécaniques.....	29
II.5.1.1 Broyage mécanique .....	29
II.5.1.2 Mécanosynthèse.....	30
II.5.2 Méthodes physiques .....	31
II.5.2.1 Méthodes d'évaporation par rayons solaires.....	32
II.5.2.2 Méthodes d'évaporation par effet joule.....	33
II.5.2.3 Méthode d'évaporation par rayons lasers.....	34
II.5.2.4 Méthodes d'évaporation par pulvérisation.....	35
II.5.2.5 Méthode d'évaporation par étincelle électrique.....	36
II.5.2.6 Méthode de fusion en liquide cryogénique .....	38

II.5.3 Méthode chimique.....	39
II.5.3.1 Les réactions en phase vapeur.....	39
II.5.3.2 Les réactions en milieu liquide.....	40
II.5.3.3 Dépôts par voie sol-gel .....	40
<b>II.6 PROPRIETES DES NANOCRISTAUX.....</b>	<b>44</b>
II.6.1 Introduction.....	44
II.6.2 Propriétés thermodynamiques.....	46
II.6.3 Propriétés mécaniques .....	47
II.6.4 Propriétés électroniques.....	49
II.6.4.1 Effet du confinement quantique des porteurs sur la densité d'états.....	49
II.6.4.2 Effet du confinement quantique sur la structure électronique des nanocristaux.....	52
II.6.4.3 Régimes du confinement.....	53
1. Confinement faible.....	53
2. Confinement intermédiaire .....	54
3. Confinement fort .....	55
II.6.5 Propriétés optiques.....	56
<b>II.7 EUDE DE LA CROISSANCE DES NANOCRISTAUX DURANT</b>	
<b>LE RECUIT.....</b>	<b>59</b>
II.7.1 Effet du temps de recuit.....	59
II.7.2 Effet de la concentration.....	59
II.7.3 Effet de la température du recuit.....	62

## **CHAPITRE III : METHODE DE CZOCHRALSKI ET APPARELS DE MESURE UTILISES**

III.1 INTRODUCTION.....	64
III.2 METHODES DE CZOCHRALSKI.....	64
III.2.1 Principe de la méthode.....	64
III.2.2 Appareille.....	65
III.2.2.1 Partie mécanique.....	65
III.2.2.2 Partie thermique.....	66
III.3 ELABORATION DES ECHANTILLONS ETUDIES.....	68
III.3.1 Elaboration des monocristaux purs de KCl et NaCl.....	68
III.3.2 Dépôts de couches minces d'or.....	69
III.3.3 Elaboration des monocristaux de KCl et NaCl dopés par les nanocristaux de AuCl .....	70
III.3.4 Clivage des monocristaux et polissage des pastilles clivées.....	70
III.3.4 Traitement thermique des échantillons.....	70
III.4 CARACTERISATION STRUCTURALE ET SPECTROSCOPIQUE.....	71
III.4.1 Mesure des spectres de diffraction des rayons X.....	71
III.4.2 Mesure de la photoluminescence.....	72

## **CHAPITRE IV : CARCTERISATION STRUCTURALE ET OPTIQUE**

IV.1 INTRODUCTION	
IV.1 INTRODUCTION.....	73
IV.2 CARACTERISATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.....	73

IV.2.1 Monocristaux de NaCl et KCl purs.....	73
IV.2.2 Monocristaux de NaCl dopés par les nanocristaux de AuCl.....	76
IV.2.3 Monocristaux de KCl dopés par les nanocristaux de AuCl.....	79
IV.2.4 Taille des nanocristaux de AuCl dans les monocristaux de NaCl et KCl.....	84
1. Cas des nanocristaux de AuCl dispersés dans la matrice de NaCl .....	84
2. Cas des nanocristaux de AuCl dispersés dans la matrice de KCl .....	86
<b>IV.3 CARACTERISATION OPTIQUE .....</b>	<b>87</b>
IV.3.1 Spectres d'émission de NaCl et KCl purs.....	87
IV.3.2 Spectres d'émission de NaCl dopé par les nanocristaux de AuCl.....	89
IV.3.3 Spectres d'émission de KCl dopé par les nanocristaux de AuCl.....	90
<b>IV.4 CONCLUSION.....</b>	<b>91</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>92</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>94</b>



**INTRODUCTION GENERALE**

Ces dernières années, les semi-conducteurs à large bande interdite ont fait l'objet d'intense investigation. Qu'il s'agisse de matériaux massifs ou de nanomatériaux. L'ensemble des propriétés physico-chimiques des nanomatériaux sont totalement différentes de celles du matériau à l'état massif. Cette particularité a ouvert la voie à l'étude de ces dernières en vue de nombreuses applications technologiques notamment en optoélectronique et en microélectronique [1,2].

En particulier, les nanocristaux de semi-conducteurs qui ont la propriété remarquable de posséder des niveaux d'énergie discrets comme ceux d'un atome individuel, bien qu'elles soient constituées de plusieurs dizaines de milliers d'atomes arrangés suivant un ordre cristallin. Leurs propriétés électroniques et notamment leurs propriétés optiques, sont dominées par des effets du confinement quantique et dépendent de façon cruciale de leur taille.

La théorie de l'effet du confinement quantique prévoit que les quasi-particules telles que les excitons contenus dans ces nanocristaux présentent des niveaux d'énergie quantifiés. Ceci se manifeste de manière remarquable par des spectres d'émission et d'absorption discrets, dépendant directement de la taille des cristallites. C'est par des mesures d'absorption sur des nanocristaux semi-conducteurs dispersés dans une matrice vitreuse que l'équipe d'A. I. Ekimov, fut observée en 1980, les premiers effets de quantification des niveaux d'énergie par confinement quantique et poursuivies par les recherches amorcées d'Al. L. Efros et A. L. Efros sur l'effet quantique de taille, observé dans les cristallites des semi-conductrices de taille comparable au rayon de Bohr de l'exciton du cristal massif. Cette recherche a montré qu'il y a une augmentation du confinement lorsque la taille de ces nanocristaux devient plus petite que le rayon de Bohr de l'exciton [3-6].

La taille très réduite des nanocristaux nécessite un support matériel pour leur utilisation d'où l'intérêt de plus en plus croissant accordé aux méthodes d'élaboration des nanocristaux semi-conducteurs dispersés dans différentes matrices (minérales, organiques, cristallines ou amorphes, massives ou couches minces). A. I. Ekimov et son équipe sont les premiers à étudier les nanocristaux de semi-conducteurs CuCl et CuBr dispersés dans une matrice amorphe de silicate SiO<sub>2</sub>. La caractérisation optique et morphologique a montré que ces nanocristaux sont sphériques et que les bandes d'absorption se déplacent vers les grandes énergies par la comparaison avec le cristal massif [3,5]. Ensuite, T. Itoh et son équipe ont

étudié aussi les semi-conducteurs I-VII (CuCl, CuBr, CuI) dispersés dans les matrices cristallines d'halogénures alcalins (NaCl, KCl, KBr et KI) [7-10].

C'est dans ce contexte que s'inscrit le présent travail dont le but est d'élaborer et de caractériser des matériaux composites à base de nanocristaux semi-conducteurs à grand gap I-VII comme AuCl dispersés dans des matrices cristallines optiquement transparentes dans le domaine UV-visible.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres, une introduction générale et une conclusion générale. Il est structuré comme suit :

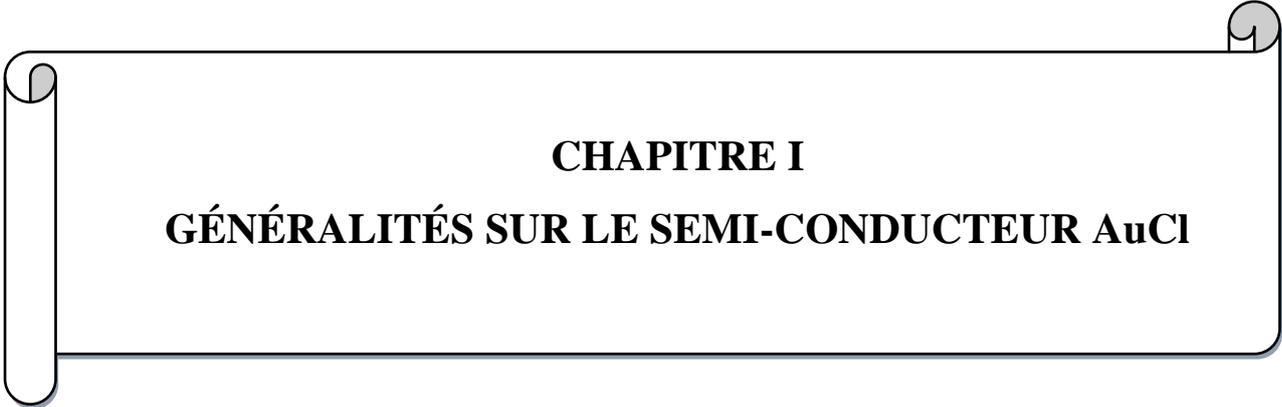
Le premier chapitre sera consacré à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques du semi-conducteur AuCl.

Le deuxième chapitre présente une étude bibliographique sur les nanomatériaux et leurs propriétés ainsi que leurs méthodes d'élaboration.

La description des méthodes expérimentales qui ont permis l'élaboration et la caractérisation des échantillons fera l'objet du chapitre III.

Dans le chapitre IV, nous exposons la discussion des résultats concernant la caractérisation structurale et optique des nanocristaux de AuCl dispersés dans les matrices cristallines de NaCl et KCl.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale où sont regroupés les principaux résultats.



**CHAPITRE I**  
**GÉNÉRALITÉS SUR LE SEMI-CONDUCTEUR AuCl**

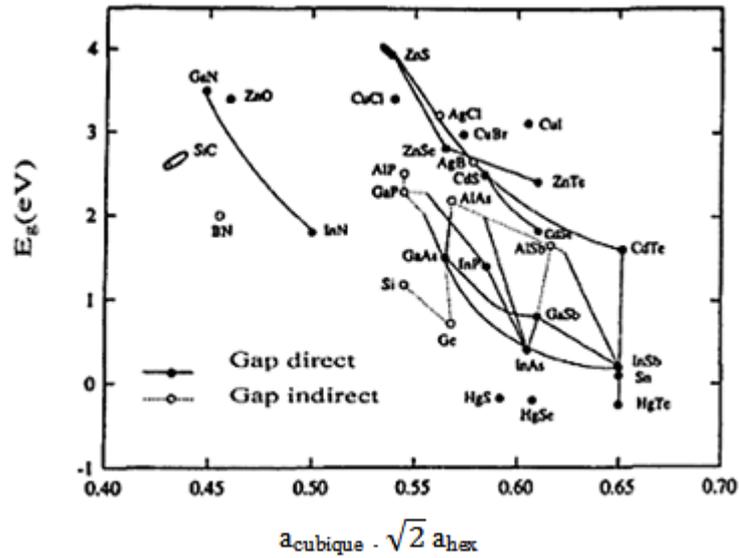
## I.1 INTRODUCTION

Les semi-conducteurs sont principalement les éléments de la colonne IV (Si, Ge) du tableau de classification des éléments mais aussi des composés III-V (GaAs, GaN), II-VI (CdSe, ZnS, CdTe) et I-VII (CuCl, CuBr, AuBr, AuI, AgI, AgCl, AgBr et AuCl).

Les semi-conducteurs I-VII sont constitués par l'association d'un élément de la colonne I avec un élément de la colonne VII de la classification périodique de Mendeleïev (Tab.I.1). Ces sont en général des semi-conducteurs à large bande interdite direct ou indirect (~3.4 eV pour CuCl) (Fig.I.1). Ils sont caractérisés par une ionicité importante et une forte énergie de liaison excitonique (~190 meV pour CuCl et ~108 meV pour CuBr). Ses caractéristiques leur procurent des propriétés physico-chimiques intéressantes à l'échelle nanométrique et en font un candidat idéal pour des applications dans l'optoélectronique de courte longueur d'onde (dispositifs fonctionnant dans la région de bleu-UV du spectre de la lumière UV-visible). Ces semi-conducteurs sont utilisés sous différentes formes tels que des puits quantiques et des nanocristaux [10-18].

<b>I</b>	II	III	IV	V	VI	<b>VII</b>
<b>Li</b> <sup>3</sup>	Be <sup>4</sup>	B <sup>5</sup>	C <sup>6</sup>	N <sup>7</sup>	O <sup>8</sup>	<b>F</b> <sup>9</sup>
<b>Na</b> <sup>11</sup>	Mg <sup>12</sup>	Al <sup>13</sup>	S <sup>14</sup>	P <sup>15</sup>	S <sup>16</sup>	<b>Cl</b> <sup>17</sup>
<b>Cu</b> <sup>29</sup>	Zn <sup>30</sup>	Ga <sup>31</sup>	G <sup>32</sup>	Az <sup>33</sup>	Se <sup>34</sup>	<b>Br</b> <sup>35</sup>
<b>Ag</b> <sup>47</sup>	Cd <sup>48</sup>	In <sup>49</sup>	S <sup>50</sup>	Sb <sup>51</sup>	Te <sup>52</sup>	<b>I</b> <sup>53</sup>
<b>Au</b> <sup>79</sup>	Hg <sup>80</sup>	Ti <sup>81</sup>	Pb <sup>82</sup>	Bi <sup>83</sup>	Po <sup>84</sup>	<b>At</b> <sup>85</sup>

**Tab.I.1** : Extrait du tableau périodique des éléments chimiques  
(Colonnes I et VII en gras).



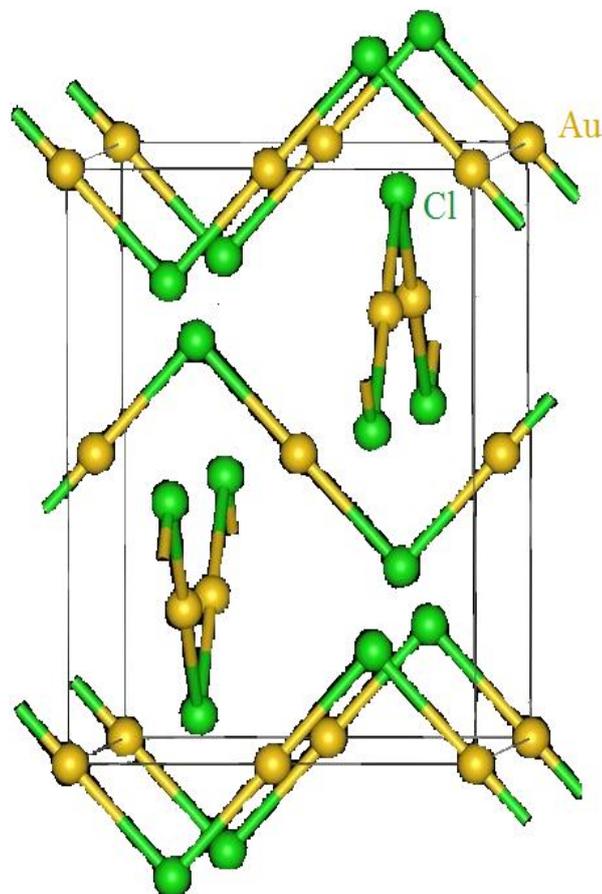
**Fig.I.1** : Gap d'énergie de quelques semi-conducteurs en fonction du paramètre de maille [19].

## I.2 PROPRIETES STRUCTURALES DE AuCl

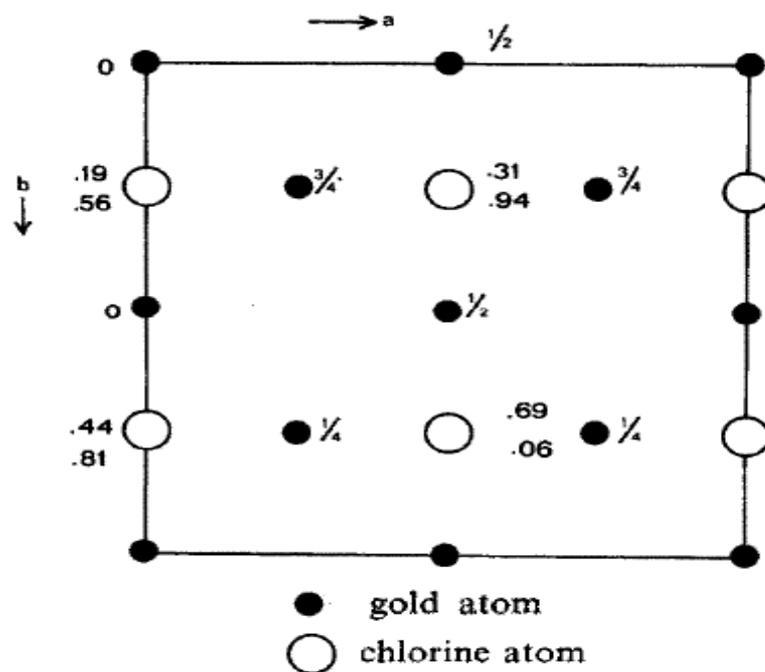
Les semi-conducteurs I-VII peuvent adopter plusieurs formes cristallographiques différentes. Par exemple, les semi-conducteurs d'halogénures de cuivre et d'argent (CuCl, CuBr, CuI, AgI) peuvent se cristalliser dans deux structures différentes : la structure cubique du type zinc blende et la structure hexagonale du type wurtzite [20,21]. Alors que, les semi-conducteurs d'halogénures d'or (AuI, AuBr, AuCl) se cristallisent dans le système quadratique [22,23].

Le chlorure d'or ou chlorure d'or (I) avec la formule moléculaire AuCl se cristallise dans la structure quadratique centré de groupe d'espace  $I4_1/amd$  (Fig.I.2). Les paramètres de la maille sont :  $a=b=6,734$ ,  $c=8,674$  Å°. Ainsi, chaque maille élémentaire comporte huit molécules de AuCl (huit atomes d'or et huit atomes du chlore). Les atomes d'or occupent des positions qui ont la symétrie  $2/m$  et définies par les coordonnées suivantes :  $(0,0,0)$ ,  $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ ,  $(0,\frac{1}{2},0)$ ,  $(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4})$  et  $(\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4})$ . Alors que, les atomes de chlorure occupent des positions qui ont la symétrie  $mm$  et définies par les coordonnées suivantes :  $(0,\frac{1}{4},z)$ ,  $(0,\frac{3}{4},\frac{1}{4}+z)$ ,  $(0,\frac{3}{4},\bar{z})$  et  $(0,\frac{1}{4},\frac{3}{4}-z)$  avec  $z=0,19$  (Fig.I.3).

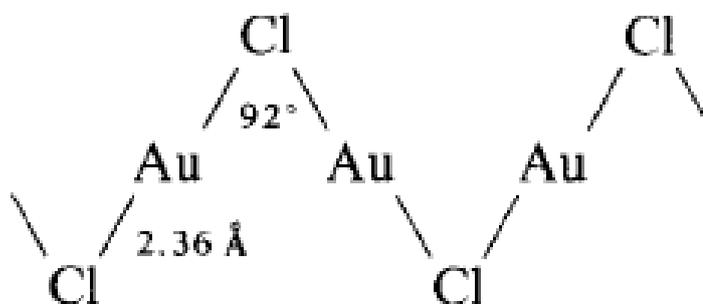
Tout atome possède un entourage de huit atomes de l'autre constituant ( $Z= 8$ ). Cette structure se compose des chaînes de zigzag de Au et de Cl : l'or est linéairement coordonné par le chlore à des distances de  $2,36 \text{ \AA}$ , la distance entre les atomes de chlore est égal à  $3,22 \text{ \AA}$  et l'angle Au-Cl-Au est de  $92^\circ$  (Fig.I.5). En réalité, il y a des chaînes parallèles à l'axe **b** où les atomes d'or de coordinations  $z = 0$  et  $z=1/2$  sont alternant aux distances  $a/2$  et d'autres chaînes parallèles à l'axe **a** où les atomes d'or de coordinations  $z = 1/4$  et  $z=3/4$  sont alternant aux distances  $b/2$  (Fig.I.4) [23].



**Fig.I.2** : Maille élémentaire de la structure quadratique de AuCl [24].



**Fig.I.3** : Projection de la structure quadratique de AuCl dans le plan (001) [23].

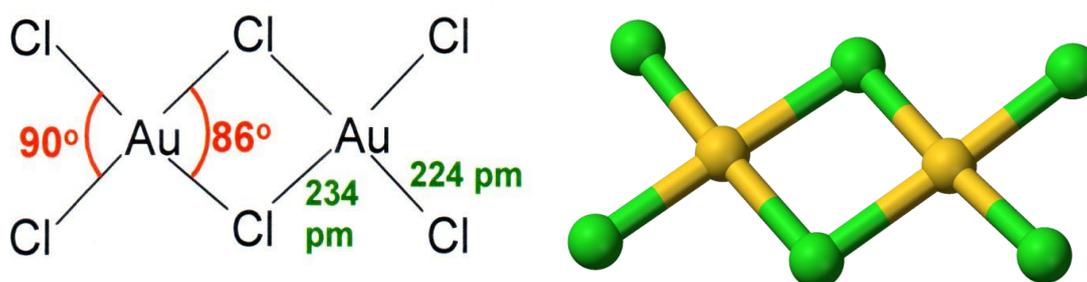


**Fig.I.4** : Chaîne de zigzag de AuCl [23].

## I.2.1 Structure de AuCl<sub>3</sub>

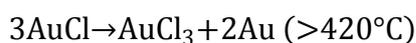
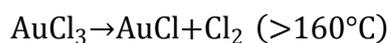
Le chlorure d'or (III) a la formule moléculaire AuCl<sub>3</sub>, mais il existe principalement sous la forme de dimère qui a la formule moléculaire Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, dans laquelle deux atomes d'or sont reliés par deux atomes du chlore (Fig.I.5). Ce composé est appelé le trichlorure d'or et rarement, mais habituellement chlorure aurique.

Le trichlorure d'or a des propriétés structurales similaires à celles des autres composés trihalogénures d'or, tel que le bromure d'or (III). Les atomes d'or présentent des centres de coordination plane carrée avec des angles d'environ 90° (Fig.I.5). Les liaisons dans AuCl<sub>3</sub> sont principalement covalentes, ce qui reflète l'état élevé de l'oxydation et de l'électronégativité [25].



**Fig.I.5** : Structure du chlorure d'or (III) [25].

Le chlorure d'or (III) est très hygroscopique et soluble dans l'eau et l'éthanol, Il se décompose en AuCl à environ 160°C ; cependant, cette réaction s'inverse par dismutation à de plus hautes températures pour redonner de l'or métallique et AuCl<sub>3</sub>, suivant les réactions [25] :



### I.3 PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DE AuCl

Plusieurs auteurs tels que : Fischer et al, Biltzet et al, Shchukarev et al, Landsberg et al et Visnapuu et al ont fait des mesurées thermodynamiques sur les composés du chlorure d'or. Les résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau suivant [23] :

N°	Réaction	$\Delta H_{298}^0 \cdot \log e$ (kcal/mole Cl <sub>2</sub> )	$\Delta S_{298}^0 \cdot \log e$ (cal/mole Cl <sub>2</sub> )
01	$2/3 \text{ Au (s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 1/3 \text{ Au}_2\text{Cl}_6(\text{s})$	-7,52	-14,03
02	$2/3 \text{ Au (s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 1/3 \text{ Au}_2\text{Cl}_6(\text{g})$	-3,89	-8,70
03	$2 \text{ Au (s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{AuCl}(\text{s})$	-6,87	-12.1
04	$2 \text{ Au (s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{g})$	+22,4	+5,84

**Tab.I.2** : Résultats thermodynamiques des composés du chlorure d'or [23]

(s) : solide et (g) : gaz.

Dans les réactions précédentes les phases solides sont AuCl (s) et Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (s), et les phases gazeuses sont Au<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (g) et Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (g).

La valeur de  $\Delta G_T^0$  (kcal/mole Cl<sub>2</sub>) est calculé à partir des valeurs de  $\Delta H_{298}^0$  et  $\Delta S_{298}^0$  du tableau 2, avec  $\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$ . Où :  $\Delta G_T^0$ ,  $\Delta H_{298}^0$  et  $\Delta S_{298}^0$  sont respectivement l'énergie libre, l'entropie et l'enthalpie de formation des composés du chlorure d'or.

La figure 6 illustre le diagramme d'Ellingham des réactions 1, 2, 3 et 4 dans laquelle la fonction  $\Delta G^0 \log e = RT \log 1/K$  est tracée. A partir de cette figure, on constate les résultats suivants :

- Le chlorure d'or (AuCl) est métastable à la température ambiante ; il se disproportionne à Au (s) et l'Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (s).
- À une pression du chlore égale à 1 atm (correspondant à  $\Delta G^0 \log e = 0$  pour les réactions 1 et 3), on trouve que : à une température en-dessous de 254°C, il apparait les composés Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (s) et Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (g). Tandis que, au-dessus de 282°C, on trouve que Au, Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (g) et Au<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (g). Ainsi, pour des températures variées entre 254 et 282°C, il se forme Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (g).

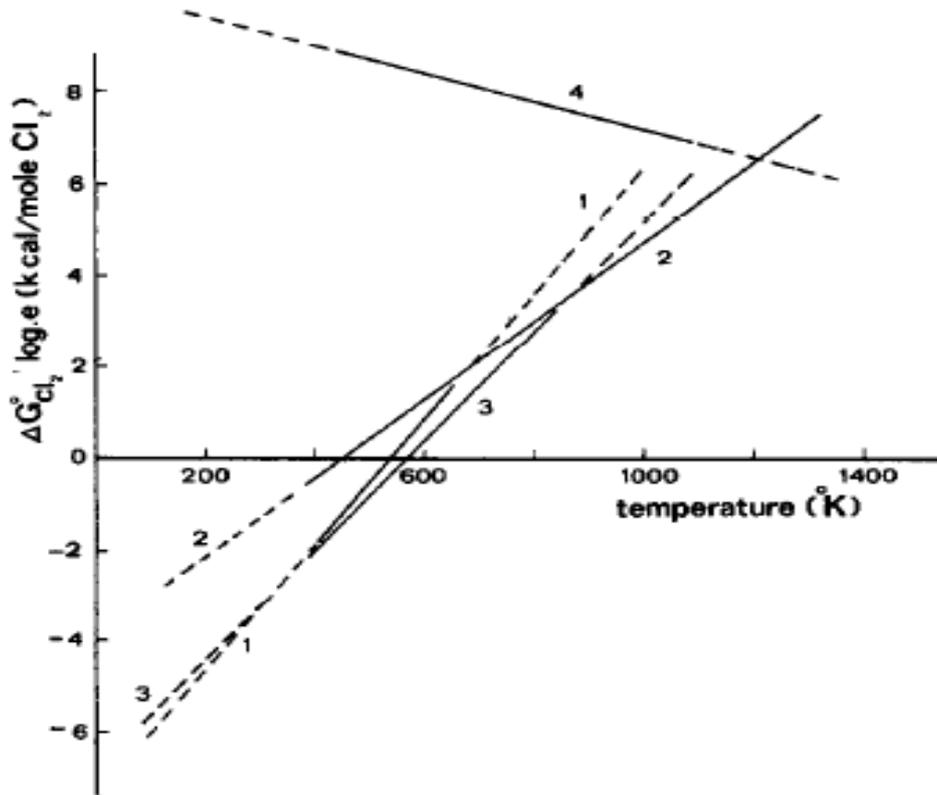


Fig.I.6 : Diagramme d'Ellingham des réactions 1, 2, 3, 4 du Tableau I.2 [23].

## I.4 PROPRIETES ELECTRONIQUES DES SEMI-CONDUCTEURS

### I.4.1 Excitons

Les semi-conducteurs sont des matériaux à structure cristalline. Il est bien connu que la cohésion des atomes au sein d'un cristal est assurée par la mise en commun des électrons de valence. Du fait de l'interaction des atomes, les états énergétiques des électrons d'un cristal non moléculaire se présentent en bandes d'énergies. Un cristal semi-conducteur possède une bande de valence et une bande de conduction séparée par une bande interdite, le gap, dont la largeur en énergie est de quelques eV ; le gap correspond donc à l'énergie minimale nécessaire à la création d'une paire électron-trou. Ces deux porteurs peuvent se déplacer indépendamment dans le cristal massif, contribuant ainsi à la conductivité électrique. Si la température est abaissée de telle sorte que l'énergie thermique devient inférieure à une certaine barrière  $E_B$ , un électron et un trou d'une même paire peuvent également être liés par

l'interaction coulombienne : la paire électron-trou, alors appelée «exciton» ou «exciton Mott-Wannier», représente une excitation élémentaire du cristal [26]. Cet exciton est assimilé à une quasi-particule, analogie avec l'atome d'hydrogène, elle est caractérisée par une énergie de liaison  $E_B$  et un rayon imaginaire qui représente la moitié de la distance moyenne entre l'électron et le trou, appelé le rayon de Bohr de l'exciton  $a_B$  [27-29].

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

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 0,529A^0$$

$$E_0 = \frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} = -13.6eV$$

Où seule la masse  $m_e$  de l'électron intervient, puisque la masse  $\mu$  de l'ensemble proton-électron est environ à  $m_e$  (la masse du proton étant nettement plus grande) et  $\epsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide.

Concernant l'exciton, le rayon de Bohr  $a_B$  et l'énergie de liaison  $E_B$  sont donnés par :

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_r\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} = \frac{m_e\epsilon_r}{\mu} a_0 \text{ et } E_B = \frac{\mu e^4}{2(4\pi\epsilon_r\epsilon_0)^2 \hbar^2} = \frac{\mu}{m_e\epsilon_r^2} E_0$$

Où  $\mu$  est la masse réduite de l'exciton ( $1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*$ ),  $m_e^*$  et  $m_h^*$  sont, respectivement, les masses effectives de l'électron et du trou,  $\epsilon_r$  est la constante diélectrique du semi-conducteur considéré.

Le rayon de Bohr de l'exciton pour quelques composés I-VII est donné dans le tableau suivant [3,5,30]:

composés I-VII	CuCl	CuBr
$a_B(A^\circ)$	07	18

**Tab.I.3 :** Rayon de Bohr de l'exciton pour quelques composés I-VII.

## **I.4.2 Types des excitons**

### ***I.4.2.1 Exciton de Frenkel [31]***

Dans cette approximation l'électron et le trou sont étroitement liés. Un exciton de Frenkel est essentiellement un état excité d'un atome, c'est à dire que le trou est en général sur le même atome que l'électron ; mais l'exciton peut sauter d'un atome à l'autre, suivant la force de liaison entre voisins.

### ***I.4.2.2 Exciton de Mott-Wannier [31-33]***

Dans cette approximation, l'électron et le trou sont modélisés comme un atome d'hydrogènoïde où le trou joue le rôle du proton. Ils sont faiblement liés par l'interaction coulombienne et leur distance moyenne est grande par rapport au paramètre cristallin.

## **I.4.3 Formation des excitons (exciton de Mott-Wannier)**

Selon la configuration des bandes de semi-conducteur, les excitons peuvent se former suivant deux processus de transition : soit par transition directe ou soit par transition indirecte [31] :

### ***I.4.3.1 Les transitions directes ou verticales***

Dans le processus d'absorption directe, un photon est absorbé par le cristal avec création d'un électron et d'un trou. Comme le minimum de la bande de conduction est à la même valeur de  $\vec{k}$  que le maximum de la bande de valence (Fig. I.7. (a)), la transition optique a lieu sans changement significatif de  $\vec{k}$ , car le photon absorbé a un très petit vecteur d'onde. Ces transitions sont très efficaces dans le cas des semi-conducteurs.

### 1.4.3.2 Les transitions indirectes

Dans le processus d'absorption indirecte la largeur minimale de la bande interdite fait intervenir des électrons et des trous séparés par un vecteur d'onde non négligeable (Fig.I.7. (b)). Dans ce cas une transition indirecte correspondant à la largeur minimale de la bande interdite ne peut satisfaire à la condition de conservation du vecteur d'onde ; ce processus fait intervenir en plus de l'électron et du photon, un phonon.

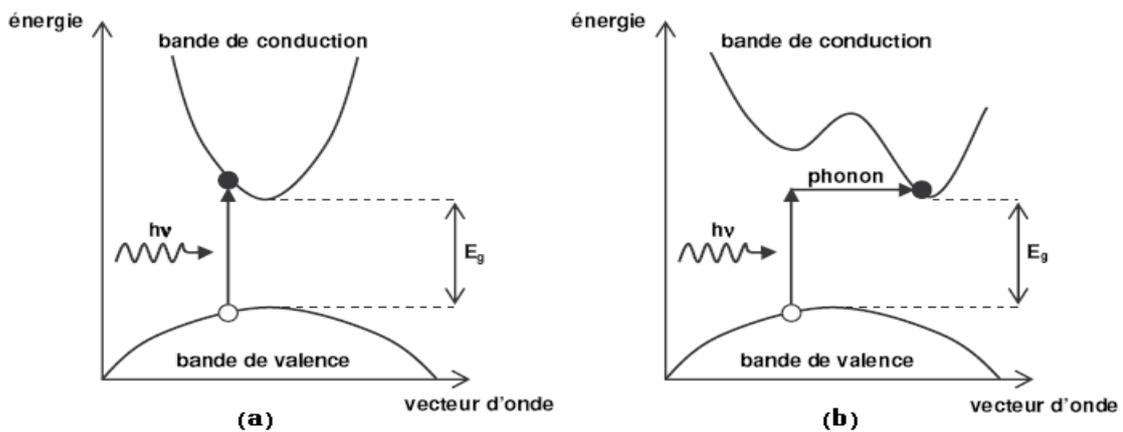
Si un phonon de vecteur d'onde  $\vec{K}$  et de fréquence  $\Omega$  est créé par ce processus, alors nous avons d'après les lois de conservation :

$$\vec{k}(\text{photon}) = \vec{k}_c + \vec{K} \sim 0$$

$$h\nu_e - E_p = E_g \text{ (Émission de phonon d'énergie } E_p = h\Omega)$$

$$\text{ou } h\nu_a - E_p = E_g \text{ (Absorption de phonon).}$$

Dans ce processus d'absorption, un photon est absorbé avec création de trois particules : un électron, un trou et un phonon ; ce type de processus est moins probable que celui de l'absorption directe.



**Fig.I.7** : Schéma de la formation des existons de Mott et Wannier [34] :

(a) : transition directe et (b) : transition indirecte.

#### I.4.4 Niveaux d'énergie excitoniques

Soit un électron appartenant à la bande de conduction et un trou situé dans la bande de valence. L'électron et le trou s'attirent suivant un potentiel coulombien donné par la relation [31] :

$$u(r) = -e^2 / \epsilon_0 \epsilon_r r$$

Où  $r$  est la distance entre l'électron et le trou.

Il y aura des états liés du système électron-trou pour lequel l'énergie totale est inférieure à celle du niveau minimum de la bande de conduction, ce système peut être décrit, simplement par un modèle hydrogénoïde. Si on se place dans le cas du champ électrique moyen et si l'on introduit les masses effectives, le mouvement de la paire électron-trou obéit à l'équation suivante [35] :

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2\mu} + \frac{e^2}{\epsilon r} \right] F(r) = \left[ E - E_g - \frac{\hbar^2 K^2}{2M} \right] F(r)$$

Où :

$M$  : Masse effective totale du trou et de l'électron.

$F(r)$  : Fonction d'onde. Elle représente la combinaison linéaire des produits de fonctions d'onde d'un électron dans la bande de conduction et d'un trou dans la bande de valence.

L'équation donne les énergies permises de l'exciton s'écrivent alors :

$$E_n = E_g - \frac{R_y^*}{n^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} \quad n=1, 2, 3, \dots$$

$$R_y^* = \frac{\mu e^4}{2(4\pi\epsilon_r \epsilon_0)^2 \hbar^2} = \frac{\mu}{m_e} \frac{1}{\epsilon_r^2} R_y$$

Où :

$R_y^*$  : L'énergie de Rydberg effective (représente l'énergie de liaison de l'exciton dans son niveau fondamental  $n=1$ ).

$R_y$  : L'énergie d'ionisation de l'état S de l'atome d'hydrogène ( $R_y = 13.6$  eV).

La relation montre qu'il existe une série de valeurs permises pour l'énergie de l'exciton, chaque valeur correspondant à un état excité particulier de la paire électron-trou. Les niveaux d'énergie excitoniques convergent vers une valeur limitée de haute énergie égale à celle de la bande interdite (Fig.I.8).

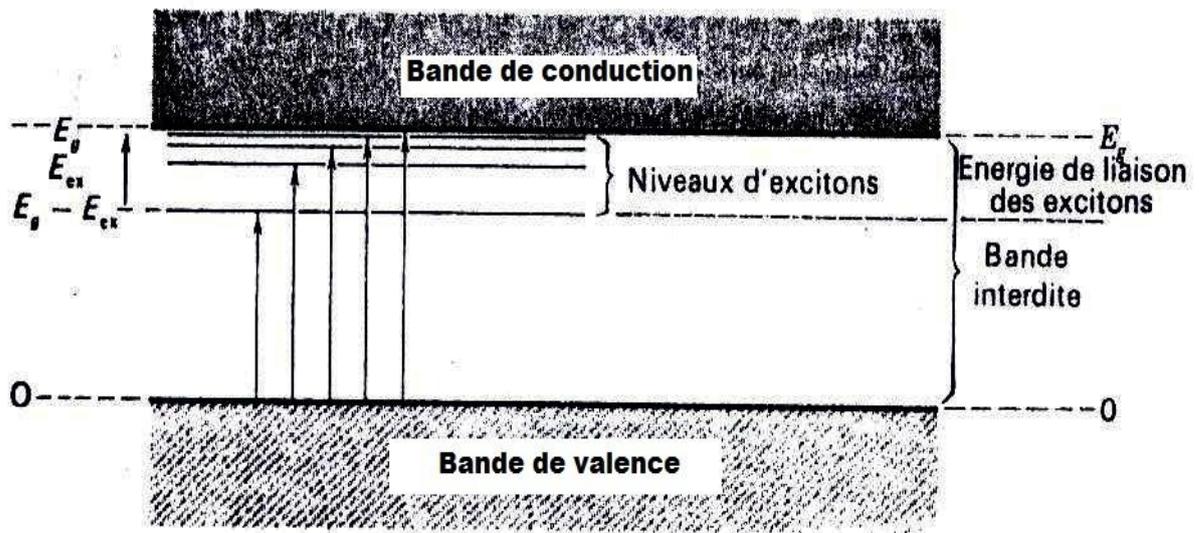


Fig.I.8 : Schéma des niveaux d'énergie excitoniques dans un semi-conducteur [31].

## I.5 PROPRIETES OPTIQUES

Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont intimement liées à leur structure électronique dans la mesure où elles mettent en jeu des transitions entre différents états électroniques.

## I.5.1 Absorption optique

On appelle absorption de la lumière, le phénomène de diminution de l'énergie de l'onde lumineuse lors de sa propagation dans la substance, qui se produit par suite de la transformation de l'énergie de l'onde en énergie interne du matériau ou en énergie d'émission secondaire ayant autre composition spectrale et autres directions de propagation.

L'absorption de la lumière dans la substance est décrite par la loi de Lambert-Bouguer :

$$I = I_0 e^{-\mu d}$$

Où  $I_0$  et  $I$  sont les intensités de l'onde lumineuse monochromatique plane à l'entrée d'une couche d'absorbant d'épaisseur  $d$  et à la sortie de celle-ci,  $\mu$  est le facteur linéaire d'absorption de la lumière par le matériau. La valeur de  $\mu$  dépend de la fréquence de la lumière, de la nature chimique et de l'état de matériau.

Les principaux types d'absorption que l'on rencontre dans l'étude des semi-conducteurs sont [36] :

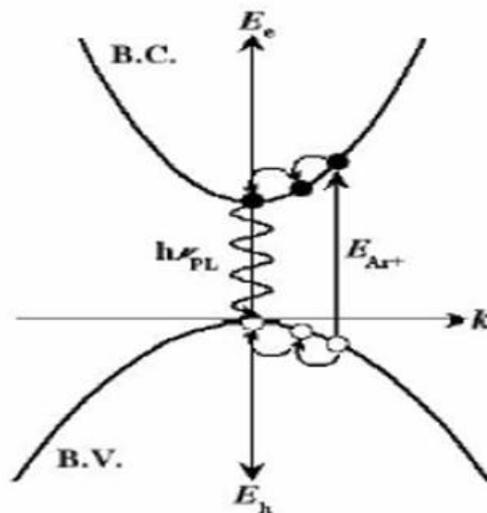
- L'absorption intrinsèque (ou fondamentale) de la lumière provoque la transition d'un électron de l'état lié à l'état libre, donc à une transition de la bande de valence à la bande de conduction. Elle n'est possible que lorsque l'énergie du photon incident est supérieure à l'énergie de la bande interdite et peut avoir lieu aussi bien dans la région infrarouge du spectre que dans la région des radiations visibles selon la largeur de la bande interdite du semi-conducteur.
- L'absorption extrinsèque est due à l'ionisation des atomes d'impuretés, donc à une transition d'électrons des atomes d'impuretés (donneurs) dans la bande de conduction ou de la bande de valence sur les niveaux d'impuretés (accepteurs).
- L'absorption excitonique qui donne lieu à la formation de paires électron-trou en interaction électrostatique, interaction qui se traduit par la présence dans la bande interdite d'états énergétiques discrets (états excitoniques).
- L'absorption intra-bande s'observe dans les semi-conducteurs, se caractérisant par une structure de bandes complexe (cas des semi-conducteurs II-VI et I-VII).
- L'absorption par le réseau dans laquelle l'onde lumineuse entre en interaction avec les vibrations thermiques du réseau, ce qui fait varier le nombre de photons optiques.

## I.5.2 Photoluminescence

La photoluminescence est le processus de retour à l'équilibre d'un matériau préalablement excité par une onde lumineuse. Elle consiste à exciter le semi-conducteur à l'aide de photons d'énergie supérieure au gap, ce qui crée une population de pair électron-trou. Cette population évolue ensuite suivant différents processus : capture par des défauts profonds, relaxation vers des états de plus basse énergie, recombinaison radiative ou non-radiative. Les expériences de photoluminescence donnent accès aux processus de recombinaison radiative (Fig.I.9). Ces processus s'effectuent, a priori, sur des échelles de temps beaucoup plus longues (de l'ordre de la nanoseconde) que les processus de relaxation. Les expériences de photoluminescence donnent donc essentiellement accès aux états radiatifs de plus basses énergies.

Il se trouve que dans les semi-conducteurs, Comme nous l'avons vu précédemment, l'électron dans la bande de conduction et le trou dans celle de valence peuvent s'associer l'un à l'autre grâce à l'interaction coulombienne pour former une quasi-particule appelée exciton ( $E_{B,a_B}$ ). Son énergie de liaison  $E_B$  ( $<0$ ) abaisse de plusieurs meV le gap du semi-conducteur car la photoluminescence est détectée sur les niveaux les plus bas ; ses raies seront donc dominées à basse température, par les recombinaisons excitoniques [37] :

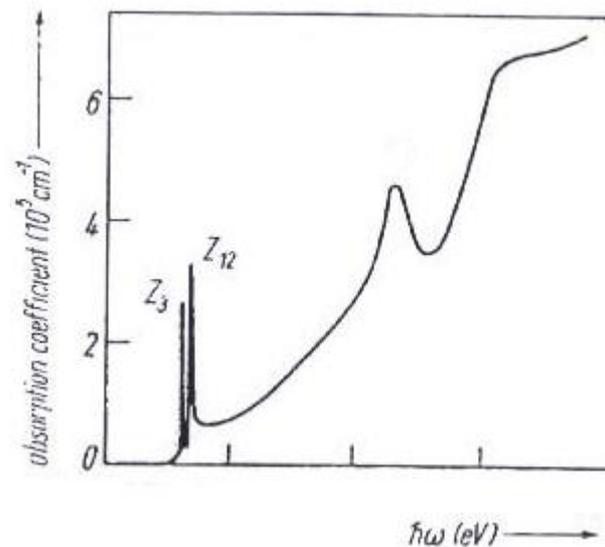
$$h\nu_{PL} = E_g + E_B$$



**Fig.I.9** : Principe de la photoluminescence :  $h\nu_{PL} \approx E_g$  [37].

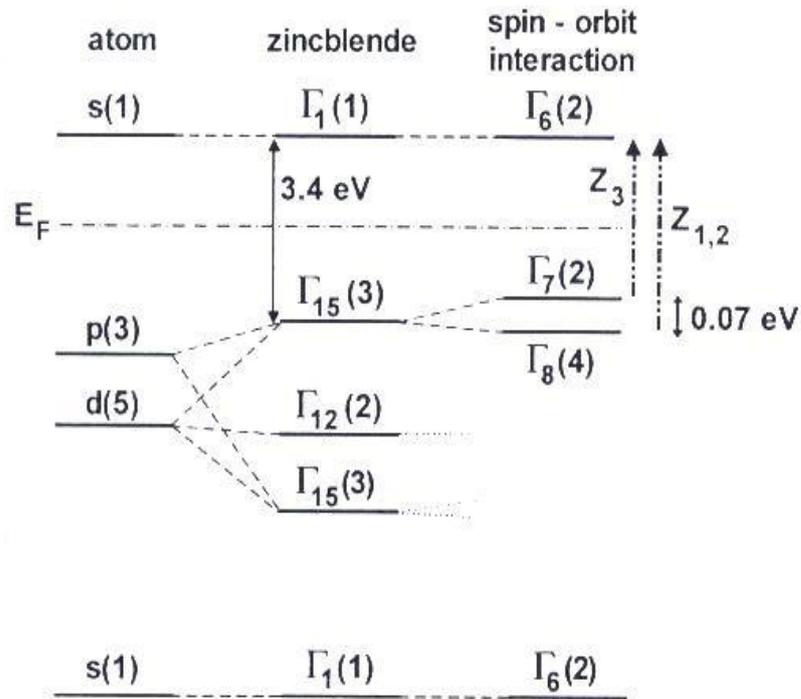
## II.6 NIVEAUX EXITONIQUES DANS LES SEMI-CONDUCTEURS I-VII

Les semi-conducteurs I-VII ont fait l'objet de nombreux travaux. Ces derniers ont permis de faire progresser nos connaissances sur les excitons. Par exemple, le spectre d'absorption de CuCl massif est caractérisé par la présence de deux bords d'absorption excitonique libres  $Z_3$  et  $Z_{1,2}$  (Fig.I.10) et de même pour les spectres de CuBr, CuI, AgI [38,39].



**Fig.I.10** : Spectre d'absorption de CuCl mesuré à 80 K [38,39].

La bande de valence du cristal massif de CuCl provient de l'hybridation des orbitales ( $3s^2 3p^6$ ) des ions  $\text{Cl}^-$  et les orbitales ( $3d^{10}$ ) des ions  $\text{Cu}^+$ . Ainsi, la bande de conduction est essentiellement constituée des orbitales  $4s$  de Cu [38-41]. La figure 11 montre la structure de bandes de CuCl. On voit que sans la considération de l'interaction spin-orbite, le haut de la bande de valence de symétrie  $\Gamma_{15}^2$  est trois fois dégénéré. Mais à cause du couplage spin-orbite, elle se transforme en symétrie  $\Gamma_8$  (deux fois dégénérée) et  $\Gamma_7$  (non-dégénérée). Les transitions excitoniques entre le plus bas niveau de symétrie  $\Gamma_6$  de la bande de conduction et les deux niveaux de symétrie  $\Gamma_8$  et  $\Gamma_7$  de la bande de valence donnent les bandes excitoniques qui sont appelées  $Z_3$  et  $Z_{1,2}$ , respectivement [38,39].



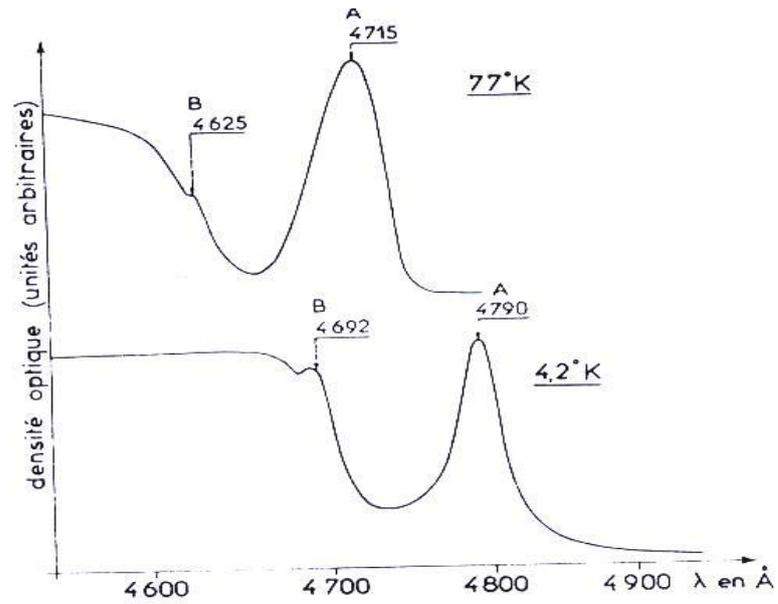
**Fig.I.11** : Origine des excitons  $Z_3$  et  $Z_{1,2}$  dans le CuCl de structure cubique du type zinc blende [38,42].

Par ailleurs, Les halogénures d'or monovalent sont encore peu connus. Claude Schwab et al ont étudié les propriétés optiques de chlorure d'or, ils ont montré que le spectre d'absorption de ce dernier se compose aussi de deux bandes d'absorption. Les spectres montrent une bande intense **A** suivie d'une deuxième faible bande **B**. A 77 K, les deux bandes **A** et **B** sont situées à  $4715 \text{ \AA}^\circ$  et  $4625 \text{ \AA}^\circ$ , respectivement. Alors qu'à 4,2 K, le spectre se conserve et on observe un déplacement vers les faibles énergies dont les deux bandes **A** et **B** sont situées maintenant à  $4790 \text{ \AA}^\circ$  et  $4692 \text{ \AA}^\circ$ , respectivement (Fig.I.12) [43]. En comparaison avec les transitions de CuCl, les deux bandes **A** et **B** correspondent aux transitions excitoniques  $Z_3$  et  $Z_{1,2}$ , respectivement.

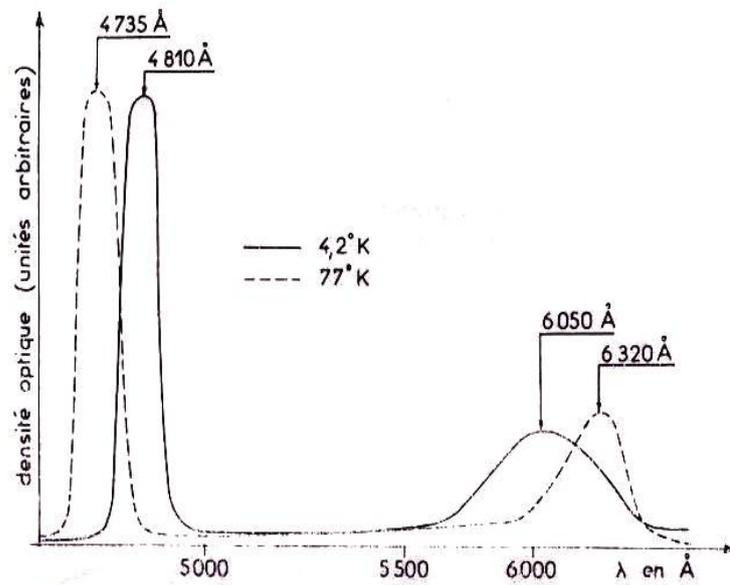
Ainsi, les spectres d'émission mesurés à 77 K et 4,2 K montrent (Fig. I.13) :

- Une bande intense située à  $4810 \text{ \AA}^\circ$  et  $4735 \text{ \AA}^\circ$ , respectivement.
- Une deuxième faible et large bande située à  $6050 \text{ \AA}^\circ$  et  $6320 \text{ \AA}^\circ$ , respectivement.

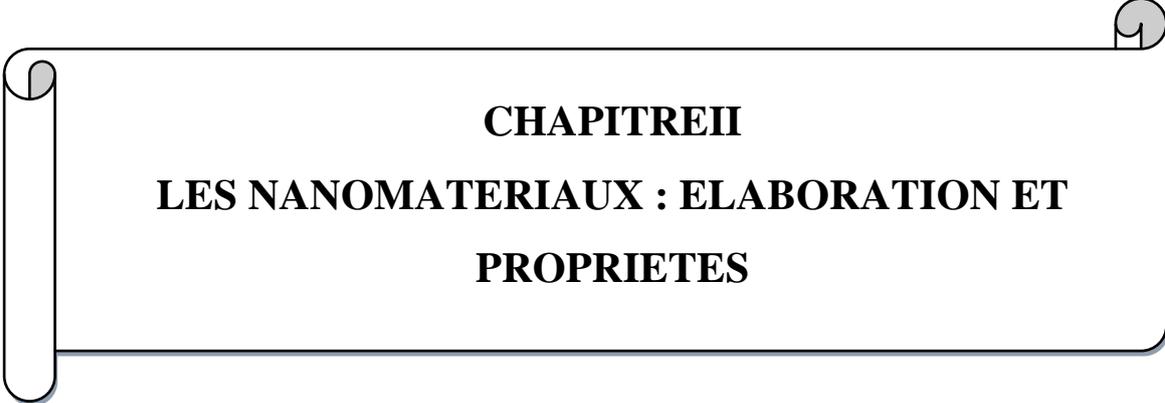
On remarque, en particulier, le comportement différent de ces deux bandes d'émission en fonction de la température de mesure : la bande intense suit le rétrécissement de la bande interdite, alors que la large bande se déplace vers les grandes énergies.



**Fig.I.12** : Spectres d'absorptions des couches minces de AuCl mesurés à 4,2 K et 77 K [43].



**Fig.I.13** : Spectres d'émissions des couches minces de AuCl mesurés à 4,2 K et 77 K [43].



**CHAPITRE II**  
**LES NANOMATERIAUX : ELABORATION ET**  
**PROPRIETES**

## II.1 INTRODUCTION

Les nouvelles propriétés des matériaux à l'échelle atomique et moléculaire, diffèrent significativement de celles à l'échelle macroscopique et sont à l'origine du développement de ce qu'il est convenu d'appeler les nanosciences, au croisement de la physique, de la chimie et même de la biologie. Les nanotechnologies sont à la fois un ensemble d'outils, d'instruments et de techniques qui permettent aux nanosciences de progresser en offrant des moyens d'étudier, de manipuler, de fabriquer et de mesurer les objets nanométriques. La réelle prise de conscience des possibilités offertes par cette échelle de taille, on la doit à Richard Feynman en 1959 qui a lancé le défi à la communauté scientifique d'aller au cœur de la matière pour la transformer, molécule par molécule, atome par atome dans sa célèbre conférence intitulée « *There is Plenty of Room at the Bottom* » (Il y a plein de place en bas) [44]. Une telle exploration est devenue possible une fois que les microscopes électroniques ou à force atomique ont été mis au point. Bien que la notion de matériaux nanocristallins date des années 80 quand Gleiter et Tumbull ont proposé de façon indépendante d'étudier des matériaux ayant des densités de défauts ou des joints de grains très élevées [45]. En 1984, le terme matériaux nanocristallins ou nanomatériaux apparaît pour la première fois lors d'un congrès pour désigner les matériaux produits avec des grains de taille inférieure à 100 nm. Toutes les grandes familles de matériaux sont concernées : les métaux, les diélectriques, les semi-conducteurs, les céramiques, les oxydes magnétiques, les polymères, les carbones,...

Les nanomatériaux sont donc des solides dans lesquels un paramètre au moins (dimension, taille des grains) varie sur une échelle nanométrique (de quelques nm jusqu'à des dizaines de nm). Les dimensions recherchées dans les matériaux nanostructurés sont en général inférieures à 100 nm, car c'est dans cette gamme de dimension que diverses propriétés commencent à évoluer de manière significative en raison d'un certain nombre d'effets liés au confinement [46]. Les nanocristaux font partie de ces nanomatériaux, tout comme les films minces, les nanoparticules, les nanotubes et les poudres nanostructurées (particules microniques constituées de grains nanométriques).

En effet, on parle donc de matériaux extrêmement petits de l'ordre du nanomètre. Le préfixe nano vient du grec *nannos* qui signifie nain, comme d'autres préfixes (pico, femto, micro) est utilisé pour exprimer un ordre de grandeur, celui du nano correspond à un

milliardième de mètre ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ). Cela est équivalent à 1/100 de la largeur d'une molécule d'ADN ou bien encore 1/50000 de l'épaisseur d'un cheveu humain [47].

Quoique le développement des nanomatériaux soit une science multidisciplinaire très moderne. La fabrication par l'homme de nanomatériaux date du temps immémorial. Le verre en est un bon exemple puisque, les romains de l'ère préchrétienne savaient fabriquer des œuvres aux couleurs fascinantes comme le rouge rubis. Une tasse décrivant la mort du roi Lycurgus (conservée au British Museum) contient des nanoparticules d'or, ce qui permet de la faire passer du vert au «rouge rubis» profond lorsqu'une source lumineuse est introduite à l'intérieur [48]. Des vitraux en verre rubis, fabriqués au Moyen Age, sont aujourd'hui encore visibles dans de nombreux monuments historiques, comme par exemple ceux de la cathédrale de Chartres en France. Les connaissances scientifiques récentes ont démontré que les atomes d'or par un traitement thermique approprié forment des agrégats nanométriques qui donnent cette fameuse couleur rubis.

On peut alors observer de nouveaux comportements de la matière dus à la prépondérance des lois de la physique quantique s'exprimant essentiellement à cette échelle. De nouvelles propriétés physiques, chimiques ou biologiques apparaissent et de nombreuses applications industrielles et médicales se développent rapidement. Par exemple dans le domaine de l'environnement, le rapport surface/volume très important des nanoparticules et la possibilité de les fonctionnaliser permet de piéger des polluants en quantité importante, de manière sélective et avec une cinétique intéressante. Il s'agit de réduire les émissions de polluants, traiter les effluents urbains et purifier les gaz, production d'eau ultrapure à partir de l'eau de mer [49].

Les nanomatériaux ne sont plus aujourd'hui confinés dans les laboratoires de recherche, mais ils sont désormais intégrés dans de nombreux procédés industriels. Ils entrent dans la composition et l'élaboration d'une grande variété de produits ou de systèmes utilisés dans la vie courante. Comme l'intégration de nanoparticules au sein des emballages alimentaires ayant pour effet d'augmenter le temps de conservation des produits, dans l'automobile du fait de l'importante surface d'échange des nanoparticules, une application intéressante serait leur utilisation dans les pots catalytiques pour le traitement des gaz de

combustion. Des peintures extérieures avec effets de couleurs, résistant aux égratignures, élastiques et sur lesquelles les salissures n'ont pas prise sont aussi envisagées [50].

Les nanomatériaux à surface spécifique élevée et forte fonctionnalité apporteront des solutions pour améliorer le rendement des systèmes énergétiques et développer les énergies propres. On peut citer les nanopoudres de carbone pour les piles à combustible, les nanotubes aussi en carbone pour le stockage de l'hydrogène et les nanoparticules de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  pour les batteries dans les systèmes photovoltaïques [51]. La miniaturisation et l'intégration dans le domaine des nano-électronique (nanocomposants, capteurs solaires, nano-mémoires), des télécommunications [52,53]. Le secteur du caoutchouc (pneus plus résistants, moins bruyants) et des plastiques (anti-feu, imperméables, résistants...) a déjà commencé à profiter des composites ou hybrides. La céramique, le verre, le ciment, matériaux fragiles, profitent des nanotechnologies pour devenir résistants aux chocs, autolubrifiants, ... Les céramiques nanostructurées permettent d'accroître le rendement thermique des moteurs [54]. Dans les produits cosmétiques, l'utilisation de nanoparticules pour absorber et réfléchir les rayons ultraviolets (UV). Des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnO}$  peuvent être introduites dans des crèmes solaires pour la protection UV [55,56]. Dans la transformation des métaux, les revêtements par des nanomatériaux pourront améliorer la dureté et la résistance à la corrosion, diminuer le frottement des pièces mécaniques, réduire les fluides lubrifiants, permettre la fabrication d'outils de coupe plus durs, plus résistants à l'abrasion et à l'érosion [55,57]. Plusieurs utilisations des nanomatériaux tels que celui des catalyseurs chimiques ou des marqueurs fluorescents pour la biologie sont très prometteurs [58,59]. Deux applications se trouvent dans le secteur médical, les prothèses à base de matériaux biomimétiques et les supports de médicaments pour cibler et traiter les maladies : les puces à ADN pour l'aide au diagnostic précoce des maladies, le traitement ciblé de cellules tumorales [60].

Les nanomatériaux à propriétés optiques accordables, particulièrement les nanocristaux semi-conducteurs, constituent une classe de matériaux privilégiés sur lesquels mise beaucoup la révolution photonique. Vu leurs applications potentielles comme filtres optiques, photocatalyseurs et les cellules photovoltaïques [61].

Les bénéfices attendus des nanomatériaux doivent être présentés, mais il ne faut pas occulter les risques possibles, notamment l'impact sur l'homme et son environnement. La

question de la toxicité spécifique des nanomatériaux est une problématique extrêmement complexe, encore insuffisamment étudiée, peu de connaissances sont actuellement disponibles sur la toxicité pour l'homme des nanomatériaux la plupart des données proviennent d'études réalisées sur les cellules ou chez l'animal. Pourtant deux risques potentiels apparaissent immédiatement : l'un est lié à l'extrême petitesse des objets qui deviennent alors invisibles à l'œil nu, l'autre est lié aux modifications éventuelles des propriétés physiques et chimiques des objets lorsque l'on passe de la dimension macro à la dimension nano. Dans les deux cas c'est le passage à l'échelle nano qui crée les risques. On sait par exemple qu'alors que la plupart des métaux sous forme massive n'interagissent pas a priori avec l'organisme humain, ces mêmes métaux en poudre de taille nanométrique peuvent pénétrer dans l'organisme à travers les poumons, la peau ou la paroi intestinale, chacun présentant une barrière à cette pénétration. Néanmoins, les données disponibles indiquent que certaines nanoparticules insolubles peuvent franchir les différentes barrières de protection, se distribuer dans le corps et s'accumuler dans plusieurs organes [47,49]. L'utilisation intensive de systèmes à l'échelle nanométrique pose donc le problème de leur dissémination dans notre environnement, les vecteurs les plus à surveiller étant l'air et l'eau. Dans ces deux milieux, essentiels à la vie, tout objet de taille nanométrique peut être transporté, il peut rester isolé des autres nanomatériaux, sur de très longues distances et donc devenir un éventuel danger pour la vie.

## **II.2 CLASSIFICATION DES NANOMATERIAUX**

Les nanomatériaux peuvent être classés selon différents critères : la dimensionnalité apparaît dans la littérature comme le critère le plus pertinent. Ainsi, nous avons représenté les classifications retrouvées dans les références suivantes :

### **II.2.1 Classement de Siegel [62] :**

#### **1. Matériaux 0D : (Amas d'atomes ou nanoparticules) :**

Les amas ou clusters d'atomes sont de petites particules isolées contenant moins de  $10^4$  atomes ou molécules dilués dans une matrice solide ou en suspension dans un liquide. L'un des intérêts de ces clusters est l'importance scientifique de leurs propriétés physiques et chimiques mais également dans la réalisation de matériaux selon le concept de «Bottom-up».

Par ailleurs, les nanoparticules sont des systèmes plus importants, composés d'environ  $10^6$  atomes.

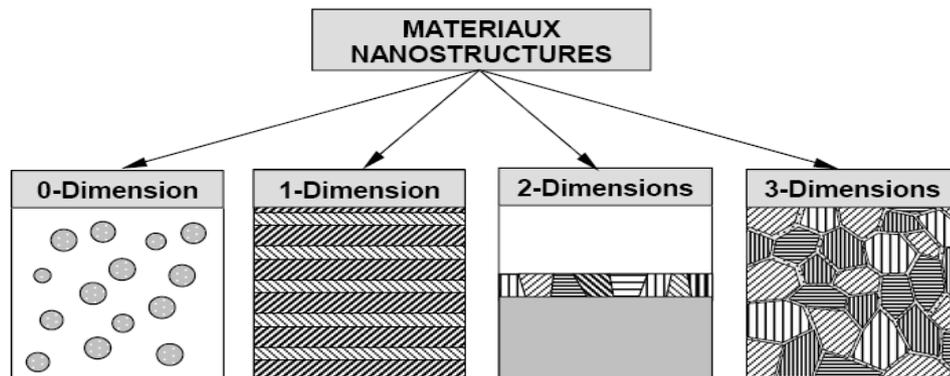
## 2. Matériaux 1D et 2D : (Films minces et multicouches) :

Dans cette catégorie sont regroupés les matériaux à nanocouches, dans lesquels la dimension nanométrique caractérise l'épaisseur du revêtement formé d'un composé monocristallin (1dimension) ou polycristallin (2 dimensions).

## 3. Matériau 3D : (Matériaux nanophasés) :

Les matériaux nanophasés sont composés de grains mono ou polyphasés dont la taille caractéristique de l'ordre de 1 à 100 nm et dans lesquelles deux familles d'atomes peuvent être définies : les atomes appartenant aux grains cristallisés et les atomes appartenant aux interfaces et présentant des distributions de voisinages.

La figure suivante illustre ces quatre géométries.



**Fig.II.1** : Classification des nanomatériaux selon leur dimensionnalité [63] :

0-Dimension : clusters d'atomes.

1-Dimension : multicouches monocristallines.

2-Dimensions: films minces polycristallins.

3-Dimensions: matériaux nanophasés.

### II.2.2 Classement de Gouget et Carrière [64] :

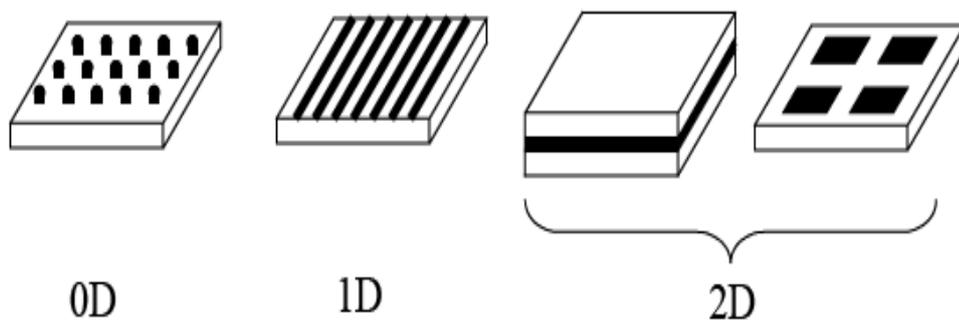
**1. Matériaux 0D** : Les nanoparticules ou particules ultrafines sont confinés au domaine nanométrique dans les trois dimensions.

- L'appellation «nanoparticules» est plutôt réservée aux particules manufacturées et destinées à des usages industriels, que ce soit des nanoparticules connues et produites depuis déjà plusieurs années et dont les tonnages sont élevés comme le dioxyde de titane ou la silice (ils représentent 95 % du marché des nanoparticules) ou des nanoparticules nouvelles comme les fullerènes, les nanocristaux ou boîtes quantiques (quantum dots). Les nanoparticules peuvent se présenter sous forme dispersée, aléatoire ou organisée.
- L'appellation «particules ultrafines» se réfère d'avantage aux particules présentes depuis toujours dans l'environnement, comme les fumées de volcan et anciennes dans le monde du travail, comme les émissions secondaires liées à certains procédés industriels (sous-produits de procédés mécaniques, thermiques : fumées de soudage, émissions diesel...) [47].

**2. Matériaux 1D :** Les nanotubes possèdent deux dimensions nanométriques et peuvent être considérés comme des fibres si leur longueur est au moins trois fois supérieure à leur diamètre.

**3. Matériaux 2D :** Les recouvrements de surface, les films minces et les interfaces ont une seule de leurs dimensions qui soit nanométrique, on les appelle parfois puits quantiques.

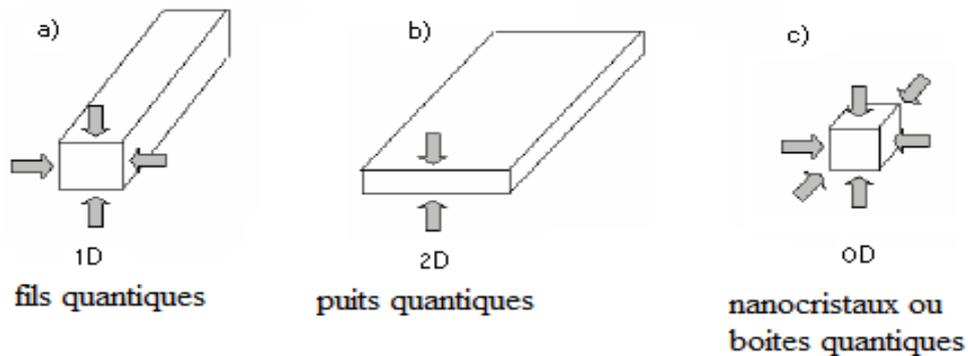
La figure II.2 montre ces trois géométries.



**Fig.II.2 :** Classification des nanomatériaux selon la dimension du confinement qu'elles induisent (0D,1D, 2D). Des efforts importants sont faits pour que les parties actives de ses structures (parties noires) aient des dimensions inférieures à la dizaine de nanomètres dans les directions de confinement [65].

### II.2.3 Classement de Ricard [66] :

1. **Matériaux 0D** : les électrons sont confinés dans une région étroite dans les trois directions de l'espace ; c'est le cas des nanocristaux ou boîtes quantiques (Fig.II.3.(c)).
2. **Matériaux 1D** : ils sont associés au système dont le confinement est dans deux dimensions, appelée fils quantiques; c'est le cas des nanotubes (Fig.II.3.(a)).
3. **Matériaux 2D** : ils sont associés au système dont le mouvement des électrons est confiné dans une dimension mais reste libre dans les deux autres dimensions, appelée puits quantique; c'est le cas des couches minces (Fig.II.3.(b)).



**Fig.II.3** : Illustration des trois systèmes de confinement quantique : (a) les fils quantiques, (b) les puits quantiques, (c) les boîtes quantiques ou les nanocristaux [37].

## II.3 NANOCRISTAUX SEMI-CONDUCTEURS

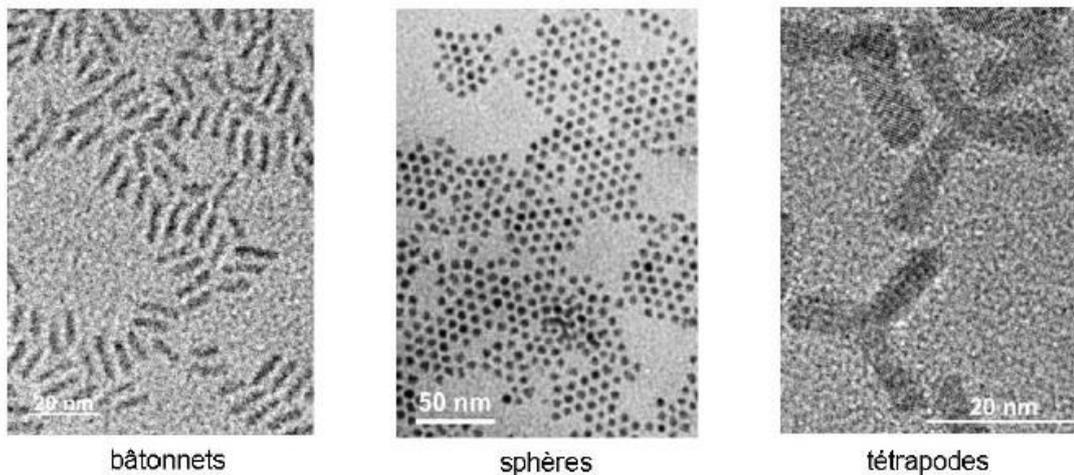
Les nanocristaux semi-conducteur, souvent appelés "quantum dots" (Qds) ou encore boîtes quantiques, sont des amas d'atomes, contenant quelques dizaines à plusieurs milliers d'atomes, dont la taille est inférieure à cent nanomètres. Leur composition chimique est celle d'un semi-conducteur élémentaires (Si, Ge) [67,68] ou d'un semi-conducteurs composés (CuCl, CuI, CuBr, CdS, CdSe et  $CdS_xSe_{x-1}$ ) [4,8,9,69-75]. Ils se trouvent normalement disséminés dans une matrice (amorphe ou cristalline) dont la transparence permet leur étude optique. Les nanocristaux synthétisés et utilisés dans le cadre de cette thèse sont des

nanocristaux de semi-conducteurs de chlorure d'or (AuCl) dispersés dans des matrices cristalline de NaCl et KCl.

Les nanocristaux semi-conducteurs sont caractérisés par leurs propriétés électroniques et surtout leurs propriétés optiques particulières par rapport aux matériaux massifs. La très faible taille des cristallites semi-conductrices induit un confinement de l'énergie et par conséquent une augmentation et une discrétisation des niveaux d'énergie du gap du semi-conducteur nanocristallin. En effet, la quantification des niveaux électroniques dans ces nanocristaux les rend analogues à des atomes artificiels aux paramètres variables (taille, forme...) [3,37,76].

## II.4 PROPRIETES MORPHOLOGIQUES

Beaucoup de travaux ont été effectués sur la morphologie des nanocristaux. Ils ont montré que ces derniers peuvent être synthétisés sous différentes formes (Fig.II.4) : sphères, bâtonnets, grains de riz, tétrapodes. En effet la forme joue un rôle important pour l'assemblage des nanocristaux dans des structures bi ou tridimensionnelles et influence également sur leurs propriétés optiques [77,78].



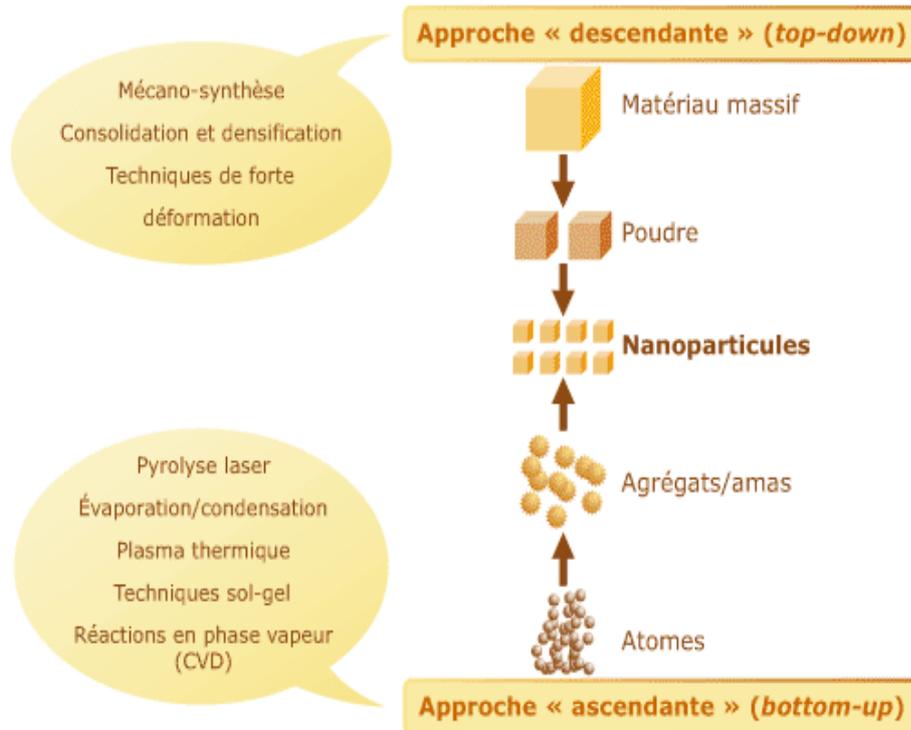
**Fig.II.4** : Photos de nanocristaux de CdSe de différentes formes (bâtonnets ou «nanorods», Sphères ou «dots» et forme branchée ou « tétrapodes ») prises au microscope électronique à transmission haute résolution [77].

## II.5 METHODES D'ELABORATION DES NANOMATERIAUX

Diverses techniques permettent de réaliser des nanocristaux avec différents degrés de qualité, d'ordre, de coût et de rapidité. On peut regrouper ces méthodes en deux approches distinctes, dites descendantes «top-down» et ascendant «bottom-up» (Fig.II.5). Les résolutions en taille respectives obtenues avec l'une et l'autre de ces démarches se rejoignant actuellement et il est possible de combiner ces deux approches [79] :

- L'approche descendante «top-down» est issue de la microélectronique. Elle consiste à réduire et plus précisément à miniaturiser les matériaux massifs (100 nm et plus). C'est la miniaturisation de la matière pour atteindre la taille d'une centaine de nanomètre et même moins jusqu'à quelques atomes.
- L'approche ascendante «bottom-up» vient des laboratoires de recherches et des nanosciences. Elle consiste à construire les nanomatériaux atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat. L'assemblage ou le positionnement des atomes, des molécules ou des agrégats s'effectue de façon précise, contrôlée et exponentielle permettant ainsi l'élaboration de matériaux fonctionnels dont la structure est complètement maîtrisée.

L'intérêt grandissant accordé aux nanomatériaux pour leurs propriétés spécifiques a stimulé les chercheurs à développer divers procédés et techniques pour leur fabrication et pour procéder à leur caractérisation quelle que soit leur forme (couche minces, nanocristaux, matrices dopées, solutions dopées ...). Cet engouement a permis l'apparition d'un nombre assez impressionnant de techniques d'élaboration. Nous citons brièvement quelques méthodes les plus couramment utilisés dans la fabrication des nanomatériaux. Elles sont classées en trois grandes catégories : la première voie est basée sur l'approche descendante (top down), et les dernières voies sont dédiées à l'approche ascendante (bottom-up).



**Fig.II.5 :** Schéma représente les approches pour atteindre des nanomatériaux [79].

## II.5.1 Méthode mécanique

Les méthodes mécaniques sont devenues actuellement très importantes pour préparer des matériaux de petite taille de l'ordre du nanomètre avec une grande quantité.

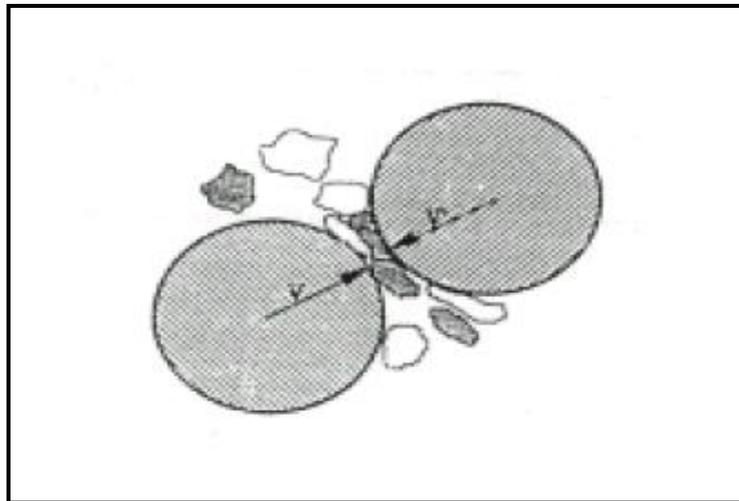
### II.5.1.1 Broyage mécanique

Cette méthode est utilisée pour la préparation des nanocristaux avec une grande quantité, son principe est illustré sur la figure II.6. Les billes de carbure, de tungstène, d'un acier dur ou de céramique entrent en collision avec les grains de la poudre et appliquent donc une déformation mécanique sur cette poudre. Ces collisions répétées des grains de la poudre avec ces billes et les parois de l'enceinte facilitent leurs fragmentations, ce qui permet la réduction de leurs tailles jusqu'à l'obtention des tailles de l'ordre de quelques nanomètres. L'inconvénient de cette méthode réside dans la facilité de la contamination par l'atmosphère (humidité, traces de  $O_2$  et  $N_2$ ) d'une part et la paroi de l'enceinte et les outils de broyage d'autre part. Pour minimiser cette contamination, il faut diminuer le temps de broyage,

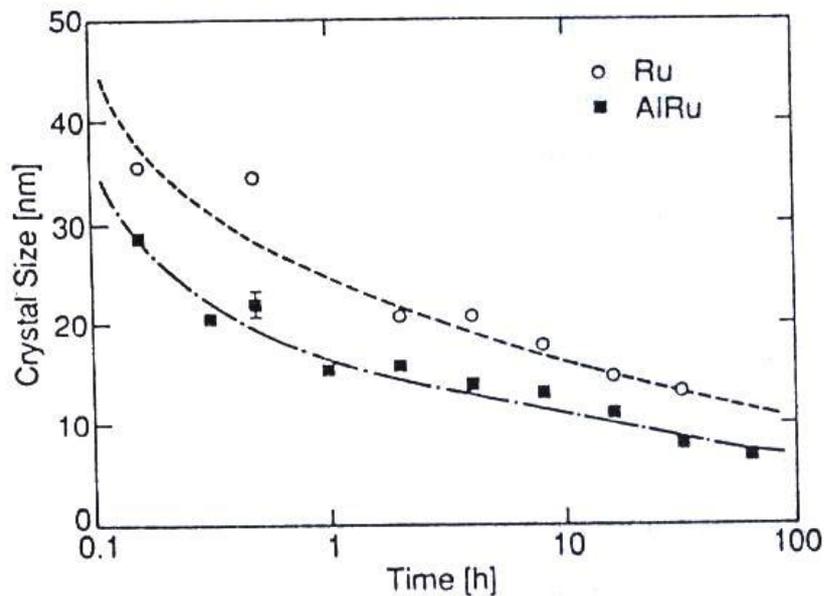
travailler dans un milieu inerte et éviter les endroits humides. Le changement de la microstructure durant ce mécanisme est montré dans la figure II.7 dont la taille des grains est en fonction du temps de broyage [80,81].

### ***II.5.1.2 Mécanosynthèse***

La mécanosynthèse ou broyage à haute énergie comme son nom l'indique permet d'une part la réalisation d'alliages par un mélange d'éléments chimiques à l'échelle atomique et d'autre part l'obtention d'une poudre nanostructurée par broyage de systèmes cristallins. De nombreux travaux ont permis de suivre les cinétiques et les mécanismes associés au phénomène de mécanosynthèse dans le cas de systèmes métalliques et oxydes. Toutefois, les relations entre les paramètres de broyage et les caractéristiques structurales du produit obtenu sont encore mal maîtrisées. En effet pour expliquer ou prédire l'évolution des systèmes au cours du broyage, des broyeurs ont été instrumentés et de nombreux modèles physiques ont été développés, utilisant de nombreuses hypothèses simplificatrices (chocs inélastiques et modèle à une bille) [83].



**Fig.II.6 :** Principe d'obtention des nanoparticules par broyage mécanique [82].

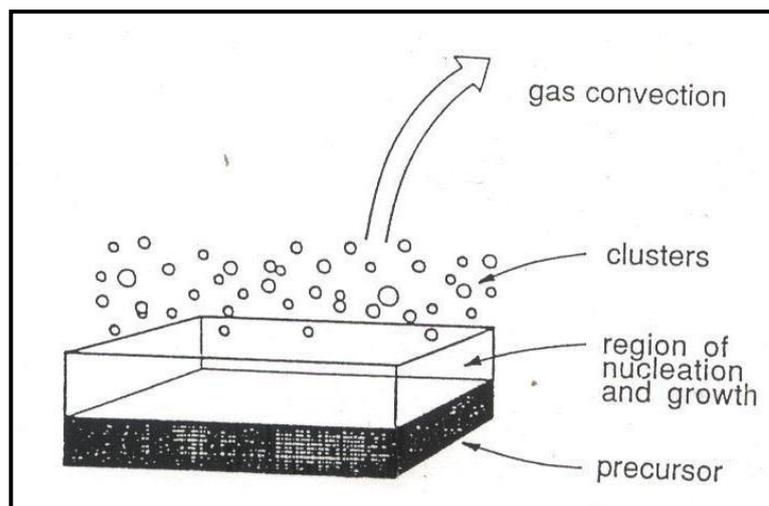


**Fig.II.7 :** Variation de la taille des nanocristaux en fonction du temps de broyage [80]

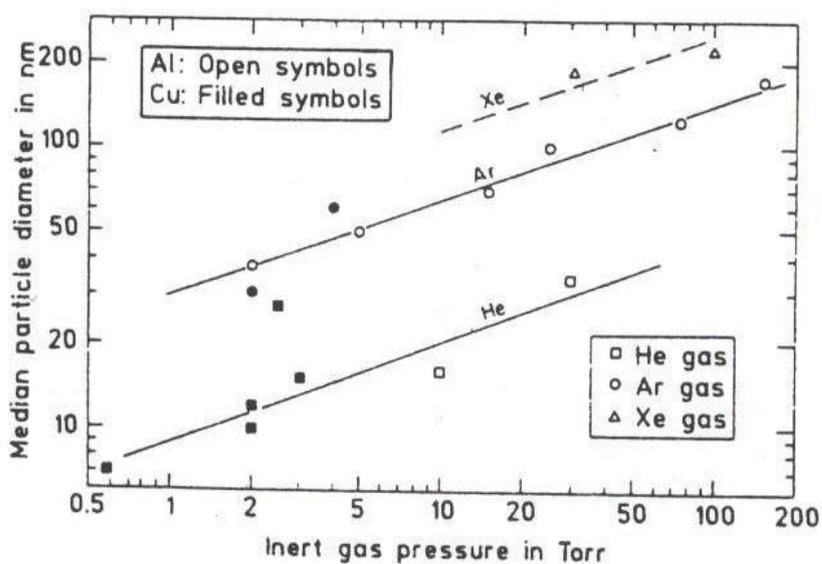
## II.5.2 Méthode physique

La formation des nanocristaux (clusters) à partir de la méthode physique est basée sur la nucléation (la condensation) de la matière évaporée. La figure II.8 schématise les étapes de la formation des clusters à partir de l'évaporation de la matière dans un précurseur, ce mécanisme est réalisé dans un milieu inerte les étapes suivantes [84] :

Au voisinage du précurseur là où la sursaturation est très élevée, les atomes ou les molécules de la vapeur perdent l'énergie à cause des collisions avec les molécules formant le gaz inerte et subissent ensuite une condensation pour former les clusters. Après la nucléation, les clusters se déplacent rapidement vers les régions sursaturées pour croître. Sous l'action de la convection naturelle, les clusters se déplacent vers les régions froides. L'obtention des petites clusters nécessite de travailler dans un gaz inerte léger avec une basse pression (plus le gaz inerte est léger et la pression est faible plus la taille est petite) (Fig.II.9) et une faible évaporation.



**Fig.II.8** : Schéma montre les étapes de la formation des nanocristaux (clusters) à partir de l'évaporation de la matière dans un précurseur [84].

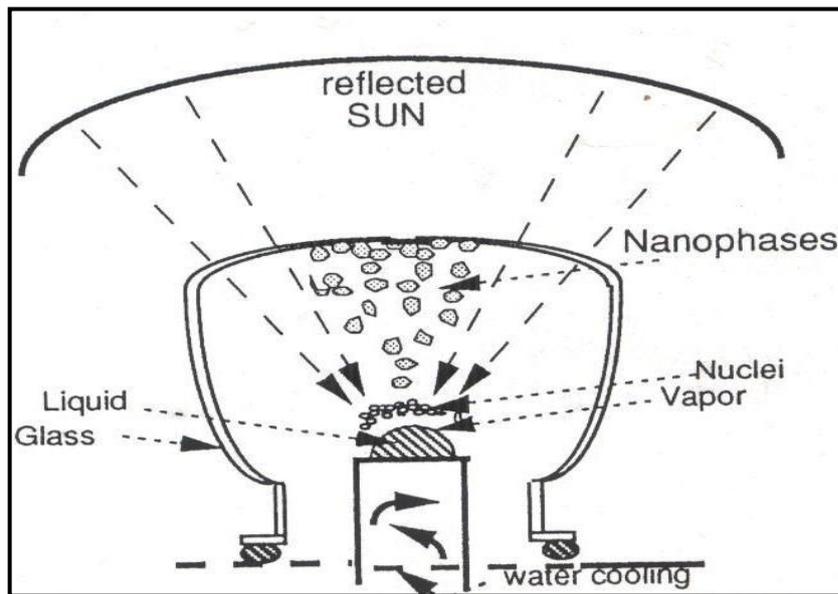


**Fig.II.9** : variations de la taille des nanocristaux en fonction du gaz inerte [85].

### II.5.2.1 Méthode d'évaporation par rayons solaires

Le principe de cette méthode se base sur la focalisation des rayons solaires par un miroir parabolique sur la poudre placée sur un support refroidis à l'eau afin d'éviter la contamination de la poudre par la matière de support dont la température de ce dernier reste

toujours égale à la température ambiante. La figure II.10 montre le montage de cette méthode. Après évaporation, la poudre se condense sur les parois internes d'un ballon en verre. Le processus d'évaporation s'effectue soit sous atmosphère contrôlée ou en présence d'un réducteur, un oxydant ou sous atmosphère neutre (vide). A la fin de l'évaporation, la poudre nanométrique est rassemblée par un simple grattage [86].



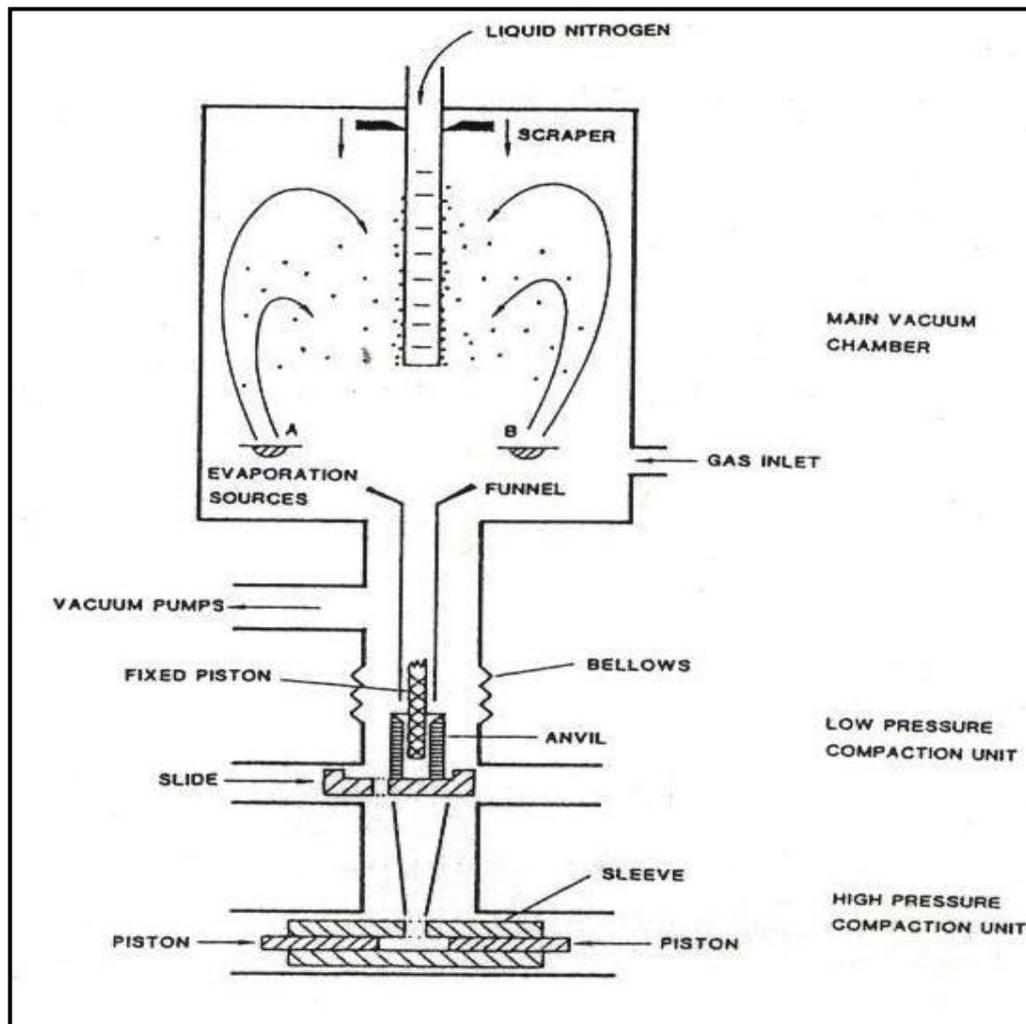
**Fig.II.10** : Schéma de l'appareil utilisé pour l'évaporation par rayons solaires [86].

### **II.5.2.2 Méthode d'évaporation par effet joule**

La préparation des nanocristaux par cette méthode nécessite premièrement l'évacuation de l'enceinte par une pompe à vide, ensuite l'entrée d'un gaz inerte. La vapeur de la matière est obtenue à partir de deux précurseurs (A et B) chauffés par effet Joule (par un courant électrique). Elle se condense et se dépose sur un tube refroidit par l'azote liquide (le substrat a la forme d'un doigt). La poudre est rassemblée ensuite dans un entonnoir en grattant le substrat et subit une densification dans des éléments de compression en deux étapes : la première avec une base pression et la deuxième avec une haute pression. La figure II.11 illustre le montage nécessaire pour la réalisation de cette méthode.

La production des oxydes ( $ZnO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$ ) nécessite le mélange d'un gaz réactif comme l'oxygène avec le gaz inerte. Pour quelques oxydes comme le  $TiO_2$ , la production des nanocristaux de ce dernier nécessite l'évaporation de Ti qui va réagir rapidement avec

l'oxygène. Mais pour d'autres oxydes qui ont une température de fusion très élevée (ZnO et MgO), l'élaboration des nanocristaux de ces matériaux est basée sur la sublimation de ces oxydes dans des précurseurs de tungstène ou de graphite [84, 85, 87-89].

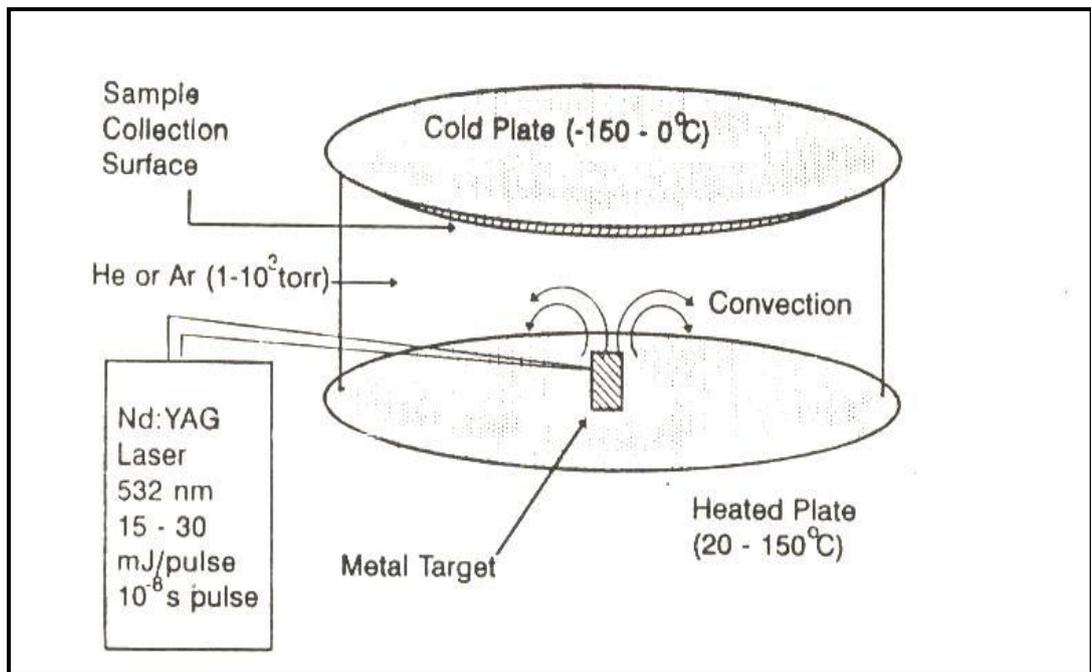


**Fig.II.11** : Schéma de l'appareil utilisé pour l'évaporation par effet joule [84].

### *II.5.2.3 Méthode d'évaporation par rayons lasers*

Cette méthode est utilisée en général pour produire des oxydes de métaux dont les nanocristaux ont une taille de l'ordre de 10 à 20 nm. Elle est réalisée dans une enceinte constituée de deux plaques horizontales circulaires en acier inoxydable séparées par un

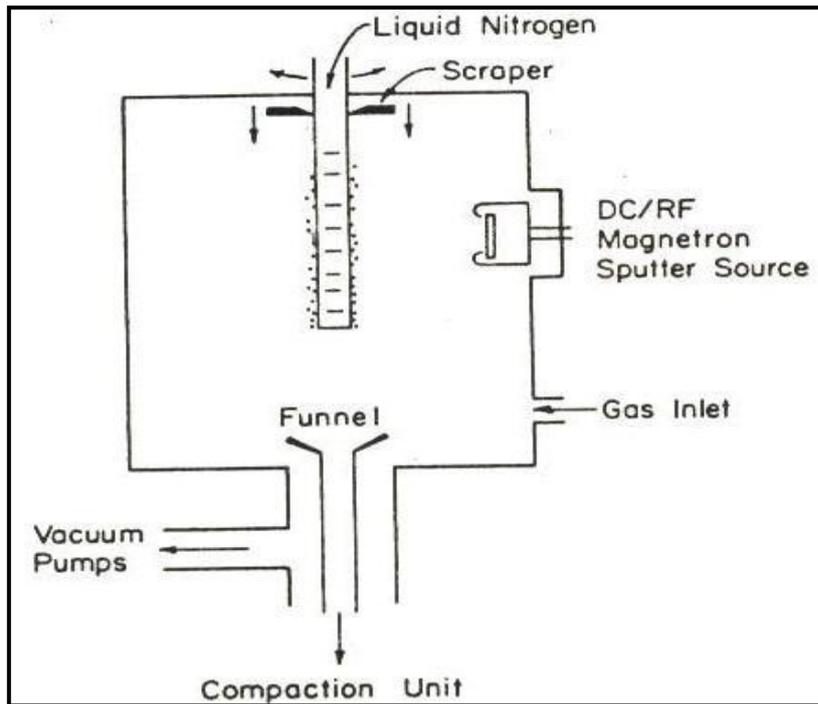
cylindre en verre (Fig.II.12), l'enceinte est remplie d'un gaz inerte, mélangé avec un gaz réactif (O<sub>2</sub> pour les oxydes). Le métal cible et la plaque inférieure sont maintenus à une température supérieure à la température de la plaque supérieure, cette dernière est refroidie par l'azote liquide. L'évaporation est produite par une impulsion laser (532 nm) de Nd-YaG, elle peut arracher 10<sup>14</sup> atomes du métal par impulsion de 10<sup>-8</sup>S. Les atomes chauds vont réagir avec le gaz réactif pour former les molécules du métal oxyde. Après le mécanisme de nucléation, les clusters formés vont se déposer sur la plaque supérieure [90,91].



**Fig.II.12 :** Schéma de l'appareil utilisé pour l'évaporation par rayons lasers [90].

#### **II.5.2.4 Méthode d'évaporation par pulvérisation**

Cette méthode permet la production des nanocristaux avec une bonne qualité et une taille très fine. Elle est utilisée pour l'élaboration des nanocristaux de la majorité des matériaux. La figure II.13 représente le schéma d'un pulvérisateur avec un diamètre de 75 mm et situé à 100 mm du système de refroidissement. Dans le pulvérisateur, l'évaporation se fait sous atmosphère inerte (en général sous atmosphère d'argon), mais pour certains oxydes tel que ZnO, TiO<sub>2</sub>,... il est nécessaire de procéder à la pulvérisation sous l'oxygène à fin de créer une réaction avec le métal utilisé [92].

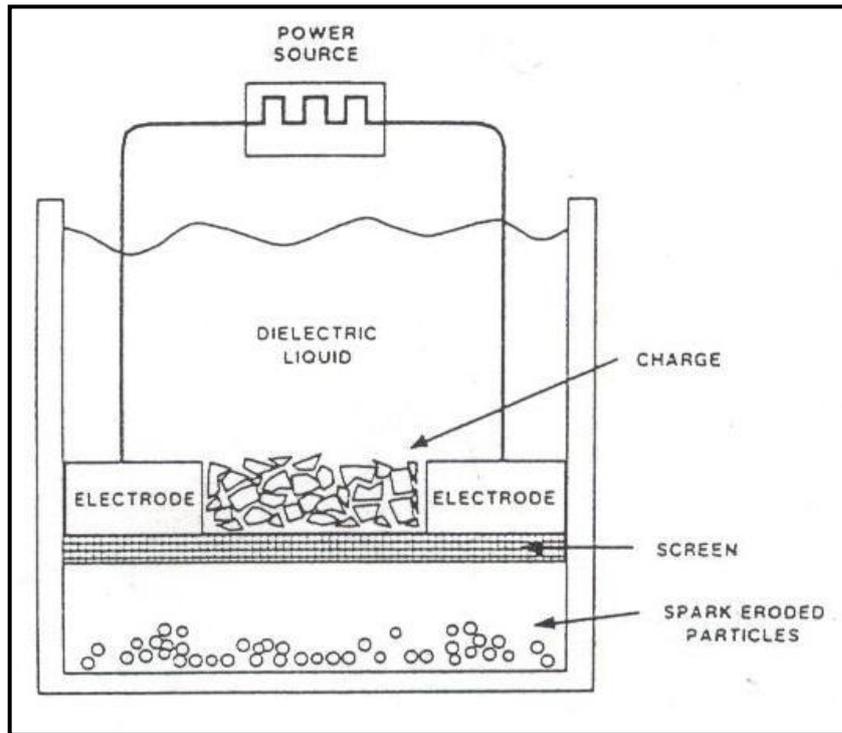


**Fig.II.13** : Schéma de l'appareil utilisé pour l'évaporation par pulvérisation [92].

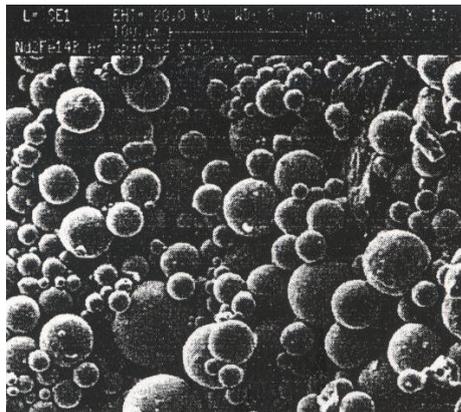
#### ***II.5.2.5 Méthode d'évaporation par étincelle électrique***

Cette méthode est utilisée pour la production des nanocristaux de plusieurs matériaux. Ainsi elle peut être utilisée pour les alliages amorphes autant que pour les matériaux cristallins. Le principe de cette méthode consiste à submerger deux électrodes du matériau à étudier dans un fluide diélectrique et appliquer une tension, le fluide réagit avec le matériau. Une étincelle électrique est apparue et un plasma est produit dans une colonne étroite entre les électrodes. Cette colonne a approximativement 50  $\mu\text{m}$  de diamètre à travers une distance en un temps infiniment petit une très haute température sera atteinte et il se forme alors dans le fluide diélectrique des bulles dans lesquelles la vapeur du matériau et le diélectrique seront confinés et on obtient enfin des poudres de grains fins de 10 à 100 nm (FigII.14).

La figure II.15 montre les nanocristaux de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (neodymium-iron-boron : matériaux magnétique) élaborés par cette méthode qui ont des tailles très petites et présentent une morphologie sphérique [93].



**Fig.II.14** : Schéma de l'appareil utilisé pour l'évaporation par étincelle électrique [93].



**Fig.II.15** : Schéma des nanocristaux de  $Nd_2Fe_{14}B$  élaborés par la méthode d'étincelle électrique [93].

### ***II.5.2.6 Méthode de fusion en liquide cryogénique***

Quand le métal est chauffé dans un liquide cryogénique tel que l'argon, une couche de caléfaction se forme sur les gouttes de métal et isole la surface du métal fondue de celle du liquide cryogénique. Cette couche comprend le gaz et la vapeur métallique. Un gradient thermique important est associé au milieu sursaturé là où la vapeur se condense sous forme des fines particules dans la phase gazeuse et sont rassemblées ensuite par un filtre. Cette méthode a été utilisée la première fois pour des matériaux ayant une basse température de fusion : comme Mg, Zn et Al ensuite pour les matériaux ayant une grande température de fusion (plus de 2000°C).

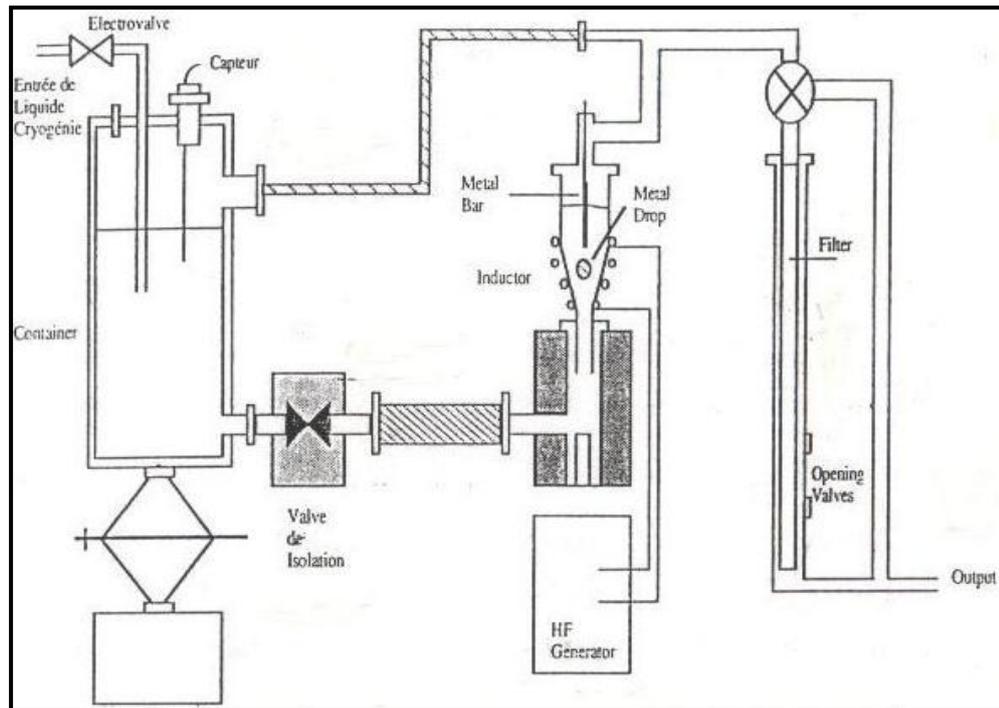
La figure II.16 montre l'appareillage nécessaire pour cette méthode, il est composé de trois parties :

1- Un système d'alimentation du liquide cryogénique constitue d'un réservoir dont ce dernier et le réacteur sont maintenus à la même pression, en raccordant les enceintes par un tub en amont du système de récupération.

2- Un réacteur avec un inducteur de lévitation enveloppé par une enceinte transparente de silice, où le métal et le liquide cryogénique sont en contact. Les gouttes métalliques sont alimentées de façon continue à l'aide d'un barreau.

3- Un système de récupération des poudres nanométrique constitue d'un filtre, permet le filtrage de la poudre formée.

Le générateur HF qu'est relié à l'inducteur de lévitation fournit une puissance de 60 kW avec une fréquence de 150 kHz. Le niveau du liquide cryogénique joue un rôle très important. Les études ont montré que lorsque le niveau du liquide augmente la taille des nanocristaux diminue. Ces résultats ont une relation avec l'épaisseur de la couche de caléfaction ; cette dernière diminue lorsque le niveau du liquide croît à cause de l'augmentation de la pression du liquide [94,95].



**Fig.II.16 :** Schéma de la méthode de fusion en liquide cryogénique [95].

### II.5.3 Méthode chimique

Les techniques d'élaboration des nanocristaux par voie chimique sont :

#### II.5.3.1 Les réactions en phase vapeur [96]

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur ou CVD (Chemical Vapor Deposition) utilise des précurseurs gazeux (molécules volatiles inorganiques ou organométalliques). Le principe CVD est réalisé grâce à une réaction chimique initiée par des précurseurs gazeux dans un réacteur sous vide. La réaction est activée par la température du substrat. Pour que les réactions chimiques voulues puissent avoir lieu, le substrat doit être chauffé à une température comprise, selon le matériau déposé, entre 500 et 2000°C. Les molécules adsorbées sont soit décomposées thermiquement, soit elles réagissent avec d'autres gaz ou vapeurs pour former un film solide sur le substrat. Cette technique est utilisée pour l'élaboration de certains nanomatériaux tels que les quantum de semiconducteur, les matériaux nanostructurés céramiques, les nanotubes de carbone et le diamant.

### ***II.5.3.2 Les réactions en milieu liquide [97]***

La synthèse en milieu liquide est le plus souvent effectuée à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants. Elle se résume comme suit :

Les composés de semiconducteurs sont introduits dans la matrice sous formes d'impuretés et croissent dans la matrice. Elle est basée sur la séparation de phase (solution solide sursaturée) et divisée en trois étapes : la germination (la nucléation), la croissance par diffusion sous des conditions de saturation et finalement la coalescence.

La première étape est caractérisée par la formation des petites particules dont la taille est égale à la valeur critique. Cette dernière dépend de la tension de surface ( $\sigma$ ), de la concentration du semi-conducteur et de la température du recuit. Pendant cette étape, la taille des particules reste stable seulement le nombre des particules augmentent. Pour la deuxième étape, c'est le contraire, le nombre des particules ne change pas mais la taille croît à cause de la diffusion de la matière dans la matrice. Dans cette étape, le rayon moyen  $R$  des particules varie avec le temps du recuit est donné par la formule suivante :

$$R(t) = \sqrt{\frac{2D(C_0 - C_e)}{C_p - C_e} t} \quad \text{II.1}$$

Où :

$D$  : Coefficient de diffusion.

$C_0$  : Concentration du semiconducteur dans la matrice au temps initial ( $t = 0$ ).

$C_e$  : Concentration du semiconducteur dans la matrice à  $t = \infty$

$C_p$  : Concentration à un temps donné  $t$ .

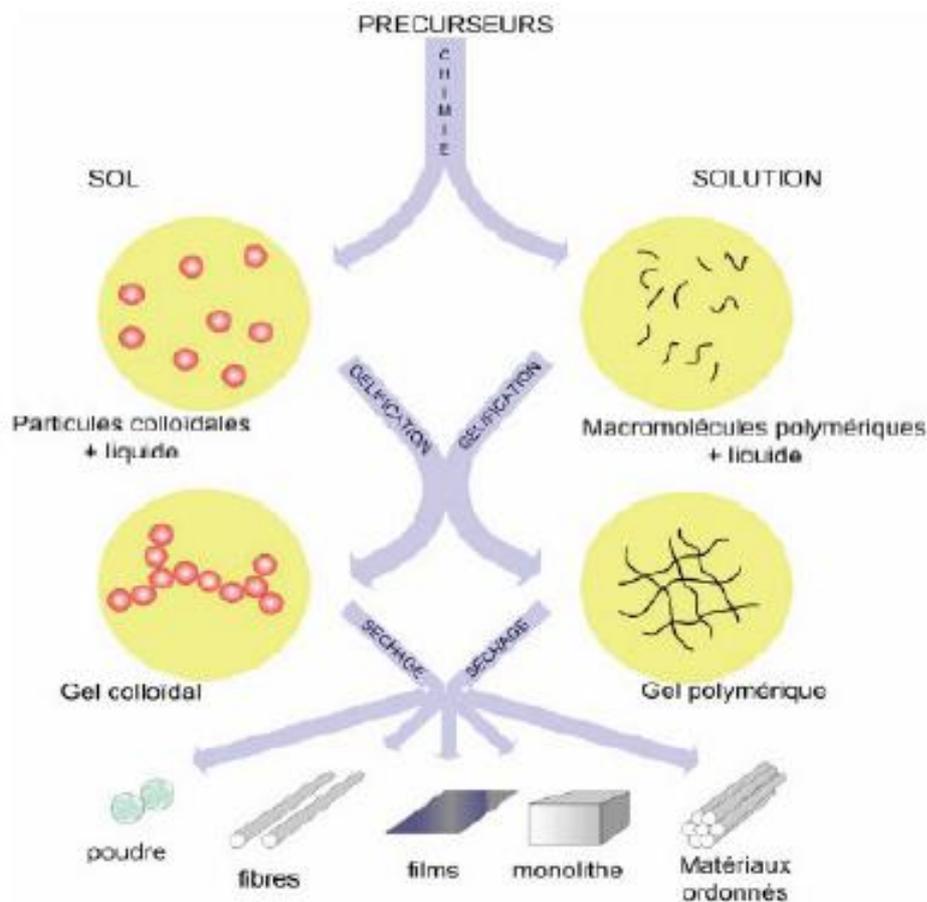
Durant cette étape la sursaturation décroît et le mécanisme tend vers l'étape de la coalescence. Dans cette dernière, la croissance des particules de la taille au-dessus de la valeur critique se fait à partir de la dissolution des petites particules dont la taille est inférieure à la valeur critique. Qui engendre une importante dispersion en taille des nanocristaux. C'est la principale limitation de cette méthode.

### ***II.5.3.3 Dépôts par voie sol-gel***

Le procédé sol-gel permet de produire de nombreux types de nanomatériaux à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques ou de sels métalliques en solution

aqueuse (solutions colloïdales). Elle est basée sur des réactions de polymérisation inorganiques. Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de «solution-gélification») est le suivant : une solution stable (le sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions (le gel) au sein de laquelle réside le solvant initial [98].

À partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes : matériaux massifs (*monolithes de verres ou de céramiques*), poudres, aérogels (*séchage supercritique*), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et bien entendu, films ou couches minces par dépôt sur une surface (Fig. II.17). Cette grande diversité, tant des matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'électronique, magnétique et l'optique [99].



**Fig.II.17** : Le procédé sol-gel et ses produits [100].

L'intérêt du procédé sol-gel réside dans la possibilité de contrôler l'homogénéité et la nanostructure au cours des premières étapes de fabrication. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce, permet de contrôler efficacement la taille des particules et l'homogénéité de la distribution des particules. Toutefois, cette méthode comporte quelques inconvénients, notamment [96] :

- \* Coût élevé des matériaux de base.
- \* Faible rendement et produits de faible densité.
- \* Résidus de carbone et autres composés, certains composés organiques étant dangereux pour la santé.

Parmi les nombreuses techniques de dépôt en solution disponibles qui nous ont permis de réaliser des couches minces optiques avec un contrôle adéquat de l'épaisseur déposée en trouves les deux procédés suivants :

***\*Centrifugation ou spin-coating [101] :***

Cette méthode consiste par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat (Fig.II.18). Elle à l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés et elle donne aussi d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du 2 cm.

Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases.

- 1- Le dépôt de la solution : une quantité de solution est déposée sur le substrat le plus près possible de l'axe de rotation.
- 2- Le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat sous l'action des forces centrifuges.
- 3- La rotation à vitesse constante : elle permet l'éjection du liquide en excès sous forme de gouttelettes et la progressive de l'épaisseur du film. Plus les vitesses et le temps de rotation sont importantes plus l'épaisseur du film déposé sera mince. Cette phase durée d'une dizaine de secondes à plusieurs minutes.
- 4- L'évaporation du solvant : l'évaporation du solvant les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

En contrôlant les paramètres de rotation : il est possible de calculer l'épaisseur du film déposé ; Meyerhofer a publié un modèle prenant en compte les paramètres entrant en jeu lors du dépôt [102] ; l'épaisseur est alors donnée par la relation suivante :

$$h=c\left(\frac{3\eta e}{2\rho\omega^2}\right)^{1/3} \quad \text{II.2}$$

Où :

c : Une constante.

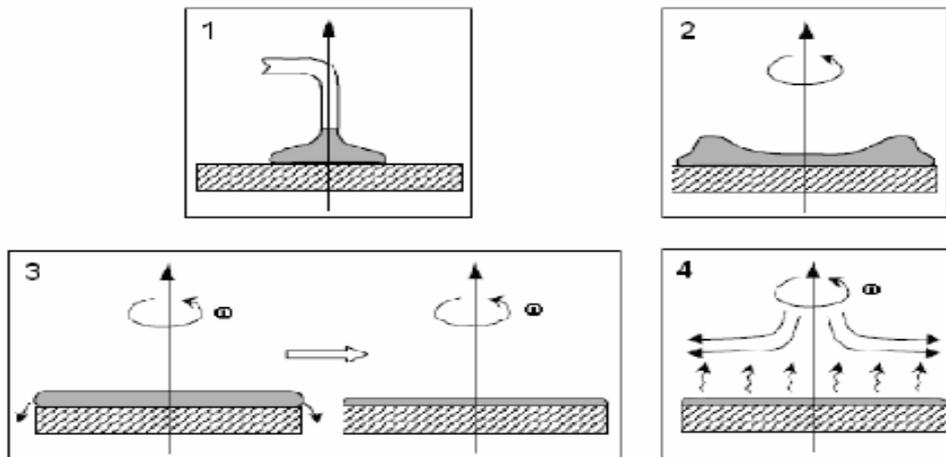
e : La vitesse d'évaporation.

$\eta$  : La viscosité de la solution.

$\omega$  : La vitesse de rotation.

$\rho$  : La densité de la solution.

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

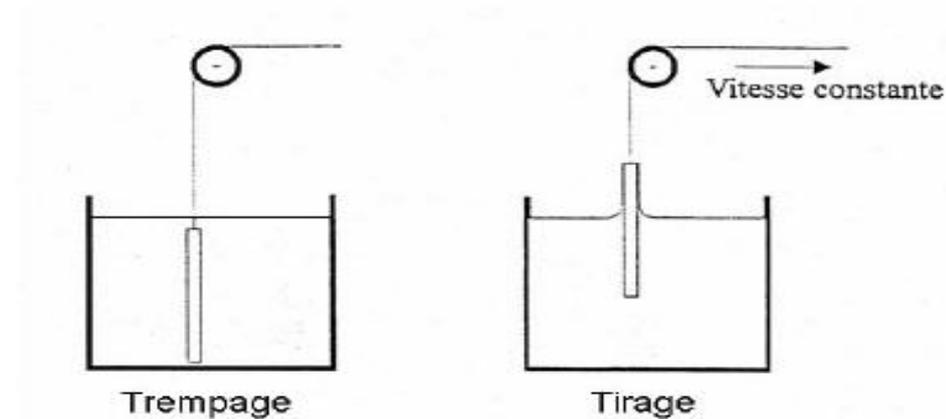


**Fig.II.18** : dépôt de couches minces par centrifugation : les quatre étapes de dépôt ( $\omega$  représente la vitesse de rotation du substrat) [103].

**\*Trempe-tirage ou dip-coating [104]:**

Ceci consiste à immerger le substrat dans la solution et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière (Fig.II.19).

Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux.



**Fig.II.19 :** Dépôt de couches minces par dip-coating : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante [104].

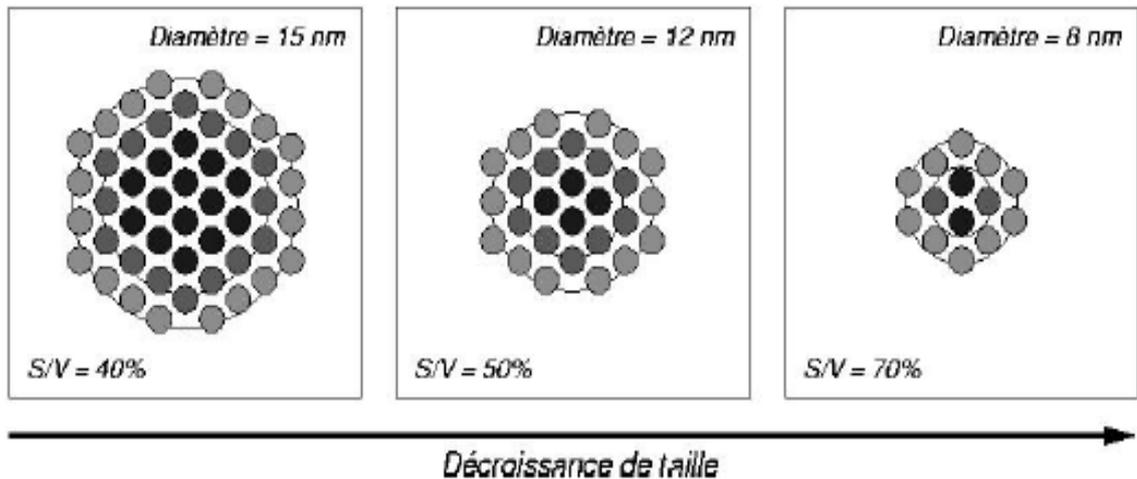
## II.6 PROPRIETES DES NANOCRISTAUX

### II.6.1 Introduction

Les nanomatériaux en général et les nanocristaux en particuliers (état intermédiaire entre le matériau massif et la molécule) possèdent des propriétés chimiques et physiques originales différentes de l'échelle macroscopique ou du cristal massif. Ces propriétés sont le résultat de deux effets importants : l'effet de dimensionnalité et l'effet de surface [105].

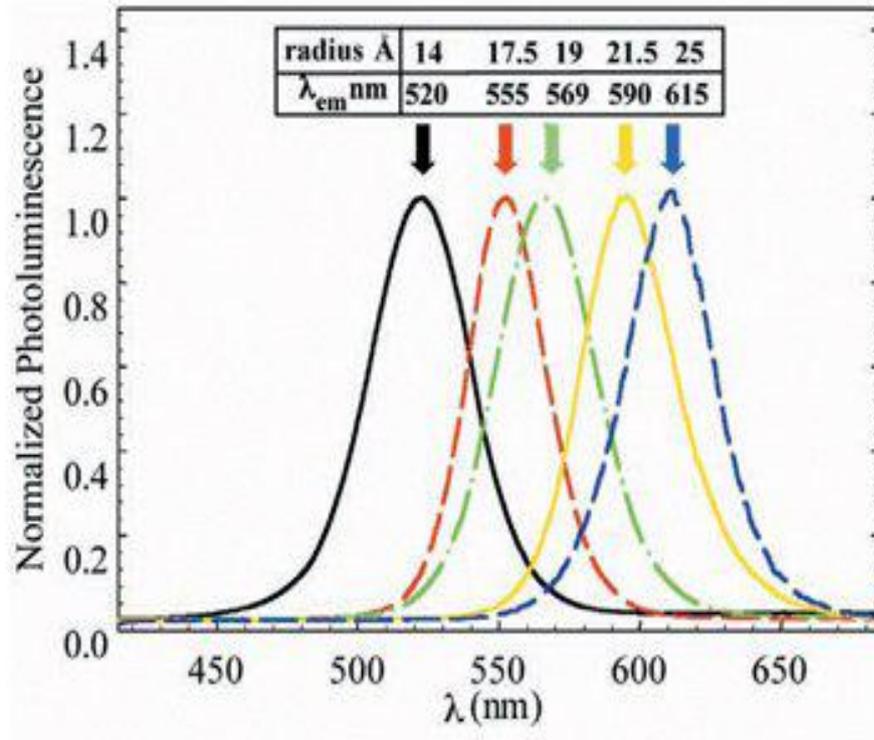
L'effet de surface est lié à forte proportion des atomes de surface sur volume, c'est-à-dire le nombre d'atomes en surface devienne comparable au nombre d'atomes en volume. La figure II.20 détaille l'augmentation du rapport surface sur volume ( $S/V$ ) lorsque la taille diminue : au-delà de 100 nm, le rapport devient trop faible (6%). A 15 nm, ce rapport atteint 40% et une contribution significative de la surface observable devient possible. Les propriétés des nanocristaux sont, par conséquent, modifiées par rapport à celles des matériaux massifs. Il en

résulte une réactivité extrêmement élevée ainsi qu'une énergie de surface considérable capable de stabiliser des structures cristallines inhabituelles aux conditions normales de température et de pression [106].



**Fig.II.20 :** Coupe schématique illustrant l'augmentation du rapport surface sur volume pour des particules sphériques lorsque la taille des particules décroît (on considère la surface dans ce schéma comme le premier cercle contenant les disques les plus clairs) [107].

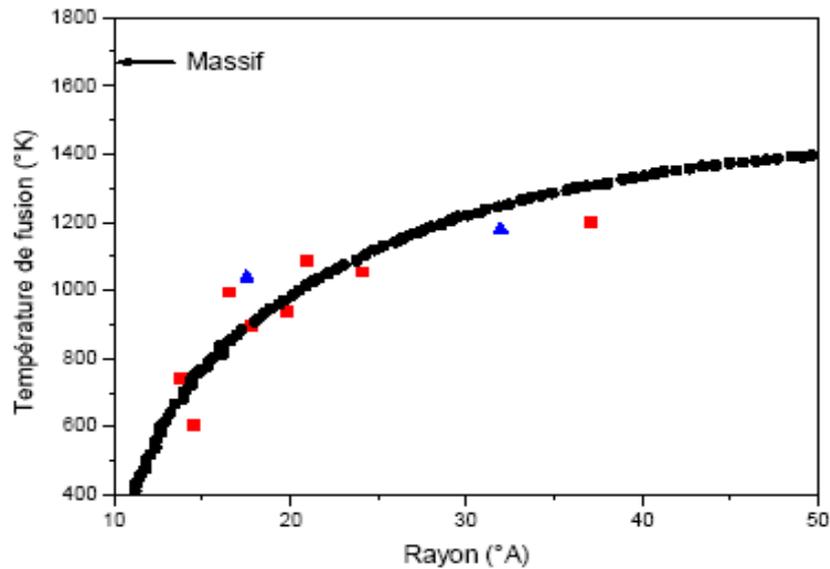
Il est cependant évident que les effets de dimensionnalité et les effets de surface peuvent coexister dans un même matériau. L'effet de dimensionnalité ou confinement est lié au petit volume de la matière considéré ; c'est-à-dire à la taille finie du matériau. Cet effet intervient quand une propriété dépend d'une grandeur caractéristique. L'évolution de cette propriété en fonction de la taille des nanocristaux peut être non monotone et présente un extremum lorsqu'il y a accord parfait entre la taille du nanocristal et la grandeur caractéristique de la propriété. L'exemple de la figure II.21 illustre l'effet de dimensionnalité ; pour la photoluminescence, le diamètre de l'exciton est la grandeur caractéristique.



**Fig.II.21** : Photoluminescence de CdSe/ZnS pour une longueur d’onde d’excitation de 350 nm [108].

### II.6.2 Propriétés thermiques

Les propriétés thermodynamiques des nanocristaux sont fortement dépendantes du milieu de dispersion de ces structures, déterminent la taille et la forme des cristallites. Par exemple, La température de fusion des cristallites, fortement liée à la taille du nanocristal est inférieure à celle du cristal massif. Ce comportement est dû à la forte proportion des atomes à la surface du nanocristal qui abaisse le nombre de coordination moyen par atome, ce qui réduit l’énergie moyenne de liaison et par conséquent la température de fusion [109]. Dans le cas de l’Or, où la température diminue de 40% pour une taille des cristallites 2.5 nm [110]. De même, la température de fusion de CdS diminue de 1000°C par rapport à celle du cristal massif pour les nanocristaux de 10 nm (Fig.II.21) [111].

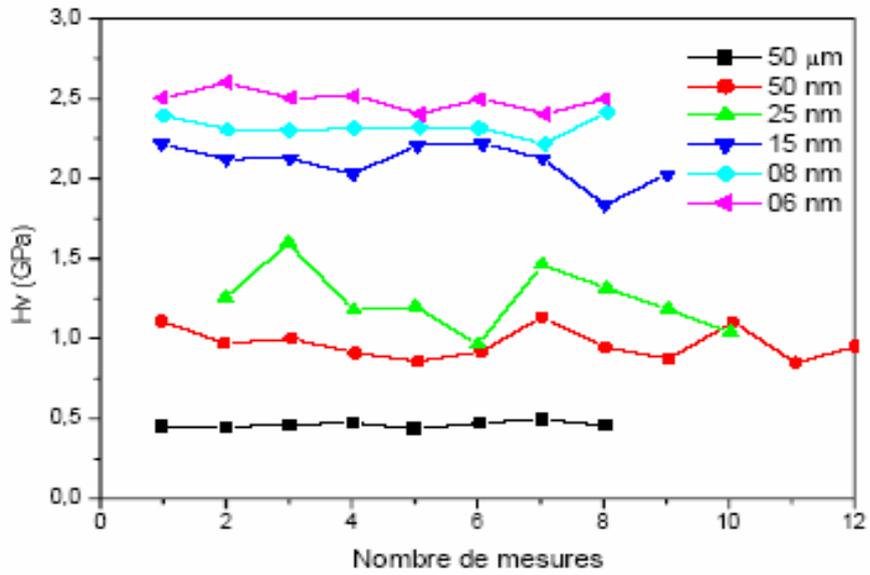


**Fig.II.21** : Variation de la température de fusion de CdS en fonction de la taille des nanocristaux [111].

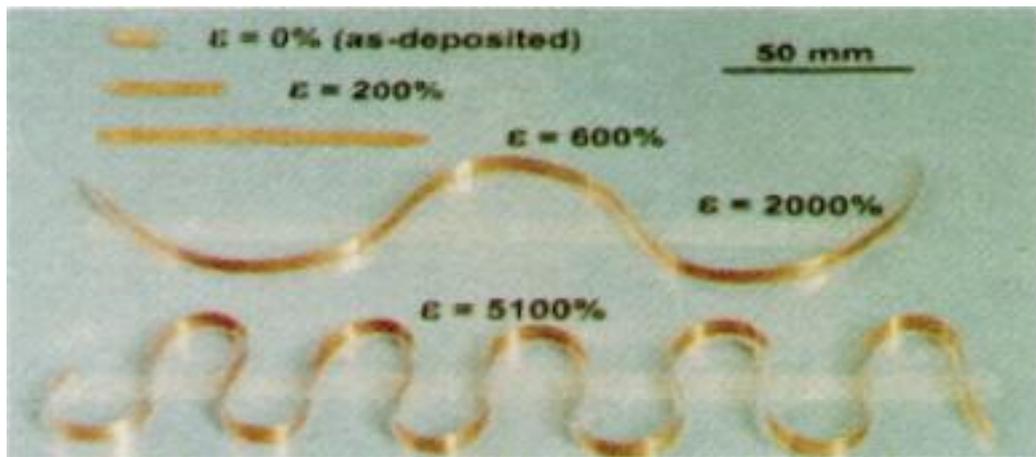
### II.6.3 Propriétés mécaniques

Les matériaux nanocristallins sont étudiés principalement pour leurs propriétés mécaniques supérieures. La faible taille de grains gêne le déplacement et les interactions entre dislocations. De ce fait, des mécanismes de déformation alternatifs sont responsables de l'augmentation de la limite d'écoulement du matériau et des propriétés plastiques en générale, La figure II.22 montre la variation de la dureté du cuivre en fonction de la taille des grains. A partir de cette figure, la dureté  $H_V$  augmente de 500% pour un échantillon de 6 nm en comparaison à un échantillon de 50  $\mu\text{m}$  [112].

Une autre étude par Lu et al rend compte d'une déformation en laminage pour du cuivre nanocristallin de 20 nm que dépasse les 5000% à température ambiante alors qu'un cuivre microstructuré ne donne que 800% de déformation (Fig.II.23) [113].



**Fig.II.22** : Variation de la dureté du cuivre en fonction de la taille des grains [112].



**Fig.II.23** : Déformation superplastique d'un cuivre nanostructuré obtenu par laminage à froid [113].

## II.6.4 Propriétés électroniques

La caractéristique principale des nanomatériaux est que leurs propriétés électroniques dépendent de leur taille qui induit un effet du confinement quantique. Par exemple, dans un semi-conducteur lors que la taille devient de l'ordre du nanomètre, un effet du confinement des porteurs apparaît et se traduit par la discrétisation des niveaux d'énergétiques autorisés pour les porteurs de charge (disparition des bandes) et par le changement de la densité d'état en fonction de l'énergie [31, 114-116].

### II.6.4.1 Effet du confinement quantique des porteurs sur la densité d'états

Pour les semi-conducteurs massifs (3D), on parle de matériau a structure cristalline où l'ensemble des porteurs sont libres de se déplacer dans les trois directions de l'espace et occupent des bandes d'énergie continues (Fig.II.24 (a)) [117]. Dans le cadre du modèle à une bande parabolique, isotrope et dégénéré en spin sans considérer les interactions coulombiennes, la densité d'état varie comme  $\sqrt{E}$  :

$$\rho^{3D}(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left[ \frac{2m^{e,h}}{\hbar^2} \right]^{3/2} \sqrt{E - \frac{E_g}{2}} \quad \text{II. 1}$$

Où  $E_g$  est le gap du semi-conducteur considéré.

Dans le cas des matériaux tels que les nanostructures, les porteurs vont subir, dans une ou plusieurs directions de l'espace, des variations de potentiel sur une échelle nanométrique inférieure ou de l'ordre de la longueur d'onde de de Broglie définie par :

$$\lambda_B = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e^* E}} \quad \text{II.2}$$

Où  $E$  est l'énergie de l'électron,  $m_e^*$  est la masse effective de l'électron et  $h$  est la constante de Planck. La longueur d'onde de de Broglie  $\lambda_B$  est typiquement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètre. Il s'ensuit que les états électroniques ne vont plus correspondre à ceux du matériau massif. Les électrons et les trous connaissent un effet du confinement. Cela

s'exprime dans la modélisation par l'apparition d'un puits du potentiel infini aux frontières du cristal [37].

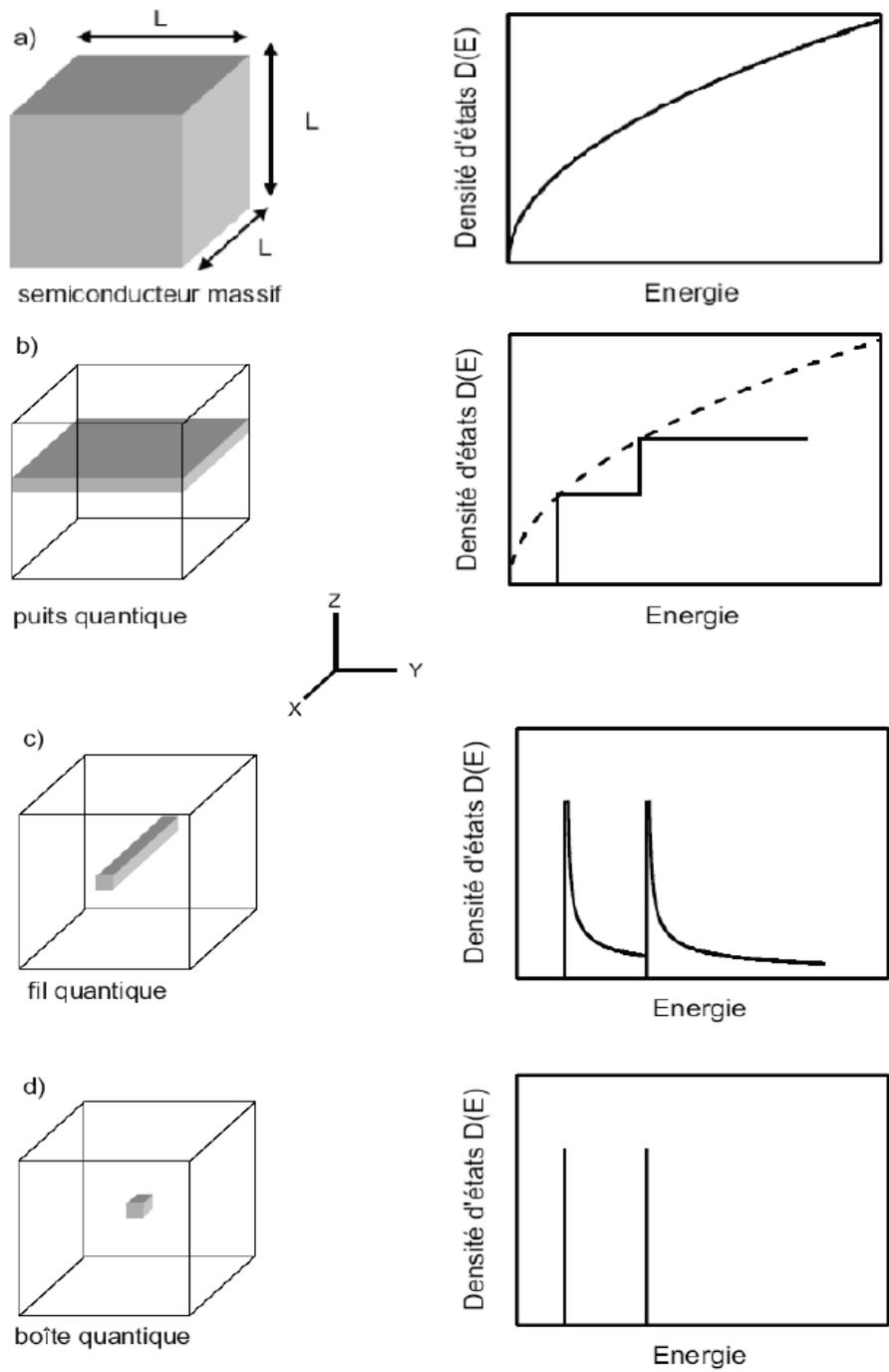
Le confinement des porteurs dans une direction de l'espace a déjà été largement étudié dans des structures appelées puits quantiques [66]. Les porteurs sont confinés suivant l'axe de croissance (noté z) et ont un mouvement libre dans le plan des couches ; leur mouvement est décrit par un continuum d'états d'énergie. La densité d'états électroniques du puits est en palier. Elle présente encore un continuum d'états accessibles dû à ce que les électrons et les trous sont libres dans le plan (x, y) (Fig.II.24 (b)).

Le confinement des porteurs dans deux directions de l'espace permet la réalisation de structures dénommées fils quantiques [66]. La densité d'états électroniques de système 1D donc présente des singularités aux bords des bandes (Fig.II.24 (c)).

Le confinement des porteurs dans les trois directions de l'espace permet la réalisation de structures communément appelées nanocristaux qui sont au centre de notre étude [66]. La densité d'états électroniques est maintenant discrète comme celle de l'électron dans l'atome (Fig.II.24 (d)). La densité d'états donc d'un tel système varie comme une série de raies discrètes s'exprime selon [118] :

$$\rho^{0D}(D)=2 \sum_{K_x, K_y, K_z} \delta\left(E - \frac{E_g}{2} - E_{K_x}^{e,h} - E_{K_y}^{e,h} - E_{K_z}^{e,h}\right) \quad \text{II.3}$$

Ce confinement quantique tri-dimensionnel modifie fortement la structure électronique et les propriétés optiques des cristallites. Ainsi, La situation cette fois très différente des systèmes 3D, 2D et 1D puisque, dans les nanocristaux, l'énergie ne varie plus de manière continue ce qui a valu aux l'appellation d'atomes artificiels ou «macro-atomes», par analogie avec les états électroniques des atomes [119].



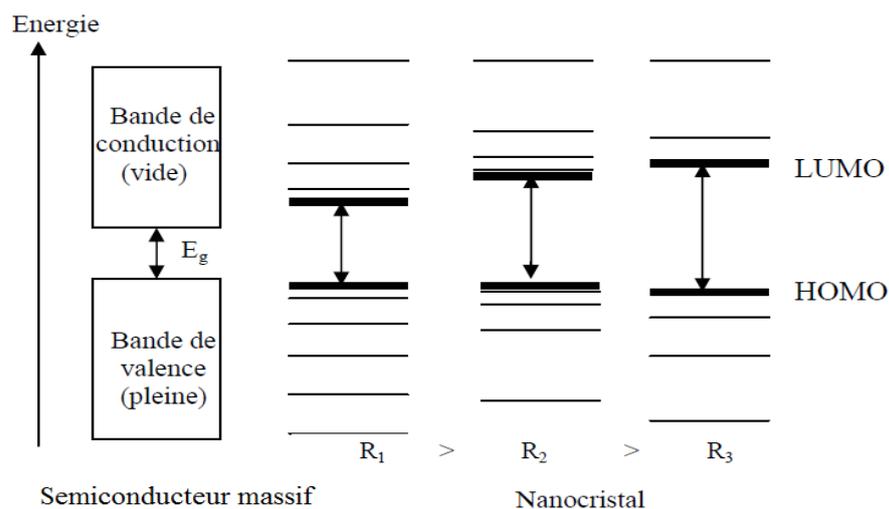
**Fig.II.24 :** Représentation des différentes possibilités du confinement dans un semi-conducteur et de la densité associée d'états électroniques :

- a) Schéma d'un semi-conducteur massif représenté par une boîte cubique ( $L \gg \lambda_B$ ),
- b) Puits quantique : confinement suivant la direction  $z$ ,
- c) Fil quantique : confinement suivant les directions  $y$  et  $z$ ,
- d) Boîte quantique : confinement dans les trois directions de l'espace [120].

### II.6.4.2 Effet du confinement quantique sur la structure électronique des nanocristaux

A l'état massif, la structure électronique d'un semi-conducteur peut être schématisée par une bande de valence (**BV**) pleine, séparée de la bande de conduction (**BC**) vide par une bande interdite de largeur  $E_g$ . Par excitation laser avec des photons d'énergie  $h\nu \geq E_g$ , on peut transférer un électron de la **BV** à la **BC** et créer une vacance (un trou) dans la **BV**.

Dans un nanocristal du semi-conducteur, les bandes d'énergies se séparent en niveaux discrets, du fait de nombre fini d'atomes, par ailleurs, un nanocristal peut être considéré comme un puits de potentiel de taille nanométrique où sont confinés les électrons. Cette taille étant du même ordre de grandeur que la longueur d'onde associée aux électrons ( $\lambda_B$ ), la théorie prévoit d'abord un élargissement de la largeur du gap puis l'apparition de niveaux discrets d'énergie par levée de dégénérescence : c'est le confinement quantique. Les niveaux d'énergie du nanocristal deviennent ainsi représentables, comme pour les molécules, en terme d'orbitales occupées et vides, parmi lesquels on peut distinguer les niveaux HOMO (orbitale moléculaire la plus haute occupée, en anglais Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (orbitale moléculaire la plus basse vacante, en anglais Lowest Unoccupied Molecular Orbital) qui déterminent le gap du nanocristal ( $E_g = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ ) s'écartent lorsque R diminue (Fig.II.25). D'une certaine manière, on peut dire que les nanocristaux sont des semi-conducteurs à gap ajustable [3,77,121-123].



**Fig.II.25** : Evolution de la structure électronique entre le semi-conducteur massif et les nanocristaux de taille décroissante [124].

Le confinement quantique entraîne une augmentation du gap lorsque R diminue d'autant plus marquée que R est faible (variation en  $1/R^2$ ).

### **II.6.4.3 Régimes du confinement**

Si l'on considère maintenant une paire électron-trou dans un nanocristal de rayon R, il faut prendre en compte de l'interaction coulombienne entre les deux porteurs, en plus des effets du confinement. L'énergie d'interaction coulombienne est une grandeur qui varie comme l'inverse de la distance électron-trou ( $1/a_B$ ) et l'énergie du confinement varie comme l'inverse du rayon au carré ( $1/R^2$ ). L'intensité de ces deux effets évolue donc différemment avec la taille R du nanocristal.

Les trois régimes du confinement possibles sont alors définis par comparaison du rayon R de nanocristal et du rayon de Bohr  $a_B$  (Fig.II.26) [10,125-126].

#### **1. Le confinement faible ( $R \gg a_B$ )**

Dans ce cas, le rayon des nanocristaux R est supérieur au rayon du Bohr de l'exciton  $a_B$ , le terme d'interaction coulombienne est dominant devant l'énergie du confinement et pour de grandes valeurs de R, on parle du confinement faible (Fig.II.26). Les énergies de transition s'écrivent sous la forme suivante :

$$E_n = E_g - E_B + \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2\mu R^2}$$

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

$$E_1 = E_g - E_B + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MR^2}$$

Où  $M = m_e^* + m_h^*$  est la masse totale,  $m_e^*$ ,  $m_h^*$  et  $E_B$  sont, respectivement, la masse effective de l'électron, la masse effective trou et l'énergie de liaison de l'exciton.

Un bon exemple des cristallites possédant ce régime du confinement est celui des cristallites de CuCl dispersés dans des verres silicates ( $a_B = 7\text{Å}$ ). Il se trouve que ces derniers

se caractérisés par deux transitions électroniques de deux excitons de type Mott-Wannier notés  $Z_3$  et  $Z_{1,2}$ . Ekimov et al ont déterminé les relations qui définie les énergies excitoniques de ces excitons  $Z_3$  et  $Z_{1,2}$  en fonction du rayon  $R$  de nanocristal [3,5].

Pour l'exciton  $Z_3$ , l'énergie est donnée par la relation suivante :

$$\hbar\omega_{Z_3} = E_g - E_B + 0,67 \frac{\hbar^2}{2M_s R^2} \pi^2 \quad \text{II.5}$$

Ou  $M_s$  la masse effective de l'exciton, le facteur 0,67 est due à la dispersion de la taille des nanocristaux décrit par la fonction de distribution de la taille de Lifshitz-Slesov.

Et pour l'exciton  $Z_{1,2}$ , l'énergie est décrite par l'expression suivante :

$$\hbar\omega_{Z_{1,2}} = E_g - E_B + \Delta_{so} + 0,67 \frac{\hbar^2}{2M_h R^2} [f(M_l/M_h)]^2 \quad \text{II.6}$$

Ou  $\Delta_{so}$  est la valeur de l'interaction spin-orbite,  $f(M_l/M_h)$  représente la racine d'une équation calculée par Ekimov et al [127],  $M_l$  et  $M_h$  sont respectivement la masse lourde et la masse légère de l'exciton.

## 2. Le confinement intermédiaire ( $R \sim a_B$ )

Lorsque le rayon de Bohr et de l'ordre de celui du nanocristal, et puisque la masse effective du trou est en général plus grande que celle de l'électron, le mouvement de l'électron est alors seul quantifié et le trou interagit avec l'électron dans le potentiel coulombien (Fig.II.26). Le rayon de Bohr de l'électron et du trou sont donnés par :

$$a_e = \frac{4\pi\hbar^2 \epsilon_0 \epsilon_r}{m_e^* e^2} \quad \text{et} \quad a_h = \frac{4\pi\hbar^2 \epsilon_0 \epsilon_r}{m_h^*}$$

Tels qu'ils obéissent à la relation :  $a_B = a_e + a_h$

On est ainsi dans le cas où le rayon du nanocristal serait plus faible que le rayon de Bohr de l'électron mais plus large que le rayon de Bohr du trou. Le confinement est important

pour le mouvement des électrons, particules légères. Cependant, l'énergie coulombienne n'est plus négligeable devant l'énergie du confinement ; on parle alors du régime de confinement intermédiaire. L'interaction coulombienne non négligeable entre électron et trou va influencer le mouvement des trous. Ceux ci se déplacent essentiellement dans un nuage d'électrons fortement confinés qui produisent un potentiel coulombien moyen. L'énergie de la première transition est donnée par :

$$E = E_g + \frac{\hbar^2}{8m_e R^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8e^2}{\epsilon R}$$

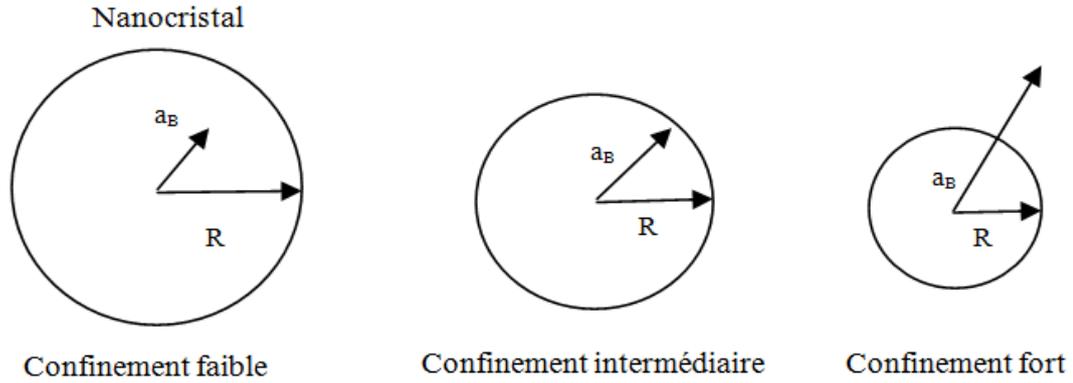
### 3. Le confinement fort ( $R \ll a_B$ )

Dans ce cas l'énergie cinétique individuelle de l'exciton est alors beaucoup plus importante que l'énergie potentielle d'interaction coulombienne (Fig.II.26). L'exciton n'a pas assez de place pour se former. L'électron et le trou ne sont pas couplés, ils évoluent alors séparément dans un milieu très confiné. L'énergie fondamentale est donnée par la formule [128] :

$$E(R) = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1,786e^2}{\epsilon R} + 0,248E_R$$

Où  $\mu$  est la masse réduite de l'exciton ( $1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*$ ),  $E_g$  et  $E_R$  sont, respectivement, le gap de semi-conducteur massif et l'énergie de Rydberg de l'exciton pour le semi-conducteur massif,  $\epsilon$  est la constante diélectrique du matériau.

Ce type de confinement a lieu pour beaucoup de semi-conducteurs à gap direct, comme les composés III-V et II-VI [10].



**Fig.II.26 :** Les trois régimes du confinement possibles pour un nanocrystal.

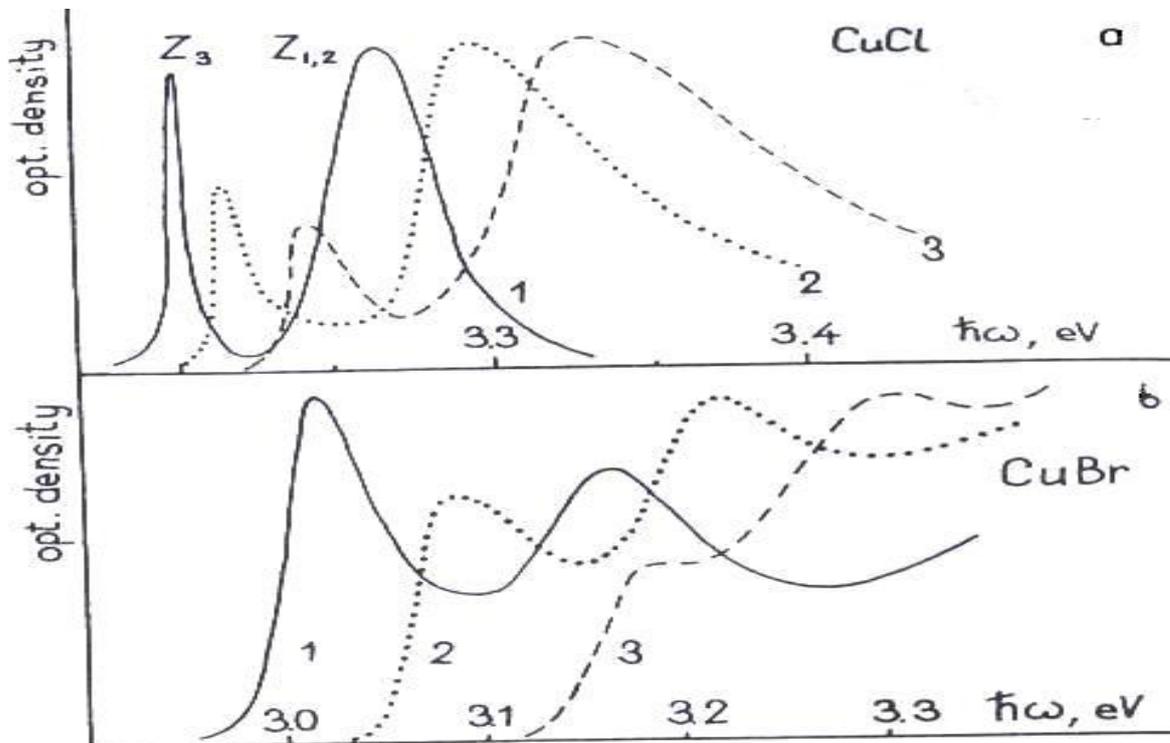
### II.6.5 Propriétés optiques

La petite taille des nanocristaux leur confère de nombreuses propriétés optiques remarquables. La plus connue est la modification des spectres d'absorption ou d'émission selon la taille des nanocristaux et donc de leur *gap*. Il se trouve que dans les nanocristaux semi-conducteurs, Comme nous l'avons vu précédemment, les bandes de valence et de conduction se séparent en niveaux discrets. En conséquence, les transitions optiques continues entre les bandes électroniques deviennent discrètes et le seuil d'absorption ou d'émission est décalée vers les hautes énergies (les courtes longueurs d'onde), de plus en plus important au fur et à mesure que la taille des cristallites diminue, qui permet quelques fois d'observer un changement de couleur des cristallites [129,130]. Une transition excitonique est traduite dans le spectre par un pic très fin dans le cas idéal où toutes les cristallites ont la même taille. La forme du pic est ainsi le reflet de la distribution des tailles [131]. Une zone de résonance apparaît comme un épaulement dans le cas de large distribution de taille (superposition des pics correspondant aux différentes tailles). La discrétisation des niveaux énergétiques explique la présence de pics d'absorption bien définis sur le spectre.

Par exemple, dans le cas des nanocristaux semi-conducteurs de CuCl et CuBr dispersés dans une matrice amorphe de silicate de verre et pour des variables diamètre de nanocristaux sont représentés sur la figure II.27. Ces spectres d'absorption montre un déplacements des bords d'absorption  $Z_3$  et  $Z_{1,2}$  vers les hautes énergies ou les courtes longueurs d'onde [3,5]. De même la figure II.28 illustre les spectres d'absorption et d'émission de nanocristaux semi-conducteurs de CuBr ( $R= 4\text{nm}$ ) dispersés dans une matrice organique (PMMA). A partir de ces spectres, on remarque nettement le déplacement des bords d'absorption  $Z_3$  et  $Z_{1,2}$  vers les

hautes énergies par rapport à celle du cristal massif. Le spectre de photoluminescence correspondant présente une raie fine et symétrique qui se décale aussi vers les hautes énergies (Fig.II.28) [132].

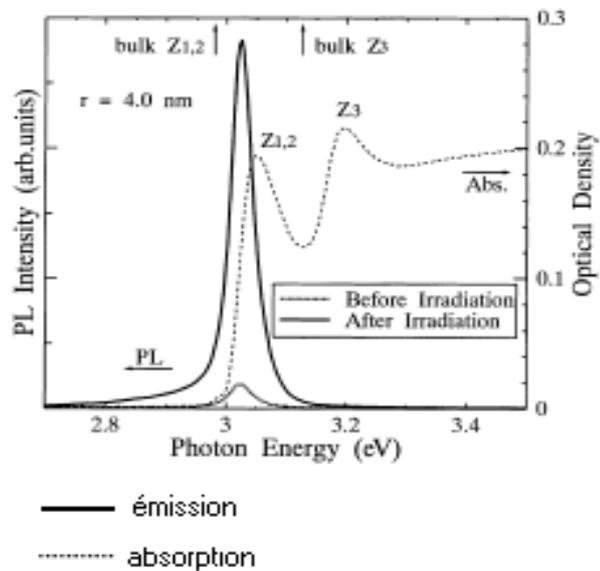
Ainsi, La figure II.29 représente les spectres d'absorption et d'émission de nanocristaux de CdSe ( $a_B=5.3\text{nm}$ ) [31] avec des tailles variables ( $R < a_B$ ). Cette figure montre que le seuil d'absorption et d'émission des nanocristaux se déplace vers les courtes longueurs d'onde : déplacement vers le vert lorsque la taille des particules diminue [133,119].



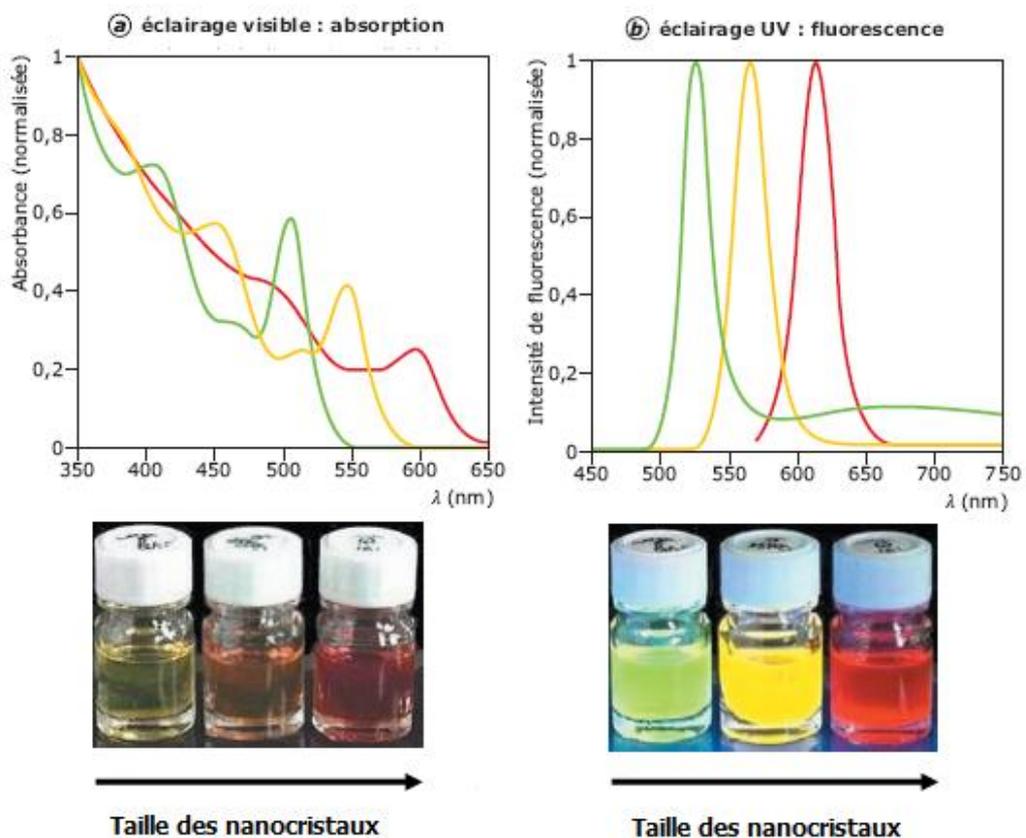
**Fig.II.27 :** Spectres d'absorption de nanocristaux de CuCl (a) et de CuBr (b) pour des diamètres variables obtenus à basse température ( $T=4,2\text{ K}$ ) [3] :

(a) : 1- $R=310\text{ \AA}$ , 2-  $R= 29\text{ \AA}$ , 3-  $R=20\text{ \AA}$ .

(b) : 1- $R=240\text{ \AA}$ , 2- $R= 36\text{ \AA}$ , 3- $R=23\text{ \AA}$ .



**Fig.II.28** : Spectres d'absorption et d'émission des nanocristaux de CuBr de diamètre  $R=4\text{ nm}$  [132].



La couleur de la dispersion colloïdale varie avec le diamètre des nanocristaux :

- 2,8 nm ..... : Vert ;
- 3,8 nm ..... : Jaune ;
- 5 nm..... : Rouge.

**Fig.II.29** : Absorption (a) et fluorescence (b) à température ambiante de dispersions colloïdales des nanocristaux de CdSe [133].

## **II.7 EUDE DE LA CROISSANCE DES NANOCRISTAUX DURANT LE RECUIT**

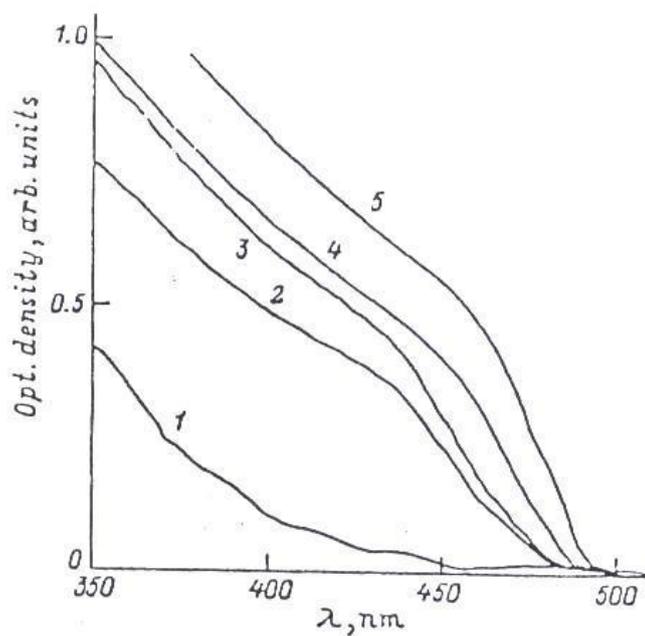
Ekimov et ses collaborateurs ont étudié l'effet du recuit sur la croissance des nanocristaux de semiconducteur CuCl et CdS dispersés dans une matrice amorphe de silicate de verre et élaborés par la méthode chimique. Ces études montrent l'évolution et la croissance des nanocristaux en fonction du temps de recuit, de la température du recuit et de la concentration du dopant semiconducteur [5,97].

### **II.7.1 Effet du temps de recuit**

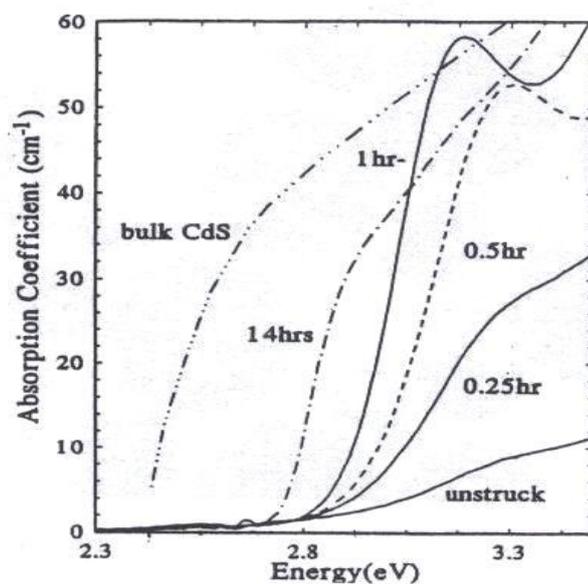
La figure II.30 montre les spectres de la densité optique des films minces de SiO<sub>2</sub> dopés par 8% de CdS. Ces spectres sont effectués avant et après recuit pour des temps variables dans l'air à 950°C. A partir de ces spectres, on remarque nettement le déplacement du bord d'absorption vers les grandes longueurs d'onde pour l'échantillon recuit pendant 4 h (courbe 5), la position du bord d'absorption diffère un peu de celui du cristal massif ; ceci est dû à l'augmentation de la taille des particules à cause de l'augmentation du temps de recuit [97]. Les mêmes résultats ont été obtenus par P. D. Persans et son équipe [134], en étudiant le même semi-conducteur CdS mais dispersé dans la matrice amorphe de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig.II.31).

### **II.7.2 Effet de la concentration**

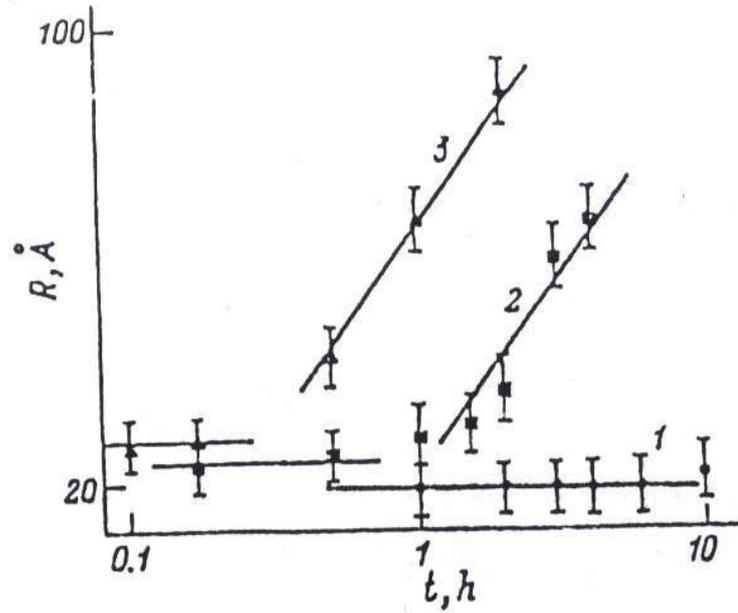
Pour l'étude de l'effet de la concentration deux échantillons de SiO<sub>2</sub> sont dopés par 1% et 8% de CdS. Les résultats expérimentaux du recuit sont donnés par les figures II.32 et II.33. La comparaison entre ces deux figures a montré que la température du recuit nécessaire pour croître le rayon des nanocristaux diminue lorsque la concentration augmente [97]. L'effet de la concentration est montré aussi par A. Otmani et son équipe, en étudiant le même semi-conducteur CdS dispersés dans la matrice du silicate de verre pour des concentrations variables, ils ont montré que plus la concentration est grande plus la taille des nanocristaux augmente (Fig.II.34) [135].



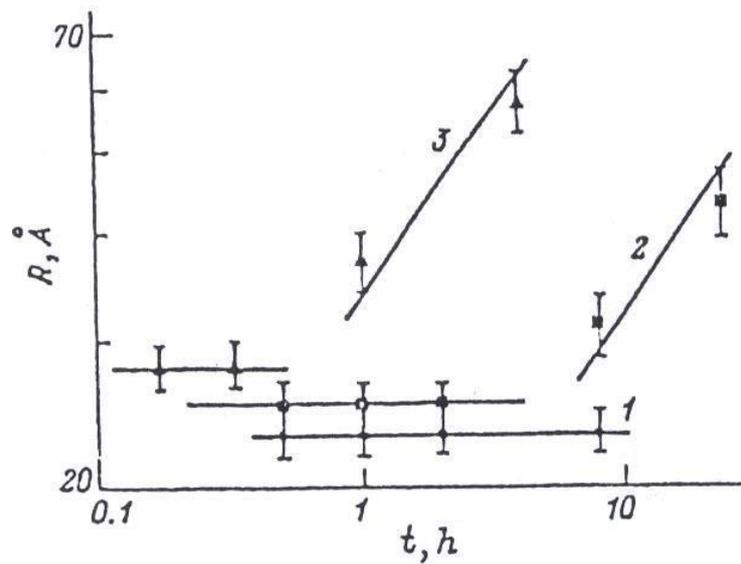
**Fig.II.30 :** Variation de la densité optique des nanocristaux de CdS dispersés dans le verre en fonction du temps de recuit à la température 950°C  
1- sans recuit, 2-1 min, 3- 20 min, 4-1 h, 5- 4 h [97].



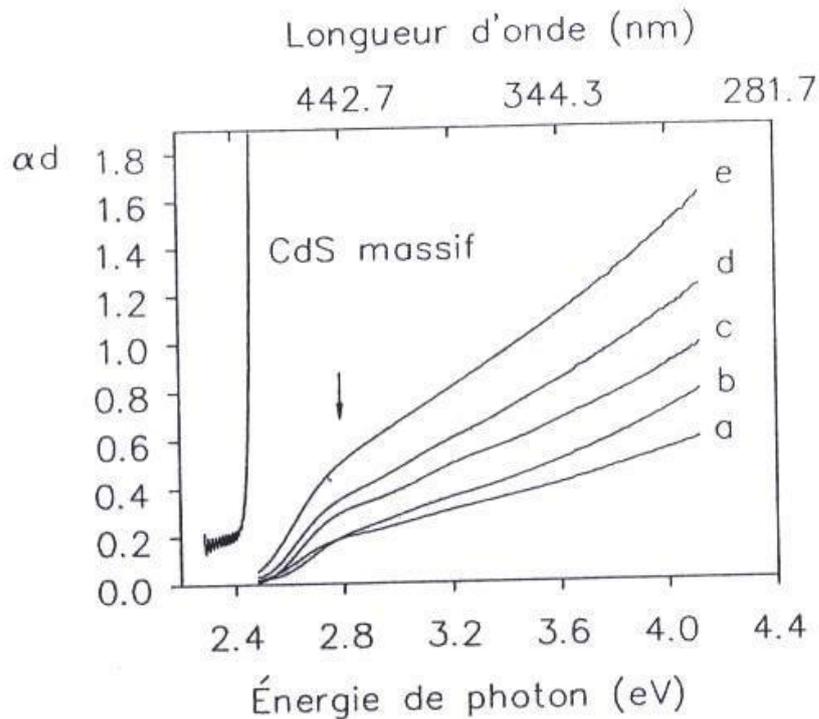
**Fig.II.31 :** Variation de la densité optique des nanocristaux de CdS dispersés dans le verre en fonction du temps de recuit à la température 650°C [134].



**Fig.II.32 :** Variation de la taille des nanocristaux de CdS dispersés dans le verre en fonction de la température de recuit °C:1- 900,2- 1000, 3- 1050. Concentration de CdS est 1% [97].



**Fig.II.33 :** Variation de la taille des nanocristaux de CdS dispersés dans le verre en fonction de la température de recuit °C : 1- 700,2- 8000, 3- 950. Concentration de CdS est 8% [97].



**Fig.II.34** : Spectres d'absorption des nanocristaux de CdS dispersés dans le verre obtenus à la température ambiante pour des variables concentration % :  
a- 13,4, b- 17, c- 20,5, d- 23,5, e- 29 [135].

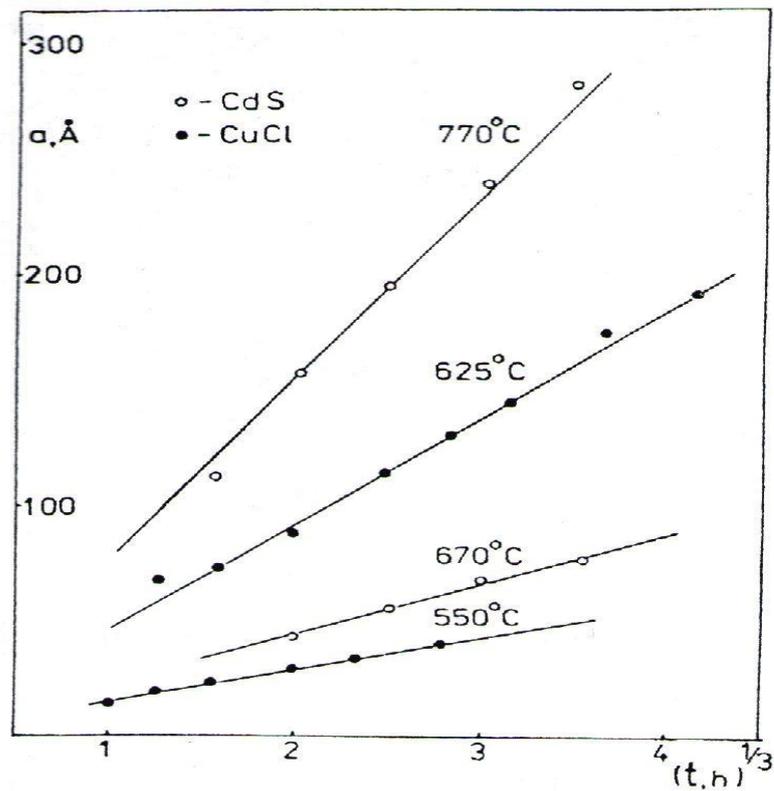
### II.7.3 Effet de la température du recuit

La figure II.35 illustre les résultats expérimentaux des rayons moyens des nanocristaux de CuCl et CdS pour des variables températures de recuit [5]. Ces résultats montrent que pour un même temps du recuit, le rayon moyen R croît lorsque la température augmente. L'études théoriques de la cinétique de la formation des nanocristaux a montré que le rayon R des nanocristaux croît comme la racine cubique du temps de recuit comme l'indique la relation suivante [5] :

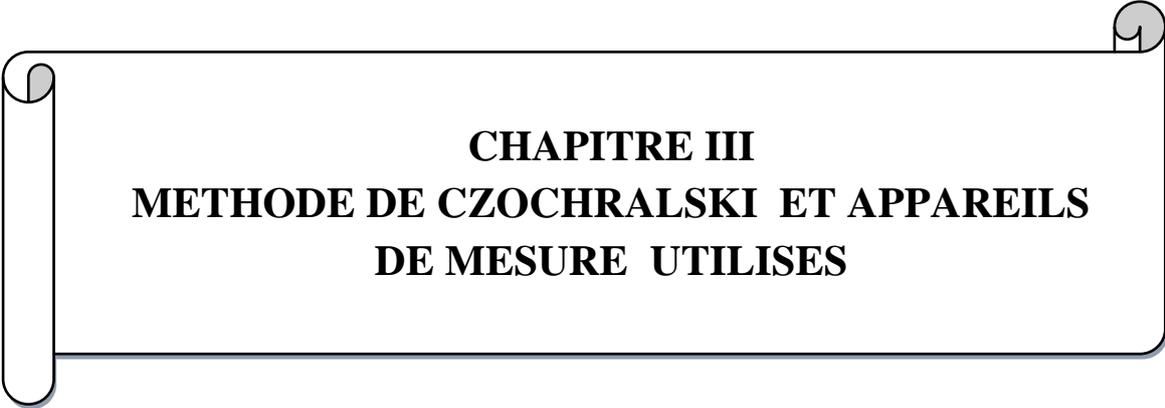
$$R = \left( \frac{4}{9} \alpha D t \right)^{1/3} \quad \text{II.17}$$

Où  $D = D_0 \exp(-\Delta E / KT)$  est le coefficient de diffusion,  $\alpha$  est un coefficient qui est déterminé par la tension superficielle et T temps du recuit. Ainsi, on peut changer la taille des

nanocristaux d'une façon commandée par le changement des conditions du recuit (la température (T) et le temps du recuit (t)).



**Fig.II.35** : Variation de la taille des nanocristaux de CuCl et CdS dispersés dans le verre en fonction de la température du recuit [5].



**CHAPITRE III**  
**METHODE DE CZOCHRALSKI ET APPAREILS**  
**DE MESURE UTILISES**

## **III.1 INTRODUCTION**

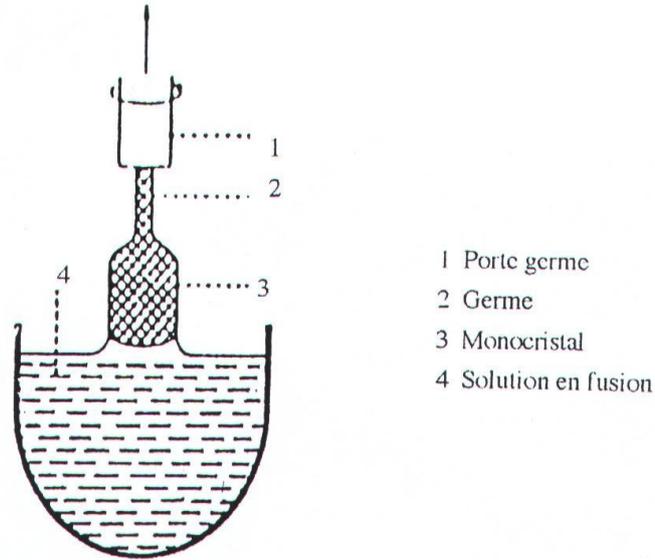
Les halogénures alcalins (NaCl, KCl, KBr,...) sont des matériaux à caractère ionique. Ils présentent des hautes températures de fusion ( $\approx 1000^\circ\text{C}$ ) [136] ; en conséquence, ils offrent un large domaine de température dans lequel une variété de phénomènes peut être étudiée. De point de vue de la conduction électrique, ils sont des isolants, leur bande interdite est supérieure à 6.5 eV [137]. Ils sont donc transparents dans le domaine UV-visible. Cet avantage a permis l'utilisation de ces halogénures alcalins comme matrices cristallines dans lesquelles seront dispersés les nanocristaux des semi-conducteurs CuCl, CuBr, AuBr et AuCl [4-7].

L'élaboration des monocristaux peut être obtenue par plusieurs méthodes (techniques). Le choix de l'une d'entre elles est dicté par la nature et les propriétés physico-chimiques du matériau considéré. Pour notre cas précis, le chlorure de potassium (KCl) et le chlorure de sodium (NaCl) sont peu solubles en solution aqueuse [138] et ne permettent que de très faibles sursaturations, même à température relativement haute ; d'où notre orientation vers l'obtention des monocristaux de KCl et NaCl par des méthodes utilisant des solutions fondues. La plus adéquate est la méthode de Czochralski.

## **III.2 METHODE DE CZOCHRALSKI**

### **III.2.1 Principe de la méthode**

Le liquide en fusion du matériau est contenu dans un creuset, dans lequel est plongé partiellement un germe suspendu par un porte germe. Afin d'homogénéiser la fusion et de contrôler la géométrie du cristal, le germe et le creuset sont animés de deux mouvements de rotation inverses, une fois l'équilibre thermique (fusion-germe) est atteint, un ménisque se forme autour du germe. Puis après le germe est tiré vers le haut avec une vitesse appropriée, et ainsi le cristal croît à partir de la matière en fusion (Fig.III.1) [139].



**Fig.III.1** : Principe de la méthode de Czochralski [139].

### III.2.2 Appareillage

L'appareil de Czochralski du laboratoire de cristallographie de l'université Mentouri-Constantine, utilisé pour l'élaboration de nos échantillons est constitué de deux parties dont l'une est mécanique et l'autre thermique (Fig.III.2).

**III.2.2.1 Partie mécanique** : elle comporte :

a) Moteur (A) : c'est un moteur électrique dont l'arbre est reliée a une vis sans fin, l'alimentation est réglée par un rhéostat, pour obtenir des vitesses de rotation allant de zéro jusqu'à 7 tr/min. Ce moteur est fixé en haut de l'appareil à l'aide d'une charpente métallique.

b) Vis sans fin : c'est une tige en acier fileté de pas 1,25 mm. Elle permet la translation verticale du porte germe et se termine par une petite manivelle qui permet la translation rapide ainsi que l'ajustement du tube germe au début et à la fin de la croissance de chaque cristal.

c) Moteur B : c'est un petit moteur dont la vitesse est constante et vaut un tour par minute. Il assure la rotation du porte germe à l'aide de pignons et courroie dentée.

d) Porte germe : c'est une tige en acier inoxydable creuse. Sur le bout inférieur de la tige est fixé un tube de diamètre 3 mm utilisé comme germe pendant la croissance.

e) Petite plate forme : pour obtenir le mouvement hélicoïdal du porte germe, une combinaison de deux mouvements de rotation et translation est nécessaire. Pour cela, on a recours à une petite plate forme à laquelle est solidaire le moteur (B) ainsi que le porte germe à l'aide d'un roulement. Cette plate forme se déplace verticalement sous l'action de la vis sans fin.

f) Guides : afin de minimiser les vibrations dues au moteur et d'assurer l'alignement de l'axe du porte germe avec celui du four on utilise des guides fixés à la charpente métallique.

**III.2.2.2 Partie thermique** : elle comporte :

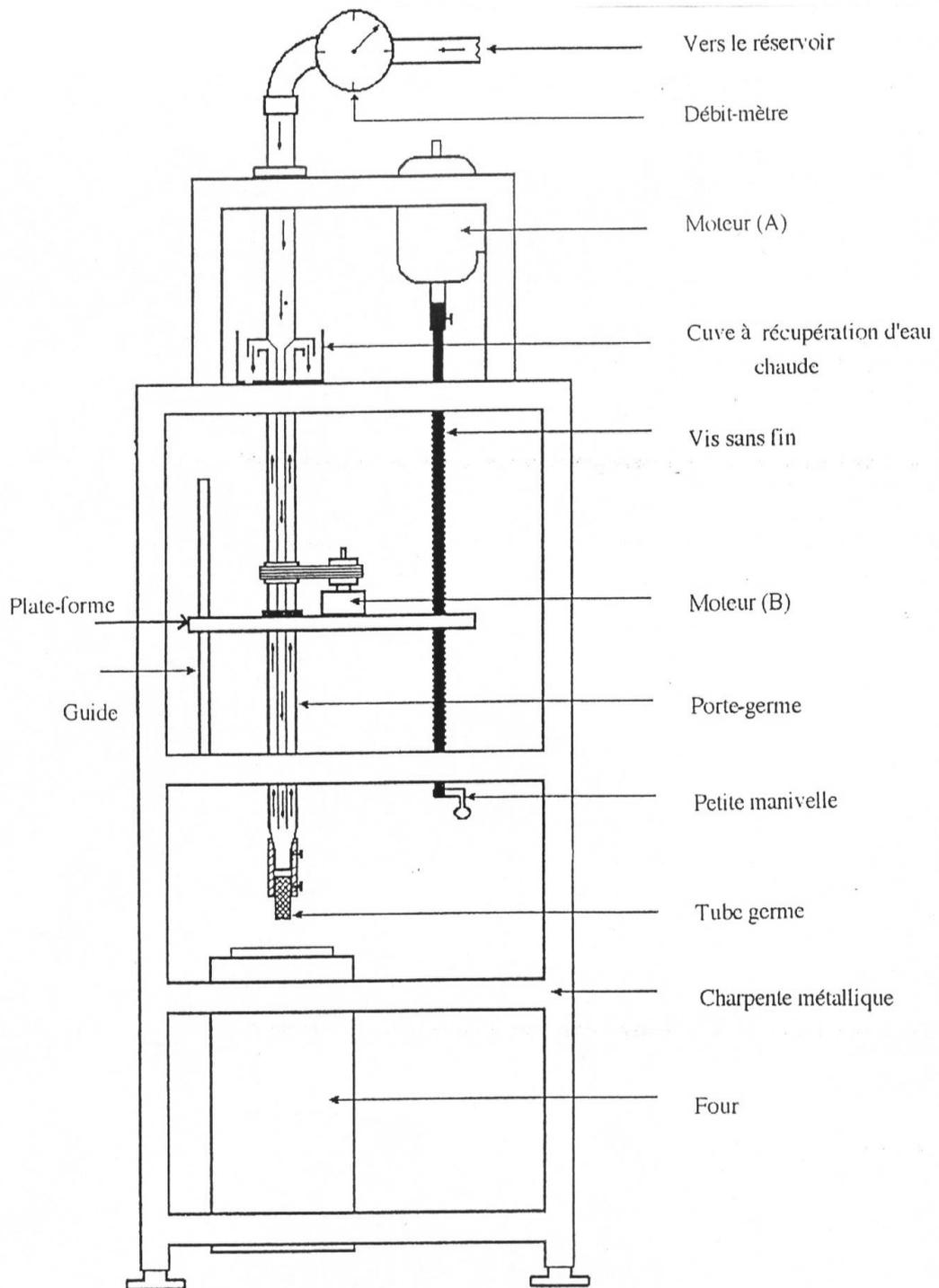
a) Four: c'est un four tubulaire a résistance électrique. Les fils généralement de nature nickel-chrome, kantal ou tungstène.

b) Système de régulation de la température: le contrôle de la température lors de la croissance à l'intérieur du four s'effectue aux moyens de thermocouples placés à coté des résistances chauffantes et liés à un contrôleur électrique permettant de connaître la température, ce dernier actionne un interrupteur, lequel ouvre et ferme le circuit d'alimentation des éléments chauffants du four.

c) Creuset: il joue un rôle très important dans la croissance des cristaux, le choix de celui-ci dépend de plusieurs facteurs, il doit :

- Supporter les hautes températures.
- Etre inerte chimiquement vis-à-vis à la fusion.
- Pas transmettre d'impuretés à la fusion.
- Etre facile à nettoyer.

Actuellement les creusets utilisés pour la croissance sont fabriqués en céramique.



**Fig.III.2** : Schéma de l'appareille de Czochralski.

**Remarque :**

La technique de Czochralski nécessite pour le tirage des monocristaux l'utilisation des germes par exemple:

- Germe monocristallin de même nature ou de nature différente, pour obtenir une croissance orientée.
- Tube en métal ou en céramique ou en quartz pour obtenir une croissance non orientée.

Le tube est généralement utilisé pour la croissance non orientée et pour la préparation des germes. Il doit être insoluble dans la fusion, avoir une haute température de fusion et être chimiquement inerte avec celle-ci. Lorsque le tube pénètre légèrement dans le liquide en surfusion, les particules s'y attachent et forment un amas polycristallin autour de celui-ci. Pour avoir un monocristal, il est nécessaire de surmonter le problème de polycristallisation. Pour cela on a recours à l'étranglement du cristal qui s'effectue par augmentation de la vitesse du tirage ou de la température de la fusion. Ce phénomène peut être répété plusieurs fois jusqu'à avoir un seul grain.

### **III.3 ELABORATION DES ECHANTILLONS ETUDIÉS**

L'élaboration des échantillons s'effectue suivant les étapes suivantes :

- Elaboration des monocristaux purs de KCl et NaCl par la méthode de Czochralski.
- Dépôts des couches minces d'or (Au) sur les pastilles pures de KCl et NaCl.
- Elaboration des monocristaux de KCl et NaCl dopés par les nanocristaux de AuCl en utilisant la méthode de Czochralski à partir de la fusion des dépôts de couches minces d'or sur les pastilles pures de KCl et NaCl.
- Clivage des monocristaux dopés et polissage des pastilles clivées.
- Traitement thermique des échantillons (pastilles clivées).
- Caractérisation structurale et spectroscopique.

#### **III.3.1 Elaboration des monocristaux purs de KCl et NaCl**

L'ordre chronologique des opérations effectuées lors de l'élaboration des monocristaux est le suivant:

- Le nettoyage de porte germe et du creuset est réalisé avec de l'eau bidistillée et du méthanol.
- La vitesse de tirage est fixée à la valeur voulue (10 mm/h).
- La poudre de KCl ou NaCl est mise dans le creuset (la poudre utilisée est d'une pureté 99,99 %).
- Le creuset est ensuite placé dans le four dont la température est élevée progressivement jusqu'à la température de fusion de la poudre.
- Après la fusion totale de la poudre, le germe qui se présente sous forme d'un bâtonnet de longueur 10 à 15 mm, dont l'axe [100] est confondu avec l'axe de rotation de la tige et qui permet la croissance orientée, est introduit légèrement (2 à 3 mm) dans la solution en fusion par le biais de la petite manivelle. Lorsqu'un ménisque se forme (un anneau circulaire brillant autour du germe), et dès qu'il atteint une taille appréciable, le tirage automatique commence.
- Au fur et à mesure que la croissance progresse, on diminue la température du four. La vitesse de diminution varie suivant le diamètre désiré du cristal, le contrôle de la croissance s'effectue visuellement.
- Quand le cristal atteint une taille convenable la croissance est interrompue par détachement rapide du cristal en agissant sur la petite manivelle.
- Le cristal est maintenant juste au dessus de la fusion à une température assez élevée puis il est recouvert par des couvercles en céramique pour éviter le choc thermique et le claquage du cristal.
- Le refroidissement du cristal s'effectue par abaissement progressif de la température du four.

### **III.3.2 Dépôts de couches minces d'or**

La technique utilisée pour l'élaboration de nos dépôts au laboratoire des couches minces de l'université de Constantine est bien celle de l'évaporation thermique sous vide dont le principe est le suivant :

Dans une enceinte à parois latérales transparentes où règne un vide assez poussé ; se trouve une plaque d'or à l'intérieur de l'enceinte. A une température assez élevée la plaque d'or s'évapore puis se condense et se dépose sur des pastilles pures (ou des substrats) de KCl et

NaCl obtenues à partir du clivage des monocristaux purs. Ces substrats sont placés à l'intérieur de l'enceinte.

### **III.3.3 Elaboration des monocristaux de KCl et NaCl dopés par les nanocristaux de AuCl**

Les grains des couches minces d'or se séparent lorsqu'ils subissent un recuit, ce qui permet aux atomes d'or de réagir avec le chlorure de KCl et NaCl et former le matériau semi-conducteur AuCl ou chlorure d'or. En se basant sur ce phénomène, on a préparé des dépôts de Au/KCl et Au/NaCl. Ensuite, on a élaboré des cristaux de KCl et NaCl dopés par des nanocristaux de AuCl à partir de la fusion de ces dépôts (Au/KCl et Au/NaCl) en utilisant la méthode de Czochralski. Les cristaux obtenus ont une couleur transparente.

### **III.3.4 Clivage des monocristaux et polissage des pastilles clivées**

Les monocristaux de KCl et NaCl purs et dopés obtenus sont sous forme de carottes cylindriques. Pour pouvoir réaliser des mesures optiques sur ces monocristaux, il est nécessaire de les tailler et de polir les pastilles obtenues.

Les monocristaux de KCl et NaCl cristallisent dans le système cubique dont le réseau de Bravais est cubique à faces centrées (structure NaCl). Ils se clivent suivant les plans (100). Leur clivage permet donc d'obtenir des pastilles avec des faces planes perpendiculaires à la direction [100] et dont l'épaisseur est de 1 à 2 mm. Le clivage est réalisé à l'aide d'une lame tranchante qu'on dispose perpendiculaire à l'axe de la carotte (axe [100]) et sur laquelle on applique une certaine pression. Après le clivage, les faces planes des pastilles sont soumises à un polissage mécanique, avec de la poudre d'alumine et finalement à un polissage chimique, où on utilise du méthanol puis de l'acétone ou de l'éthanol, repartis sur un tissu de soie doux afin d'obtenir des surfaces rigoureusement planes.

### **III.3.5 Traitement thermique des échantillons**

Le traitement thermique des échantillons (pastilles clivées) est effectué sous atmosphère libre dans un four thermique modèle Thermolyne 6000 au laboratoire de zoologie

de l'université de Jijel. Le recuit est réalisé à deux températures 650°C et 300°C pendant plusieurs temps.

On place les échantillons dans des creusets en céramique ensuite on fixe la température du recuit. A la fin du chaque recuit, les échantillons sont refroidis lentement jusqu'à la température ambiante.

### III.4 CARACTERISATION STRUCTURALES ET SPECTROSCOPIQUE

#### III.4.1 Mesure des spectres de diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre du type Bruker D8 advanced de l'université de Jijel. Le rayonnement X utilisé provient de l'émission  $K_{\alpha}$  d'une anticathode de cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 1,5404 \text{ \AA}$  filtrée par un monochromateur en graphite avec une alimentation de 40 kV et 40 mA. La figure III.3 montre le principe de fonctionnement de ce diffractomètre. Comme tous les diffractomètres, il est composé essentiellement d'un générateur de rayons X d'un goniomètre permettant l'orientation de l'échantillon, d'un détecteur et d'une chaîne électronique pour l'amplification et l'enregistrement.

Le signal de diffraction enregistré donne l'intensité du faisceau diffracté en fonction de  $2\theta$  ( $\theta$  est l'angle de diffraction). Le spectre est formé d'une série de raies correspondant aux réflexions des plans (hkl).

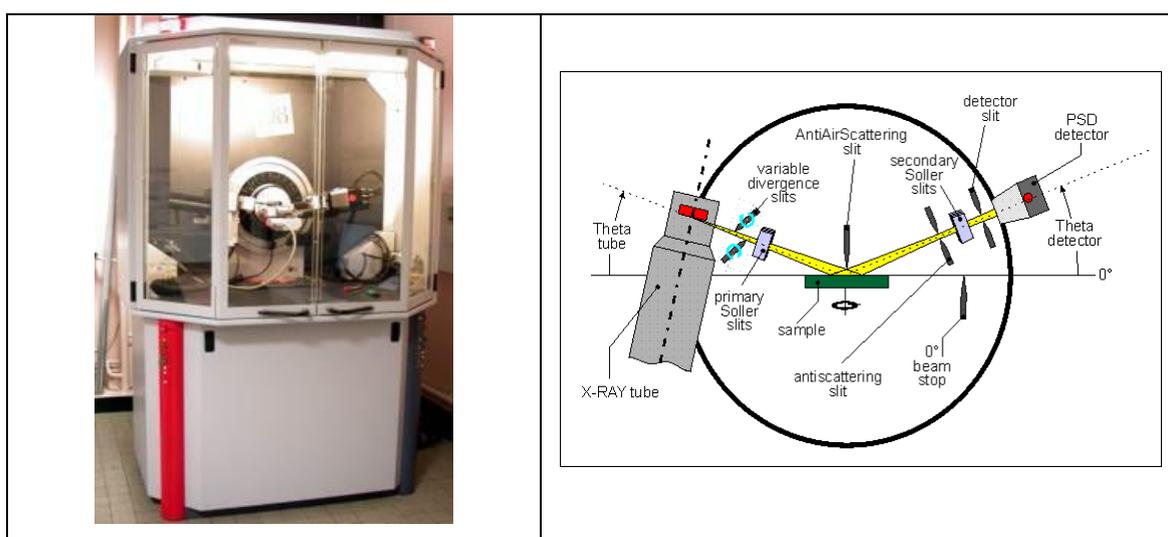
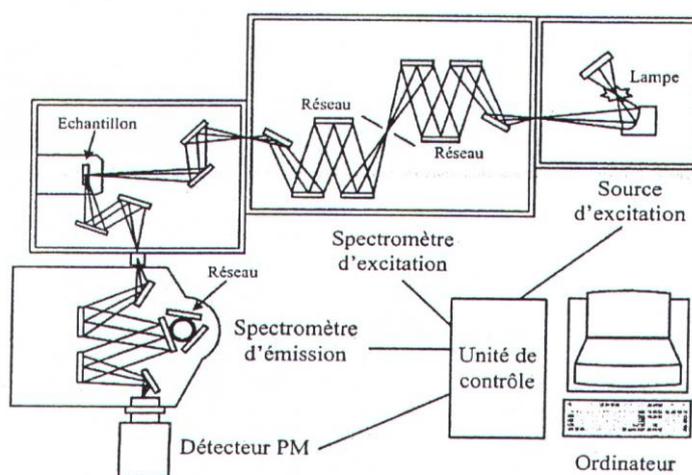


Fig.III.3 : Schéma du principe de diffractomètre Bruker D8 advanced.

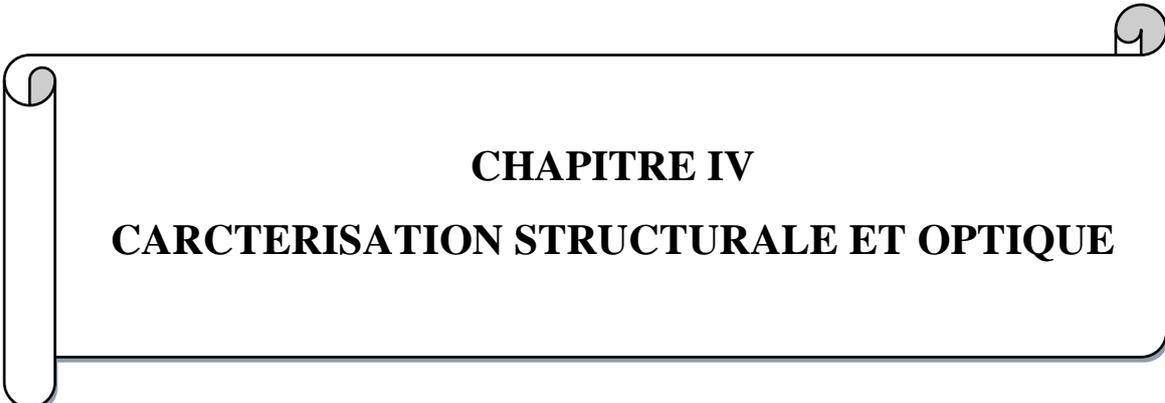
L'identification des phases existantes dans le diagramme obtenu est effectuée par comparaison des pics du spectre aux fiches ASTM (American Society for Testing Materials) de la base de données JCPDS-ICDD (Joint Committee of Diffraction Standards - International Center for Diffraction Data) (PCPDFWIN version 1.30 1997).

### III.4.2 Mesure de la photoluminescence

Pour l'enregistrement des spectres d'émission, nous avons utilisé un spectrofluoromètre Fluorlog-3 de la société Jobin-Yvon de l'institut des nanosciences de Paris (l'INSP) de l'université de Paris VI. Il est composé d'une lampe de Xénon (450 W) pour la source d'excitation couvrant un domaine de longueur d'onde de 240 à 850 nm, d'un spectromètre d'excitation équipé d'un double monochromateur (blazé à 330 nm, 1200 traits/mm, dispersion : un niveau de l'échantillon est de 1 mm<sup>2</sup> environ 2,1 nm/mm), d'un compartiment où le faisceau incident est focalisé sur l'échantillon, d'un spectromètre Triax 320 muni d'un monochromateur (blazé à 750 nm, 600 traits/mm) dont la fonction est d'analyser l'émission et d'un photomultiplicateur pour la détection des photons émis. Le spectre de la lampe est mesuré par un détecteur à base de photodiode, ce qui permet de corriger les spectres des variations de l'émission de la lampe ainsi que de ses fluctuations en fonction de la longueur d'onde ; ce qui revient à travailler à intensité d'excitation constante. Les spectres sont corrigés de la réponse du détecteur à photodiodes. Un schéma illustrant le principe de l'appareillage est donné sur la figure III.4.



**Fig.III.4 :** Schéma du principe de spectrofluoromètre.



**CHAPITRE IV**  
**CARCTERISATION STRUCTURALE ET OPTIQUE**

## IV.1 INTRODUCTION

Les propriétés physico-chimiques d'un matériau solide dépendent non seulement de sa composition chimique mais aussi, et en grande partie, de ses caractéristiques structurales et optiques. Donc, pour une utilisation pratique éventuelle d'un matériau nouvellement fabriqué, il est nécessaire de bien déterminer tous ses paramètres structuraux et électroniques.

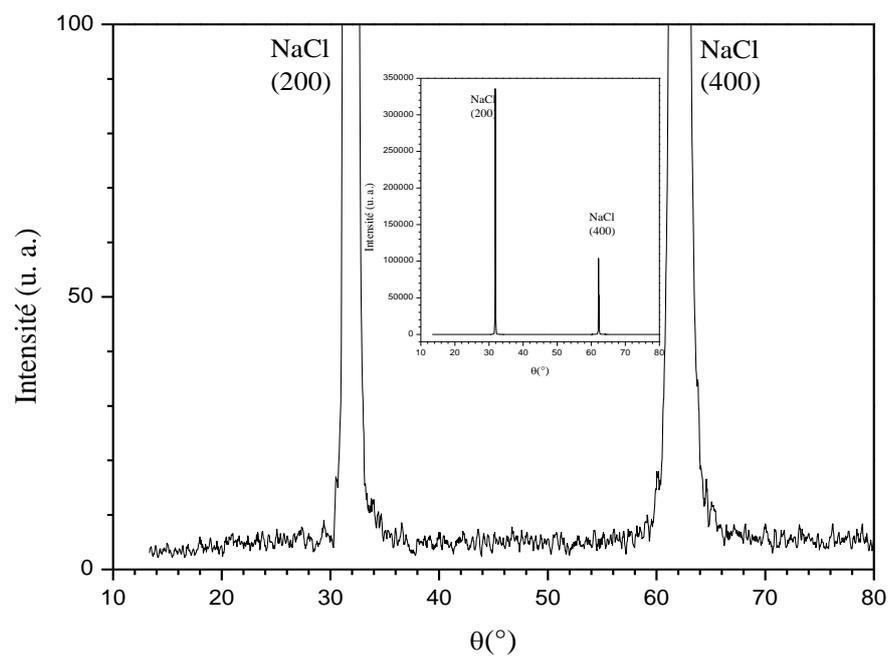
Pour la caractérisation structurale et optique des matériaux élaborés (monocristaux de NaCl et KCl purs et dopés par les nanocristaux de AuCl), on a procédé à l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) et la photoluminescence (la PL). Ces techniques sont utilisées dont le but de mettre en évidence l'incorporation des nanocristaux de dopage dans les matrices cristallines, d'étudier leur répartition dans les matrices, d'évaluer leur qualité cristalline, d'estimer leur taille, de définir leur orientation et de connaître leurs nouvelles propriétés optiques.

## IV.2 CARACTERISATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

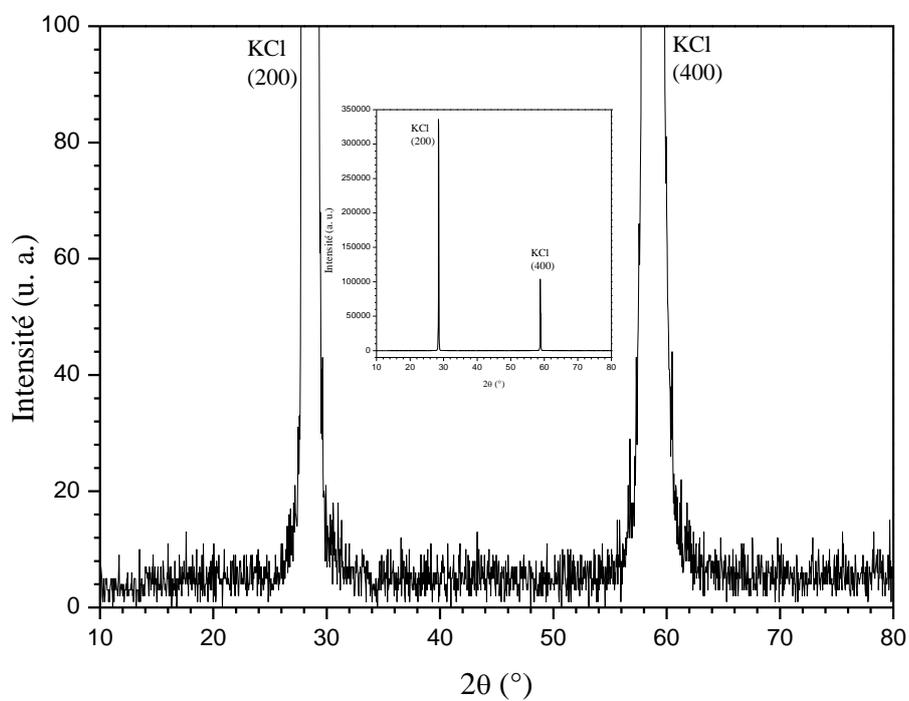
### IV.2.1 Monocristaux de NaCl et KCl purs

Les figures IV.1 et IV.2 représentent les spectres de diffraction des rayons X obtenus à partir de deux pastilles monocristallines de NaCl et KCl purs clivées parallèlement aux faces (100) des monocristaux purs de NaCl et KCl, respectivement. Ces deux spectres montrent clairement la bonne cristallisation de nos monocristaux, en présentant seulement deux pics de diffraction situés à  $2\theta=28,52^\circ$  et  $2\theta=58,80^\circ$  pour NaCl (Fig.IV.1) et  $2\theta=28,52^\circ$  et  $2\theta = 58,80^\circ$  pour KCl (Fig.IV.2). Ces deux pics correspondent pour chaque monocristal au plan (200) et son harmonique (400), respectivement. Ces positions angulaires sont identiques à celles reportées sur les fiches JCPDS 05-0628 du NaCl (Tab.IV.1) et JCPDS 41-1476 du KCl (Tab.IV.2), respectivement.

On peut déduire que le tirage des cristaux selon la méthode de Czochralski est effectué donc parallèlement à la direction [100] (croissance orientée).



**Fig.IV.1** : Spectre de diffraction de NaCl pur.



**Fig.IV.2** : Spectre de diffraction de KCl pur.

05-0628	Quality: *	Na Cl
CAS Number: 7647-14-5		Sodium Chloride
Molecular Weight: 58.44		Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, II, 41 (1953)
Volume[CD]: 179.43		
Dx: 2.163 Dm: 2.168		
S.G.: Fm3m (225)		
Cell Parameters:		
a 5.640 b c		
$\alpha$ $\beta$ $\gamma$		
SS/FOM: F17=93(,0108, 17)		
I/lor: 4.40		
Rad: CuK $\alpha$ 1		
Lambda: 1.5405		
Filter: Ni		
d-sp:		
Mineral Name:		
Halite, syn		

2 $\theta$	int-f	h	k	l	2 $\theta$	int-f	h	k	l	2 $\theta$	int-f	h	k	l
27.333	13	1	1	1	73.061	1	3	3	1	110.03	3	6	0	0
31.691	100	2	0	0	75.298	11	4	2	0	119.49	4	6	2	0
45.447	55	2	2	0	83.966	7	4	2	2	127.15	1	5	3	3
53.850	2	3	1	1	90.402	1	5	1	1	129.87	3	6	2	2
56.475	15	2	2	2	101.18	2	4	4	0	142.21	2	4	4	4
66.224	6	4	0	0	107.79	1	5	3	1					

Tab.IV.1 : Fiche JCPDS de NaCl.

41-1476	Quality: *	K Cl
CAS Number:		Potassium Chloride
Molecular Weight: 74.55		Ref: Welton, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1989)
Volume[CD]: 249.06		
Dx: 1.988 Dm: 1.990		
S.G.: Fm3m (225)		
Cell Parameters:		
a 6.291 b c		
$\alpha$ $\beta$ $\gamma$		
SS/FOM: F15=88(,0086, 20)		
I/lor:		
Rad: CuK $\alpha$ 1		
Lambda: 1.54056		
Filter: Graph		
d-sp: diffractometer		
Mineral Name:		
Sylvite, syn		

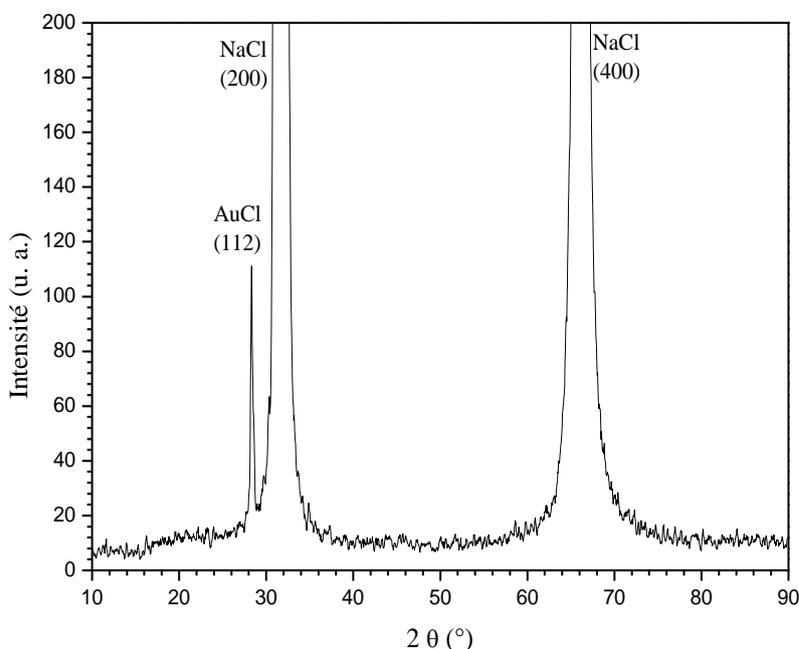
2 $\theta$	int-f	h	k	l	2 $\theta$	int-f	h	k	l	2 $\theta$	int-f	h	k	l
24.482	1	1	1	1	58.640	5	4	0	0	101.48	2	6	2	0
28.345	100	2	0	0	66.381	9	4	2	0	108.60	1	6	2	2
40.507	37	2	2	0	73.733	5	4	2	2	116.04	<1	4	4	4
47.909	<1	3	1	1	87.678	1	4	4	0	123.97	1	6	4	0
50.169	10	2	2	2	94.555	2	6	0	0	132.73	1	6	4	2

Tab.IV.2 : Fiche JCPDS de KCl.

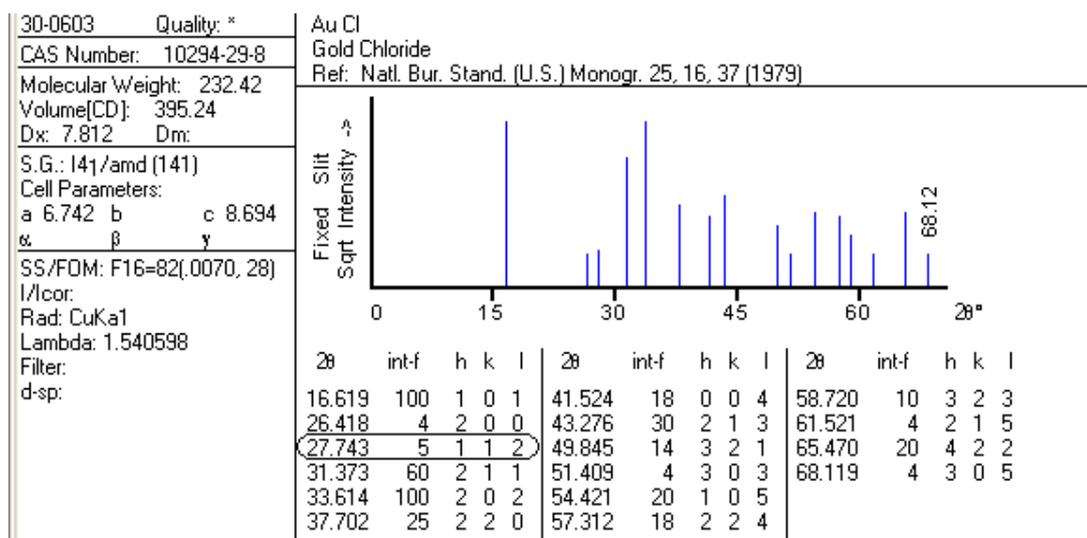
## IV.2.2 Monocristaux de NaCl dopés par les nanocristaux de AuCl

Nous représentons dans cette partie les résultats de la diffraction des rayons X des plusieurs pastilles de NaCl dopées par les nanocristaux de AuCl avant et après le traitement thermique, en utilisant plusieurs températures et temps de recuit.

La figure IV.3 illustre le spectre de diffraction des rayons X d'une pastille de NaCl dopés par les nanocristaux de AuCl sans recuit. Ce spectre présente deux pics de diffraction situés à  $2\theta=31,68^\circ$  et  $2\theta=66,15^\circ$  qui correspondent respectivement, aux plans (200) du monocristal de NaCl et son harmonique (400) (Tab.IV.1). On note aussi la présence d'un autre pic de diffraction de faible intensité par rapport à celles des deux pics de NaCl, situé à  $2\theta=28,38^\circ$ . Ce pic est assigné à la raie (112) du AuCl de structure tétragonale (quadratique) avec un groupe de symétrie  $I4_1/amd$  comme montre le fichier JSDP30-0603 (Tab.IV.3). Ce résultat permet de déduire la formation et l'incorporation des nanocristaux de AuCl dans la matrice de NaCl.



**Fig.IV.3** : Spectre de diffraction de NaCl dopé par AuCl sans recuit.



**Tab.IV.3** : Fiche JCPDS de AuCl.

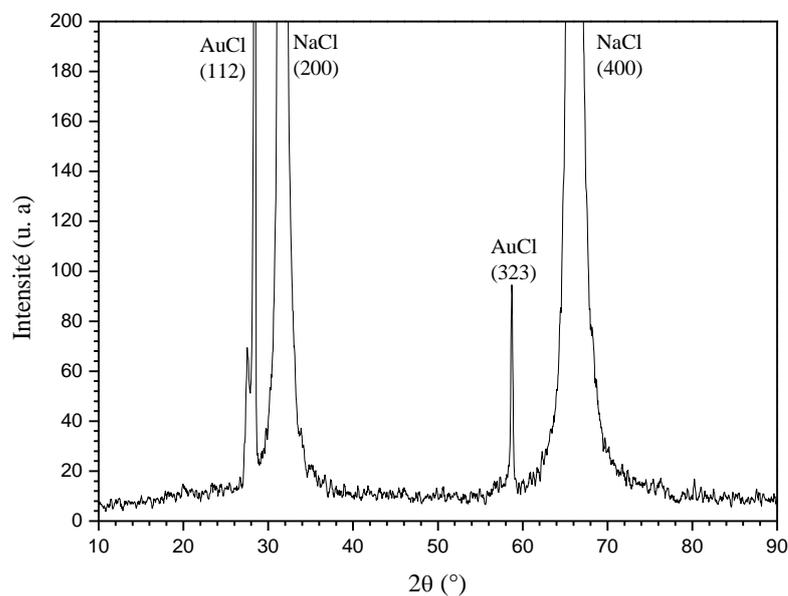
On remarque l'apparition d'un seul pic de diffraction de AuCl, alors que les autres pics n'apparaissent pas. Cela montre que les nanocristaux de AuCl dans la matrice de NaCl avant le recuit présentent une orientation privilégiée suivant le plan (112) de manière à avoir ce plan parallèle au plan (200) du NaCl. Cette orientation est due à la croissance orientée effectuée des cristaux de NaCl dopés.

Pour montrer l'effet du traitement thermique sur les nanocristaux de AuCl dans NaCl, on a réalisé des recuits à 650°C et 300°C pendant plusieurs temps de recuit.

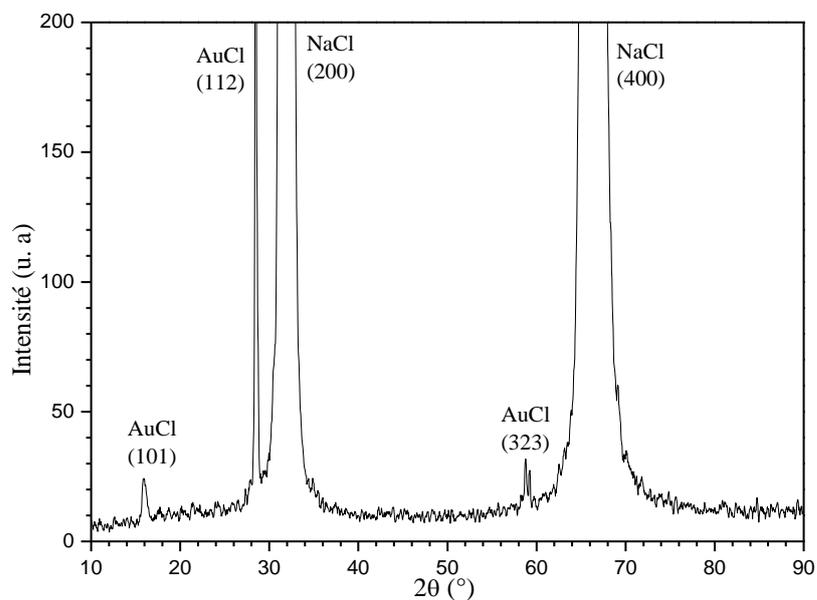
Les figures IV.4 et IV.5 montrent les spectres de diffraction de deux pastilles de NaCl dopées par AuCl après un recuit à 650°C pendant 3 h et 6 h, respectivement. Les deux spectres présentent :

- Deux pics de diffraction situés à  $2\theta=31,72^\circ$  et  $2\theta=66,23^\circ$ . Ces derniers sont attribués aux réflexions harmoniques des plans (200) et (400) de NaCl (Tab.IV.1), respectivement.
- Deux pics de faible intensité situés à  $2\theta=28,39^\circ$  et  $2\theta=58,77^\circ$  qui correspondent pour chaque recuit aux plans (112) et (323) de AuCl de structure quadratique (Tab.IV.3), respectivement.

- Pour le recuit  $650^{\circ}\text{C}$  pendant 6 h, il apparaît de plus un troisième pic de diffraction situé à  $2\theta=15,97^{\circ}$  qui correspond au plan (101) de AuCl de structure quadratique (Tab.IV.3).

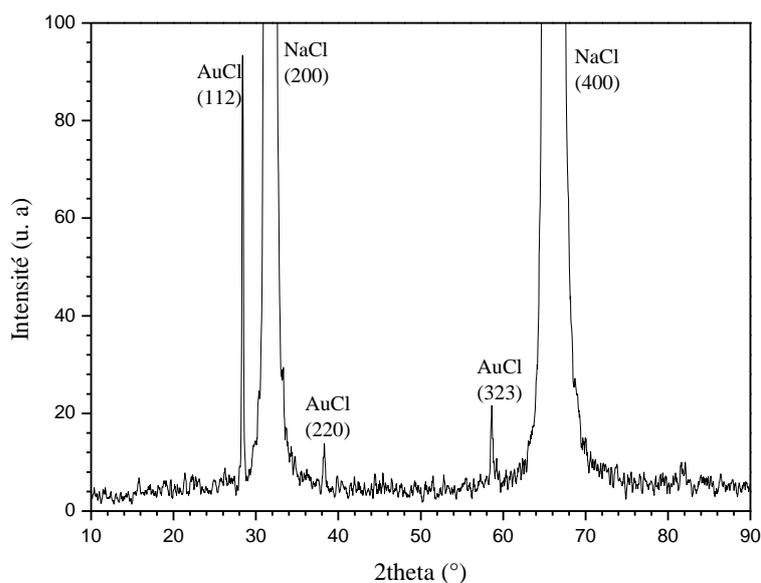


**Fig.IV.4 :** Spectre de diffraction de NaCl dopé par AuCl recuit à  $650^{\circ}\text{C}$  pendant 3 h.



**Fig.IV.5 :** Spectre de diffraction de NaCl dopé par AuCl recuit à  $650^{\circ}\text{C}$  pendant 6 h.

Le spectre de diffraction des rayons X d'une pastille du NaCl dopée par les nanocristaux de AuCl qui a subi un recuit à 300°C pendant 24 h, est représenté sur la figure IV.6. Le spectre montre des pics de diffraction situés à  $2\theta=31,76^\circ$  et  $2\theta=66,24^\circ$  spécifiques respectivement aux plans (200) et (400) du NaCl (Tab.IV.1) et trois autres pics situés à  $2\theta=28,38^\circ$ ,  $2\theta=38,28^\circ$  et  $2\theta=58,61^\circ$  qui sont attribués respectivement aux plans (112), (220) et (323) du AuCl de structure tétragonale (Tab.IV.3).



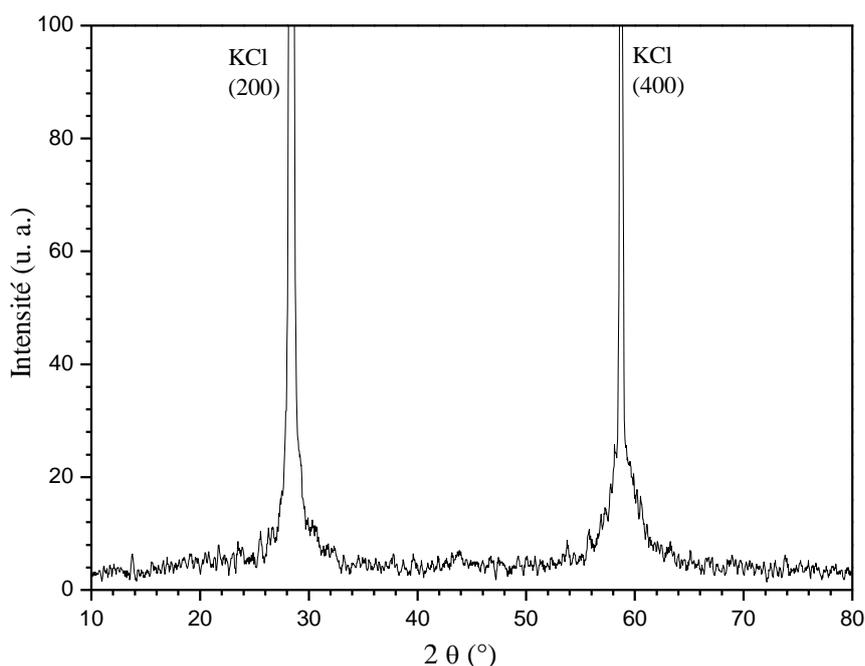
**Fig.IV.6 :** Spectre de diffraction de NaCl dopé AuCl recuit à 300°C pendant 24 h.

La comparaison entre les spectres de diffraction de NaCl dopé AuCl avant et après le traitement thermique, montre clairement le changement des spectres de diffraction. Plus on change la température et le temps du recuit plus il apparaît d'autres pics de diffraction de AuCl. On voit aussi l'augmentation de l'intensité du pic (112) de AuCl en fonction du temps de recuit à cause de la formation des cristallites de AuCl.

#### IV.2.3 Monocristaux de KCl dopés par les nanocristaux de AuCl

Dans cette partie, on va montrer les résultats des mesures structurales réalisés sur les échantillons de KCl dopés par les nanocristaux de AuCl avant et après le traitement thermique à 650°C et 300°C pendant plusieurs temps de recuit.

La figure IV.7 montre le spectre de diffraction des rayons X obtenu à partir d'une pastille de KCl dopée par AuCl avant le recuit. Bien que cette pastille soit dopée, seuls les pics de diffraction les plus intenses (200) de KCl et son harmonique (400) apparaissent sur le spectre de diffraction (Tab.IV.2). Ceci explique que les nanocristaux de AuCl dans KCl avant le recuit ont des tailles très faibles, donc on ne peut pas les détecter par la diffraction des rayons X.



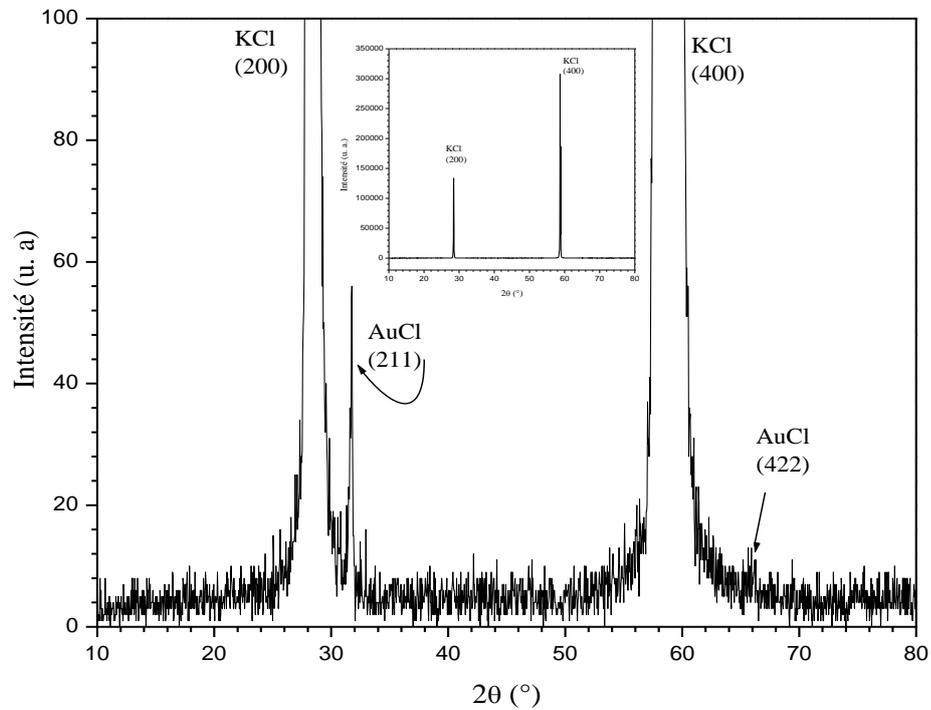
**Fig.IV.7** : Spectre de diffraction de KCl dopé par AuCl sans recuit.

Les spectres de diffraction des rayons X mesurés à partir de deux échantillons de KCl dopés par AuCl après un recuit à 650°C pendant 3 h et 24 h, sont illustrés sur les figures IV.8 et IV.9, respectivement. Les deux spectres montrent l'apparition de deux pics de diffraction situés à  $2\theta=28,43^\circ$  et  $2\theta=58,71^\circ$ . Ces deux pics correspondent pour chaque recuit aux réflexions harmoniques des plans (200) et (400) de KCl, respectivement. On note aussi :

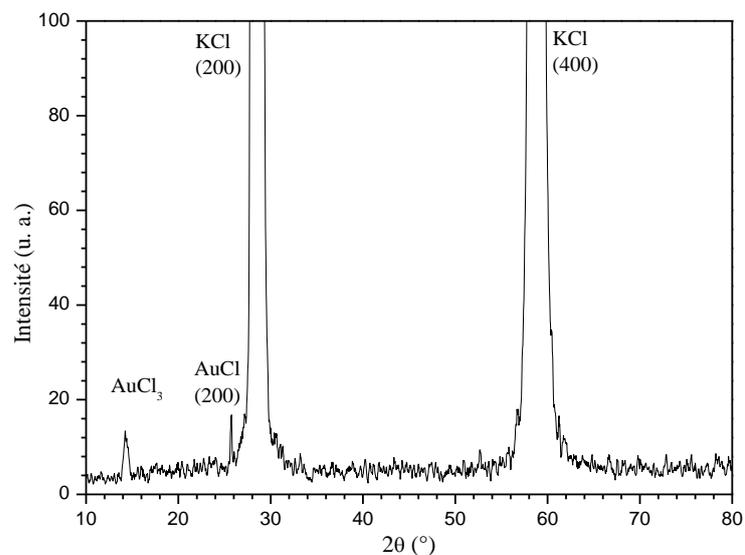
- Pour le recuit à 650°C pendant 3 h, la présence de deux pics de diffraction situés à  $2\theta=31,74^\circ$  et  $2\theta=65,83^\circ$  de faible intensités. Ces derniers sont attribués aux réflexions (211) et (422) des cristallites de AuCl de structure quadratique (Tab.IV.3).

En comparaison avec le spectre de KCl pur (Fig.IV.2). On remarque que l'intensité de pic (400) de KCl est plus grande que celle de pic (200). Ceci est probablement dû au dopage de la matrice par les nanocristaux de AuCl.

- Pour le recuit à 650°C pendant 24 h, on voit l'apparition de deux nouveaux pics de faible intensité l'un est situé à  $2\theta=25.71^\circ$  qui correspond au plan (200) de AuCl de structure quadratique (Tab.IV.3) et l'autre à  $2\theta=14.36^\circ$  qui correspond à AuCl<sub>3</sub> (Tab.IV.4). Ce dernier est formé pendant le traitement thermique subi par l'échantillon ( $>420^\circ\text{C}$ ) (voir chapitre I).



**Fig.IV.8 :** Spectre de diffraction de KCl dopé par AuCl recuit à 650°C pendant 3 h.



**Fig.IV.9 :** Spectre de diffraction de KCl dopé par AuCl recuit à 650°C pendant 24 h.

PDF Number : 73-0370      Quality : Calculated

AuCl<sub>3</sub>

Gold Chloride

Cell Parameters: Latt.: Monoclinic      S.G.: (0)      alpha:      beta:      gamma:      Z:      I/Cor: 6.00

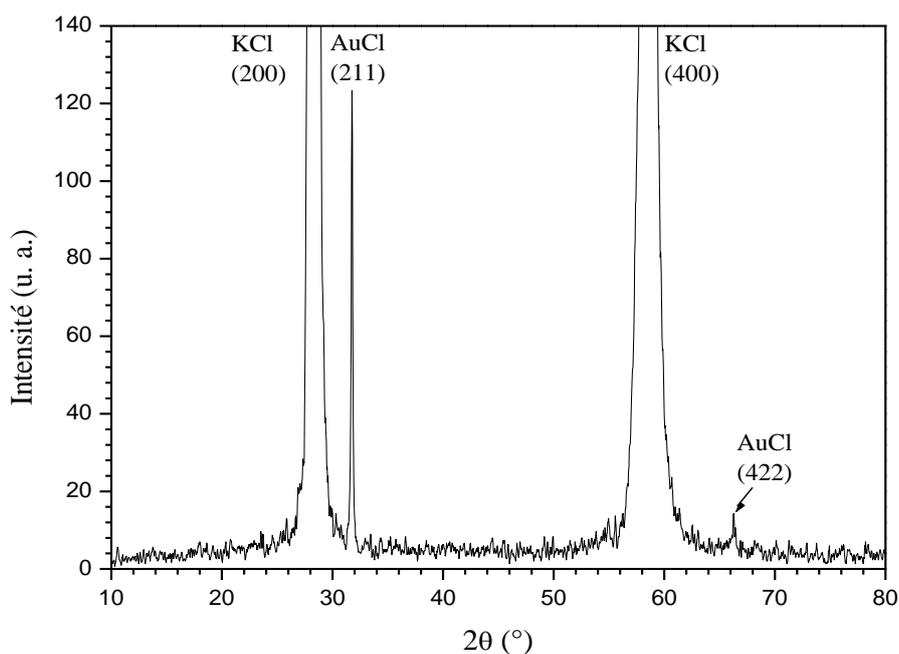
Crystal Data: Molecular weight:      Volume [CD]:      Dx:      Dm:

2θ	I	h	k	l	Comments
14.673	100				Strongest line
16.043	20				
16.739	3				
17.001	2				
18.178	13				
21.811	19				
22.009	77				
22.953	55				
26.174	1				
27.836	8				
28.391	3				
28.547	15				
29.014	1				Less than given I.
29.201	1				
29.593	5				
29.749	27				
30.195	5				
30.687	1				Less than given I.
31.290	1				Less than given I.
31.850	4				
32.276	3				
32.411	5				
32.950	9				
33.827	3				
33.963	8				
34.368	4				
34.955	1				
35.747	6				

**Tab.IV.4 :** Fiche JCPDS du AuCl<sub>3</sub>.

La figure IV.10 représente le spectre de diffraction des rayons X obtenu à partir d'une pastille de KCl dopée par AuCl pour un recuit à 300°C pendant 24 h. Ce spectre présente deux pics de diffraction situés à  $2\theta=28,35^\circ$  et  $2\theta=58,52^\circ$  qui correspondent respectivement aux plans (200) et son harmonique (400) de KCl. On constate aussi l'existence de deux raies situées à  $2\theta=31,76^\circ$  et  $2\theta=66,28^\circ$ . Ces dernières sont assignées respectivement aux plans (211) et (422) de AuCl de structure quadratique (Tab.IV.3).

On remarque l'augmentation de l'intensité de pic de diffraction de AuCl située à  $2\theta=31,76^\circ$  après 24 h de recuit à 300°C. Ceci est dû à la croissances de la taille des nanocristaux de AuCl dans KCl due au traitement thermique.



**Fig.IV.10** : Spectre de diffraction de KCl dopé par AuCl  
recuit à 650°C /24h +300°C/24h.

Comme pour la matrice de NaCl, ces résultats montrent la formation et l'incorporation des nanocristaux de AuCl dans la matrice de KCl.

#### IV.2.4 Taille des nanocristaux de AuCl dans les monocristaux de NaCl et KCl

La détermination du rayon moyen des nanocristaux du semi-conducteur AuCl inclus dans les matrices de NaCl et KCl avant et après le recuit, a été faite en utilisant la formule de Scherrer suivante [140,141]:

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\Delta \cos \theta}$$

Où :

$D$  : Le diamètre des cristallites,

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

$\theta$  : L'angle de diffraction,

$\Delta$  : La largeur à mi-hauteur (FMHW) mesurée pour chaque pic de diffraction et exprimée en radians.

Selon cette équation, la taille des cristallites est inversement proportionnelle à la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction : plus les pics sont fins, plus leur largeur à mi-hauteur est faible, plus les cristallites sont larges [142,143].

Pour calculer la taille moyenne des nanocristaux, chaque pic de diffraction sera fitté par une gaussienne. Le résultat du fit permet de connaître la position exacte de  $2\theta(^{\circ})$  et la valeur de la largeur à mi-hauteur (FMHW= $\Delta(^{\circ})$ ) du pic de diffraction.

En supposant que les nanocristaux élaborés sont sphériques, le rayon moyen est donné donc par la relation suivante :  $R = D/2$ .

Les résultats du calcul trouvés sont regroupés dans les tableaux suivants :

##### 1. Cas des nanocristaux de AuCl dispersés dans la matrice de NaCl :

$2\theta(^{\circ})$	(hkl)	FWHM( $^{\circ}$ )	$R$ (nm)
28,38	(112)	0,12	34,12

**Tab.IV.5** : Rayon des cristallites de AuCl avant le recuit.

$2\theta(^{\circ})$	(hkl)	FWHM( $^{\circ}$ )	$R$ (nm)
28,39	(112)	0,10	40,95
58,77	(323)	0,21	21,69

**Tab.IV.6 :** Rayons des cristallites de AuCl recuit à 650°C pendant 3 h.

$2\theta(^{\circ})$	(hkl)	FWHM( $^{\circ}$ )	$R$ (nm)
15,97	(101)	0,46	8,71
28,38	(112)	0,12	34,12
58,77	(323)	0,13	35,04

**Tab.IV.7 :** Rayons de cristallites de AuCl recuit à 650°C pendant 6 h.

$2\theta(^{\circ})$	(hkl)	FWHM( $^{\circ}$ )	$R$ (nm)
28,38	(112)	0,12	34,12
38,28	(220)	0,21	21
58,61	(323)	0,16	28,45

**Tab.IV.8 :** Rayons des cristallites de AuCl recuit à 300°C pendant 24 h.

On remarque que les nanocristaux de AuCl dans NaCl ont des rayons qui sont compris dans les domaines : 21,69-42 nm pour le recuit à 650°C pendant 3 h, 8,71-35 nm pour le recuit à 650°C pendant 6 h et 21-34,12 nm pour le recuit à 300°C pendant 24 h.

**2. Cas des nanocristaux de AuCl dispersés dans la matrice de KCl :**

$2\theta(^{\circ})$	(hkl)	FWHM( $^{\circ}$ )	$R$ (nm)
31,74	(211)	0,22	18,78
65,83	(422)	1,36	3,64

**Tab.IV.9 :** Rayons des cristallites de AuCl recuit à 650°C pendant 3 h.

$2\theta(^{\circ})$	(hkl)	FWHM( $^{\circ}$ )	$R$ (nm)
25,71	(200)	0,06	67,91

**Tab.IV.10 :** Rayon des cristallites de AuCl recuit à 650°C pendant 24 h.

$2\theta(^{\circ})$	(hkl)	FWHM( $^{\circ}$ )	$R$ (nm)
31,76	(211)	0,10	41,30
66,28	(422)	0,24	39,54

**Tab.IV.11 :** Rayons des cristallites de AuCl recuit à 650°C pendant 24 h + 300°C pendant 24 h.

On voit que les nanocristaux de AuCl dans KCl ont des rayons qui sont compris dans les domaines : 3,64-18,78 nm pour le recuit à 650°C pendant 3 h, 67,91 nm pour le recuit à 650°C pendant 24 h et 39,54-41,30 nm pour le recuit à 650°C pendant 24 h suivi d'un recuit à 300°C pendant 24 h.

**Remarques :**

- Les résultats des tableaux précédents montrent que la taille des cristallites de AuCl dans les matrices de NaCl et KCl est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres,

qu'elle que soit la direction considérée. Ainsi, on peut conclure qu'il y a une grande dispersion de la taille des nanocristaux de AuCl dans les deux matrices.

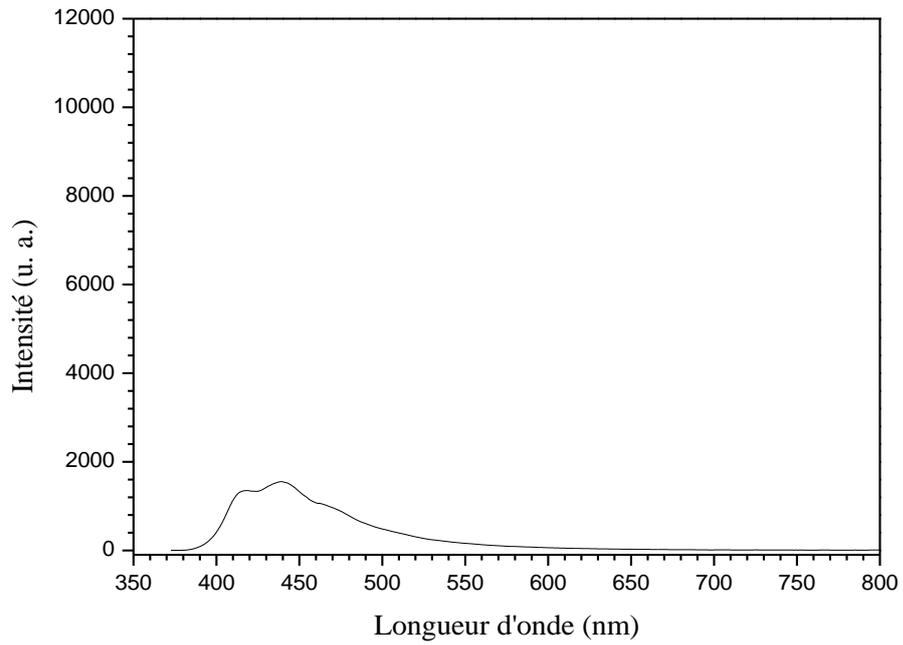
- Les pics harmoniques des spectres de diffraction des rayons X des pastilles monocristallines de NaCl et KCl purs et dopées montrent l'état monocristallin de ces pastilles ; malgré le dopage par les cristallites de AuCl, les matrices cristallines ont conservé leur caractère monocristallin avant et après le traitement thermique.
- On note un léger décalage dans la position des pics correspondant aux cristallites du semi-conducteur AuCl inclus dans les matrices de NaCl et KCl et celles rapportées dans le tableau IV.3. Ce décalage est dû aux contractions des paramètres de la maille des cristallites de AuCl causées par les contraintes exercées par la matrice cristalline de NaCl (KCl). Or, on observe souvent une certaine modification des distances inter-plans et par conséquent on obtient des pics de diffraction à des positions légèrement décalées par rapport à celles du cristal massif [144-146]. De plus, la contraction des distances inter-plans atomiques n'est pas la même pour toutes les cristallites. Donc les rayons X ne diffractent plus dans la même direction ce qui conduit à un élargissement des pics dus aux très petites tailles.

### **IV.3 CARACTERISATION OPTIQUE**

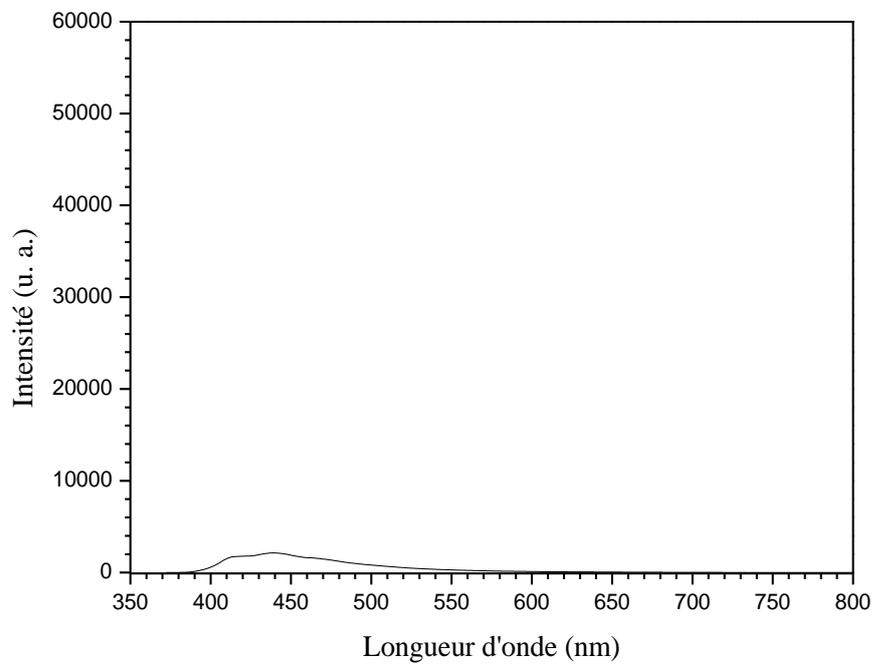
Pour montrer l'effet de taille sur les propriétés optiques des nanocristaux de AuCl dispersés dans les monocristaux de NaCl et KCl, nous avons effectué des mesures optiques en utilisant les spectres de la photoluminescence (PL), obtenus à la température ambiante.

#### **IV.3.1 Spectres d'émission de NaCl et KCl purs**

Les spectres de la PL obtenus pour NaCl et KCl purs sans recuit et en excitant avec  $\lambda_{\text{ex}}=360$  nm, sont représentés sur les figures IV.11 et IV.12. Ces derniers montrent une faible et large bande d'émission située entre 400 et 500 nm. Ces émissions sont dues aux centres colorés dans les deux matrices cristallines que probablement sont les centres colorés  $V_K$  et  $(O^{2-} - F^+)$  [147].



**Fig.IV.11** : Spectre d'émission de NaCl pur sans recuit excité avec  $\lambda_{\text{ex}}=360$  nm.

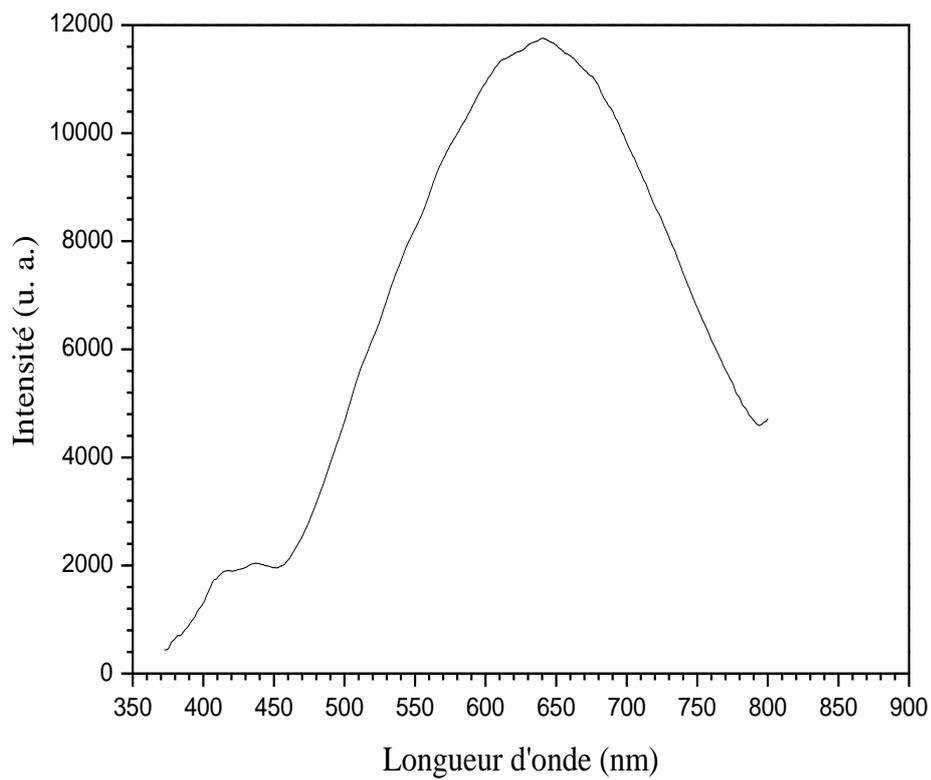


**Fig.IV.12** : Spectre d'émission de KCl pur sans recuit excité avec  $\lambda_{\text{ex}}=360$  nm.

### IV.3.2 Spectres d'émission de NaCl dopé par les nanocristaux de AuCl

La figure IV.13 illustre le spectre d'émission des monocristaux de NaCl dopés par les nanocristaux de AuCl sans recuit, en excitant avec  $\lambda_{\text{ex}}=360$  nm. On constate que d'autre part qu'il y a apparition de la large bande d'émission des centres colorés dans NaCl et d'autre part une nouvelle large bande d'émission centrée à 640 nm. Cette bande est attribuée à l'émission de l'exciton  $Z_3$  des nanocristaux de AuCl [148].

La comparaison avec l'émission de l'exciton  $Z_3$  de AuCl massif permet de conclure qu'il n'y a aucun shift de cette position excitonique, à cause de la grande taille des nanocristaux de AuCl dans NaCl (Tab.IV.5).

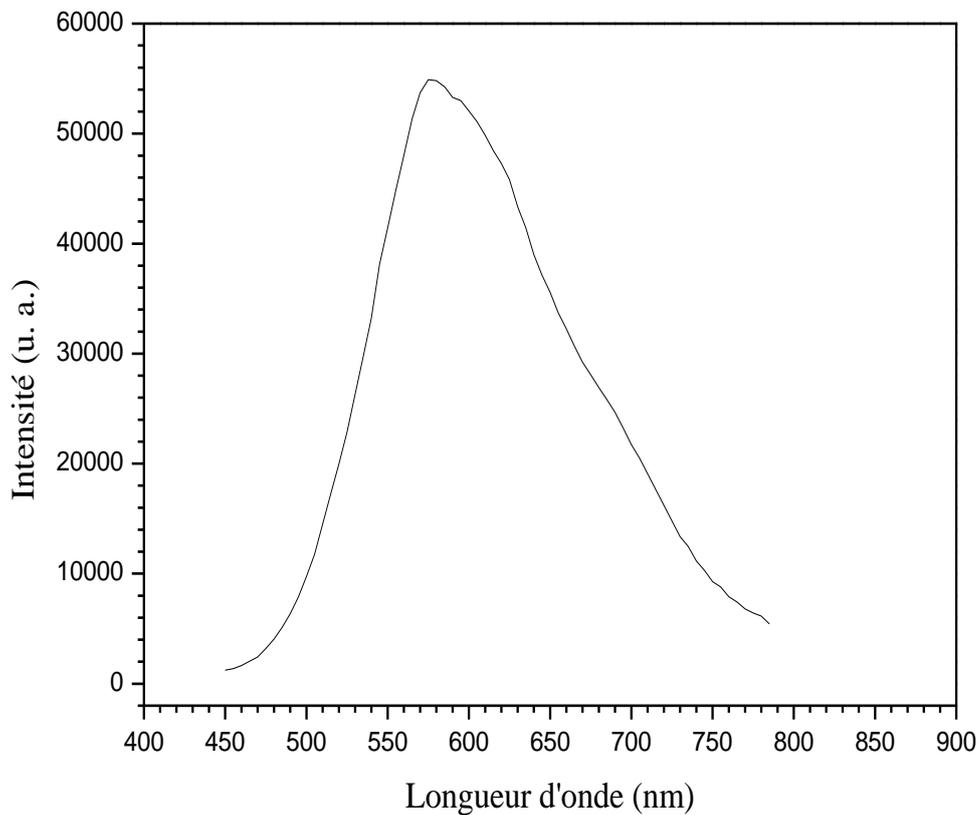


**Fig.IV.13** : Spectre d'émission de NaCl dopé par AuCl sans recuit excité avec  $\lambda_{\text{ex}}=360$  nm.

### IV.3.3 Spectres d'émission de KCl dopé par les nanocristaux de AuCl

Le spectre d'émission de KCl dopé par les nanocristaux de AuCl après un recuit à 650°C pendant 3 h et en excitant avec  $\lambda_{ex}=360$  nm, est montré sur la figure IV.14. On voit une large bande d'émission centrée à 580 nm due à l'émission de l'exciton  $Z_3$  des nanocristaux de AuCl.

En comparaison avec l'émission de AuCl massif [148], on note un déplacement de la position excitonique vers les courtes longueurs d'onde ou les grandes énergies. En effet, on a un déplacement de 60 nm (0,2 eV).



**Fig.IV.14** : Spectre d'émission de KCl dopé par AuCl recuit à 650°C /3 h excité avec  $\lambda_{ex}=360$  nm.

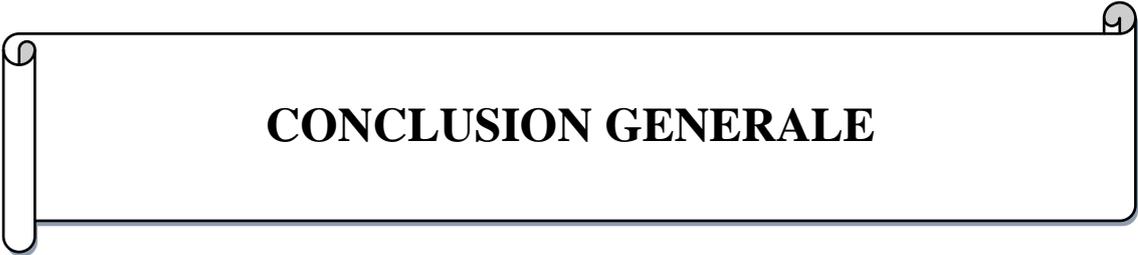
### ***Remarques :***

- Le décalage de la bande d'émission de l'exciton  $Z_3$  de AuCl est dû à l'effet de taille des nanocristaux de AuCl dans KCl qui induit un effet du confinement et donc l'augmentation de la bande interdite de ce semi-conducteur.
- L'élargissement de la bande d'émission des nanocristaux de AuCl dans NaCl et KCl est dû à la grande dispersion de la taille des nanocristaux dans les deux matrices cristallines.
- Le petit déplacement de la bande d'émission de l'exciton  $Z_3$  de AuCl dans KCl explique le faible confinement des nanocristaux car les semi-conducteurs I-VII sont caractérisés par un petit rayon de Bohr de l'exciton.

## **IV.4 CONCLUSION**

La caractérisation par diffraction des rayons X a révélé la formation des nanocristaux de AuCl dans les matrices de KCl et NaCl, en faisant apparaître sur les spectres DRX des pics propres au semi-conducteur de dopage et aux matrices monocristallines. Cette caractérisation structurale a montré un décalage entre les positions des pics de diffraction observés sur les spectres DRX et celles rapportées sur la fiche JCPDS de AuCl. Ce décalage est dû aux effets des contraintes exercées par les matrices de KCl et NaCl sur les cristallites de AuCl qui induit un changement de paramètres de la maille du semiconducteur AuCl.

L'analyse optique par la photoluminescence des échantillons élaborés a montré une bande d'émission caractéristique aux nanocristaux de AuCl. Ce résultat confirme l'incorporation et la formation des nanocristallites de AuCl dans les matrices cristallines.



**CONCLUSION GENERALE**

Le présent travail rassemble plusieurs et différents importants résultats concernant l'élaboration ainsi que la caractérisation structurale et optique des nanocristaux du semi-conducteur AuCl dispersés dans les matrices cristallines d'halogénures alcalins NaCl et KCl. Ces deux matrices sont optiquement transparentes dans le domaine spectral du visible et donc permettent d'étudier les propriétés optiques des cristallites du semi-conducteur AuCl dans ce domaine.

On a pu utiliser la méthode de tirage selon le principe de croissance de Czochralski avec succès pour l'élaboration de nos échantillons (monocristaux purs et dopés par les cristallites du semi-conducteur AuCl). Le dopage par les cristallites du semi-conducteur AuCl a été effectué pendant l'opération de croissance des monocristaux de NaCl et KCl à partir de la fusion des couches minces d'or déposées sur des pastilles de NaCl et KCl purs. Ces couches minces ont été obtenues par la méthode d'évaporation thermique sous vide. Les monocristaux obtenus ont une morphologie cylindrique et ont été découpés en pastilles de 1 à 2 mm d'épaisseur pour les besoins de la caractérisation structurale et optique.

L'obtention des nanocristaux AuCl dans les monocristaux de NaCl et KCl est montrée par la diffraction des rayons X. Cette caractérisation nous a permis de :

1. Mettre en évidence l'incorporation des nanocristaux du semi-conducteur AuCl dans les matrices cristallines de NaCl et KCl par l'apparition, sur les spectres de diffraction, de pics propres au semi-conducteur AuCl.
2. Constater la conservation du caractère monocristallin des matrices cristallines de NaCl et KCl malgré l'incorporation des nanocristaux de AuCl (pics de réflexions harmoniques de NaCl et KCl).
3. Déduire que la taille des nanocristaux de AuCl, formés dans les monocristaux de NaCl et KCl est d'ordre nanométrique.

Les propriétés optiques des matériaux élaborés (purs et dopés) sont étudiées en utilisant la photoluminescence. Les spectres d'émission, mesurés à la température ambiante, ont permis de constater une différence importante entre les spectres d'émission des matrices cristallines pures et ceux des matrices cristallines dopées. Les matrices pures ne présentent pratiquement pas d'émission dans le domaine 500-850 nm. Alors que, les matrices dopées présentent une bande d'émission située à 640 nm dans le cas de AuCl dans NaCl et à 580 nm dans le cas de AuCl dans KCl. Cette émission est attribuée à l'exciton  $Z_3$  de AuCl. La comparaison avec la photoluminescence du semi-conducteur massif de AuCl permet de déduire qu'il n'y a aucun déplacement de l'émission de AuCl dans NaCl à cause de la grande taille des nanocristaux de AuCl. Tandis que, pour AuCl dans KCl, on note un décalage vers les hautes énergies à cause du confinement quantique induit par la faible taille des nanocristallites de AuCl.



## **REFERENCES**

- [1] “Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications”, Artech House, Inc. (2004).
- [2] A. L. Rogach, *Mat. Science. Engineering B.* 69-70, p. 435 (2000).
- [3] A. I. Ekimov, *Physica Scripta.* T39, p. 217 (1991).
- [4] A. I. Ekimov and A. A. Onushenko, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* 16, p. 1215 (1987).
- [5] A. I. Ekimov, A. L. Efrös, and A. A. Onushchenko. *Sol. Stat. Comm.* 56, p. 921 (1985).
- [6] Al. L. Efros and A. L. Efros, *Sov. Phys. Semicond.* 16, p. 772 (1982).
- [7] T. Itoh and K. Edamatsu, *Proceedings of the Fifth Symposium on Atomic-scale Surface and Interface Dynamics*, February 26-27, Tokyo (1998).
- [8] T. Itoh, Y. Iwababuchi and M. Kataoka, *Phys. Stat. Sol. (b)* 145, p. 567 (1988).
- [9] T. Itoh, Y. Iwababuchi and T. Kirihara, *Phys. Stat. Sol. (b)* 146, p. 531 (1988).
- [10] K. Edamatsu, K. Hisakawa and T. Itoh, *Phys. Rev B.* 59, p. 15870 (1999).
- [11] D. K. Shuh, R. S. Williams, Y. Segawa, Jun-ichi. Kusano, Y. Aoyagi and S. Namba, *Phys. Rev B.* 44, p. 5827 (1991).
- [12] A. Goldmann, J. Tejada, N. Shevchik and M. Cardona, *Phys. Rev B.* 10, p. 4388 (1974).
- [13] M. Ueta, H. Kanzaki, K. Kobayashi, Y. Toyosawa and E. Hanamura, *Excitonic Processes in Solids Berlin : Springer* (1986).
- [14] G. Hönerlage, R. Lévy, J Grun, C. Klingshirn and K. Bohnert, *Physics Report.* 124, p. 161 (1995).
- [15] A. Owens and A. Peacock, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. A* 531 18–37 (2004).
- [16] K. Saito, M. Hasuo, T. Hatano and N. Nagasawa, *Sol. Stat. Comm.* 94, p. 33(1995).
- [17] A. Kawamori, K. Edamatsu and T. Itoh, *Proceedings of the Fifth Symposium on Atomic-scale Surface and Interface Dynamics.* March 1-2, Tokyo (2001).
- [18] T. Itoh, Eiichi Edamatsu, *Proceedings of the Fifth Symposium on Atomic-scale Surface and interface Dynamics.* February 27-26, Tokyo (1998).

- [19] Levy et J. M, Jonatha, "L'optique non linéaire et ses matériaux", Ed. Sciences (2001).
- [20] A. Tanji, I. Akai, K. Kojima, T. Karasawa, T. Komatsu, J. Lum. 87-89, p. 516 (2000).
- [21] H. Vogelasang, O. Husberg and W. von der Osten, J. Lum. 8, p. 87 (2000).
- [22] E. Husson and N. Quy Dao, Spectrochimica Acta. 37A, p. 1087 (1981).
- [23] E. M. W. Janssen, J. C. W. Folmer and G. A. Wiegers, J. Less. Common. Met. 38, p. 71 (1974).
- [24] [http://en.wikipedia.org/wiki/gold \(III\) chloride](http://en.wikipedia.org/wiki/gold_(III)_chloride).
- [25] [http://en.wikipedia.org/wiki/gold \(I\)\\_chloride](http://en.wikipedia.org/wiki/gold_(I)_chloride).
- [26] R. S. Knox, Solid State Physics Supplement 5, Academic Press, New York (1963).
- [27] S. Carayon, Thèse de doctorat, Université de Joseph Fourier Grenoble 1 (2005).
- [28] F. Chandezon et P. Reiss, "Nanocristaux semi-conducteurs fluorescents", NM 2030 10-2004.
- [29] B. Pejova and I. Grozdanov, Mat. Chem. Phys. 90, p. 35 (2005).
- [30] A. Kawamori, K. Edamatsu and T. Itoh, Proceedings of the Fifth Symposium on Atomic-scale Surface and interface Dynamics, March 1-2, 2001, Tokyo.
- [31] Charles Kittel, "Physique de l'état solide", Ed. Dunod (1983).
- [32] S. G. Romanov, A. V. Fokin, V. V. Tretjakov, V. Y. Butko, V. I. Alperovich, N. P. Johnson and C. M. Sotomayor Torres, J. Crys. Growth. 159, p. 857 (1996).
- [33] E. Dekel, D. Gershoni, E. Ehrenfreund, J. M. Garcia, P. M. Petroff, Cond. Mat. 990433, v2 (1999).
- [34] Hervé EUSEBE, Thèse de Doctorat, Université de Savoie (2004).
- [35] Philippe RIBLET, Thèse de doctorat d'Etat, Université de Strasbourg I (1995).
- [36] P. Kiréev, "La physique des semi-conducteurs", Ed. Mir. Moscou (1975).
- [37] Boubekeur BOUDINE, Thèse de Doctorat, Université de Mentouri-Constantine (2005).

- [38] M. Cardona, *Phys. Rev.* 129, p. 69 (1963).
- [39] A. Goldmann, *Phy. Stat Soli. B* 81, p. 9 (1997).
- [40] D. Westphal and A. Goldmann, *J. Phys. C : Solid State Phys.* 15, 6661 (1982).
- [41] L. Kleinman and K. Mednick, *Phys. Rev. B* 20, p. 2487 (1979).
- [42] A. Goldmann, J. Tejada, N. J. Shevchik and M. Cardona, *Soli. Stat Commun.* 15, p. 1093 (1974).
- [43] Claude Schwar, J. Martin, M. Sieskindet et S. Nikitne, *C. R. Acad. Sc. Paris*, t. 264, Série B, p. 1739 (1967).
- [44] José COELHO, Thèse de Doctorat, Université Paris XI UFR Scientifique, Orsay (2004).
- [45] Octavio DOMINGUZ ESPINOS, Thèse de Doctorat d'Etat, Université d'Orsay (1996).
- [46] Moussa GRAFOUTE, Thèse de Doctorat, Université de Maine (2004).
- [47] "Dossier Nanomatériaux", L'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) – Juin (2009).
- [48] M. Alain Obadia, *Les nanotechnologies*, N° 21 (2008).
- [49] "Les nanomatériaux Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement", Avis de l'Afsset (Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail), Rapport du groupe d'experts, Saisine Afsset n° 2005/010
- [50] "Les nanoparticules Connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en santé et en sécurité du travail", Rapport de l'IRSST, R-455, Mars (2006).
- [51] T. Tsuji, Y. Tatsuyama, M. Tsuji, K. Ishida, S. Okada and J. Yamaki, *Mater. Lett.* 61, p. 2062 (2007).
- [52] H. R. Stuart and D. G. Hall, *Appl. Phys. Lett.* 73, p. 3815 (1998).
- [53] A. Akella, T. Honda, A. Y. Liu, and L. Hesselink, *Opt. Lett.* 22, p. 967 (1997).
- [54] Marcel Lahmani, Catherine Bréchnignac et Philippe Houdy, " Les nanosciences : Nanomatériaux et nanochimie", Ed. Belin (2006).

- [55] ‘‘Évaluation des risques liés aux nanomatériaux pour la population générale et pour l’environnement’’, Afsset, Saisine n°2008/005, (2010).
- [56] Rainer Hahn, ‘‘Potential for transparent UV-protection with nanomaterials’’, Degussa Advanced Nanomaterials, (2004).
- [57] ‘‘les défis du CEA’’, n°114, (2006).
- [58] C. R Henry, Appl. Surf. Science. 164, p. 252 (2000).
- [59] T. Pellegrino, S. Kudera, T. Liedl, A. Munoz javier, L. Manna and W. J. Parak, small 1(1), p. 48 (2005).
- [60] J. L. Pautrat, ‘‘Le Nanomonde, aujourd’hui et demain’’, INRIA - 6/10/2006.
- [61] R. Thielsch, T. Böhme and H. Böttcher, Phys. Stat. Sol. (a) 155, p. 157 (1996).
- [62] R. W. Siegel, Encyl. Appl. Phys. 11, Trigg G. L. (ed.), 173 (1994).
- [63] R. W. Siegel, Nanostructured. Materials. 3, p. 1 (1993).
- [64] Barbara Gouget et Marie Carrière, ‘‘ Nanomatériaux et risques humains au poste de travail’’ SL 6 410-2.
- [65] R. BACHELET, Thèse de Doctorat, Université de Limoges (2006).
- [66] D. Ricard, Laboratoire D’optique Quantique, École Polytechnique, 91128 Palaiseau cedex, France.
- [67] A. Fojtik, A. Henglein, Surface chemistry of luminescent colloidal silicon nanoparticles. J. Phys. Chem. B 110, p. 1994 (2006).
- [68] R. A. Segura, J. Reyes-Gasga and G. Cardenas-Trivino, Colloid and Polymer Science. 283, p. 854 (2005).
- [69] Y. Mastsumoto, Springer Series in Materials Sciences. 3, p.153 (1994).
- [70] L. Belleguie and L. Banjai, Inst. Phys. Conf. Ser.123, p.159 (1991).
- [71] R. Baltramie Jūnas, G. Tamulaitis and S. Pakalnis, Inst. Phys. Conf. Ser. 123, p. 163 (1991).
- [72] M. A. Chamarro, C. Gourdon and P. Lavallard. Inst. Phys. Conf. Ser. 123, p.167 (1991).

- [73] B. Kippeler, L. Belleguie, P. Faller, P. Gilliot, J. B. Grun and B. Bonerlage, R. Lévy, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 123, p. 171 (1991)
- [74] E. V. Kolobkova, A. A. Lipovskii, N.V.nikonorov and A. A. Sitnikova, *Phys. Stat. Sol. (a)* 147. K65 (1995).
- [75] P. D. Persans, L. B. Lurio, J. Paut, R. J. Olsson, H. Yukselici and T. M. hayes, *Mat. R. Soc. Symp. Proc.* 358, p. 225 (1995).
- [76] M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald and L. E. Brus, *Rev. Phys. Chem.* 41, p. 477 (1990).
- [77] X. Peng, L. Manna, W. Tang, J. Wickham, E. Scher and A. Kadavanich, *Alivisatos, A. P.* 404(6773), p. 59 (2000).
- [78] Yong Han, Etodd Voiles, L. Scoth Chumbley and Mufit Akinc, *J. Am. Ceram. Soc.* 77[12], p. 3153 (1994).
- [79] Myriam Rivaud, Olivier Witschger, L'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS), 'Les nanomatériaux définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention', E D6050 juin (2008).
- [80] H. J. Fecht, *Kluwer Academic Publishers Dordrecht Netherlands Series E : Applied Science.* 260, p.125 (1994).
- [81] H. J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu and W. L. Johnson, *Metllurgical transactions A : Physical metallurgy and materials sciences.* 21, Nx 9, p. 2333 (1990).
- [82] C. J. A. Monty, *High Temperatures and Chemical Process.* 3, p. 467 (1994).
- [83] Thierry Girot, Sylvie Bégin-colin, Xavier Devaux et Gérard le Caër, 'Mécanosynthèse de TiO<sub>2</sub> et analyse du broyage', *Matériaux* (2002).
- [84] A. Rouanet, G. Pichlin, C. Roucan, E. Sonoeck and C. Monty, *Kluwer Academic Publishers, Dorecht, Netherlandes Series E : Applied Science.* 260, p. 85 (1994)
- [85] Richard W. Siegel, *Materials Science and Engineering.* A 168, p. 189 (1993).
- [86] Richard W Siegel, *Kluwer Academic Publishers, Dodercht, Netherlands series E : Applied Science.* 233, p. 509 (1994).

- [87] J. A. Eastman, Y. X. Liao, A. Narayanasamg and R. W. Siegel, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 155, p.255 (1994).
- [88] Jackie Y. Ying, and G. Regory Memachan, *Mat. Soc. Symp. Proc.* 286, p. 73 (1993).
- [89] J. Lee, J.H Hwang, J. J Mashek, T. O Mason, A. E. Miller and R W. Siegel, *Mat. Res.* 10, No 9, p. 2295 (1995).
- [90] A. Matsunawa and S. Katayama, *Ann. Chim. Fr.* 18, p. 379 (1993).
- [91] M. Samy El-Shall, D. Graiver and U. Pernisz, *Nanostructured Material.* 6, p.297 (1995).
- [92] H. Haln, R. S. Averbach, *J. Appl. Phys.* 67, p.1113 (1990).
- [93] R. H. Kodama, A. E. Nash, F. E. Spada and A. E. Berkowitz, Klumer Academic Publishers, Dordrecht Netherlands Series E : Applied Science. 260, p.101 (1994).
- [94] J. Bigot, *Ann. Chim. FR.* 18, p. 369 (1994).
- [95] Octavio Dominguz Espinos, *Thèse de Doctorat d'Etat, Université d'Orsay* (1996).
- [96] Dominique Carlac'h et Yves Hemery, "Etude prospective sur les nanomatériaux", Mai (2004).
- [97] S. A. Gurevich, A. L. Ekimov, I. A. Kudryavtsev, O. G. Lyublins Kaye, A. Vosinsu, A. S. Viskov and N. N. Faleev. *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* 28, p.830 (1994).
- [98] C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol - Gel Science", Academic Press, New York (1990).
- [99] B Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J. P. Boilot, Y. Levy, V. Alain, L. Ventelon and M. Blanchard-Desce, *Optical Materials* 9, 265 (1998)
- [100] J. Zarzycki, "Les verres et l'état vitreux", Ed. Masson. Paris, New York. (1982).
- [101] C. J. Brinker, A. J Hurd, G. C Frye, P. R. Shunkand and C. S. Ashley, *J. Ceram. Soc. Japan.* 99, p. 862 (1991)
- [102] D. Meyerhofer, *J. Appl. Phys.* 49, p. 3993 (1978).
- [103] D.E. Bornside, C.W. Macosko and L.E. Scriven, *J. Imaging. Technol.* 13, p. 122 (1987).
- [104] F. Collignon, "Cahier technologique Sol-Gel", 26 Février 2008.

- [105] P. Perriat, "Soldiers granulaires à l'échelle nanométrique", Habilitation à diriger des recherches/Université de Bourgogne (1997).
- [106] A. Navrotsky, *Proceeding of the National Academy of Sciences*. 101, p. 12096 (2004).
- [107] Thomas BELIN, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne Mention Sciences (2002).
- [108] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen and M. G. Bawendi, *J. Phys.Chem. B*. 101, p. 9463 (1997).
- [109] A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* 100, p. 13226 (1996).
- [110] P. Buffat and J.P.Borel, *Phys. Rev A*. 13, p. 2287 (1976).
- [111] A. Rouanet, G. Pichlin, C. Roucan, E. Snoeck and C. Monty, Kluwer Academic Publishers, Dodrecht, Netherlands Series E : Applied Science. 260, p. 85 (1994)
- [112] H. Heinrich, J.C. Valmalette and L. Lemaire, *Analysis*. 24, p. M24 (1996).
- [113] L. Lu, M. L. Sui and K. Lu, *Science*. 287, p.1463 (2000).
- [114] P. Lavallard, *J. Crys. Growth*. 184-195, p. 352 (1998).
- [115] A. Olkhovets, R. C. Hsu, A. Lipovskii and F. W. Wise, *Phys. Rev. Letter*. 81, p. 3539 (1998).
- [116] M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald and L. E. Brus, *Annu. Rev. Phys. Chem.*41, p. 477 (1990).
- [117] Charles Kittel, "Physique de l'état solide", Ed. Dunod (1998).
- [118] S. Schmitt-Rink, D. S. Chemla and D. A. B. Miller, *Adv. Phys.* 38, p. 89 (1989).
- [119] F. Chandezon et C. Reynaud, "Les nanocristaux semi-conducteurs fluorescents font leur gamme", *CLEFS CEA*, 52 (2005).
- [120] S. CARAYON, Thèse de Doctorat, Université de Joseph Fourier – Grenoble I (2005).
- [121] C. G. Van de Walle, *Physica B*. 899, p. 308 (2001).
- [122] K.F. Lin, H.M. Cheng, H.C. Hsu, L.J. Lin and W.F. Hsieh, *Chem. Phys. Lett.* 409, p.208 (2005).

- [123] R. Viswanatha, S. Sapra, B. Satpati, P. V. Satyam, B.N. Dev and D. D. Sarma, *J. Mater. Chem.* 14, p. 661 (2004).
- [124] Carole PAGES, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier U.F.R. P.C.A (2007).
- [125] C. Pollock, *J. Lum.* 35, p. 65(1986).
- [126] J. R. McBride, T. C. Kippeny, S. J Pennycook and S. J. Rosenthal. *Nano Lett.* 4. P. 1279 (2004).
- [127] A. I. Ekimov, A. A. Onushenko, A. G. Pluhin and Al. L. Efros, *Zh. Ekep.Theor. Su.* 88, p. 1490 (1985).
- [128] Y. Kayanuma, *Phys. Rev.* b38, p. 9797 (1988).
- [129] D. J. Norris and M. G. Bawendi, *Phys. Rev. B* 53, p. 16338 (1996).
- [130] E. A. Meulenkamp, *J. Phys. Chem. B* 102, p. 5566 (1998).
- [131] M. A. Chamarow, V. Voliotis, R. Grousson, P. Lavallard, T. Gacoin, G. Counio, J. P. Boilot and R. Cases, *J. Crys.Growth.*159, p. 853 (1996).
- [132] M. Oda, M. Y. Shen, M. Saito and T. Goto, *J. Lum.* 87-89, p. 469 (2000).
- [133] F. Chandezon et P. Reiss, ‘‘Nanocristaux semi-conducteurs fluorescents’’, *NM* 2030 10- (2004).
- [134] A. LACHTER, Thèse de Doctorat d’Etat, Université de Bordeaux I (1976).
- [135] A. Miller, *Inst. Phys. Conf.* 43, p. 63 (1979).
- [136] W. Beallfowler, « *Physics of color centers* », Ed. Academic Press New York London (1968).
- [137] A. Ejiri and A. Hatano, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 193, p. 77 (1992).
- [138] E. Voronkova, B. Gretsouchnikov et G. Distter, ‘‘*Materiaux optiques pour les techniques d’infrarouge*’’. ED. Moscou (1965).
- [139] W. Bardseley, D. T. J. Burle and J.B. Mullin, *Crystal growth*, North-HOLLOND (1979).

- [140] S. M. Pawar, A.V. Moholkar and C.H. Bhosale, *Mat. Letter.* 61, p. 1034 (2007).
- [141] M.V.Artemyev, V. Sperling and U. Woggon, *J. Cryst. Growth.* 184/185, p. 374 (1998).
- [142] H.V. Garcia, M. H. Velez, O. S. Garrido, J. M. M. Duart and J. Jimenez, *Sol. Stat. Elect.* 43, p. 1171 (1999).
- [143] Y. Kayanuma and S. Tanaka, *J. Elect. Spectros. Relat. Phenom.* 136, p. 167 (2004).
- [144] A. BENSALAH, Thèse Doctorat, Université Claude Bernard – Lyon (2002).
- [145] G. Jain-Ping, L. YA-Dong and Y. Gou-Qiang, Chinese Academy of Science, Beijing100101, China (2002).
- [146] D. Nesheva, C. Raptis, Z. Levi, Z. Popovic, and I. Hinic. *J. Lum.* 82, p.233 (1999).
- [147] Fouzia ZEHANI, Thèse de Doctorat d'état, Université Mentouri-Constantine (2007).
- [148] T. N. Silukova, P. A. Babin, S. F. Voroparev and V. G. Plekhanov, *Opt. Spektiosk.* 46, p. 365 (1979).

## RESUME

Ce travail porte sur l'étude de certaines propriétés structurales et optiques des nanocristaux du semi-conducteur AuCl inclus dans les monocristaux de NaCl et KCl ; élaborés par la méthode de Czochralski.

La caractérisation des échantillons par la diffraction des rayons X a révélé la formation des nanocristaux de AuCl de structure quadratique dans les matrices de NaCl et KCl.

Les études spectroscopiques dans le domaine du spectre visible ont été réalisées en utilisant les spectres de photoluminescence. L'excitation des échantillons élaborés à la température ambiante a permis l'obtention d'une bande d'émission située à 640 nm pour NaCl:AuCl et à 580 nm pour KCl:AuCl. Cette émission est attribuée à l'exciton  $Z_3$  des nanocristaux de AuCl. Ces études ont montré le déplacement de la bande d'émission des nanocristaux du semi-conducteur AuCl dans KCl vers les courtes longueurs d'onde en comparaison avec le cristal massif de AuCl.

**Mots clés :** *Nanocristaux Semi-conducteurs, AuCl, Diffraction des rayons X, Photoluminescence.*

## ABSTRACT

This work concerns the study of some structural and optical properties of AuCl semiconductor nanocrystals embedded in NaCl and KCl single crystals; elaborated by the Czochralski method.

The characterization of samples by X-ray diffraction revealed the formation of AuCl nanocrystals in NaCl and KCl matrices, with a tetragonal structure.

Spectroscopic studies in the visible range were made using the photoluminescence spectra. The excitation of samples at room temperature permitted to obtain an emission band located at 640 nm for NaCl:AuCl and at 580 nm for KCl:AuCl. This emission is attributed to the  $Z_3$  exciton of AuCl nanocrystals. These studies have showed a shift of the emission band of AuCl in KCl to small wavelengths, compared to the bulk of AuCl.

**Key words:** *Semi-conductor Nanocrystals, AuCl, X-ray diffraction, Photoluminescence.*

## ملخص

يرتكز هذه البحث أساسا على دراسة بعض الخصائص البنيوية والضيوية لنانوبلورات نصف الناقل AuCl موزعة داخل البلورات الأحادية KCl و NaCl و المحضرة بطريقة شوخرلسكي. سمحت دراسة العينات المحضرة باستعمال انعراج الأشعة السينية , تبيان تكوين نانوبلورات نصف الناقل AuCl داخل البلورات KCl و NaCl , بتركيبية بلورية رباعية. بينت الدراسة الطيفية للعينات , في المجال المرئي باستعمال أطيف الإصدار , تبيان شريط للإصدار الضوئي يقع عند 640 nm بالنسبة ل NaCl:AuCl و عند 580 nm بالنسبة ل KCl:AuCl. وقد أرجع هذا الإصدار للإكستون  $Z_3$  لنصف الناقل AuCl , حيث انتقل شريط الإصدار بالنسبة ل KCl :AuCl , ناحية أطوال الأمواج الصغيرة مقارنة بنصف الناقل الكبير ل AuCl.

**الكلمات المفتاحية:** *نانوبلورات أنصاف النواقل, AuCl, انعراج الأشعة السينية, الإصدار الضوئي.*