



HAL
open science

Etude structurale par diffraction X et optique linéaire et non linéaire de composites à base de nanocristaux semi-conducteurs (CdSe, ZnSe) dispersés dans des matrices hôtes organique (PMMA) et minérale (KBr, KCl)

Abderrahmane Chaïeb

► **To cite this version:**

Abderrahmane Chaïeb. Etude structurale par diffraction X et optique linéaire et non linéaire de composites à base de nanocristaux semi-conducteurs (CdSe, ZnSe) dispersés dans des matrices hôtes organique (PMMA) et minérale (KBr, KCl). Physique [physics]. Université d'Angers; Université Mentouri de Constantine (Algérie), 2009. Français. NNT : . tel-00480577

HAL Id: tel-00480577

<https://theses.hal.science/tel-00480577>

Submitted on 4 May 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**Etude structurale par diffraction X et optique linéaire et non linéaire de
composites à base de nanocristaux semi-conducteurs
(CdSe, ZnSe) dispersés dans des matrices hôtes
organique (PMMA) et minérale (KBr, KCl).**

THESE DE DOCTORAT

Spécialité: Physique

ECOLE DOCTORALE D'ANGERS

(Cotutelle)

Présentée et soutenue publiquement

Le 06/12/ 2009

A l'Université Mentouri de Constantine

Par

Mr Abderrahmane CHAIEB

Devant le jury:

Rapporteurs Jean Ebothé Pr. Univ. Reims (France)

Nourredine Benali-Cherif Pr. Univ. Khenchela

Examineurs: Zeineddine Ouili M.C. U. M-Constantine

Victor Teboul M.C. HDR Université d'Angers

Directeurs de thèse: Pr. Miloud Sebais: Laboratoire de cristallographie U.M Constantine

Pr. Bouchta Sahraoui: Laboratoire des propriétés optiques des Matériaux Et applications POMA FRE CNRS 2988 Université d'Angers ,2 boulevard Lavoisier, 49045 ANGERS Cedex 01.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué conjointement au laboratoire de Cristallographie de l'université Mentouri-Constantine et le laboratoire POMA de l'université d'Angers (France) sous la direction de messieurs les Professeurs Miloud Sebais et Bouchta Sahraoui. Je tiens à leur exprimer toute ma reconnaissance pour m'avoir accueilli dans leurs équipes et pour m'avoir permis de mener à terme ce travail. Je remercie particulièrement le professeur André Monteil, directeur du laboratoire POMA, pour avoir accepté de me recevoir et pour m'avoir permis de travailler dans son laboratoire.

Le travail présenté dans cette thèse est également le fruit d'interactions avec de nombreux chercheurs et il s'inscrit dans le cadre d'une cotutelle entre l'université Mentouri-Constantine et l'université d'Angers.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude et ma reconnaissance au professeur Miloud Sebais pour sa sagesse, sa grande qualité humaine et sa disponibilité ainsi que pour sa précieuse aide qui m'a permis de résoudre de nombreuses questions scientifiques.

Je remercie vivement le professeur Bouchta Sahraoui, qui a accepté de me recevoir et de m'intégrer dans son équipe. Il m'a initié à l'optique non linéaire, domaine très riche et passionnant. Je tiens aussi à le remercier pour ses conseils avisés, pour tout le temps qu'il a pu me consacrer sans faillir et pour son extrême gentillesse à mon égard. Qu'il trouve ici toute ma reconnaissance et mon respect les plus dévoués.

Je tiens tout particulièrement à remercier monsieur Zieneddine Ouili pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse, qu'il trouve ici tout ma reconnaissance.

Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait messieurs Jean Ebothé, Teboul Victor et Noureddine Benali-Cherif en acceptant d'examiner ce travail. Qu'ils trouvent ici tous mes remerciements distingués.

Je remercie chaleureusement tous les membres du laboratoire POMA de l'Université d'Angers (France) pour leur soutien et leur aide scientifique et pour les

moments passés ensemble dans une convivialité et une ambiance exemplaire. Que Essaidi Zakaria, Robert.Czaplicki, Karim Bouchouit, Jean Luc, H. Derbal, M. Eljaouad, A.Taouri trouvent ici mes remerciements et ma sympathie pour eux tous sans oublier l'équipe technique Alain et Dominique.

Mes remerciements vont également à l'équipe du Laboratoire de Cristallographie de l'Université Mentouri-Constantine : O. Halimi, A. Boudjada, A.Boultif, A. Bensouici, L. Bouhdjer, S. Addala, R. Boulkroune, N. Touka, B. Harieche et tous les autres pour l'aide et le soutien exprimés à mon égard, je leur exprime ma reconnaissance la plus expressive.

Tout travail de longue haleine demande en amont du sérieux de l'abnégation du courage, de l'assiduité et de la détermination ; en aval il demande du sacrifice, de la patience, de la tolérance et de la compréhension. Que ma femme, mes enfants trouvent dans ce travail toute ma reconnaissance. Je leur dédie ce travail.

Table des matières

CHAPITRE I

I. PROPRIETES DES SEMI-CONDUCTEURS II-VI	11
I.1- INTRODUCTION	11
I.2- Semi-conducteurs II-VI massifs	12
I.2.1- Structure cristalline	12
I.2.2- Structure électronique et propriétés optiques	12
1.3- SEMICONDUCTEURS II-VI NANOCRISTALLINS	15
I.3.1- Structure électronique	15
I.3.2- Effet du confinement quantique	15
I.3.2.1- Puits quantique	15
I.3.2.2- Fil quantique	17
I.3.2.3- Boite quantique	17
I.3.2.4- Régime de confinement fort	19
I.3.2.5- Transitions optiques dans les nanocristaux	20

CHAPITRE II

II. ELABORATION DES NANOCOMPOSITES: CdSe/KBr, CdSe/KCL ,CdSe/PMMA ET ZnSe/PMMA	23
II.1. INTRODUCTION	23
II.2. CROISSANCE A PARTIR DE LA PHASE LIQUIDE	24
II.2.1. Méthode de Czochralski	24
II.2.1.1. <i>Principe de la méthode de Czochralski</i>	25
II.2.1.2. <i>Paramètres de croissance</i>	26
II.2.1.3. <i>Avantages et inconvénients liés à la méthode de Czochralski</i>	27
II.3. ELABORATION DES NANOCOMPOSITES CdSe/KBr ET CdSe/KCl	28
II.3.1. Introduction	28
II. 3.2- Partie expérimentale	29
II 3.3. Obtention des monocristaux de KBr ou de KCl purs et dopés	31
II. 3.3.1. Conditions opératoires	31
II.3.3.2. Description des échantillons élaborés	32

II.4- ELABORATION DES COUCHES MINCES	
DES NANOCOMPOSITES HYBRIDES CdSe/PMMA ET ZnSe/PMMA	33
II.4.1. Introduction	33
II.4.2. Procédés par voie physique	34
II.4.3. Procédés par voie chimique	35
II.4.3.1. Les dépôts par voie sol-gel	35
II. 4.4. Procédés par voie mécanique	36
II.5. OBTENTION DES NANOCOMPOSITES CdSe/PMMA	
ET ZnSe/PMMA	36
II.5.1. Les matériaux nanocomposites	36
II.5.2. Caractéristiques physico-chimiques du PMMA	37
II. 5.3. Etapes expérimentales de dépôt des couches minces	
Des nanocomposites CdSe/PMMA ET ZnSe/PMMA	37
II. 6. Conclusion	39

CHAPITRE III

III. CARACTERISATION STRUCTURALE DES NANOCOMPOSITES	40
CdSe/KBr, ZnSe/KCl, CdSe/PMMA ET ZnSe/PMMA	
III.1. Introduction	40
III.2. Analyse par diffraction des rayons X	40
III.2.1. Introduction	40
III.2.2. Principe de la diffraction des rayons X	40
III.2.3. Structure cristalline des matériaux étudiés	42
III.2.3.1. Structure cristalline de KBr (KCl)	42
III.2.3.2. Structure cristalline des semi-conducteurs (II-VI) CdSe et ZnSe	42
III.2.3.2.1 Structure wurtzite	42
III.2.3.2.2. Structure sphalérite	43
III.2.4. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille de KBr pure	43
III.2.5. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille de KCl pure	44
III.2.6. Spectre de diffraction des rayons X de la poudre de CdSe de dopage	45
III.2.7. Spectre de diffraction des rayons X de la poudre de ZnSe de dopage	47
III.2.8. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille de KBr dopée CdSe	48
III.2.9. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille de KCl dopée CdSe	49

III.2.10. Taille des cristallites de CdSe dans les deux matrices KBr et KCl	50
III.2.11. Spectre de diffraction des rayons X d'une couche mince du Nanocomposite CdSe/PMMA	51
III.2.12. Spectre de diffraction des rayons X d'une couche mince du Nanocomposite ZnSe/PMMA	53
III.2.13. Conclusion	55
III.3. Analyse par les spectroscopies vibrationnelles	55
III.3.1. Principe de la spectroscopie Raman	55
III.3.1.1. <i>Spectre micro-Raman du nanocomposite CdSe/KBr</i>	56
III.3.1.2. <i>Spectre micro-Raman du nanocomposite CdSe/KCl</i>	57
III.3.2. Spectroscopie infrarouge	58
III.3.2.1. <i>Principe de spectroscopie infrarouge</i>	58
III.3.2.2. <i>Spectroscopie infrarouge des pastilles de KBr pure et dopée</i>	60
III.3.2.3. <i>Spectroscopie infrarouge des pastilles de KCl pures et dopées</i>	62
III.4. Analyse par microscopie	63
III.4.1. Microscopie à force atomique (AFM)	63
III.4.1.1. Introduction	63
III.4.1.2. Principe de la microscopie à force atomique.	64
III.4.1.2.1. <i>Procédé expérimental</i>	64
III.4.1.2.2. <i>Les différents modes d'analyse.</i>	64
III.4.1.3. Microscopie à force atomique (AFM) des nanocomposites élaborés	65
III.4.1.3.1. <i>Microscopie à force atomique d'une couche mince du PMMA pur</i>	65
III.4.1.3.2. <i>Microscopie à force atomique des couches minces des nanocomposites CdSe/PMMA et ZnSe/PMMA</i>	66
III.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	67
III.4.2.1. Introduction	67
III.4.2.2. Principe du microscope électronique à balayage.	67
III.4.2.3. Analyse par MEB des nanocomposites CdSe/PMMA et ZnSe/PMMA	69
III.4.2.4. Analyse par MEB-EDX des nanocomposites	71

CHAPITRE IV

IV- CARACTERISATION OPTIQUE DES NANOCOMPOSITES

CdSe/KBr, ZnSe/KCl, CdSe/PMMA ET ZnSe/PMMA	72
IV.1. INTRODUCTION	72
IV.2. CARACTERISATION PAR ABSORPTION OPTIQUE	72
IV.2.1. Le principe du spectrophotomètre	73
IV.2.2. Spectre d'absorption optique des matériaux élaborés	74
IV.2.2.1. Spectre d'absorption d'une pastille monocristalline de KBr pure	74
IV.2.2.2. Spectre d'absorption optique du nanocomposite CdSe/KBr	76
IV.2.2.3. Spectre d'absorption d'une pastille monocristalline de KCl pure	77
IV.2.2.4. Spectre d'absorption optique du nanocomposite CdSe/KCl	79
IV.2.2.5. Spectre d'absorption du nanocomposite CdSe /PMMA	80
IV.2.2.6. Spectre d'absorption optique du nanocomposite ZnSe/PMMA	82
IV.2.2.7. Estimation de la taille des cristallites de CdSe dispersées dans les Matrices KBr, KCl et PMMA.	83
IV.3. CARACTERISATION PAR PHOTOLUMINESCENCE	85
IV.3.1. Photoluminescence des nanocomposites CdSe/KBr et CdSe/KCl	85
IV.3.1.1. Spectre de photoluminescence du nanocomposite CdSe/KBr	86
IV.3.1.2. Spectre de photoluminescence du nanocomposite CdSe/KCl	87
IV.3.2. Photoluminescence des nanocomposites CdSe/PMMA et ZnSe/PMMA	88
IV.3.2.1. Spectre de photoluminescence d'une couche mince Du nanocomposite CdSe /PMMA	88
IV.3.2.2. Spectre de photoluminescence d'une couche mince Du nanocomposite ZnSe /PMMA	90
IV. 3.3. CONCLUSION	92
IV.4. OPTIQUE NON LINEAIRE	93
IV.4.1. INTRODUCTION	93
IV.4.2. ORIGINE DE LA NON-LINEARITE OPTIQUE	93
IV.4.3. PRINCIPE DE BASE D'OPTIQUE NON LINEAIRE	95
IV.4.4. SUSCEPTIBILITE DU SECOND ORDRE ET GENERATION DE SECOND HARMONIQUE	99
IV.4.4.1. Susceptibilité du second ordre	99
IV.4.4.1.1. Simplification du tenseur de susceptibilité du second ordre.	101

IV.4.4.1.1.1. Symétrie d'inversion (symétrie de volume)	101
IV.4.4.1.1.2. Symétrie de permutation	102
IV.4.4.1.1.3. Symétrie de Kleinman	102
IV.4.4.1.1.4. Symétrie intrinsèque au milieu non linéaire	103
IV.4.4.1.2. Application des symétries au tenseur de susceptibilité optique d'ordre 2	103
IV.4.5. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	105
IV.4.5.1. Principe de la génération de second harmonique	105
IV.4.5.1.1. Principe de la méthode des franges de Maker	106
IV.4.6. LES MODELES THEORIQUES.	108
IV.4.6.1. Modèle de Kurtz et Perry	109
IV.4.6.2. Modèle de Lee	109
IV.4.6.3. Modèle d'Herman et Hayden	110
IV.4.7. PARTIE EXPERIMENTALE	111
IV.4.7.1. Mesures de susceptibilité optique de second ordre	111
IV.4.7.1.2. Tenseur de susceptibilité du second ordre du nanocomposite CdSe/PMMA	111
IV.4.7.1.3. Evaluation des coefficients d_{ij}	112
IV.4.7.2. Mesure du signal de second harmonique	112
IV.4.7.2.1. Protocole expérimental	112
IV.4.7.2.2. Calibrage du banc optique	114
IV.4.7.2.3. Mesures des coefficients du second ordre du nanocomposite CdSe/PMMA	115
IV.4.7.2.4. Coefficients non linéaires d_{ij} du nanocomposite CdSe/PMMA	118
IV.4.7.2.5. Susceptibilité du second ordre et génération de Second harmonique du nanocomposite ZnSe/PMMA	118
IV.4.7.2.5.1. Génération de second harmonique du nanocomposite ZnSe/PMMA	119
IV.4.7.2.5.2. Coefficients non linéaires d_{ij} du nanocomposite ZnSe/PMMA	119
IV.5. OPTIQUE NON LINEAIRE DU TROISIEME ORDRE	121
IV.5.1. GENERALITES	121
IV.5.2. Principe de la génération d'une fréquence triple	122
IV.5.3. Susceptibilité d'ordre 3 et génération du troisième harmonique	123
IV.5.3.1. Modèle théorique de Kubodera et Kobayashi	124
IV.5.4. Mesures du signal de troisième harmonique	124
IV.5.4.1. Calibrage du banc optique	124
IV.5.5. Mesures des susceptibilités du troisième ordre	125
IV.5.5.1. Cas du nanocomposite CdSe/PMMA	125

IV.5.5.2. Cas du nanocomposite ZnSe/PMMA	126
IV.5.6. Effet dû au moment dipolaire sur l'augmentation de la réponse Non Linéaire des NCs	128
IV.5.7. Effet de surface sur l'augmentation de la réponse non linéaire des NCs	130
IV.5.8. Conclusion	131
Conclusion générale	132
Travaux scientifiques	134
Bibliographie	135

INTRODUCTION GENERALE

Pendant ces deux dernières décennies, on assiste à une recherche intensive sur les propriétés optiques des nanomatériaux semi-conducteurs. Cette recherche est surtout stimulée par les précieuses propriétés optiques de ces nanomatériaux, lesquelles ont mené à de nombreuses applications dans le domaine de la photonique.

La taille très réduite de ces matériaux 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)

Les études faites sur les matériaux nanostructurés apportent des informations importantes sur les mécanismes de la formation (synthèse et croissance) des matériaux ainsi que sur l'évolution de leurs propriétés de l'état moléculaire à l'état du cristal massif. Les nanocristaux tiennent du cristal massif leurs propriétés structurales et de la molécule leurs propriétés quantiques.

L'insertion de nanostructures dans une matrice cristalline ou amorphe confère souvent au matériau nanocomposite obtenu des propriétés optiques non-linéaires. C'est l'une des méthodes permettant d'obtenir des matériaux à forte non linéarité optique.

Les propriétés optiques des nanocristaux semi-conducteurs dépendent fortement de la taille des cristallites, donc on peut ajuster la longueur d'onde de travail en optimisant la taille des particules formées. La taille nanométrique des cristallites induit un confinement des excitations qui se traduit par l'apparition de transitions électroniques d'énergies discrètes et par un déplacement du seuil d'absorption vers les hautes énergies. D'un point de vue optique, les transitions à un ou plusieurs photons sur ces niveaux discrets engendrent une réponse non-linéaire du milieu. Ces propriétés peuvent être mises à profit dans différents composants optiques tels que des coupleurs, des commutateurs, ou des convertisseurs de fréquences. Cependant, il subsiste un certain nombre d'inconnues pour permettre la réalisation de tels composants.

De ce fait, des études fondamentales sont nécessaires afin de mieux appréhender les propriétés structurales de l'interface entre les nanoparticules et la matrice hôte dont dépendent, en partie, les propriétés optiques du matériau nanostructuré.

De même, l'influence de la dispersion en taille des particules ainsi que l'effet de la nature chimique et de la symétrie de la structure des cristallites sur les propriétés optiques non-linéaires ne sont pas encore clairement identifiés.

Un autre facteur à prendre en compte, concerne le contrôle de la morphologie et des dimensions des nanoparticules. Aussi le rôle de la nature et la forme de la matrice hôte (échantillon massif ou couche mince) est non négligeable dans la détermination des propriétés optiques des matériaux nanocomposites.

Un autre paramètre à prendre en considération est la méthode d'élaboration (fusion, implantation ionique, sol-gel) dont dépend la qualité des échantillons et par conséquent les propriétés optiques du nanocomposite.

Donc des efforts importants doivent être développés pour mieux identifier tous les paramètres intervenants dans la mise en place des propriétés optiques des matériaux composites à base de nanocristaux semi-conducteurs. Pour obtenir les propriétés optiques désirées, la conjugaison et la maîtrise de tous ces paramètres sont indispensables.

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 dispersés dans des matrices optiquement transparentes dans le domaine UV-Visible.

La première partie du travail expose la problématique du sujet à étudier et met en évidence l'actualité du travail envisagé. Elle donne un aperçu sur les propriétés optiques des nanocomposites à base de semi conducteurs et fait apparaître les raisons justifiant le choix des matériaux adoptés pour la fabrication des nanocomposites étudiés : CdSe/KBr, CdSe/KCl, CdSe/ PMMA et ZnSe/PMMA.

Dans la deuxième partie, seront développées les méthodes d'élaboration des matériaux nanocomposites (massifs et couches minces) élaborés et également seront décrites les différentes techniques utilisées pour leur caractérisation structurale et optique.

La troisième partie sera consacrée à la discussion des résultats de la caractérisation structurale par la diffraction X, la spectroscopie IR, la spectroscopie Raman, la spectroscopie de masse (AFM) et microscopie optique (MEB) des nanocomposites élaborés.

La quatrième partie présentera les résultats de la caractérisation optique par l'absorption optique UV-Visible, la photoluminescence ainsi que la mesure du second et troisième harmonique optique des nanocomposites élaborés.

Enfin le manuscrit sera terminé par une conclusion générale dans la quelle sera établi un bilan des travaux réalisés.

CHAPITRE I

I- PROPRIETES DES SEMI-CONDUCTEURS II-VI

I.1- INTRODUCTION

Des nouveaux matériaux, composants et systèmes, sont apparus à l'interface de différentes disciplines: Les nano objets. De nos jours les nanosciences couvrent tous les domaines de la physique, de la chimie et de la biologie. Les nano-objets font l'intérêt des chercheurs de tout horizon. A cette échelle, le comportement de tels systèmes ne peut être complètement et rigoureusement expliqué par les lois macroscopiques à elles seules. Les phénomènes de surface sont dominants devant ceux dus au volume et la conduite du matériau change complètement. Lorsque les dimensions des structures deviennent comparables à la longueur d'onde de Louis de Broglie de l'électron le comportement des électrons est quantique et les lois classiques ne sont plus valables. On a recours à la mécanique quantique pour évaluer et décrire les comportements tels que l'effet du confinement quantique qui génère non seulement une discrétisation des niveaux électroniques mais aussi une discrétisation des modes de vibration des réseaux cristallins. En effet le fort confinement spatial des porteurs de charges dans ces nanostructures modifie considérablement les propriétés physiques des semi-conducteurs et leur confère une densité d'état discrète. Cette caractéristique permet d'envisager la réalisation de sources laser à faible seuil et peu sensibles à la température.

De nos jours, les boîtes quantiques semi-conductrices sont étudiées dans un très grand nombre de travaux dans le but de réaliser par exemple des mémoires de très grande capacité, des circuits digitaux ultra denses, des détecteurs optoélectroniques de haute détectivité dans l'infra rouge, ainsi que des lasers à haut rendement et à faible seuil de courant [1].

Dans ce chapitre seront présentées les propriétés générales des matériaux semi-conducteurs (type II-VI) à l'état massif à savoir : leurs structures cristallines, leurs structures électroniques et leurs propriétés optiques. Et seront montrées ensuite les spécificités des nanostructures semi-conductrices: puits, fils et boîtes quantiques.

I.2- SEMI-CONDUCTEURS II-VI MASSIFS

I.2.1- Structure cristalline

Les semi-conducteurs du type II-VI sur lesquels porte cette étude sont ceux de la famille des séléniures à savoir le CdSe et le ZnSe. Ces composés ne possèdent que 2 électrons de valence de l'élément Cd ou Zn sur leur dernière orbitale s contre 4 sur les orbitales s et p de l'élément IV le sélénium Se. La liaison II-VI est une liaison covalente avec, en plus, une part ionique non négligeable qui provient de la différence d'électronégativité entre l'anion (Se) et le cation (Zn, Cd). Cette ionicité confère aux semi-conducteurs II-VI des propriétés intéressantes pour des applications optiques dues aux larges bandes interdites et aux fortes interactions coulombiennes qu'ils possèdent. Les semi conducteurs II-VI ont généralement des structures cristallines de compacité maximale soit cubique (type zinc blende), soit hexagonale (type wurtzite).

La structure cubique zinc blende, ayant le groupe ponctuel de symétrie ($\bar{4}3m$), présente 24 directions équivalentes pour une propriété physique donnée. Ainsi les semi-conducteurs ayant un tel groupe de symétrie voient les composantes de leur tenseur de susceptibilité optique réduites en un nombre restreint de composantes indépendantes.

La structure hexagonale type wurtzite confère au matériau une classe de symétrie ponctuelle ($6mm$) qui réduit considérablement le nombre des composantes indépendantes du tenseur de susceptibilité optique.

I.2.2- Structure électronique et propriétés optiques

Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont intimement liées à leur structure électronique. La structure électronique d'un semi-conducteur massif présente une décomposition des énergies accessibles aux électrons sous forme de bandes. Pour expliquer l'existence de ces bandes, il faut revenir au couplage entre deux atomes. Par exemple prenons deux atomes identiques possédant chacun quatre électrons de valence tel que l'atome de silicium. Le couplage de ces atomes, mettant en commun leurs électrons de valence, crée des orbitales de type s et p (liantes et antiliantes) (Fig. I.1). Lors de la formation d'un cristal, l'interaction pour un grand nombre d'atomes (entre ces orbitales (s , px , py , pz)) donne naissance aux bandes d'énergie (Fig. I.2). Ainsi, la bande de valence est essentiellement constituée d'orbitales p liantes et la bande de conduction d'orbitales s antiliantes.

Entre ces deux bandes apparaît une bande interdite de largeur énergétique E_g aussi appelée *gap* du semi-conducteur.

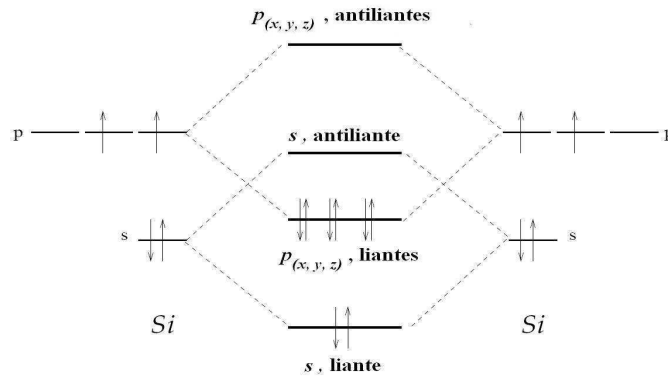


Fig.I.1 : Schéma des niveaux d'énergie de deux atomes de silicium couplés (en ne tenant compte que des niveaux *s* et *p*).

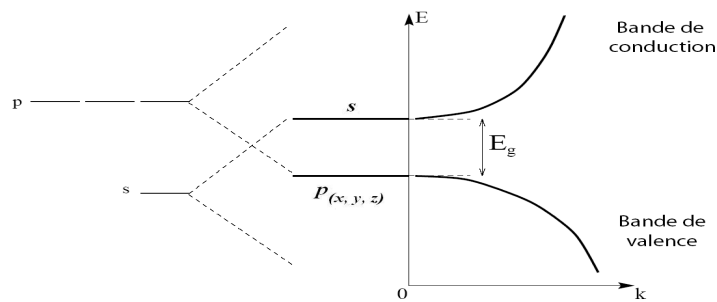


Fig.I.2 : Représentation simple de la structure de bande d'un semi-conducteur massif (en fonction du vecteur d'onde *k* et en ne tenant compte que des niveaux *s* et *p*).

L'atome de Cadmium possède deux électrons de valence sur une orbitale *s* : $[Cd] = [Kr] 4d^{10} 5s^2$ et l'atome de Sélénium possède six électrons de valence sur des orbitales *s* et *p* : $[Se] = [Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^4$. Ainsi, la bande de valence du cristal CdSe massif est essentiellement constituée de l'orbitale *p* du Sélénium qui complète les deux électrons du Cadmium et la bande de conduction provient de l'orbitales *s* du Cadmium. vidéede ses électrons [2]. Les niveaux de conduction sont dégénérés deux fois par le spin des électrons et la courbe de dispersion de cette bande peut être considérée comme parfaitement parabolique pour calculer les niveaux d'énergie électronique. En revanche, la bande de valence est dégénérée six fois en *k* différent de zéro (*k* étant le vecteur d'onde) et sa courbe de dispersion est plus complexe.

Cette dégénérescence est partiellement levée par l'importante interaction spin-orbite dans le sélénium. En effet, la description des bandes d'énergie doit tenir compte du moment orbital $l_h = 1$, auquel il faut ajouter le moment de spin $s_h = 1/2$, ce qui donne un nouveau nombre quantique : le moment angulaire J . D'après les valeurs de l_h et s_h , J peut prendre les valeurs $1/2$ ou $3/2$ auxquelles correspondent deux bandes (Fig. I.3) séparées en $k = 0$ par la constante de couplage spin-orbite SO (pour CdSe, on a $SO = 420$ meV). La bande pour $J = 3/2$ est dégénérée quatre fois en $k = 0$, et se dédouble pour k différent de zéro donnant naissance à deux bandes de courbure différente. Ces bandes se distinguent par leur projection du moment angulaire total sur l'axe cristallin : $J_z = \pm 1/2$ pour celle de plus forte courbure et $J_z = \pm 3/2$ pour celle de courbure moindre [3]. La première bande est dite bande de trous " légers " (l_h , pour light-holes) et la seconde est dite bande de trous " lourds " (h_h , pour heavy-holes).

On introduit la notion de masse effective m^* afin de tenir compte de la

courbure de bande que voit chaque porteur de charge. Dans l'approximation du potentiel parabolique, chaque bande i possède, au voisinage de $k = 0$, une énergie :

$$E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m^* \quad (I.1)$$

Où \hbar est la constante de Planck réduite et m^* est la masse effective définie par

rapport à la masse de l'électron au repos.

Les électrons dans la bande de conduction pour le CdSe ont une masse effective

définie par $m_e^* = 0,13 m_0$ et les trous légers dans la bande de valence ont une masse

effective définie par : $m_{lh}^* = 0,45 m_0$ [4].

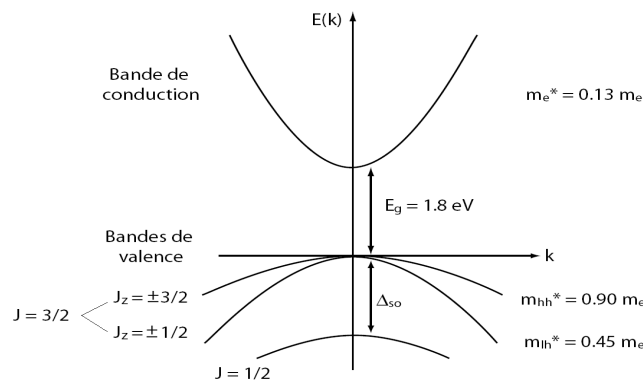


Fig. I.3 : Représentation de la structure de bande du CdSe massif (Structure de bande interdite directe).

1.3- SEMICONDUCTEURS II-VI NANOCRISTALLINS

1.3.1- Structure électronique

Il est possible de quantifier le mouvement des électrons et des trous du cristal en restreignant, suivant au moins une des directions de l'espace, leur déplacement sur une distance L , inférieure à la longueur d'onde de Broglie, définie par

$$\lambda_B = h/\sqrt{2 m^*E} \quad (I.2)$$

Où E est l'énergie du porteur de charge.

Ce confinement est réalisé par un puits de potentiel de largeur nanométrique (Fig. I.4).

1.3.2- Effet du confinement quantique

Le confinement quantique a pour effet la discrétisation des niveaux énergétiques autorisés dans la direction de confinement, ainsi que le changement de la densité d'états en fonction de l'énergie. Les différentes possibilités de confinement dans un semi-conducteur sont présentées sur la figure I.4, suivant que l'on restreint le mouvement des porteurs de charges à 0, 1, 2 ou 3 directions de l'espace.

Si le mouvement des porteurs de charges est limité dans une direction en laissant les électrons libres de se mouvoir dans les deux autres directions on parle de gaz d'électrons bidimensionnel; s'ils sont astreints à se mouvoir dans une seule direction le gaz d'électrons est unidimensionnel; s'ils sont figés ou confinés en même temps dans les trois directions il s'agit d'un gaz d'électrons de zéro dimensionnalité.

I.3.2.1- Puits quantique

L'approche la plus simple pour modéliser un puits quantique est de le considérer comme une barrière potentielle de hauteur infinie (Fig.1.4). La résolution de l'équation de Schrödinger unidimensionnelle d'une particule dans un puits carré infini permet de déterminer les niveaux d'énergie qu'un électron peut occuper le long de la direction z; c'est une suite discrète de niveaux d'énergie E_n donnée par

$$E_n^\infty = \hbar^2/2m^* [n\pi/L_z]^2 \quad (n \text{ entier}) \quad (I.3)$$

Où m^* est la masse effective de l'électron dans le puits quantique et n le nombre quantique en supposant que la masse effective est isotrope.

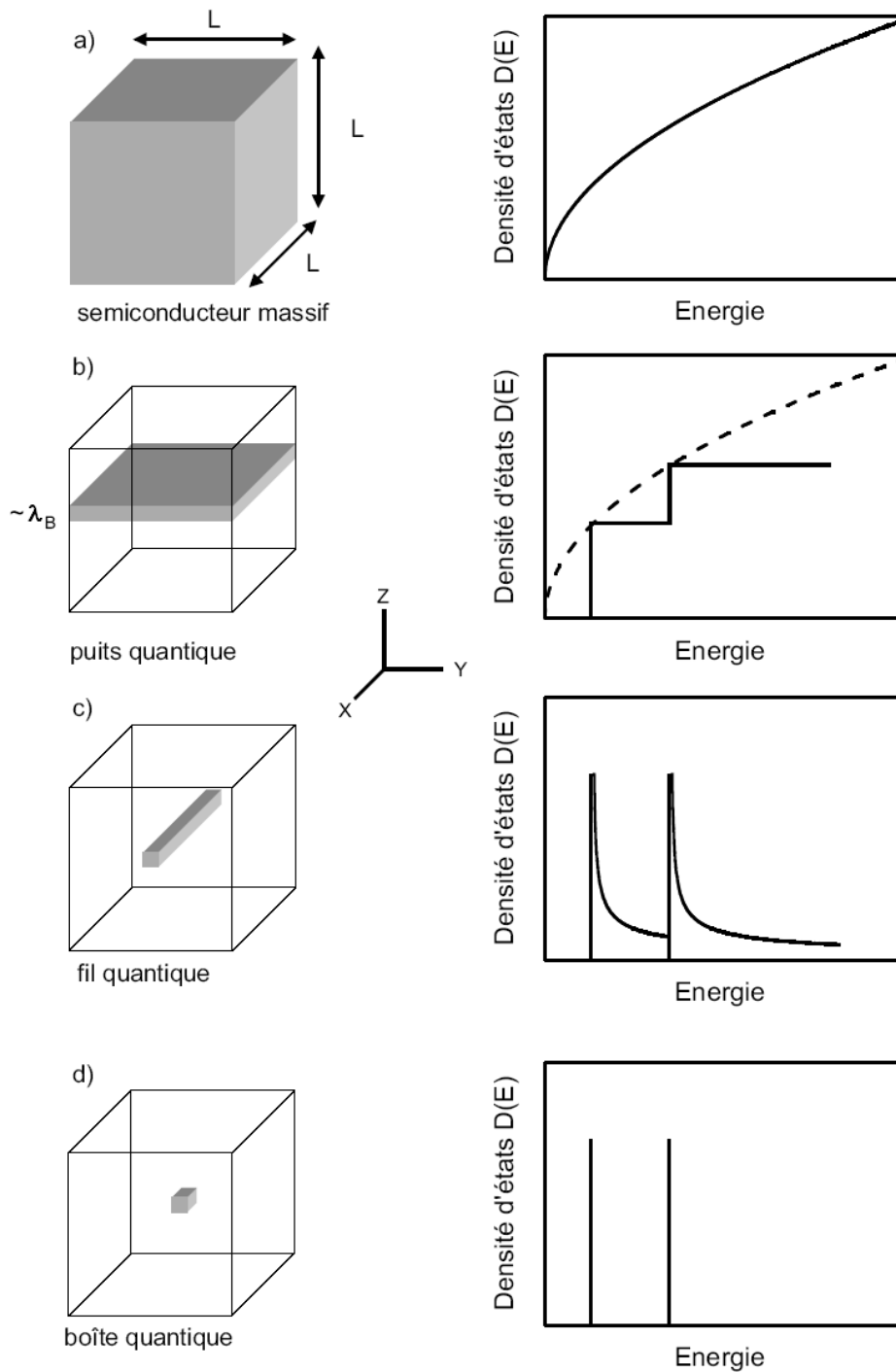


Fig.I.4: Représentation des différentes possibilités de confinement dans un semi-conducteur et de la densité d'états électroniques associée

a) Schéma d'un semi conducteur massif représenté par une boîte cubique

($L = \lambda_B$).

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.

Dans ce cas l'énergie totale de l'électron est la somme de l'énergie quantifiée et de l'énergie cinétique des électrons dans le plan (x, y)

$$E = E_n^\infty + \hbar^2/2m^* [k_x^2 + k_y^2] \quad (I.4)$$

I.3.2.2- Fil quantique

Le fil quantique peut être déduit à partir du puits quantique en ajoutant le confinement supplémentaire de la direction perpendiculaire à celle du confinement initial. Dans ce cas le mouvement des électrons est limité dans deux directions par exemple y et z mais libre dans la direction x. L'énergie totale de l'électron dans le fil quantique peut être décrite comme la somme de l'énergie quantifiée et de l'énergie cinétique due au mouvement libre de l'électron dans la direction x:

$$E_n^\infty = \hbar^2 \pi^2 / 2m^* (1/L_z]^2 + [m/L_y]^2) \quad (I.5)$$

$$E_{\text{Totale}} = E_n^\infty + \hbar^2 k_x^2 / 2m^* \quad (I.6)$$

L_i : sont les largeurs de la barrière de potentiel pour les directions correspondantes
 n_i : le nombre quantique suivant les directions correspondantes.

I.3.2.3- Boite quantique

Dans une boite quantique le mouvement des électrons est confiné dans les trois directions x, y et z. Après résolution de l'équation de Schrödinger dans les trois directions, l'énergie de confinement correspondant aux trois degrés de liberté de translation est:

$$E_n^\infty = (\hbar^2 \pi^2 / 2m^*) \times ([1/L_z]^2 + [m/L_y]^2 + [n/L_x]^2) \quad (I.7)$$

L'énergie est totalement confinée : $E = E_n^\infty$

Pour une boite cubique de côté L avec des barrières infinies on aura:

$$E_n^\infty = (\hbar^2 \pi^2 / 2m^*) \times ([l]^2 + [m]^2 + [n]^2) / L^2 \quad (I.8)$$

La conséquence principale du confinement est la discrétisation du spectre électronique (spectre d'émission discret à l'instar des transitions électroniques). La densité des états électroniques est, maintenant, seulement discrète comme dans un atome isolé (orbitales s p d) ce qui a valu aux boites quantiques l'appellation d'atomes artificiels ou « macro-atomes ».

Dans l'approximation de la masse effective, les niveaux d'énergie accessibles à un porteur de charge de masse m^* dans une boîte constituant un puits de potentiel infini dans les trois dimensions L_x , L_y et L_z , dépendent de trois nombres quantiques (l , m et n)

$$E_n^\infty = \hbar^2 \pi^2 / 2m^* \left([l/L_z]^2 + [m/L_y]^2 + [n/L_x]^2 \right) \quad (I.9)$$

$$E_{l,m,n} = (\pi^2 \hbar^2 / 2m^*) \times (l^2/L_x^2 + m^2/L_y^2 + n^2/L_z^2) \quad (I.10)$$

Pour une boîte quantique sphérique de rayon a , les niveaux d'énergie dépendent de deux nombres quantiques l et m :

$$E_{l,m} = \hbar^2 \chi_{l,m}^2 / 2m^* a^2 \quad (I.11)$$

où $\chi_{l,m}$ représentent les racines de la fonction de Bessel sphérique d'ordre m .

Lors de la création d'une paire électron-trou il faut prendre en compte, en plus des effets de confinement, l'interaction coulombienne entre les deux porteurs. C'est l'importance et l'influence de l'interaction coulombienne entre les porteurs (électron et trou) et son effet sur les propriétés optiques en fonction de la taille des nanocristaux qui définie le type de confinement. Pour définir cette influence on tient à rappeler brièvement la notion de rayon de Bohr de l'exciton.

On définit l'exciton dans un semi conducteur comme une entité formée par la paire électron-trou. L'électron se trouve dans la bande de conduction à la suite d'une excitation du matériau alors que sa place laissée vacante (de charge positive) le «trou» est dans la bande de valence. Ils sont liés entre eux par l'interaction coulombienne. Cette quasi particule ou ce pseudo atome qu'on appelle exciton est une forme imagée de l'atome d'hydrogène avec des masses effectives pour l'électron notée m_e^* et pour le trou notée m_h^* ainsi qu'un rayon définissant la distance entre l'électron et le trou noté $a_x = r_{e-h}$ et une énergie de liaison notée E_x qu'on définit par apport à ceux de l'atome d'hydrogène notés respectivement a_0 et E_0

$$E_0 = \mu e^4 / 8\epsilon_0 \hbar^2 \quad (I.12)$$

(Avec la masse réduite $\mu = m^*$ résultant du fait que la masse du proton est largement supérieur à celle de l'électron)

$$1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_p^* \approx 1/m_e^* \quad (I.13)$$

$$E_0 = m_e^* e^4 / 8\epsilon_0 \hbar^2 = 13,6 \text{ eV} \quad (I.14)$$

$$a_0 = \epsilon_0 \hbar^2 / \pi m_e^* e^2 = 0.529 \text{ \AA} \quad (I.15)$$

Par analogie avec l'atome d'hydrogène l'énergie de liaison de l'exciton E_x et son rayon a_x sont définis en faisant intervenir la constante diélectrique du semi conducteur ϵ_r et la masse réduite μ comme suit :

$$1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^* \quad (I 16)$$

$$E_x = \mu e^4 / 8(\epsilon_0 \epsilon_r)^2 \hbar^2 = (\mu / m_e^* \epsilon_r^2) E_0 \quad (I 17)$$

(Les masses effectives de l'électron et du trou sont du même ordre de grandeur pour les semi conducteurs $\mu / m_e^* \approx 0.1$ alors $E_x \approx 0.1 E_0 / \epsilon_r^2 = -1.36 / \epsilon_r^2$ eV (I 18)

Pour le CdSe la constante diélectrique $\epsilon_r \approx 10$ et l'énergie $E_x = -13.6$ meV

$$a_x = \epsilon_0 \epsilon_r \hbar^2 / \pi \mu e^2 = a_0 \epsilon_r m_e^* / \mu \approx 0.529 \times 10 \epsilon_r = 5.29 \epsilon_r \text{ \AA} \quad (I 19)$$

Le rayon de l'exciton de Bohr pour le CdSe est $a_x = 52.9 \text{ \AA}$. On trouve aussi dans la bibliographie pour le CdSe les valeurs suivantes $E_x = -16$ meV et $a_x = 55 \text{ \AA}$ [5].

L'énergie d'interaction coulombienne est une grandeur qui varie comme l'inverse d'une distance ($\propto 1/r_{e-h}$) ou ($\propto 1/a_x$) alors que l'énergie de

confinement varie comme l'inverse d'une distance au carré ($\propto 1/a^2$). L'intensité de

ces deux effets évolue donc différemment avec la taille a du matériau. On parle de

confinement fort dans le cas où l'énergie de confinement domine i.e. ($a \ll a_x$) et de

confinement faible dans le cas où l'interaction coulombienne est prépondérante i.e.

($a \gg a_x$) [6]. Entre ces deux états extrêmes, lorsque a est voisin de a_x , c'est le cas du

confinement intermédiaire et le problème doit être résolu numériquement.

I.3.2.4- Régime de confinement fort

Les nanocristaux sont considérés comme des boîtes quantiques sphériques de rayon a . En première approximation, l'électron et le trou sont donc en régime de confinement fort et peuvent être considérés comme étant indépendants l'un de l'autre. D'après la théorie de la fonction enveloppe [7], la fonction d'onde ψ d'un porteur de charge dans une boîte quantique peut s'écrire comme le produit d'une fonction u_0 ne dépendant que de la structure atomique du semi-conducteur et d'une fonction ϕ exprimant les effets du confinement (appelée fonction enveloppe). Dans le cas simple d'un porteur confiné dans un puits de potentiel infini, qui constitue une bonne approximation pour l'électron dans la bande de conduction, la résolution de l'équation de Schrödinger appliquée à ϕ donne les niveaux d'énergie de l'électron $E_{l,m,e}$ définis par la relation (1.11) avec $m^* = m_e^*$. La première valeur de χ possible est π , ce qui donne le premier niveau d'énergie $1S_e$ de l'électron [8] :

$$E_e^1 = E_{1S_e}^1 = \pi^2 \hbar^2 / 2 m_e^* a^2 \quad (I.20)$$

En ce qui concerne le trou, l'expression analytique est plus complexe à cause de la présence des trois bandes d'énergie distinctes (Fig. I.5). Un modèle de confinement à trois bandes, basé sur l'Hamiltonien de Luttinger [9] donne l'expression du premier niveau d'énergie du trou, noté $1S_{3/2}$ [8] :

$$E_h^1 = E_{1S_{3/2}}^1 = \hbar^2 \phi^2(\beta) / 2 m_{hh}^* a^2 \quad (I.21)$$

Où ϕ est une fonction qui dépend du rapport des masses effectives des trous lourds et

des trous légers $\beta = m_{lh}^* / m_{hh}^*$, $\phi(\beta)$ est la première racine de l'équation :

$$j_0(\phi) j_2(\sqrt{\beta}\phi) + j_2(\phi) j_0(\sqrt{\beta}\phi) = 0 \quad (\text{I.22})$$

j_n étant la fonction de Bessel sphérique d'ordre n . (On approximera $\phi(\beta)$ par π dans la

suite du chapitre).

Ces niveaux sont dégénérés deux fois pour $1S_e$ et quatre fois pour $1S_{3/2}$. Par ce même type de calcul, il est possible de déterminer théoriquement les niveaux d'énergie supérieurs des électrons et des trous, que l'on notera respectivement par E_{ie} et E_{jh} .

I.3.2.5- Transitions optiques dans les nanocristaux

Dans le cadre de l'approximation de la masse effective, les énergies E des transitions optiques inter-bandes (i et j) dans les nanocristaux sont données par la relation :

$$E^{i,j} = E_g + E_e^i + E_h^j, \quad (\text{I.23})$$

Où E_e^i et E_h^j sont les énergies des niveaux de l'électron et du trou. Les résultats obtenus par cette relation se sont révélés être une bonne approximation de ce qui est observé expérimentalement [11]. Sur la figure I.5 sont représentés les niveaux d'énergie $E^{i,j}$ des transitions optiques, mesurés pour un nanocristal CdSe de rayon $a = 25\text{\AA}$ [10]. La première transition autorisée est la $1S_{3/2}-1S_e$, dégénérée huit fois, que l'on appellera par la suite " transition fondamentale " ; les autres transitions sont appelées " transitions excitées ".

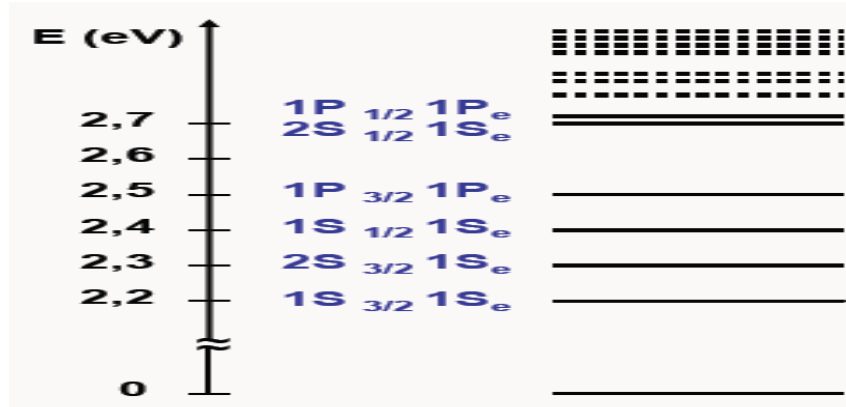


Fig. I.5: Quantification des niveaux d'énergie excitoniques dans un nanocristal De CdSe de rayon 25 Å [10].

L'énergie de la transition fondamentale définit le gap effectif des nanocristaux, ce qui donne d'après les équations (I.20) et (I.21) :

$$E_{1S_{3/2}-1S_e} = E_g^{\text{eff}} \approx E_g + E_{1S_e} + E_{1S_{3/2}} = (\pi^2 \hbar^2 / 2 a^2)(1/m_e^* + 1/m_{hh}^*) \quad (\text{I.24})$$

Cette expression met en avant le fait que le gap effectif (gap optique) des nanocristaux E_g^{eff} augmente lorsque le rayon de la particule diminue, ce qui a été vérifié expérimentalement par Norris et M. G. Bawendi [11]. La longueur d'onde à laquelle sont émis les photons dépend donc de la taille du nanocristal.

Comme nous venons de le voir, le fait que les porteurs de charge soient en confinement fort dans la particule permet de séparer le trou de l'électron et d'obtenir une bonne approximation des niveaux d'énergie E des transitions optiques. En toute rigueur, même si le confinement est le terme prépondérant, l'électron et le trou ne sont pas totalement indépendants. Il faut prendre en compte l'interaction coulombienne en tant qu'élément perturbant. C'est pourquoi, on continue de parler, dans le régime de confinement fort, de niveaux d'énergie excitoniques pour désigner les niveaux d'énergie E des transitions optiques. Dans le cadre de ce modèle, il est possible d'obtenir des expressions numériques approchées des énergies E par résolution de l'équation de Schrödinger complète [12-13]. Par exemple, l'énergie de la transition fondamentale est donnée par l'expression suivante [13] :

$$E_{1S_{3/2}-1S_e} = E_g^{\text{eff}} \approx E_g + (\pi^2 \hbar^2 / 2 a^2) + (1/m_e^* + 1/m_{hh}^*) - 1,786 e^2 / \epsilon_0 \epsilon_r \quad (\text{I.25})$$

Le troisième terme, noté E_{e-h} , décrit l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou en confinement fort. En comparant ce terme, à l'énergie de Rydberg dans le massif (cf. équations 1.17 et 1.19), c'est-à-dire :

$$E_{e-h} = -1,786e^2/\epsilon_0\epsilon_r a \quad \text{et} \quad E_X = e^2/8 \pi \epsilon_0\epsilon_r a_x \quad (I.26)$$

on remarque que la contribution de l'interaction coulombienne à l'énergie de la transition fondamentale est plus importante dans les nanocristaux que dans le semi-conducteur massif. On peut dire que l'interaction électron-trou en confinement fort est " exaltée ", ce qui a été montré expérimentalement avec une valeur de $E_{e-h} = 24\text{meV}$ pour $a = 15\text{\AA}$ [14]. La prise en compte de l'interaction coulombienne a pour effet de lever la dégénérescence du niveau excitonique fondamental.

CHAPITRE II

II. ELABORATION DES NANOCOMPOSITES : CdSe/KBr, CdSe/KCL CdSe/PMMA ET ZnSe/PMMA

II.1. INTRODUCTION

Les matériaux monocristallins sont impliqués dans divers secteurs de l'industrie. Leur utilisation est préconisée par leurs propriétés spécifiques dans l'optique et l'optoélectronique (doubleurs de fréquences et scintillateurs), dans la détection des rayonnements et dans la fabrication des lasers solides. C'est la nature chimique et le domaine d'utilisation du matériau désiré qui conditionnent souvent la technique à utiliser pour son élaboration. La technique est essentiellement liée au comportement chimique du matériau (si le matériau possède ou non de transition de phase et s'il est chimiquement stable jusqu'à sa température de fusion). Il y a toute une série de paramètres à prendre en considération avant de décider du procédé à adopter pour réussir des monocristaux de bonne qualité.

Il est généralement possible d'entreprendre la croissance cristalline directement à partir du matériau fondu ou de sa phase liquide. Les méthodes utilisées sont classées en quatre catégories selon le mécanisme d'équilibre mis en jeu entre une phase fluide (liquide ou gaz) et une phase solide, susceptible d'être le siège de réactions physiques ou chimiques et de mouvements hydrodynamiques:

1. Les méthodes de croissance à partir de la phase liquide (la solidification).
2. Les méthodes de croissance à partir d'une solution liquide.
3. La croissance cristalline en phase solide.
4. La croissance cristalline à partir de la phase vapeur.

D'après une recherche bibliographique, les cristaux obtenus par les méthodes de croissance par solidification, représentent la grande part qui est de 80% contre environ 7% pour ceux obtenus à partir de la phase vapeur, 12% pour ceux produits par précipitation d'une solution (à haute et basse température confondus, voire en milieu hydrothermal) et seulement 3% pour ceux dont la croissance est réalisée à partir de l'état solide.

II.2. CROISSANCE A PARTIR DE LA PHASE LIQUIDE

Rappelons les principales techniques de croissance cristalline utilisées actuellement pour obtenir des monocristaux massifs. Il s'agit principalement de la croissance à partir d'un bain fondu. Si une substance a un point de fusion net comme dans le cas des substances élémentaires pures et des composés présentant une fusion congruente, la cristallisation peut être réalisée en procédant à la fusion du solide polycristallin puis à un abaissement graduel de la température du liquide juste au dessous de la température d'équilibre. Ce type de processus conduit généralement à une masse polycristalline. Cependant, en prenant des précautions particulières, la croissance d'un monocristal peut être favorisée. Il y a diverses manières de procéder à l'élaboration des monocristaux massifs.

II.2.1. Méthode de Czochralski

Connue depuis 1918 et qui ne cesse de se développer aux grés des objectifs assignés par la communauté scientifique tant pour des recherches fondamentales qu'appliquées tout en conservant le principe fondamental de la cristallisation directe, la croissance cristalline par la méthode de Czochralski consiste à fabriquer des monocristaux de bonne qualité et de tailles appréciables à partir d'un bain du composé fondu et particulièrement des matériaux présentant une fusion congruente. La méthode commence par l'amorçage de la nucléation en rapprochant un germe, fixé sur le bout inférieur d'une tige, de la surface libre du bain fondu. Cette tige étant animée d'un mouvement de rotation afin d'homogénéiser la solution et d'un mouvement de translation vertical vers le haut pour permettre l'étirement et la croissance progressive du monocristal en puisant sa matière du bain fondu. Cette méthode est essentiellement prisee pour la fabrication de monocristaux à base d'oxydes et permet en effet d'obtenir des monocristaux de très bonne qualité optique (méthode très appréciée pour l'élaboration des monocristaux tel le YAG qu'on utilise dans les lasers [15]). L'usage de cette méthode doit être assuré par un équipement très performant et muni d'un appareillage de contrôle très précis des paramètres thermiques. La mise en œuvre de cette méthode est délicate et assez onéreuse à cause de deux raisons essentielles:

-Premièrement la majorité des oxydes présentent une température de fusion très élevée pouvant atteindre les 2000°C pour les matrices silicatées [16]. Ce qui nécessite un équipement de chauffe adapté et adéquat pour atteindre de telles températures. Il faut aussi disposer des accessoires qui vont avec et qui soient

compatibles avec les conditions de chauffe, entre autre un creuset dont la température de fusion doit être supérieure à celle des oxydes utilisés et qui soit en plus inerte chimiquement vis-à-vis de ces oxydes (par exemple un creuset en iridium a une température de fusion de l'ordre de 2446°C [17]).

-Deuxièmement il s'agit de faire croître un cristal dont le profil soit le plus régulier possible. Les variations de diamètre au cours de la croissance provoquent l'apparition de contraintes et de défauts au sein du cristal. Ces variations de diamètre sont liées à des variations de température à l'interface solide-liquide. Ceci est dû généralement à l'instabilité du ménisque [18] d'où la nécessité d'un contrôle rigoureux du processus de cristallisation.

Les principaux avantages de cette méthode sont:

1. Sa grande adaptabilité à la diversité des matériaux
2. Une vision directe du cristal et du liquide
3. La possibilité de contrôler et d'agir sur la croissance
4. Une absence de contact entre le creuset et le cristal
5. Un dopage aisé des cristaux
6. Une vitesse de croissance relativement élevée
7. La possibilité d'obtenir des monocristaux de grande taille

II.2.1.1. Principe de la méthode de Czochralski

Le principe de cette méthode est relativement simple et permet d'obtenir des monocristaux de bonne qualité avec des vitesses de croissance supérieures à celles pratiquées dans le cas de la méthode de Bridgman Kyropoulos. La différence est qu'il n'y a pas de migration de l'interface liquide-solide mais une extraction progressive du cristal à partir du bain.

Le procédé est illustré par la figure II.1. La poudre polycristalline du matériau est chauffée dans un creuset au dessus du point de fusion dans un four résistif ou inductif. Après homogénéisation de la masse fondue, un germe monocristallin porté par une tige animée d'un mouvement de rotation est approché du centre de la surface du bain. Après contact avec la surface, le liquide remonte par capillarité de quelques millimètres le long du germe. Il y a alors formation d'un ménisque et création d'une interface triple liquide-solide-gaz. Le germe est ensuite lentement tiré vers le haut, à des vitesses de l'ordre du millimètre par heure et parfois même jusqu'au centimètre par heure, pour former un monocristal. L'ensemble de la croissance est effectuée en

maintenant toujours le cristal en rotation, de manière à homogénéiser le bain et à contrôler la forme de l'interface solide/liquide [19].

L'amorçage de la cristallisation est réalisé après fusion partielle du germe et retrait graduel vers le haut de la tige portant le germe (tige animée d'un mouvement de rotation et d'un mouvement de translation). La formation d'un étranglement par diminution du diamètre du cristal élimine les germes parasites. Le diamètre du monocristal en croissance est ensuite augmenté par réduction de la vitesse de tirage.

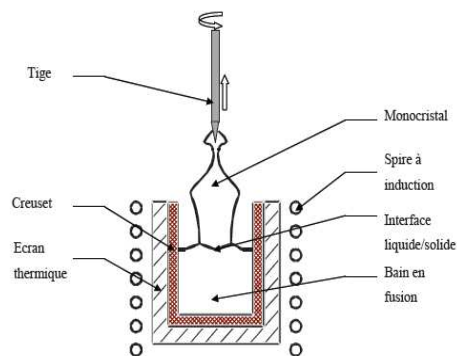


Fig. II.1 : Illustration du procédé de tirage selon le principe de Czochralski.

II.2.1.2. Paramètres de croissance

Pour des applications dans le domaine de l'optique par exemple, la qualité cristalline des matériaux doit être la plus parfaite possible. Les différentes imperfections générées lors de la croissance sont principalement les impuretés, les clivages, les précipités et les bulles de gaz. Ces défauts induisent des absorptions optiques résiduelles dues à la formation de centres colorés qui perturbent les propriétés optiques telle que l'émission optique.

Il existe toute une série de paramètres qui interviennent lors de la croissance par tirage selon le principe de la méthode de Czochralski et dont dépend la qualité du cristal élaboré:

1. *Paramètres inhérents et intrinsèques au matériau* et qui sont sa température de fusion et sa stabilité chimique.
2. *Paramètres propres au procédé* et sur lesquels l'expérimentateur peut intervenir pour façonner son cristal tel que :

-Le diamètre du creuset peut être choisi suivant la taille désirée du cristal.

-La vitesse de tirage et la vitesse de rotation : Certains matériaux nécessitent une croissance rapide pour être dénués de défauts, alors que d'autres par contre nécessitent pour être de bonne qualité une croissance lente. La vitesse de tirage est ajustée selon les matériaux à élaborer. Car la vitesse de cristallisation par ce procédé dépend étroitement de la vitesse de tirage de la tige et de la vitesse de l'abaissement du niveau du bain. La vitesse de cristallisation est donnée par la relation suivante :

$$v_c = \frac{v_r}{1 - \frac{\rho_s r^2}{\rho_l R_c^2}} \quad (\text{II-1})$$

Où v_r et v_c sont respectivement les vitesses de tirage et de cristallisation, ρ_s et ρ_l sont respectivement les densités du matériau à l'état solide et liquide, r est le rayon du cristal en cours de croissance et R_c est le rayon du creuset. L'accroissement théorique du poids pendant une période Δt dépend de cette vitesse de cristallisation, du diamètre du cristal et de la densité du matériau à l'état solide [20]. La vitesse de rotation du cristal est en rapport direct avec la morphologie du cristal et permet une intervention directe sur la symétrie de révolution du procédé. De la vitesse de rotation dépend la forme de l'interface solide-liquide (une forme convexe pour une rotation lente). Plus la vitesse augmente plus la forme géométrique de l'interface change telle une sinusoïde elle s'aplatit et devient concave pour une grande vitesse.

3. *Paramètres géométriques*: Ils sont liés à la morphologie du cristal désiré et sont :

- a. Diamètre et longueur d'affinage que l'expérimentateur impose pour affiner le cristal désiré
- b. Diamètre du corps partie centrale du cristal
- c. Demi-angle conique de la tête (partie supérieure du cristal)
- d. Demi-angle conique du pied (partie inférieure du cristal)

II.2.1.3. Avantages et inconvénients liés à la méthode de Czochralski

Cette méthode présente de nombreux avantages tels que:

1. Le contrôle visuel permet d'agir en temps réel sur les conditions de croissance (température, vitesse de tirage).

2. L'absence de contact entre le cristal et le creuset pendant la nucléation permet une meilleure qualité cristalline par rapport à d'autres méthodes telle que la technique Bridgman,

3. La direction de croissance peut être contrôlée en utilisant un germe orienté

4. La vitesse de tirage peut être très rapide (jusqu'à 1 cm/h) et la dimension des monocristaux peut être très importante (jusqu'à plusieurs mètres de longueur pour le tirage de barreau de silicium en milieu industriel).

Cependant ils existent certains inconvénients inhérents à l'appareillage utilisé et qu'il faut prendre en considération du fait que le creuset est ouvert sur l'atmosphère du four. Un composé caractérisé par une forte pression de vapeur saturante à la température de fusion du mélange peut s'évaporer durant la synthèse. Cette vaporisation engendre d'une part un dépôt sur la surface intérieure du four et sur les hublots de contrôle et, d'autre part, modifie les proportions du mélange. C'est notamment le cas des composés à hautes températures de fusion.

II.3. ELABORATION DES NANOCOMPOSITES CdSe/KBr ET CdSe/KCl

II.3.1. Introduction

Les composés halogénures alcalins sont constitués par des ions métalliques chargés positivement et des ions électronégatifs chargés négativement unis par des interactions ioniques; cette liaison n'a pas de direction privilégiée [21]. Les halogénures alcalins présentent des hautes températures de fusion ($T_f(\text{KBr}) \approx 773^\circ\text{C}$; $T_f(\text{KCl}) \approx 750^\circ\text{C}$) et donc offrent un large domaine de température dans lequel une variété de phénomènes peuvent être étudiés. Ils présentent une fusion congruente à la différence des semi-conducteurs de dopage utilisés. Le CdSe qui possède une température de fusion assez élevée $T_f(\text{CdSe}) \approx 1350^\circ\text{C}$, présente une fusion non congruente et se dissocie par élévation de la température.

On remarque (Tab. II.1) que la température de fusion des semi-conducteurs ZnSe et CdSe est supérieure à la température de fusion des matrices KBr et KCl. La température de fusion de KBr et KCl et leur grande fenêtre de transparence optique sont des paramètres qui rendent ces matériaux très intéressants pour la fabrication de composants entrant dans la réalisation de systèmes optiques. Ces matériaux constituent d'excellentes matrices d'accueil pour des semi-conducteurs de dopage. Ils possèdent une structure cubique à faces centrées et sont donc isotropes (propriété indéniable à la symétrie cubique). Ils présentent en plus l'avantage de

posséder une structure et une symétrie locale très proche de celle des semi-conducteurs II-VI (les dopants). Ces matrices cristallines (KBr et KCl) sont des binaires disponibles commercialement avec des puretés suffisantes pour permettre la croissance de monocristaux de bonne qualité optique.

Tab.II-1: Propriétés physico-chimiques des composés II-VI CdSe et ZnSe

Composé	Poids (g) moléculaire	Densité (g/cm ³)	Température de fusion
ZnSe	144,34	5,420	1400 °C
CdSe	191,36	5,81	1350 °C

II. 3.2- Partie expérimentale

Dans ce paragraphe nous allons procéder à une description détaillée de l'appareil de croissance conçu et réalisé au sein de notre laboratoire de cristallographie. La figure II.2 montre un monocristal de KBr en plein croissance. On peut constater la morphologie cylindrique régulière que présente ce monocristal.

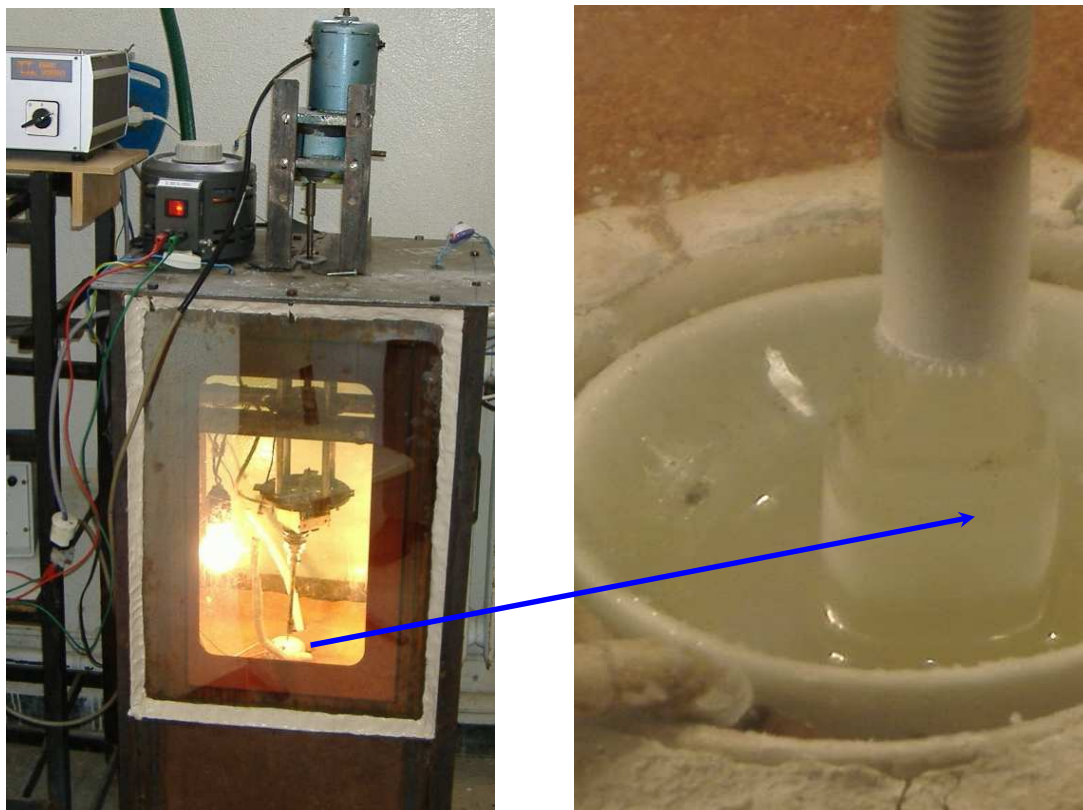


Figure. II. 2 : Croissance d'un monocristal de KBr

L'appareillage est composé des éléments suivants :

1. Enceinte de tirage

L'enceinte de tirage est constituée d'un habitacle de forme parallélépipédique en acier (contenant les principaux éléments nécessaires à la croissance). Il est muni de hublots permettant d'observer le tirage et de suivre visuellement l'évolution de la croissance (l'expérience est faite sous atmosphère libre et pression atmosphérique).

2. Dispositif de chauffage

Le chauffage est assuré par des spires entourant le four contenant en son intérieur le creuset. Ces spires sont constituées de fil résistif alimenté par un courant électrique. Le four est disposé au centre de l'habitable dans un matériau réfractaire (le sable) pour assurer l'isolation thermique. Il est chauffé par effet joule et la température est commandée et stabilisée par un variateur régulateur de température du type [REX-C100SEPIES] associé à un thermocouple (platine radium 10%). Cet ensemble permet d'obtenir un chauffage suffisamment stable et finement réglable pour permettre des opérations de tirage bien contrôlées.

3. Creuset

Il est de forme cylindrique en céramique de haute pureté, à fond plat. Il a 30 mm de diamètre et 30 mm de hauteur.

4. Dispositif de tirage

C'est une tige porte-germe en acier inoxydable. Elle est mise en rotation par un moteur muni de réducteurs permettant d'avoir une très faible vitesse de rotation du germe. Le mouvement de tirage est assuré par une vis et un moteur à vitesse variable. La vitesse de tirage peut être réglée de manière continue entre 5 et 60 mm par heure.

5. Germe

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

II 3.3. Obtention des monocristaux de KBr ou de KCl purs et dopés

Après les préparatifs d'usage (nettoyage et lavage), le creuset est rempli par la poudre de KBr (KCl) à 99% de pureté (LABOSI produits chimiques) et ensuite placé au milieu du four et centré par rapport à la tige. On chauffe jusqu'à atteindre une température de 800°C supérieure à la température de fusion du KBr et de KCl qui sont respectivement $T_f(\text{KBr}) = 773^\circ\text{C}$ et $T_f(\text{KCl}) = 750^\circ\text{C}$. Une fois assuré de la fusion totale de la charge, la température de cette phase liquide est ajustée légèrement au dessus de la température d'équilibre pour maintenir une zone de surfusion et favoriser la croissance. L'apparition dans cette zone d'un anneau circulaire brillant, communément appelé le ménisque, est un signe précurseur de l'amorçage de la cristallisation par le contact entre la surface de la zone fondue et le germe monocristallin orienté du cristal à obtenir. Le fondant s'agglomère et cristallise autour du germe qui est légèrement plus froid. Le cristal formé par gradient de température est extrait progressivement du bain.

Pour agir sur le profil du cristal en croissance entre autre son diamètre, nous pouvons le faire par deux approches complémentaires. En faisant varier soit la température du bain soit la vitesse de tirage de la tige portant le germe. Nous avons adopté la dernière approche pour beaucoup plus d'aisance et de maîtrise (selon la première approche une variation brusque de la température risque de rompre l'équilibre solide-liquide de l'interface) de la vitesse de tirage qui est dans notre cas fixée à 9.33mm par heure avec une vitesse de rotation de la tige à un tour par minute

Les mêmes étapes ont été suivies pour obtenir le nanocomposite CdSe /KBr ainsi que le nanocomposite CdSe/KCl. Pour le dopage de KBr ou de KCl, la poudre nanométrique préalablement obtenue par broyage mécanique du composé semi-conducteur CdSe est introduite dans la fusion pendant le tirage d'une manière régulière et synchronisée dans le temps. Lors de la croissance des monocristaux de KBr (KCl), les nanocristallites de CdSe dispersées dans le bain sont absorbées par le réseau de la matrice par contre les cristallites plus grosses et plus lourdes précipitent vers le fond du creuset.

II. 3.3.1. Conditions opératoires

1. Vitesse de tirage : Après de nombreux essais à l'intérieur de la gamme que nous nous sommes fixé entre 5 et 20mm par heure la vitesse de tirage retenue est de 9.33 mm par heure.

2. Vitesse de rotation, Les faibles vitesses semblent favorables; la vitesse retenue est de 1 tour par minute.

3. Conduite de l'opération : La température du bain est réglée de manière à ce que le début du cristal soit très fin pour éviter les germes parasites, puis la température est abaissée progressivement pour obtenir un grossissement assez lent du cristal et obtenir le diamètre désiré. On s'efforce ensuite de maintenir ce diamètre constant. Il est nécessaire, avec notre appareil, d'abaisser progressivement la température jusqu'à la fin de l'opération et ce pour compenser l'énergie dégagée pendant la croissance.

II.3.3.2. Description des échantillons élaborés

L'observation des cristaux élaborés permet de constater que :

1. Les cristaux obtenus ont une morphologie pseudo cylindrique avec un diamètre variant entre 8 et 12 mm pour la partie constituant le corps du cristal. Ces dimensions sont limitées par celles du creuset décrit plus haut.

2. Les cristaux produits ne présentent pas de défauts macroscopiques. Ils présentent seulement des stries (Fig. II.3) qui sont dues à la rotation du germe pendant la croissance. Les défauts internes seront étudiés par une analyse aux rayons X.

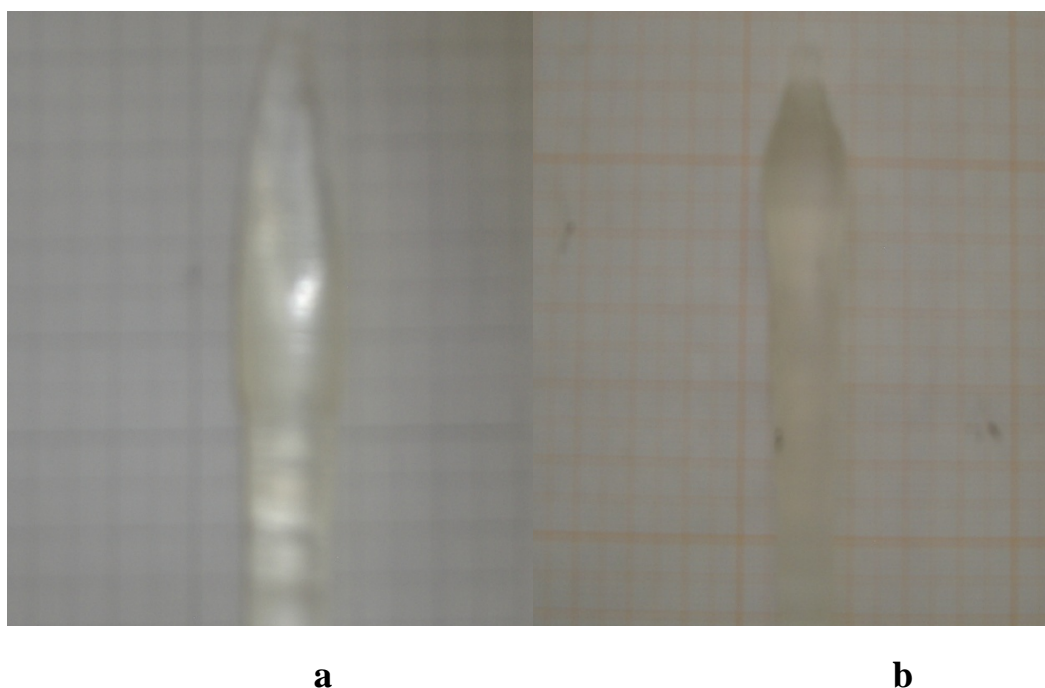


Fig. II.3.a : Monocristal KCl dopé CdSe. Fig. II.3.b : Monocristal KBr dopé CdSe.

Nous avons rencontré quelques difficultés mineures lors des premiers essais au début de l'élaboration de nos échantillons, mais par la suite tout est rentré dans l'ordre et la méthode est mieux maîtrisée. Actuellement, cette méthode nous permet d'obtenir ou de tirer d'une manière reproductible des cristaux de plus de 80 mm de long et 15 mm de diamètre. Le recuit de ces cristaux améliore grandement leur qualité cristalline. Nous avons aussi pu doper les monocristaux de KBr et de KCl par des nanocristaux du semi-conducteur CdSe. Les échantillons obtenus ont été préparés par clivages, sous forme de pastilles de 3 à 4 mm d'épaisseur, pour les besoins des caractérisations structurale et optique envisagées.

II.4- ELABORATION DES COUCHES MINCES DES NANOCOMPOSITES

HYBRIDES CdSe/PMMA ET ZnSe/PMMA

II.4.1. Introduction

Dans ce qui suit nous allons définir d'autres procédés d'élaboration de nanocomposites utilisant d'autres matrices d'accueil tels des polymères sous forme de couches minces. Il existe deux approches complémentaires pour fabriquer des nanomatériaux.

-Une voie descendante appelé "top down" (du haut vers le bas) où on part du massif pour arriver à la taille nanométrique. C'est une technique basée sur la division de la matière de plus en plus petite (encore et toujours plus petite). C'est la miniaturisation de la matière pour atteindre la taille d'une centaine de nanomètre et même moins jusqu'à quelques atomes. Le processus utilisé est la mécano-synthèse (Fig. II.4).

-La deuxième approche est une technique qui provient des laboratoires de recherche et des nanosciences. Elle va dans le sens inverse ascendant; elle est appelée "bottom-up" (du bas vers le haut). C'est une technique d'assemblage et de construction à partir de briques élémentaires de la matière (les atomes et les molécules) pour fabriquer des nanostructures de quelques molécules aux dimensions nanométriques allant jusqu'à la centaine de nanomètres (Fig. II.4). L'assemblage des atomes, des molécules ou des agrégats s'effectue de façon précise et contrôlée 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 (couches minces; agrégats nanométriques, matrices dopées, solutions dopées...). Cet engouement a permis l'apparition d'un nombre assez impressionnant de techniques d'élaboration.

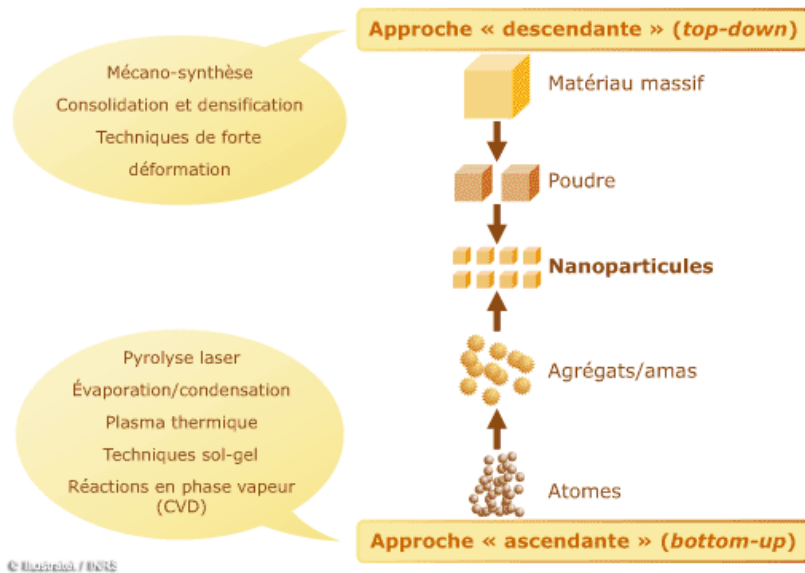


Fig. II.4: Illustration représentant les approches pour atteindre des nanostructures [22]

Nous citons brièvement quelques uns de ces processus les plus couramment utilisés dans la fabrication des nanomatériaux. Ils sont classés en trois grandes catégories : les deux premières voies sont dédiées à l'approche ascendante (bottom-up) et la troisième voie est basée sur l'approche descendante (top down).

II.4.2. Procédés par voie physique

L'élaboration des nanoparticules peut être réalisée à partir d'une phase vapeur obtenue à partir d'un matériau source par chauffage (fusion en creuset ou sans creuset) ou par bombardement (faisceau d'électrons, pyrolyse, laser). Dans la plupart des cas, la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par collisions avec un gaz neutre et le matériau est collecté sur une paroi froide. Une autre voie d'obtention de nano poudres consiste à utiliser l'action de micro-ondes sur des poudres de taille millimétrique. Des couches minces d'épaisseur nanométrique peuvent également être réalisées par la voie PVD (Physical Vapor Deposition) ou par croissance épitaxiale.

II.4.3. Procédés par voie chimique

Par voie chimique, plusieurs techniques de fabrication sont couramment utilisées dans l'industrie. Dans les réactions en phase vapeur, les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition) dans lequel les molécules des précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée. Les réactions en milieu liquide donnent lieu à des synthèses et sont le plus souvent effectuées à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants. La précipitation des nanoparticules est obtenue par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique, soit par co-précipitation chimique, soit par hydrolyse. Enfin, les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à base de précurseurs d'alkoxydes par le biais de réactions de polymérisation.

II.4.3.1. Les dépôts par voie sol-gel

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres [23]. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (SOL) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces "sols" vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état GEL. Ces "gels" dits humides sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants pour donner un aérogel ou par simple évaporation sous pression atmosphérique pour donner un xérogel. Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes :

Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation. L'épaisseur des dépôts obtenus peut être très variable et va de quelques nanomètres à plusieurs micromètres. Pour augmenter l'épaisseur, il suffit de répéter plusieurs fois l'opération. Par rapport aux techniques conventionnelles la technique sol-gel est une alternative basse température de préparation d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Elle présente aussi l'avantage de produire des matériaux très purs et stœchiométriques [24] qui lui confère une grande attractivité dans les domaines technologiques comme l'optique [25-26] l'électronique [27] et les biomatériaux [28].

Toutefois, cette méthode comporte quelques inconvénients, notamment

- la difficulté de contrôler la réactivité des espèces en solution qui peut donner lieu à des problèmes d'évolution des caractéristiques physico-chimiques de la solution.
- les dépôts obtenus sont souvent poreux [29].

II. 4.4. Procédés par voie mécanique

La technique dite « mécano synthèse » consiste généralement à broyer des poudres micrométriques (1 à 30 μm). Elle permet l'obtention de nano-précipités ou nano-objets dispersés de façon homogène. Les techniques de densification consistent à convertir un matériau pulvérulent en une pièce massive et comporte 2 étapes : une opération de compactage mécanique et une opération de frittage. La compression isostatique à chaud permet de réaliser ainsi ces 2 opérations en une seule étape. Des techniques de forte déformation (torsion, extrusion...) sont également développées pour l'obtention de nanocristaux et de nanostructures.

II.5. OBTENTION DES NANOCOMPOSITES CdSe/PMMA ET ZnSe/PMMA

II.5.1. Les matériaux nanocomposites

Ces matériaux peuvent être regroupés en trois familles de produits :

- *Matériaux nano chargés,
- *Matériaux nanostructures en surface
- *Matériaux nanostructures en volume.

Les premiers sont sans doute les mieux connus, car avant même la révolution "nano", ils étaient exploités dans des applications grand public. Ainsi, la vitrocéramique des cuisines contemporaines est un verre chargé de nanocristaux qui le rendent résistant aux chocs thermiques ; les crèmes solaires arrêtent les rayonnements UV grâce à des nanoparticules de dioxyde de titane. De la même façon, les fumées de silice employées pour améliorer la fluidité des bétons ; l'alumine Ultra fine utilisée pour le polissage des wafers de la microélectronique et le noir de carbone incorporé dans les encres d'imprimante et les pneumatiques sont autant de nano objets industrialisés. Plus globalement, les nano charges sont introduites dans une matrice pour apporter une nouvelle fonctionnalité ou modifier des propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques. Cette catégorie de nanomatériaux inclut

également des nano charges naturelles telle que l'argile, la cellulose, le mica ou encore le calcaire.

Pour les matériaux nanostructurés en surface, la réalisation d'un revêtement à partir de nano couches élémentaires permet de doter la surface de propriétés particulières (résistance à l'érosion, à l'oxydation, à l'abrasion...) ou de lui conférer de nouvelles fonctionnalités en termes d'aspect, de dureté, d'adhérence, de résistance à la corrosion, de propriétés optiques et/ou électroniques. Les procédés de fabrication s'appuient sur des principes de dépôts physique ou chimique.

Enfin, les matériaux nanostructurés en volume sont des matériaux qui, par leur structure intrinsèque nanométrique (Porosité, microstructure...), bénéficient de propriétés physiques particulières et parfois d'une grande surface d'échange. Le raffinement de la microstructure (jusqu'à l'obtention d'une nanostructure) peut être obtenu par forte déformation du matériau. Les matériaux de type biomimétiques et les matériaux obtenus par auto-assemblage moléculaire font également partie de cette catégorie.

II.5.2. Caractéristiques physico-chimiques du PMMA

Le polymère, polyméthacrylate de méthyle, PMMA est un matériau servant à la fabrication de matrices dans lesquelles sont dispersés des nanocristaux semi-conducteurs pour des investigations en optique linéaire et non linéaire. Il ne doit pas réagir chimiquement avec les nanocristallites incorporées, ne doit pas leur faire de l'ombre, ne doit pas éclipser leurs propriétés optiques et il doit pouvoir transmettre un maximum de lumière. Il doit avoir des propriétés mécaniques et thermiques satisfaisantes et doit bien s'adapter à la géométrie et au type de méthode utilisée pour la préparation des échantillons en couches minces. Le PMMA réunit ces propriétés et de ce fait, il est utilisé comme matériau de base. C'est un matériau thermoplastique amorphe. La transmission de la lumière est supérieure à 92 % avec une température d'utilisation de 0° à 100°C et sa température de fusion est de 114°C. Toutes ces caractéristiques font du PMMA un polymère idéal pour servir de matrice hôte pour les nanocristaux des semi-conducteurs CdSe et ZnSe.

II.5.3. Etapes expérimentales de dépôt des couches minces des nanocomposites CdSe/PMMA et ZnSe/PMMA

Pour la préparation des nanocomposites CdSe/PMMA et ZnSe/PMMA nous avons utilisé la méthode de la solution colloïdale dérivée du procédé sol-gel. Des

granulés du polymère PMMA sont dissouts dans une solution de tétrahydrofurane (ou 1,4-époxy butane, ou encore oxyde de tétra méthylène) appelé plus communément le THF, avec une concentration de 0.2g/ml. Cette solution est agitée à une température de 50°C pendant 2 heures de temps. Indépendamment nous avons préparé une autre solution contenant 0.153g de CdSe polycristallin lequel a été préalablement broyé mécaniquement (mecanosynthese) pour en faire des cristallites de dimensions très réduites (nanométriques). Ensuite ces nanocristallites sont dispersées dans 5 ml du même solvant le THF. Les deux solutions sont mélangées pour former une solution unique stable hybride composée d'un matériau inorganique (nanocristallites de CdSe) dispersé dans une matrice polymère organique le PMMA. Cette solution finale servira pour le dépôt des couches minces des nanocomposites CdSe/PMMA sur des substrats de verre. Pour les cristallites CdSe dispersées dans la solution, les plus grandes en masse et en taille vont précipiter au fond du récipient et les plus petites et plus légères restent en suspension dans la solution colloïdale. Nous prélevons alors la solution avec les nanocristallites restées en suspension pour le dépôt de nos couches minces.

Avant tout dépôt les lames de verre servant de substrat doivent subir un nettoyage d'usage à l'ultra son comprenant un dégraissage en utilisant des solvants (acétone) et un rinçage à l'eau déminéralisée suivi d'un étuvage.

Les couches minces des nanocomposites CdSe/PMMA sont déposées au moyen d'une technique de dépôt parfaitement maîtrisée au sein de l'équipe photonique du laboratoire POMA de l'université d'Angers (France). L'opération de dépôt est effectuée en utilisant une tournette couramment appelée spin-coater (Fig. II.5). La solution est versée sur la surface horizontale d'un substrat plan mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt. En ajustant divers paramètres par rapport à la viscosité du mélange, l'homogénéité et l'épaisseur du film à déposer, la vitesse de rotation du spin-coater (la tournette) peut choisie entre 300 et 2000 tours par minute. La structure des films déposés peut être mono ou multicouches avec des épaisseurs pouvant aller de quelques nanomètres à plusieurs centaines de micromètres. Pour augmenter l'épaisseur, il suffit de répéter plusieurs fois l'opération de spin-coating, ce qui représente un avantage non négligeable de cette technique. Les couches minces ainsi réalisées selon des conditions appropriées subissent un étuvage de quelques minutes à une température de 80° C pour faire évacuer le solvant résiduel. Les propriétés

physiques (optiques, magnétiques et électriques) de ces films dépendent de leur microstructure qui est étroitement liée aux paramètres de dépôt [30].

La même procédure est suivie pour le dépôt des couches minces du nanocomposite ZnSe/PMMA.

II.6. Conclusion

Le développement récent des techniques de dépôt de couches minces a entraîné un regain d'intérêt pour ces matériaux. En effet, l'utilisation de films permet de s'affranchir de nombreux problèmes liés à l'élaboration du matériau massif. De plus la synthèse chimique et le dépôt par voie sol-gel et solution colloïdale se font à température ambiante et atmosphère libre. Aussi la reproductibilité, la flexibilité des échantillons obtenus du point de vue géométrique et épaisseur permet de moduler les propriétés physiques. Tous ces paramètres influent et permettent de réduire les coûts de fabrication des films minces.

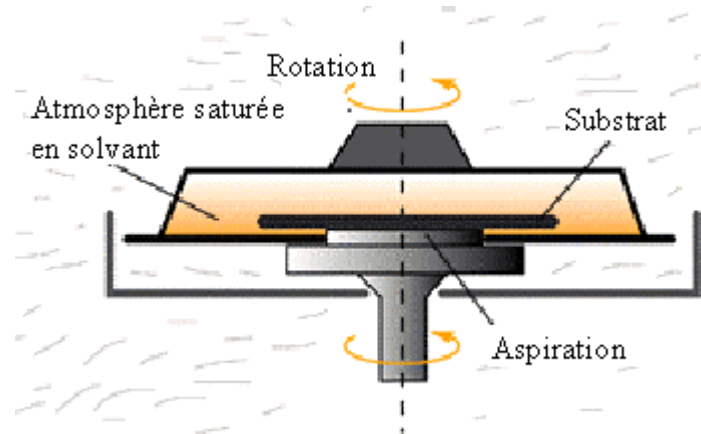


Fig. II.5: Dispositif expérimental de dépôt de couches minces par spin coating.

CHAPITRE III

III. CARACTERISATION STRUCTURALE DES NANOCOMPOSITES

CdSe/KBr, ZnSe/KCl, CdSe/PMMA ET ZnSe/PMMA

III.1. Introduction

Cette partie est consacrée à la caractérisation structurale, par différentes techniques complémentaires, des échantillons nanocomposites élaborés: Les matrices cristallines massives KBr et KCl dopées par des nanocristaux du semi-conducteur CdSe et la matrice polymère PMMA en couche mince dopée par les nanocristaux des semi-conducteurs CdSe et ZnSe.

Une première analyse des composés obtenus est effectuée à l'aide de la diffraction des rayons X. Puis elle est suivie par une étude faite par des techniques couramment utilisées dans le domaine des nanosciences: La microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie à balayage (MEB). De plus les matériaux élaborés ont fait l'objet d'une investigation par les techniques de spectroscopie vibrationnelle : Diffusion Raman et absorption infra rouge.

III.2. Analyse par diffraction des rayons X

III.2.1. Introduction

La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases cristallines présentes dans les matériaux analysés et offre la possibilité d'établir leur composition chimique. Aussi elle permet d'évaluer leur degré de cristallinité et de mettre en évidence la morphologie des cristallites qui les constituent. Egalement elle donne la possibilité d'estimer les dimensions de ces cristallites. La diffraction des rayons X présente l'avantage d'être une méthode d'analyse non destructive et s'accommode avec des petits échantillons sous diverses formes (monocristalline, polycristalline, couches minces).

III.2.2. Principe de la diffraction des rayons X

Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle pénètre dans un cristal (empilement périodique d'atomes) préparé sous forme monocristalline, polycristalline en poudre ou en couches minces, il en résulte de cette interaction rayons X- cristal des faisceaux diffractés (Fig.III.1) dans une direction donnée par chacune des familles de plans réticulaires à chaque fois que la condition de diffraction est satisfaite. Elle est exprimée par la loi de Bragg : $n.\lambda = 2d.\sin(\theta)$ où n est l'ordre de la diffraction, λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X, d la distance entre deux plans réticulaires et θ l'angle d'incidence des rayons X. Les faisceaux diffractés donnent un diffractogramme qui constitue une empreinte caractéristique de la structure des substances cristallines analysées. Le dépouillement des diffractogrammes fournit une véritable carte d'identité des espèces analysées. L'identification des phases cristallisées est effectuée par comparaison avec un fichier de référence J.C.P.D.S (Joint Committee Powder Diffraction Standard) réactualisé annuellement et comportant actuellement les données de plus de 69500 composés. Les diffractogrammes (spectres) obtenus à partir de nos échantillons sont réalisés en utilisant un diffractomètre du type BRUKER D8 Advanced et un faisceau de rayons X de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha(Cu)}=1.54\text{\AA}$.

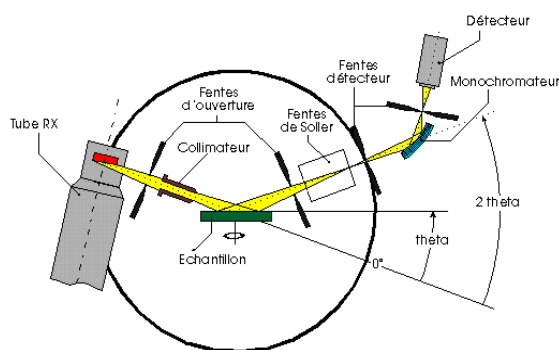


Fig.III.1 : Schéma d'un diffractomètre de rayons X

III.2.3. Structure cristalline des matériaux étudiés

III.2.3.1. Structure cristalline de KBr (KCl)

Les cristaux ioniques parfaits cristallisent en général dans diverses structures simples. La structure du chlorure de sodium NaCl (Fig.III.2) où on peut remplacer Na^+ par K^+ et Cl^- par Br^- est caractéristique de tous les halogénures alcalins sauf les modifications à basse température du chlorure, du bromure et de l'iodure de césium qui ont une structure cubique simple [31]. Le groupe d'espace de la structure NaCl est

Fm3m avec le paramètre de maille $a = 0,66005$ nm pour KBr et $a = 0,62917$ nm pour KCl.

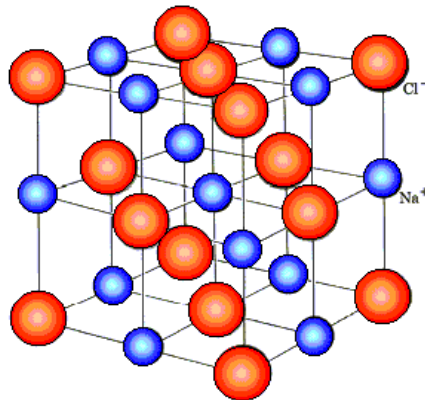


Fig.III.2: Structure cristalline des halogénures alcalins KBr et KCl.

III.2.3.2. Structure cristalline des semi-conducteurs (II-VI) CdSe et ZnSe

Les semi-conducteurs II-VI (massifs ou nanocristaux) cristallisent dans deux structures différentes : Structure cubique de type sphalérite et structure hexagonale de type wurtzite. Elles sont toutes les deux stables à température ambiante [32].

Dans ces composés on peut assister, sous certaines conditions, à des transitions d'une structure à l'autre ou bien à la coexistence des deux structures [33].

III.2.3.2.1 Structure wurtzite

La maille élémentaire comprend deux molécules du composé II-VI. Les atomes du type II occupent les positions cristallographiques : $(0, 0, 0)$; $(1/3, 1/3, 1/2)$ et les atomes du type VI occupent les positions $(0, 0, u)$ et $(1/3, 2/3, 1/2+u)$, avec $u = 3/8$. Cette structure possède la symétrie du groupe d'espace hexagonal $P6_3mc$. Un atome du type II est entouré de quatre atomes du type VI disposés aux sommets d'un tétraèdre (Fig.III.3).

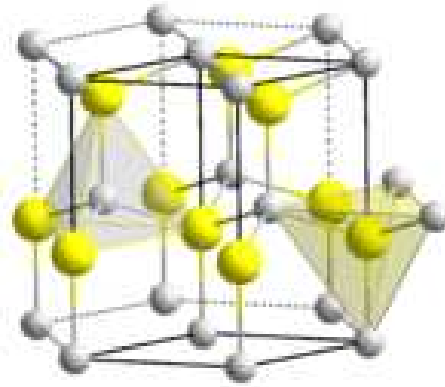


Fig.III.3: Structure wurtzite des semi-conducteurs II-VI.

Cette structure est celle du composé ZnS dans sa configuration hexagonale. Dans les deux types de structures la coordination des atomes est tétraédrique. Les polyèdres sont reliés entre eux par des sommets communs et constituent une carcasse assez compacte.

III.2.3.2.2. Structure sphalérite

La maille élémentaire comporte quatre molécules du composé II-VI, réparties selon la symétrie cubique du groupe d'espace F-43m (Fig.III.4).

Les atomes occupent les sites cristallographiques suivants :

Les atomes du type II en : $(0,0,0)$; $(0,1/2,1/2)$; $(1/2,0,1/2)$; $(1/2,1/2,0)$.

Et les atomes du type VI en : $(1/4,1/4,1/4)$, $(1/4,3/4,1/4)$, $(3/4,1/4,1/4)$, $(1/4,3/4,3/4)$.

Chaque atome est entouré de quatre atomes de l'autre espèce, placés aux sommets d'un tétraèdre. Cette structure est aussi dite du type zinc blende en référence à la cristallisation du composé ZnS dans cette configuration cubique.

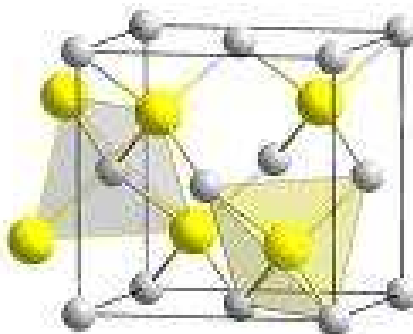


Fig.III.4 : Structure sphalérite des semi-conducteurs II-VI.

Il existe une corrélation étroite entre les structures de la phase wurtzite (hexagonale) de la deuxième phase la sphalérite (cubique) qui permet d'établir une relation précise entre les paramètres des mailles élémentaires du réseau hexagonal et du réseau cubique du même composé II-VI.

$$a \text{ (hexagonale)} = a/2^{1/2} \text{ (cubique)} \text{ et } c \text{ (hexagonale)} = 2a/3^{1/2} \text{ (cubique)} [4].$$

III.2.4. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille de KBr pure

La figure III.5 montre un spectre de diffraction X obtenu à partir d'une pastille monocristalline de KBr pure dont les faces sont parallèles au plan cristallographique (100) de KBr. Ce spectre présente trois pics à : $2\theta=27,12^\circ$, $2\theta=55,86^\circ$ et à $2\theta=88,96^\circ$ qui correspondent respectivement aux plans (200), (400) et (600) du KBr cubique. Ces pics sont des harmoniques et confirment le caractère monocristallin de la pastille de KBr.

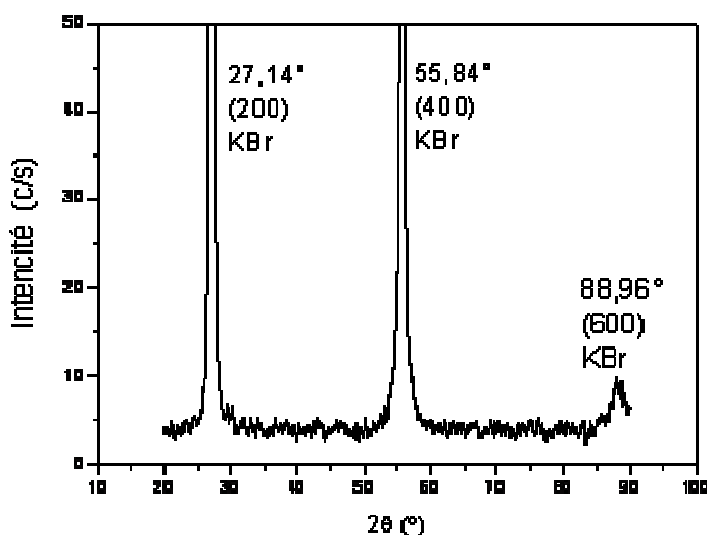


Fig.III.5 : Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KBr pure.

III.2.5. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille de KCl pure

La figure III.6 montre un spectre de diffraction X obtenu à partir d'une pastille monocristalline de KCl pure dont les faces sont parallèles au plan (100). Ce spectre présente trois pics à: $2\theta=28,46^\circ$, $2\theta=58,78^\circ$ et à $2\theta=95^\circ$ qui correspondent respectivement aux plans (200), (400) et (600) du KCl cubique. Ces pics sont des harmoniques et confirment le caractère monocristallin de la pastille de KCl.

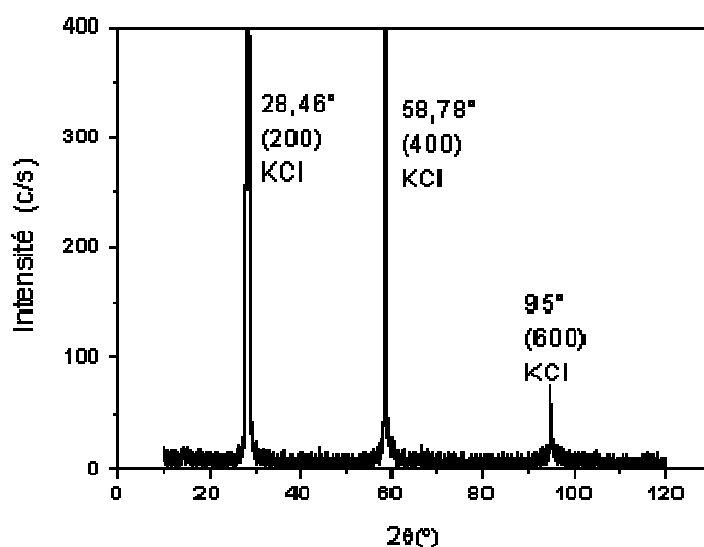


Fig.III.6 : Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KCl pure.

III.2.6. Spectre de diffraction des rayons X de la poudre de CdSe de dopage

Le spectre de diffraction des rayons X de la poudre des cristallites de CdSe utilisée pour le dopage des matrices cristallines KBr et KCl et la matrice polymère PMMA (Fig.III.7) présente des pics intenses situés à $2\theta=24,04^\circ$, $2\theta=25,54^\circ$, $2\theta=27,31^\circ$, $2\theta=42,02^\circ$, $2\theta=45,82^\circ$ et $2\theta=49,97^\circ$. Par comparaison avec les données de la fiche J.C.P.D.S de CdSe de structure hexagonale (Tab.III.1), ces pics correspondent respectivement aux plans: (100), (002), (101), (110), (103), (112). L'intensité et les angles de diffraction permettent de déduire que les cristallites de la poudre du semi-conducteur CdSe utilisées pour le dopage possèdent une maille hexagonale avec la symétrie du groupe d'espace $P6_3mc$.

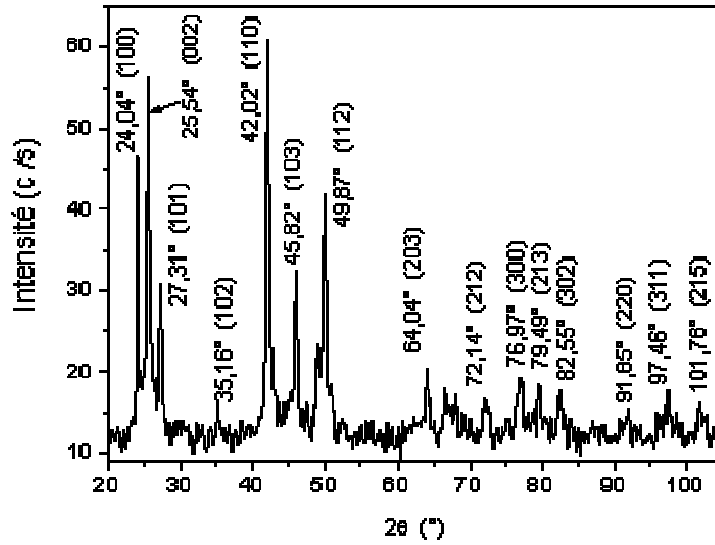


Fig.III.7 : Spectre de diffraction des rayons X de la poudre des cristallites de CdSe.

08-0459		Wavelength= 1.54056									
CdSe		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Cadmium Selenide											
		23.901	100	1	0	0	102.081	6	3	1	2
		25.354	70	0	0	2	109.265	6	3	1	3
		27.080	75	1	0	1	111.713	<1	4	0	0
Cadmoselite, syn											
		35.107	35	1	0	2	113.211	<1	4	0	1
		41.968	85	1	1	0	117.880	2	2	1	6
Rad.: CuKα1λ: 1.54056 Filter: Ni Beta d-sp:		45.788	70	1	0	3	121.697	<1	2	0	7
Cut off: Int.: Diffract. I/Corr.:		48.845	12	2	0	0	123.096	<1	0	0	8
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 7, 12 (1957)		49.669	50	1	1	2	125.923	4	4	0	3
		50.673	12	2	0	1	128.780	2	3	2	0
		55.842	8	2	0	2	129.744	2	3	0	6
		63.881	20	2	0	3	135.787	6	3	1	5
Sys.: Hexagonal S.G.P6 ₃ mc (186)		66.386	8	2	1	0					
a: 4.299	b:	c: 7.010	A:	C: 1.6306		67.859	8	2	1	1	
α:	β:	γ:	Z: 2	mp:		71.904	14	1	0	5	
Ref: Ibid.		72.292	6	2	1	2	76.726	10	3	0	0
		76.726	10	3	0	0	78.166	<1	3	0	1
		79.430	18	2	1	3	82.350	8	3	0	2
Dx: 5.665 Dm: SS/FOM ₃₀ = 3ε(0.021, 40)		86.895	8	2	0	5	87.451	2	1	0	6
Color: Black		91.561	6	2	2	0	96.471	4	3	1	0
Pattern taken at 25 C. Sample from the Mallinckrodt Chemical Works, New York, USA. Pattern was annealed at 200 C in argon atmosphere. Spectrographic analysis showed <0.01% Ca, Cu, Fe, Mn; <0.001% Al, Mg, Ni, Pb, Si, Sn. S Zn type. Wurtzite group, wurtzite subgroup. PSC: hP4. Mwt: 191.37. Volume[CD]: 112.20.		97.186	6	2	2	2	97.224	4	1	1	6
		97.836	2	3	1	1	99.836	2	3	1	1
		101.711	10	2	1	5					

Tab.III.1 : Fichier J.C.P.D.S de CdSe structure de type wurtzite.

III.2.7. Spectre de diffraction des rayons X de la poudre de ZnSe de dopage

La figure III.8 présente le spectre de diffraction des rayons X des cristallites de ZnSe utilisées pour être incluses dans la matrice polymère PMMA. En comparant les positions et les intensités des pics observés avec les données de la fiche JCPDS (Tab.III.2) on a pu conclure que les cristallites du semi-conducteur ZnSe utilisées possèdent une structure cubique à faces centrées (type sphalérite) avec un groupe d'espace F-43m.

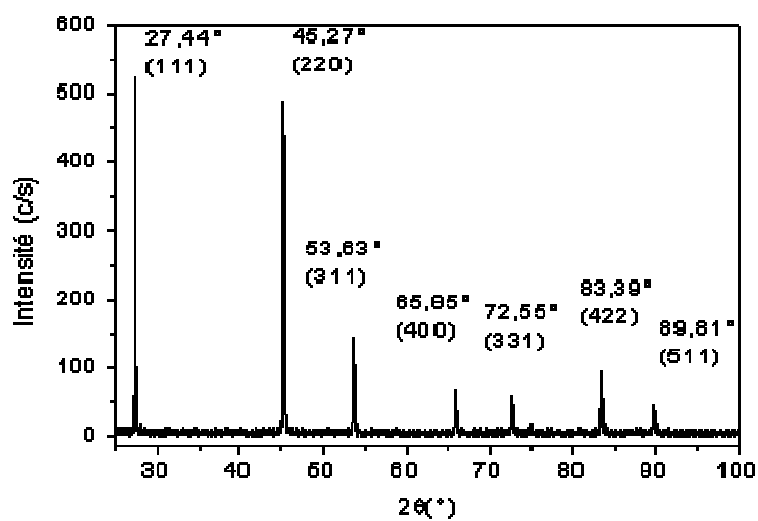


Fig.III.8 : Spectre de diffraction des rayons X de la poudre des cristallites de ZnSe.

37-1463		Wavelength= 1.5418			
ZnSe	2 θ	Int	h	k	l
Zinc Selenide	27.225	100	1	1	1
	31.533	<1	2	0	0
	45.196	65	2	2	0
Stilleite, syn	53.569	37	3	1	1
	56.155	<1	2	2	2
Rad.: CuK α 1 λ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	65.860	8	4	0	0
Cut off: 17.7 In: Diffract. I/cor.:	72.634	12	3	3	1
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 345 (1986)	74.834	<1	4	2	0
	83.466	13	4	2	2
	89.827	7	5	1	1
	100.466	4	4	4	0
Sys.: Cubic S.G.: F $\bar{4}3m$ (216)	107.005	7	5	3	1
a: 5.66882(8) b: c: A: C:	109.241	<1	6	0	0
α : β : γ : Z: 4 mp:	118.505	5	6	2	0
Ref: Ibid.	126.008	2	5	3	3
	128.668	<1	6	2	2
	140.582	<1	4	4	4
	152.060	3	5	5	1
Dx: 5.263 Dm: SS/FOM: F $_{18}$ = 171(.0058, 18)					
Color: Yellow					
Peak height intensity. The mean temperature of data collection was 25.2 C. The sample was obtained from Aesar, a branch of Johnson Matthey, Inc., Seabrook, NH, USA. It was labelled as 99.9% pure. CAS #: 1315-09-9. References to other early patterns will be found in Swanson et al., (3). $\sigma(I_{obs}) = \pm 0.02$. A metastable hexagonal polymorphic form was found by Pashinkin et al. (2). The structure was determined by Zachariasen (1). Sphalerite group, sphalerite subgroup. Tungsten used as an internal stand. PSC: cF8. To replace 5-522, Swanson et al. (3). Mwt: 144.34. Volume[CD]: 182.17					

Tab.III.2 : Fiche J.C.P.D.S de ZnSe structure de type sphalérite.

III.2.8. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille de KBr dopée CdSe

Le spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KBr clivée suivant le plan (100) et dopée par des cristallites de CdSe est donné par la figure III.9. Sur ce spectre on remarque la présence d'un pic très intense situé à $2\theta=26,75^\circ$ spécifique à la famille des plans (200) du KBr et trois autres pics relativement faibles à $2\theta=23,42^\circ$, $2\theta=25,52^\circ$ et $2\theta=27,46^\circ$ spécifiques respectivement aux familles des plans (100), (002) et (101) du CdSe (type wurtzite). Ce résultat met en évidence l'incorporation des cristallites de CdSe dans la matrice cristalline de KBr et de plus cette dernière conserve son état monocristallin.

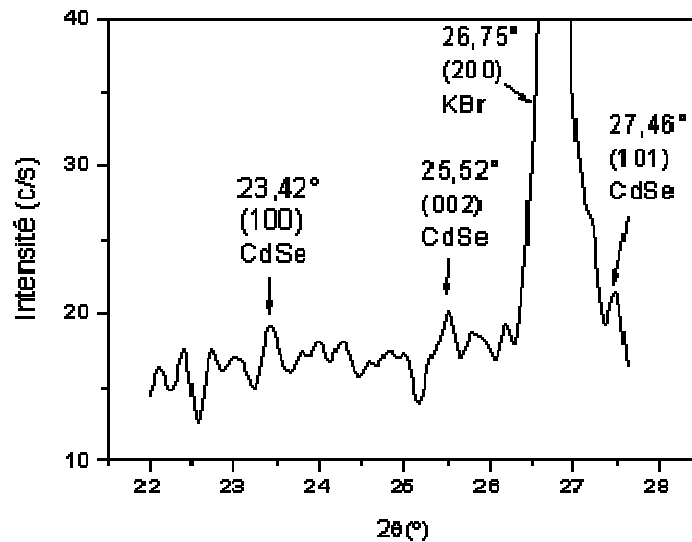


Fig.III.9: Spectre de diffraction X d'une pastille de KBr dopée CdSe.

III.2.9. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille de KCl dopée CdSe

La figure III.10 présente le spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KCl dopée par les cristallites du semi-conducteur CdSe. Sur ce spectre on remarque la présence des pics situés à $2\theta=28,7^\circ$ et $2\theta=59^\circ$ qui sont relatifs aux réflexions (200) et son harmonique (400) de KCl cubique. On remarque aussi la présence de pics additifs à $2\theta=23,3^\circ$, $2\theta=25,34^\circ$, $2\theta=27,17^\circ$ et $2\theta=40,80^\circ$ de faibles intensités, ces derniers sont attribués aux réflexions (100), (002), (101) et (110) des cristallites du semi-conducteur de dopage CdSe de structure hexagonale. Comme pour la matrice KBr, ce résultat montre l'incorporation des cristallites de CdSe dans la matrice de KCl laquelle a conservé son état monocristallin.

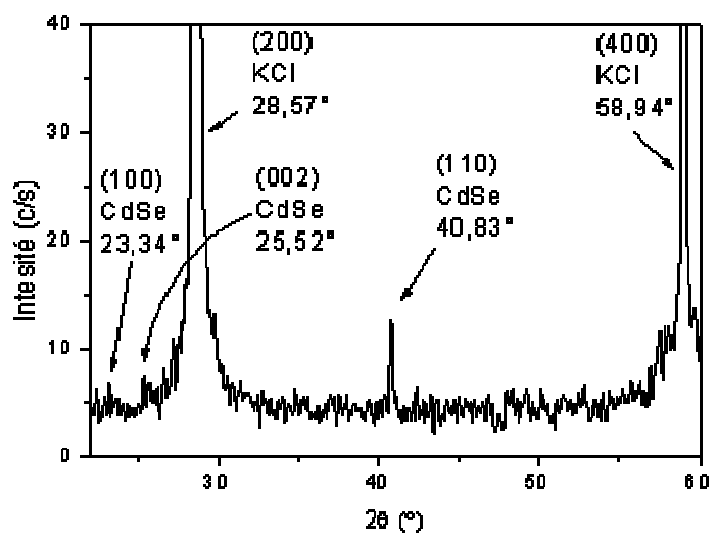


Fig.III.10 : Spectre de diffraction X d'une pastille de KCl dopée CdSe.

III.2.10. Tailles des cristallites de CdSe dans les deux matrices KBr et KCl

Les différentes tailles des cristallites de CdSe sont déterminées en utilisant la formule de Scherrer [35,36].
$$2R = \frac{0,89\lambda}{\Delta(\theta) \cos(\theta)} \quad (III.1)$$

Où : R : est le rayon des cristallites, λ la longueur d'onde des Rayons X, θ est le demi angle de diffraction (diffraction en 2θ), $\Delta(\theta)$ est la largeur du pic de diffraction à mi-hauteur (FWHM) exprimée en radians.

Les tableaux III.3 et III.4 regroupent les valeurs estimées des rayons des cristallites de CdSe incorporées dans les matrices cristallines de KBr et de KCl.

2θ (°)	Plans de Diffraction	$\Delta\theta$ (°) largeur à mi hauteur (FWHM)	$\Delta\theta$ (rad)	Rayon (nm)	R moyen(nm)
23.42	(100)	0.49	0.008	9.33	8.61
25.52	(002)	0.46	0.008	9.49	
27.46	(101)	0.64	0.011	7.02	

Tab.III.3 : Taille moyenne des cristallites de CdSe dans KBr.

2 θ (°)	Plans de Diffraction	$\Delta\theta$ (°) largeur à mis hauteur (FWHM)	$\Delta\theta$ (rad)	Rayon (nm)	R moyen(nm)
23.34	(100)	0.49	0.008	9.32	8.52
25.52	(002)	0.46	0.008	9.47	
27.17	(101)	0.64	0.011	7.02	
40.83	(110)	0.64	0.011	8.29	

Tab.III.4 : Taille moyenne des cristallites de CdSe dans KCl.

Les résultats des deux tableaux montrent que les tailles des cristallites de CdSe sont bien d'ordre nanométrique.

III.2.11. Spectre de diffraction des rayons X d'une couche mince du Nanocomposite CdSe/PMMA

Le spectre de diffraction X du nanocomposite CdSe/PMMA (Fig.III.11) montre que le polymère PMMA qui constitue la matrice hôte est amorphe. Car les pics que l'on peut observer sur le spectre et qui sont situés à $2\theta = 23.54^\circ$, $2\theta = 25.06^\circ$, $2\theta = 26.71^\circ$ et $2\theta = 41.58^\circ$ correspondent respectivement aux plans de diffraction (100), (002), (101), (110) de la structure hexagonale (type wurtzite) des cristallites de CdSe (Tab.III.1). L'allure du spectre permet de déduire que les cristallites de CdSe ont une orientation aléatoire avec une légère orientation préférentielle suivant le plan (100) parallèle à la surface du substrat.

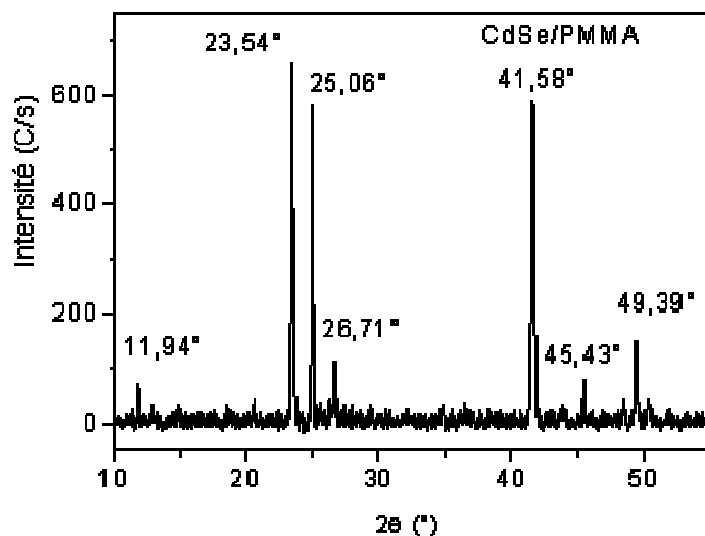


Fig.III.11 Spectre de diffraction X d'une couche mince du nanocomposite CdSe/PMMA

2θ (°) nanocomposite CdSe-PMMA	Intensité (%) nanocomposite CdSe-PMMA	2θ (°) poudre CdSe Structure wurtzite	Intensité (%) Poudre CdSe Structure Wurtzite	plan Diffraction
23.54	100	24.04	75	(100)
25.06	82.7	25.54	85	(002)
26.71	18.9	27.31	35	(101)
41.58	85.4	42.02	100	(110)

Tab.III.5: Angles et intensité de diffraction X relatifs au nanocomposite CdSe/PMMA

2θ (°)	Plans de Diffraction	$\Delta\theta$ (°) largeur à mi- hauteur (FWHM)	$\Delta\theta$ (rad)	Rayon (nm)	R moyen
23.54	(100)	0.490	0.008	9.35	8.57 nm
25.06	(002)	0.462	0.008	9.45	
26.71	(101)	0.641	0.011	6.98	
41.58	(110)	0.620	0.011	8.48	

Tab.III.6 : Taille moyenne des nanocristallites de CdSe dispersées dans la matrice PMMA

Les tableaux III.5 et III.6 regroupent les paramètres de diffraction X du nanocomposite CdSe/PMMA et la valeur du rayon moyen des cristallites de CdSe (calculée en utilisant la formule de Scherrer). La valeur trouvée est de 8.57 nm et elle confirme la taille nanométrique des cristallites de CdSe.

III.2.12. Spectre de diffraction des rayons X d'une couche mince du nanocomposite ZnSe/PMMA

Le spectre de diffraction des rayons X d'une couche mince du nanocomposite ZnSe/PMMA est représenté sur la figure III.12. On observe la présence de pics de diffraction localisés à $2\theta=26.86^\circ$, $2\theta=44.88^\circ$, $2\theta=53.22^\circ$, $2\theta=72.42^\circ$ et $2\theta=83.35^\circ$. Ces pics correspondent respectivement aux plans (111), (220), (311), (331) et (422) du semi-conducteur ZnSe de structure cubique (Tab.III.2). L'absence de pics propres au PMMA témoigne de son état amorphe. L'allure du spectre fait apparaître une légère orientation préférentielle des cristallites de ZnSe selon le plan (220).

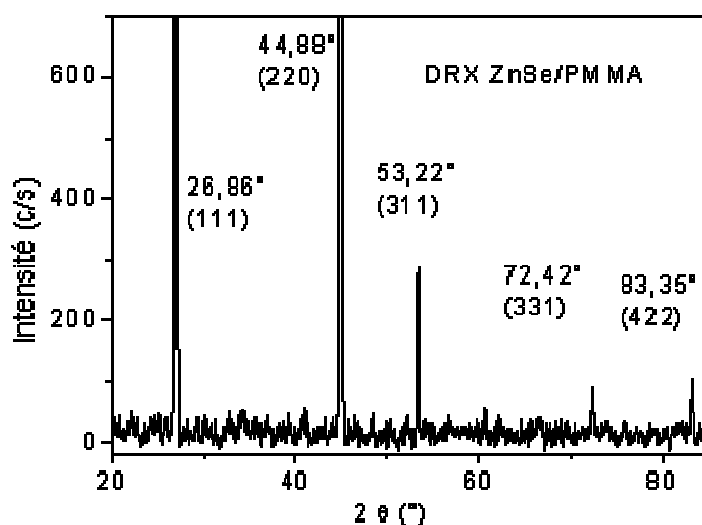


Fig.III.12 : Spectre de diffraction X d'une couche mince du nanocomposite ZnSe/PMMA

Les tableaux III.7 et III.8 regroupent les paramètres de diffraction X du nanocomposite ZnSe/PMMA et la valeur du rayon moyen des cristallites de ZnSe (calculée en utilisant la formule de Scherrer). La valeur trouvée est de 11.93 nm et elle confirme la taille nanométrique des cristallites de ZnSe.

2 θ (°) (ZnSe-PMMA)	Intensité (%) ZnSe-PMMA	2 θ (°) (poudre ZnSe) Structure Zinc blende	Intensité (%) Poudre de ZnSe	Plan Diffraction
26.86	44.2	27.440	100	(111)
44.88	100	45.210	85	(220)
53.22	18.8	53.630	32	(311)
72.42	09.1	72.550	18	(331)
83.35	06.6	83.390	12	(422)

Tab.III.7: Angles et intensité de diffraction X relatifs au nanocomposite ZnSe/PMMA

2 θ (°)	Plans de Diffraction	$\Delta\theta$ (°) largeur à mis hauteur (FWHM)	$\Delta\theta$ (rad)	Rayon (nm)	Rayon moyen (nm)
26.86	(111)	0.713	0.0124	6.20	11.93
44.88	(220)	0.567	0.0098	9.89	
53.22	(311)	0.576	0.0100	11.49	
72.42	(331)	0.645	0.0112	20.16	

Tab.III.8 : Taille moyenne des nanocristallites de ZnSe dispersées dans la matrice
PMMA

Remarque

On note un léger décalage dans la position des pics correspondant aux cristallites des semi-conducteurs CdSe et ZnSe. Ce décalage provient du fait que les cristallites de CdSe ou ZnSe sont de très faible taille et que le rapport surface / volume est très grand et que la contribution à la diffraction par les atomes de surface est plus importante. Or, on observe souvent une certaine relaxation au niveau de la surface qui modifie les distances inter-plans (deviennent petites) et par conséquent on obtient des pics de diffraction à des positions légèrement décalées par rapport à celles du cristal massif [37].

De plus, les défauts de surface ou en volume, dont ne sont pas exemptes les cristallites malgré leur faible taille contribuent à rompre la continuité des plans et ainsi perturbent la diffraction.

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.

III.2.13. Conclusion

Cette caractérisation par diffraction des rayons X nous a permis de déduire les résultats suivants :

* les pics harmoniques des spectres de diffraction X des pastilles KBr et KCl purs montrent l'état monocristallin de ces pastilles.

* malgré le dopage par les cristallites de CdSe, les matrices cristallines KBr et KCl ont conservé leur caractère monocristallin.

- Les pics propres aux semi-conducteurs montrent la possibilité de doper des matrices cristalline (KBr, KCl) et amorphe (PMMA).

* le décalage observé dans les positions des pics de diffraction relatifs aux matrices cristallines KBr et KCl dopées CdSe est probablement dû aux déformations du réseau causées par l'inclusion des cristallites CdSe.

* dans les différents nanocomposites (CdSe/KBr, CdSe/KCl, CdSe/PMMA et ZnSe/PMMA) élaborés et analysés par la diffraction des rayons X, le décalage observé pour les pics de diffraction relatifs aux cristallites de CdSe et ZnSe peut être expliqué par la contraction des paramètres de maille due à la faible taille des cristallites de CdSe ou de ZnSe. [38].

- Les tailles calculées pour les cristallites de CdSe et ZnSe sont d'ordre nanométrique.

III.3. Analyse par les spectroscopies vibrationnelles

III.3.1. Principe de la spectroscopie Raman

Le principe de la spectroscopie Raman est régi par la règle fondamentale de la conservation de l'énergie et par des règles de symétrie qui dépendent du matériau étudié. Une des utilisations principales est l'identification des matériaux analysés. En effet, les énergies de vibration sont caractéristiques non seulement des éléments chimiques du matériau, mais aussi de la structure cristalline dans le cas des solides cristallins. C'est pourquoi cette technique est utilisée dans des domaines aussi variés telle que la chimie, la physique du solide et l'électronique.

Le matériau à analyser est excité par un rayonnement monochromatique puissant (un laser). Il émet alors un rayonnement diffusé qui est collecté et analysé par un détecteur adéquat. Ce rayonnement comporte deux types de radiations. Une première radiation prédominante qui correspond à la diffusion élastique et qui est sans perte d'énergie de la radiation incidente $h\nu=h\nu_0$: C'est la diffusion Rayleigh. La seconde est beaucoup plus faible et elle correspond à un nombre très limité et faible de photons incidents qui interagissent avec le matériau pour donner ce type de radiation. Elle peut absorber de l'énergie aux photons incidents tout en créant un phonon i.e. création d'une vibration dans le matériau et son énergie devient $h\nu=h\nu_0-\Delta E$: C'est la diffusion Stokes (inélastique). Aussi elle peut céder de l'énergie aux photons incidents tout en annihilant un phonon existant dans la molécule; son énergie devient $h\nu_1=h\nu_0+\Delta E$: C'est la diffusion (inélastique) anti-Stokes. Cette dernière nous renseigne sur les niveaux énergétiques de vibration de la molécule (Fig.III.13).

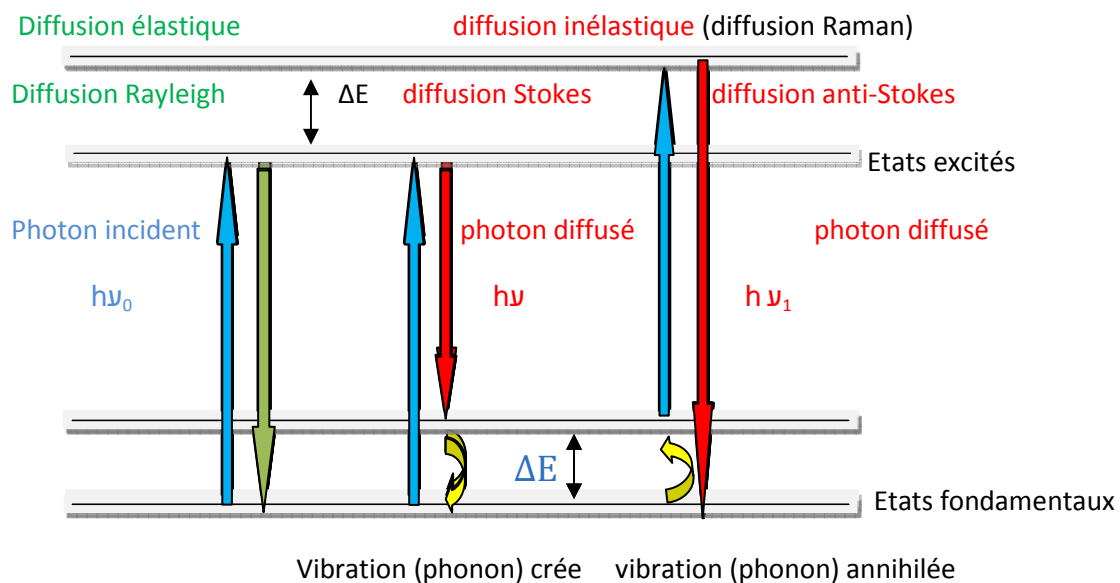


Fig.III.13: Processus de diffusion Raman

III.3.1.1. Spectre micro-Raman du nanocomposite CdSe/KBr

La figure III.14 montre les spectres micro-Raman à température ambiante d'une pastille KBr pure et d'une pastille dopée par des cristallites de CdSe (Cette dernière pastille a été soumise à un recuit: $T= 500^\circ\text{C}$ pendant un temps $t= 5\text{h}$). On remarque la présence de pics centrés à : $92,85\text{cm}^{-1}$, $136,98\text{cm}^{-1}$ et $182,13\text{cm}^{-1}$ dans les deux spectres. Ces pics communs sont caractéristiques de la matrice KBr. Les pics du

spectre de la pastille pure sont moins intenses que ceux de la pastille dopée. Pour cette dernière on observe un pic supplémentaire à $202,65\text{ cm}^{-1}$ qui est caractéristique du mode de vibration LO de Cd-Se, déjà mis en évidence par plusieurs chercheurs.[39 44].

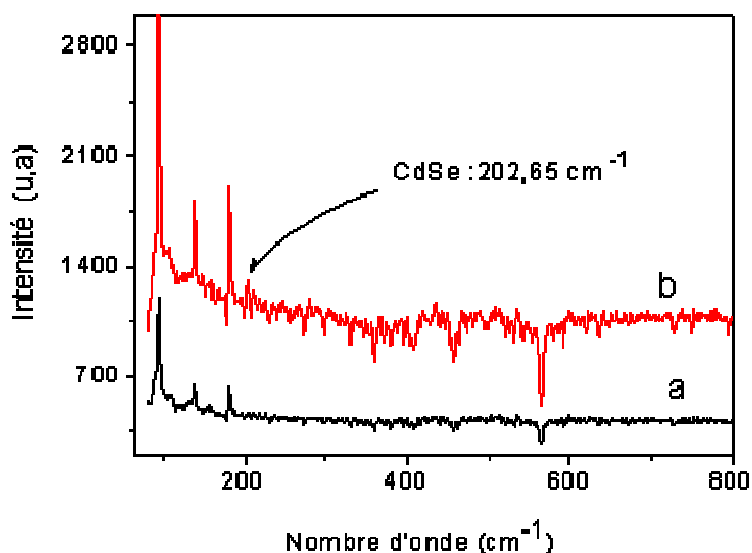


Fig.III.14: Spectres micro-Raman du nanocomposite CdSe/KBr

(a) pastille de KBr pure. (b) pastille de KBr dopée par les cristallites de CdSe.

III.3.1.2. Spectre micro-Raman du nanocomposite CdSe/KCl

La figure III.15 montre les spectres micro-Raman à température ambiante d'une pastille KCl pure et d'une pastille dopée par des cristallites de CdSe. (Cette dernière pastille a été soumise à un recuit à $T= 500^{\circ}\text{C}$ et pendant $t= 5\text{h}$). On remarque la présence des pics centrés à : $93,31\text{ cm}^{-1}$, $141,12\text{ cm}^{-1}$, $183,87\text{ cm}^{-1}$. Ces derniers sont présents dans les deux spectres, on peut donc déduire qu'ils sont caractéristiques de la matrice KCl. De plus on observe un pic à : $202,44\text{ cm}^{-1}$ qui est caractéristique des nanoparticules de CdSe. [39, 44].

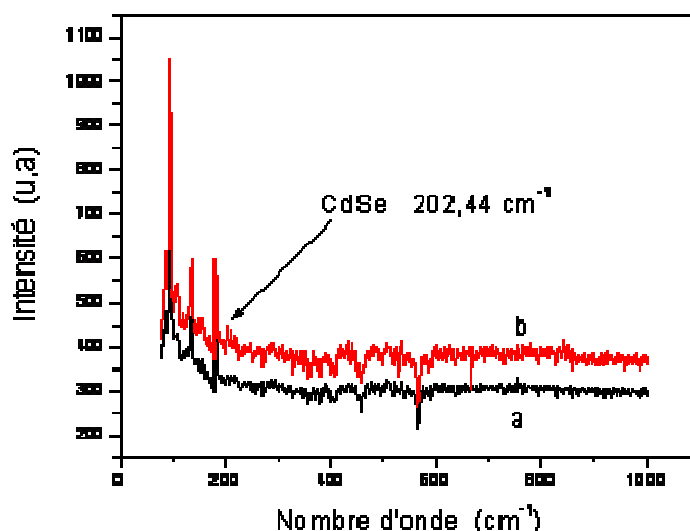


Fig. III.15: Spectre micro-Raman du nanocomposite CdSe/KCl

(a) pastille de KCl pure, (b) pastille de KCl dopée par les cristallites de CdSe.

Le spectre Raman est une empreinte vibrationnelle caractéristique du composé étudié et elle permet de façon rapide son identification au niveau moléculaire et parfois donne des informations sur sa symétrie cristalline. Le pic correspondant au semi-conducteur CdSe est de faible intensité ce qui renseigne sur la faible concentration des cristallites de CdSe dans les matrices KBr et KCl.

III.3.2. Spectroscopie infrarouge

III.3.2.1. Principe de la spectroscopie infrarouge

Une molécule peut être représentée par un ensemble d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. Sous l'action de l'agitation thermique; les molécules vont être animées de mouvements de translation, de rotation et de vibrations en ce qui concerne leurs liaisons chimiques. Ces vibrations se font à différentes fréquences (ν_{vib}) qui dépendent de la nature des liaisons ainsi que de leur environnement. Il est à noter que la plupart des fréquences des vibrations moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique. Ainsi si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y aura absorption de

l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à une des ν_{vib} de la molécule. Cet état excité ne dure qu'une fraction de seconde et le retour à l'état fondamental libère l'énergie absorbée sous forme de chaleur. Les mesures par transformée de Fourier des absorbances permettent d'effectuer le dosage à des teneurs et quantités de matière très faibles. Cette technique permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes, d'effectuer l'analyse de la composition chimique et d'accéder directement à la structure moléculaire des matériaux analysés.

Le spectrophotomètre IR dispose d'une source de rayonnement infrarouge, d'un réseau optique et d'un système permettant de diviser le faisceau en deux (l'un servant de référence et l'autre est utilisé pour analyser la substance étudiée) et enfin d'un photomètre transformant l'énergie reçue en énergie électrique. Le photomètre est couplé à un enregistreur (Fig.III.16). Les positions des bandes d'adsorption d'un spectre IR sont repérées soit en longueur d'onde (nm) soit en nombre d'onde $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}). Le système de détection mesure la différence d'énergie entre les deux faisceaux et émet un signal proportionnel à cette différence. L'intensité absorbée est d'autant plus grande que la variation est importante.

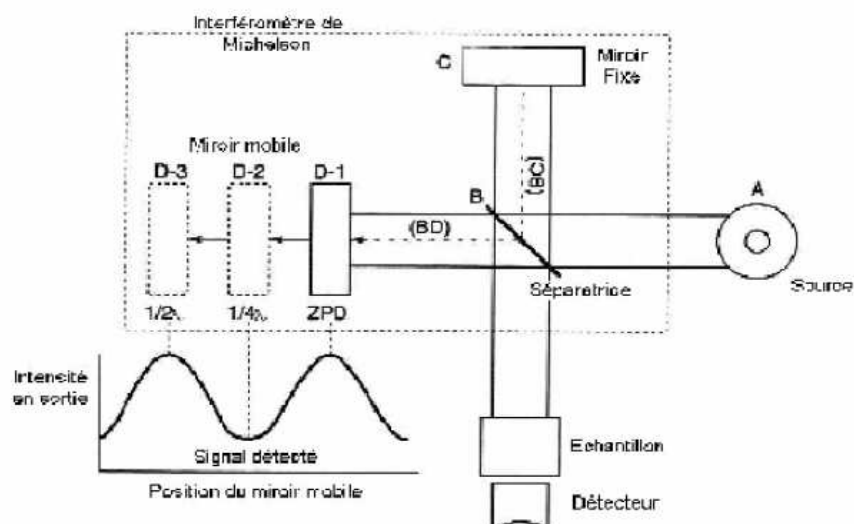


Fig.III.16. Schéma d'un spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier type: NICLET_AVATAR 360 FT_IR dont la gamme spectrale s'étend de 4500cm^{-1} à 399cm^{-1} .

Le spectre IR, est une véritable carte d'identité de la molécule, extrêmement riche en information. Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont

caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les bandes d'absorption aux différentes liaisons rencontrées dans les composés. Le dépouillement du spectre se fait en s'appuyant sur des tables fournies. La consultation des tables et le croisement des résultats permettent à ce stade une attribution probable des bandes et une identification des groupements chimiques correspondants.

III.3.2.2. Spectroscopie infrarouge des pastilles de KBr pure et dopée

La figure III.17 présente les spectres d'absorption infrarouge d'une pastille de KBr pure utilisée comme référence et d'une pastille dopée par les cristallites de CdSe. Ils montrent un premier pic à $3756,5 \text{ cm}^{-1}$ et un deuxième à environ $1427,51 \text{ cm}^{-1}$ qui sont attribués respectivement à la présence de l'ion OH^- et de la molécule H_2O car l'élaboration a eu lieu à l'air libre. Pour le spectre de la pastille dopée on observe un autre pic situé à $884,34 \text{ cm}^{-1}$ qui indique la présence de la liaison Se-O.[45].

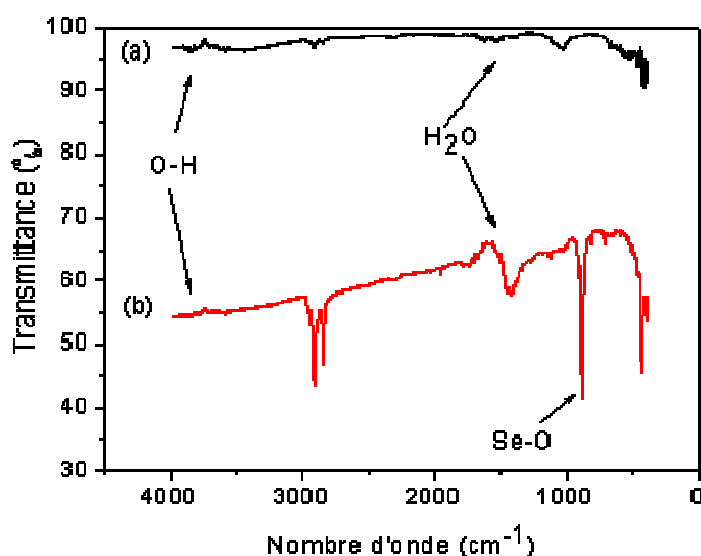


Fig.III.17. Spectre d'absorption IR du nanocomposite CdSe/KBr

(a): Pastille de KBr pure, (b): Pastille de KBr dopée par les cristallites de CdSe.

Sur la base des résultats du travail de D. R. Lide [46], on considère la gamme IR où les modes vibrationnels de CdSe sont effectifs. Pour cela on a concentré l'étude sur l'intervalle $100 - 400 \text{ cm}^{-1}$. La figure III.18 présente le spectre de TFIR de la

poudre des cristallites de CdSe de dopage. On peut observer les deux modes de vibration TO ($181,3 \text{ cm}^{-1}$) avec un décalage de $11,3 \text{ cm}^{-1}$ par rapport au mode TO de CdSe massif ($\text{TO}_{\text{CdSe}}=170 \text{ cm}^{-1}$).[16]. et le mode LO ($233,37 \text{ cm}^{-1}$) avec un décalage de $23,37 \text{ cm}^{-1}$ par rapport au mode LO de CdSe massif ($\text{LO}_{\text{CdSe}}= 210 \text{ cm}^{-1}$)[46]. Ce décalage est dû à la réduction de la taille des cristallites CdSe.

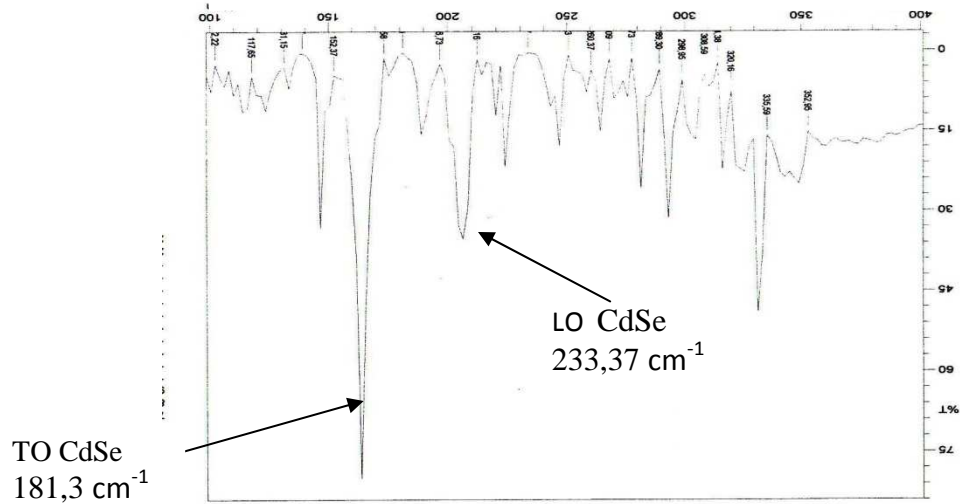


Fig. III.18. Spectre de TFIR de la poudre des cristallites de CdSe.

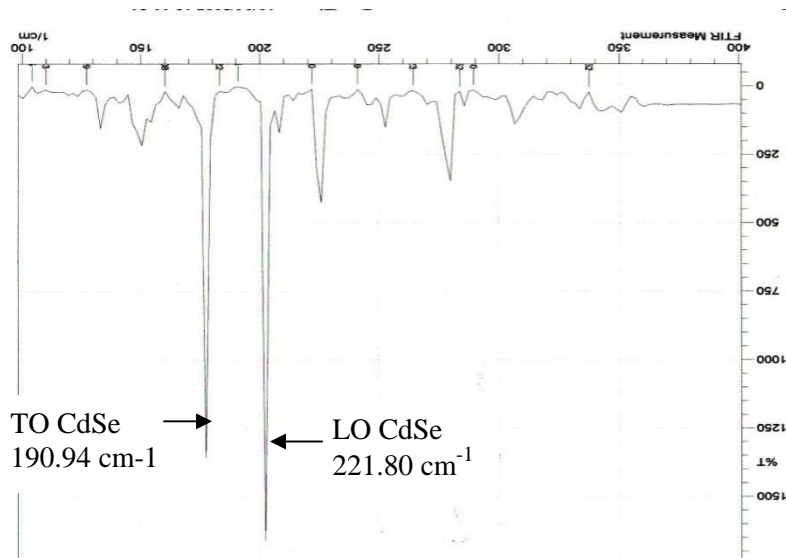


Fig.III.19: Spectre TFIR d'une pastille de KBr dopée par des cristallites de CdSe

La figure III.19 présente le spectre TFIR d'une pastille de KBr dopée par des cristallites de CdSe. On peut observer facilement les deux modes de vibration des cristallites de CdSe mais avec une petite modification dans la position et l'intensité. Le mode TO prend la position $190,94 \text{ cm}^{-1}$ avec un décalage de $20,94 \text{ cm}^{-1}$ et le mode LO prend la position $221,80 \text{ cm}^{-1}$ avec un décalage de $11,8 \text{ cm}^{-1}$. Cette modification est probablement due aux contraintes exercées par la matrice sur les cristallites, et ce résultat confirme l'incorporation des cristallites de CdSe dans la matrice KBr.

III.3.2.3. Spectroscopie infrarouge des pastilles de KCl pures et dopées

La figure III.20 montre les spectres d'absorption infrarouge d'une pastille de KCl pure utilisée comme référence et d'une pastille dopée par les cristallites de CdSe. Le spectre (a) présente un pic à $3756,5 \text{ cm}^{-1}$ qui est dû à la présence des ions OH^- que procure l'humidité de l'air et un second situé vers 1500 cm^{-1} qui est dû à la molécule H_2O . Pour le spectre (b) le pic situé à $878,54 \text{ cm}^{-1}$ indique la présence de la liaison Se-O [45].

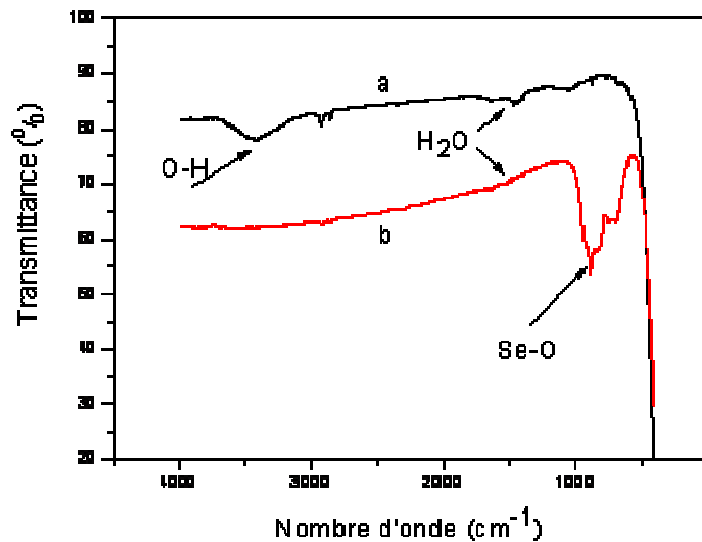


Fig.: III.20: Spectre d'absorption IR. (a): Pastille de KCl pure
(b): Pastille de KCl dopée par les cristallites de CdSe.

En conclusion toutes les méthodes complémentaires utilisées pour la caractérisation structurale confirment l'incorporation des cristallites de CdSe dans les matrices cristallines de KBr et de KCl.

III.4. Analyse par microscopie

III.4.1. Microscopie à force atomique (AFM)

III.4.1.1. Introduction

A l'échelle nanométrique, Les forces interatomiques (forces électrostatiques, de Van der Waals, etc....) ne sont plus négligeables et elles doivent être prises en compte dans les mesures pour caractériser les états de surface de certains matériaux. Le microscope à force atomique (AFM) s'appuie sur ces forces pour mettre en évidence un certain nombre de propriétés physico-chimiques (optiques, électriques, magnétiques) indépendamment de la nature de l'échantillon. L'AFM est actuellement utilisée pour un large éventail d'études dans le domaine de l'électronique, l'optique, la chimie et la biologie. Elle est employée dans les laboratoires de recherche ou en milieu industriel pour visualiser des structures à l'échelle nanométrique, pour réaliser des cartographies tridimensionnelles et pour détecter les défauts de surface de tout type de matériaux (notamment dans les industries des semi-conducteurs et de l'optique).

III.4.1.2. Principe de la microscopie à force atomique.

La microscopie à force atomique est l'une des méthodes les plus performantes pour mesurer les reliefs d'une surface et fournir une topographie tridimensionnelle. La mesure est effectuée par simple effleurement d'une pointe très fine (jusqu'à 10 nm de rayon) qui balaye la surface du matériau. Son principe repose sur la détection des forces d'interactions atomiques s'exerçant entre la surface de l'échantillon et la pointe. Cette dernière est reliée à un levier flexible dont les déviations, sous l'effet des interactions pointe-surface, sont analysées par un ordinateur qui fournit alors une image de la surface. On peut observer des systèmes très petits (une dizaine de nanomètres). Le contact de la pointe est suffisamment léger pour ne pas endommager le matériau analysé.

III.4.1.2.1. Procédé expérimental.

La méthode est relativement simple : Une pointe très fine située à l'extrémité d'un levier est mise en contact ou maintenue à quelques nanomètres de la surface à inspecter (selon le mode d'investigation utilisé). Elle peut être finement déplacée par rapport à l'échantillon dans les trois dimensions de l'espace X, Y et Z (grâce à un système de transducteurs piézoélectriques). Les forces interatomiques s'exerçant entre la pointe et l'échantillon modifient l'inclinaison du levier suivant le relief de la surface. Pour quantifier ces variations, on envoie un faisceau laser à la surface du levier et on mesure la position du faisceau réfléchi sur une barrette de cellules photoélectriques. Cette position, qui dépend de l'inclinaison du levier, permet d'accéder au relief de la surface (en enregistrant par ordinateur les variations du signal lu par les photodiodes).

III.4.1.2.2. Les différents modes d'analyse.

L'analyse par microscopie à force atomique est réalisée de trois manières différentes selon la nature du matériau à analyser

- *Le mode contact*: la pointe est directement mise en contact avec la surface de l'échantillon. Ce mode consiste à utiliser les forces répulsives. La pointe en contact avec la surface est donc repoussée du fait du principe de Pauli et le levier est dévié. La rétroaction s'effectue sur la mesure de la direction de la déviation.
- *Le mode non-contact* : Il prend en considération les forces attractives. Vu sa mise en œuvre difficile, il est très peu utilisé en pratique.

Car les forces sont faibles et nécessitent un environnement à faible bruit. Les mesures sont parasitées et le vide est plus que conseillé pour obtenir une bonne résolution.

- *Le mode tapping*: C'est un mode à contact intermittent (le plus utilisé). Il consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz) avec une certaine amplitude. Quand la pointe interagit avec la surface (essentiellement de façon répulsive), l'amplitude décroît car la fréquence de résonance change. La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier.

Pour notre investigation, l'AFM est utilisée en mode tapping pour l'analyse des échantillons en couches minces des nanocomposites CdSe/PMMA et ZnSe/PMMA dans le but de déterminer leur rugosité et d'estimer leur épaisseur.

III.4.1.3. Microscopie à force atomique (AFM) des nanocomposites élaborés

III.4.1.3.1. Microscopie à force atomique d'une couche mince du PMMA pur

Les images par microscopie à force atomique ont été réalisées en mode tapping à une vitesse de scan de 1Hz avec un appareil du type (CP Research Thermomicroscope/Veeco, Dourdan, France) et en utilisant le programme WSxM 4.0 (Nanotec, Spain).

La figure III.21 présente une image topographique obtenue par microscopie AFM en mode tapping d'une couche mince de la matrice hôte PMMA. Elle montre bien le caractère poreux de la couche. Ces pores peuvent servir de sites pour abriter les nanocristallites des semi-conducteurs de dopage CdSe et ZnSe.

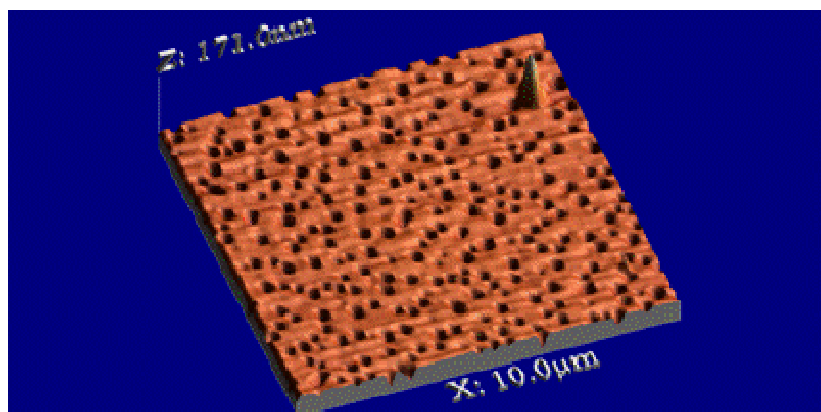


Fig.III.21: Image AFM d'une couche mince de PMMA pur

III.4.1.3.2. Microscopie à force atomique des couches minces des nanocomposites CdSe/PMMA et ZnSe/PMMA

La figure III.22 montre les images topographiques des surfaces de couches minces des nanocomposites CdSe/PMMA et ZnSe/PMMA. Elles permettent d'observer l'incorporation des nanocrystallites (en clair) de CdSe et de ZnSe dans la matrice hôte PMMA. Ces cristallites présentent une faible concentration et une répartition homogène.

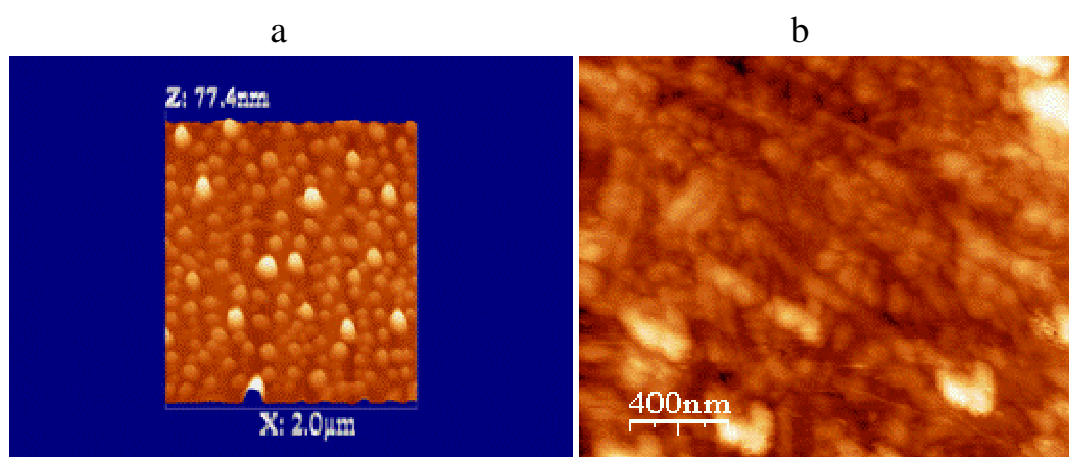


Fig.III.22: Image AFM de couches minces des nanocomposites a) CdSe/PMMA et b) ZnSe/PMMA

La figure III.23 donne une idée de l'épaisseur moyenne du nanocomposite CdSe/PMMA. Pour estimer cette épaisseur on a gratté une partie du composite sur le substrat de verre pour pouvoir mesurer la différence des niveaux entre le substrat et le composite. L'épaisseur de la couche du nanocomposite CdSe/PMMA a été estimée entre 120 et 160 nm. Ce résultat permet d'ajuster les paramètres de dépôt pour avoir des couches avec les épaisseurs souhaitées.

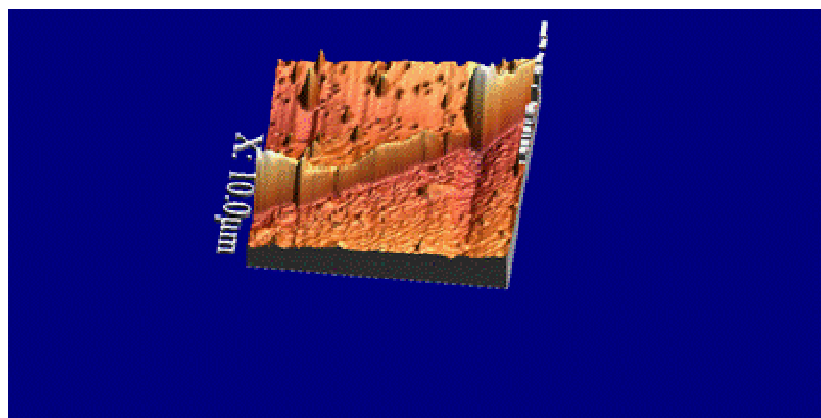


Fig.III.23 : Image montrant l'épaisseur du nanocomposite CdSe/PMMA

La figure III.24 : présente la rugosité pour un domaine de surface du nanocomposite ZnSe. On constate une faible fluctuation qui est de l'ordre de quelques nanomètres.

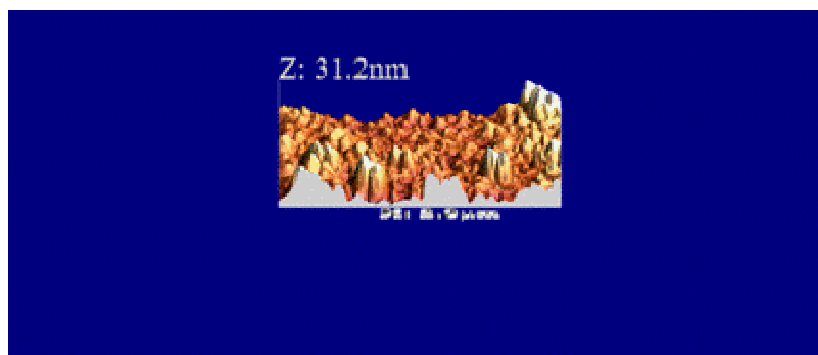


Fig.III.24: Image montrant la rugosité de la surface d'un domaine de La couche mince du nanocomposite ZnSe.

III.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

III.4.2.1. Introduction

Le pouvoir de résolution (capacité à distinguer des détails fins) de l'œil humain avec un microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière visible (photons) ainsi que par la qualité des lentilles grossissantes. Les plus puissants microscopes optiques peuvent distinguer des détails de 0,1 à 0,2 μm [43]. Si l'on veut observer des détails plus fins, il faut diminuer la longueur d'onde qui éclaire les cibles. Dans le cas des microscopes électroniques, on n'utilise pas des photons mais des électrons dont les longueurs d'ondes associées sont beaucoup plus faibles. La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique, basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon. Elle est utilisée pour des études morphologiques (observation et métrologie d'objets et de nano objets), pour la détermination de la microstructure et de la composition chimique des phases des matériaux analysés.

III.4.2.2. Principe du microscope électronique à balayage.

La figure III.25 illustre le schéma de principe d'un MEB : Une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. A chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de

l'échantillon au point d'impact (qui détermine le rendement en électrons secondaires) et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée. Le principe du balayage (construction de l'image point par point) consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à l'écran cathodique. En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

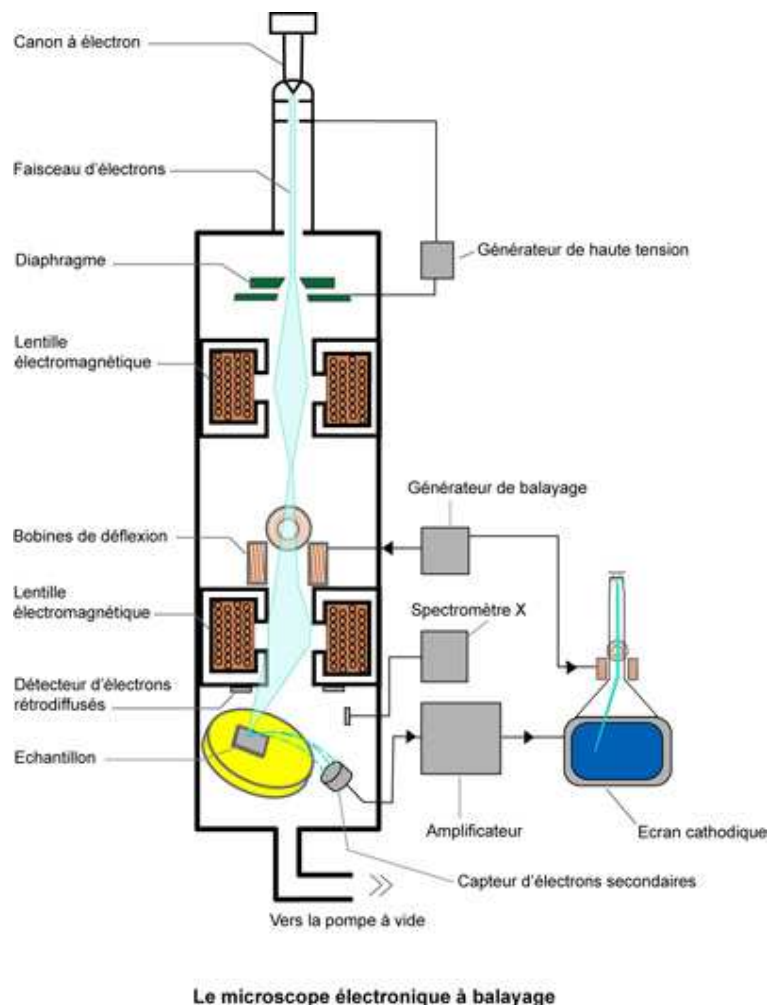


Fig.III.25 Schéma du principe d'un microscope à balayage (MEB)

III.4.2.3. Analyse par MEB des nanocomposites CdSe/PMMA et ZnSe/PMMA

Les observations ont été réalisées au centre commun d'imagerie (SCIAM.) d'Angers à l'aide d'un microscope électronique à balayage JSM-6301F (JEOL France) équipé d'un système de détection Link Isis (Oxford UK) pour les analyses EDX.

Nous avons observé les échantillons sans préparation, puis après évaporation d'une couche de Carbone sur la lame (pour rendre l'échantillon plus conducteur). Des images ont été réalisées en électrons secondaires à 3kV et d'autres ont été réalisées à 11kV pour pouvoir comparer la topographie (image en électrons secondaires) et le contraste chimique (images en électrons rétrodiffusés). Les spectres d'analyses EDX ont été réalisés à 20kV.

Les figures III.26 et III.27 représentent les images d'une observation par MEB des couches minces des nanocomposites respectivement CdSe/PMMA et ZnSe/PMMA. On peut observer la présence d'agrégats des cristallites des semi-conducteurs de dopage dont la répartition est plus ou moins homogène mais on constate une certaine dispersion dans la taille. Ces agrégats sont formés par des particules cristallines comme a été montré précédemment par les spectres de diffraction

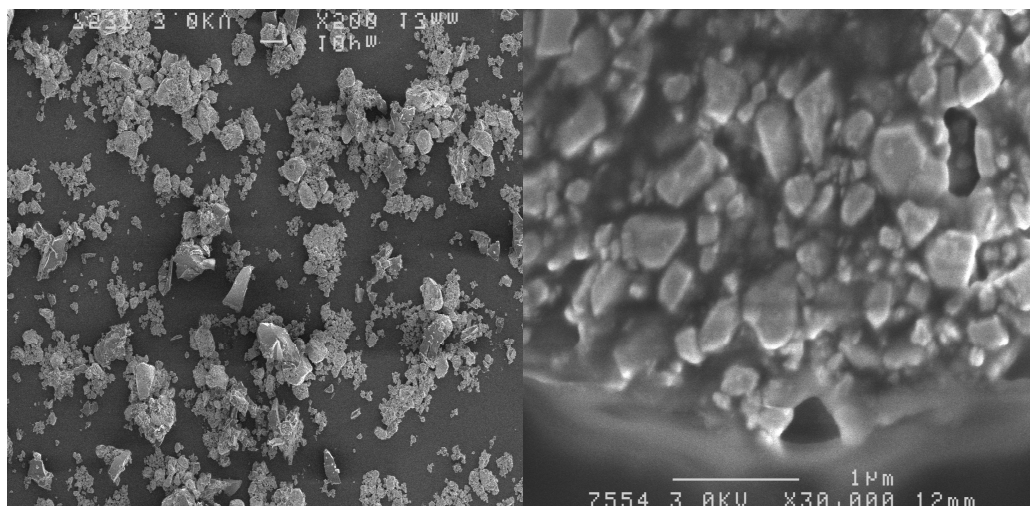


Fig. III 26 Image MEB du nanocomposite CdSe/PMMA

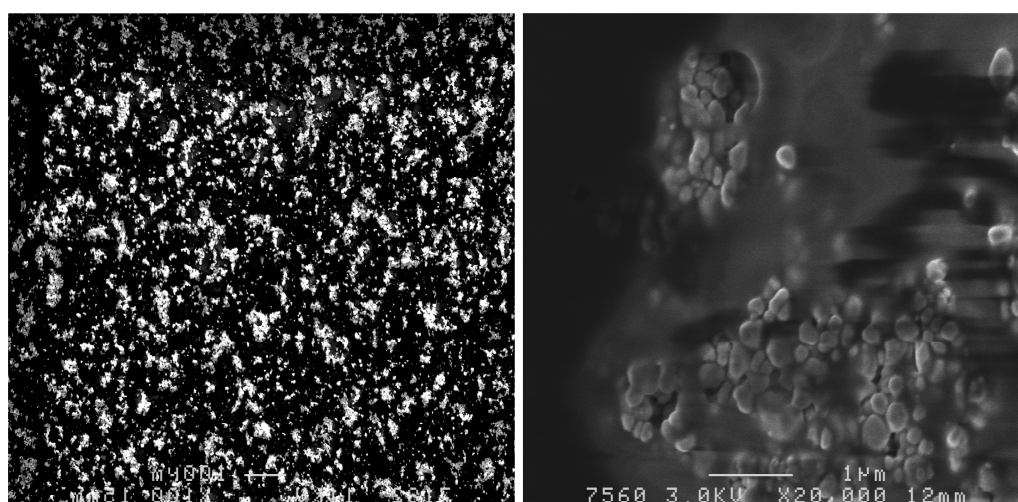


Fig. III.27: Image MEB du nanocomposite ZnSe/PMMA

III.4.2.4. Analyse par MEB-EDX des nanocomposites CdSe/PMMA et ZnSe/PMMA

Les figures III.28 et III.29 présente les spectres de l'analyse par EDX de couches minces des nanocomposites CdSe/PMMA et ZnSe/PMMA.

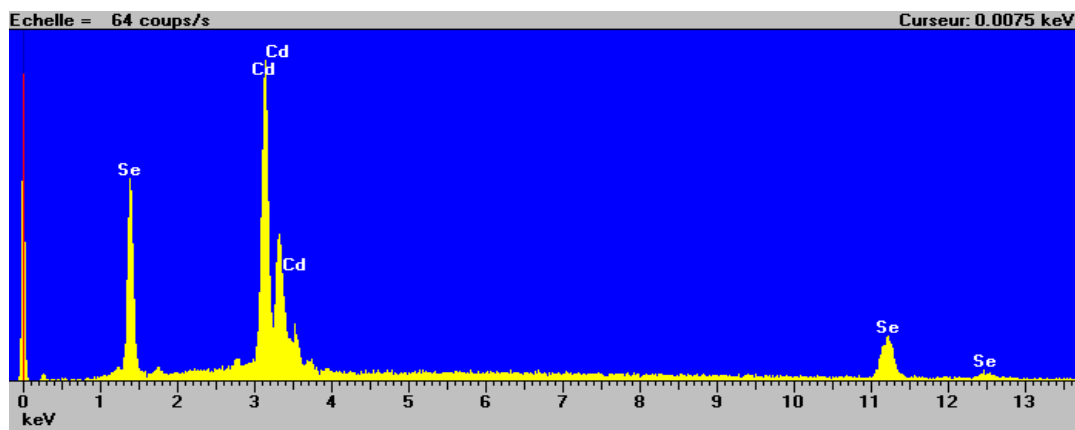


Fig. III.28 : Diagramme EDX du nanocomposite CdSe/PMMA

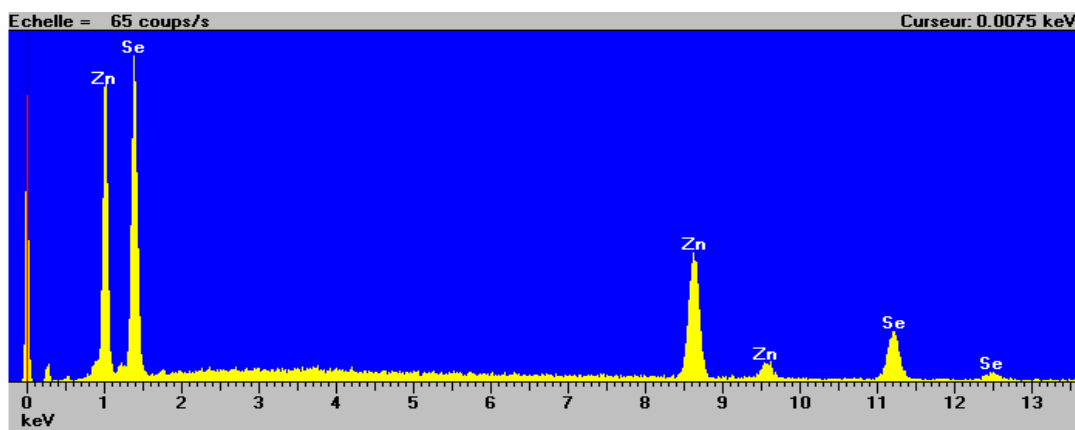


Fig. III.29 : diagramme d'EDX du nanocomposite ZnSe/PMMA

L'observation des couches minces des nanocomposites CdSe/PMMA et ZnSe/PMMA par le MEB est accompagnée par un diagramme EDX. Sur les diagrammes on observe la présence de pics relatifs aux éléments (Cd, Se) pour le semi-conducteur CdSe (Fig.III.28) et aux éléments (Zn, Se) pour le semi-conducteur ZnSe (Fig.III.29). L'intensité des pics correspondant aux éléments Cd et Zn est légèrement plus importante que celle correspondant à l'élément Se dans les deux semi-conducteurs. Ce résultat indique un certain déficit pour l'élément Se, d'où la non stœchiométrie des cristallites des semi-conducteurs CdSe et ZnSe. Aussi ce résultat confirme une fois de plus l'incorporation des cristallites de CdSe et ZnSe dans la matrice hôte PMMA.

CHAPITRE IV

IV- CARACTERISATION OPTIQUE DES NANOCOMPOSITES

CdSe/KBr, ZnSe/KCl, CdSe/PMMA ET ZnSe/PMMA

IV.1. INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la caractérisation optique des nanocomposites élaborés CdSe/KBr, CdSe/KCl, CdSe/PMMA et ZnSe/PMMA. Cette partie comporte deux volets dont le premier est réservé à l'étude des propriétés optiques linéaires et le second est dédié à l'étude des propriétés optiques non linéaires.

Les techniques de caractérisation utilisées sont

Pour la caractérisation des propriétés optiques linéaires nous avons utilisé pour cet effet des mesures d'absorption optique réalisées dans le domaine de UV-Visible, ainsi que des mesures de photoluminescence réalisées à l'ambiante et à basse température (77°K).

Pour la caractérisation des propriétés optiques non linéaires nous avons utilisé les techniques de génération du second harmonique (GSH) et du troisième harmonique (GTH).

Cette caractérisation est faite dans le but de définir les phénomènes responsables de l'activité optique des matériaux élaborés, d'établir et optimiser les facteurs influant sur leurs propriétés optiques et enfin de mettre en évidence l'effet du confinement quantique et d'en déduire l'impact de cet effet sur l'augmentation des paramètres de susceptibilités électroniques du deuxième et du troisième ordre (par comparaison avec ceux des mêmes matériaux massifs).

IV.2. CARACTERISATION PAR ABSORPTION OPTIQUE

Lorsqu'un composé est exposé à des radiations lumineuses dans la région UV-Visible, il peut absorber une quantité spécifique d'énergie lumineuse. On dit dans ce cas que la molécule a subi une excitation électronique, parce que certains électrons de la molécule sont projetés de leur état fondamental à un état excité de niveau d'énergie supérieur. Pour un composé donné, l'énergie nécessaire à une excitation électronique doit correspondre à la différence d'énergie entre l'énergie de l'état fondamental et celle de l'état excité. Pour les matériaux semi-conducteurs cette énergie doit être

supérieure ou égale à l'énergie du gap (bande interdite) du semi-conducteur en question.

Un semi conducteur massif présente une configuration électronique en bandes i.e. les électrons sont repartis selon la bande de valence et la bande de conduction ; par contre les nanocristaux semi-conducteurs eux présentent une discrétisation des niveaux d'énergies [46-49] qui se traduit par l'élargissement de la bande interdite. Par conséquent un spectre d'absorption optique est constitué d'un ensemble de pics et de bandes d'absorption spécifiques au matériau étudié. Une analyse qualitative de ce spectre permet de mettre en évidence dans le cas de notre étude la présence des nanocristaux semi-conducteurs CdSe et ZnSe dispersés dans les matrices KBr, KCl, PMMA et d'en tirer toute une série d'informations relatives au composite tel que le gap optique et la taille des cristallites semi-conductrices en utilisant le modèle de l'approximation de la masse effective [50-51]

L'absorption par les matériaux d'énergie suite à une interaction rayonnement matière est régie par la loi de Beer- Lambert: $I(\lambda, X) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\alpha X r}$

- I_0 est l'intensité de la lumière incidente.
- I est l'intensité de la lumière transmise.
- α est le coefficient d'absorption (en $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ou en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).
- X est la longueur du trajet optique (en m ou en cm).
- r est la concentration de l'entité absorbante, atomes ou molécules, dans le milieu (en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$).

Un spectre ultraviolet-visible est pour l'essentiel un graphe d'une absorbance en fonction de la longueur d'onde dans les régions visible et ultraviolet.

IV.2.1. Le principe du spectrophotomètre

Le principe consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme des longueurs d'ondes UV-Visible : Une lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 400 nm (UV) et une deuxième lampe au tungstène qui émet des longueurs d'ondes de 400 à 800 nm (Visible). Un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et ou la

référence puis un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission.

Pour l'analyse en absorption UV-Visible de nos matériaux on a fait usage d'un spectrophotomètre UV-Visible de type UV 3101 PC Shimadzu avec une plage spectrale s'étalant de 190 nm à 3200 nm et dont le principe de fonctionnement est représenté schématiquement par la figure IV.1. La spectrophotométrie UV-Visible repose sur l'interaction du rayonnement. Le spectrophotomètre mesure l'intensité de la lumière incidente (I) passant au travers de l'échantillon et la compare à l'intensité de la lumière (I_0) avant ce passage. Le rapport de ces deux intensités I / I_0 est appelé transmittance et est habituellement exprimé comme un pourcentage (%T). On exprime en fonction de la transmittance la densité optique ou l'absorbance notée A par : $A = -\log (\%T)$.

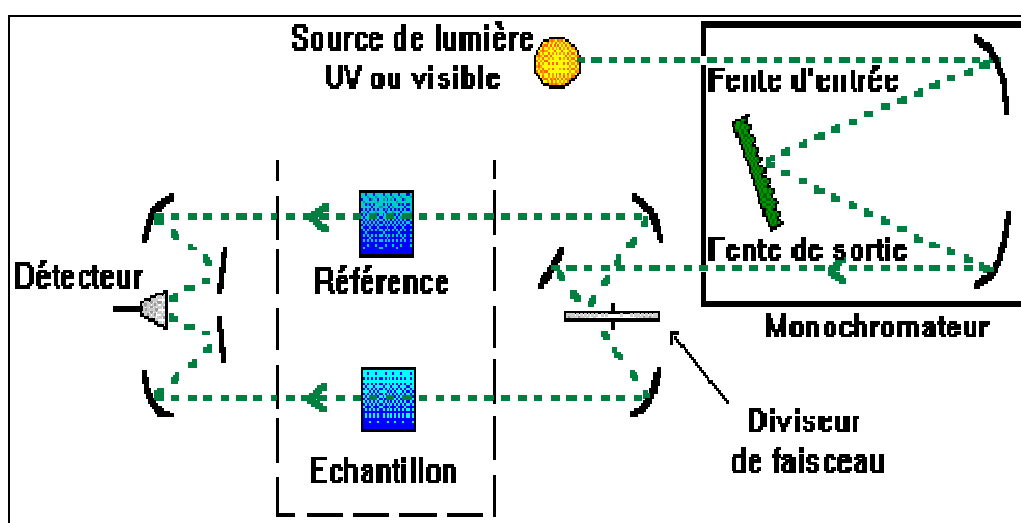


Fig. IV.1 Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre à deux faisceaux.

IV.2.2. Spectre d'absorption optique des matériaux élaborés

IV.2.2.1. Spectre d'absorption d'une pastille monocristalline de KBr pure

Sur la figure IV.2, est représenté le spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr pure qui permet de remarquer:

- Le matériau ne présente pratiquement aucune absorption dans le domaine 800nm à 400nm.
- Une légère absorption entre 400nm et 210nm, due à la présence de quelques défauts de structure et d'impuretés.
- Au-dessous de 210nm (domaine ultraviolet), on constate une absorption très importante qui fait apparaître un seuil d'absorption abrupte.

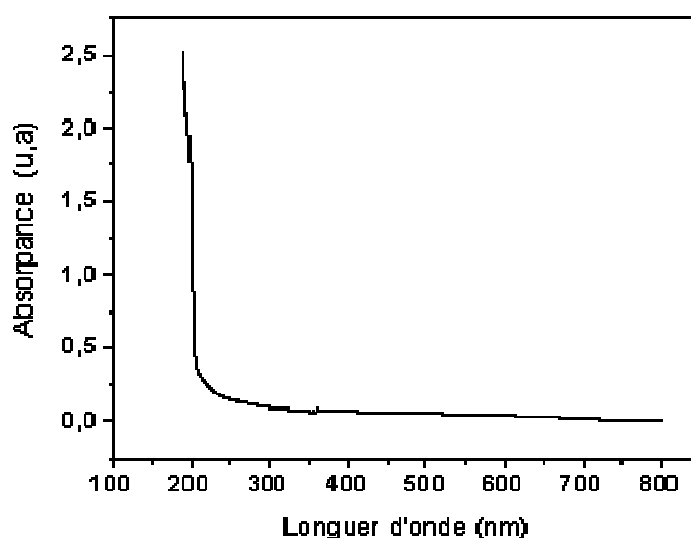


Fig. IV.2 : Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr pure.

De cette observation, on peut déduire que la matrice KBr est pratiquement transparente dans la gamme visible et proche ultraviolet, et pour comparer le gap de notre échantillon à celui donné dans la littérature pour le KBr nous avons utilisé la méthode de la seconde dérivée de l'absorption optique pour le calcul du gap (Fig. IV. 3). Le gap trouvé est de 6.20 eV; il est en accord avec les données de la littérature [48] si on tient compte des défauts.

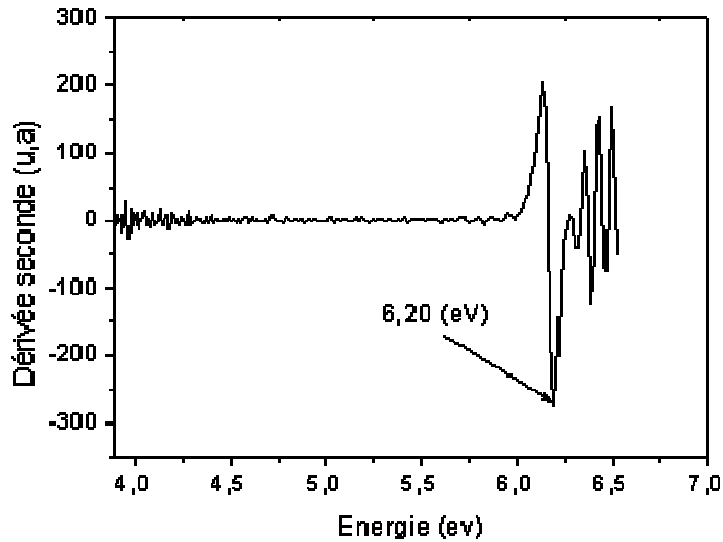


Fig. IV.3 : Gap optique de la matrice KBr pure.

IV.2.2.2. Spectre d'absorption optique du nanocomposite CdSe/KBr

Le spectre d'absorption optique des cristallites de CdSe dispersées dans une pastille monocristalline de KBr est représenté sur la figure IV.4. La présence de deux pics dans le spectre d'absorption est remarquable: le premier d'intensité relativement faible à 460,72 nm (2,70eV) est dû probablement à une transition excitonique et le second, plus intense, se situe à 625,51nm (1,98eV). La position de ce dernier correspond à la transition fondamentale $1S_e-1S_{3/2}$ des cristallites de CdSe [52] et elle est proche des résultats de la littérature [53-55]. La nouvelle position du seuil d'absorption pour cette pastille dopée est due aux cristallites du semi-conducteur de dopage CdSe, mais elle diffère de celle de CdSe massif vu la faible taille des cristallites. La détermination du gap optique des cristallites de CdSe par la méthode de la seconde dérivée (Fig. IV.5) a donné une valeur de 1,98eV qui est supérieure à celle du cristal massif de CdSe ($E_g = 1,74\text{eV}$) [56]. Cette augmentation de l'énergie du gap ($\Delta E_g(\text{CdSe}) = 0,24\text{eV}$) est due à la très faible taille des cristallites qui induit un phénomène de confinement quantique et augmente le gap du semi-conducteur.

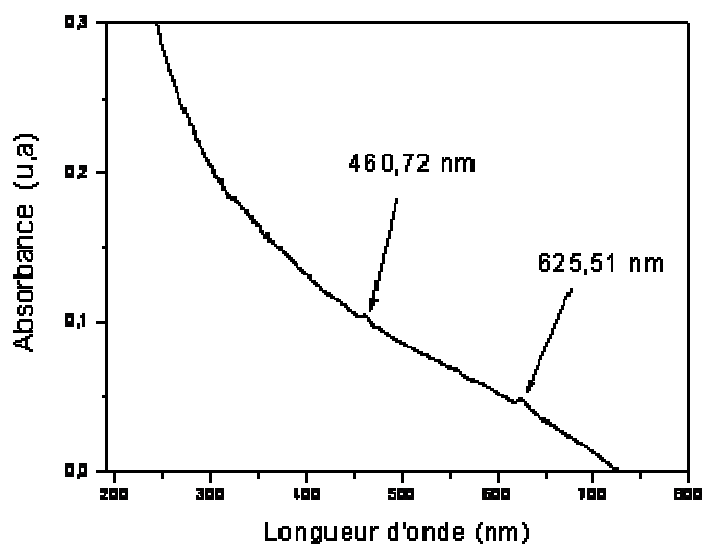


Fig .IV.4 .Spectre d'absorption optique du nanocomposite CdSe/KBr

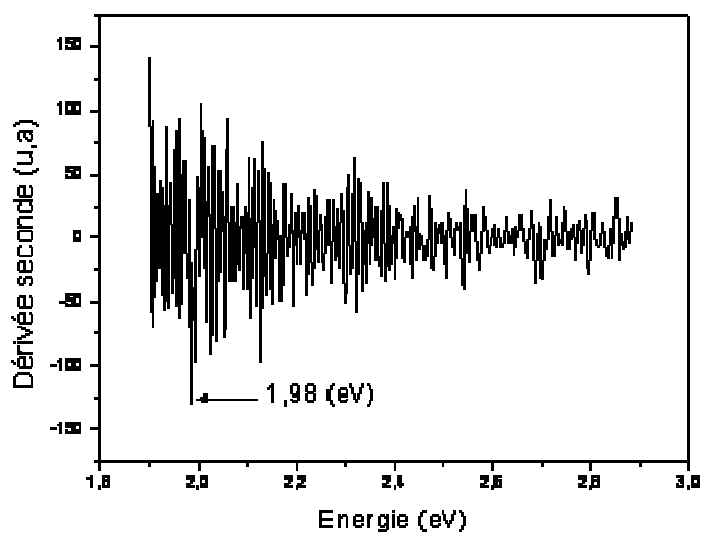


Fig. IV.5 : Gap optique du nanocomposite CdSe/KBr

IV.2.2.3. Spectre d'absorption d'une pastille monocristalline de KCl pure

Sur la figure IV.6 est représenté le spectre d'absorption optique d'une pastille de KCl pure qui permet de constater que:

- Ce spectre présente une légère absorption entre 800nm et 300nm, due à la présence de certains défauts de structure et d'impuretés dans la matrice KCl.

- Au-dessous de 300nm (domaine ultraviolet), on constate une absorption très importante qui fait apparaître un seuil d'absorption abrupte.

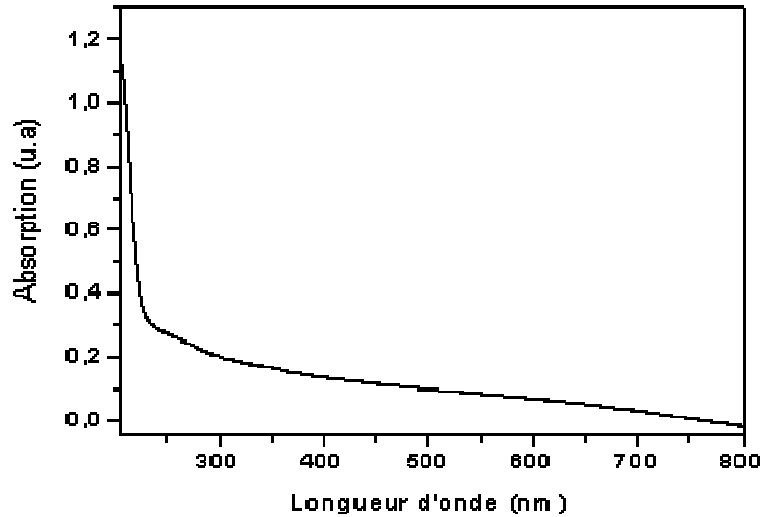


Fig. .IV.6 : Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl pure

De cette observation, on peut déduire que la matrice KCl est pratiquement transparente dans la gamme visible et proche ultraviolet .Pour comparer le gap de notre échantillon à celui donné dans la littérature pour le KCl nous avons utilisé la méthode de la seconde dérivée de l'absorption optique pour le calcul du gap (Fig. IV.7). Le gap trouvé est de 6.43 eV; c'est une valeur proche de celle donnée par la littérature [52-57] .

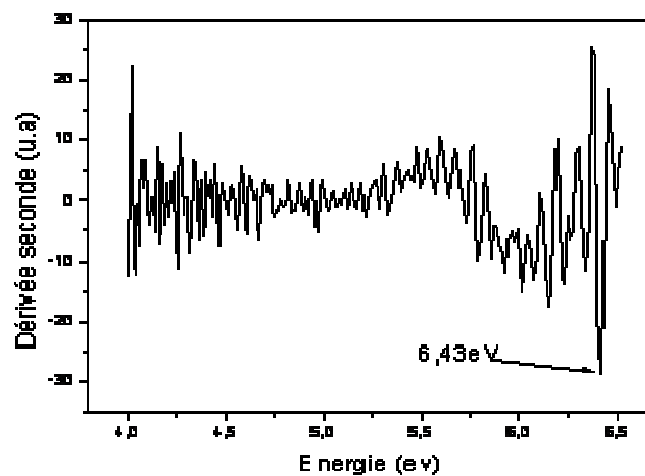


Fig. IV.7: Gap optique de la matrice KCl pure.

IV.2.2.4. Spectre d'absorption optique du nanocomposite CdSe/KCl

Le spectre d'absorption optique des cristallites de CdSe dispersées dans une pastille de KCl est représenté sur la figure IV.8. La présence de deux pics dans le spectre d'absorption est remarquable: le premier d'intensité relativement faible à 462,74nm (2,68eV) est probablement dû à une transition excitonique et le second, plus intense, se situe à 622,50nm (1,99eV); ce dernier correspond à la transition fondamentale $1S_{e-}1S_{3/2}$ des cristallites de CdSe [52]. Cette valeur est proche des résultats de la littérature [53-55]. La nouvelle position du seuil d'absorption est due aux cristallites du semi-conducteur de dopage CdSe, mais elle diffère de celle de CdSe massif vu la faible taille des cristallites. La détermination du gap optique des cristallites de CdSe par la méthode de la seconde dérivée (Fig. IV.9) a donné une valeur de 1,99eV qui est supérieure à celle du cristal massif de CdSe ($E_g = 1,74\text{eV}$) [57]. Cette augmentation de l'énergie du gap ($\Delta E_g(\text{CdSe}) = 0,25\text{eV}$) est due à la très faible taille des cristallites qui induit un phénomène de confinement quantique et augmente le gap du semi-conducteur.

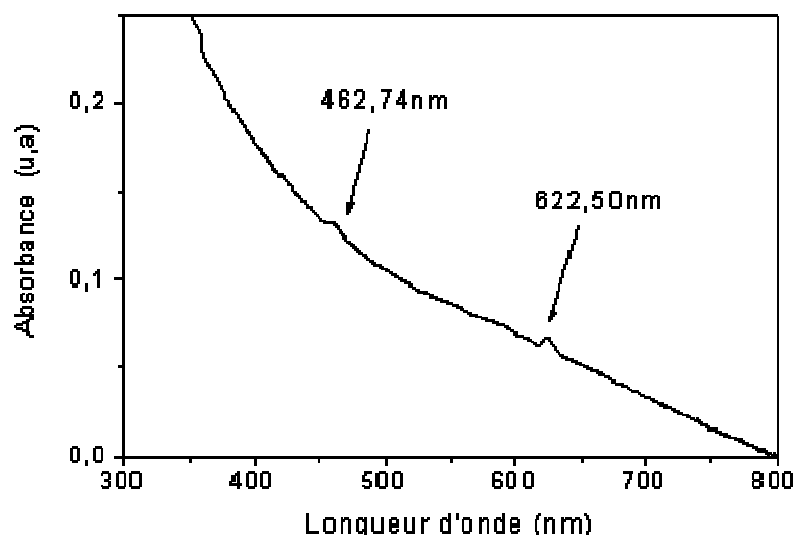


Fig. IV.8 : Spectre d'absorption optique du nanocomposite CdSe/KCl

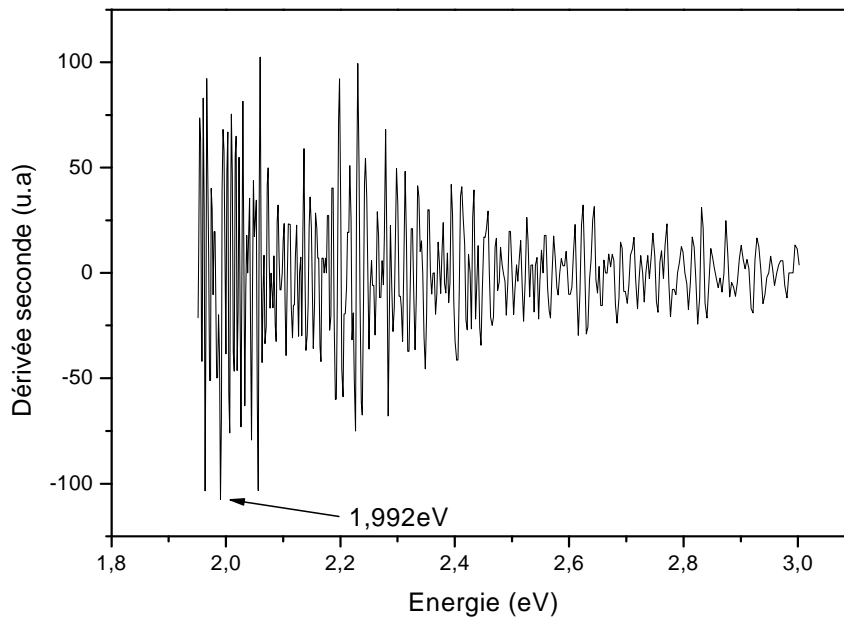


Fig. IV.9 : Gap optique du nanocomposite CdSe/KCl.

IV.2.2.5. Spectre d'absorption du nanocomposite CdSe /PMMA

Le spectre d'absorption des nanocristallites de CdSe dispersées dans la matrice polymère PMMA (Fig. IV.10) présente plusieurs bandes situées dans le domaine du visible et de l'ultraviolet et qui sont localisées à 691, 535, 500, 470 et 393 nm. Ces bandes sont dues à des excitons créés dans les cristallites de CdSe. On peut aussi remarquer un déplacement du seuil d'absorption vers les courtes longueurs d'onde (grandes énergies). Ce bleu « shift » est dû à la faible taille des nanocristallites de CdSe [58-59] (la matrice PMMA étant transparente dans le domaine UV-Visible).

Le gap optique, est lié à la position de la valeur maximale de la longueur d'onde d'absorption sur le spectre, est estimé à partir de la valeur minimale de la courbe représentant la dérivée seconde du spectre d'absorption [60-61]. Le gap optique augmente avec la diminution de la taille des nanoparticules. Par cette méthode l'énergie du gap optique est évalué à $E = 1.80 \text{ eV}$ (Fig .IV.11). Cette énergie est attribuée à la transition ($1S_{3/2}$, $1S_0$) correspondants à la plus basse énergie de l'exciton entre les niveaux HOMO –LUMO des cristallites. En tenant compte de l'énergie de la première transition (l'énergie du gap optique) $E = 1.80 \text{ eV}$ pour les nanoparticules de CdSe et de la valeur du gap de CdSe massif $E_g = 1.74 \text{ eV}$ [62] l'énergie du quantinement quantique $\Delta E = E - E_g$ est égale à 0.06 eV . Cette variation

d'énergie de la bande interdite entre le massif et les nanoparticules est due essentiellement à un effet de taille induisant dans le matériau un confinement quantique.

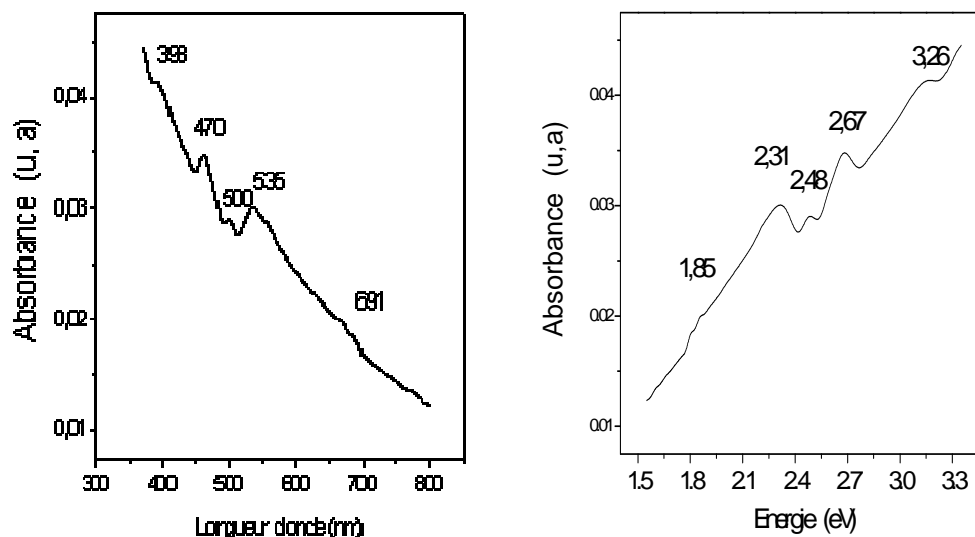


Fig .IV.10 : spectre d'absorption optique du nanocomposite CdSe-PMMA
 a) en fonction de la longueur d'onde
 b) en fonction de l'énergie

L'intensité du pic autour de 691nm est tellement faible que l'on peut considérer qu'il y a une quantité insignifiante de cristallites qui absorbe à cette longueur d'onde et vu l'intensité relativement plus importante du pic situé à 535nm on peut déduire qu'il y a une quantité de cristallites assez grande dont la contribution à l'absorption optique dominante. Le gap optique de ces cristallites, déterminé à partir de la courbe de la dérivée seconde, est de 2.67eV. Cette valeur conduit à un confinement d'énergie de $\Delta E= 0.93$ eV.

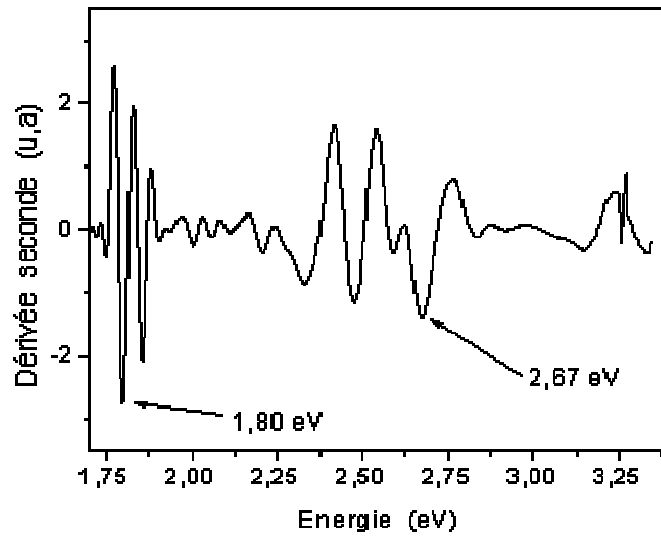
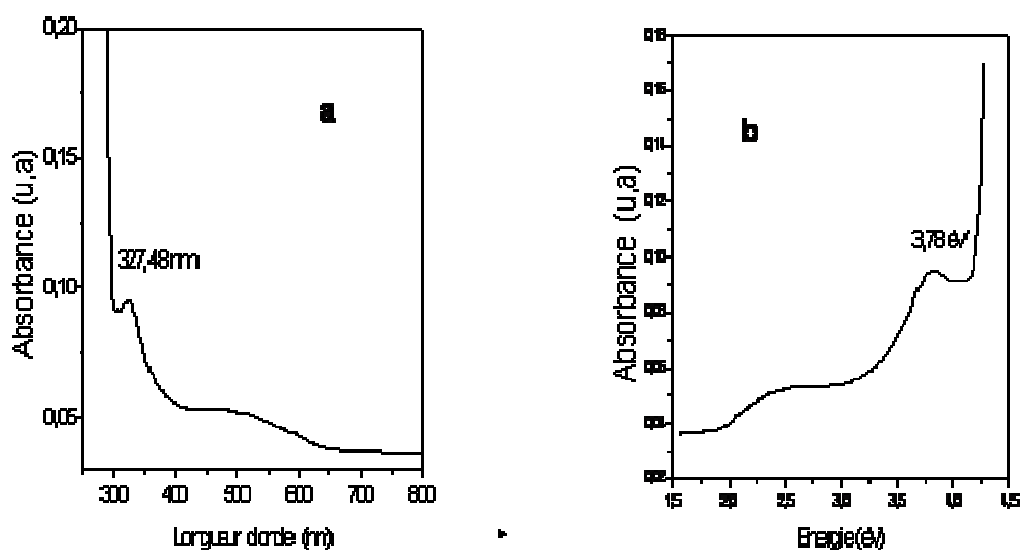


Fig. IV.11: Gap optique du nanocomposite CdSe/PMMA.

IV.2.2.6. Spectre d'absorption optique du nanocomposite ZnSe/PMMA

Le spectre d'absorption optique des nanocristallites de ZnSe incorporées dans la matrice polymère PMMA est donné par la figure IV.12a.b. On peut observer sur ce spectre un épaulement qui s'étend de 600 à 400nm et qui témoigne d'une large dispersion de la taille des cristallites de ZnSe et de la présence de défauts de structure et d'impuretés. Ce spectre montre aussi un pic excitonique situé à 327.48nm (3.78eV), qui a été également observé à 3.54eV par Wang et al dans leurs travaux sur le ZnSe dans des verres et qu'ils ont montré qu'il correspond à une transition entre les niveaux d'énergie $3S_{3/2} - 1S_e$ [63].

Egalement on peut remarquer un décalage du seuil d'absorption vers les courtes longueurs d'onde (grandes énergies) par rapport à celui de ZnSe massif (2.75eV) [64]. La valeur du gap optique des cristallites ZnSe, calculée en utilisant la méthode de la seconde dérivée (Fig. IV.13), est de 3.78eV. Ce «bleu shift» est induit par les très petites tailles des nanocristallites de ZnSe (la matrice PMMA étant transparente dans le domaine UV-Visible). Ces résultats témoignent une fois de plus de la très faible taille des cristallites, conduisant à un confinement quantique et à une augmentation de la valeur du gap optique $\Delta E = 1.04$ eV.



Fi

g. IV.12 : spectre d'absorption optique du nanocomposite ZnSe-PMMA
 c) en fonction de la longueur d'onde
 d) en fonction de l'énergie

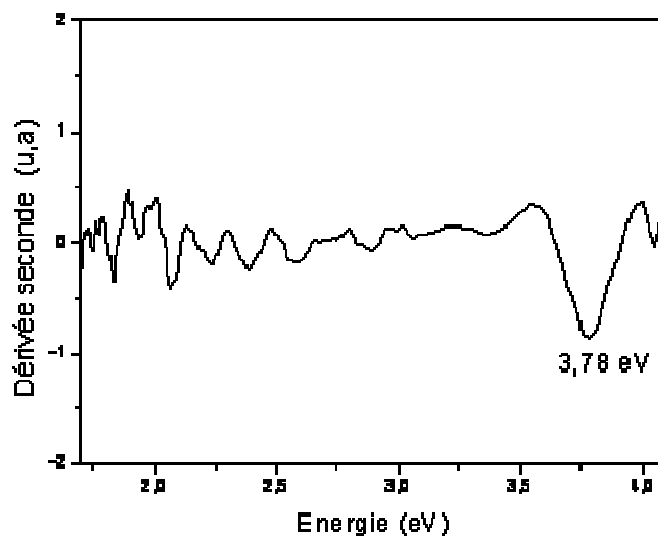


Fig. IV.13 : Gap optique du nanocomposite ZnSe/PMMA.

IV.2.2.7. Estimation de la taille des cristallites de CdSe dispersées dans les Matrices KBr, KCl et PMMA.

L'effet de taille est décrit par la mécanique quantique à partir des équations de Schrödinger dans les quelles l'exciton peut-être décrit par le hamiltonien

$$H = \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \Delta_h - \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \Delta_e - \frac{e^2}{\epsilon |r_e - r_h|} \quad \text{IV 1}$$

A partir de la fonction d'onde les niveaux d'énergie de l'exciton peuvent être déterminés ; tout particulièrement le niveau excité de plus faible énergie est donné par le modèle de l'approximation de la masse effective en tenant compte de l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou étudié par Kayanuma [65]. et Brus [66]. et exprimé par l'équation suivante:

$$E(R) = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.786e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon R} - 0.248 E_{Rey} \quad \text{IV 2}$$

Où $E(R)$ est l'énergie du gap optique, E_g est l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur massif. Le deuxième terme correspond à l'énergie cinétique de l'exciton avec m_e^* et m_h^* les masses effectives respectivement de l'électron et du trou et ϵ la constante diélectrique du matériau. Le troisième terme correspond à l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou. Le dernier terme est dû à la corrélation spatiale entre l'électron et le trou et il est généralement négligé par rapport aux autres termes. On a pour le CdSe $m_e^* = 0.13 m_0$, $m_h^* = 0.45 m_0$ [67]., et pour le ZnSe $m_e^* = 0.21 m_0$, et $m_h^* = 0.6 m_0$ [69]. et $\epsilon = 8.1$ [70]. avec m_0 la masse de l'électron libre. En utilisant ce modèle le rayon moyen des nanocristallites de CdSe et de ZnSe incorporées dans les matrices KBr, KCl et PMMA est estimé:

Pour le semi-conducteur CdSe

Dans la matrice KBr:

La première transition est à $E = 1,98\text{eV}$. En remplaçant E par cette valeur, on trouve un rayon moyen des cristallites de CdSe $R = 3.39 \text{ nm}$.

Dans la matrice KCl:

La première transition est à $E = 1,99\text{eV}$. En remplaçant E par cette valeur, on trouve un rayon des cristallites de CdSe $R = 3.33\text{nm}$.

Dans la matrice PMMA:

La première transition est à $E = 2,67\text{eV}$. En remplaçant E par cette valeur, on trouve un rayon des cristallites de CdSe $R = 2,92\text{nm}$.

Pour le semi-conducteur ZnSe:

Dans la matrice PMMA:

La première transition est à $E = 3,78$ eV. En remplaçant E par cette valeur, on trouve un rayon des cristallites de ZnSe $R = 2,06$ nm.

Remarque:

Le rayon de Bohr du semi-conducteur CdSe étant de 5,5 nm [71]., alors on peut dire que les cristallites de CdSe dans les deux matrices cristallines KBr et KCl ainsi que dans la matrice amorphe le PMMA se trouvent dans un état de confinement fort. Ce qui est en bon accord avec les résultats des travaux reportés par Murray et al [59] ainsi que Miroslav Šimurda et al [72].

La taille des cristallites de CdSe est relativement proche dans les deux matrices KBr et KCl parce que les paramètres des réseaux KBr et KCl sont relativement proches. $a_{\text{KBr}} = 0,66005$ nm et $a_{\text{KCl}} = 0,62917$ nm et alors les deux matrices ont adsorbé des cristallites de CdSe de tailles très voisines.

Les rayons des cristallites obtenus à partir de l'analyse des résultats de la diffraction des RX ne sont pas totalement conformes à ceux obtenus à partir du modèle de la masse effective. Le désaccord dans la taille est assigné à la morphologie non sphérique des nanocristallites de CdSe et ZnSe [67].

Les nanocristallites de CdSe dans les matrices KBr et KCl présentent une certaine mono dispersion en taille

En comparant la taille des nanocristallites de ZnSe par rapport au rayon de Bohr de l'exciton de ZnSe qui est de l'ordre de 4.5 nm, nous déduisons un régime de confinement fort. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux de Napoléon [73].

IV.3. CARACTERISATION PAR PHOTOLUMINESCENCE

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

La mesure de la photoluminescence des nanocomposites CdSe/KBr et CdSe/KCl a été effectuée à l'aide d'un spectromètre de luminescence sous une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{exc} = 514,5$ nm et une puissance de 10mW. L'expérience s'est déroulée à température ambiante au laboratoire MOBS de Metz.

L'analyse des nanocomposites en couches minces CdSe/PMMA et ZnSe/PMMA a été réalisée à l'aide d'un laser Nd:YAG dont la raie d'émission fondamentale est située à 1064 nm. Pour nos échantillons on a utilisé la fréquence triplée à 355nm située dans l'ultraviolet pour pouvoir exciter efficacement les nanocristaux de CdSe et de ZnSe d'une large gamme de tailles (l'énergie des photons incidents est supérieure à celle du gap du CdSe et du ZnSe ce qui permet d'avoir la contribution à l'émission d'une certaine distribution en taille des nanocristallites des nanocomposites). Les mesures ont été réalisées à température ambiante et à 77°K température de l'azote liquide.

Habituellement il existe deux types de photoémission:

*une émission excitonique qui présente un profil aigu et qui se situe non loin du bord d'absorption optique du matériau.

*une émission par des pièges (défauts) qui peut être considérée comme due à des transitions radiatives entre des sites de pièges se trouvant sur des niveaux d'énergies plus ou moins profonds internes à la bande de conduction pour les électrons et internes à la bande de valence pour les trous. Ces états d'énergies sont activés lors de l'excitation par des énergies au dessus du seuil d'absorption. Ces émissions présentent un profil plus élargi et un large décalage de stokes [74 -76].

IV.3.1. Photoluminescence des nanocomposites CdSe/KBr et CdSe/KCl

IV.3.1.1. Spectre de photoluminescence du nanocomposite CdSe/KBr

La figure IV.14 (a) et (b) représente le spectre de photoluminescence d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites de CdSe.

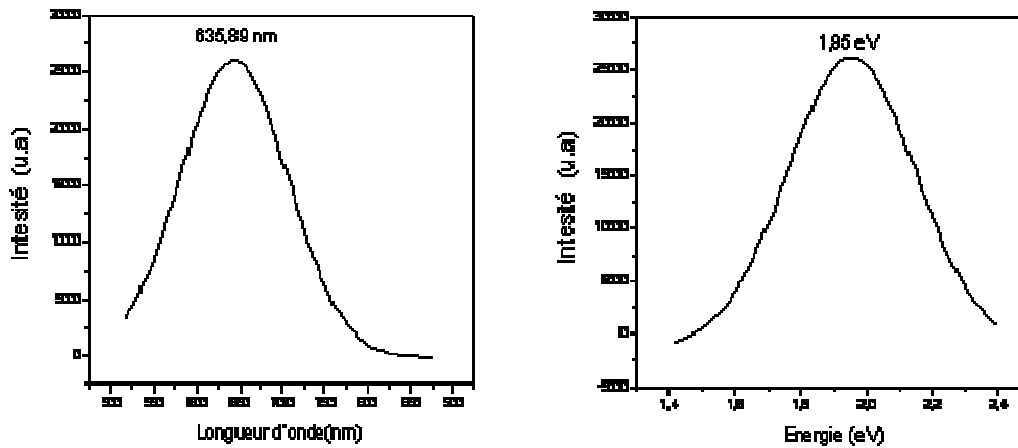


Fig. IV.14 Spectre de photoluminescence du nanocomposite CdSe/KBr
 (a): PL en fonction de la longueur d'onde.
 (b): PL en fonction de l'énergie.

IV.3.1.2. Spectre de photoluminescence du nanocomposite CdSe/KCl

La figure IV.15(a) et (b) représente le spectre de photoluminescence d'une pastille monocristalline de KCl dopée par des cristallites de CdSe.

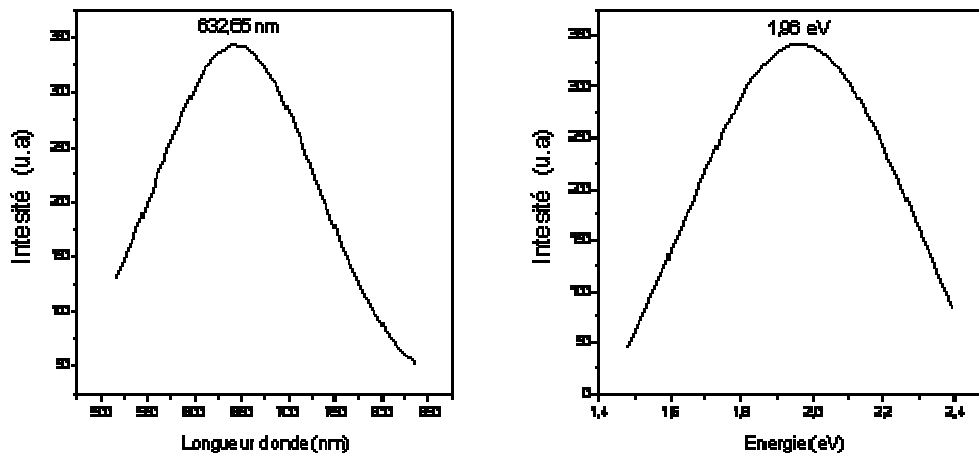


Fig. IV.15 Spectre de photoluminescence du nanocomposite CdSe/KCl
 (a): PL en fonction de la longueur d'onde.
 (b): PL en fonction de l'énergie.

Les spectres de photoluminescence des deux nanocomposites CdSe/KBr et CdSe/KCl présentent la même allure et la même distribution des énergies car cette luminescence est essentiellement due aux mêmes cristallites du semi-conducteur CdSe. Les bandes de luminescence sont centrées autour de maximums très proches

(tailles voisines des cristallites de CdSe dans KBr et KCl) situés respectivement autour de $\lambda_{\text{KBr}} = 635,89 \text{ nm}$ et, de $\lambda_{\text{KCl}} = 632,65 \text{ nm}$, qui sont des longueurs d'ondes voisins de la longueur d'onde de l'absorption des nanocristaux de CdSe. Ce résultat expérimental est en accord avec celui de Zhou et al. [77] qui ont trouvé une bande de luminescence de CdSe à 631 nm (1,96 eV). Ils ont attribué cette luminescence à une transition entre la bande de conduction et la bande de valence du semi-conducteur CdSe. Cette luminescence correspond à une transition radiative entre les niveaux d'énergie $1S_{3/2} - 1S_e$ [78]. La largeur de la bande est due à une contribution de sites piégés à la surface des cristallites. L'intensité relativement importante de la luminescence témoigne d'une activité optique assez intense traduisant une bonne qualité optique des cristallites de CdSe. Le léger décalage dans les positions des bandes d'émission des deux nanocomposites peut être dû à l'influence de l'interaction des nanocristallites du semi-conducteur CdSe avec la matrice hôte (KBr, KCl).

IV.3.2. Photoluminescence des nanocomposites CdSe/PMMA et ZnSe/PMMA

Les spectres de photoluminescence des nanocomposites CdSe/PMMA et ZnSe/PMMA ont été réalisés à température ambiante et à 77 °K (température de l'azote liquide) dans la région spectrale de 400-800nm. La seule différence entre les deux spectres est qu'à 77°K les bandes d'émission sont plus intenses du fait de l'absence des phonons thermiques.

IV.3.2.1. Spectre de photoluminescence d'une couche mince du nanocomposite CdSe /PMMA

Le spectre de photoluminescence du nanocomposite CdSe/PMMA (Fig. IV.16) présente à première vue deux bandes d'émission dont la première est localisée autour de 537nm et la seconde plus élargie est centrée autour de 701nm. La déconvolution de ce spectre en utilisant un fit gaussien (Fig. IV.17) permet de mettre en évidence trois bandes de proches intensités qui sont situées autour de 529 nm (2.36 eV), 580 nm (2.21eV) et 696 nm (1.80 eV). Ces bandes d'émission présentent des largeurs à mi-hauteur (FHTW) assez importantes (0.25, 0.32. et 0.52. eV) dont la cause peut être une large dispersion en taille des cristallites de CdSe ou à des défauts de natures différentes.

L'élargissement des bandes d'émission a été déjà discuté par Chestnoy et al [79] pour des NCs de CdS. Ils ont montré que l'effet de dispersion en taille n'est pas

exclusivement la cause de cet élargissement mais qu'ils existent d'autres paramètres influant sur cet élargissement tel que:

- * les défauts de surface (émissions dues aux défauts de surface)
- * une large distribution des états énergétiques inter bande ou encore une grande séparation des niveaux d'énergies inter bande associés à des sites de pièges chimiquement différents
- * une variation dans la distance entre les électrons et les trous (e-h) des sites de pièges (défauts)
- * le couplage des porteurs de charges-phonons (apport supplémentaire d'énergie de vibration des phonons) fournit aussi une contribution importante à l'élargissement des bandes d'émission.

Le décalage, vers le bleu, observé pour les trois bandes d'émission est sûrement dû au phénomène de confinement quantique induit par la très faible taille des cristallites de CdSe laquelle a été estimée à 2,92 nm.

Signalant que malgré la méthode de synthèse différente utilisée par Khanna et al pour préparer des nanocristaux de CdSe dispersés dans le PMMA [80]. Ils obtiennent des spectres de photoluminescence montrant une forte ressemblance avec les nôtres.

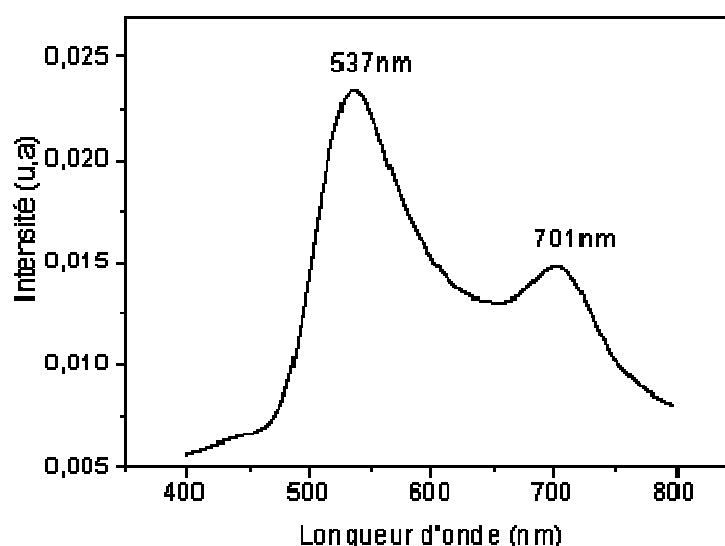
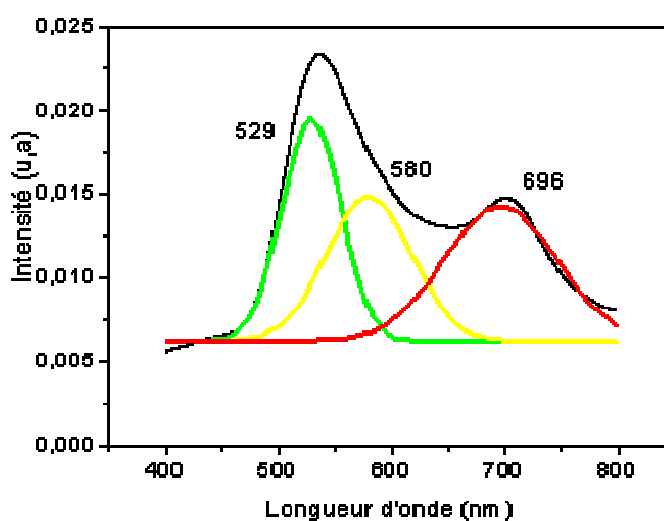


Fig. IV.16: Spectre de photoluminescence du nanocomposite CdSe/PMMA.
(Température 77°K)



(Fig. IV.17) Déconvolution du spectre de photoluminescence du nanocomposite CdSe/PMMA (température 77°K)

Il a été rapporté dans les travaux de P.K. Khanna, et al [80] sur les nanocristaux de CdSe dans le PMMA que lors d'une excitation des bandes d'absorption avec une énergie importante (comme c'est le cas pour nos échantillons) les deux types d'émission (excitonique et par des pièges) coexistent et contribuent ensemble à l'allure du spectre d'émission. De plus ils considèrent que les émissions d'énergie plus faible que 2,5eV (~500nm) sont dues à des défauts piégés à la surface des nanoparticules qui impliquent la recombinaison des électrons piégés dans une lacune de sélénium avec un trou de la bande de valence[81]. Pour nos échantillons qui présentent un gap optique de 2.67 eV la bande située à 529 nm (2.36 eV) correspond à la transition radiative entre les niveaux d'énergies $1S_{3/2}$ et $1S_e$ du composé CdSe/PMMA.

IV.3.2.2. Spectre de photoluminescence d'une couche mince du nanocomposite ZnSe /PMMA

Le spectre de la photoluminescence à la température de l'azote liquide (77°K) du nanocomposite ZnSe/PMMA (Fig. IV.18) montre deux bandes d'émission assez larges autour de 533nm (2,32eV) et 693nm (1,78eV).

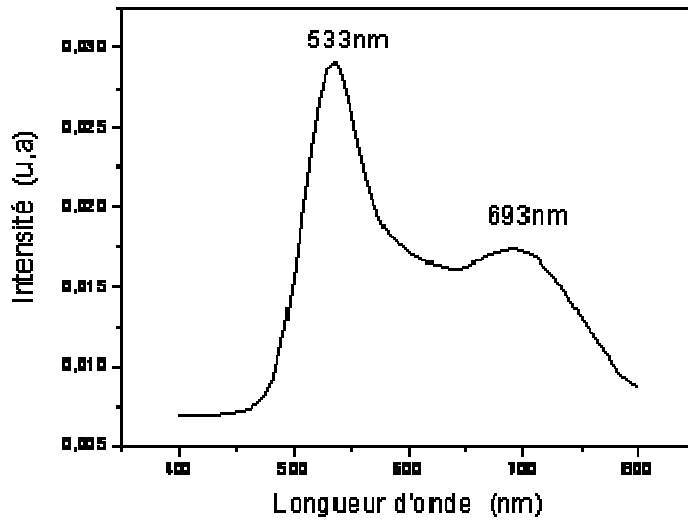
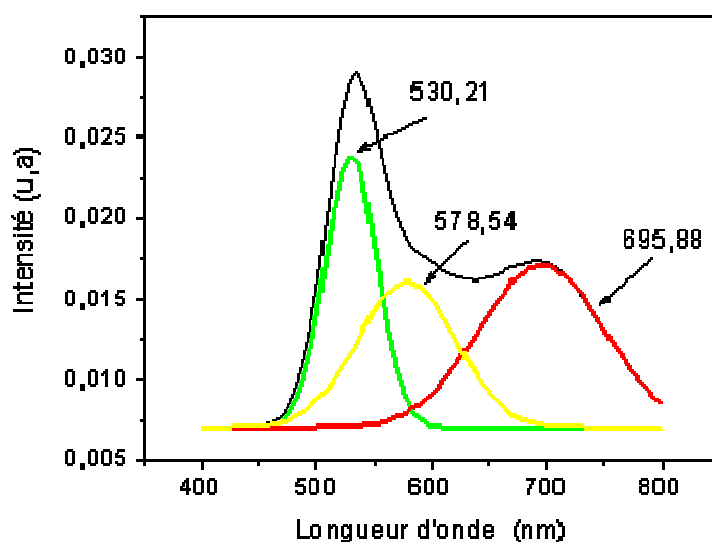


Fig. IV.18: Spectre de photoluminescence du nanocomposite ZnSe/PMMA.
(Température 77°K)

La déconvolution du spectre de luminescence (selon un fit gaussien) fait apparaître trois bandes distinctes (Fig. IV.19) centrées autour de 530.21nm (2.33eV), 578,54nm (2,14eV) et 695,88nm (1,78eV). Ces bandes de proches intensités ont respectivement des largeurs à mi hauteur (FWHM) de 60nm, 100 nm et 132nm. La bande située à 530,21nm (2,33 eV) est attribuée à des niveaux d'énergie dans la bande interdite créés par des sites vacants de Zn [82]. Les deux autres bandes sont dues à des transitions dues à des impuretés ou à des défauts de structure dont les niveaux d'énergie sont situés plus bas dans la bande interdite du semi-conducteur comme il a été rapporté dans la littérature [83].



(Fig. IV.19) Déconvolution du spectre de photoluminescence du nanocomposite ZnSe/PMMA (température de 77°K)

Aussi pour des NCs de ZnSe (taille 2.8 à 9.5nm) élaborés par la méthode sol-gel et dispersés dans des films en verre, Guangming Li et al [84] ont montré que ces NCs donnent une émission intense qui s'étale de 540 à 630nm et qui est due à des lacunes de Se dans les cristallites de ZnSe.

L'absence de bandes d'émission dans la région de l'ultraviolet est due au fait que la longueur d'onde d'excitation 355nm (3,49eV) ne peut exciter les niveaux d'énergie des cristallites de ZnSe dont le gap a été estimé à 3,78 eV (Très faible taille des cristallites).

IV.3.3 CONCLUSION

Nous avons préparé des nanocristaux des semi conducteurs CdSe et ZnSe dispersés dans du PMMA par solution colloïdale. Le bleu-shift du seuil de l'absorption optique des deux composites confirme l'effet de confinement quantique dû à la taille nanométrique des cristallites semi-conductrices. Nous avons également étudié à la température de l'azote liquide (77°K) la photoluminescence de ces composites avec une excitation dans l'ultraviolet (355nm). Les larges bandes d'émission observées, correspondent à une distribution de la taille des cristallites et à des transitions dues à une variété de défauts (surtout des lacunes de Se) dans les cristallites de CdSe et ZnSe. Les particules de très petite taille donnent une émission de lumière blanche attribués à une conséquence d'un transfère d'énergie des nanoparticules vers des états

électroniques dans le polymère [85]. Les électrons de surface jouent un rôle très important et l'échange NCs-polymère. Il est d'autant plus important que la taille des cristallites est petite; d'où l'intensité importante des bandes d'émission observées. Cette hypothèse permet, dans une certaine mesure, de justifier la ressemblance des spectres de photoluminescence obtenus pour les deux nanocomposites CdSe/PMMA et ZnSe/PMMA étudiés. La largeur de l'ensemble des bandes d'émission de ces nanocomposites couvre la gamme spectrale allant du bleu jusqu'au rouge, ce qui permet de déduire que les matériaux élaborés émettent une lumière quasi-blanche.

IV.4. OPTIQUE NON LINEAIRE

IV.4.1. INTRODUCTION

Pour l'amélioration des dispositifs non-linéaires (tels que les doubleurs et les tripleurs de fréquence) ou la conception de nouveaux matériaux aux propriétés bien spécifiques, une bonne connaissance expérimentale mais aussi théorique des propriétés optiques non linéaires des matériaux est indispensable. Dans ce but, les premiers calculs de génération d'harmoniques ont été faits avec des théories à électrons indépendants dans un champ moyen, mais l'accord obtenu avec les résultats expérimentaux pour des semi-conducteurs, comme le carbure de silicium (SiC) ou l'arséniure de gallium (GaAs) n'était pas satisfaisant. La détermination théorique précise des susceptibilités d'ordre supérieur, nécessitant la prise en compte de tous les effets à l'échelle microscopique, s'avère difficile et elle est loin d'être maîtrisée.

IV.4.2. ORIGINE DE LA NON-LINEARITE OPTIQUE

Les processus optiques non linéaires sont des manifestations spécifiques à certains matériaux capables d'acquies sous l'effet d'un champ lumineux, une polarisation dépendant de façon non-linéaire de l'amplitude du champ électrique. Dans la plupart des cas, l'origine physique de cette propriété se situe au niveau microscopique du matériau (nature des atomes ou des molécules constituant le matériau, ainsi que sa structure cristalline). C'est selon ces différents paramètres que le milieu peut donner lieu à certain nombre d'effets non linéaires.

Ainsi les interactions avec une excitation lumineuse, dans les matériaux non Centro- symétriques, par l'intermédiaire de la polarisation induite peuvent engendrer divers processus du second ordre comme :

- L'effet électro-optique du second ordre ou effet de Pockels : cas où l'un des deux champs électriques a une fréquence quasiment nulle ($\omega_2 = 0$).
- Génération de la somme et de la différence de fréquences : cas où deux photons incidents de fréquence ω_1 et ω_2 génèrent un troisième photon de fréquence somme $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ ou différence (le processus de mélange paramétrique) entre les deux ondes incidentes $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$ avec $\omega_1 \neq \omega_2$.
- Génération de second harmonique dans le cas où deux photons incidents de même fréquence $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ génèrent un photon de fréquence double $\omega_3 = 2\omega$.

De l'interaction de la lumière avec les autres matériaux diélectriques (centrosymétriques) peut se dégager d'autres processus non linéaires de moindre importance que les précédents appelés processus non linéaires du troisième ordre tels:

-L'effet Kerr optique, la génération du troisième harmonique, les diffusions Raman et Brillouin stimulées, l'absorption à deux photons, le mélange à quatre ondes dégénérées.

Nous nous limitons dans cette thèse aux processus non linéaires élémentaires d'ordre 2 et 3 et tout spécialement à la génération du second et troisième harmonique. La description de ces processus est basée sur une extension de la notion de propagation linéaire du champ électromagnétique dans la matière. Elle repose sur l'usage des équations de Maxwell macroscopiques, dans lesquelles la polarisation est exprimée au moyen d'un développement en puissance de l'amplitude des champs présents dans le milieu (ou plus exactement des composantes de polarisation de ces champs). De la même façon que les propriétés linéaires du milieu sont décrites au moyen d'une seule quantité la susceptibilité linéaire. Les propriétés non-linéaires d'un matériau sont caractérisées par un certain nombre de susceptibilités optiques non-linéaires du second, troisième ordre. Selon la structure et la forme (solide, liquide, couches minces) du matériau et la forme du champ électrique le traversant, le matériau pourra générer un processus non linéaire. Cette correspondance entre la nature du processus (premier, second ou troisième ordre) et la forme des susceptibilités représentées par un formalisme tensoriel traduisant la relation entre la réponse optique du milieu à une excitation, permet ainsi une description globale et universelle des effets optiques non linéaires.

Un matériau est considéré comme un ensemble de particules chargées (ions et électrons). Sous l'effet d'un champ électrique, les charges tendent à se déplacer : les charges positives dans le sens du champ électrique, les charges négatives dans le sens opposé. Dans un matériau conducteur, les électrons peuvent se déplacer à travers le matériau en donnant lieu à un courant électrique aussi longtemps que le champ électrique est appliqué. Dans le cas d'un diélectrique, qui est d'usage beaucoup plus courant en optique, les particules chargées sont liées fortement les unes aux autres. Ainsi, en présence d'un champ électrique, les charges ont un mouvement uniquement transitoire et s'éloignent légèrement de leur position d'origine. Ces déplacements élémentaires des charges (séparation de charges positives d'un côté et charges négatives de l'autre) se traduisent par l'apparition dans le matériau de moments dipolaires électriques induits. L'ensemble de ces moments dipolaires induit une polarisation du matériau. Ces phénomènes ne peuvent apparaître que lors d'une sollicitation importante du matériau; le champ électrique associé à l'onde incidente doit être intense (cas des lasers).

On rappelle qu'une onde laser correspond à un champ électromagnétique oscillant à une fréquence de l'ordre de 10^{13} à 10^{17} Hz. Sous l'action du champ électrique d'une telle onde, les charges d'un diélectrique sont soumises à un mouvement oscillant de même fréquence, formant un ensemble de dipôles oscillants. L'effet du champ magnétique sur les particules chargées est quant à lui beaucoup plus faible, et peut être négligé. De plus, les ions positifs (noyaux) ayant souvent une masse considérablement supérieure à celle des électrons et du fait de l'inertie, il est possible de considérer en bonne approximation que seuls les électrons sont animés d'un mouvement.

La première expérience de génération de second harmonique a été réalisée par Franken et al en 1961 [86] et marqua la naissance de l'optique non linéaire [87].

IV.4.3. PRINCIPE DE BASE D'OPTIQUE NON LINEAIRE

La compréhension des phénomènes non-linéaires nécessite d'examiner la théorie de la propagation d'ondes électromagnétiques dans les milieux non-linéaires dispersifs. Comme tout phénomène électromagnétique, la propagation de champs optiques dans un matériau est gouvernée par les équations de Maxwell. Celles-ci sont alors utilisées pour obtenir l'équation d'onde qui décrit la propagation de la lumière dans le diélectrique. Son interaction avec le matériau se traduit par une polarisation

de ce milieu et cette polarisation induite est considérée comme la réponse du milieu à l'excitation incidente. Cette réponse dépend directement de l'intensité de l'excitation. En optique linéaire les propriétés optiques (coefficients d'absorption, indice de réfraction ...) d'un matériau soumis à une excitation lumineuse de faible intensité sont indépendantes de l'intensité de l'onde incidente. La relation entre la polarisation et le champ électrique peut être exprimée de la manière suivante [88-89]

$$\vec{P}_i(\vec{r}, t) = \chi_{ij}^{<1>} \vec{E}_j(\vec{r}, t) \quad (\text{IV.3})$$

où $\chi_{ij}^{<1>}$ représente la susceptibilité linéaire du premier ordre du milieu, noté généralement par χ . Dans ces conditions la propagation de la lumière est donnée par l'équation suivante :

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{IV.4})$$

Où ϵ représente la permittivité diélectrique ($\epsilon = 1 + 4\pi\chi$).

Pour une onde plane monochromatique la solution de l'équation (IV.4) est comme suite $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{(i\vec{k}z - \omega t)}$ (IV.5)

Où l'amplitude du vecteur d'onde \vec{k} est donnée par la relation:

$$k^2 = \epsilon \frac{\omega^2}{c^2} \quad (\text{IV.6})$$

Dans le cas d'un milieu sans perte, χ et ϵ ont des valeurs réelles. L'introduction de la vitesse de propagation à travers le milieu par le biais de l'expression $k^2 = \omega^2 / v^2$

Nous pouvons déduire l'indice de réfraction linéaire du milieu: sachant que

L'indice du vide est donné par l'expression $n_0 = \frac{c}{v} = \sqrt{\epsilon}$ (VI.7)

A partir des termes de l'équation (1) il en résulte de l'hypothèse d'une réponse locale et instantanée de l'environnement matériel que le moment dipolaire, induit au point r et l'instant t , dépend essentiellement de la valeur instantanée de l'intensité du champ électrique en ce point (que nous définissons dans le paragraphe suivant).

Le champ électrique peut être modélisé comme une oscillation de l'onde électromagnétique à très haute fréquence. Il induit alors la création de dipôles oscillants à la fréquence optique. Si l'onde lumineuse est supposée intense, si bien que l'amplitude du champ électrique incident ne soit pas négligeable par rapport au champ intra atomique qui est de l'ordre de 10^8 (V/m) [90] le champ électrique incident fait osciller les charges de plus en plus de leur position d'équilibre et crée des dipôles.

Un dipôle oscillant est caractérisé par un moment dipolaire $\mu = ex$ (e est la charge de l'électron et x le déplacement de ce dernier). La polarisation électrique est définie comme la moyenne des moments dipolaires par unité de volume:

$$P = e N [x] \quad (IV.8)$$

Où N est le nombre de dipôles par unité de volume

Le mouvement oscillatoire de l'électron est décrit par le modèle d'un oscillateur anharmonique par analogie à la mécanique et l'équation du mouvement de l'électron soumis à un champ externe est:

$$d^2 x/dt^2 + \Gamma dx/dt + \omega_0^2 x + (a/m_0) x^2 = (e/m_0) \xi \quad (1) \quad (IV.9)$$

Où Γ est une constante d'atténuation, ξ est le champ optique externe ω_0 est la fréquence d'oscillation, a est une constante qui représente la force de rappel anarhomonique subit par l'électron. Supposant que le champ externe est composé d'une superposition de deux champs oscillant aux fréquences ω_1 et ω_2 :

$$\alpha(t) = \frac{1}{2} (E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + c.c) \quad (IV.10)$$

Si l'intensité du champ est faible comparé à celle du champ atomique (10^8 V/m) on peut traiter α^2 comme une perturbation. Les solutions sont de la forme :

$$X = x^{(1)}(\omega_1, \omega_2) + x^{(2)}(\omega_1, \omega_2, \omega_1 +/\omega_2) + \dots \quad (IV.11)$$

Où $x^{(1)}$ correspond au déplacement linéaire de l'électron qui dépend de (ω_1, ω_2) et $x^{(2)}$ correspond au déplacement non linéaire de l'électron qui dépend de $(\omega_1, \omega_2, \omega_1 +/\omega_2)$ d'où l'appellation non linéaire. Ainsi de nouvelles fréquences apparaissent dans le mouvement de l'électron et par conséquent dans la polarisation \mathbf{P} :

$$X = x^{(1)} + x^{(2)} \quad (IV.12)$$

$$P = Ne [X] = Ne [x^{(1)} + x^{(2)}] = Ne [x^{(1)}] + Ne [x^{(2)}] = P^{(1)} + P^{(2)} \quad (IV.13)$$

$$\text{Où} \quad P^{(1)} = Ne [x^{(1)}] = \epsilon_0 \chi^{(1)} E \quad (IV.14)$$

$$P^{(2)} = Ne [x^{(2)}] = \epsilon_0 \chi^{(2)} E.E \quad (IV.15)$$

Nous pouvons en déduire une polarisation du troisième ordre définie par:

$$P^{(3)} = Ne [x^{(3)}] = \epsilon_0 \chi^{(3)} E.E.E \quad (IV.16)$$

En l'absence d'effets non linéaires ($\chi^{(2)} = 0$) la polarisation induite par un champ électrique est proportionnelle et dans la même direction que ce champ.

D'une manière générale, la polarisation induite est la clé de toute description des phénomènes de l'optique non linéaire dans un matériau, car sa variation au cours du temps peut à son tour induire une variation des composantes du champ électromagnétique. Elle peut être développée en série de Taylor [91]

$$\vec{P} = P_i(\vec{r}, t) = \chi_{ij}^{<1>} E_j(\vec{r}, t) + \chi_{ijk}^{<2>} E_j E_k(\vec{r}, t) + \chi_{ijkl}^{<3>} E_j E_k E_l(\vec{r}, t) + \dots \quad (IV.17)$$

Où P_i est la i^{eme} composante de la polarisation instantanée et E_i est la i^{eme} composante du champ.

$\chi_{ij}^{<1>}$ Représente la susceptibilité électrique du premier ordre par un tenseur de rang deux qui décrit les phénomènes optiques linéaires telle la réflexion, la réfraction et la diffusion de la lumière,... . Les parties réelles et imaginaires sont reliées respectivement à l'indice linéaire de réfraction linéaire n_0 et à l'absorption linéaire α du matériau (qui reste le seul terme non négligeable lorsque l'intensité de l'onde incidente est faible).

$\chi_{ijk}^{<2>}$ Représente la susceptibilité électrique du deuxième ordre par un tenseur de rang trois. Ce tenseur est nul pour un milieu présentant un centre d'inversion (autrement dit centro-symétrique) ; il décrit les processus non linéaires du second ordre tel l'effet Pockels, la génération du second harmonique

$\chi_{ijkl}^{<3>}$ représente la susceptibilité électrique du troisième ordre par un tenseur de rang quatre et décrit les processus optiques non linéaires du troisième ordre dont les parties réelles et imaginaires décrivent respectivement l'indice de réfraction non linéaire n_2 et l'absorption à deux photons β tel que l'effet Kerr optique et la génération du troisième harmonique.

Ces susceptibilités sont des caractéristiques intrinsèques au matériau et dépendent énormément de la symétrie du cristal ou de la structure des couches du semi-conducteur.

E_j, E_k, E_l Sont les composantes spatiales de l'intensité du champ électrique appliqué. D'une manière générale la polarisation peut-être mise sous la forme :

$$P = P^L + P^{NL} \quad (IV.18)$$

IV.4.4. SUSCEPTIBILITE DU SECOND ORDRE ET GENERATION DE SECOND HARMONIQUE

IV.4.4.1. Susceptibilité du second ordre

Dans le cas de l'expérience de Franken et al [92] l'excitation électrique s'écrit:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (IV.19)$$

La polarisation et le champ électrique étant des grandeurs vectorielles, la composante de la réponse non-linéaire du deuxième ordre le long d'une coordonnée cartésienne est exprimée dans le système SI comme suit:

$$P_i(2\omega) = \epsilon_0 \sum_{j,k=x,y,z} \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega) E_k(\omega) \quad [93] \quad (IV.20)$$

où i, j, k sont les coordonnées cartésiennes, i représente la composante de la polarisation, j et k sont les directions des plans de polarisation des deux champs électriques et $\chi_{ijk}^{(2)}$ est un des 27 éléments tensoriels de $\chi^{(2)}$ ou encore en remplaçant le champ E par $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$ pour une expression plus simplifiée de l'équation $P_i(\omega) = \epsilon_0 [\chi^{(1)} E(\omega) + \chi^{(2)} E(\omega) E(\omega)]$ la relation s'écrit alors:

$$P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + 1/2 \epsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 (1 + \cos(2\omega t)) \quad (IV.21)$$

$$P = 1/2 \epsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 + \epsilon_0 \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + 1/2 \epsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 \cos(2\omega t) + 1/2 \epsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 \quad (IV.22)$$

-Le premier terme de cette équation représente une polarisation constante : la présence de non linéarité de second ordre peut se manifester aussi sous la forme d'une polarisation électrique constante du milieu (rectification optique).

-Le deuxième terme correspond à la polarisation linéaire du milieu responsable de l'émission d'une onde de même fréquence que la radiation incidente.

-Le troisième terme fait apparaître une onde électromagnétique de fréquence 2ω correspondant à une variation de la polarisation avec une fréquence deux fois plus grande que celle de l'onde fondamentale (Génération du second harmonique)

La susceptibilité du second ordre est souvent représentée par le coefficient d appelé paramètre non linéaire du matériau qui est un tenseur d'ordre deux représenté

$$\text{Par: } \quad d_{ijk} = 1/2 \chi_{ijk} \quad (VI.23)$$

$$\text{Par ailleurs : } \quad P^{(2)}(E) = \epsilon_0 \chi^{(2)} E_1(\omega_1) \cdot E_2(\omega_2) \quad (VI.24)$$

Qui donne pour $\omega_1 = \omega_2$ (dans le cas de génération de second harmonique)

Dans l'équation (VI.24)

Le produit $E_1(\omega_1) \cdot E_2(\omega_2)$ est un produit tensoriel à six composantes et le tenseur $\chi^{(2)}$ est de rang 3 constitué de 27 éléments, en introduisant le tenseur d_{ijk} donné par l'équation ((VI.25)) la polarisation non linéaire peut être écrite comme:

$$P_i(2\omega) = \epsilon_0 \sum_{j,k=x,y,z} \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega) E_k(\omega) = \epsilon_0 \sum_{j,k} 2 d_{ijk} E_j(\omega) E_k(\omega) \quad (VI.25)$$

Les propriétés fondamentales de la susceptibilité et les propriétés structurelles du milieu étudié vont permettre de simplifier certaines composantes de ce tenseur.

IV.4.4.1.1. Simplification du tenseur de susceptibilité du second ordre.

Pour pouvoir simplifier les calculs et l'analyse se rapportant au modèle théorique de la génération du second harmonique, il est possible de réduire considérablement le nombre des composantes du tenseur de susceptibilité du second ordre moyennant différents types de symétrie.

IV.4.4.1.1.1. Symétrie d'inversion (symétrie de volume)

Cette symétrie est la plus fondamentale, elle définit les milieux dans lesquels les processus du second ordre ne peuvent avoir lieu. C'est le cas des milieux possédant la symétrie d'inversion (milieux centro-symétrique). La polarisation est proportionnelle à l'excitation (au champ électrique). Comme le champ électrique est un vecteur polaire il s'en suit que le vecteur polarisation est une grandeur polaire et qu'il change de signe sous l'effet d'une inversion de l'espace. En remplaçant E par $-E$

on aura : $P(-E)=-P(E)$; $P(E)$ est donc une fonction impaire (Fig. IV.1). Alors en inversant la direction du champ électrique, la direction de la polarisation P s'inverse et donc les puissances paires du champ électrique doivent disparaître. C'est le cas des milieux isotropes comme les verres ou les cristaux dotés d'un centre de symétrie ou d'inversion. Ces matériaux ne peuvent pas donner lieu à la génération de seconde harmonique. Autrement dit :

$$P_i(2\omega) = \epsilon_0 \sum_{j,k=x,y,z} \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega) E_k(\omega) = -P_i(2\omega) = \epsilon_0 \sum_{j,k=x,y,z} \chi_{ijk}^{(2)} [-E_j(\omega)] [-E_k(\omega)]$$

Ceci n'est possible que si $\chi_{ijk}^{(2)} = 0$

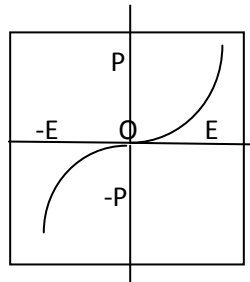


Fig. IV.20: Représentation d'une polarisation dans un milieu centro-symétrique.

IV.4.4.1.1.2. Symétrie de permutation

En utilisant la symétrie de permutation intrinsèque du tenseur, qui signifie que le tenseur reste invariant sous les permutations des couples d'indices, un des 3 indices i, j, k est fixe et les deux autres varient par couple: $\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)}$

Par exemple $\chi_{xyz}^{(2)} = \chi_{xzy}^{(2)} ; \chi_{xyx}^{(2)} = \chi_{xxy}^{(2)} ; \chi_{xzx}^{(2)} = \chi_{xxz}^{(2)} ;$

$$\chi_{yxz}^{(2)} = \chi_{yzx}^{(2)} ; \chi_{yxy}^{(2)} = \chi_{yyx}^{(2)} ; \chi_{yzy}^{(2)} = \chi_{yyz}^{(2)} \dots \text{etc.}$$

Le tenseur contenant initialement 27 éléments voit ses composantes réduites au nombre de 18, ceci n'a aucune influence sur la valeur numérique de la polarisation de second ordre.

IV.4.4.1.1.3. Symétrie de Kleinman:

La symétrie de Kleinman résulte du fait que les phénomènes non linéaires mettent en jeu le plus souvent des ondes électromagnétiques avec des fréquences assez éloignées des fréquences propres du milieu excité, d'où aucune résonance n'est possible et cela se traduit par le fait que le tenseur susceptibilité optique reste invariant aux fréquences. Ainsi la symétrie est possible dans tous les indices i, j, k

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)};$$

$$\chi_{jki}^{(2)} = \chi_{jik}^{(2)};$$

$$\chi_{kij}^{(2)} = \chi_{kji}^{(2)};$$

IV.4.4.1.1.4. Symétrie intrinsèque au milieu non linéaire

La symétrie cristalline du milieu joue un rôle essentiel dans le calcul des valeurs de la polarisation. La susceptibilité non linéaire du second ordre reflète aussi la symétrie de la structure cristalline du matériau. Par exemple les propriétés de symétrie associées aux opérateurs des rotations et des plans miroirs du cristal réduisent dans plusieurs cas davantage le nombre d'éléments indépendants non nuls du tenseur.

IV.4.4.1.2. Application des symétries au tenseur de susceptibilité optique d'ordre 2

La susceptibilité du second ordre est exprimé par la relation suivante :
 $d_{ijk} = 1/2 \chi_{ijk}$. D'après la symétrie de Kleinman le tenseur d_{ijk} est symétrique par rapport à ses deux derniers indices ; par exemple on a $d_{ijk} = d_{ikj}$. Nous utilisons la symétrie de permutation pour contracter les deux derniers indices j et k en les remplaçant par l; ainsi au lieu d'exprimer d_{ijk} sous la forme d'un tenseur 3X3X3 on l'exprime sous la forme d'une matrice 3X6 sous la forme contractée et plus compacte d_{il} à l'aide des transformations suivantes:

Ij	11	22	33	23,32	13,31	12,21
1	1	2	3	4	5	6

Le tenseur susceptibilité optique du second ordre $\chi^{(2)}$ représenté en fonction des composantes d'un repère xyz peut- être écrit en utilisant les notations compactées comme suite :

$$\begin{pmatrix} \chi_{xxx} & \chi_{xyy} & \chi_{xzz} & \chi_{xyz} & \chi_{xxz} & \chi_{xxy} \\ \chi_{yxx} & \chi_{yyy} & \chi_{yzz} & \chi_{yyz} & \chi_{yyz} & \chi_{yxy} \\ \chi_{zxx} & \chi_{zxy} & \chi_{zzz} & \chi_{zyz} & \chi_{zxx} & \chi_{zxy} \end{pmatrix} = 2 \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix}$$

Dans le domaine des fréquences hors résonance, Kleinman [94] a démontré que pour des milieux sans perte, le tenseur d_{ijk} est symétrique par rapport aux permutations des trois indices ijk . Ainsi d'après les conditions de symétrie de Kleinman

$$d_{12} \iff d_{122} = d_{212} \iff d_{26}$$

$$d_{14} \iff d_{123} = d_{213} \iff d_{25}$$

En appliquant systématiquement les conditions de Kleinman on aboutit aux égalités

$$d_{14} = d_{25} = d_{36} \quad , \quad d_{16} = d_{21} \quad , \quad d_{15} = d_{31}$$

$$d_{24} = d_{32} \quad , \quad d_{23} = d_{34} \quad , \quad d_{13} = d_{35} \quad , \quad d_{25} = d_{12}$$

ce qui réduit encore le tenseur d_{ij} à 10 éléments indépendants qui sont répertoriés dans les livres de l'optique non linéaire [95-96] .Ainsi nous pouvons représenter la polarisation non linéaire conduisant à la génération de la seconde harmonique en termes de d_{ij} par la relation matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{pmatrix} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{16} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{14} & d_{12} \\ d_{15} & d_{24} & d_{33} & d_{23} & d_{13} & d_{14} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{pmatrix}$$

Dans ce qui suit, nous représentons les formes du tenseur \mathbf{d} , pour les groupes de symétrie des matériaux étudiés dans le cadre de cette thèse.

Bloembergen et Pershan [97] sont les premiers à analyser dans le détail les effets produits par une onde plane avec un champ associé $E(\omega)$, sur un milieu non linéaire, générant un second harmonique. Ils définissent l'expression générale de la polarisation non linéaire pour la génération du second harmonique par:

$$P(2\omega) = 2\mathbf{d}_{\text{eff}} \cdot E^2(\omega), \quad (\text{VI.26})$$

Où \mathbf{d}_{eff} est la valeur efficace de la susceptibilité non linéaire (liée au tenseur $\chi^{(2)}$ et à l'orientation relative des axes cristallins et à l'orientation du vecteur polarisation de l'onde fondamentale $E(\omega)$).

Vu que les considérations de symétrie ponctuelle amènent une nouvelle réduction des composantes du tenseur de la susceptibilité, une description générale de d_{eff} pour chaque groupe ponctuel de symétrie a été établie par Midwinter et Warner [98] Ainsi on a:

-pour le nanocomposé CdSe /PMMA, le semi-conducteur CdSe avec sa structure hexagonale et une symétrie ponctuelle $6mm$ conduit au un tenseur d_{ij} ayant la forme suivante avec trois coefficients indépendants:

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

-Quant au nanocomposé ZnSe /PMMA, le semi-conducteur possède une structure cubique et une symétrie ponctuelle $-43m$ qui permettent au tenseur d_{ij} de prend la forme suivante avec un seul coefficient indépendant :

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} \end{pmatrix}$$

IV.4.5. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Pour le calcul des susceptibilités optiques du second ordre nous utilisons la technique de génération du second harmonique SHG, appelé encore méthode des franges de Maker [99].

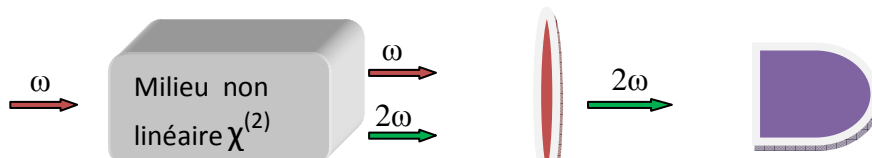
IV.4.5.1. Principe de la génération de second harmonique

Le principe des expériences de la génération de second harmonique (GSH) est assez simple en lui-même. Il consiste en la génération d'une onde laser, cohérente, d'une fréquence double 2ω à partir d'un faisceau laser incident monochromatique ,

cohérent et de fréquence ω (appelé onde fondamentale). En effet la génération de second harmonique représente, une interaction optique dans laquelle deux photons du faisceau incident d'énergie $h\nu$ (provenant dans notre cas d'une OEM laser de longueur d'onde $\lambda_{\omega} = 1064 \text{ nm}$ et d'énergie $h\nu = 1.17 \text{ eV}$) interagissent avec un milieu non linéaire. Ces deux photons se recombinent pour donner un nouveau photon d'énergie et de fréquence double soit $2h\nu = 2.34 \text{ eV}$ et $\lambda_{2\omega} = 532 \text{ nm}$ (Fig.IV.2 et IV.3). Cette interaction est gérée par le tenseur de susceptibilité du second ordre $\chi_{ijk}^{<2>}$. Pour assurer ces couplages non linéaires l'application du principe de la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement est requise :

$$\hbar k_{\omega} + \hbar k_{\omega} = \hbar k_{2\omega}$$

Avec k_{ω} représentant les vecteurs d'onde relatifs aux ondes de fréquence ω des photons en interaction et $k_{2\omega}$: vecteurs d'onde, des ondes de pulsation doublée de 2ω .



Aucune entrée de table d'illustration n'a été trouvée.

Filtre sélectif

Détecteur

Fig. IV.21: Principe des expériences de génération de second harmonique.

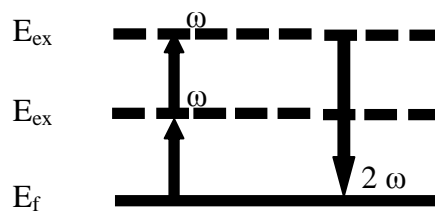


Fig .IV.22: Diagramme des énergies de second harmonique (Les pointillés représentent les niveaux excités virtuels).

IV.4.5.1.1. Principe de la méthode des franges de Maker

La méthode des franges de Maker [99] est une méthode de mesure classique. Elle est spécialement développée afin de déterminer la valeur de la susceptibilité optique du second ordre d'un matériau non centrosymétrique en mesurant la variation de l'intensité du signal du second harmonique en fonction de la variation de l'angle

d'incidence. En fait, lorsque l'angle d'incidence varie, le chemin optique dans les matériaux non linéaires varie aussi, ainsi lorsque l'épaisseur du matériau d est supérieur à la longueur de cohérence L_c , les ondes interfèrent les unes avec les autres et l'intensité du signal du second harmonique (voir équation IV. 26) passe par une série de maxima et minima appelés les franges de Maker [100]. L'absence de franges sur la courbe représentant l'intensité de l'onde de second harmonique en fonction de la distance de propagation indique que l'épaisseur non linéaire traversée est inférieure à la longueur de cohérence L_c .

L'intensité de l'onde de second harmonique est donnée par l'expression suivante :

$$I(2\omega) \propto I^2(\omega) [\chi_{\text{eff}}^{(2)}]^2 L^2 \sin^2(\Delta k L / 2) / (\Delta k L / 2)^2 \quad (\text{IV. 26})$$

Cette équation nous permet d'atteindre la susceptibilité optique effective du second ordre $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ qui correspond à une combinaison de composantes du tenseur $\chi^{(2)}$. Et ainsi remonter aux coefficients non linéaires du matériau étudié en utilisant l'équation (VI.23)

La méthode consiste à faire varier l'angle d'incidence θ de l'onde fondamentale sur l'échantillon. Cela permet de faire varier la longueur effective L parcourue par cette onde à travers l'échantillon. L'intensité du second harmonique $I(2\omega)$ s'écrit:

$$I(2\omega) \propto I^2(\omega) [\chi_{\text{eff}}^{(2)}]^2 L^2 \sin^2(\Delta k L / 2) / (\Delta k L / 2)^2 \quad (\text{IV. 27})$$

où $\Delta k = k(2\omega) - 2k(\omega)$ est la différence entre les vecteurs d'onde de l'onde fondamentale et de l'onde doublée. Le terme en sinus procure un caractère oscillatoire à l'intensité générée à 2ω (Fig .IV.4):

Pour $\Delta k L / 2 = p\pi$, on a $\sin(\Delta k L / 2) = 0$ et $I(2\omega) = 0$ donc $I(2\omega)$ présente un minimum

Pour $\Delta k L / 2 = (2p+1) \pi / 2$ on a $\sin(\Delta k L / 2) = 1$ et $I(2\omega)$ présente un maximum (Où p est un entier quelconque).

Chaque minimum est donc obtenu pour une longueur L égale à: $L = (2p+1) \pi / \Delta k$ et aussi pour L égale à: $L = 2p\pi / \Delta k$.

On peut ainsi définir la longueur de cohérence du matériau: $L_c = \pi / \Delta k$. La longueur de cohérence dépend donc de la fréquence de l'onde qui traverse l'échantillon et des

indices de réfractions de l'échantillon aux fréquences fondamentale et doublée ($\Delta k = k(2\omega) - 2k(\omega)$ et $k(\omega) = n_{\omega} \cdot \omega/c$). On peut alors réécrire les conditions:

$$L = (2n + 1) L_c \text{ pour les maxima}$$

$$L = 2nL_c \text{ pour les minima}$$

Pour résumer, lorsqu'on fait varier la longueur effective L du milieu non linéaire traversé par l'onde fondamentale en changeant continuellement l'angle d'incidence θ , l'intensité $I(2\omega)$ transmise présente une suite alternée de maxima et de minima formant ce qu'on nomme des franges de Maker. L'enveloppe des oscillations correspond à la fonction de transmission $I(2\omega)$. Les franges de Maker s'obtiennent seulement si la longueur de la région non linéaire est supérieure à la longueur de cohérence L_c . Si cette condition n'est pas vérifiée, on obtient un seul maximum en correspondance de la valeur d'angle qui correspond à l'accord de phase: Pour des valeurs de $\Delta kL / 2$ petits, on a $\sin(\Delta kL / 2) \approx \Delta kL / 2$ et l'intensité de seconde harmonique perd son caractère oscillatoire.

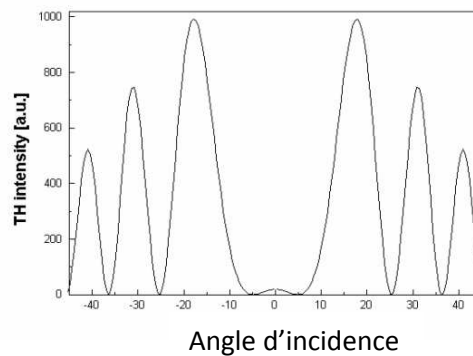


Fig .IV.23: Franges de Maker en fonction de l'angle d'incidence.

IV.4.6. Les modèles théoriques

La polarisation induite dans un milieu non linéaire n'est pas une grandeur directement accessible à la mesure, ce qui nécessite de modéliser des données expérimentales avec souvent beaucoup de paramètres. Il existe une diversité de modèles théoriques qui utilisent la méthode des franges de Maker (technique de SHG) afin d'estimer les susceptibilités effectives et les coefficients optiques non linéaires. Les principaux modèles existant dans la littérature avec chacun une propre spécificité en rapport avec le type d'échantillon à étudier (poudre, solution, couche mince ou cristal massif) sont décrits brièvement dans les paragraphes suivants.

IV.4.6.1. Modèle de Kurtz et Perry

C'est un modèle simple et spécifique seulement pour des matériaux sous forme polycristalline. Il a été développé par Kurtz et Perry [101] et son usage est basé sur la comparaison des propriétés macroscopiques non linéaires du matériau étudié à ceux d'une poudre de référence couramment appelé le POM (3-methyl-4-nitropyridine-1-

oxide). La relation suivante:
$$\frac{\chi^{<2>}}{\chi_{POM}^{<2>}} = \sqrt{\frac{I^{2\omega}}{I_{POM}^{2\omega}}} \quad (IV. 28)$$

Représente les susceptibilités non linéaires du second ordre du matériau étudié et du matériau étalon POM dont la susceptibilité du second ordre est $\chi_{POM}^{<2>} = 12.0 \text{ pmV}^{-1}$ [102] ($I^{2\omega}$ et $I_{POM}^{2\omega}$ sont respectivement les intensités maximales du signal du second harmonique du matériau étudié et du POM). L'inconvénient dans ce modèle réside dans la grande dispersion en taille des poly cristallites qui influe sur l'accord de phase et par voie de conséquence sur l'intensité du signal du second harmonique. Pour appliquer ce modèle avec succès il faut au préalable connaître exactement la taille des cristallites.

IV.4.6.2. Modèle de Lee

Ce modèle de Lee et al [103] est généralement utilisé pour des matériaux sous forme de couches minces. Le matériau de référence nécessaire est le quartz taillé selon l'axe y et d'épaisseur 0.5 mm pour pouvoir comparer les propriétés non linéaires du matériau étudié. Dans ce modèle on tient compte de l'épaisseur de la couche mince d et de la longueur de cohérence du quartz $l_{c,q}$. L'équation suivante donne la relation entre les susceptibilités optiques non linéaires du second ordre $\chi^{<2>}$

et $\chi_q^{<2>}$ du matériau et du quartz
$$\frac{\chi^{<2>}}{\chi_q^{<2>}} = \frac{2}{\pi} \frac{l_{c,q}}{d} \sqrt{\frac{I^{2\omega}}{I_q^{2\omega}}} \quad (IV. 29)$$

Avec
$$l_{c,q} = \frac{\lambda_\omega}{4(n_{q(2\omega)} - n_{q(\omega)})} \quad (IV. 30)$$

et la susceptibilité du quartz $\chi_q^{\langle 2 \rangle} = 1.0 \text{ pmV}^{-1}$ [85], ($I^{2\omega}$ et $I_q^{2\omega}$ - sont respectivement les intensités du signal du second harmonique et l'intensité du signal du second harmonique généré par le quartz, λ_ω (=1064nm)- la longueur du faisceau fondamental, $n_{q(\omega)}$ et $n_{q(2\omega)}$ les indices de réfraction du quartz respectivement à la longueur d'onde du fondamental et à celle du faisceau du second harmonique

$$(n_{q(\omega)}=1.534 \text{ et } 1064 \text{ nm and } n_{q(2\omega)}=1.547 \text{ et } 532\text{nm} []). [104]$$

IV.4.6.3. Modèle de Herman et Hayden

Ce modèle a été développé par Herman et Hayden en 1995 [105]. Il est utilisé pour caractériser les matériaux sous formes de couches minces ou de cristaux massifs ce modèle à la différence des précédents fait intervenir l'absorption du matériau étudié pour expliciter l'intensité du second harmonique. L'onde harmonique générée présente une polarisation horizontale p alors que l'onde fondamentale elle est polarisée parallèlement (polarisation s). Pour un matériau isotrope les propriétés non linéaires peuvent être exprimées par les relations suivantes:(IV. 31) ,(IV. 32) et (IV. 32) [105-106]

$$I_{2\omega}^{s \rightarrow p}(\theta) = \frac{128\pi^5}{c\lambda^2} \frac{[t_{af}^{1s}]^4 [t_{fs}^{2p}]^2 [t_{sa}^{2p}]^2}{n_{2\omega}^2 \cos^2 \theta_{2\omega}} I_\omega^2 (L\chi_{eff}^{(2)})^2 \exp[-2(\delta_1 + \delta_2)] \frac{\sin^2 \Phi + \sinh^2 \Psi}{\Phi^2 + \Psi^2} \quad (\text{IV. 31})$$

Où les réflexions sont négligées et I_ω et λ représentent respectivement l'intensité et la longueur d'onde de l'onde fondamentale, $\chi_{eff}^{\langle 2 \rangle}$ - la susceptibilité effective du second ordre, L - l'épaisseur de la couche mince, t_{af}^{1s} , t_{fs}^{2p} et t_{sa}^{2p} - les coefficients de transmission (système : air-film-substrat-air) pour le faisceau fondamental et le faisceau du second harmonique. Les angles de phase Φ et Ψ peuvent être exprimés sous les formes suivantes :

$$\Phi = \frac{2\pi L}{\lambda} (n_\omega \cos \theta_\omega - n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega}) \quad (\text{IV. 32})$$

$$\Psi = \delta_1 - \delta_2 = \frac{2\pi L}{\lambda} \left(\frac{n_\omega K_\omega}{\cos \theta_\omega} - \frac{n_{2\omega} K_{2\omega}}{\cos \theta_{2\omega}} \right) \quad (\text{IV. 33})$$

Avec θ_ω et $\theta_{2\omega}$ représentant respectivement les angles entre le faisceau fondamental et le faisceau du second harmonique, n_ω et $n_{2\omega}$ - les indices de réfraction respectifs du fondamental et du second harmonique, K_ω et $K_{2\omega}$ - sont les coefficients d'extinction respectifs du milieu non linéaire aux fréquences angulaires ω et 2ω .

IV.4.7. Partie expérimentale

IV.4.7.1. Mesures de susceptibilité optique de second ordre

Les coefficients de la susceptibilité du second ordre de nos échantillons élaborés en couches minces ont été déterminés par la technique de la génération de second harmonique (GSH) (ou des franges de Maker) et en adoptant le modèle théorique ad hoc de Lee [103] lequel convient le mieux pour ce genre d'échantillons

IV.4.7.1.2. Tenseur de susceptibilité du second ordre du nanocomposite CdSe/PMMA.

Les nanocristaux de CdSe incorporés dans la matrice polymère amorphe PMMA possèdent une structure cristalline hexagonale de type wurtzite, de symétrie ponctuelle 6_{mm} . En considérant les conditions de symétrie, le tenseur de susceptibilité de ce composé se réduit à 5 éléments indépendants. En appliquant la symétrie de Kleinman, la susceptibilité non linéaire d'ordre deux peut s'écrire:

$$\chi_{\text{eff}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{311} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{311} & 0 & 0 \\ \chi_{311} & \chi_{311} & \chi_{311} & \chi_{333} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

En utilisant la relation $\chi_{ijk} = 2d_{il}$ on aura :

$$d_{\text{eff}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Les composantes du vecteur polarisation induite dans ce matériau sont alors:

$$P_x(2\omega) = 2 d_{31} E_x(\omega) E_z(\omega)$$

$$P_y(2\omega) = 2 d_{31} E_y(\omega) E_z(\omega)$$

$$P_z(2\omega) = d_{31} E_x^2(\omega) + d_{31} E_y^2(\omega) + d_{33} E_z^2(\omega)$$

Où d_{31} et d_{33} sont les coefficients non linéaires indépendants, et $E_i(\omega) = (E_x(\omega), E_y(\omega), E_z(\omega))$ les composantes du champ électrique associé à l'onde fondamentale.

Nos composés présentent une parfaite structure hexagonale formée de tétraèdres réguliers et dans ce cas de figure le tenseur de susceptibilité optique $\chi^{(2)}$ se réduit à deux éléments indépendants $\chi_{311}^{(2)}$ et $\chi_{333}^{(2)}$ [107-109]

$$2\chi_{311}^{(2)} + \chi_{333}^{(2)} = 0$$

$$\text{Soit} \quad 2d_{31} + d_{33} = 0 \quad (\text{IV. 34})$$

IV.4.7.1.3. Evaluation des coefficients dij

La détermination absolue des coefficients non linéaires est très délicate et pour cela nous avons utilisé un cristal quartz comme référence. L'intensité du second harmonique donnée par le cristal de quartz est comparée à celle générée par nos matériaux pour la même longueur d'onde fondamentale.

IV.4.7.2. Mesure du signal de second harmonique

IV.4.7.2.1. Protocole expérimental

Les matériaux ciblés pour cette étude sont des cristallites de semi-conducteurs II-VI dispersées des couches minces de PMMA. Le premier semi-conducteur (CdSe) possède une symétrie hexagonale et le second (ZnSe) une symétrie cubique. La susceptibilité non linéaire du second ordre des composés étudiés est estimée par la technique de génération de second harmonique en mode de transmission représenté par la figure IV.24. La source d'excitation utilisée est un laser : Nd-YAG Q-Switch (model Continuum Leopard D-10 :) à 1064 nm Le laser picoseconde génère des pulses d'environ 16 ps et une puissance de sortie de 1,6 mJ par impulsion avec une fréquence de répétition de 10 Hz.

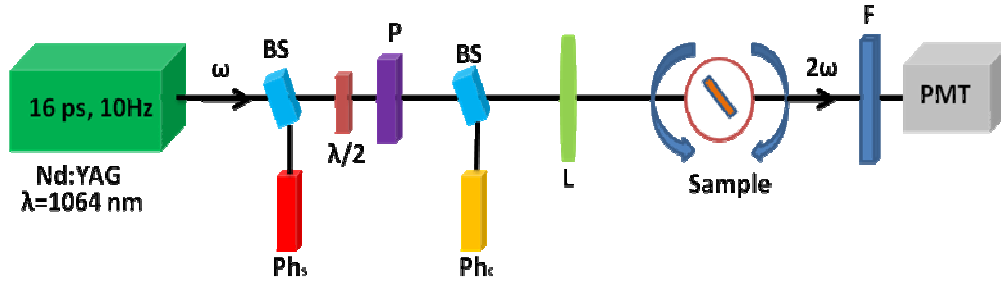


Fig.IV.24: Montage expérimental pour la génération des harmoniques SHG et THG
 BS: beam splitters; Ph_s: photodiode de synchronisation; $\lambda/2$: lame demi -onde;
 P: polariseur (Glan) Ph_c: photodiode de contrôle; L:lentille convergente ;
 F: filtre sélectif (532nm pour SHG et 355nm pour THG); PMT: Photomultiplicateur.

L'échantillon est monté sur une platine motorisée (model Standa 8MR180) permettant la rotation pas à pas autour d'un axe orienté le long de l'axe z. Cette rotation est faite avec une grande résolution (0,5 °). L'angle d'incidence θ est défini par la direction normale à la surface de l'échantillon et la direction du faisceau incident. La platine est aussi réglable en hauteur de façon à aligner exactement le faisceau selon la direction d'accord de phase maximal. Le faisceau est focalisé sur l'échantillon par une lentille (focale 25 cm) qui donne une taille de spot d'environ 1mm², avec une densité de puissance appliquée dans la gamme 3.8-5.5 GW/cm². Une lame demi-onde $\lambda / 2$ adaptée à la longueur d'onde 1064 nm, permet d'assurer la polarisation rectiligne du rayonnement. La polarisation du faisceau incident peut varier de s (E perpendiculaire au plan d'incidence) à p (E appartenant au plan d'incidence) en utilisant deux séparateurs (BS) qui filtrent le faisceau incident, contrôlent l'intensité et éliminent toutes les longueurs d'onde parasites.

Une partie du faisceau d'entrée est sélectionnée et mesurée par une première photodiode (Motorola MRD500; Ph_s) pour synchroniser l'acquisition. Une deuxième photodiode de contrôle (Hamamatsu S1226-8BK; Ph_c) placée avant l'échantillon, enregistre une partie de l'intensité du faisceau incident afin de normaliser les mesures dans le temps. La détection du signal de SH est effectuée par un oscilloscope qui moyenne le signal détecté au signal modulé par un choper afin de diminuer le bruit de fond. Le faisceau fondamental transmis à 1064 nm est arrêté par un filtre sélectif de couleur KG3 (F) et un second filtre interférentiel FL532 permet la sélection et la transmission de simplement le second harmonique à 532 nm (± 1 nm).

Le faisceau doublé est récupéré et son signal mesuré par un tube photomultiplicateur (Hamamatsu R1828-01; PMT) relié à un ordinateur.

Pour chaque échantillon les mesures de l'intensité du signal de second harmonique en fonction de l'angle d'incidence est faite pour au total de 50 impulsions laser pour chaque valeur de l'angle d'incidence, sur la plage angulaire de -50° à $+50^\circ$, autour de la normale du faisceau incident avec une erreur de 0.2° .

La dépendance de l'intensité du signal de second harmonique en fonction de l'angle d'incidence est représentée par une courbe appelée franges de Maker [110-111].

Avant toute mesure sur des échantillons en couches minces le banc optique du montage GSH est initialement calibré à l'aide d'une lame de quartz (Y-cut) matériau de référence standard pour les mesures des propriétés optiques du second ordre. Le traitement des mesures est assuré par une centrale d'acquisition via le programme Labview.

IV.4.7.2.2. Calibrage du banc optique

La méthode de caractérisation du processus non linéaire du second ordre par la technique de la GSH est une méthode relative de détermination des intensités du signal et des coefficients non linéaires du second ordre et de ce fait la bonne calibration du banc de mesures optiques est une condition sine qua none pour la véracité et la bonne qualité des résultats obtenus. Le protocole expérimental est essentiellement basé sur une analyse complète et l'ajustement des franges de Maker d'une lame de quartz jusqu'à la satisfaction de la conformité de la courbe expérimentale du signal et de la courbe théorique (Fig. IV 25).

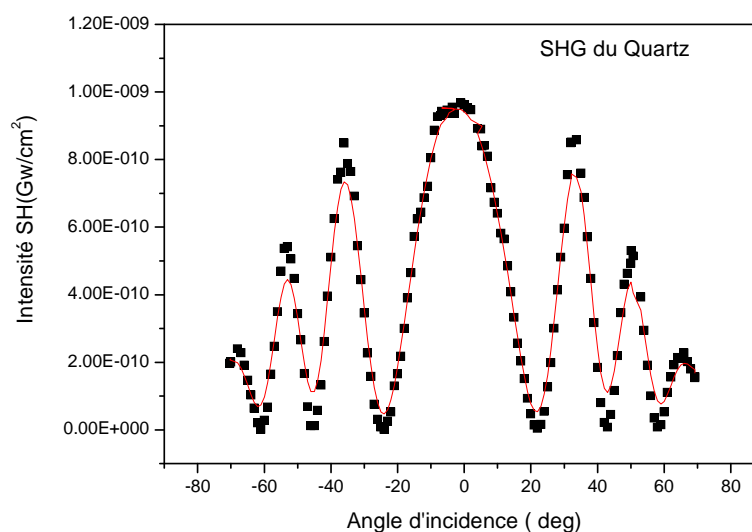


Fig .IV 25: Franges de Maker d'une lame de quartz de 0.5 mm d'épaisseur.

Les points noirs sont les valeurs du signal mesurées en transmission.

La ligne continue est la fonction enveloppe théorique du signal GSH.

En prenant en compte la symétrie de nos matériaux dans l'évaluation de nos mesures de susceptibilité optique du second ordre on a choisie une configuration toute singulière. L'axe de rotation (z) est confondu avec l'axe optique de l'échantillon. L'onde fondamentale est selon une polarisation p (le vecteur champ électrique est parallèle au plan d'incidence) et l'onde générée est aussi parallèle à l'onde fondamentale. Dans ces conditions le quasi accord de phase est réalisé. L'intensité du signal de SH est alors maximale pour un angle d'incidence égale à 0° et l'onde du second harmonique est polarisé p. Dans cette configuration le coefficient d_{33} de nos matériaux est aisément déterminé (Fig. IV.26).

IV.4.7.2.3. Mesures des coefficients du second ordre du nanocomposite

CdSe/PMMA

En utilisant le modèle de Lee, la susceptibilité effective du second ordre $\chi_{eff}^{<2>}$ d'une couche mince du nanocomposite CdSe/PMMA est estimée en déterminant l'intensité du signal de second harmonique en fonction de l'angle d'incidence qui varie entre -50° et +50° (Fig. IV.7) pour une intensité constante du faisceau incident par comparaison à celle du matériau de référence par l'équation suivante (IV. 35) [112-114].

$$|\chi_{eff}^{<2>(f)}| = \left(\frac{2}{\pi} \right) \left(\frac{I_{(2\omega)}^M(f)}{I_{(2\omega)}^M(q)} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{l_c(q)}{d_f} |\chi_{eff}^{<2>(q)}| \quad (IV. 35)$$

dans laquelle nous supposons que

$$d_f \ll l_c(f) \text{ et } d_q \gg l_c(q).$$

d_f est l'épaisseur de la couche mince du système étudié qui est supposée très faible par rapport à la longueur de cohérence $l_c(f)$ du système.

d_q est l'épaisseur de la lame du quartz supposée plus grande que la longueur de cohérence du quartz ($l_c(q)$).

$I_{(2\omega)}^M$ Représente l'intensité maximale de la fonction enveloppe du signal de second harmonique appliquée respectivement pour le système et le matériau de référence avec : $I_{(2\omega)}^M(f)$ et $I_{(2\omega)}^M(q)$ l'intensité maximale SH du film des nanocristallites de CdSe/PMMA et celle de la lame de quartz.

Rappelons d'abord que pour notre échantillon qu'il s'agit d'une dispersion de nanocristallites de CdSe dans une matrice polymère le PMMA. Ce polymère est par définition centrosymétrique ne présentant donc pas de susceptibilité optique de second ordre. La réponse non linéaire est alors essentiellement due à la présence des nanocristallites de CdSe.

A partir des résultats expérimentaux nous obtenons une réponse du second ordre en l'occurrence la susceptibilité optique effective égale à :

$\chi_{eff}^{\langle 2 \rangle} = 2.27 \times 10^{-10}$ (m/V). Cette valeur est d'une part confrontée et comparée à celle du matériau de référence. Pour le même montage expérimental, nous constatons qu'elle est plus grande de plusieurs ordres de grandeurs (227 fois plus grande) par rapport à celle du matériau de référence le quartz dont la susceptibilité effective du second ordre est égale à $\chi_{eff}^{\langle 2 \rangle} = 1 \times 10^{-12}$ (m/V) [115].

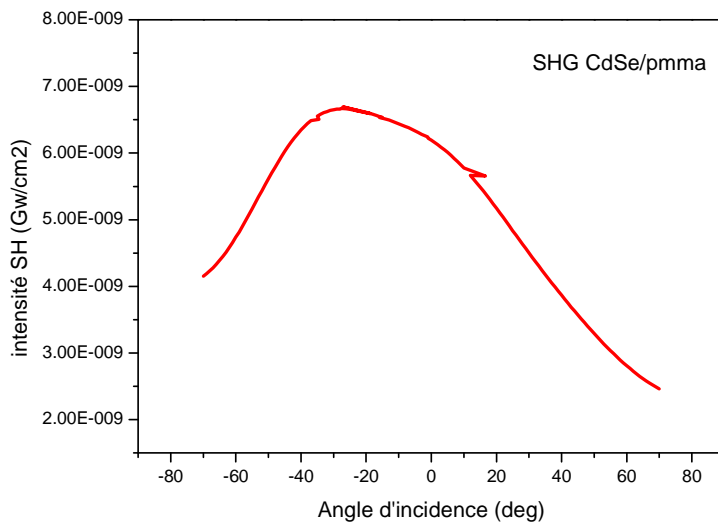


Fig .IV 26: Franges de Maker d'une couche mince du nanocomposite CdSe/PMMA de 120 nm d'épaisseur: Les points noirs sont les valeurs expérimentales du signal (GSH) mesurées en transmission. La ligne continue est la fonction enveloppe théorique du signal GSH.

D'autre part cette valeur est également confrontée et comparée à celle du même matériau le CdSe sous forme massive dont la valeur répertoriée est $52 \cdot 10^{-12}$ m/V [116]. Nous constatons une très grande différence de plusieurs ordre de grandeurs et nous remarquons que nos résultats s'accordent très bien avec ceux des travaux tout récents de Ozga et al [117]. Nous pouvons suggérer que ces résultats sont probablement attribués d'une part à la large influence du confinement quantique dû essentiellement à la faible dimensionnalité des cristallites du semi-conducteur CdSe dispersées dans la matrice PMMA et d'autre part aux effets de surface entre les cristallites de CdSe et le PMMA. Ceci peut-être justifié par le fait qu'une diminution de la taille des cristallites permet la discrétisation des niveaux d'énergie et l'élargissement de la bande interdite ainsi que la création d'excitons. Sous l'effet du champ associé à l'onde incidente, ces excitons (quasi particule constituée d'une paire électron-trou forment des dipôles. L'électron présent dans cette entité peut présenter des mouvements qui sont souvent des mouvements d'oscillations autour du trou (analogie faite au noyau) de faibles amplitudes et ainsi créer un dipôle électrostatique induisant des moments dipolaires supplémentaires qui contribuent à l'augmentation

De la polarisation du milieu et par conséquent à l'amplification de la susceptibilité optique du second ordre du milieu.

IV.4.7.2.4. Coefficients non linéaires d_{ij} du nanocomposite CdSe/PMMA

La connaissance des coefficients non linéaires d_{ij} permet d'évaluer l'efficacité de doublage dans n'importe quelle configuration d'accord de phase. Expérimentalement, la technique ou la méthode des franges de Maker nous permet d'évaluer les d_{ij} en utilisant l'équation $2d_{il} = \chi_{ijk}^{(2)}$. Dans la configuration choisie (polarisation p), nous pouvons déterminer en premier lieu le coefficient d_{33} en utilisant l'équation $\chi_{eff}^2 = 2d_{33}$. Les valeurs expérimentales respectives trouvées pour les coefficients d_{il} sont : $d_{33} = 1.14 \times 10^{-10}$ (m/V) = 114 (pm/V) et $d_{31} = -0.57 \times 10^{-10}$ (m/V) = -57 (pm/V).

Les valeurs publiées dans la littérature [118].

Soit le CdSe massif et dans les mêmes conditions d'excitation soit à 1064 nm, les coefficients d_{il} sont $d_{33} = 66.9 \times 10^{-12}$ (m/V) et $d_{31} = -26.8 \times 10^{-12}$ (m/V). Pour le coefficient d_{33} le rapport entre notre valeur expérimentale et celle de la littérature est de: $d_{33} / d_{33L} = 1.14 \times 10^{-10} / 66.9 \times 10^{-12} = 1.8$

On remarque que le rapport entre les coefficients non linéaires est assez important et donc on peut dire qu'il y a eu effectivement exaltation du signal de second harmonique. Cette augmentation est certainement due à la faible dimensionnalité des cristallites de CdSe.

IV.4.7.2.5. Susceptibilité du second ordre et génération de second harmonique du nanocomposite ZnSe/PMMA

On s'est intéressé au matériau ZnSe par esprit de comparaison et de complémentarité dans nos investigations sur les propriétés optiques non linéaires des nanocristallites de semi-conducteurs II-VI. Le CdSe utilisé a une structure cristalline hexagonale et il est optiquement anisotrope (uniaxe) et a fait l'objet de larges investigations en optique pour ces précieuses propriétés. Alors que le ZnSe utilisé a une structure cubique de symétrie ponctuelle -43m et présente un gap plus grand que celui du CdSe. Il est optiquement isotrope et a été moins investi dans le domaine de l'optique non linéaire. Il est aussi non Centro symétrique d'où notre intérêt pour ce matériau.

Les nanocristallites de ZnSe ont subies le même traitement que ceux de CdSe en termes d'élaboration, obtenues initialement par broyage mécanique, elles ont été dispersées dans une solution colloïdale du polymère PMMA qui va servir de matrice hôte lors du dépôt en couches minces par la méthode du spin-coating. Une fois le matériau nanocomposite réalisé, des films minces de ce dernier sont présentés pour des analyses en optique non linéaire.

IV.4.7.2.5.1. Génération de second harmonique du nanocomposite ZnSe/PMMA

Du fait que les nanocristallites de ZnSe possèdent une structure cubique isotrope et non centrosymétrique appartenant au groupe de symétrie $-43m$, ces cristallites manifestent des phénomènes non linéaires du second ordre tel que la génération du second harmonique (Fig. IV.27). Son tenseur de susceptibilité $\chi^{(2)}$ présente trois composantes indépendantes et par application de la symétrie de Kleinman elles se réduisent à une seule composante. En utilisant la relation compacte on aura:

$$d_{xyz} = d_{yzx} = d_{zxy}$$

$$d_{15} = d_{24} = d_{36}$$

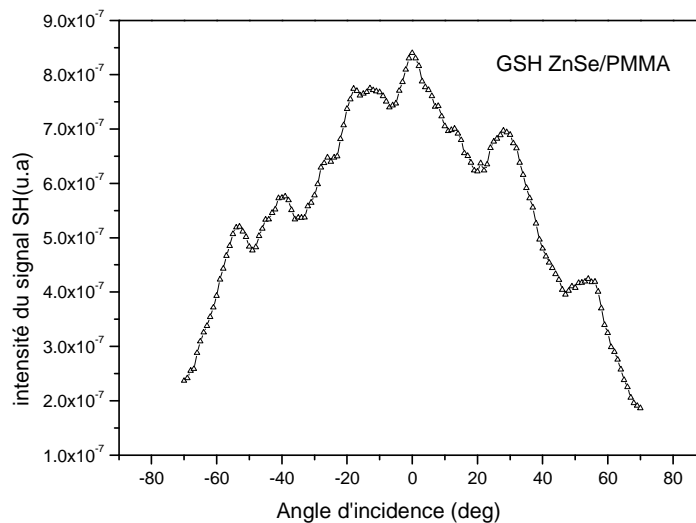


Fig .IV. 27: Résultat expérimental du signal du Second harmonique (GSH) d'un film mince du nanocomposite ZnSe/PMMA d'épaisseur 140 nm.

IV.4.7.2.5.2. Coefficients non linéaires d_{ij} du nanocomposite ZnSe/PMMA

En utilisant toujours les mêmes conditions expérimentales (le même dispositif utilisant la méthode des franges de Maker comme moyen d'analyse) avec la même configuration de polarisation p du faisceau incident et en se référant aussi au modèle

théorique de Lee représente par l'équation (IV. 35). La susceptibilité optique effective du second ordre, du film mince d'épaisseur 140 nm de ce nanocomposite est estimée à la valeur de $\chi_{\text{eff}}^{(2)} = 3.42 \cdot 10^{-9}$ m/V. Comparée à celle du matériau sous sa forme massive $\chi_{\text{eff}}^{(2)} = 54 \cdot 10^{-12}$ m/V [116], nous constatons une amplification de la susceptibilité linéaire du second ordre lorsqu'on passe de la forme massive du matériau aux cristallites nanométriques du ZnSe. Cette augmentation des paramètres non linéaires du second ordre est liée à la taille des nanocristallites et est attribuée d'une part à l'effet de confinement quantique et d'autre part à l'effet de surface.

Les valeurs publiées dans la littérature pour les mêmes conditions d'excitation (soit 1064 nm) et pour le même composé à l'état massif donnent $d_{15} = 54 \cdot 10^{-12}$ m/V [35]. Le rapport des valeurs pour les nanocristallites et le massif est $d_{15}(\text{NCs})/d_{15}(\text{massif}) = 31$. Les coefficients non linéaires sont amplifiés de plusieurs ordres de grandeur. Donc le processus de non linéarité du second ordre généré présente des particularités remarquables selon la forme du matériau (forme massive ou couche mince de nanocristallites). Les valeurs des coefficients non linéaires du matériau étudié peuvent être exaltées de plusieurs ordres de grandeurs lorsqu'on passe de l'état cristallin massif à l'état nanocristallin (film mince) où l'effet du confinement quantique est dominant.

Les propriétés optiques non linéaires ne sont pas en reste des modifications apportées aux autres propriétés telles les propriétés électroniques, magnétiques dans les semi-conducteurs du fait du confinement quantique introduit par la réduction de leurs tailles (nanométriques).

Remarque

L'efficacité de la génération de second harmonique dépend de l'importance de la valeur des coefficients d_{ij} non nuls du second ordre du matériau non linéaire. Les valeurs des éléments non nuls de ce tenseur pour nos composites (CdSe/PMMA et ZnSe/PMMA) sont comparées (Tableau. IV.1) à celles des principaux matériaux de référence de l'optique non linéaire comme le niobate de lithium (LiNbO3), le KTP ainsi qu'à des matériaux semi-conducteurs souvent utilisés comme des cristaux photoniques tel que GaAs, SiO₂ ou GaN [119-123]. Sur la base des résultats obtenus nous pouvons conclure que l'avantage de nos matériaux est la valeur très élevée de leurs coefficients non linéaires et leur domaine de transparence très large qui s'étend depuis le proche UV à l'infra rouge lointain et un seuil de dommage assez

important à comparer aux matériaux standards usuels auxquels on fait souvent référence. Ces caractéristiques placent nos matériaux en bonne position en optique non linéaire pour la génération du second harmonique. Pour la réalisation du doublage de fréquence les coefficients non linéaires du composé ZnSe sont 10 fois plus importants que ceux du semi conducteur GaAs qui est un matériau très prisé en optique non linéaire.

Matériaux	d_{ij} (pm/V)	transparence (nm)	classe de symétrie	Seuil dommage optique (GW/cm ²)	Stabilité chimique
LiNbO ₃	$d_{33} = 34,40$ $d_{31} = -5,95$ $d_{22} = 2,76$	330 - 5500	3m	0.1	stable
KTP	$d_{33} = 13,7$ $d_{32} = 5,00$ $d_{31} = 6,5$	350 - 4500	mm2	0.7	hygroscopique
KDP(KH ₂ PO ₄)	$d_{36} = 0,39$	200 - 1500	-42 m	1	hygroscopique
βBBO(βBaB ₂ O ₄)	$d_{31} = 0,16$	200 - 3500	3m	4.6	hygroscopique
CdSe (massif)	$d_{33} = 66,9$ $d_{31} = -26,8$	650 - 3500	6mm	5.5	stable
CdSe (NCs, couche mince)	$d_{33} = 114$ $d_{31} = -57$	560 - 3500	6mm	3.8	stable
ZnSe (massif)	$d_{15} = 54$	450 - 3500	-43m	5.5	stable
ZnSe (couche mince NCs)	$d_{15} = 171,0$	380 - 3500	-43m	3.8	stable
Quartz	$d_{11} = 0,3$	350 - 1500	32	1.2	stable
ADP (NH ₄ PO ₄)	$d_{36} = 0,53$	200 - 1200	-42 m	0.4	hygroscopique
GaAs(5)	$d_{36} = 170$	650- 3500	4 3 m	3.8	stable
GaN(1)(2)	$d_{33} = -11,07$	350- 3500	6mm	3.8	stable
ZnO (couche minces)	$d_{33} = 4,9$ $d_{31} = -28,5$	350- 3500	6mm	3.8	stable

(Tableau. IV.1: Principaux paramètres non linéaires de matériaux non linéaires comparés à ceux des nanocomposites étudiés (radiation incidente de 1064 nm)

IV.5. Optique non-linéaire du troisième ordre

IV.5.1. Généralité

Les phénomènes non-linéaires du troisième ordre sont à priori d'amplitude plus faible que ceux du deuxième ordre. Ils jouent cependant un rôle très important en

optique non-linéaire. La génération de troisième harmonique est un processus similaire à la génération du second harmonique, mais qui n'impose pas de contraintes de non-centro-symétrie. Tout milieu polarisable éclairé avec une intensité suffisante peut en principe effectuer du tri plage de fréquence. Contrairement aux phénomènes du second ordre, certains processus du troisième ordre obéissent automatiquement à l'accord de phase et dans ce cas l'effet de la non-linéarité optique pourra se cumuler sur de très grandes distances (voire sur des milliers de kilomètres dans le cas de la propagation d'une impulsion courte le long d'une fibre optique) ; d'où l'importance de l'effet du troisième ordre qui peut jouer un rôle fondamental sur le profil temporel ou spatial du faisceau après propagation.

IV.5.2. Principe de la génération d'une fréquence triple

La génération du troisième harmonique est un phénomène physique qui consiste à produire une onde de fréquence triple (3ω) à partir d'un rayonnement incident monochromatique cohérent de fréquence ω . C'est un processus d'interaction lumière-matière au cours duquel trois photons du faisceau fondamental ($\lambda_\omega = 1064$ nm) transportant chacun une énergie $h\nu = 1.17$ eV interagissent avec le milieu non linéaire pour produire un quatrième photon d'énergie triple $3h\nu = 3.51$ eV correspondant à une onde lumineuse de longueur d'onde $\lambda_{3\omega} = 355$ nm (Fig.IV.9, 10).

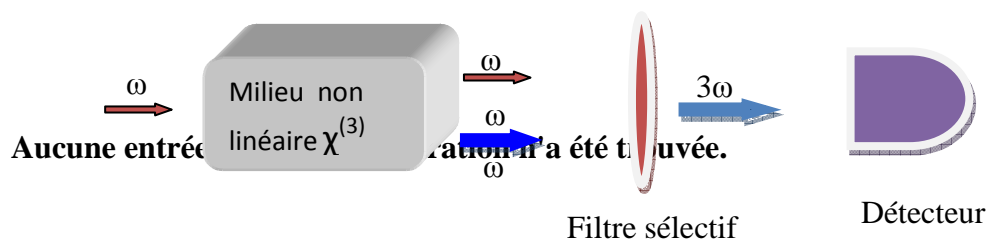


Fig .IV.28 : Principe des expériences de génération de troisième harmonique

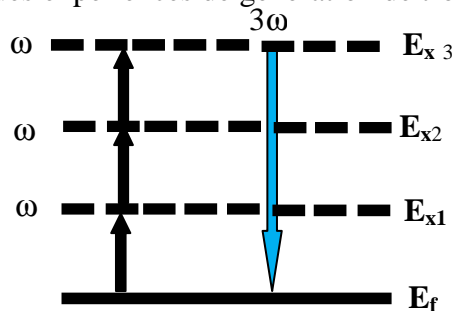


Fig .IV.29 : Diagramme des énergies de troisième harmonique. Les pointillés représentent les niveaux excités virtuels

Ce processus non-linéaire est maintenant employé couramment pour produire des sources de rayonnement de courtes longueurs d'onde situées dans l'ultraviolet et utilisées pour de nombreuses applications (microscopie, imagerie haute résolution, spectroscopie, caractérisation des matériaux, usinage et micro-fabrication). De manière générale, la génération d'harmonique est une façon pratique de produire de nouvelles fréquences et en particulier, la génération de troisième harmonique à partir de sources actives dans l'infrarouge (800-1064 nm) pour avoir des sources de lumière émettant dans l'ultraviolet (UV). Les techniques employées font appel généralement soit à la combinaison des propriétés de génération de second harmonique ($\omega + \omega = 2\omega$) et de fréquence somme $2\omega + \omega = 3\omega$ dans des cristaux avec une non-linéarité d'ordre 2, En effet, la conversion directe en troisième harmonique est peu utilisée, ceci est dû en particulier à la faible susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 des matériaux optiques disponibles et à la difficulté d'obtenir l'accord de phase entre l'onde fondamentale et son troisième harmonique.

Ce processus est représenté par un Tenseur de susceptibilité non linéaire du troisième ordre $\chi^{(3)}$ qui décrit la non linéarité cubique dont la partie réelle est liée à l'indice de réfraction non linéaire n_2 et la partie imaginaire est liée à l'absorption à deux photons. D'autres processus sont aussi liés à la polarisation non linéaire d'ordre 3 tel que :

- la génération du troisième harmonique,
- l'effet Kerr optique,
- les diffusions Raman et Brillouin stimulées,
- l'absorption à deux photons,
- le mélange à quatre ondes dégénérées.

IV.5.3. Susceptibilité d'ordre 3 et génération du troisième harmonique

Le tenseur susceptibilité $\chi^{(3)}$ est un tenseur de rang 4. Il possède donc au total $3^4 = 81$ composantes. Déterminer la susceptibilité non linéaire d'un milieu revient à déterminer tous les éléments du tenseur.

Le montage expérimental utilisé pour la génération du troisième harmonique dans le cas de nos matériaux est similaire à celui utilisé pour la génération du second harmonique seul le filtre sélectif de couleur est remplacé par un filtre correspondant à

l'arrêt du signal fondamental et ne filtrant que la longueur d'onde $\lambda_{3\omega} = 355\text{nm}$ (Fig.IV.9).

Pour pouvoir exploiter les résultats expérimentaux obtenus sous forme de franges de Maker à l'aide de la technique de GTH (THG) il faut au préalable choisir un modèle théorique parmi ceux décrivant ce processus non linéaire du troisième ordre et qui peuvent quantifier de manière plus appropriée les résultats expérimentaux.

IV.5.3.1. Modèle théorique de Kubodera et Kobayashi

Ce modèle théorique, comparé aux autres, convient le mieux pour nos matériaux élaborés en couches minces. Il présente deux approches selon que l'on tient compte ou non de l'absorption du milieu étudié [124-125]. Il utilise une méthode comparative par rapport à un matériau référentiel dont les paramètres non linéaires sont répertoriés (la silice), il compare les amplitudes maximales des intensités lumineuses du signal de troisième harmonique obtenu sous formes de franges de Maker avec celles d'une lame de silice fondue de 1mm d'épaisseur. Dans le cas d'une absorption faible, qu'on peut négliger à la longueur d'onde fondamentale 1064 nm (cas de nos matériaux qui présentent une transparence quasi totale à cette longueur d'onde), la relation entre les susceptibilités du troisième ordre du matériau étudié et de la silice est formulée comme suite :

$$\left| \chi^{<3>_{eff}} \right| = \left(\frac{2}{\pi} \right) \left(\frac{I_{(3\omega)}^M(f)}{I_{(3\omega)}^M(s)} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{l_c(s)}{d_f} \left| \chi^{<3>_{eff}(s)} \right| \quad (\text{IV. 36})$$

Avec $\chi^{<3>_{eff}(s)} = 2.0 \cdot 10^{-22} \text{m}^2/\text{V}^2$ à $\lambda_{\omega} = 1064 \text{ nm}$ [126-127] et où $l_c(s)$ est la longueur de cohérence de la lame de silice et $I_{(3\omega)}^M(f)$, $I_{(3\omega)}^M(s)$ sont respectivement les intensités maximales du signal du troisième ordre du film et de la lame de silice. $l_c(s)$ est la longueur de cohérence du matériau de référence la silice et d_f est l'épaisseur du film étudié.

IV.5.4. Mesures du signal de troisième harmonique

IV.5.4.1. Calibrage du banc optique

Comme décrit précédemment, les mesures des réponses non linéaires d'un milieu diélectrique. pour la GTH on conserve la méthode de franges de Maker et

le concept de mesures relatives à un matériau étalon de référence. Ces mesures sont assujetties à une calibration rigoureuse du banc optique à l'aide d'une lame test de silice fondue SiO_2 de 1mm d'épaisseur dont les paramètres optiques non linéaires sont bien établis.

IV.5.5. Mesures des susceptibilités du troisième ordre

IV.5.5.1 Cas du nanocomposite CdSe/PMMA

La susceptibilité effective de la couche mince de notre nanocomposite CdSe/PMMA d'épaisseur 120 nm est déterminée à l'aide de l'équation (IV. 36) relative au modèle de Kubodera et Kobayashi et les résultats expérimentaux rapportés par la figure IV 30. Elle a été estimée à $\chi_{eff}^{<3>} = 2.28 \times 10^{-20} \text{ (m}^2/\text{V}^2)$. Par comparaison avec la susceptibilité effective du matériau de référence la lame de silice fondue d'épaisseur 1mm dont $\chi_{eff}^{<3>}(\text{silice}) = 2.0 \times 10^{-22} \text{ (m}^2/\text{V}^2)$ [127](Fig. IV 31), nous remarquons que la valeur mesurée est environ 114 supérieure à la valeur de la susceptibilité effective du troisième ordre de la silice (matériau de référence).

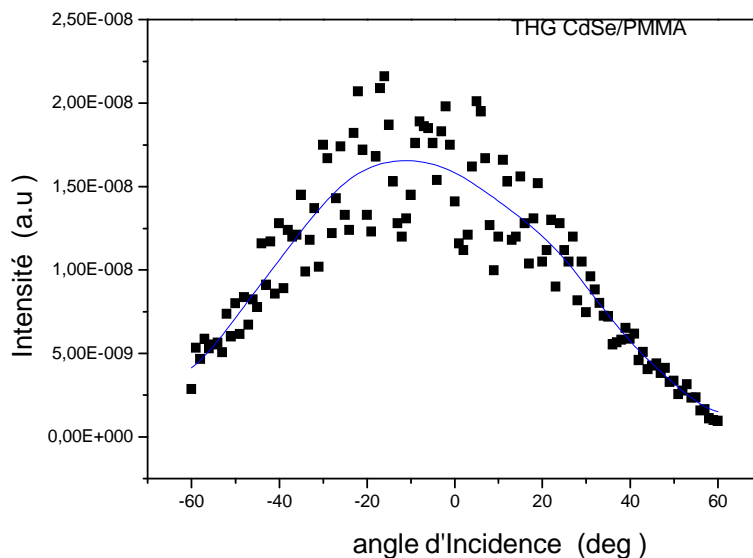


Fig .IV. 30: Les franges de Maker pour une couche mince du nanocomposite CdSe/PMMA de 120 nm d'épaisseur.

Les points noirs sont les valeurs expérimentales du signal (THG) mesurées en transmission et la ligne continue est la fonction enveloppe théorique du signal (THG).

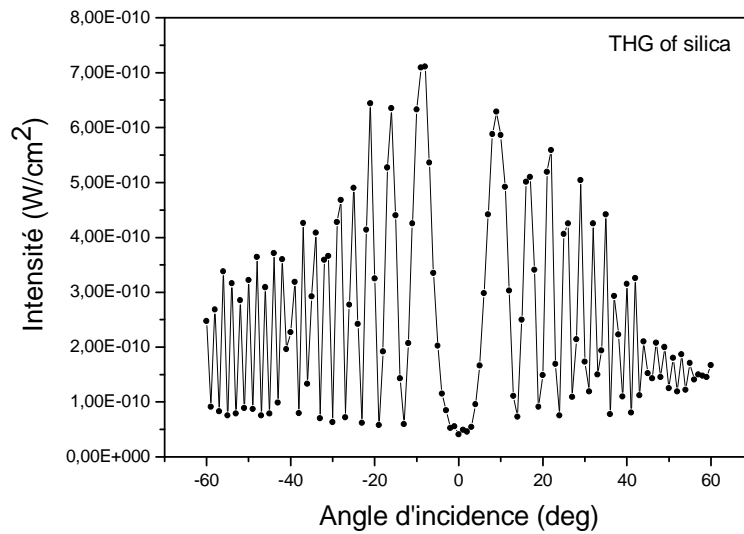


Fig .IV. 31: Les franges de Maker pour le matériau de référence une lame de silice fondue de 1 mm d'épaisseur
 Les points noirs sont les valeurs du signal mesurées en transmission. La ligne continue est la fonction enveloppe théorique du signal GTH.

IV.5.5.2 Cas du nanocomposite ZnSe/PMMA

La susceptibilité effective de la couche mince de notre nanocomposite ZnSe/PMMA d'épaisseur 120 nm est déterminée à l'aide de l'équation (IV. 36) relative au modèle de Kubodera et Kobayashi et les résultats expérimentaux rapportés par la figure IV 32. Elle a été estimée à $\chi_{eff}^{<3>} = 9.27 \times 10^{-20} \text{ (m}^2/\text{V}^2)$. Par comparaison avec la susceptibilité effective du matériau de référence la lame de silice fondue d'épaisseur 1mm dont $\chi_{eff}^{<3>} \text{ (silice)} = 2.0 \times 10^{-22} \text{ (m}^2/\text{V}^2)$ [125] (Fig. IV 31), nous remarquons une différence de quatre ordres de (la valeur mesurée est environ 460 fois supérieure à la valeur de la susceptibilité effective du troisième ordre de la silice matériau de référence).

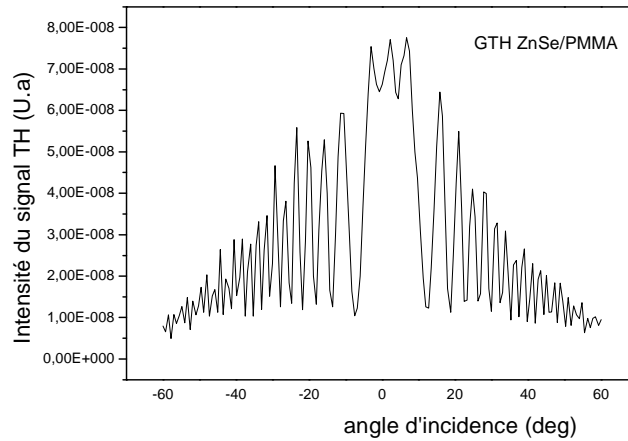


Fig .IV. 32: Intensité du signal de TH en fonction de l'angle d'incidence du faisceau fondamental en polarisation ss d'une couche mince du nanocomposites ZnSe/PMMA d'épaisseur 140 nm

Les résultats de nos couches minces nanocomposites sont comparés dans le tableau IV.2 avec les résultats obtenus au laboratoire (POMA) sur des couches minces d'un composite des nanocristaux de ZnO déposé en couche mince par la technique spray.

On peut constater que les résultats obtenus pour les trois composites sont en bon accord malgré la différence remarquée dans la taille des nanocristallites des semi-conducteurs.

Matériau(NC)	Méthode de synthèse	Taille des cristallites (nm)	Epaisseur du film (nm)	$\chi_{eff}^{(3)}$ (m^2/V^2)
CdSe/PMMA	Solution colloïdale Spin-coating	2.92	120	2.28×10^{-20}
ZnSe/PMMA	Solution colloïdale Spin-coating	1.98	140	9.27×10^{-20}
ZnO [128]	Solution colloïdale spray	50	240	1.29×10^{-20}

Tableau .IV.2: Valeurs comparées des $\chi_{eff}^{(3)}$ des trois nanocomposites CdSe/PMMA, ZnSe/PMMA et ZnO [128].

Les effets responsables des modifications des propriétés linéaires et non linéaires, avec une exaltation toute particulière des susceptibilités optiques du second et du troisième ordre pour les nanocomposites élaborés ont été mis en évidence par les techniques d'analyse SHG et THG. Lorsque la taille des cristallites des semi-conducteurs devient plus petite que le rayon de Bohr de l'exciton dans le cristal massif, il y a apparition du phénomène de confinement quantique qui se traduit au niveau énergétique par une discrétisation des niveaux d'énergie et par la même occasion par une augmentation du gap optique des nanocristaux semi-conducteurs. Ces phénomènes observables expérimentalement, se manifestent par un déplacement vers bleu des bandes d'absorption et de luminescence. Pour établir les facteurs favorisant une forte augmentation de la GSH ou de la GTH, plusieurs hypothèses sont émises par différentes équipes de recherche, entre autre : l'effet de surface et l'effet du moment dipolaire permanent existant dans le NCs semi conducteurs. Pour étayer ces hypothèses nous citons le peu de travaux dans ce domaine.

IV.5.6. Effet dû au moment dipolaire sur l'augmentation de la réponse non Linéaire des NCs.

Lettieri et Maddelana [129] ont mesuré un facteur d'amplification hors résonance de 10^3 à 10^4 pour le $\chi^{(3)}$ dans des nanoparticules de Si par rapport au massif et ont attribué cette augmentation au confinement quantique de l'exciton dans la quasi-unidimensionnelle nanostructure de CdSe. Donc la présence d'un moment dipolaire dans les cristallites de CdSe (ZnSe) favorise l'augmentation de la SHG et la THG. Certes cette hypothèse est aussi avancée par des études sur des moléculaires non linéaires de chromophores menées par Oudar et Chemla[130] et sur des NCs de semi-conducteurs menée par Blanton et al [131] qui ont bien rapportaient l'existence d'un moment dipolaire dans les cristallites de CdSe. Cette hypothèse est rapidement tombée du fait que la dépendance en taille du moment dipolaire a été étudiée par Eran Rabani[132] pour deux NCs de CdSe de taille différente et c'est dans la plus grande cristallite qu'a été observé le moment dipolaire le plus important (Figure IV.33) . Aussi il montre que l'existence d'un moment dipolaire permanent est essentiellement due à la face polaire selon l'axe c et qu'il est moins important dans les autres directions (Fig. IV.34 et IV.35).

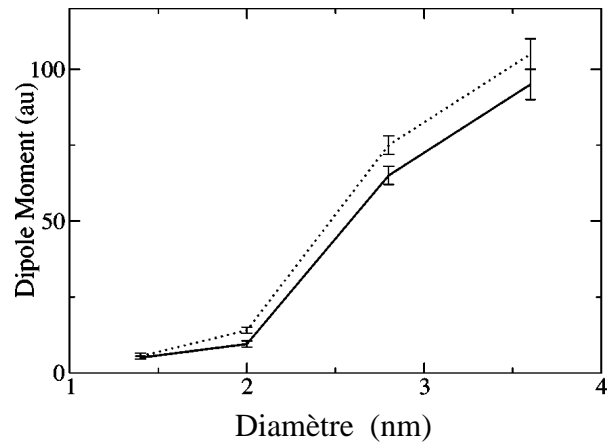


Fig. IV.33: Variation du moment dipolaire des NCs de CdSe en fonction de la taille des cristallites à 300°K [131][133].

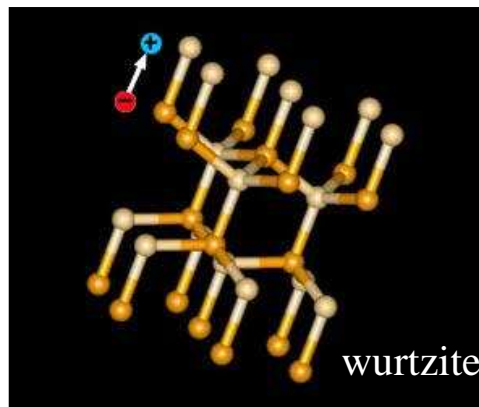


Fig. IV.34 Liaison polaire selon l'axe c de la structure hexagonale (wurtzite) des NCs de CdSe [131][133].

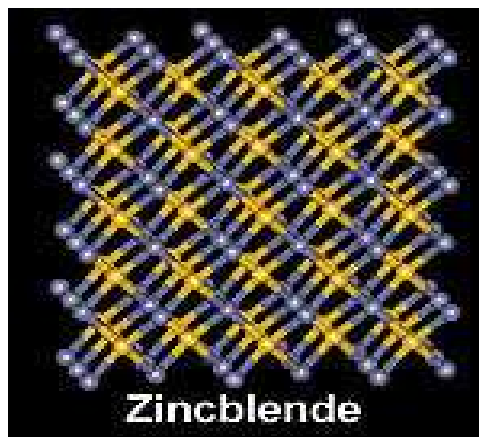


Fig. IV.35: liaisons polaires selon un axe de la structure cubique (zinc blende) des NCs de ZnSe [131][133].

La même dépendance du moment dipolaire de la taille des NCs a été signalée par Guyot-Sionnest et ses coauteurs [133] qui, en utilisant des mesures de dispersion diélectrique, ont constaté que le moment dipolaire de la structure hexagonale (wurtzite) des NCs de CdSe varie linéairement avec le diamètre cristallin. Ces mêmes observations sont aussi valables pour le moment dipolaire de la structure cubique des NCs de ZnSe. Il semble que les moments dipolaires sont plus dus aux défauts de surface qu'aux propriétés internes du cristal. Pour trouver une explication à ce phénomène il faut aussi chercher du côté de la seconde l'hypothèse relative à l'effet de surface.

IV.5.7. Effet de surface sur l'augmentation de la réponse non linéaire des NCs.

Dans un travail qui a été fait au laboratoire (POMA) sur le ZnO [128] les résultats obtenus sur ce composé en ce qui concerne les mesures du second et troisième harmonique de couches minces montrent une étroite relation entre la rugosité de la surface et les paramètres non linéaires. Lorsque la rugosité diminue la qualité de la surface est meilleure ce qui correspond à une bonne (homogène) répartition des cristallines, une meilleure réponse non linéaire par une amélioration des propriétés optiques non linéaires du second et troisième ordre a été observée. Ceci nous permet de déduire que la surface par sa qualité et ses effets influe directement sur la réponse non linéaire. Aussi dans leurs travaux Michal Jacobsohn et Uri Banin [131] favorisent la seconde hypothèse, celle de l'effet de surface.

On note aussi qu'une cristallite de semi-conducteurs II-VI d'une manière générale et de CdSe d'une manière particulière [134] de rayon 4,5 nm possède au total 13500 atomes avec une proportion de 2200 atomes situés à la surface alors qu'une autre de rayon plus petit soit de 1,1 nm possédant au total 240 atomes contient plus que la moitié à la surface soit 130 atomes. En tenant compte de cette forte proportion des atomes à la surface dans les petites cristallites on va tenter de trouver et d'expliquer les mécanismes contribuant à l'augmentation de la SHG et de la THG observée. Tout d'abord la distribution des électrons gravitant autour des atomes de surface est intrinsèquement non centrosymétrique. Les NCs de CdSe présentent à leur surface des facettes étirées [135]. La structure hexagonale (wurtzite) implique que la surface du nano cristal n'aura pas d'inversion de symétrie, par voie de conséquence, les contributions de la surface à la SHG ne seront pas nécessairement annulées.

Une autre source d'amélioration de la contribution de la surface peut-être due à l'instabilité à la surface de la polarisation de l'électron et du trou dans les NCs. [136-137]. Pour de petits NCs à l'intérieur d'une barrière finie d'un milieu diélectrique la théorie prévoit une meilleure probabilité de présence des trous lourds à la surface; Ceci se traduit par une grande séparation de charges entre l'électron et le trou dans les petits nanocristaux d'où une meilleure contribution à la réponse optique non-linéaire. Enfin, les imperfections (défauts) de la surface [138-139], sont une autre source possible pour l'amélioration de la réponse des nanocristaux lors de la génération du second harmonique. En particulier, le balancement actif des orbitales sur les sites (de la surface) du monocristal rend la surface très polarisable et peut par cette contribution sensiblement favoriser l'augmentation du signal non linéaire du second ordre.

IV.5.8. Conclusion

Le peu de travaux récents concernant le phénomène de l'augmentation des coefficients $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ lorsque la taille des nanocristaux semi-conducteurs devient proche ou inférieure au rayon de Bohr de l'exciton du cristal massif, montre que lorsqu'il y a un confinement quantique il y a exaltation des coefficients non linéaires du second et du troisième ordre. Cette augmentation est d'autant plus importante quand il s'agit d'un confinement fort (très petits cristaux). Cette caractéristique a été mise en évidence expérimentalement par divers travaux utilisant différentes techniques et méthodes de caractérisations telle la méthode z-scan, la méthode des franges de Maker (GSH, GTH), la méthode de mélange quatre ondes dégénérées et la technique de diffusion Hyper Rayleigh (HRS). Mais aucune explication rigoureuse, argumentée par un modèle théorique n'existe jusqu'à ce jour quant à l'origine de ce phénomène. Néanmoins l'hypothèse de la contribution de l'effet de la surface à l'augmentation du signal de la GSH et de la GTH dans les petits nanocristaux semble avoir un intérêt chez les différentes équipes de recherches qui tentent de modéliser ce phénomène. Notons enfin pour conclure que l'effet de confinement quantique dû à la faible dimensionnalité des nanocristaux, conjugué à l'effet de surface, améliore les paramètres non linéaires du matériau.

CONCLUSION GENERALE

Le travail de cette thèse a porté sur l'élaboration ainsi que la caractérisation structurale et optique des nanocomposites CdSe/KBr, CdSe/KCl, CdSe/PMMA et ZnSe/PMMA. Les matrices KBr, KCl (cristalline) et le polymère PMMA (amorphe) sont optiquement transparentes dans le domaine spectral du visible et donc permettent d'étudier les propriétés optiques des cristallites des semi-conducteurs CdSe et ZnSe dans ce domaine.

Nous avons utilisé avec succès la méthode de Czochralski pour faire croître des monocristaux de KBr et de KCl dans lesquels nous avons dispersé des nanocristallites du semi-conducteur CdSe. Le dopage a été réalisé lors de l'opération de croissance. Les monocristaux des composites obtenus sont de taille (80x15mm) et de qualité appréciable (sans défauts macroscopiques). Les monocristaux obtenus ont une morphologie cylindrique et ont été découpés en pastilles de 3 à 4 mm d'épaisseur pour les besoins de la caractérisation optique.

Pour les nanocomposites CdSe/PMMA et ZnSe/PMMA, une solution colloïdale du PMMA dans laquelle ont été dispersées des nanocristaux de CdSe ou de ZnSe a été utilisée pour le dépôt de couches minces selon la technique du spin-coating.

La caractérisation par diffraction des rayons X des monocristaux de KBr et de KCl dopés par les cristallites de CdSe nous a permis de:

- Mettre en évidence l'incorporation des cristallites du semi-conducteur CdSe dans les deux matrices par l'apparition, sur les spectres de diffraction, de pics propres au semi-conducteur CdSe
- Constater la conservation du caractère monocristallin des matrices KBr et KCl malgré l'incorporation des cristallites de CdSe (pics de diffraction harmoniques).
- Déduire que la taille des cristallites de CdSe incorporées dans les monocristaux de KBr et KCl est d'ordre nanométrique ($\approx 8\text{nm}$).

Pour les couches minces des nanocomposites CdSe/PMMA et ZnSe/PMMA, les spectres de diffraction X n'ont pas révélé de pics propres au PMMA ce qui indique que ce dernier est amorphe. Les cristallites de CdSe et ZnSe présentent une légère orientation préférentielle favorisée par la morphologie des cristallites et le plan du substrat.

Les nanocristallites de CdSe ont une structure hexagonale du type wurtzite alors que les nanocristallites de ZnSe présentent une structure cubique du type sphalérite (Zinc-Blende).

Le faible décalage observé dans les positions des pics de diffraction des cristallites de CdSe et ZnSe est dû à la contraction des paramètres de maille induite par la faible (nanométrique) taille des cristallites.

Les résultats de la caractérisation par la spectroscopie Raman et infrarouge des nanocomposites CdSe/KBr et CdSe/KCl nous ont permis d'identifier des modes de vibration propres à CdSe et de confirmer par conséquent l'incorporation des cristallites de CdSe dans les matrices KBr et KCl.

Les échantillons des nanocomposites CdSe/PMMA et ZnSe/PMMA ont fait l'objet d'une analyse par la l'AFM qui nous a permis de constater la répartition homogène des cristallites des semi-conducteurs ainsi que la rugosité de la surface des couches. L'épaisseur des couches a été estimée à 120 - 160nm.

L'analyse par MEB-EDX des nanocomposites CdSe/PMMA et ZnSe/PMMA a permis d'observer la présence d'agrégats des cristallites des semi-conducteurs de dopage dont la répartition est plus ou moins homogène mais avec une certaine dispersion dans la taille des agrégats. Les diagrammes EDX font apparaître un léger déficit de l'élément Se par rapport à Cd ou à Zn et donc les semi-conducteurs utilisés ne sont pas complètement stœchiométriques.

La caractérisation par les spectres d'absorption optique des matériaux élaborés (CdSe/KBr, CdSe/KCl, CdSe/PMMA et ZnSe/PMMA) a permis de constater une différence importante entre les spectres des matrices pures (transparentes) et ceux des matrices dopées. Les matrices pures ne présentent pratiquement pas d'absorption dans le domaine du visible et proche ultraviolet, alors que les matrices dopées présentent une absorption caractérisée par l'apparition de bandes d'absorption et un seuil

d'absorption décalé vers les hautes énergies par rapport à celui des semi-conducteurs massifs. La faible intensité des bandes d'absorption témoigne de la faible concentration des cristallites de dopage dans les matrices hôtes. L'absorption des nanocomposites est due à la présence des cristallites des semi-conducteurs de dopage et elle confirme le résultat de la caractérisation structurale concernant l'incorporation des cristallites des semi-conducteurs de dopage dans les matrices hôtes. Le décalage du seuil d'absorption est dû au confinement quantique induit par l'effet de réduction de la taille des cristallites de CdSe et ZnSe; laquelle a été estimée par le modèle de l'approximation de la masse effective à quelques nanomètres. Les tailles trouvées de l'ordre de 3 nm pour les cristallites de CdSe dans les matrices KBr et KCl et de l'ordre de 3nm pour le CdSe et de 2nm pour le ZnSe dans le PMMA indiquent un confinement fort pour les cristallites de CdSe et ZnSe dans la matrice polymère PMMA. et cristallines KBr et KCl. Les rayons des cristallites obtenus à partir de l'analyse des résultats de la diffraction des RX ne sont pas totalement conformes à ceux obtenus à partir du modèle de la masse effective. Le désaccord dans la taille est assigné à la morphologie non sphérique des nanocristallites de CdSe et ZnSe.

La caractérisation par la photoluminescence à température de l'azote liquide 77°K montre une large bande d'émission qui s'étale de 400 à 800nm et qui est la somme de plusieurs bandes dues à des transitions radiatives d'origines différentes:

- a) émissions excitoniques (différentes tailles des cristallites des semi-conducteurs) entre la bande de conduction et la bande de valence.
- b) émission due à des sites pièges (défauts de surface et des défauts profonds).

Les composites élaborés présentent une luminescence assez intense dans le domaine du visible et donc c'est des matériaux qui peuvent éventuellement entrer dans la fabrication de composants pour les systèmes optiques opérant dans ce domaine.

Les propriétés optiques non linéaires des nanocomposites CdSe/PMMA et ZnSe/PMMA ont été étudiées par les expériences de génération du second et troisième harmonique. Ces expériences ont permis de déterminer les coefficients de susceptibilité du second et du troisième ordre.

Pour CdSe/PMMA, la susceptibilité optique effective du second ordre est égale à $\chi_{eff}^{<2>} = 2,27 \times 10^{-10}$ (m/V). Elle est plus grande que celle du CdSe massif

$\chi_{eff}^{<2>} = 52 \cdot 10^{-12}$ m/V et 227 fois plus grande que celle du matériau de référence le quartz dont la susceptibilité effective du second ordre est égale à $\chi_{eff}^{<2>} = 1 \times 10^{-12}$ (m/V).

Pour le ZnSe/PMMA la susceptibilité optique effective du second ordre est égale à $\chi_{eff}^{(2)} = 3,42 \cdot 10^{-9}$ m/V alors que celle du ZnSe massif est $\chi_{eff}^{(2)} = 54 \cdot 10^{-12}$ m/V. Nous constatons une amplification de la susceptibilité linéaire du second lorsqu'on passe de la forme massive du matériau aux cristallites nanométriques de CdSe et ZnSe

Pour le CdSe/PMMA et le ZnSe/PMMA les susceptibilités optiques effectives du troisième ordre ont été respectivement estimées à $\chi_{eff}^{<3>} = 2,28 \times 10^{-20}$ (m²/V²) et $\chi_{eff}^{<3>} = 9,27 \times 10^{-20}$ (m²/V²) alors que celle de la silice est de :

$$\chi_{eff}^{<3>} (\text{silice}) = 2,0 \times 10^{-22} (\text{m}^2/\text{V}^2).$$

Cette augmentation des paramètres non linéaires du second et du troisième ordre est liée à la taille des nanocristallites et est attribuée d'une part à l'effet de confinement quantique et d'autre part à l'effet de surface.

Ce travail mérite d'être poursuivi pour déterminer tous les facteurs responsables de la mise en place des propriétés optiques linéaires et non linéaires des matériaux nanocomposites en étendant l'étude à d'autres semi-conducteurs et d'autres matrices hôtes (cristallines ou amorphes et minérales ou organiques).

Liste des publications

1. A. Bensouici, M. Sebais, B. Boudine, O. Halimi, A. Chaieb, Comparative Study of the Photoluminescence of the NCs Semiconductors ZnSe and CdTe Dispersed in the Crystalline Matrix of KH₂PO₄ (KDP), Algerian Journal of Advanced Materials, 3, 323 (2006).

2. A. Chaieb*, O. Halimi, B. Boudine, L. Bouhdjar, Z. Essaidi, M. Sebais, M. Bakasse. Elaboration and study of optical properties of CdSe nanocrystals dispersed in a KBr monocrystalline crystalline matrix and in a thin film of SiO₂

Digital Object Identifier 10.1109/ICTONMW.2007.4446962 978-1-4244-1639-4/07/\$25.00 ©2007 IEEE

3. A. Chaieb, O. Halimi, A. Bensouici, B. Boudine, M. Sebais and B. Sahraoui Optical Properties of the ZnSe Nanocrystals Embedded in PMMA Matrix Proceedings of 2nd ICTON Mediterranean Winter Conference 2008 (2nd ICTONMW 2008) IEEE Cat. No.: CFP0833D-CDR, ISBN: 979-1-4244-3485-5, 1-4 (2008) African Physical Review (2008) 2 Special Issue (Materials): 0072 139

4. A. Bensouici, O. Halimi, A. Chaieb, M. Sebais, ZnSe nanocrystals embedded in KDP crystals, Proceedings of 2nd ICTON Mediterranean Winter Conference 2008 (2nd ICTON-MW 2008) IEEE Cat. No.: CFP0833D-CDR, ISBN: 979-1-4244-3485-5, 1-3 (2008)

5. B. Harieche, B. Troudi, A. Chaieb, B. Boudine and O. Halimi **Structural and Optical Characterisation of Thin Films of the Polymer Polystyrene Doped by Semiconductor Nanocrystals of CdS** African Physical Review (2008) 2 Special Issue (Materials): 0072 139

6. A. Chaieb, O. Halimi, A. Bensouici, B. Boudine, B. Sahraoui

Linear and nonlinear optical properties of the CdSe nanocrystals embedded in PMMA matrix

Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol. 11, No. 2, February 2009, p. 104 - 113

BIBLIOGRAPHIE

- [1]: Y. Arakawa and H.Sakaki, Multidimensional quantum well laser and temperature dependence of its threshold current. *Appl. Phys. Lett.*, 1982, vol. 11, n°40, p. 939-41.
- [2]: M. Bawendi. Synthesis and spectroscopy of II-VI quantum dots : An overview. In E. Burstein and C. Weisbuch, editors, *Confined Electrons and Photons - New Physics and Applications*, pages 339–356, New York (1995). Plenum Press.
- [3]: C. Kittel. *Quantum theory of solids*, Chapter 14 (Wiley, New York, 1987).
- [4]: A.Kalashnikov; *Handbook, Physico-Chemical Properties of Semiconductor Compounds*, Nauka, Moscow, 1979.
- [5]: S. Gaponenko. *Optical properties of semiconductor nanocrystals* (Cambridge university press, Cambridge, 1998).
- [6]: A. L. Efros and A. L. Efros. *Sov. Phys. Semicond.* 16, 772 (1982).
- [7]: G. Bastard. *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures* (Les Éditions de Physique, Paris, 1988).
- [8]: A. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris, and M. Bawendi. Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band : Dark and bright exciton states. *Phys. Rev. B* 54, 4843 (1996).
- [9]: J. M. Luttinger and W. Kohm. Motion electrons and holes in perturbed periodic fields. *Phys. Rev.* 97, 869 (1955).
- [10]: D. Valerini, A. Cretí, M. Lomascolo, L. Manna, R. Cingolani, and M. Anni. Temperature dependence of the photoluminescence properties of colloidal CdSe/ZnS core/shell quantum dots embedded in a polystyrene matrix . *Phys. Rev. B* 71, 235409 (2005).
- [11]: D. J. Norris and M. G. Bawendi. Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots. *Phys. Rev. B* 53, 16338 (1996).
- [12]: L. E. Brus. Electronic wave functions in semiconductor clusters : Experiment and theory. *J. Phys. Chem.* 90, 2555 (1986).

- [13]: L. E. Brus. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites : the size dependence of the lowest excited electronic state. *J. Chem. Phys.* 80, 4403 (1984).
- [14]: A.L. Efros and M. Rosen. The electronic structure of semiconductor nanocrystals. *Annual Review of Materials Science*, 2000. **30**: p. 475-521.
- [15]: C. Kittel. *Quantum theory of solids*, Chapter 14 (Wiley, New York, 1987).
- [16]: K. B. Steinbruegge, T. Henningsen, R. H. Hopkins, R. Mazelsky, N. T. Melamed, E. P.
- Riedel, G. W. Roland "*Laser Properties of Nd³⁺ and Ho³⁺ Doped Crystals with Apatite Structure*" *Applied Optics* **11**(5), 999 (1972)
- [17]: D. R. Lide "*Handbook of chemistry and physics.*" CRC Press, Boca Raton, New York, 78th Edition (1997-1998)
- [18]: D. J. T. Hurle "*Crystal pulling from the melt*" Springer Verlag (1993)
- [19]: A., Bensalah, thèse doctorat, Université Claude Bernard –Lyon, 2002.
- [20]: Y. E Berthaud, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Janvier 2004.
- [21]: TOP DOWN et BOTTOM-UP – UP Méthodes de synthèse de nanomatériaux .Inrs .fr
- [22]: L.C. Klein- Sol-gel technology for thin film, fiber, performs, electronic and specialty form - Park ridge, New Jersey: Nuyes publications: 1988
- [23]: C.J. Brinker, G.W Scherer., sol-gel sciences ,the physics and chemistry of sol-gel processing ,San Diego : Academic press, 1990 .
- [24]: J.P Boilot., F Chaput., Malier., Bruna ., Y.,Levy , J.-P ..Galup .,des hybrides organo-minéraux pour l'optiques ,images de la physique. 1998, p.44-51
- [25]: B Darracq., F. Chaput, K.Lahlil, J.P., Boilot , Y .Levy, V.Alain ,Ventelon L.Blanchard- M.Desc , l .Nove. photo refractive sol-gel materials ,Optical materials. 1998, Vol.9 n1-4 ,p.265-270
- [26]: D.B.Wolfe , J.C .Love, K.E. Paul, M.L.Chabinyc, G.M.Whitesides,Fabrication of palladium-based microlctronic devices by microcontact printing,Appl.Phys.Letters.2002,vol 80, n 12,p.2222-2224 .
- [27]: Li B .Zhang, Z. Wang ,Cheng ., S .Dong ,functionalized inorganic –organic composite material derivated sol-gel for construction of mediated amperametric hydrogen peroxide biosensor. *Analytica Chimica Acta*. 1999. Vol.388, n 1-2, p. 71-78.

- [28]: E. Dien - Elaboration par voie chimique et caractérisations physiques de films minces à base de matériaux ferroélectriques du type $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ - *Th : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface: Limoges : 1999.*
- [29]: F. Hochepped, Introduction aux nanomatériaux. Ecole des Mines de Paris, Centre d'Energétique. 2000.
- [30]: R. SEITEZ, Théorie moderne des solides. MASSON, Paris, 1949.
- [31]: P. Baranski, V. Klotehkov, I. Potykeritch, « électronique des semi-conducteurs
- [32]: J. E. Bowen K , tari , V.L. Cohin et R. P Alivisatas , J. phys.
- [33]: S. Zeroual, Thèse de magister, Université de Constantine, 2000
- [34]: S.N. Sarangi, S.N. Sahu, Physica E 23(2004) 159-167.
- [35]: S.M. Pawar, A.V. Moholkar, C.H. bhosale, Materials Letters 61 (2007) 1034–1038
- [36]: M.V.Artemyev, V.Sperling, U.Woggon, J. Crystal Growth 184/185, 374 (1998).
- [37]: A. Bensalah, Thèse doctorat, Université Claude Bernard – Lyon, 2002.
- [38]: G. Jain-Ping, L. YA-Dong, Y. Gou-Qiang: Chinese Academy of Science, Beijing100101, China, 2002.
- [39]: S. Wageh, Physica E 39 (2007) 8–14.
- [40]: A.M. Alcalde, A.A. Ribeiro , N.O. Dantas , D.R. Mendes , G.E. Marques, C. T Trallero -Giner: Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 3618–3623.
- [41]: Y. Badr, M.A. Mahmoud, Physica B 369 (2005) 278–286.
- [42]: H. Hou, Q. Yang, C. Tan, X. Tian, Y. Xie, Materials Letters 59 (2005) 3364 – 3369.
- [43]: A. Ingale, Materials Science and Engineering C 23 (2003) 1123–1128.
- [44]: G. TANG, Z. Yang, L. Luo, W. Chen, Journal of Alloys and Compounds, 2007.
- [45]: R.B. Vasiliev, V.S. Vinogradov, S.G. Dorofeev, S.P. Kozyrev,

- I.V. Kucherenko, N.N. Novikova, *Physics of Solid State*, Vol. 49, No.3, pp.547-551, 2007.
- [46]: A.I.L. Efros. A.L. Efros, Interband absorption of light in a semiconductor sphere
Sov, Phys. Semicond.16 (1982) 772-775.
- [47]: Y.Kayanuma.Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystallites with spherical shape.Phys .Rev.B 38 (1988) 9797-9805.
- [48]: S.Schmitt-Rink.Theory of the linear and nonlinear optical properties of semiconductor microcrystallites. Phys .Rev.B 35 (1987) 8113-8125.
- [49]:Y.Z.,Hu.;M.lindberg;S.W.Koch.Theory;of,optically,excited,intrinsic semiconductor quantum dots. Phys .Rev.B 42 (1990) 1713-1723.
- [50]: .Y.Kayanuma, Phys .Rev.B 38 (1988) 9797~9805
- [51]: L.E.Brus, J.Chem.Phys.80, 4403-1984.
- [52]: X. Brokman, Thèse de doctorat, Université Paris VI Pierre et Marie Curie, 2004.
- [53]: S.N. Sarangi, S.N. Sahu, *Physica E* 23 (2004) 159 – 167.
- [54]:S.M. Pawr, A.V. Moholkar , P.S. Shinde, K.Y.Rajure, C.H.Bhosale, *Journal of Alloys and Compounds*, 2007.
- [55]: S. Devadson, M.R.Muhamad, *Physica B* 393 (2007) 125–132.
- [56]: H. Mathieu, *Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*, 3^e éd. Masson Paris, 1996.
- [57]: A. Ejiri, A. Hatano, *Inst phys.conf.ser*, 193, p77, 1992.
- [58]: T. Arai, K. Matsuishi, *J. Lumin.* 70 (1996) 281
- [59]: C.B. Murray, D. J. Norris and M. G. Bawendi. *J. Am. Chem. Soc.* (1993), 115, 8706-8715.
- [60]: P. Nemeč, D. Mikes, J. Rohovec, E. Uhlířova, F. Trojaneč, P .Maly , *Mater. Sci. Eng.*, B69-70 (2000) 500-504.

- [61]: J. Joseph-Charles, M. Bertucat, P. Levillain, Bull. Soc. Pharm. Bordeaux, 1997, 136, 56-76
- [62]: Landolt-Börnstein, Handbook of Physics, vol. 17b, Springer, Berlin, 1982
- [63]: Y. Wang et al. / Journal of Crystal Growth 268 (2004) 580–584
- [64]: Yunpeng Wang, Xi Yao, Minqiang Wang,, Fantao Kong, Junfang He Journal of Crystal Growth 268 (2004) 580–584
- [65]: .Y.Kayanuma, *Phys .Rev B* 38 (1988), 9797-9805
- [66]: L.E. Brus, J. Chem. Phys. 80, 4403 ~ 1984.
- [67]: A.Kalashnikov ;Handbook, Physico-Chemical Properties of Semiconductor Compounds, Nauka, Moscow, 1979.
- [68]: Singh J, 1993, Physics of Semiconductors and their Heterostructures (McGraw-Hill)
- [69]:B. Segall, D.T.F. Marple, in: M. Aven, J.S. Prener (Eds.), Physics and Chemistry of II–VI Compounds (North-Holland, Amsterdam, 1967) p. 316
- [70]: B. Pejova, A. Tanuševski and I. Grozdanov, *J. Solid State Chem.* 177 (2003), p. 4785-4799.
- [71]: Handbook of optical Materials /Marvin.J.Weber 2003 by CRC Press LLC
- [72]: M. Simurda, P. Nemeč, P. Formanek, I. Nemeč, Y. Nemcova, P. Maly, *Thin Solid Films* 503 (2006) 64–68
- [73]: N. Thantu, *journal of luminescence* 111 (2005) 17-24.
- [74]: Y. Lin, J. Zhang, E.H. Sargent and E. Kumacheva, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002), p. 3134.
- [75]: M.G. Bawendi, P.J. Carrol, W.L. Wilson and L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* **96** (1992), p. 946.
- [76]: Y. Wang, G. Meng, L. Zhang, C. Liang and J. Zhang, *Chem. Mater.* **14** (2002), p. 1773. |

- [77] :Q. Zhang, F. Chen, N. Kioussis, S. G. Demos, H. B. Radousky, *Phys. Rev. B* **65** (2001) 024108
- [78]: A.L. Ekimov, F. Hache, M.C. Schanne-Klei, D. Ricard and C. Flytzanis. *J. Opt. Soc. Am.* **B10** (1993), p. 100.
- [79]: N. Chestnoy, T.D. Harris, R. Hull, L.E. Brus, *J. Phys. Chem.* **90**_1986.3393
- [80]: P.K. Khanna, et al., *J. Lumin.* (2009),doi:10.1016/j.jlumin.2009.07.010
- [81]:P.K. Khanna et al. / *Materials Chemistry and Physics* **97** (2006) 288–294]
- [82] :N. Kumbhojkar, S. Mahamuni, V. Leppert, S.H. Risbud, *NanoStructured Materials*, Vol.10 N°2 (1998
- [83] : Xiaoyong Wang, Xiaofan Ren, Keith Kahen, Megan A. Hahn, Manju Rajeswaran, Sara Maccagnano-Zacher, John Silcox, George E. Cragg, Alexander L. Efros & Todd D. Krauss. *Nature* **459**, 686-689(4 June 2009)].
- [84] :Li.[Guangming](#) and [Masayuki Nogami](#) Preparation and optical properties of sol-gel derived ZnSe crystallites doped in glass films *J. Appl. Phys.* **75**, 4276 (1994);]
- [85]: A.V. Firth et al. / *Journal of Luminescence* **109** (2004) 163–172
- [86]: P.Franken, A.Hill, C.Peters and G.Weinreich ,1961 Generation of optical harmonics *Phys. Rev. Lett.* **7** 118
- [87]:B. Simondi-Teisseire "*Cristallogénèse, spectroscopie optique et propriétés laser dans le proche infrarouge de matériaux de type méliste dopes Yb, Er et Yb-Er*" Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (1996).
- [88]: R.W.Boyd 1992 *Nonlinear optics* Academic Press Inc.
- [89]: Y R.Shen ,1984 *The principales of nonlinear optics* John Wiley and Sons Inc.
- [90]: N.Bloembergen, P.S. Pershan , *Phys. Rev.*, 1962,128, 606.
- [91]: F.Sanchez., 1999 *Optique non linéaire* Universités Physique, Ellipse, Paris
- [92]: P.A. Franken;A. E. Hill; C. W. Peters; G. Weinreich ;*Phys. Rev. Lett.* **7** (1961) 118-119
- [93]: Y.R. Shen ,*Principles of nonlinear optics*,Wiley-Interscience (1984) New York.
- [94]: D.A.Kleinman, *Phys. Rev .Lett.* **20** .,272 (1962)

- [95]: C. Shih, A. Yariv, *J. Phy. C.:Solid State Phys.:*15;825-845 (1985)
- [96]: D.Xue, S. Zhang, *philosophical Magazine* B78 : 29(1985)
- [97]: N.Bloembergen, P.S. Pershan , *Phys. Rev.*, 1962,128, 606.
- [98]: J E Midwinter *et al* 1965 *Br. J. Appl. Phys.* **16** 1135-1142
- [99]: P.D.Marker ,*Phys.Rev.Lett.*,**8 n° 1** (1962) pp 21-22
- [100]: P. Maker ,R.Terhune,M. Nisenoff and Savage C 1962 Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics *Phys. Rev. Lett.* **8** 21
- [101]: S K.Kurtz and T T.Perry;1968 A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials *J. Appl. Phys.* **39** 3798
- [102]: M.Guillaume, E.Botek, B.Champagne, F.Castet and L.Ducasse ,2004 Theoretical investigation of the linear and second-order nonlinear susceptibilities of the POM crystal *J. Chem. Phys.* **121** 7390
- [103]: G J.Lee, S.Cha, S J. Jeon and Jin S-I 2001 Second-order nonlinear optical properties of unpoled bent molecules in powder and in vacuum-deposited film *J. Kor. Phys. Soc.* **39** 912
- [104]: R A.Myers, N.Mukherjee and S R J.Brueck ,1991 Large second-order nonlinearity in poled fused silica *Opt. Lett.* **16** 1732
- [105]: Herman W and Hayden L 1995 Maker fringes revisited: second-harmonic generation from birefringent or absorbing materials *J. Opt. Soc. Am. B* **12** 416
- [106] : B.Kulyk, Z.Essaidi, J.Luc, Z.Sofiani, G.Boudebs,B. Sahraoui,V. Kapustianyk and B.Turko ,2007 Second and third order nonlinear optical properties of microrod ZnO films deposited on sapphire substrates by thermal oxidation of metallic zinc *J. Appl. Phys.* **102** 113113
- [107]: F. N. H. Robinson, *Phys. Lett.* **26A**, 435 (1968).
- [108]:J. Jerphagnon and S. K. Kurtz, *J. Appl. Phys.* **41**, 1667 (1970)

- [109] :J. Miragliotta, D. K. Wickenden, T. J. Kistenmacher, and W. A. Bryden, *J. Opt. Soc. Am. B* **10**, 1447 s1993d; see also *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 57, edited by J. I. Pankove and T. D. Moustakas sAcademic, New York,(1999).
- [110]: P. Maker, R. Terhune, M. Nisenoff and C. Savage, *Phys. Rev. Lett.* **8**, 21-23, (1962).
- [111]: F. Kajzar, J. Messier and C. Rosilio, *J. Appl. Phys.* **60**, 3040-3044, (1986).
- [112]: G.J. Lee, S.W. Cha, S.J. Jeon and S.-I. Jin, *J. Kor. Phys. Soc.* **39**, 912-915, (2001).
- [113]: S.K. Kurtz, *Quantum Electronics: a Treatise*, H. Rabin and C.L. Tang, Ed., Academic Press, New York, 1975, p. 263.
- [114]: G.J. Lee, S.K. Yu and D. Kim, *J. Opt. Soc. Korea* **5**, 18, (1994).
- [115]: J.G. Ashwell and M.A. Amiri, *J. Mater. Chem.*, **12**, 2181-2183, (2002).
- [116]: M.J. Weber Ed., *Hand book of optic materials*. by CRC Press LLC, (2003).
- [117] :K. Ozga, T. Kawaharamura, A.A. Umar, M. Oyama, A. Slezak, S. Fujita and I. Kityk, *Journal of Nano Research*, **2**, 31-38, (2008). *RERERENCE THG*
- [118]: M.J. Weber Ed., *Hand book of optic materials*. by CRC Press LLC, (2003)
- [119]: J. Miragliotta and D. K. Wickenden, *Nonlinear Optical Properties of Gallium Nitride*, *Semiconductors and Semimetals* **57**, (1999).
- [120]: I. V. Kravetsky, I. M. Tiginyanu, R. Hildebrandt, G. Marowsky, D. Pavlidis, E. A. and H. H.L., *Nonlinear optical response of GaN layers on sapphire: The impact of fundamental beam interference*, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 810 (2000).
- [121]: B. F. Levine, *Electrodynamical bond-charge calculation of nonlinear optical susceptibilities*, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 787 (1969).
- [122]: *B. F. Levine, Bond-charge calculation of nonlinear optical susceptibilities for various crystal structures*, *Phys. Rev. B* **7**, 2600 (1973).

- [123]: I. Shoji, T. Kondo and R. Ito, *Second-order non linear susceptibilities of various dielectrics and semiconductor materials, Optical and Quantum Electronics* **34**, 793 (2002).
- [124]: K.Kubodera , and .Kobayashi, *Determination of third–order nonlinear optical susceptibilities for organic materials by third-harmonic generation* , Mol. Cryst. Liq. Cryst., **182**, 1, 103-113
- [125]: X. H. Wang ,D.P. West ,N.B. McKeown, and T. A. King, *Determining the cubic $\chi^{(3)}$ susceptibility of films or glasses by the Marker fringe method :a representative study of spin-coated films of copper phthalocyanine derivation*, J.Opt. Soc.Am.B, 15, 7, 1895-1903 (1998)
- [126]: C. Bosshard, U. Gubler, P. Kaatz , W. Mazerant , and U. Meier ,*Non –phase – matched optical third- harmonic generation in noncentrosymmetric media : cascaded second-order contributions for the calibration of third-order nonlinearities*, Phys.Rev.**B,61**,16, 10688-10701 (2000)
- [127]: U. Gubler, and C. Bosshard , optical third -harmonic generation of fused silica in gas atmosphere:Absolute value of the third-order nonlinear optical susceptibility $\chi^{(3)}$, Phys. Rev. B,61, 16, 10702-10710 (2000)
- [128]: Thèse de doctorat Zoheir,.,Sofiani,.,UMR ;CNRS. 6136. Angers Juin (2007).
- [129]: S.Lettieri.; P. Maddelana,., *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 5564.
- [130]: J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 2664
- [131]: S. A.Blanton,., R. L.Leheny, M. A.Hines, P. Guyot-Sionnest, *Phys. ReV. Lett.* **1997**, 79, 865.
- [132]:Eran Raban *J. Chem. Phys.*, Vol. 115, No. 3, 15 July 2001
- [133]: [Guyot-Sionnest*Journal of Luminescence* 70 (1996) 253-268]
- [134]: Michal Jacobsohn and Uri Banin* *J. Phys. Chem. B*, Vol. 104, No. 1, 2000
- [135] : *J. J. Shiang.; A. V. Kadavanich.; R. K.Grubbs, A. P.Alivisatos,.,J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 17418.

[136]: Brus, L. E. *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 4403.

[137]: Banyai, L.; Gilliot, P.; Hu, Y. Z.; Koch, S. W. *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 14136.

[138]: L. R. Becerra ; C. B. Murray ; R. G. Griffin, ; M. G. Bawendi. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 3297.

[139]: M. E. Schmidt; S. A. Blanton; M. A. Hines; Guyot-Sionnest, *P. Phys. Rev. B* **1996**, 53, 12629.

RESUME

Le présent travail a pour but l'élaboration ainsi que la caractérisation structurale et optique de matériaux composites à base de nanocristaux semi-conducteurs à grand gap dispersés dans des matrices optiquement transparentes dans le domaine

UV Visible.

La première partie du travail expose la problématique du sujet à étudier et met en évidence l'actualité du travail envisagé. Elle donne un aperçu sur les propriétés optiques des nanocomposites à base de semi conducteurs et fait apparaître les raisons justifiant le choix des matériaux adoptés pour la fabrication des nanocomposites étudiés : CdSe/KBr, CdSe/KCl, CdSe/ PMMA et ZnSe/PMMA.

Dans la deuxième partie, sont développées les méthodes d'élaboration des matériaux nanocomposites élaborés (méthode de Czochralski pour les monocristaux CdSe/KBr, CdSe/KCl et méthode du spin-coating pour les couches minces CdSe/PMMA, ZnSe/PMMA). Egalement sont décrites les différentes techniques utilisées pour leur caractérisation structurale et optique.

La troisième partie comporte la discussion des résultats de la caractérisation structurale par la diffraction X, la spectroscopie IR, la spectroscopie Raman, la spectroscopie de masse (AFM) et la microscopie optique (MEB). Toutes ces techniques complémentaires confirment l'incorporation des cristallites de CdSe et de ZnSe dans les matrices hôtes KBr, KCl et PMMA.

La quatrième partie présente les résultats de la caractérisation optique par l'absorption optique UV-Visible, la photoluminescence ainsi que la mesure de la réponse non linéaire du second et troisième des nanocomposites élaborés. Les résultats obtenus mettent en évidence l'effet d'un confinement quantique induit par la taille nanométrique des cristallites des semi-conducteurs CdSe et ZnSe et l'effet de surface dont l'action se manifeste par un shift des propriétés optiques linéaires et par une exaltation des propriétés optiques non linéaires.

Mots clés: Nanocomposites CdSe/KBr, CdSe/KCl, CdSe/PMMA, ZnSe/PMMA, propriétés structurales, propriétés optiques linéaires et non linéaires.

Abstract

This work aims the elaboration and structural characterization and optical Properties of composites based on semiconductor nanocrystals with wide band gap dispersed in host matrix optically transparent in the UV-Visible. Range

The first part of the work exposes the problem to be studied and highlights the current work considered. It gives an overview on the optical properties of nanocomposites based semiconductors and reveals the reasons justifying the choice of materials adopted for the preparation of nanocomposites studied: CdSe / KBr, CdSe / KCl, CdSe / ZnSe and PMMA / PMMA.

In the second part, d methods of preparation of nanocomposite materials are developed (Czochralski method for single crystal CdSe / KBr, CdSe / KCl and method of spin-coating for thin film CdSe / PMMA, ZnSe / PMMA). Also the different techniques used for their structural and optical characterization. are described

The third part includes the discussion of the results of structural characterization by XRD, IR spectroscopy, Raman spectroscopy, mass spectroscopy (AFM) and optical microscopy (SEM). All these techniques further confirm the incorporation of crystallites of CdSe and ZnSe host matrix in KBr, KCl and PMMA

The fourth part presents the results of optical characterization by optical absorption UV-Vis, photoluminescence and measurements of the nonlinear response of the second and third order of the nanocomposites prepared. The results highlight the effect of quantum confinement induced by the nanometric size of crystallites of semiconductor CdSe and ZnSe and surface effect which is manifested by a shift of the linear optical properties and an exaltation of the nonlinear optical properties

Keywords:

Nanocomposites CdSe / KBr, CdSe / KCl, CdSe / PMMA, ZnSe / PMMA, structural properties, linear and nonlinear optical properties

